

Entwicklung approximativer Methoden in der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalis (Dr. rer. nat.)
vom Fachbereich Physik der Universität Paderborn
genehmigte Dissertation von

Dipl. Phys. Thomas Niehaus

Gutachter: PROF. TH. FRAUENHEIM
 PROF. S. SUHAI

eingereicht am: 29. JANUAR 2001
verteidigt am: 25. APRIL 2001

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden zwei Näherungsansätze zur theoretischen Beschreibung der Wechselwirkung von Vielteilchensystemen mit elektromagnetischer Strahlung entwickelt. Beide Verfahren basieren auf der Dichtefunktional-Theorie (DFT), die zur Ermittlung von Grundzustandseigenschaften quantenmechanischer Systeme inzwischen weite Verbreitung gefunden hat. Mittels einer in jüngerer Zeit gefundenen Verallgemeinerung der DFT für zeitabhängige Prozesse lassen sich nun auch angeregte Zustände berechnen. Ziel dieser Arbeit ist eine approximative Lösung der entstehenden Gleichungen, um die handhabbare Systemgröße zu erhöhen.

Für niedrige Intensitäten der äußeren Felder wird dazu die sogenannte γ -Approximation im Rahmen eines störungstheoretischen Ansatzes hergeleitet. Mit dieser parameterfreien Methode können Anregungsenergien und Absorptionsspektren großer Moleküle oder Cluster berechnet werden. Testrechnungen an einer Reihe von organischen Verbindungen zeigen eine gute Übereinstimmung der Resultate mit wesentlich rechenintensiveren *first principles*-Verfahren und dem Experiment. Weiterhin wird anhand des optischen Spektrums von C_{60} der Einfluß kollektiver Effekte und deren Berücksichtigung innerhalb der γ -Approximation genauer untersucht.

Zur Beschreibung der Wechselwirkung von Materie mit ultrakurzen intensiven Laserpulsen wird im zweiten Teil der Arbeit das sogenannte TD-DFTB-Verfahren entwickelt. Dieses nicht-perturbative Schema dient zur realistischen Simulation der Molekulardynamik auf gekoppelten Potentialflächen. Im Mittelpunkt der Anwendungen steht die selektive Anregung kohärenter Schwingungen durch Femtosekundenpulse. Die in neueren Pump-Probe-Experimenten gefundenen speziellen Auswahlregeln können dabei durch die theoretischen Berechnungen am Beispiel von C_{60} bestätigt werden. Darüberhinaus geben die Simulationen Aufschluß über die Abhängigkeit konkurrierender Anregungsmechanismen von Pulsdauer und Intensität und ermöglichen damit Vorhersagen für künftige Messungen.

Abstract

Here two approximate schemes for the description of the interaction between many particle systems and a time varying electromagnetic field are developed. Both methods are based on density functional theory (DFT), which has found widespread use in the determination of ground state properties of quantum mechanical systems. By means of a recently found extension to DFT for time dependent processes, excited states can now also be calculated. The object of this work is the approximate solution of the emerging equations in order to increase the domain of applicability.

For weak external field strengths the so-called γ -approximation has been derived in the context of time dependent perturbation theory. With this parameter free method excitation energies and absorption spectra of large molecules and clusters have been calculated. Benchmark calculations on a set of organic compounds show good agreement with those from more rigorous and time-consuming *first principle* methods and also with the experimentally determined excitation energies and absorption spectra. In addition the optical spectrum of C_{60} is calculated to study the influence of collective effects and their consideration within the γ -approximation.

In order to describe the interaction of ultrashort intense laser pulses with matter, the so-called TD-DFTB scheme is derived in the second part of the thesis. This non-perturbative method is used to realistically simulate the molecular dynamics on coupled potential surfaces. The focus of the applications lies on the selective excitation of coherent vibrations due to femtosecond laser pulses. Special selection rules found in recent pump-probe experiments have thereby been confirmed on the basis of theoretical calculations. Moreover the simulations yield information on the dependence of competing excitation mechanisms on experimental parameters, for example, pulse duration and laser intensity. Hence they allow to predict future measurements.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlagen	5
1.1 Dichtefunktionaltheorie	5
1.2 Approximationen an die DFT: das DFTB-Verfahren	8
1.2.1 Näherung in nullter Ordnung: DFTB	8
1.2.2 Selbstkonsistente Erweiterung des DFTB: SCC-DFTB	10
1.3 Zeitabhängige DFT	14
1.4 Grundlagen der Theorie der linearen Antwort	15
1.5 Lineare Antworttheorie in der DFT	20
1.5.1 Die Kopplungsmatrix	20
1.5.2 Separation von $\delta\mathbf{P}$ in Real- und Imaginärteil	22
1.5.3 Anregungsenergien und Oszillatorstärken	23
1.5.4 Symmetrien der angeregten Zustände	24
1.5.5 Singulett/Triplett-Anregungen	24
1.5.6 <i>Single-Pole-Approximation</i>	25
2 Die γ-Approximation	29
2.1 Herleitung der Näherung	30
2.2 Testrechnungen an organischen Molekülen	33
2.3 Anwendung auf C_{60}	40
2.4 Implementation und Rechenzeitbedarf	40

3	Materie in starken Feldern	45
3.1	Ein quanten-klassischer Lagrangeansatz	46
3.2	Die TD-DFTB-Methode	47
3.3	Ankopplung des Strahlungsfeldes	50
3.4	Details der numerischen Implementation	53
3.5	Anwendung auf ein Zwei-Zustandsproblem	55
3.6	Kurzpuls-Schwingungsantwort in C_{60}	58
3.6.1	Pump-Probe-Spektroskopie	60
3.6.2	Experimentelle Resultate	61
3.6.3	Der DECP-Effekt	62
3.6.4	TD-DFTB-Simulationen	64
3.7	Selbstkonsistente Erweiterung des Verfahrens	74
3.7.1	Implementation	76
4	Resultate und Ausblick	79
A	Notation der zweiten Quantisierung	83
B	Eine alternative Form der Kraftgleichung	85
C	Bestimmung des Flusses	87
D	Zusammenhang von Spektraldichte und Raman Wirkungsquerschnitt	89
E	Bewegungsgleichungen für den selbstkonsistenten Fall	93

Einleitung

„Der Laser ist eine Lösung
auf der Suche nach einer Anwendung“

Art Schawlow, 1962

Seit den sechziger Jahren war die Suche nach Problemen, auf die der Laser die Antwort bereitstellt, außerordentlich erfolgreich. Sie werden heute nicht nur in der Grundlagenforschung eingesetzt, sondern haben durch eine Vielzahl von technologischen Anwendungen zu einer verbreiteten Nutzung geführt. Das Verständnis der Wechselwirkung von Lasern, oder allgemeiner elektromagnetischer Felder, mit Materie konnte dieser rasanten Entwicklung allerdings nur bedingt folgen und bildet immer noch ein Problem auf der Suche nach einer befriedigenden Lösung. Obwohl die theoretischen Grundlagen in Form der Quantenmechanik und Quantenelektrodynamik bereits in der ersten Hälfte des letzten Jahrhunderts gelegt wurden, ist deren praktische Ausführung für komplexe Systeme schwierig bis hoffnungslos. Selbst bei einer klassischen Beschreibung der Kerne, bleibt immer noch ein kompliziertes N-Elektronen-Problem zu lösen. Neben wellenfunktions-basierten Methoden wie der HARTREE-FOCK-Theorie, hat sich in diesem Bereich in den letzten Jahren die Dichtefunktionaltheorie (DFT) etabliert. In ihr wird die komplizierte Vielteilchen-Wellenfunktion durch die Elektronendichte als grundlegende Systemgröße ersetzt. Die DFT ist dabei, trotz unvermeidlicher Näherungen in der praktischen Ausführung, als exakte Theorie anzusprechen, die insbesondere die Elektronenkorrelation berücksichtigt. Gleichzeitig ist sie numerisch effizienter als Methoden vergleichbarer Genauigkeit und kann somit auch zur Beschreibung größerer Systeme eingesetzt werden. Auf das Problem der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung ist die DFT in ihrer ursprünglichen Formulierung allerdings nicht anwendbar, da sie nur Aussagen über den Grundzustand macht. Eine diesbezügliche Ausweitung des Gültigkeitsbereiches wurde durch die Arbeiten von RUNGE und GROSS erreicht. Die von ihnen entwickelte zeitabhängige

DFT (TDDFT) steht im Mittelpunkt dieser Arbeit und kann z.B. mittels perturbativer Ansätze zur Berechnung von optischen Absorptionsspektren eingesetzt werden.

Ein weiterer Anwendungsbereich der TDDFT besteht in der Beschreibung der Wechselwirkung von Materie mit ultrakurzen intensiven Pulsen. Jüngste Fortschritte in der Lasertechnologie haben es möglich gemacht, Pulse mit einer Dauer von wenigen Femtosekunden zu erzeugen. Solche „punktförmigen“ Sonden erlauben es jetzt, Prozesse zeitlich aufzulösen, die bisher experimentell unzugänglich waren. So kann z.B. der zeitliche Verlauf chemischer Reaktionen, wie das Brechen einzelner Bindungen, detektiert werden. Für seine Verdienste um die Entwicklung dieser neuen Art von Molekülspektroskopie wurde ZEWAİL im Jahr 1999 mit dem Nobelpreis geehrt. Eine weitere Anwendung innerhalb der Chemie besteht in der gezielten Initiierung von Reaktionen. Üblicherweise kommt eine solche durch eine zufällige Kollision der Reaktanden in Gang, was relativ ineffizient ist. Nach dem Aufkommen des Lasers versuchte man daher, bestimmte Schwingungsmoden durch resonante Einstrahlung anzuregen und damit ein gezieltes Brechen von Bindungen hervorzurufen. Leider stellte sich heraus, daß die Energie durch intramolekulare Umverteilung zu schnell dissipiert, um die gewünschte Reaktion auszulösen. Kurze Pulse bieten hier einen Ausweg. Da sie die verfügbare Laserenergie in einem kurzen Zeitabschnitt konzentrieren, weisen sie sehr hohe Spitzenintensitäten auf. Gleichzeitig besitzen sie ein breites Frequenzspektrum, so daß viele Schwingungszustände einer Mode gleichzeitig angeregt werden können. Damit kann genügend Energie in einer bestimmten Mode deponiert werden, um eine bestimmte Bindung quasi instantan zu brechen.

Trotz hoher Spitzenintensitäten ist die mittlere Leistung von Kurzpuls-Lasern relativ gering, was ihre Anwendung in der Medizin sinnvoll erscheinen läßt. Mit ihnen können z.B. bildgebende Verfahren realisiert werden, die das Gewebe wenig belasten. Auch kann die Effizienz photodynamischer Krebstherapien erhöht werden. In ihnen wird dem Patienten eine photoaktive Substanz verabreicht, die sich – bedingt durch den veränderten Stoffwechsel – hauptsächlich im Tumorgebiet anreichert. Durch Lasereinstrahlung kommt dann eine chemische Reaktion in Gang, die zum Zelltod führt. Für beide genannten Anwendungen stellt die geringe Reichweite der initiierenden Strahlung im Gewebe einen limitierenden Faktor dar. Durch den Einsatz von kurzen Pulsen kann die Frequenz herabgesetzt werden, was zu geringeren Streuverlusten führt. Bedingt durch die hohe Intensität wird im Fokus durch Multiphotonabsorption trotzdem eine elektronische Anregung erzielt und dadurch der gewünschte Effekt wie Fluoreszenz oder Toxizität erreicht.

Diese wenigen Beispiele zeigen bereits das breite Anwendungspotential gepulster Laser. Die theoretische Beschreibung der Puls-Materie-Wechselwirkung, z.B. im Rahmen der TDDFT, ist allerdings auf sehr kleine Systeme beschränkt. Dies liegt an der hohen Intensität der Felder, die nicht-perturbative und damit numerisch aufwendige Verfahren unumgänglich macht.

Ziel dieser Arbeit ist es nun, approximative Verfahren bereitzustellen, die einen Einblick in die Physik größerer Strukturen erlauben. Für den Bereich niedriger Intensität wird hierzu die sogenannte γ -Approximation aus den relevanten Gleichungen der TDDFT abgeleitet. Sie erlaubt die Berechnung von Anregungsenergien und Os-

zillatorstärken mit gegenüber *ab initio*-Verfahren um Größenordnungen reduziertem Rechenzeitbedarf.

Für den Bereich hoher Intensität wird die sogenannte TD-DFTB-Methode entwickelt, die besonders geeignet ist, die Wechselwirkung verschiedener Systeme mit kurzen Pulsen und der dadurch induzierten molekularen Dynamik zu beschreiben.

Beide Verfahren bedienen sich Näherungen, die typisch für die DFTB-Methode sind. Dieses für den Grundzustand anwendbare Schema entsteht durch eine Entwicklung der Elektronendichte aus der DFT und wird nach einer kurzen Einführung in die Dichtefunktionaltheorie im ersten Kapitel dieser Arbeit genauer diskutiert. Nachfolgend werden die Grundgleichungen der zeitabhängigen Verallgemeinerung der DFT und insbesondere ihre störungstheoretische Lösung im Rahmen der Theorie der linearen Antwort vorgestellt. Damit wird die Basis für die Herleitung der γ -Approximation im zweiten Kapitel dieser Arbeit gelegt. Die Methode wird dann zur Berechnung der Anregungsenergien einer Reihe von organischen Molekülen benutzt, um Stärken und Schwächen herauszuarbeiten. Zu diesem Zweck werden die Ergebnisse mit denen von *ab initio*-Methoden sowie semiempirischen Verfahren ähnlicher Effizienz verglichen. Ferner wird das optische Spektrum des Buckminsterfullerens C_{60} ermittelt, um den Einfluß kollektiver Effekte zu verdeutlichen. Da der einzige Vorteil von approximativen gegenüber *first principles*-Verfahren im verminderten Rechenzeitbedarf besteht, schließt dieses Kapitel mit einigen Betrachtungen zu diesem Thema ab.

Die sogenannte TD-DFTB-Methode ist Gegenstand des dritten Kapitels dieser Arbeit. Aus einem allgemeinen Wirkungsprinzip werden gekoppelte Bewegungsgleichungen für Kerne und Elektronen abgeleitet, die zur Beschreibung einer Molekulardynamik im angeregten Zustand dienen. Nach Bemerkungen zur Ankopplung des Strahlungsfeldes, mit dem hinsichtlich der Intensität keine Einschränkungen verbunden sind, wird ein neuer Algorithmus zur Lösung der elektronischen Bewegungsgleichungen vorgestellt. Im Mittelpunkt der Anwendungen der Methode steht die selektive Anregung kohärenter Schwingungen durch kurze Pulse, von der oben schon die Rede war. Für den exemplarischen Fall von C_{60} wird dabei die Abhängigkeit konkurrierender Anregungsmechanismen von Pulsdauer und Intensität untersucht. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse und einem Ausblick auf mögliche Verbesserungen der Methoden und ihre möglichen Anwendungen ab.

Kapitel 1

Grundlagen

1.1 Dichtefunktionaltheorie

Der übliche Zugang zu einer mikroskopischen Beschreibung von Mehrelektronen-Systemen, wie z.B. Atomen, Molekülen oder Festkörpern, besteht in der Lösung der (stationären) Schrödingergleichung

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (1.1)$$

mit E der Energie des N -Elektronen-Systems, $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ der Wellenfunktion und dem (nicht-relativistischen) Hamiltonoperator \hat{H}

$$\hat{H} = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i^N v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (1.2)$$

wobei

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|} \quad (1.3)$$

das auf das Elektron i wirkende Coulomb-Potential der Kerne mit der Ladung Z_{α} ist¹. Statt Gl. (1.1) müßte im Prinzip das Eigenwertproblem des Hamiltonoperators für das Gesamtsystem, bestehend aus Elektronen und Atomkernen gelöst werden. Oft ist jedoch eine näherungsweise Lösung auf der Basis der sogenannten BORN-OPPENHEIMER-Approximation angemessen. In dieser Näherung wird aufgrund der großen Massendifferenz zwischen Atomkernen und Elektronen eine Trennung der Zeitskalen vorausgesetzt. Die Elektronendynamik ist demnach im Vergleich zu der der Ionen so schnell, daß die Ionen für die typischen Zeitspannen der elektronischen Dynamik als ruhend angenommen werden können und damit Gl. (1.1) Anwendung

¹Hier und im folgenden werden, falls nicht anders vermerkt, atomare Einheiten ($e = \hbar = m_e = 1$) verwendet.

findet. Die Kerne bewegen sich dann in einem effektiven Potential, das sich aus der Kern-Abstoßung und der elektronischen Energie $E(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ zusammensetzt.

Die aus (1.1) gewonnene Wellenfunktion kann eingesetzt werden, um beliebige experimentelle Observablen zu berechnen. Allerdings sind hinreichend genaue Ergebnisse nur durch einen hohen numerischen Aufwand zu erreichen. Ziel der Dichtefunktionaltheorie² ist es, ein vereinfachtes Berechnungsschema bereitzustellen, in dem die komplizierte Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, die von allen Elektronenkoordinaten abhängt, durch die einfachere Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ als Basisgröße ersetzt wird. Das formale Fundament hierfür wurde 1964 von HOHENBERG und KOHN [1] gelegt. Sie konnten zeigen, daß es eine umkehrbar eindeutige Abbildung zwischen dem externen Potential v_{ext} , in dem sich die Elektronen bewegen (z.B. dem Feld der Atomkerne), und der Elektronendichte gibt. Ist nämlich v_{ext} und die Zahl der Elektronen bekannt, ist auch der Hamiltonoperator vollständig definiert. Diagonalisierung liefert dann die Wellenfunktion, die über Integration die Dichte $\rho(\mathbf{r})$ ergibt. Die umgekehrte Richtung des Beweises bedient sich des Ritzschen Variationsprinzips, das nur für den Grundzustand gültig, den Anwendungsbereich der DFT zunächst beschränkt. Weiter konnten HOHENBERG und KOHN zeigen, daß sich die totale Energie als Funktional der Elektronendichte darstellen lässt, für das ein Variationsprinzip gilt:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}], \quad (1.4)$$

mit E_0 der exakten Grundzustandsenergie und $\tilde{\rho}$ einer beliebigen Testdichte. Das Energiefunktional ist dabei durch:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] + E_{nn} \quad (1.5)$$

gegeben. Hier steht $T[\rho]$ für die kinetische Energie, $E_{xc}[\rho]$ für alle nicht-klassischen Beiträge zur Elektron-Elektron-Wechselwirkung, wie Austausch und Korrelation, und E_{nn} für die in der hier verwendeten BORN-OPPENHEIMER-Approximation konstante Kern-Kern-Wechselwirkung. Für die beiden Funktionale T und E_{xc} ist keine geschlossene Form bekannt, so daß man auf Näherungen angewiesen ist, die z.B. anhand des Modellsystems eines freien Elektronengases gewonnen werden können. Eine direkte Anwendung des Variationprinzips (1.4) auf das so erhaltene Funktional (1.5) führt allerdings zu wenig überzeugenden Ergebnissen, was hauptsächlich auf die schlechte Beschreibung der kinetischen Energie in den angesprochenen Approximationen zurückzuführen ist [2]. Durch die Einführung von Orbitalen $\psi_i(\mathbf{r})$ mit $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ gelang es KOHN und SHAM, [3] dieses Problem zu umgehen. Statt des realen wechselwirkenden N-Elektronen-Problems betrachtet man in dieser Theorie ein fiktives *nicht*-wechselwirkendes System, für das das Funktional $T = T_s$ mit

$$T_s = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (1.6)$$

²Eine umfassende Darstellung bietet [2].

exakt bekannt ist. Die zu lösende effektive Ein-Teilchen-Gleichung ergibt sich dann aus dem Variationsprinzip (1.4) unter der Nebenbedingung der Orthonormalität der Orbitale ψ_i aus

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \left[E[\rho] + \sum_j^N \epsilon_j \int |\psi_j(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \right] \stackrel{!}{=} 0, \quad (1.7)$$

zu

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad (1.8)$$

wobei das Potential v_{eff} durch

$$v_{\text{eff}} = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}[\rho]$$

gegeben ist und das Potential v_{xc} wie folgt mit der Austausch-Korrelations-Energie zusammenhängt:

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}.$$

Das effektive Potential v_{eff} ist gerade so gewählt, daß sich für das fiktive und das reale System die gleiche Grundzustandsdichte ergibt. Da der Hamiltonoperator über die Dichte von den Orbitalen $\psi_i(\mathbf{r})$ abhängt, ist ähnlich wie in der HARTREE-FOCK-Theorie eine selbstkonsistente Lösung erforderlich. Im Gegensatz zu dieser Methode, die durch ihren Ein-Determinanten-Ansatz von Beginn an approximativ ist, enthält die DFT im Prinzip alle Vielteilcheneffekte, vorausgesetzt das exakte Austausch-Korrelations-Funktional ist bekannt. Selbst in den vorhandenen Näherungen für E_{xc} ist die DFT dem HARTREE-FOCK-Schema weit überlegen und erreicht die Genauigkeit³ aufwendiger wellenfunktionsbasierter Methoden bei einem erheblich verminderten numerischen Aufwand.

³Eine vergleichende, detaillierte Beschreibung der Stärken und Schwächen, sowie eine Übersicht der gängigen Austausch-Korrelations-Funktionale findet sich in Ref. [4].

1.2 Approximationen an die DFT: das DFTB-Verfahren

Mit der im vorigen Abschnitt beschriebenen DFT lassen sich momentan Moleküle mit etwa hundert Atomen berechnen, wobei die tatsächlich erreichbare Systemgröße von verschiedenen Faktoren wie z.B. der untersuchten Observablen oder den vorhandenen Rechnerressourcen abhängt. Um Einblick in die Physik größerer Strukturen zu erhalten, ist man auf Näherungsmethoden angewiesen, wie sie der sogenannte *Dichtefunktional-basierte Tight-Binding* (DFTB) [5–7] darstellt. Zur Herleitung der Methode geht man vom Energiefunktional (1.5) aus, das unter Einbeziehung der KOHN-SHAM- (KS)-Orbitale $\psi_i(\mathbf{r})$ und den Besetzungszahlen n_i folgende Form annimmt:

$$E = \sum_i n_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext}} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' | \psi_i \rangle + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + E_{nn}. \quad (1.9)$$

Innerhalb der DFTB-Methode versucht man nun, das obige Energiefunktional durch eine Entwicklung um eine Referenzdichte ρ_0 zu vereinfachen. Eine naheliegende Wahl für ρ_0 besteht z.B. in einer Superposition neutraler atomarer Dichten. Bis zur zweiten Ordnung in der Dichtefluktuations $\delta\rho = \rho - \rho_0$ erhält man den folgenden Ausdruck [6]:

$$E = \sum_i n_i \langle \psi_i | H_0 | \psi_i \rangle - \frac{1}{2} \iint' \frac{\rho_0 \rho_0'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho_0] - \int v_{xc}[\rho_0] \rho_0 + E_{nn} \\ + \frac{1}{2} \iint' \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho \delta\rho'} \Big|_{\rho_0} \right) \delta\rho \delta\rho', \quad (1.10)$$

mit den Abkürzungen $\rho_0' = \rho_0(\mathbf{r}')$, $\delta\rho' = \delta\rho(\mathbf{r}')$ und $\int' = \int d\mathbf{r}'$. Wie man sieht, verschwinden alle linearen Terme, so daß der Fehler der Energie von höherer Ordnung als der der Dichte ist.

1.2.1 Näherung in nullter Ordnung: DFTB

Die ursprüngliche DFTB-Methode [5] besteht in der Vernachlässigung des letzten Terms in (1.9), wobei der KOHN-SHAM-Hamiltonian H_0 nur von der Startdichte ρ_0 abhängt. Dieses Verfahren liefert gute Ergebnisse, wenn der Ladungsfluß im betrachteten System gering ist wie z.B. in mononuklearen Clustern. Interessanterweise ist der Anwendungsbereich der Methode allerdings nicht nur auf solche Strukturen beschränkt. Zum Teil werden sogar ionische Bindungsverhältnisse, wie in NaCl, korrekt beschrieben. Eine detaillierte Analyse dieses Punktes findet sich in Ref. [8]. Für die genannte spezielle Wahl von ρ_0 läßt sich der zweite bis fünfte Term in (1.10) als Summe kurzreichweitiger Ein- und Zwei-Körper-Potentiale darstellen [9] und wird mit E_{rep} bezeichnet. Die sich ergebende Form für die totale Energie:

$$E_0^{TB} = \sum_i n_i \langle \psi_i | H_0 | \psi_i \rangle + E_{\text{rep}}, \quad (1.11)$$

entspricht dem Ansatz empirischer Tight-Binding- (TB)-Methoden [10], die in der Festkörperphysik weit verbreitet sind.

Der nächste Schritt besteht in der Entwicklung der KS-Orbitale in einen Satz von atomzentrierten Basisfunktionen ϕ_ν :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} c_{\nu i} \phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}). \quad (1.12)$$

Wendet man nun das Variationsprinzip auf die Energie (1.11) als Funktion der Koeffizienten $c_{\nu i}$ an, so ergibt sich:

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} (H_{\mu\nu}^0 - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad , \quad \forall \mu, i, \\ H_{\mu\nu}^0 = \langle \phi_{\mu} | H_0 | \phi_{\nu} \rangle; \quad S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle \quad ; \quad \forall \mu \in \alpha, \nu \in \beta. \quad (1.13)$$

Da die Hamilton-Matrixelemente $H_{\mu\nu}^0$ in dieser Näherung nur von der Startdichte ρ_0 abhängen, ist eine selbstkonsistente Lösung nicht erforderlich, so daß eine einmalige Diagonalisierung die Koeffizienten $c_{\nu i}$ liefert.

Berechnung der Matrixelemente

In den erwähnten empirischen TB-Methoden wird die Basis üblicherweise als orthogonal angenommen ($S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$) und die verbliebenen Hamilton-Matrixelemente $H_{\mu\nu}$ werden durch Anpassung an experimentell gewonnene Bandstrukturen bestimmt. Letzteres hat den Nachteil, daß oftmals Bindungssituationen schlecht beschrieben werden, die nicht durch die Fitprozedur abgedeckt werden. Im Gegensatz dazu werden die Matrixelemente im DFTB ohne Bezug auf experimentelle Daten berechnet, was sowohl eine Erhöhung der Übertragbarkeit verspricht als auch die Einbeziehung neuer Atomsorten vereinfacht. Dazu werden zunächst die Basisfunktionen ϕ_{ν} und die Dichte ρ_0 anhand atomarer *ab initio*-Rechnungen bestimmt. Die entsprechenden KS-Gleichungen lauten:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) + \left(\frac{\mathbf{r}}{r_0} \right)^2 \right] \phi_{\mu}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mu}^{at} \phi_{\mu}(\mathbf{r}). \quad (1.14)$$

Mit dem zusätzlichen Term $\left(\frac{\mathbf{r}}{r_0}\right)^2$ im atomaren Potential verfolgt man zwei Ziele. Zunächst führt er dazu, daß die so erhaltenen Orbitale außerhalb der Bindungsregion im Molekül oder Festkörper schneller abfallen und daher eine bessere Basis darstellen [11]. Der zweite Effekt ist mit der Bestimmung der Dichte ρ_0 verbunden, die man wie gesagt als einfache Superposition atomarer Dichten ansetzen könnte. Allerdings zeigen SCF-DFT-Rechnungen⁴, daß die Mehrkörperdichte eher einer Überlagerung *komprimierter* atomarer Dichten entspricht [12]. Durch das harmonische Potential in (1.14) wird also bis zu einem gewissen Grad der Effekt einer selbstkonsistenten

⁴SCF steht für *self consistent field* und bezeichnet eine vollständige, selbstkonsistente DFT-Rechnung.

Rechnung vorweggenommen. Die Hamilton-Matrixelemente werden nun in der folgenden Weise genähert:

$$H_{\mu\nu}^0 = \begin{cases} \epsilon_{\mu}^{\text{freies Atom}} & : \mu = \nu \\ \langle \phi_{\mu}(\mathbf{r}) | T + v_{eff}[\rho_{\alpha}^0 + \rho_{\beta}^0] | \phi_{\nu}(\mathbf{r}) \rangle & : \mu \in \alpha, \nu \in \beta \\ 0 & : \text{sonst,} \end{cases} \quad (1.15)$$

dabei stehen die Indizes α und β für die Atome, auf denen die Dichte zentriert ist. Als Diagonalelemente treten die Energieeigenwerte des freien, unkontrahierten Atoms auf, was das richtige Verhalten bei Dissoziation garantiert. Die Nichtdiagonalelemente enthalten nur Zwei-Zentren-Beiträge in Übereinstimmung mit der Konstruktion des repulsiven Potentials E_{rep} . Die Matrixelemente $H_{\mu\nu}$ und $S_{\mu\nu}$ können daher als Funktion des interatomaren Abstandes $|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|$ tabelliert werden, so daß während der Laufzeit des Programmes keine Integrale berechnet werden müssen.

Repulsives Potential und Kräfte

Nach der Lösung des generalisierten Eigenwertproblems (1.13) schreibt sich die Energie (1.11) mit Hilfe der Besetzungszahlen n_i in der folgenden Weise:

$$E_0^{TB} = \sum_i n_i \epsilon_i + E_{rep}. \quad (1.16)$$

Damit läßt sich das repulsive Potential $E_{rep} \approx \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} U_{\alpha\beta}(|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|)$ als Differenz zwischen der totalen Energie aus einer SCF-DFT-Rechnung und der Bandstrukturenergie des DFTB für ausgewählte Referenzsysteme ermitteln:

$$U_{\alpha\beta}(|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|) = \left\{ E^{\text{SCF-DFT}}(|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|) - \sum_i n_i \epsilon_i(|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|) \right\} \Bigg|_{\text{Ref. Sys.}}. \quad (1.17)$$

Für Geometrieoptimierungen oder Molekuldynamik-Anwendungen ist die Kenntnis der interatomaren Kräfte notwendig. Sie können durch Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten \mathbf{R}_{α} erhalten werden und lauten:

$$M_{\alpha} \ddot{\mathbf{R}}_{\alpha} = -\frac{\partial E_0^{TB}}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} = -\sum_i n_i \sum_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} \left[\frac{\partial H_{\mu\nu}^0}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} - \epsilon_i \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \right] - \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{\partial E_{rep}(|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|)}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}}. \quad (1.18)$$

1.2.2 Selbstkonsistente Erweiterung des DFTB: SCC-DFTB

Die im vorigen Abschnitt vorgestellte DFTB-Methode wurde erfolgreich auf verschiedenste Materialien angewendet. Gute Ergebnisse wurden z.B. für Kohlenstoff- [5], Silizium- [13] und Germanium- [14] Strukturen, sowie GaAs-Oberflächen [15] erzielt.

Formamid	DFTB	SCC-DFTB	SCF-DFT ³⁹	Exp. ³⁹
C=O	1.296	1.224	1.223	1.193
C–N	1.296	1.382	1.358	1.376
N–H	1.003	0.996	1.022	1.002
C–H	1.130	1.131	1.122	1.102
OCN	127.0	125.5	124.5	123.8

Tabelle 1.1: Optimierte Geometrien für verschiedene Methoden.

Für stark inhomogene Systeme mit sehr unterschiedlichen Elektronegativitäten ist die Vernachlässigung der Terme zweiter Ordnung in (1.10) allerdings zweifelhaft. Als Beispiel möge hier das als Peptid-Modell wichtige Formamid ($O = (CH) - NH_2$) dienen, für das der DFTB gleich lange $C = O$ und $C - N$ Bindungen voraussagt (vgl. Tabelle 1.1), im Gegensatz zu *ab initio*-Rechnungen und experimentellen Ergebnissen. Der Grund hierfür liegt in einem zu großen Ladungsfluß vom Kohlenstoff zum Sauerstoff. Diese Umladungseffekte werden im sogenannten *self-consistent-charge*-DFTB- (SCC-DFTB)-Schema besser beschrieben, wie Tabelle 1.1 zeigt. Zur Herleitung geht man wieder von Gleichung (1.10) aus und unterzieht die Terme zweiter Ordnung einer näheren Betrachtung:

$$E_{2nd} = \frac{1}{2} \iint' f_{uxc}[\mathbf{r}, \mathbf{r}', \rho_0] \delta\rho \delta\rho', \quad (1.19)$$

wobei das Funktional f_{uxc} als Abkürzung eingeführt wurde:

$$f_{uxc} = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \left. \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho \delta\rho'} \right|_{\rho_0}. \quad (1.20)$$

Die Dichtefluktuationen $\delta\rho$ werden nun in atom-zentrierte Beiträge $\delta\rho_\alpha$ aufgespalten und diese einer Multipolentwicklung in Radial- (F_{ml}^α) und Kugelflächenfunktionen (Y_{lm}) unterworfen:

$$\begin{aligned} \delta\rho_\alpha(\mathbf{r}) &= \sum_{l,m} K_{ml} F_{ml}^\alpha(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|) Y_{lm} \left(\frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} \right) \\ &\approx \Delta q_\alpha F_{00}^\alpha(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|) Y_{00}, \end{aligned} \quad (1.21)$$

die nach dem Monopolterm abgebrochen wird. Auf diese Weise berücksichtigt man den größten Teil des Ladungstransfers. In Gleichung (1.21) steht F_{00}^α für die normierte sphärische Dichtefluktuation, während Δq_α ein Maß für die Nettoladung auf Atom α ist. Mit diesen Approximationen nimmt Gl. (1.19) die folgende Form an:

$$E_{2nd} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \Delta q_\alpha \Delta q_\beta \gamma_{\alpha\beta} \quad (1.22)$$

wobei

$$\gamma_{\alpha\beta} = \iint' f_{uxc}[\mathbf{r}, \mathbf{r}', \rho_0] \frac{F_{00}^\alpha(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|) F_{00}^\beta(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_\beta|)}{4\pi} \quad (1.23)$$

als Abkürzung eingeführt und in der Folge als γ -Funktional bezeichnet wird. Für große interatomare Abstände stellt der Ausdruck E_{2nd} eine reine Coulombwechselwirkung zwischen den Punktladungen Δq_α und Δq_β dar. In dieser Region verschwinden nämlich die Beiträge des Austausch-Korrelations-Funktional. Im Limes verschwindender Abstände, wenn die Ladungen also auf demselben Atom lokalisiert sind, läßt sich $\gamma_{\alpha\alpha}$ durch die sogenannte *chemical hardness* η_α [16] oder den HUBBARD-Parameter U_α : $\gamma_{\alpha\alpha} \approx 2\eta_\alpha \approx U_\alpha$ darstellen. Dieser Parameter kann innerhalb der DFT als zweite Ableitung der totalen Energie eines neutralen Atoms nach der Besetzungszahl des höchstbesetzten Orbitals berechnet werden:

$$U_\alpha = \partial^2 E_\alpha^{at} / \partial n_{\text{HOMO}}^2 \Big|_{Q=0} = \partial \epsilon_{\text{HOMO}} / \partial n_{\text{HOMO}} \Big|_{Q=0}. \quad (1.24)$$

Durch Interpolationsformeln zwischen den erwähnten Grenzfällen, wie die von KLOPMAN-OHNO [17, 18] oder ELSTNER [6], erhält man einen Ausdruck für $\gamma_{\alpha\beta}[|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|, U_\alpha, U_\beta]$, der nur vom interatomaren Abstand und den HUBBARD-Parametern abhängt.

Mit den besprochenen Näherungen ergibt sich für die totale Energie des SCC-DFTB:

$$E^{\text{SCC-DFTB}} = \sum_i n_i \langle \psi_i | H_0 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_\alpha \Delta q_\beta + E_{\text{rep}}, \quad (1.25)$$

wobei die Nettoladungen der Atome $\Delta q_\alpha = q_\alpha - q_\alpha^0$ durch MULLIKEN-Ladungen approximiert werden:

$$q_\alpha = \frac{1}{2} \sum_i n_i \sum_{\mu \in \alpha} \sum_\nu (c_{\mu i}^* c_{\nu i} S_{\mu\nu} + c_{\nu i}^* c_{\mu i} S_{\nu\mu})$$

$$q_\alpha^0 : \quad \text{Zahl der Valenzelektronen.} \quad (1.26)$$

Minimierung der totalen Energie führt nun wiederum auf ein generalisiertes Eigenwertproblem:

$$\sum_\nu c_{\nu i} (H_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0, \quad \forall \mu, i, \quad \text{mit} \quad (1.27)$$

$$H_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | H_0 | \phi_\nu \rangle + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_\zeta (\gamma_{\alpha\zeta} + \gamma_{\beta\zeta}) \Delta q_\zeta$$

$$= H_{\mu\nu}^0 + H_{\mu\nu}^1; \quad S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle; \quad \forall \mu \in \alpha, \nu \in \beta.$$

Im Gegensatz zur ursprünglichen DFTB-Methode hängt hier der Hamiltonian $H_{\mu\nu}$ über die Ladungen q_α von den Koeffizienten $c_{\mu i}$ ab, was eine selbstkonsistente Lösung von Gl. (1.27) erforderlich macht. Dabei handelt es sich allerdings nicht um ein SCF-Verfahren, da die dichteabhängigen Matrixelemente $H_{\mu\nu}^0$ bei der Iteration unverändert bleiben. Vielmehr findet nur eine selbstkonsistente Bestimmung der Ladungen statt, so daß die Bezeichnung SCC-DFTB angemessen ist.

Die Bestimmung des repulsiven Potentials E_{rep} verläuft in analoger Weise zur nicht-SCC-Version, wobei die Übertragbarkeit durch die bessere Beschreibung des Ladungstransfers noch erhöht wird. Schließlich lassen sich noch die interatomaren Kräfte als

Ableitung der totalen Energie nach den Kernkoordinaten bestimmen:

$$\begin{aligned}
 M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = & - \sum_i n_i \sum_{\mu\nu} c_{\mu i} c_{\nu i} \left(\frac{\partial H_{\mu\nu}^0}{\partial \mathbf{R}_\alpha} - \left(\varepsilon_i - \frac{H_{\mu\nu}^1}{S_{\mu\nu}} \right) \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right) \\
 & - \Delta q_\alpha \sum_\xi \frac{\partial \gamma_{\alpha\xi}}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \Delta q_\xi - \frac{\partial E_{rep}}{\partial \mathbf{R}_\alpha}.
 \end{aligned} \tag{1.28}$$

Das hier vorgestellte SCC-DFTB-Schema wurde inzwischen erfolgreich auf eine Vielzahl von Problemen angewandt. Stellvertretend sei hier auf Untersuchungen der Struktur und Energetik von Polypeptiden [19, 20], den Eigenschaften von III-IV-Halbleitern [21] und der Chemie von Schwefelverbindungen hingewiesen [22].

1.3 Zeitabhängige DFT

Die in Abschnitt (1.1) dargestellte Dichtefunktionaltheorie liefert nur Aussagen für den Grundzustand eines Systems. Inzwischen wurde allerdings eine Vielzahl von Ansätzen zur Berechnung angeregter Zustände entwickelt. So kann z.B. ein HOHENBERG-KOHN-Theorem für den niedrigsten Zustand bestimmter Symmetrie hergeleitet werden (Ref. [2], Seite 204ff). Ein anderer populärer Ansatz besteht darin, Anregungsenergien als Differenz der KS-Eigenwerte ϵ_i eines unbesetzten und besetzten Orbitals zu bestimmen. Dieses Vorgehen ignoriert die Tatsache, daß der KOHN-SHAM-Formalismus nur formal die Gestalt einer Ein-Teilchen-Theorie besitzt, tatsächlich aber alle Viel-Teilchen-Effekte berücksichtigt. So ist es nicht verwunderlich, daß die so erhaltenen Ergebnisse ca. 10-50% von experimentellen Daten abweichen. Zusätzlich liefert ein solcher Ansatz keine Singulett-Triplett Aufspaltung und vernachlässigt kollektive Effekte.

Einen theoretisch fundierten, im Prinzip exakten Weg zur Bestimmung beliebiger angeregter Zustände und ihrer Eigenschaften bietet die Erweiterung der DFT auf zeitabhängige Phänomene. Obwohl eine *ad hoc*-Verallgemeinerung der DFT schon 1933 von BLOCH [23] und später von ZANGWILL und SOVEN [24] vorgeschlagen und zur Berechnung atomarer Absorptionsspektren eingesetzt wurde, ist der formale Beweis der Zulässigkeit eines solchen Vorgehens jüngerer Natur. RUNGE und GROSS [25] waren in der Lage, zwei den Theoremen von HOHENBERG und KOHN entsprechende Sätze für den zeitabhängigen Fall zu beweisen. Zum einen gibt es wie im Grundzustandsfall eine umkehrbar eindeutige Abbildung zwischen der nun zeitabhängigen Dichte $\rho(\mathbf{r}, t)$ und dem externen Potential v_{ext} . Dabei kann v_{ext} durch die Anwesenheit äußerer Felder explizit zeitabhängig sein, so daß angeregte Zustände in der Theorie enthalten sind. Zum anderen wird das Variationsprinzip (1.4) im zeitabhängigen Fall durch ein Prinzip der stationären Wirkung abgelöst:

$$\left. \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} \right|_{\rho=\rho^T} = 0, \quad (1.29)$$

mit ρ^T für die korrekte Dichte und der Wirkung

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} \langle \Psi[\rho](t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} | \Psi[\rho](t) \rangle dt. \quad (1.30)$$

Aus diesen beiden Theoremen läßt sich wiederum ein KS-Verfahren gewinnen. Die resultierenden Gleichungen:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}[\rho](\mathbf{r}, t) \right] \psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (1.31)$$

$$v_{\text{eff}}[\rho](\mathbf{r}, t) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}, t), \quad (1.32)$$

entsprechen dem bekannten Übergang von der stationären zur voll zeitabhängigen Schrödingergleichung in der Ein-Teilchen-Quantenmechanik.

Ähnlich wie im Grundzustand liegen die Hauptschwierigkeiten der Theorie im unbekanntem Austausch-Korrelations-Funktional verborgen⁵. Ein gängiger Ansatz, die Zeitabhängigkeit des v_{xc} zu berücksichtigen, besteht in der sogenannten *adiabatischen* Approximation. Hierbei wird in einem beliebigen Grundzustandsfunktional einfach die Dichte ρ durch die zeitabhängige Dichte $\rho(\mathbf{r}, t)$ ersetzt:

$$v_{xc}^{\text{adia.}}[\rho](\mathbf{r}, t) := v_{xc}^{\text{stat.}}[n]|_{n=\rho(\mathbf{r}, t)}, \quad (1.33)$$

so daß das entstehende Funktional lokal in der Zeit ist. Dies entspricht einer Näherung, da das korrekte v_{xc} auch von der Dichte zu früheren Zeiten t' abhängen sollte. In dieser Approximation vertritt man also den Standpunkt, daß Änderungen der Dichte über das Potential instantan auf die Elektronen zurückwirken. Daher würde man erwarten, daß (1.33) nur für sich langsam ändernde externe Potentiale eine gute Näherung darstellt. Dies ist aber nicht der Fall, wie verschiedene Untersuchungen gezeigt haben. So ergeben sich innerhalb der adiabatischen Approximation in Molekülen selbst für hochangeregte Zustände gute Ergebnisse [27]. Nichtsdestotrotz gibt es Versuche, in der Zeit nichtlokale Funktionale zu entwickeln. Hier sei auf die Arbeiten von GROSS [28] verwiesen.

Zur Lösung der zeitabhängigen KS-Gleichungen kann man im wesentlichen zwei Wege einschlagen. Der erste ist besonders geeignet, optische Spektren zu berechnen, und basiert auf einer störungstheoretischen Behandlung von Gl. (1.31). Eine Einführung in diese sogenannte *time-dependent density functional response theory*, kurz TD-DFRT, wird in Kapitel (1.5) gegeben, zusammen mit der Beschreibung einer möglichen approximativen Lösung der entstehenden Gleichungen.

Für die Beschreibung von Wechselwirkungen mit intensiven Feldern ist der störungstheoretische Ansatz ungeeignet. Hier müssen nicht-perturbative Verfahren eingesetzt werden, wie sie die numerische Integration der Gleichung (1.31) darstellt. Dieser sogenannte „*real time*“-Zugang wurde unter anderem von YABANA [29,30] und ULLRICH [31] verfolgt. Aufgrund der kleinen Masse der Elektronen spielt sich die Elektronendynamik auf sehr kleinen Zeitskalen bis hinab in den Attosekunden-Bereich ab. Daher können *ab initio* nur sehr kleine Systeme mit sehr kurzen Simulationszeiten behandelt werden. Um hier Verbesserungen zu erzielen, muß man also auf Näherungsmethoden zurückgreifen, wie sie Kapitel (3.2) bereitstellt.

1.4 Grundlagen der Theorie der linearen Antwort

Die zeitabhängige Antworttheorie⁶ beschäftigt sich mit der Änderung der Eigenschaften eines sich anfänglich im Grundzustand $|\Psi_0\rangle$ befindenden Systems durch eine Störung

⁵Darüberhinaus ist nicht ohne weiteres klar, daß für jedes externe Potential überhaupt ein korrespondierendes nicht-wechselwirkendes Referenzsystem mit der gleichen Elektronendichte existiert. Dieses Darstellbarkeitsproblem wird in Ref. [26] genauer diskutiert.

⁶Die in diesem und dem folgenden Abschnitt gezeigte Einführung in die lineare Antworttheorie orientiert sich an der von CASIDA in [32] gegebenen Darstellung.

$\delta\hat{v}^{\text{per}}(t)$. Wie im Anhang A gezeigt, läßt sich dieser Operator in der Terminologie der zweiten Quantisierung wie folgt darstellen:

$$\delta\hat{v}_{\text{per}}(t) = \sum_{ij\sigma} \delta v_{ij\sigma}^{\text{per}}(t) a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma}. \quad (1.34)$$

Die Vernichtungs- bzw. Erzeugungsoperatoren $a_{j\sigma}, a_{i\sigma}^\dagger$ sind dabei durch eine zugrundeliegende Basis von zeitunabhängigen orthonormalen Spin-Orbitalen $\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})$ definiert. Hierbei stehen die römischen Indizes für den Orts- und die griechischen für den Spinanteil der Wellenfunktion.

Innerhalb der Theorie der linearen Antwort gilt es nun, die durch die Störung induzierte Änderung der Dichtematrix $\delta\mathbf{P}$ zu bestimmen. Die Kenntnis dieser Größe erlaubt die Berechnung verschiedenster molekularer Eigenschaften wie insbesondere der das optische Spektrum bestimmenden Polarisierbarkeit. Dazu geht man von

$$\delta P_{ij\sigma}(t) = \sum_{kl\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{ij\sigma,kl\tau}(t-t') \delta v_{kl\tau}^{\text{per}}(t') dt' \quad (1.35)$$

aus, was die sogenannte generalisierte Suszeptibilität definiert. Durch Fouriertransformation mit den Konventionen

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} f(t) dt, \quad f(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} f(\omega) d\omega \quad (1.36)$$

und dem Faltungssatz

$$h(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(t-t') f(t') dt' \quad \Leftrightarrow \quad h(\omega) = g(\omega) f(\omega), \quad (1.37)$$

läßt sich Gl. (1.35) umschreiben:

$$\delta P_{ij\sigma}(\omega) = \sum_{kl\tau} \chi_{ij\sigma,kl\tau}(\omega) \delta v_{kl\tau}^{\text{per}}(\omega). \quad (1.38)$$

Andererseits kann man mit (vgl. Anhang A)

$$P_{ij} = \langle \Psi | \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i | \Psi \rangle, \quad (1.39)$$

die Änderung der Dichtematrix auch als

$$\delta P_{ij\sigma}(t) = \langle \delta\Psi_0(t) | a_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma} | \Psi_0(t) \rangle + \langle \Psi_0(t) | a_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma} | \delta\Psi_0(t) \rangle \quad (1.40)$$

darstellen, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Operatoren $a_{i\sigma}, a_{j\sigma}^\dagger$ zeitunabhängig sind. In erster Ordnung zeitabhängiger Störungstheorie [33] gilt für $|\delta\Psi_0\rangle$ zur Zeit t_1 :

$$|\delta\Psi_0(t_1)\rangle = -i \sum_I |\Psi_I(t_1)\rangle \int_{t_0}^{t_1} \langle \Psi_I(t') | \delta\hat{v}_{\text{per}}(t') | \Psi_0(t') \rangle dt'. \quad (1.41)$$

Hierbei nimmt man an, daß sich das System zur Zeit $t_0 = -\infty$ im Grundzustand $|\delta\Psi_0\rangle$ befunden hat und daß die stationären Zustände $|\Psi_I\rangle$ des ungestörten Hamiltonians \hat{H}^0

$$\begin{aligned}\hat{H}^0|\Psi_I\rangle &= E_I|\Psi_I\rangle \\ |\Psi_I(t)\rangle &= e^{-iE_I t}|\Psi_I\rangle\end{aligned}\quad (1.42)$$

bekannt sind⁷. Damit ergibt sich für Gl. (1.40):

$$\begin{aligned}\delta P_{ij\sigma}(t_1) &= \\ &\sum_{kl\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ -i\Theta(t_1 - t) \sum_I \left[\langle\Psi_0| a_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma} |\Psi_I\rangle \langle\Psi_I| a_{k\tau}^\dagger a_{l\tau} |\Psi_0\rangle e^{-i(E_I - E_0)(t_1 - t)} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \langle\Psi_0| a_{k\tau}^\dagger a_{l\tau} |\Psi_I\rangle \langle\Psi_I| a_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma} |\Psi_0\rangle e^{-i(E_0 - E_I)(t_1 - t)} \right] \right\} v_{kl\tau}^{\text{per}}(t) dt, \quad (1.43)\end{aligned}$$

mit der HEAVISIDE-Funktion Θ . Ein Vergleich mit Gl. (1.35) zeigt, daß der Term in geschweiften Klammern $\chi_{ij\sigma,kl\tau}(t_1 - t)$ entspricht. Fouriertransformation liefert damit direkt einen Ausdruck für die generalisierte Suszeptibilität :

$$\begin{aligned}\chi_{ij\sigma,kl\tau}(\omega) &= \sum_I \frac{\langle\Psi_0| a_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma} |\Psi_I\rangle \langle\Psi_I| a_{k\tau}^\dagger a_{l\tau} |\Psi_0\rangle}{\omega - (E_I - E_0)} \\ &\quad - \frac{\langle\Psi_0| a_{k\tau}^\dagger a_{l\tau} |\Psi_I\rangle \langle\Psi_I| a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} |\Psi_0\rangle}{\omega + (E_I - E_0)}.\end{aligned}\quad (1.44)$$

Dieser sogenannte *sum-over-states*- (SOS)-Ausdruck ist für die praktische Berechnung allerdings eher ungeeignet. Die Summe in (1.44) läuft über alle angeregten Zustände, die – wenn überhaupt bekannt – durch eine Summe von mehreren antisymmetrisierten Produkten von Ein-Teilchen-Orbitalen gegeben sind. Für den Spezialfall eines nicht-wechselwirkenden Systems läßt sich allerdings eine Darstellung von (1.44) angeben. In diesem Fall sind Grund- und angeregte Zustände durch eine einzelne Determinante gegeben, was den folgenden diagonalen Ausdruck für χ ergibt:

$$\chi_{ij\sigma,kl\tau}^{\text{n-ww}}(\omega) = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ik} \delta_{jl} \frac{n_{j\sigma} - n_{i\sigma}}{\omega - (\epsilon_{i\sigma} - \epsilon_{j\sigma})}, \quad (1.45)$$

wobei n-ww für nicht-wechselwirkend und $n_{i\sigma}$ für die Besetzungszahl des Orbitals $\psi_{i\sigma}$ steht.

SOS-Ausdruck für die Polarisierbarkeit

Der im vorigen Abschnitt gewonnene Ausdruck für die Änderung der Dichtematrix wird nun zur Berechnung der Polarisierbarkeit $\alpha(\omega)$ eingesetzt, wobei wir der Einfachheit halber nur die (x,z)-Komponente des Tensors betrachten. Dazu gehen wir von

⁷Es sei darauf hingewiesen, daß trotz der Verwendung von Störungstheorie die Ergebnisse dieses Abschnitts keine Näherung darstellen. Die Größe $\delta\mathbf{P}$ ist ja gerade durch eine lineare Störung definiert.

einem elektrischen Feld in z-Richtung aus, so daß das Störpotential die folgende Form annimmt:

$$\delta v_{\text{per}}(t) = \hat{z} \mathcal{E}_z(t). \quad (1.46)$$

Die x-Komponente des Dipolmoments läßt sich nun für kleine Felder $\mathcal{E}(t)$ in eine Taylorreihe entwickeln:

$$\mu_x(t) = \mu_x + \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha_{xz}(t-t') \mathcal{E}_z(t') dt' + \dots, \quad (1.47)$$

wobei μ_x das permanente Dipolmoment darstellt. Die Fouriertransformierte von $\alpha_{xz}(t)$ ist damit durch $\alpha_{xz}(\omega) = \delta\mu_x(\omega)/\mathcal{E}_z(\omega)$ gegeben.

Andererseits kann man μ_x als Erwartungswert des Ortsoperators darstellen (vgl. Anhang A):

$$\mu_x = -\langle \Psi_0 | \hat{x} | \Psi_0 \rangle = -\sum_{ij\sigma} x_{ji\sigma} P_{ij\sigma}. \quad (1.48)$$

Da die $x_{ji\sigma}$ zeitunabhängig sind, ergibt sich für $\delta\mu_x$ im Frequenzraum:

$$\delta\mu_x(\omega) = \sum_{ij\sigma} x_{ji\sigma} \delta P_{ij\sigma} = -\sum_{ij\sigma, kl\tau} x_{ji\sigma} \chi_{ij\sigma, kl\tau}(\omega) z_{kl\tau} \mathcal{E}_z(\omega). \quad (1.49)$$

Mit Hilfe von Gl. (1.47) kommt man auf:

$$\alpha_{xz}(\omega) = -\sum_{ij\sigma, kl\tau} x_{ji\sigma} \chi_{ij\sigma, kl\tau}(\omega) z_{kl\tau}. \quad (1.50)$$

Berücksichtigt man nun noch $\langle \Psi_0 | \hat{x} | \Psi_0 \rangle = \sum_{ij\sigma} x_{ji\sigma} \langle \Psi_0 | a_{j\sigma}^\dagger a_{i\sigma} | \Psi_0 \rangle$, ergibt sich für die Polarisierbarkeit der SOS-Ausdruck:

$$\alpha_{xz}(\omega) = \sum_I \frac{2(E_I - E_0) \langle \Psi_0 | \hat{x} | \Psi_I \rangle \langle \Psi_I | \hat{z} | \Psi_0 \rangle}{(E_I - E_0)^2 - \omega^2}. \quad (1.51)$$

Definiert man nun analog zur Ein-Teilchen-Quantenmechanik Oszillatorstärken f_I :

$$f_I = \frac{2}{3} (E_I - E_0) \{ |\langle \Psi_0 | \hat{x} | \Psi_I \rangle|^2 + |\langle \Psi_0 | \hat{y} | \Psi_I \rangle|^2 + |\langle \Psi_0 | \hat{z} | \Psi_I \rangle|^2 \} \quad (1.52)$$

und Anregungsenergien $\omega_I = E_I - E_0$, zeigt sich, daß diese die Pole und Residuen der mittleren Polarisierbarkeit

$$\bar{\alpha}(\omega) = \frac{1}{3} \text{tr } \alpha = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2} \quad (1.53)$$

darstellen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die hier definierten Anregungsenergien nicht generell mit den Maxima in einem optischen Spektrum übereinstimmen. Denn nur für geringe Teilchendichten n_0 ist die Polarisierbarkeit über $\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi n_0 \alpha(\omega)$ mit der makroskopischen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon(\omega)$ verbunden, deren Imaginärteil die Absorption bestimmt. Dies ist z.B. für Moleküle in der Gasphase der

Fall, während bei Festkörpern lokale Feld-Effekte eine Rolle spielen, die z.B. über die CLAUSIUS-MOSOTTI-Relation berücksichtigt werden können.

Weiterhin ist zu bemerken, daß Gleichung (1.51) gewöhnlich unter der Annahme eines adiabatisch eingeschalteten Feldes hergeleitet wird⁸, was zu einem Extraterm $i\eta$ im Nenner von (1.51) führt. Damit verschwindet im Gegensatz zu (1.51) der Imaginärteil der Polarisierbarkeit (und damit die Absorption) nicht und das berechnete optische Spektrum besteht im Limes $\eta \rightarrow 0$ aus einer Folge von Deltapeaks an den Energien ω_f .

⁸Darauf wurde hier verzichtet, um die Gleichungen möglichst einfach zu halten.

1.5 Lineare Antworttheorie in der DFT

Die im vorigen Abschnitt gewonnenen, ganz allgemein geltenden Resultate sollen nun auf die Dichtefunktionaltheorie angewendet werden. Ziel ist es, die Polarisierbarkeit zu berechnen, um aus deren Polstruktur die exakte Form der Anregungsenergien und Oszillatorstärken in der DFT zu erhalten. Erleichtert wird dieses Vorhaben durch die formale Ein-Teilchen-Struktur der KOHN-SHAM-Gleichungen, die unter Berücksichtigung der Spin-Freiheitsgrade (vgl. Gl. (1.31)) die folgende Gestalt besitzen:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}^{\sigma}(\mathbf{r}, t) \right] \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}, t). \quad (1.54)$$

Hier ist v_{eff} die Summe aus dem externen Potential, der äußeren Störung und dem von der Dichte abhängenden Potential v_{scf} :

$$\begin{aligned} v_{\text{eff}}^{\sigma} &= - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} + v_{\text{scf}}^{\sigma} + \delta v_{\text{per}} \\ v_{\text{scf}}^{\sigma} &= \int \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}^{\sigma}[\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}]. \end{aligned} \quad (1.55)$$

Die totale Dichte ρ wird dabei durch einen Spin-up- und Spin-down-Teil gebildet $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$, mit:

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}, t) = \sum_i n_{i\sigma} |\psi_{i\sigma}(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (1.56)$$

1.5.1 Die Kopplungsmatrix

Wie bereits angedeutet, kann aufgrund der Struktur der KS-Gleichungen die spezielle Form der Suszeptibilität für nicht wechselwirkende Systeme $\chi^{\text{n-ww}}$ (1.45) zur Berechnung von $\delta \mathbf{P}$ herangezogen werden. Damit ergibt sich:

$$\delta P_{ij\sigma}(\omega) = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ik} \delta_{jl} \frac{n_{j\sigma} - n_{i\sigma}}{\omega - (\epsilon_{i\sigma} - \epsilon_{j\sigma})} \delta v_{ij\sigma}^{\text{eff}}(\omega). \quad (1.57)$$

Die Variation des effektiven Potentials ist durch:

$$\delta v_{\text{eff}} = \delta v_{\text{per}} + \delta v_{\text{scf}} \quad (1.58)$$

gegeben. Dabei ist zu berücksichtigen, daß v_{scf} über die Dichte von der Variation der Dichtematrix abhängt. Formal kann man dies durch die Einführung der sogenannten Kopplungsmatrix konkretisieren:

$$\delta v_{ij\sigma}^{\text{scf}}(\omega) = \sum_{ij\sigma, kl\tau} K_{ij\sigma, kl\tau}(\omega) \delta P_{kl\tau}(\omega), \quad (1.59)$$

mit

$$K_{ij\sigma,kl\tau}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega(t-t')} \frac{\partial v_{ij\sigma}^{\text{scf}}(t)}{\partial P_{kl\tau}(t')} d(t-t'). \quad (1.60)$$

Durch Anwendung der Kettenregel für die Funktionaldifferentiation kann man Gl. (1.60) in:

$$K_{ij\sigma,kl\tau}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d(t-t') e^{i\omega(t-t')} \times \left\{ \sum_{\mu} \iint \frac{\delta v_{ij\sigma}^{\text{scf}}(t)}{\delta \rho_{\mu}(\mathbf{r}, t'')} \frac{\partial \rho_{\mu}(\mathbf{r}, t'')}{\partial P_{kl\tau}(t')} d\mathbf{r} dt'' \right\} \quad (1.61)$$

überführen. Mit $\rho_{\mu} = \sum_{ij} P_{ij} \psi_{j\mu}^* \psi_{i\mu}$ und $v_{ij\sigma}^{\text{scf}} = \int \psi_{i\sigma}^* v^{\text{scf}} \psi_{j\sigma} d\mathbf{r}$ ergibt sich dann die Kopplungsmatrix als Summe zweier Terme, die ihren Ursprung im HARTREE- bzw. XC-Funktional haben:

$$K_{ij\sigma,kl\tau}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d(t-t') e^{i\omega(t-t')} \times \left\{ \iint \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{j\sigma}(\mathbf{r}) \left[\frac{\delta(t-t')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta v_{\text{xc}}^{\sigma}(\mathbf{r}, t)}{\delta \rho_{\tau}(\mathbf{r}', t')} \right] \psi_{k\tau}(\mathbf{r}') \psi_{l\tau}^*(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right\}, \quad (1.62)$$

wobei die Ableitung an der ungestörten Grundzustandsdichte auszuwerten ist. In der im folgenden verwendeten adiabatischen Approximation (1.33) vereinfacht sich (1.62) weiter und die Kopplungsmatrix wird frequenzunabhängig:

$$K_{ij\sigma,kl\tau} = \iint \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{j\sigma}(\mathbf{r}) \left(\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\partial v_{\sigma}^{\text{xc}}(\mathbf{r})}{\partial \rho_{\tau}(\mathbf{r}')} \right) \psi_{k\tau}(\mathbf{r}') \psi_{l\tau}^*(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (1.63)$$

Da sich in der HARTREE-FOCK-Näherung die Wellenfunktion als eine einzige Determinante darstellen läßt, kann man die bisherigen Überlegungen auch auf diese Methode übertragen [34]. Das XC-Potential wird dabei durch den Austausch-Operator Σ^x ersetzt, was den folgenden Ausdruck für die Kopplungsmatrix ergibt:

$$K_{ij\sigma,kl\tau}^{\text{HF}} = \iint \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{j\sigma}(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_{k\tau}(\mathbf{r}') \psi_{l\tau}^*(\mathbf{r}') - \delta_{\sigma\tau} \iint \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{k\sigma}(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_{j\tau}(\mathbf{r}') \psi_{l\tau}^*(\mathbf{r}'). \quad (1.64)$$

Interessanterweise äußert sich die Nichtlokalität des HF-Potentials in einer geringeren Symmetrie der Kopplungsmatrix ($K_{ij\sigma,kl\tau}^{\text{HF}} \neq K_{ij\sigma,lk\tau}^{\text{HF}}$, selbst für reelle MO's), so daß TDHF-Rechnungen einen höheren numerischen Aufwand erfordern. Gleichzeitig sind die erzielten Resultate gegenüber der TDDFT von geringerer Qualität, da Korrelationseffekte nicht vollständig erfaßt werden.

1.5.2 Separation von $\delta\mathbf{P}$ in Real- und Imaginärteil

Mit der oben definierten Kopplungsmatrix läßt sich (1.57) in die folgende Form bringen:

$$\delta v_{ij\sigma}^{\text{per}}(\omega) = \sum_{kl\tau}^{n_{k\tau} - n_{l\tau} \neq 0} \left[\delta_{\sigma\tau} \delta_{ik} \delta_{jl} \frac{\omega - (\epsilon_{k\sigma} - \epsilon_{l\sigma})}{n_{l\sigma} - n_{k\sigma}} - K_{ij\sigma,kl\tau}(\omega) \right] \delta P_{kl\tau}(\omega). \quad (1.65)$$

Oft benötigt man nur den Realteil von $\delta\mathbf{P}$, was die Dimension des Problems halbiert. So kann man z.B. die Polarisierbarkeit gemäß

$$\alpha_{xz}(\omega) = -2 \sum_{ij\sigma}^{n_{i\sigma} - n_{j\sigma} > 0} x_{ji\sigma} (\text{Re } \delta P_{ij\sigma})(\omega) / \mathcal{E}_z(\omega) \quad (1.66)$$

darstellen⁹, wobei $(\text{Re } \delta P_{ij\sigma})(\omega)$ die Fouriertransformierte des Realteils von $\delta P_{ij\sigma}(t)$ bezeichnet.

Um die Separation von $\delta\mathbf{P}$ in Real- und Imaginärteil zu erreichen, schreibt man Gl. (1.65) zunächst in Blockmatrixform, wobei die Reihen durch die Indizes $ij\sigma$ mit $n_{i\sigma} > n_{j\sigma}$ und die Spalten mit $kl\tau$ und $n_{k\tau} > n_{l\tau}$ durchnummeriert werden. Man erhält:

$$\begin{bmatrix} \delta \mathbf{v}_{\text{per}}(\omega) \\ \delta \mathbf{v}_{\text{per}}^*(\omega) \end{bmatrix} = \left\{ \begin{bmatrix} \mathbf{A}(\omega) & \mathbf{B}(\omega) \\ \mathbf{B}(\omega) & \mathbf{A}(\omega) \end{bmatrix} - \omega \begin{bmatrix} \mathbf{C} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{C} \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} \delta \mathbf{P}(\omega) \\ \delta \mathbf{P}^*(\omega) \end{bmatrix} \quad (1.67)$$

mit

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{ij\sigma,kl\tau} &= \delta_{\sigma\tau} \delta_{ik} \delta_{jl} \frac{\epsilon_{k\tau} - \epsilon_{l\tau}}{n_{k\tau} - n_{l\tau}} - K_{ij\sigma,kl\tau} \\ \mathbf{B}_{ij\sigma,kl\tau} &= -K_{ij\sigma,lk\tau} \end{aligned} \quad (1.68)$$

$$\mathbf{C}_{ij\sigma,kl\tau} = \frac{\delta_{\sigma\tau} \delta_{ik} \delta_{jl}}{n_{k\tau} - n_{l\tau}}. \quad (1.69)$$

Durch eine unitäre Transformation ergibt sich dann die gewünschte Aufspaltung:

$$\begin{bmatrix} \text{Re } \delta \mathbf{v}_{\text{per}}(\omega) \\ -i \text{Im } \delta \mathbf{v}_{\text{per}}^*(\omega) \end{bmatrix} = \left\{ \begin{bmatrix} \mathbf{A}(\omega) + \mathbf{B}(\omega) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{A}(\omega) - \mathbf{B}(\omega) \end{bmatrix} - \omega \begin{bmatrix} \mathbf{0} & -\mathbf{C} \\ -\mathbf{C} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} \text{Re } \delta \mathbf{P}(\omega) \\ -i \text{Im } \delta \mathbf{P}^*(\omega) \end{bmatrix}. \quad (1.70)$$

Da das Störpotential als reell angenommen werden kann, erhält man schließlich für den Realteil von $\delta\mathbf{P}$ den folgenden Ausdruck:

$$(\text{Re } \delta \mathbf{P})(\omega) = \left[\mathbf{S}^{-1/2} \{ \omega^2 \mathbf{1} - \mathbf{\Omega}(\omega) \}^{-1} \mathbf{S}^{-1/2} \right] \delta \mathbf{v}_{\text{per}}(\omega), \quad (1.71)$$

wobei die Matrizen \mathbf{S} :

$$\begin{aligned} \mathbf{S} &= -\mathbf{C}(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1} \mathbf{C} \\ S_{ij\sigma,kl\tau} &= \frac{\delta_{\sigma\tau} \delta_{ik} \delta_{jl}}{(n_{k\tau} - n_{l\tau})(\epsilon_{l\tau} - \epsilon_{k\tau})} \end{aligned} \quad (1.72)$$

⁹Es gilt $x_{ij} = x_{ji}$, da die MO's o.B.d.A. stets reell gewählt werden können.

und Ω :

$$\begin{aligned}\Omega &= -\mathbf{S}^{-1/2}(\mathbf{A} + \mathbf{B})\mathbf{S}^{-1/2} \\ \Omega_{ij\sigma,kl\tau} &= \delta_{\sigma\tau}\delta_{ik}\delta_{jl}(\epsilon_{l\tau} - \epsilon_{k\tau})^2 \\ &\quad + 2\sqrt{(n_{i\sigma} - n_{j\sigma})(\epsilon_{j\sigma} - \epsilon_{i\sigma})}K_{ij\sigma,kl\tau}(\omega)\sqrt{(n_{k\tau} - n_{l\tau})(\epsilon_{l\tau} - \epsilon_{k\tau})},\end{aligned}\tag{1.73}$$

in der TDDFT eine einfache Gestalt annehmen, während in der HARTREE-FOCK-Theorie, bedingt durch die geringere Symmetrie der Kopplungsmatrix, \mathbf{S} nichtdiagonal ist.

1.5.3 Anregungsenergien und Oszillatorstärken

Mit dem gewonnenen Ausdruck für den Realteil der Variation der Dichtematrix kann man nun die Polarisierbarkeit berechnen, anhand deren Polstruktur die korrekten Anregungsenergien bestimmt werden können. Mit (1.71) ergibt sich:

$$\alpha_{xz} = 2\mathbf{x}^\dagger\mathbf{S}^{-1/2}\{\Omega - \omega^2\mathbf{1}\}^{-1}\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{z}.\tag{1.74}$$

Nach der Lösung des Eigenwertproblems:

$$\Omega\mathbf{F}_I = \omega_I^2\mathbf{F}_I,\tag{1.75}$$

läßt sich der Operator in geschweiften Klammern in Gl. (1.74) durch seine Spektraldarstellung:

$$\{\Omega - \omega^2\mathbf{1}\}^{-1} = \sum_I \frac{\mathbf{F}_I\mathbf{F}_I^\dagger}{\omega_I^2 - \omega^2}\tag{1.76}$$

ersetzen. Damit ergibt sich:

$$\alpha_{xz} = \sum_I \frac{2\mathbf{x}^\dagger\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{F}_I\mathbf{F}_I^\dagger\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{z}}{\omega_I^2 - \omega^2}.\tag{1.77}$$

Vergleich mit der SOS-Formel (1.51) zeigt, daß die ω_I aus der Lösung des Eigenwertproblems (1.75) die gesuchten Anregungsenergien darstellen. Weiterhin gilt die Gleichsetzung:

$$\mathbf{x}^\dagger\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{F}_I = \omega_I^{1/2}\langle\Psi_0|\hat{x}|\Psi_I\rangle,\tag{1.78}$$

so daß die Oszillatorstärken f_I innerhalb der TDDFRT die folgende Gestalt besitzen:

$$f_I = \frac{2}{3}(|\mathbf{x}^\dagger\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{F}_I|^2 + |\mathbf{y}^\dagger\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{F}_I|^2 + |\mathbf{z}^\dagger\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{F}_I|^2).\tag{1.79}$$

1.5.4 Symmetrien der angeregten Zustände

In der Spektroskopie ist es üblich, die verschiedenen angeregten Zustände eines Moleküls nach der Symmetrie der Wellenfunktion des angeregten Zustands zu klassifizieren. Da in der Dichtefunktionaltheorie die Wellenfunktion nicht ohne weiteres zugänglich ist, kann man eine solche Klassifikation nur unter bestimmten Annahmen erreichen. Zunächst setzt man hierzu die Wellenfunktion des Grundzustands $|\Psi_0\rangle$ als eine Determinante aus KOHN-SHAM-Orbitalen $|\Phi\rangle$ an. Dies entspricht einer Näherung, da das fiktive nichtwechselwirkende KS-System mit dem realen zwar die Elektronendichte teilt, nicht notwendigerweise jedoch die Wellenfunktion. Mit dieser Vereinbarung ergibt sich für Gl. (1.78) :

$$\sum_{ij\sigma}^{n_{i\sigma}-n_{j\sigma}>0} x_{ij\sigma} (\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{F}_I)_{ij\sigma} = \omega_I^{1/2} \sum_{ij\sigma}^{n_{i\sigma}-n_{j\sigma}>0} x_{ij\sigma} \langle \Phi | \hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{j\sigma} | \Psi_I \rangle. \quad (1.80)$$

Nimmt man weiter an, daß die x_{ij} linear unabhängig sind, erhält man:

$$\begin{aligned} \omega_I^{1/2} \langle \Phi | \hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{j\sigma} | \Psi_I \rangle &= (\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{F}_I)_{ij\sigma} \\ &= \sqrt{(n_{i\sigma} - n_{j\sigma})(\epsilon_{j\sigma} - \epsilon_{i\sigma})} F_{ij\sigma}^I. \end{aligned} \quad (1.81)$$

Dieses Ergebnis kann man nun nutzen, um die Koeffizienten $c_{ij\sigma}^I$

$$c_{ij\sigma}^I = \sqrt{\frac{\epsilon_{j\sigma} - \epsilon_{i\sigma}}{\omega_I}} F_{ij\sigma}^I \quad (1.82)$$

einer Entwicklung der angeregten Wellenfunktion nach Determinanten zu bestimmen:

$$|\Psi_I\rangle = \sum_{ij\sigma}^{n_{i\sigma}-n_{j\sigma}>0} c_{ij\sigma}^I \hat{a}_{j\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma} |\Phi\rangle + \dots \quad (1.83)$$

Die Symmetrie der so erhaltenen Wellenfunktion erhält man dann wie üblich als direktes Produkt der Darstellungen von den an der Anregung beteiligten MO's.

1.5.5 Singulett/Triplett-Anregungen

Für closed-shell-Systeme, bei denen sich jeweils zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin im gleichen Molekülorbital aufhalten, kann eine weitere Vereinfachung von Gl. (1.75) erreicht werden. In diesem Fall gilt $\epsilon_{i\uparrow} = \epsilon_{i\downarrow} =: \epsilon_i$, $\psi_{i\uparrow} = \psi_{i\downarrow} =: \psi_i$, und der angeregte Zustand in der Darstellung (1.83) entspricht einem reinen Singulett ($c_{ij\uparrow}^I = c_{ij\downarrow}^I$) oder Triplett ($c_{ij\uparrow}^I = -c_{ij\downarrow}^I$). Damit kann die Dimension des Eigenwertproblems (1.75) weiter reduziert werden, indem die Matrix Ω durch eine geeignete unitäre Transformation \mathbf{U} auf Blockdiagonalform gebracht wird:

$$\tilde{\Omega} = \mathbf{U}^{-1}\Omega\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \Omega^S & 0 \\ 0 & \Omega^T \end{pmatrix}. \quad (1.84)$$

Dabei sind die Spinsubmatrizen durch:

$$\Omega^{S/T} = \delta_{ik}\delta_{jl}\omega_{kl}^2 + 2\sqrt{(n_i - n_j)\omega_{ij}K_{ij,kl}^{S/T}}\sqrt{(n_k - n_l)\omega_{kl}} \quad (1.85)$$

mit $\omega_{ij} = \epsilon_j - \epsilon_i$ und

$$\begin{aligned} K_{ij,kl}^S &= K_{ij\uparrow,kl\uparrow} + K_{ij\uparrow,kl\downarrow} \\ K_{ij,kl}^T &= K_{ij\uparrow,kl\uparrow} - K_{ij\uparrow,kl\downarrow} \end{aligned} \quad (1.86)$$

gegeben. Die Oszillatorstärken für den Singulett-Singulett-Übergang ergeben sich dann zu:

$$f_I^S = \frac{4}{3}(|\mathbf{x}^\dagger \mathcal{S}^{-1/2} \mathbf{F}_I^S|^2 + |\mathbf{y}^\dagger \mathcal{S}^{-1/2} \mathbf{F}_I^S|^2 + |\mathbf{z}^\dagger \mathcal{S}^{-1/2} \mathbf{F}_I^S|^2) \quad (1.87)$$

mit

$$\Omega^S \mathbf{F}_I^S = \omega_{I,S}^2 \mathbf{F}_I^S, \quad (1.88)$$

während die Wahrscheinlichkeit für Singulett-Triplett-Übergänge identisch verschwindet, wie es auch in einer nichtrelativistischen Theorie mit spinunabhängigem Hamiltonian zu erwarten ist.

1.5.6 Single-Pole-Approximation

Da die Dimension der zu diagonalisierenden Antwortmatrix Ω durch die Zahl der besetzten Molekülorbitale mal der der unbesetzten gegeben ist, stößt man bei größeren Systemen und/oder Basissätzen an die Grenzen der Speicherkapazität selbst moderner Rechner. Es ist daher naheliegend, Kopplungen zwischen verschiedenen elektronischen Übergängen $i \rightarrow j, k \rightarrow l$ zu ignorieren, so daß die Antwortmatrix diagonal wird. Dieses Vorgehen bezeichnet man als *Single-Pole-Approximation*¹⁰ und liefert meist zumindest qualitativ korrekte Ergebnisse. Mit dieser Näherung erhält man die Anregungsenergien sofort zu:

$$\omega_I^{S/T} = \sqrt{\omega^{KS}(\omega^{KS} + 2K^{S/T})}, \quad (1.89)$$

wobei ω^{KS} für die verschiedenen Ein-Teilchen-Energiedifferenzen steht. Da die Kopplungsmatrixelemente gewöhnlich kleiner als die ω^{KS} sind, kann man Gl. (1.89) weiter nähern und erhält den einfachen Ausdruck:

$$\omega_I^{S/T} = \omega^{KS} + K^{S/T}. \quad (1.90)$$

In Hinblick auf die einleitenden Bemerkungen in Abschnitt (1.3) kann man also feststellen, daß die Ein-Teilchen-Energiedifferenzen ω^{KS} eine Art Näherung nullter Ordnung an die korrekten Anregungsenergien darstellen. Die zeitabhängige DFT liefert

¹⁰Die Bezeichnung *Single-Pole* bezieht sich auf eine alternative Herleitung der TDDFRT [35] und rührt von der Entwicklung frequenzabhängiger Größen um einen Ein-Teilchen-Übergang ω^{KS} her. Diese Herleitung mündet in Gl. (1.90).

die Korrekturen in Form der Kopplungsmatrix. Da deren Elemente für Singulets positiv sind, steht dies im Einklang mit der Tatsache, daß statische DFT Rechnungen gewöhnlich zu geringe Werte für Bandlücken in Festkörpern liefern. Für die Triplets sind die Korrekturen dagegen negativ, so daß eine energetische Absenkung erfolgt. Tabelle 1.5.6 enthält als Beispiel TDDFRT-Rechnungen für verschiedene Atome und wurde Ref. [36] entnommen. Obschon die besprochene *Single-Pole-Approximation*

Atom	Übergang	Experiment	ω_I	ω^{KS}
Be	$^1S \rightarrow ^1P$	5.28	4.94	3.50
	$^1S \rightarrow ^3P$	2.72	2.45	
Mg	$^1S \rightarrow ^1P$	4.34	4.34	3.39
	$^1S \rightarrow ^3P$	2.72	2.79	
Ca	$^1S \rightarrow ^1P$	2.94	3.22	2.39
	$^1S \rightarrow ^3P$	1.89	1.93	
Sr	$^1S \rightarrow ^1P$	2.69	2.96	2.22
	$^1S \rightarrow ^3P$	1.82	1.82	
Zn	$^1S \rightarrow ^1P$	5.79	5.71	4.79
	$^1S \rightarrow ^3P$	4.27	4.27	
Cd	$^1S \rightarrow ^1P$	5.41	5.10	4.12
	$^1S \rightarrow ^3P$	3.88	3.69	

Tabelle 1.2: Anregungsenergien ω_I verschiedener Atome berechnet anhand von Gl. (1.88), im Vergleich mit experimentellen Werten [37] und den KOHN-SHAM-Differenzen ω^{KS} . Alle Energien in eV.

die richtigen Trends zeigt, bricht sie bei Anregungen mit kollektivem Charakter zusammen. In diesem Fall sind verschiedene Ein-Teilchen-Übergänge stark gekoppelt und eine Lösung des vollen Eigenwertproblems (1.88) ist unumgänglich. Dies veranschaulicht Abb. (1.1), wo für eine Reihe von Natriumclustern die verschiedenen Näherungsstufen einander gegenübergestellt werden.

Die in diesem Kapitel vorgestellte TDDFRT-Methode wurde inzwischen erfolgreich auf eine ganze Reihe verschiedener Systeme angewandt. So wurden gute Resultate für organische Moleküle [42–45], eine Reihe von Fullerenen [46] und verschiedene Metall- und Halbleitercluster [36, 47–51] erzielt.

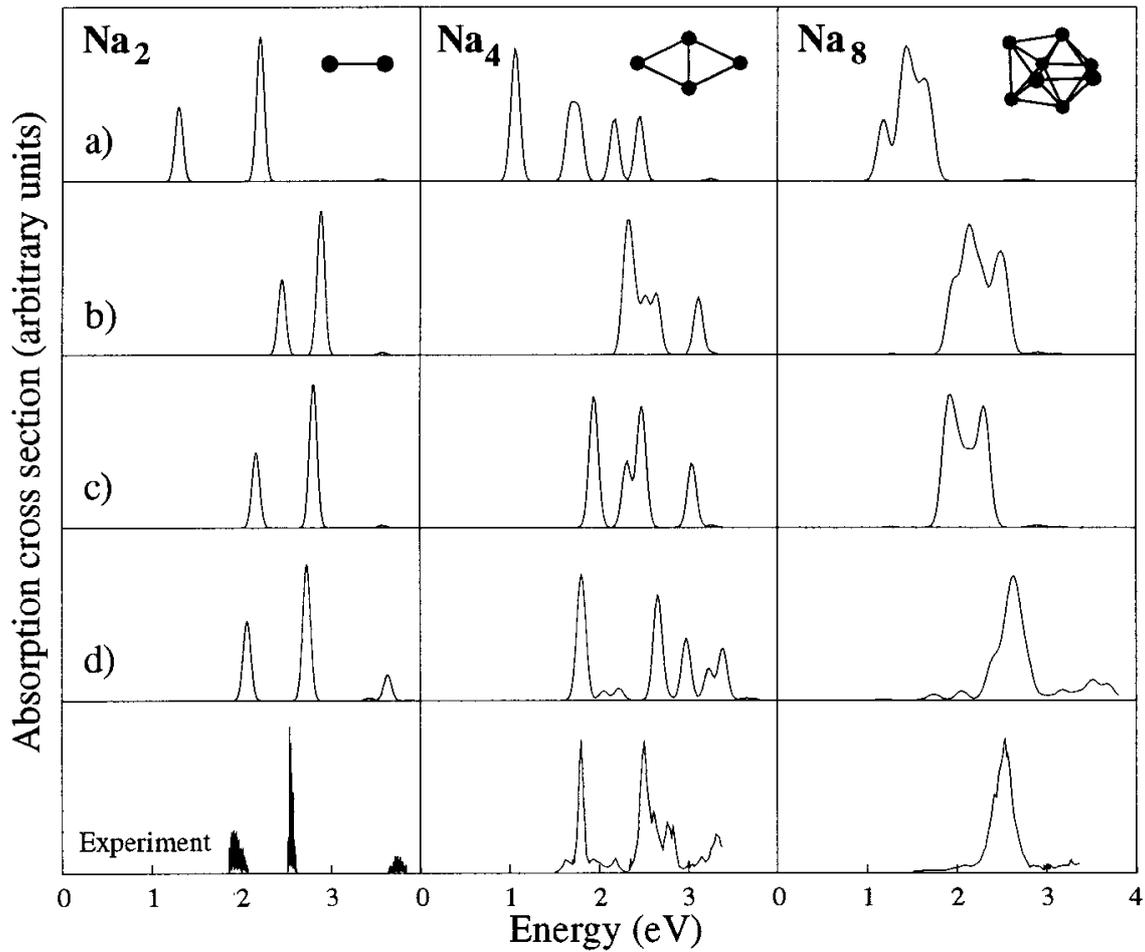


Abbildung 1.1: Berechnetes und experimentelles Absorptionsspektrum von Natriumclustern. (a) Das gewöhnliche KOHN-SHAM-Spektrum. Die anderen Graphen zeigen das TDDFRT-Spektrum nach Gl. (1.90) (b), Gl. (1.89) (c), und Gl. (1.88). Das experimentelle Spektrum stammt aus Ref. [38–41]. Die berechneten sind Ref. [36] entnommen.

Kapitel 2

Die γ -Approximation

Die im vorigen Kapitel beschriebene TDDFRT-Methode ist zwar weit weniger rechenzeitintensiv als wellenfunktionsbasierte Verfahren mit vergleichbarer Genauigkeit¹, kann aber auf größere Systeme (> 100 Atome) nur bei Vorhandensein von Symmetrie oder durch Zugeständnisse bei der Basisgröße angewandt werden. Für ausgedehnte Strukturen ist man also auf Näherungsverfahren angewiesen. Im Bereich der Quantenchemie hat sich hier in den letzten Jahren das sogenannte INDO/S-Schema [53] etabliert. Dieses semiempirische Verfahren wurde anhand einer großen Anzahl von organischen Molekülen parametrisiert und liefert im allgemeinen Anregungsenergien mit einer Genauigkeit von ± 0.3 eV [54]. Problematisch bei dieser Methode ist die durch die Parametrisierung induzierte mangelnde Übertragbarkeit. So können z.B. mit den spektroskopischen Parametern keine Grundzustandsrechnungen wie etwa Geometrieoptimierungen durchgeführt werden.

Im Bereich der Festkörperphysik sind dagegen die bereits erwähnten semiempirischen TB Methoden (vgl. Abschnitt (1.2.1)) von besonderer Bedeutung. In ihnen wird das Vielteilchen-Problem auf einen effektiven Ein-Teilchen-Hamiltonian zurückgeführt, dessen Matrixelemente an experimentelle Daten gefittet werden. Optische Eigenschaften kann man dann auf verschiedene Weisen berechnen. In der *independent particle* (IP)-Näherung sind Anregungsenergien z.B. einfach durch die Energiedifferenzen eines unbesetzten und besetzten Orbitals gegeben. Sie entsprechen damit den im vorigen Abschnitt (1.5.5) definierten ω_{KS} . Mit solch einem Ansatz erzielten YODER et al. gute Resultate für Bandlücken in halbleitenden Polymeren [55]. Um kollektive Effekte zu berücksichtigen, kann man auch die in Abschnitt (1.4) vorgestellte Antworttheorie in Verbindung mit einem TB-Schema benutzen. Bisher wurden allerdings diesbezügliche Anwendungen nur im Rahmen der RPA (random phase approximation) durchgeführt [56–58]. Diese Näherung ist durch das Weglassen des vom Austausch-Korrelations-Funktional herrührenden Beitrags in der Kopplungsmatrix (1.63) gekennzeichnet.

¹Eine kurze Einführung in die Berechnung von Anregungsenergien mittels wellenfunktionsbasierter Verfahren findet sich in [4] Seite 147. Ferner enthält Referenz [52] eine vergleichende Studie der TDDFRT- und CASPT2-Methoden.

Aus dem Gesagten ergeben sich einige wünschenswerte Eigenschaften einer Näherungsmethode zur Berechnung optischer Spektren. Sie sollte (a) numerisch effizient sein, um große Systeme untersuchen zu können, (b) keine frei wählbaren Parameter enthalten, um eine möglichst hohe Übertragbarkeit zu erreichen, (c) über die IP-Näherung hinaus gehen, um kollektive Anregungen zu beschreiben und nicht zuletzt (d) zumindest eine qualitativ gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielen.

In diesem Kapitel wird die sogenannte γ -Approximation [59] als ein Schritt in diese Richtung vorgeschlagen. Abschnitt (2.1) beschäftigt sich mit der Herleitung der Näherung aus den Grundgleichungen der TDDFRT. Als nächstes wird die Methode auf eine Reihe von organischen Molekülen angewandt und die Ergebnisse werden mit solchen aus *first principles*-Rechnungen verglichen, um Leistungsfähigkeit und Grenzen der Näherung herauszustellen. Schließlich wird noch eine Anwendung auf das Buckminsterfulleren C_{60} vorgestellt, wonach das Kapitel mit der Beschreibung der Implementierung und Betrachtungen zur Rechenzeit abschließt.

2.1 Herleitung der Näherung

Wie in Abschnitt (1.5) näher erläutert, besteht die Berechnung optischer Spektren mittels der TDDFRT aus zwei Stufen. Zunächst ist eine gewöhnliche SCF-Rechnung durchzuführen, um sich die KOHN-SHAM-Orbitale und deren Energien zu verschaffen. Mit diesen Größen kann man dann die Elemente der Kopplungsmatrix berechnen und die Antwortmatrix Ω aufstellen. Deren Diagonalisierung liefert dann die korrekten Anregungsenergien und Oszillatorstärken.

Um die DFTB-Methode aus Abschnitt (1.2) auf die genannten Probleme zu verallgemeinern, wählt man ein ganz analoges Vorgehen. Mit einer Grundzustandsrechnung werden zunächst die ψ_i und ϵ_i bestimmt, wonach die Kopplungsmatrix in geeigneter Weise genähert wird. Diese Näherung wird im folgenden als γ -Approximation bezeichnet. Zur Herleitung beschränken wir uns im folgenden auf closed-shell-Systeme², so daß die Kopplungsmatrizen (1.86) relevant sind. Dabei ist es zunächst zweckmäßig, vom Parametersatz $\rho_\uparrow, \rho_\downarrow$ auf die totale Dichte $\rho = \rho_\uparrow + \rho_\downarrow$ und die Magnetisierung $m = \rho_\uparrow - \rho_\downarrow$ zu wechseln. Für die Funktionalableitung des XC-Energiefunctionals ergibt sich dann:

$$\frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho_\sigma \delta \rho'_\tau} = \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho \delta \rho'} + (2\delta_{\sigma\tau} - 1) \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta m \delta m'}. \quad (2.1)$$

Gleichung (2.1) gilt, wenn der Grundzustand spinunpolarisiert ist und Spin-Bahn-Wechselwirkungen vernachlässigt werden, da in diesem Fall gemischte Ableitungen nach der Dichte und der Magnetisierung verschwinden. Mit (2.1) ergibt sich für die

²Eine Erweiterung auf spinpolarisierte Systeme bereitet keine prinzipiellen Probleme, bedarf aber einer Verallgemeinerung der zu Grunde liegenden DFTB-Methode für den Grundzustand.

zu nähernden Kopplungsmatrizen $K^{S/T}$:

$$\begin{aligned} K_{ij,kl}^S &= \iint \psi_{i\sigma}(\mathbf{r})\psi_{j\sigma}(\mathbf{r}) \left(\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho\delta\rho'} \right) \psi_{k\tau}(\mathbf{r}')\psi_{l\tau}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ K_{ij,kl}^T &= \iint \psi_{i\sigma}(\mathbf{r})\psi_{j\sigma}(\mathbf{r}) \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta m\delta m'} \psi_{k\tau}(\mathbf{r}')\psi_{l\tau}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Im Prinzip könnte man diese Matrizen auch innerhalb der DFTB-Methode ohne weitere Näherungen direkt berechnen. Die Basisfunktionen sind in diesem Verfahren ja bekannt und die in die Funktionale eingehende Dichte könnte wiederum als Superposition atomarer Dichten angesetzt werden. Auf dieses Vorgehen wird hier aber verzichtet, um die rechenzeitintensive Integration einzusparen. Stattdessen ist es das Ziel, die Integrale so zu nähern, daß sie nur die Koeffizienten in der LCAO-Basis und bekannte Matrixelemente enthalten. Auf diese Weise kann die γ -Approximation auch auf rein semiempirische TB-Verfahren übertragen werden, in denen die Basisfunktionen nicht explizit gegeben sind. Dazu werden zunächst die Übergangsdichten zwischen verschiedenen Orbitalen $p_{ij}(\mathbf{r}) = \psi_i(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})$ in atomare Bestandteile zerlegt $p_{ij} = \sum_{\alpha} p_{\alpha}^{ij}$. Ähnlich wie in der Herleitung der SCC-DFTB-Methode in Abschnitt (1.2.2) werden diese atomaren Beiträge nun einer Multipolentwicklung unterworfen, die nach dem Monopolterm abgebrochen wird:

$$\begin{aligned} \rho_{\alpha}^{ij}(\mathbf{r}) &= \sum_{l,m} K_{ml} F_{ml}^{\alpha}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\alpha}|) Y_{lm} \left(\frac{\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\alpha}}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\alpha}|} \right) \\ &\approx q_{\alpha}^{ij} F_{00}^{\alpha}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\alpha}|) Y_{00}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Die Übergangsladungen q_{α}^{ij} werden dabei wieder in der MULLIKEN-Näherung bestimmt:

$$q_{\alpha}^{ij} = \frac{1}{2} \sum_{\mu \in \alpha} \sum_{\nu} (c_{\mu}^{*i} c_{\nu}^j S_{\mu\nu} + c_{\nu}^{*i} c_{\mu}^j S_{\nu\mu}). \quad (2.4)$$

Die Beschränkung auf den führenden Term in (2.3) ist für große interatomare Abstände sicher gerechtfertigt, da höhere Multipol-Wechselwirkungen schneller abfallen. Für kleine Abstände ist die Qualität der Näherung weniger offensichtlich und muß im nachhinein durch Vergleich mit experimentellen Daten überprüft werden. Mit (2.3) ergibt sich nun der folgende Ausdruck für die Kopplungsmatrizen:

$$\begin{aligned} K_{ij,kl}^S &= \sum_{\alpha\beta} q_{\alpha}^{ij} q_{\beta}^{kl} \tilde{\gamma}_{\alpha\beta} \\ K_{ij,kl}^T &= \sum_{\alpha\beta} q_{\alpha}^{ij} q_{\beta}^{kl} \tilde{m}_{\alpha\beta}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

wobei die zwei noch zu bestimmenden Funktionale $\tilde{\gamma}_{\alpha\beta}$:

$$\tilde{\gamma}_{\alpha\beta} = \iint' f_{u_{xc}}[\mathbf{r}, \mathbf{r}', \rho] \frac{F_{00}^{\alpha}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\alpha}|) F_{00}^{\beta}(|\mathbf{r}'-\mathbf{R}_{\beta}|)}{4\pi}, \quad (2.6)$$

und $\tilde{m}_{\alpha\beta}$:

$$\tilde{m}_{\alpha\beta} = \iint' \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta m \delta m'} \frac{F_{00}^\alpha(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|) F_{00}^\beta(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_\beta|)}{4\pi} \quad (2.7)$$

eingeführt wurden.

Vergleicht man Gl. (2.6) mit Gl. (1.23), stellt man fest, daß sich die beiden Größen nur durch die eingehende Dichte unterscheiden. Während im letzteren Fall das Funktional an der Referenzdichte ρ_0 auszuwerten ist, benötigt man für $\tilde{\gamma}_{\alpha\beta}$ die exakte Grundzustandsdichte. Nähert man $\tilde{\gamma}_{\alpha\beta}$ nun analog zum Grundzustandsfall, hängt diese Größe nur noch vom interatomaren Abstand und atomaren Parametern $\tilde{U}_\alpha, \tilde{U}_\beta$ ab. Diese kann man wiederum als zweite Ableitung der totalen Energie nach der Besetzungszahl erhalten – diesmal allerdings für Atome der Nettoladung Δq_α (vgl. Gl. (1.24)):

$$\tilde{U}_\alpha = \partial^2 E_\alpha^{at} / \partial n_{\text{HOMO}}^2 \Big|_{Q=\Delta q_\alpha}. \quad (2.8)$$

In der Praxis kann man diese Parameter z.B. für verschiedene Ladungszustände Δq_α tabellieren und interpoliert dann für den tatsächlich gefundenen Wert. Solchermaßen durchgeführte Rechnungen zeigen allerdings [60], daß die so berücksichtigten Umladungseffekte einen eher geringen Einfluß auf die Ergebnisse haben. Aus diesem Grund wählt man $\tilde{U}_\alpha = U_\alpha$, so daß man das γ -Funktional des Grundzustandes direkt übernehmen kann ($\tilde{\gamma}_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta}$).

Um das die Magnetisierung enthaltene Funktional (2.7) zu vereinfachen, nutzt man die Kurzreichweitigkeit des XC-Potentials aus. Die Größe $\tilde{m}_{\alpha\beta}$ wird also als reiner Ein-Zentren-Beitrag angenommen und kann dann durch einen atomaren Parameter M_α beschrieben ($\tilde{m}_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} M_\alpha$) werden. Wie der HUBBARD-Parameter kann auch diese Konstante aus atomaren DFT-Rechnungen gewonnen werden ($M = \frac{1}{2}(\partial \epsilon_\uparrow^{\text{HOMO}} / \partial n_\uparrow - \partial \epsilon_\downarrow^{\text{HOMO}} / \partial n_\downarrow)$), wobei Umladungseffekte wiederum vernachlässigt werden. Die in den folgenden Rechnungen verwendeten Parameter enthält Tab. (2.1) für verschiedene Elemente.

Element	U	M
H	11.425	-1.970
C	9.921	-0.618
N	11.725	-0.694
O	13.481	-0.759

Tabelle 2.1: Werte der benutzten Parameter U und M in eV, die durch atomare DFT Rechnungen mit dem PBE XC-Funktional gewonnen wurden.

Mit diesen Näherungen ergeben sich für die Kopplungsmatrizen schließlich die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned} K_{ij,kl}^S &= \sum_{\alpha\beta} q_\alpha^{ij} q_\beta^{kl} \gamma_{\alpha\beta}[|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|, U_\alpha, U_\beta] \\ K_{ij,kl}^T &= \sum_{\alpha} q_\alpha^{ij} q_\alpha^{kl} M_\alpha, \end{aligned} \quad (2.9)$$

die im Prinzip in jedem TB-Verfahren genutzt werden können, um optische Spektren zu berechnen.

Nach den mit (2.9) aus (1.85) und (1.88) gewonnenen Anregungsenergien sind nun noch die Oszillatorstärken (1.87) zu bestimmen. Auch hier möchte man auf eine explizite Integration verzichten und wählt die übliche MULLIKEN-Näherung [61] zur Berechnung der Übergangsmatrixelemente:

$$\langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_j \rangle = \sum_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha} q_{\alpha}^{ij}. \quad (2.10)$$

2.2 Testrechnungen an organischen Molekülen

Um die Genauigkeit der im letzten Abschnitt vorgeschlagenen γ -Approximation zu testen, werden hier die vertikalen Anregungsenergien einer Reihe von organischen Molekülen untersucht. Da zum einen die optischen Spektren dieser Systeme gut verstanden und für sie auf der anderen Seite immer noch *first principles*-Rechnungen durchführbar sind, eignen sie sich besonders, um den Gültigkeitsbereich der verwendeten Näherungen zu bestimmen. Der Testsatz umfaßt nur energetisch tiefliegende Übergänge mit klarem Valenzcharakter, da Anregungen in RYDBERG-Zustände aufgrund der verwendeten minimalen Basis ausserhalb des Anwendungsbereichs der Methode liegen. Tabelle (2.2) zeigt die erhaltenen Resultate zusammen mit TDDFRT-Rechnungen, die mit dem *Gaussian98* [62] Programmpaket gewonnen wurden. Für die letzteren wurde das Gradienten-korrigierte B-PW91 XC-Funktional [63,64] sowohl im SCF- als auch im Antwortteil verwendet. Tabelle (2.2) enthält Resultate für einen 6-311++G*-Basissatz, der diffuse und Polarisationsfunktionen enthält und damit als ausreichend groß für die betrachteten Übergänge einzustufen ist, sowie solche für eine minimale STO-3G-Basis. Alle Rechnungen wurden mit optimierten Geometrien der jeweiligen Methode durchgeführt, wobei für die DFT-Rechnungen eine 6-31G*-Basis Verwendung fand. Zusätzlich zu den korrekten Anregungsenergien ω_I enthält Tabelle (2.2) auch die Energiedifferenz ω_{KS} des wichtigsten Ein-Teilchen-Übergangs in der CI-Entwicklung (1.83).

Molekül/Zustand	Exp.	γ -approx.		TD-DFRT			
				6-311+G**		STO-3G	
		ω_I	ω_{KS}	ω_I	ω_{KS}	ω_I	ω_{KS}
Ethylen ${}^3B_{1u}(\pi \rightarrow \pi^*)$	4.40 ^a	5.47	6.30	4.16	5.66	4.71	6.92

Tabelle 2.2 – Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 2.2 – Fortsetzung							
Molekül/Zustand	Exp.	γ -approx.		TD-DFRT			
				6-311+G**		STO-3G	
		ω_I	ω_{KS}	ω_I	ω_{KS}	ω_I	ω_{KS}
$^1B_{1u}(\pi \rightarrow \pi^*)$	7.65 ^b	7.81	6.30	7.44	5.66	10.61	6.92
Propen							
$^3A'(\pi \rightarrow \pi^*)$		5.24	5.94	3.95	5.26	4.53	6.56
$^1A''(\sigma \rightarrow \pi^*)$		7.05	7.05	6.36	6.37	9.45	9.23
$^1A'(\pi \rightarrow \pi^*)$	7.19 ^c	7.30	5.94	6.69	5.26	9.65	6.56
Butadien							
$^3B_u(\pi \rightarrow \pi^*)$	3.20 ^d	3.72	4.21	2.83	3.88	3.08	4.57
$^3A_g(\pi \rightarrow \pi^*)$	4.95 ^d	5.62	6.07	4.91	6.09	5.54	7.00
$^1B_u(\pi \rightarrow \pi^*)$	5.92 ^d	5.55	4.21	5.43	3.88	7.06	4.57
$^1B_g(\sigma \rightarrow \pi^*)$		6.43	6.43	6.08	6.11	9.08	8.93
$^1A_g(\pi \rightarrow \pi^*)$	5.80 ^d	6.44	6.07	6.16	6.14	7.42	7.00
$^1A_u(\sigma \rightarrow \pi^*)$		5.59	5.59	6.36	6.36	7.94	7.80
Cyclopropen							
$^3B_2(\pi \rightarrow \pi^*)$	4.16 ^e	4.83	5.43	3.77	5.01	4.55	6.45
$^1B_2(\pi \rightarrow \pi^*)$	6.45 ^f	6.21	5.43	6.00	5.01	8.37	6.45
Benzol							
$^3B_{1u}(\pi \rightarrow \pi^*)$	3.89 ^g	4.69	5.28	3.90	5.07	4.35	6.03
$^3E_{1u}(\pi \rightarrow \pi^*)$	4.85 ^g	5.04	5.28	4.55	5.07	5.36	6.03
$^3B_{2u}(\pi \rightarrow \pi^*)$	5.69 ^g	5.28	5.28	4.87	5.07	5.95	6.03
$^1B_{2u}(\pi \rightarrow \pi^*)$	4.89 ^g	5.28	5.28	5.17	5.07	6.11	6.03
$^1B_{1u}(\pi \rightarrow \pi^*)$	6.20 ^g	5.65	5.28	5.91	5.07	7.48	6.03
Pyridin							
$^3B_1(n \rightarrow \pi^*)$	4.10 ^h	4.47	4.47	3.71	4.09	3.55	4.03
$^3B_2(\pi \rightarrow \pi^*)$	4.84 ⁱ	4.92	5.06	4.36	4.44	5.32	5.82
$^1B_1(n \rightarrow \pi^*)$	4.51 ^b	4.47	4.47	4.37	4.09	4.51	4.03
$^1B_2(\pi \rightarrow \pi^*)$	5.00 ^j	5.39	5.06	5.28	4.44	6.20	5.82
$^1A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$	6.45 ^j	5.81	5.26	5.94	5.93	7.59	6.00
$^1B_2(\pi \rightarrow \pi^*)$	7.23 ^j	7.01	5.85	6.48	6.48	8.62	6.45
$^1A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$	7.23 ^j	7.03	5.65	6.69	6.70	8.49	8.17
Formaldehyd							
$^3A_2(n \rightarrow \pi^*)$	3.50 ^k	4.54	4.54	3.09	3.58	2.93	3.57
$^1A_2(n \rightarrow \pi^*)$	3.79 ^k	4.54	4.54	3.83	3.58	4.00	3.57
$^3A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$	5.82 ^k	7.26	8.05	5.61	7.33	5.98	8.23
Keten							
$^3A_2(\pi \rightarrow n)$		4.40	4.40	3.30	3.61	3.22	3.54

Tabelle 2.2 – Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 2.2 – Fortsetzung							
Molekül/Zustand	Exp.	γ -approx.		TD-DFRT			
		ω_I	ω_{KS}	6-311+G**		STO-3G	
		ω_I	ω_{KS}	ω_I	ω_{KS}	ω_I	ω_{KS}
$^1A_2(\pi \rightarrow n)$	3.84 ^l	4.40	4.40	3.71	3.61	3.72	3.54
$^3A_1(\pi \rightarrow \pi^*)$		6.18	6.62	5.14	6.12	5.29	6.61
Propynal							
$^3A''(n \rightarrow \pi^*)$	2.99 ^m	4.04	4.04	2.74	3.15	2.36	2.94
$^1A''(n \rightarrow \pi^*)$	3.56 ⁿ	4.04	4.04	3.37	3.15	3.32	2.94
Glyoxal							
$^3A_u(n \rightarrow \pi^*)$	2.38 ^b	2.42	2.42	1.53	1.93	1.09	1.59
$^1A_u(n \rightarrow \pi^*)$	2.73 ^b	2.42	2.42	2.14	1.93	1.91	1.59
Abs. Fehler Singulett (16 Vergl.)		0.38	0.83	0.36	0.84	1.19	0.69
Mitt. Fehler Singulett		0.05	-0.51	-0.24	-0.78	1.04	-0.17
Abs. Fehler Triplett (13 Vergl.)		0.64	0.96	0.37	0.66	0.49	1.25
Mitt. Fehler Triplett		0.57	0.89	-0.36	0.43	0.00	1.11

Tabelle 2.2: Berechnete Anregungsenergien ω_I der γ -Approximation im Vergleich mit *first principles*-Resultaten und dem Experiment. ω_{KS} ist die IP-Energiedifferenz des wichtigsten Übergangs. Alle Energien in eV. ^aRef. [65], ^bRef. [66], ^cRef. [68], ^dRef. [69], ^eRef. [70], ^fRef. [71], ^gRef. [72], ^hRef. [73], ⁱRef. [74], ^jRef. [67], ^kRef. [75], ^lRef. [76], ^mRef. [77], ⁿRef. [78].

Untersucht man zunächst die *ab initio*-Resultate, ergibt sich folgendes Bild. Der mittlere absolute Fehler in der 6-311++G*-Basis beträgt 0.37 eV für die Triplett und 0.36 eV für die Singulett. Diese Fehler sind von der gleichen Größenordnung wie die von BAUERNSCHMITT und AHLRICHS [42] berechneten für andere XC-Funktionale auf einem kleineren Testsatz von Molekülen. Wie erwartet zeigt die STO-3G-Basis eine wesentlich größere Abweichung vom Experiment. Hier ergibt sich ein Fehler von 1.19 eV/0.49 eV für die Singulett beziehungsweise Triplett. Für die mindere Qualität der Ergebnisse gibt es zwei Hauptgründe. Zum einen sind die Ein-Teilchen-Energiedifferenzen in der minimalen wesentlich größer als in der 6-311++G*-Basis. Dies rührt daher, daß die virtuellen Orbitale wesentlich ausgedehnter und diffuser als die besetzten sind und darum, im Sinne des Variationsprinzips, mehr von einer Basissatzvergrößerung profitieren³. Zweitens sind die Kopplungskorrekturen für die STO-3G-Basis wesentlich größer, was zusammen mit der ersten Beobachtung die starke Überschätzung der Singulett-Anregungsenergien erklärt.

Betrachtet man nun die Ergebnisse der γ -Approximation, findet man zumindest für die Singulett eine bemerkenswert gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Der Fehler von 0.38 eV weicht nur wenig von den *ab initio*-Resultaten mit ausgedehnter Basis ab. Um dieses überraschende Resultat zu verstehen, kann man zunächst die ω_{KS} Werte einer näheren Betrachtung unterziehen. Ebenso wie die *first principles*-Werte mit

³Obwohl das Variationsprinzip nur für den Grundzustand und die totale Energie gilt, kann man es auf die Orbitalenergien übertragen, wie z.B. in Ref. [27] gezeigt wird.

minimaler Basis, werden die Ein-Teilchen-Energiedifferenzen durch die SCC-DFTB-Methode überschätzt, allerdings in geringerem Maße. Die möglichen Ursachen für diese geringere Abweichung sind vielfältig. Zum einen kann die Vernachlässigung der Kristallfeld- und Drei-Zentren-Terme bei der Berechnung der Matrixelemente in (1.15) eine unterschiedliche Auswirkung auf besetzte und virtuelle Orbitale haben. Zum anderen wird im SCC-DFTB ausschließlich eine Valenzbasis verwandt. Man muß daher dafür Sorge tragen, daß diese Basisfunktionen zu den Core-Funktionen anderer Kerne orthonormal sind, was durch Orthogonalisierungs-Korrekturen erreicht werden kann. Diese Korrekturen lassen sich als Pseudopotentialbeiträge interpretieren, die sich für den Grundzustand zum Teil mit den Kristallfeld- und Drei-Zentren-Termen aufheben. Ob diese Balance auch für die virtuellen Orbitale existiert, ist dagegen unklar. Der wohl wichtigste Grund hängt aber mit der Kompression der Dichten und Basisfunktionen durch den harmonischen Potentialterm in Gl. (1.14) zusammen. Abb. (2.1) zeigt den Einfluß des Kompressionsradius r_0 der Basisfunktionen auf die Orbitalenergien am Beispiel von N_2 .

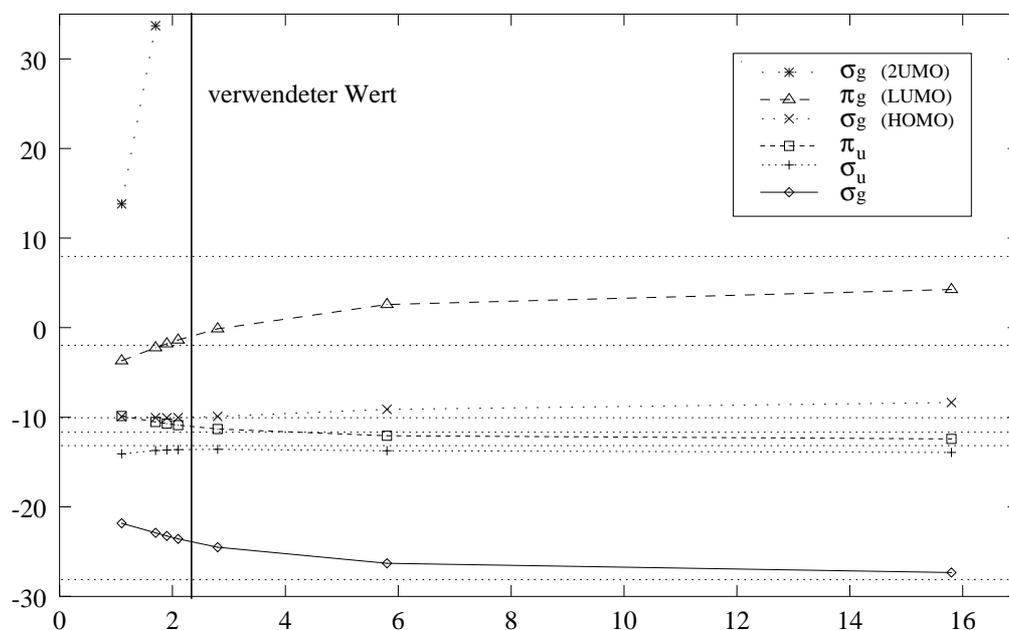


Abbildung 2.1: Einfluß der Kompression auf die Orbitalenergien am Beispiel von N_2 . Der in den Rechnungen verwendete Wert für r_0 liegt bei 2.2 a.u. . Gestrichelt sind SCF-DFT-Werte mit dem LDA XC-Funktional gezeigt. Energien in eV, Abstände in a.u. Diese Daten wurden von F. DELLA SALA zur Verfügung gestellt.

Auffällig ist der starke Effekt auf die unbesetzten Orbitale. Hier zeigt sich, daß der zur Beschreibung von Grundzustandseigenschaften optimierte Wert r_0 auch für Anregungsenergien eine gute Wahl darstellt. Durch die Kompression wird z.B. die dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang entsprechende Energiedifferenz verkleinert und stimmt damit in etwa mit der einer selbstkonsistenten DFT-Rechnung überein. Dies gilt nicht für das σ^* -Orbital, das selbst mit Kompression energetisch viel zu hoch liegt. Anregungen mit Beteiligung dieses Zustands liefern also sehr schlechte Ergebnisse.

In diesem Zusammenhang sind einige Bemerkungen zum Anwendungsbereich der γ -Approximation notwendig. Wie in der HARTREE-FOCK-Theorie gilt auch in der DFT das Theorem von KOOPMANN, wonach die Energie des höchstbesetzten Orbitals dem Ionisationspotential entspricht. Eine Berechnung energetisch höher liegender Übergänge ist damit nicht sinnvoll, da diese im Kontinuum enden, welches durch eine finite Basis nicht beschrieben werden kann. Dieses prinzipielle Problem wird durch die falsche Asymptotik gängiger XC-Funktionale noch verschärft [27]. Während das korrekte XC-Potential im Limes $r \rightarrow \infty$ wie $(-1/r)$ verschwinden sollte, gehen die meisten LDA/GGA-Funktionale⁴ exponentiell gegen Null und führen damit zu einer zu geringen Bindung der HOMO-Elektronen. Dies hat zur Folge, daß das Ionisationspotential unterschätzt wird und damit die oben genannten Kontinuumseffekte zu früh einsetzen. Aus dem Gesagten folgt, daß selbst in vollständigen DFT-Rechnungen nur solche Übergänge berücksichtigt werden sollten, die klar unter der Schwelle $-\epsilon_{HOMO}$ liegen. Aus diesem Grund ist die ungenügende Beschreibung des σ^* -Orbitals im DFTB kein wirkliches Problem, da Anregungen in diese hochliegenden Zustände außerhalb des definierten Anwendungsbereichs der Methode liegen.

Nun zu den Kopplungskorrekturen. Hier findet man wiederum, daß die Ergebnisse der γ -Approximation näher an den *ab initio*-Resultaten mit großer Basis liegen. Der Grund hierfür liegt zum einen sicher an der gewählten Monopolapproximation, zum anderen aber auch an der Bestimmung der Ein-Zentren-Integralbeiträge in Gl. (2.6). Diese könnten im Prinzip direkt aus den bekannten Basisfunktionen berechnet werden. In der γ -Approximation schlägt man in Analogie zum Grundzustand einen anderen Weg ein und ermittelt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung als zweite Ableitung der totalen Energie nach der Besetzungszahl. SPRINGER et al. zeigten [80], daß dieses Verfahren tatsächlich aber eine verminderte (screened) Wechselwirkung, statt der in (2.6) benötigten vollen ergibt. Daraus ergibt sich, daß die auf diese Weise erhaltenen HUBBARD-Parameter, und somit auch die Kopplungskorrekturen, kleiner sind als die direkt aus Gl. (2.6) ermittelten Werte.

Durch die leichte Überschätzung der ω_{KS} bzw. der Kopplungskorrekturen gegenüber den *ab initio*-Resultaten mit ausgedehnter Basis, ergibt sich für die Singulettts insgesamt eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment, da die TDDFRT-Resultate im allgemeinen kleiner als die experimentellen Werte sind. Die oben gemachten Beobachtungen erklären teilweise auch die schlechtere Beschreibung von Triplettzuständen. Der Fehler der γ -Approximation ist hier 0.64 eV im Vergleich zu 0.37 eV in der 6-311++G*-Basis und 0.49 eV in der STO-3G-Basis. Während die Einzelteilchen-Energiedifferenzen größenordnungsmäßig korrekt beschrieben sind, werden die Kopplungskorrekturen auch bei den Triplettts – und hier in stärkerem Maße – unterschätzt. Neben den oben genannten Gründen liegt dies vermutlich an der wohl zu rigiden *on-site*-Näherung des Magnetisierungsintegrals (2.7).

Ein weiteres Manko der γ -Approximation blidet die schlechte Beschreibung von $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen. Für diese besitzt die Übergangsdichte kein Monopolmoment, so daß die Kopplungsterme und somit auch die Singulett/Triplett-Aufspaltung identisch verschwinden.

⁴Eine Ausnahme bildet hier z.B. das Potential von VAN LEEUWEN und BAERENDS [79]

Beide Nachteile der Methode – schlechte Beschreibung der Triplett-Zustände und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge – lassen sich im Prinzip durch Aufgabe der Multipolentwicklung und direkte Integration der Matrixelemente aus den bekannten Basisfunktionen umgehen. Allerdings büßt man dabei neben der numerischen Effizienz vermutlich auch die gute Beschreibung der Singulett ein. Da Singulett-Triplett-Übergänge keine und $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungen im allgemeinen eine sehr geringe Oszillatorstärke besitzen, wäre der Einfluß auf die optischen Spektren außerdem gering.

Der Vollständigkeit halber wird die γ -Approximation im folgenden noch mit quantenchemischen semiempirischen Methoden verglichen, die einen ähnlichen Rechenzeitbedarf besitzen. Tabelle (2.3) enthält Ergebnisse für die AM1- [81], PM3- [82], MNDO/C-Verfahren [83, 84], wobei zur Berechnung der Anregungsenergie die sogenannte PERTCI (configuration interaction mit nachfolgender Störungstheorie) [85] verwendet wurde.

Molekül	Zustand	Exp.	γ -Approx.	INDO/S	AM1	PM3	MNDO/C
Ethylen	$^3B_{3u}$	4.40	1.07	-1.99	-1.44	-1.44	-1.18
	$^1B_{3u}$	7.65	0.16	-0.55	-1.25	-1.37	-1.01
Propen	$^1A'$	7.19	0.11	-0.57	-1.21	-1.20	-0.88
Butadien	3B_u	3.20	0.52	-1.67	-0.92	-0.84	-0.67
	1B_u	5.92	-0.37	-0.48	-0.73	-0.68	-0.54
	1A_g	5.80	0.64	0.84	-1.29	-1.15	-0.63
Cyclopropen	3A_g	4.95	0.67	-2.07	-1.70	-1.65	-1.14
	3B_2	4.16	0.67	-2.16	-1.50	-1.45	-0.53
	1B_2	6.45	-0.24	-1.56	-2.07	-1.87	-1.42
Benzol	$^1B_{2u}$	4.89	0.39	-0.23	-1.70	-1.66	-1.44
	$^1B_{1u}$	6.20	-0.55	-0.29	-1.54	-1.50	-1.39
Pyridin	$^3B_{1u}$	3.89	0.80	-1.70	-1.37	-1.35	-1.07
	$^3E_{1u}$	4.85	0.19	-1.13	-1.58	-1.54	-1.35
	$^3B_{2u}$	5.69	-0.41	-1.03	-1.30	-1.24	-1.07
	1B_1	4.51	-0.04	-0.08	-0.55	-0.78	-0.41
	1B_2	5.00	0.39	-0.31	-1.50	-1.54	-0.92
	1A_1	6.45	-0.64	-0.49	-1.61	-1.65	-1.15
	1B_2	7.23	-0.22	-0.47	-1.52	-1.39	-1.39
Formaldehyd	1A_1	7.23	-0.20	-0.61	-1.32	-1.48	-0.81
	3A_2	3.50	1.04	-0.83	-0.93	-1.10	-0.76
	1A_2	3.79	0.75	-0.65	-1.02	-1.30	-0.82
Keten	3A_1	5.82	1.44	-1.77	-0.15	-0.54	-0.72
	1A_2	3.84	0.56	-1.00	-1.83	-1.81	-1.88

Tabelle 2.3 – Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 2.3 – Fortsetzung							
Molekül	Zustand	Exp.	γ -Approx.	INDO/S	AM1	PM3	MNDO/C
Propynal	$^3A''$	2.99	1.05	-0.37	-0.08	-0.20	-0.11
	$^1A''$	3.56	0.48	-0.49	-0.40	-0.66	-0.39
Glyoxal	3A_u	2.38	0.04	-0.45	-0.38	-0.17	-0.18
	1A_u	2.73	-0.31	-0.36	-0.45	-0.48	-0.26
Abs. Fehler Sing. (16 Vergl.)			0.38	0.56	1.25	1.28	0.96
Abs. Fehler Trip. (11 Vergl.)			0.72	1.38	1.03	1.05	0.80

Tabelle 2.3: Fehler verschiedener Methoden gegenüber dem Experiment in eV. Referenzen der exp. Werte siehe Tab. (2.2). Die Resultate für die AM1-, PM3- und MNDO/C-Verfahren wurden Ref. [84, 86] entnommen. Die INDO/S-Rechnungen wurden mit dem *Gaussian98*-Programmpaket durchgeführt.

Die Resultate zeigen, daß AM1, PM3 und MNDO/C kaum geeignet sind, um angeregte Zustände mit verlässlicher Genauigkeit vorherzusagen, was hauptsächlich an der ausschließlichen Parametrisierung für den Grundzustand liegt. Die INDO/S-Methode schneidet hier für die Singulets wesentlich besser ab, zeigt allerdings in einigen Fällen sehr große Fehler bis zu 2.0 eV.

Die in diesem Abschnitt gewonnenen Ergebnisse lassen sich zum Abschluß am besten mit Hilfe eines Korrelationsdiagramms zusammenfassen (Abb. (2.2)), das auf der x-Achse die experimentellen Werte enthält und auf der y-Achse die Resultate der γ -Approximation, TDDFRT- und INDO/S-Methode.

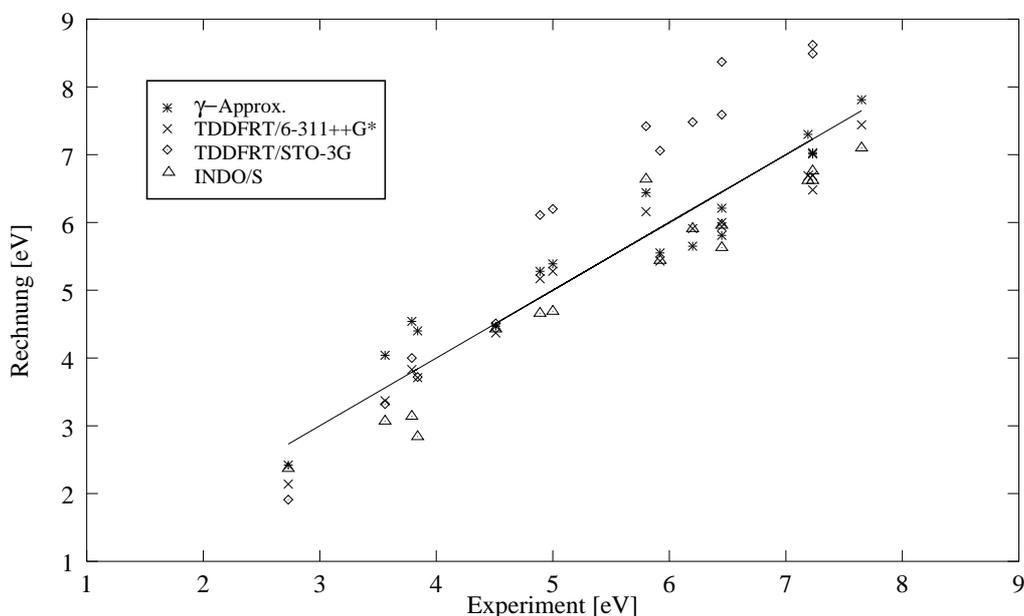


Abbildung 2.2: Korrelationsdiagramm der experimentellen Singulett-Anregungsenergien (x-Achse) mit den berechneten Resultaten verschiedener Methoden (y-Achse). Alle Energien in eV.

2.3 Anwendung auf C_{60}

Das Buckminsterfulleren C_{60} war in der Vergangenheit Gegenstand vieler experimenteller [87–94] wie theoretischer [95–97] Arbeiten. Daher eignet es sich besonders als Testsystem vor allem für die bisher nicht untersuchten Oszillatorstärken. Vor kurzem veröffentlichten BAUERNSCHMITT et al. eine kombinierte theoretisch/experimentelle Untersuchung einer Serie von Fullerenen von C_{60} bis C_{80} [46]. Sie zeichnen das Absorptionsspektrum in n-Hexan-Lösung bei Raumtemperatur auf (Abb. (2.3)).

Die Abbildung enthält als Stabspektrum außerdem ihre TDDFRT-Resultate, die mit dem B-P86 XC-Funktional gewonnen wurden. Dabei verwendeten die Autoren eine 6-31G-Basis mit einer zusätzlichen diffusen s-Funktion und korrigierten die theoretischen Resultate durch eine Blauverschiebung von 0.35 eV. Dabei ist anzumerken, daß sich die theoretischen Werte zwar auf die Gasphase beziehen, man aber erwartet, daß Lösungsmittel-Effekte hier eine kleinere Rolle spielen [89].

Für den Vergleich mit den Ergebnissen von BAUERNSCHMITT wurde C_{60} zunächst mit der SCC-DFTB-Methode optimiert, was für die zwei Bindungslängen im Molekül 1.46 Å bzw. 1.41 Å in guter Übereinstimmung mit dem Experiment (1.46 Å / 1.40 Å) [98] ergab. Um die Verbesserung durch die γ -Approximation zu zeigen, wurde dann das Absorptionsspektrum in der IP-Näherung (die Anregungsenergien entsprechen hier den ω_{KS}) berechnet. Wie Abb. (2.3 a) zeigt, liefert dieser Ansatz nicht einmal qualitativ korrekte Ergebnisse. Das erhaltene Spektrum zeigt wenig Ähnlichkeit mit dem experimentellen. Es ist bekannt, daß die IP-Approximation zusammenbricht, wenn die Kopplung zwischen verschiedenen Ein-Teilchen-Übergängen groß wird und zu kollektiven Effekten führt. Dies ist der Fall in C_{60} , wo die hohe Symmetrie des Clusters zu einer hohen Entartung Anlaß gibt. Daher sind die Resultate der γ -Approximation in weit besserer Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Übergangswahrscheinlichkeit der tief liegenden Anregungen ist stark vermindert, so daß viel Oszillatorstärke in den Plasmon-ähnlichen Bereich von 5-7 eV verschoben wird. Die wesentlichen Charakteristika des Spektrums werden korrekt wiedergegeben, während die Peakpositionen wie in der Arbeit BAUERNSCHMITTS systematisch um 0.35 eV unterschätzt werden.

2.4 Implementation und Rechenzeitbedarf

Die Implementation der γ -Approximation bereitet keine besonderen Probleme. Mit Hilfe der Orbitalenergien einer vorhergehenden SCC-DFTB-Rechnung werden die Energiedifferenzen ω_{ij} berechnet und nach der Größe sortiert. Danach werden aus den Koeffizienten und der Überlappmatrix die Übergangsladungen q_{ij} gebildet (Gl. (2.4)), die Antwortmatrix aufgebaut (Gl. (2.9)) und diagonalisiert. Dieser letzte Schritt bestimmt bei großen Systemen die Rechenzeit und skaliert wie N^3 , wobei N das Produkt aus der Zahl besetzter und unbesetzter Orbitale ist. Abbildung (2.4) zeigt als Beispiel den Rechenzeitverbrauch für verschiedene Polyacene ($C_{4n+2}H_{2n+4}$) von Mono- bis zum Heptamer.

Die tatsächlich handhabbare Systemgröße wird allerdings mehr durch den Speicherbedarf als die Rechenzeit beschränkt. Da die Antwortmatrix leicht eine Größe von mehreren Gigabyte überschreiten kann, verringert man häufig den aktiven Raum. Ähnlich wie in der CAS- (complete active space)-Methode bezieht man in die Rechnung nur bestimmte wichtige Orbitale ein und kann die Konvergenz dann durch sukzessive Vergrößerung des aktiven Raums testen. Eine weitere bisher nicht implementierte Möglichkeit, den Speicherbedarf zu verringern, besteht in der Verwendung von sogenannten direkten Algorithmen, bei denen die Matrixelemente immer wieder neu berechnet werden, sobald sie benötigt werden.

Abschließend zeigt Abb. (2.5) den Rechenzeitbedarf der verschiedenen besprochenen Methoden für den kompletten Testsatz aus Abschnitt (2.2). Für die TDDFRT Rechnungen und die γ -Approximation wurde jeweils die volle Antwortmatrix diagonalisiert, während sich die INDO/S Resultate auf ein aktiven Raum von 20 Orbitalen beziehen.

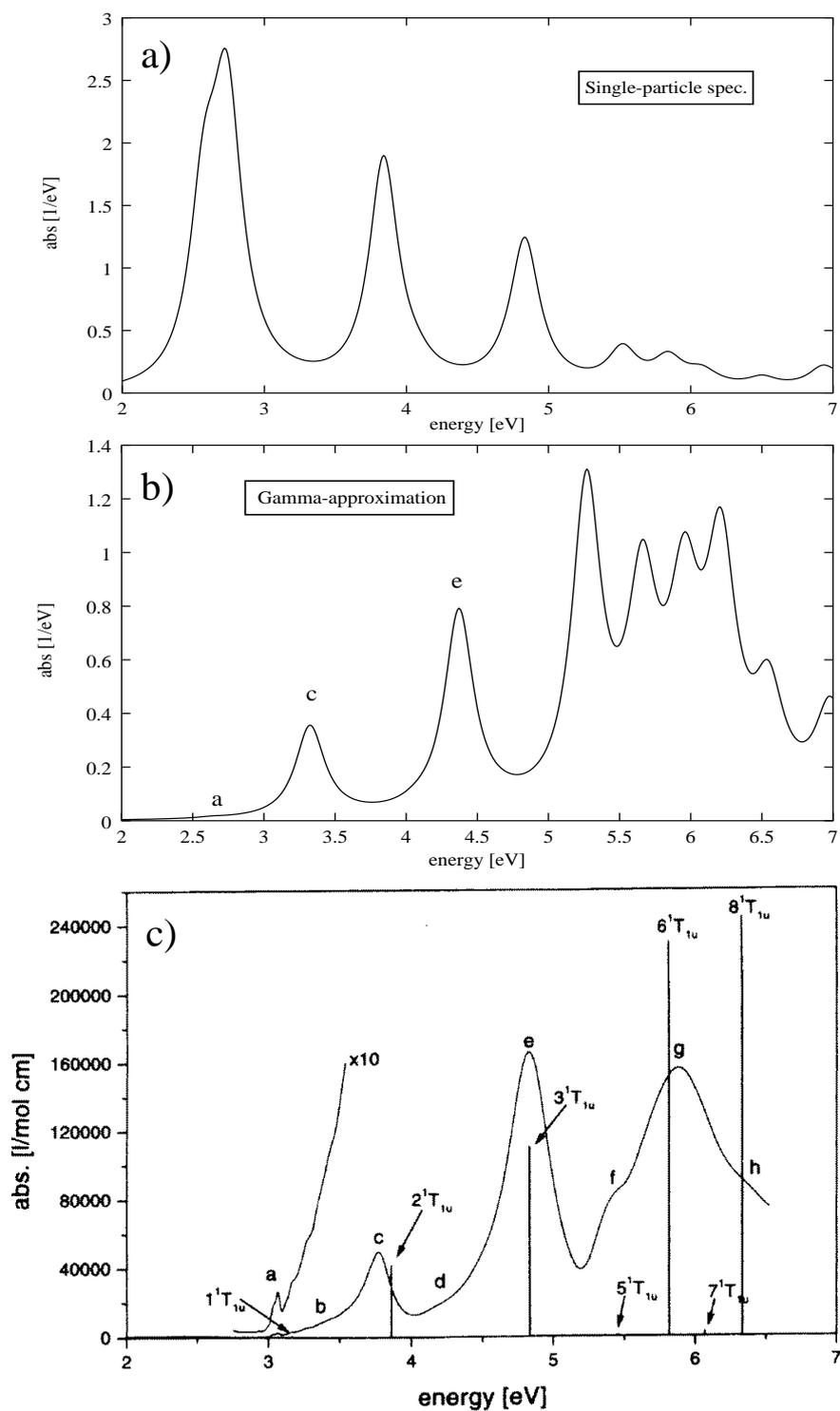


Abbildung 2.3: a) Berechnetes Absorptionsspektrum von C_{60} in der IP-Approximation. Es wurde eine Lorentz-Verbreiterung von 0.35 eV benutzt. b) Berechnetes Absorptionsspektrum in der γ -Approximation. c) Experimentelles Absorptionsspektrum in Lösung aus Ref. [46]. Das Stabspektrum entspricht TDDFRT-Resultaten aus Ref. [46], die um 0.35 eV blauverschoben wurden.

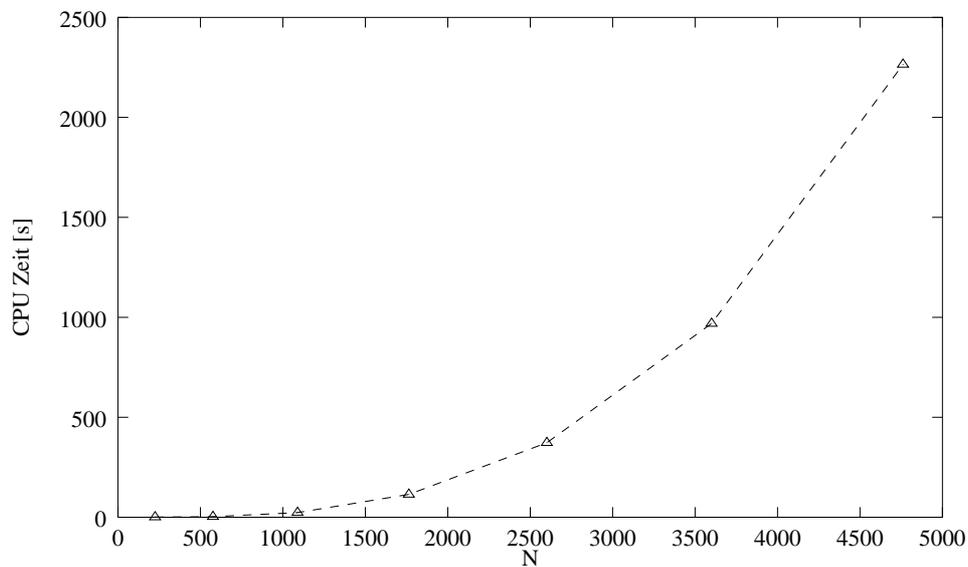


Abbildung 2.4: CPU Zeit in s für verschiedene Polyacene als Funktion der Dimension N der Antwortmatrix. Diese Daten wurden von F. DELLA SALA zur Verfügung gestellt.

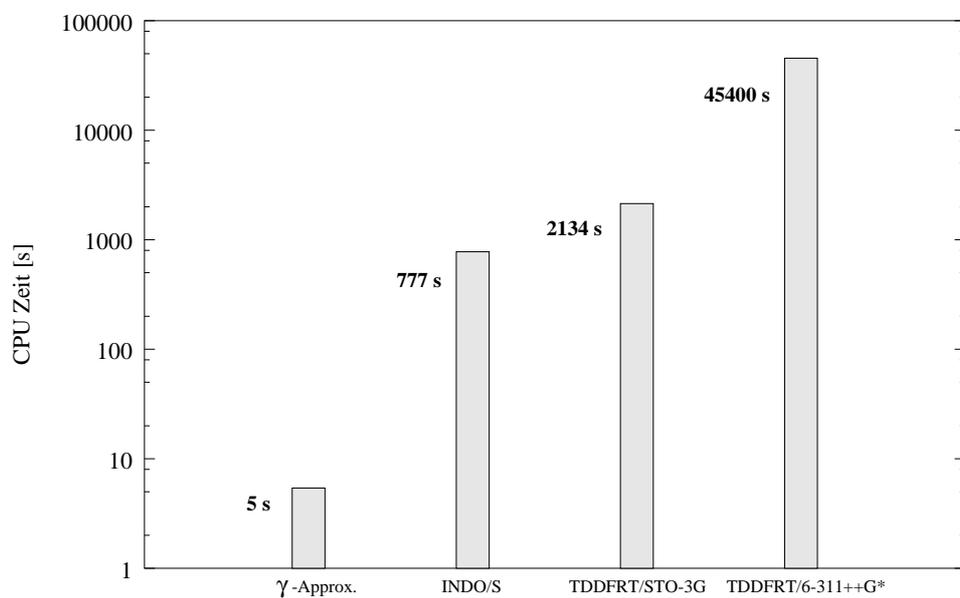


Abbildung 2.5: Summe der CPU Zeiten in s verschiedener Methoden für den kompletten Test-satz aus Abschnitt (2.2) in logarithmischer Darstellung. Die Rechnungen wurden auf einem einzelnen Knoten eines HP Exemplar V-Class Systems durchgeführt.

Materie in starken Feldern

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Wechselwirkung von Materie, seien es Festkörper, Cluster oder Moleküle, mit intensiven Feldern. Diese werden experimentell durch eine Konzentration der Laserenergie in ultrakurzen Pulsen erreicht, die Spitzenintensitäten bis 10^{20} W/cm² liefern [99]. Neben der hohen Intensität gibt die starke zeitliche Lokalisierung der Pulse Anlaß zu einer Reihe von interessanten physikalischen Effekten, wie z.B. der Anregung kohärenter Schwingungen, auf die in Abschnitt (3.6) näher eingegangen wird.

Um die molekulare Dynamik im angeregten Zustand zu untersuchen, werden verschiedene theoretische Ansätze verfolgt. Zum einen kann man zunächst für verschiedene Geometrien die Energie des angeregten Zustands mit genauen Elektronenstrukturmethoden bestimmen und daraus durch eine geeignete Parametrisierung eine kontinuierliche Potentialenergiefläche generieren. Auf dieser wird dann die eigentliche Molekulardynamik (MD) ausgeführt. Dabei kann man die Kernbewegung quantenmechanisch behandeln [100, 101] oder klassisch, um größere Systeme zu betrachten. Selbst bei einer klassischen Beschreibung ist dieser Ansatz allerdings auf Strukturen mit wenigen Freiheitsgraden beschränkt, da die Zahl der Energieauswertungen zur Ermittlung der Potentialenergiefläche exponentiell mit der Dimension des Problems zunimmt.

Einen Ausweg bieten hier Elektronenstrukturmethoden, die numerisch so effizient sind, daß die Energieberechnung während der MD, quasi *on-the-fly*, durchgeführt werden kann. Als Beispiel sei hier die Arbeit von FRANK genannt [102], in der ein modifiziertes DFT-Energiefunktional verwendet wird, um tiefliegende angeregte Singulett-Zustände zu finden. Ein anderer Ansatz in dieser Richtung basiert auf der Annahme, daß die durch den Laserpuls angeregten Elektronen sehr schnell ins thermische Gleichgewicht kommen. In diesem Fall kann man die Besetzung der virtuellen Ein-Teilchen-Zustände durch eine Fermiverteilung beschreiben, in welcher die Temperatur mit der Pulsenergie korrespondiert [103, 104].

All diesen Verfahren ist gemein, daß sie zwar die Dynamik im angeregten Zustand beschreiben, nicht jedoch wie das System in diesen gelangt ist. Für das Verständnis vieler Prozesse, die durch kurze Pulse induziert werden, ist aber gerade der zeitliche Verlauf der elektronischen Anregung von entscheidender Bedeutung. So hängt zum

Beispiel die Fragmentationscharakteristik von Metallclustern, bei gleicher Pulsenergie, sehr stark von der Dauer der einfallenden Pulse ab [105].

Um diese Effekte korrekt zu beschreiben, muss man eine zeitabhängige Lösung des elektronischen Problems mit expliziter Einkopplung des Strahlungsfeldes anstreben. Dabei sind perturbative Ansätze aufgrund der starken äußeren Felder zum Scheitern verurteilt und durch eine exakte Lösung des Vielteilchen-Problems zu ersetzen, wie sie z.B. die numerische Integration der zeitabhängigen KOHN-SHAM-Gleichungen (1.31) bietet. Da sich die Elektronendynamik auf sehr kleinen Zeitskalen abspielt, ist eine *ab initio*-Beschreibung nur für kleine Systeme [31, 106, 107] oder kurze Simulationszeiten [29, 30] möglich. Ist man dagegen an laserinduzierter molekularer Dynamik in komplexen Systemen interessiert, muß man zu geeigneten Näherungsmethoden greifen. Eine solche wird in Abschnitt (3.1) und (3.2) aus einem quanten-klassischen Wirkungsprinzip hergeleitet. Die so entstehende nichtadiabatische Quantenmolekulardynamik fußt wiederum auf der DFTB-Methode, und wird im folgenden daher mit TD-DFTB (*time dependent DFTB*) bezeichnet. Nach einer Beschreibung der gekoppelten Bewegungsgleichungen für Kerne und Elektronen in Abs. (3.2) wird in Abs. (3.3) die Kopplung des quantenmechanischen Systems an das Laserfeld diskutiert. Der zur Lösung der zeitabhängigen KOHN-SHAM-Gleichungen entwickelte Algorithmus ist Gegenstand von Abs. (3.4), wonach in den Abs. (3.5) und (3.6) erste Anwendungen der Methode besprochen werden. Im einzelnen sind dies RABI-Oszillationen in einem Zwei-Zustands-Spielmodell und die laserinduzierte selektive Schwingungsanregung in C_{60} .

3.1 Ein quanten-klassischer Lagrangeansatz

Um zu einer Molekulardynamik im angeregten Zustand zu kommen, ist neben der Näherung von Gl. (1.31) noch eine Bestimmung der Kräfte auf die Kerne erforderlich. Hierzu geht man von folgendem quanten-klassischen Lagrangeansatz aus:

$$\mathcal{L} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2 - E_{\text{DC}} - \sum_i n_i \langle \Psi_i(t) | H(t) - i \overleftrightarrow{d/dt} | \Psi_i(t) \rangle, \quad (3.1)$$

wobei H für den DFT Hamiltonian steht, $\overleftrightarrow{d/dt}$ für $\frac{1}{2} (\overrightarrow{d/dt} - \overleftarrow{d/dt})$ und E_{DC}

$$E_{\text{DC}} = -\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}[\rho] \rho(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} + E_{nn} \quad (3.2)$$

die *double counting*-Terme beinhaltet. Gl. (3.1) enthält die klassische kinetische Energie der Kerne minus dem Potential, in dem sie sich bewegen, und ist daher im Einklang mit der üblichen Formulierung $L = T - V$. Das quantenmechanisch bestimmte Potential V entspricht dabei dem Energiefunktional der TDDFT¹, welches durch die Ersetzung der stationären durch die zeitabhängige Dichte in Gl. (1.9) entsteht.

¹Strenggenommen garantiert das RUNGE-GROSS-Theorem [25] nur die Existenz eines Wirkungsfunktionals. Innerhalb der adiabatischen Näherung (1.33) kann daraus aber ein Ausdruck für die Energie, der (1.9) entspricht, abgeleitet werden.

Der letzte Term in Gl. (3.1) ist als eine Art Zwangsbedingung anzusehen. Interessanterweise kann man nämlich die Bewegungsgleichung des Grundzustandes aus einem zu (3.1) ähnlichen Ansatz herleiten. Dazu führt man die übliche Ersetzung $i d/dt |\Psi_i\rangle \rightarrow \epsilon_i |\Psi_i\rangle$ für den Übergang von der zeitabhängigen zur stationären Schrödingergleichung durch. Da die ϵ_i gewöhnlich als Lagrangemultiplikatoren bei der Minimierung des Energiefunktional (1.5) eingeführt werden, wird die Deutung als Zwangsbedingung verständlich.

In Analogie zum Vorgehen bei der Ableitung der DFTB-Methode für den Grundzustand, wird der Lagrangian (3.1) nun um eine Referenzdichte ρ_0 entwickelt. Bis zur zweiten Ordnung in den Dichtefluktuationen $\delta\rho = \rho - \rho_0$ erhält man (vgl. Abschnitt (1.2)):

$$\mathcal{L} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2 - \sum_i n_i \langle \Psi_i(t) | H_0 - i \overset{\leftrightarrow}{d/dt} | \Psi_i(t) \rangle \quad (3.3)$$

$$+ \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0 \rho'_0}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - E_{xc}[\rho_0] + \int v_{xc}[\rho_0] \rho_0 - E_{nn} \quad (3.4)$$

$$- \frac{1}{2} \iint \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \left. \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho\delta\rho'} \right|_{\rho_0} \right) \delta\rho\delta\rho', \quad (3.5)$$

mit den Abkürzungen $\rho'_0 = \rho_0(\mathbf{r}', t)$, $\delta\rho' = \delta\rho(\mathbf{r}', t)$ und $\int' = \int d\mathbf{r}'$.

Eine Vernachlässigung der Terme zweiter Ordnung führt nun zur TD-DFTB-Methode, die im Mittelpunkt dieses Kapitels steht und in den Abschnitten (3.2) bis (3.6.3) eingehend untersucht wird. Die mit einem erheblichen numerischen Mehraufwand verbundene selbstkonsistente Erweiterung wird dann in Abschnitt (3.7) diskutiert.

3.2 Die TD-DFTB-Methode

Nach dem Fallenlassen der Terme in (3.5) können die nur von der Referenzdichte ρ_0 abhängenden Beiträge aus Gl. (3.4) wiederum in einem repulsiven Potential E_{rep} zusammengefaßt werden, das direkt von Grundzustands-DFTB-Rechnungen übernommen werden kann.

Der resultierende Lagrangeansatz

$$\mathcal{L}(|\Psi_i\rangle, \mathbf{R}_{\alpha}) = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2 - E_{rep} - \sum_i n_i \langle \Psi_i | H_0 - i \overset{\leftrightarrow}{d/dt} | \Psi_i \rangle \quad (3.6)$$

wurde in leicht abgewandelter Form² zuerst von R.E. ALLEN [108] aufgestellt, und von GRAVES et al. [109] im Kontext eines empirischen orthogonalen TB-Modells umgesetzt.

²Der Ansatz von ALLEN führt für eine nicht-orthogonale Basis zu imaginären Kräften.

Ausgehend von Gl. (3.6) ergeben sich aus dem Prinzip der kleinsten Wirkung sofort gekoppelte Bewegungsgleichungen für die Elektronen und Kerne. Variation nach den Zuständen $|\Psi_i\rangle$ liefert die schon bekannten zeitabhängigen KS-Gleichungen:

$$i\frac{d}{dt}|\Psi_i\rangle = H|\Psi_i\rangle. \quad (3.7)$$

Dabei ist anzumerken, daß Gl. (3.7) im Unterschied zu Gl. (1.31) eine totale Zeitableitung enthält. Damit wird berücksichtigt, daß der Zustand $|\Psi_i\rangle$ explizit und über die Kernkoordinaten auch implizit von der Zeit abhängt. Vernachlässigt man die letztere Abhängigkeit, ist die Norm der Wellenfunktion nicht erhalten.

Durch die Entwicklung des Zustands nach Basisfunktionen:

$$|\Psi_i(t)\rangle = \sum_{\mu} b_{\mu}^i(t) |\phi_{\mu}\rangle, \quad (3.8)$$

kann Gl. (3.7) nun in eine Bestimmungsgleichung für die zeitabhängigen Koeffizienten umgewandelt werden:

$$\dot{b}_{\nu i}(t) = - \sum_{\mu\gamma} (S^{-1})_{\nu\gamma} \left[iH_{\gamma\mu} + \langle \phi_{\gamma} | \frac{d}{dt} \phi_{\mu} \rangle \right] b_{\mu i}. \quad (3.9)$$

Variiert man nun die Lagrangefunktion nach den Kernkoordinaten, erhält man die Kräfte:

$$M_{\alpha} \ddot{\mathbf{R}}_{\alpha} = - \sum_i n_i \langle \Psi_i | \frac{dH}{d\mathbf{R}_{\alpha}} | \Psi_i \rangle - \frac{dE_{rep}}{d\mathbf{R}_{\alpha}}. \quad (3.10)$$

Dabei treten keine Ableitungen der Wellenfunktion nach den \mathbf{R}_{α} auf, da im Lagrangeformalismus generalisierte Koordinaten als unabhängig voneinander anzusehen sind. Obschon die Wellenfunktion von den Kernorten abhängt, ist diese Abhängigkeit allerdings erst *nach* Lösung der Bewegungsgleichungen zu ermitteln. Gl. (3.10) erinnert an das EHRENFEST-Theorem, wonach klassische Gleichungen für Erwartungswerte von quantenmechanische Operatoren gelten. Folgerichtig enthält (3.10) den Erwartungswert der Ableitung des Hamiltonoperators und nicht die Ableitung des Erwartungswertes des Hamiltonoperators. Diese Unterscheidung ist im Grundzustandsfall aufgrund des HELLMANN-FEYNMAN-Theorems nicht von Belang, wird aber im zeitabhängigen Fall wesentlich. Gleichung (3.10) wird nun auf die Koeffizienten $b_{\mu}^i(t)$ umgeschrieben:

$$\begin{aligned} M_{\alpha} \ddot{\mathbf{R}}_{\alpha} &= - \sum_i n_i \sum_{\mu\nu} b_{\mu}^{i*} b_{\nu}^i \langle \phi_{\mu} | \frac{dH}{d\mathbf{R}_{\alpha}} | \phi_{\nu} \rangle - \frac{dE_{rep}}{d\mathbf{R}_{\alpha}} \\ &= - \sum_i n_i \sum_{\mu\nu} b_{\mu}^{i*} b_{\nu}^i \left\{ \frac{dH_{\mu\nu}}{d\mathbf{R}_{\alpha}} - \langle \frac{d\phi_{\mu}}{d\mathbf{R}_{\alpha}} | H | \phi_{\nu} \rangle - \langle \phi_{\mu} | H | \frac{d\phi_{\nu}}{d\mathbf{R}_{\alpha}} \rangle \right\} \\ &\quad - \frac{dE_{rep}}{d\mathbf{R}_{\alpha}}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Um Gleichung (3.11) so umzuformen, daß sie nur noch bekannte Matrixelemente enthält, benutzt man die folgende Darstellung der Identität:

$$\sum_{\gamma\delta} |\phi_\gamma\rangle S_{\gamma\delta}^{-1} \langle\phi_\delta| = \mathbb{1}. \quad (3.12)$$

Hierbei ist anzumerken, daß die limitierte Basis im DFTB nur einen Unterraum \mathcal{B} des vollständigen HILBERT-Raums aufspannt. Damit gilt die Darstellung (3.12) auch nur in diesem Raum, was allerdings keine Probleme bereitet, da von links und rechts nur Vektoren aus \mathcal{B} auf den Operator (3.12) wirken. Damit stellt diese Darstellung innerhalb der bisher gemachten Annahmen keine Näherung dar und es ergibt sich:

$$M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = - \sum_{i\mu\nu\gamma\delta} n_i b_\mu^{i*} b_\nu^i \left\{ \frac{dH_{\mu\nu}}{d\mathbf{R}_\alpha} - \langle \frac{d\phi_\mu}{d\mathbf{R}_\alpha} | \phi_\gamma \rangle S_{\gamma\delta}^{-1} H_{\delta\nu} - H_{\mu\gamma} S_{\gamma\delta}^{-1} \langle \phi_\delta | \frac{d\phi_\nu}{d\mathbf{R}_\alpha} \rangle \right\} - \frac{dE_{rep}}{d\mathbf{R}_\alpha}. \quad (3.13)$$

Schließlich lassen sich die Matrixelemente der Form $\langle \phi_\mu | \frac{d\phi_\nu}{d\mathbf{R}_\alpha} \rangle$ noch auf Ableitungen der Überlappmatrix zurückführen:

$$\frac{dS_{\mu\nu}}{d\mathbf{R}_\alpha} = \begin{cases} \langle \frac{d\phi_\mu}{d\mathbf{R}_\alpha} | \phi_\nu \rangle & : \mu \in \alpha \\ \langle \phi_\mu | \frac{d\phi_\nu}{d\mathbf{R}_\alpha} \rangle & : \nu \in \alpha \\ 0 & : \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.14)$$

Zu (3.9) und (3.13) identische Bewegungsgleichungen wurden auf anderem Wege von SAALMANN et al. [110] für den Spezialfall eines nicht explizit zeitabhängigen Hamiltonians hergeleitet. Die oben gezeigte Darstellung enthält diese Einschränkung nicht, was die Beschreibung von Laser-Materie-Wechselwirkung erst möglich macht und damit eine wesentliche Erweiterung des Anwendungsbereiches beinhaltet.

Zum Ende dieses Abschnitts sei noch auf eine physikalisch transparentere Form der Kraftgleichung hingewiesen. Wie im Anhang B gezeigt wird, läßt sich (3.13) durch Bezugnahme auf die Eigenzustände $|\psi_i\rangle$ in guter Näherung folgendermaßen darstellen:

$$M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = - \sum_j \sum_{\mu\nu} \tilde{n}_j(t) c_\mu^{j*} \left[\frac{dH_{\mu\nu}}{d\mathbf{R}_\alpha} - \epsilon_j \frac{dS_{\mu\nu}}{d\mathbf{R}_\alpha} \right] c_\nu^j - \frac{dE_{rep}}{d\mathbf{R}_\alpha} \\ \text{mit} \quad \tilde{n}_j(t) = \sum_i n_i |\langle \psi_j | \Psi_i(t) \rangle|^2, \quad (3.15)$$

wobei die c_ν^j wiederum die Koeffizienten der Eigenzustände in der LCAO-Entwicklung sind. Vergleicht man Gl. (3.15) mit Gl. (1.18), stellt man fest, daß sich die nichtadiabatische Kraftgleichung von der adiabatischen nur durch die Besetzungszahl der verschiedenen KS-Orbitale unterscheidet. Während diese im Grundzustand fix ist und gemäß dem Aufbauprinzip bestimmt wird ($n = 0 \wedge 2$), ist sie hier zeitabhängig und im allgemeinen gebrochenzahlig.

In einer adiabatischen Beschreibungsweise nimmt man an, daß die Elektronen bei jeder Kernortänderung instantan in den Grundzustand zurückrelaxieren können, so daß die Bewegung auf einer einzigen BORN-OPPENHEIMER- (BO)-Fläche verläuft. Diese Näherung bricht zusammen, wenn sich zwei BO-Flächen nahe kommen wie z.B. im Fall von konischen Durchschneidungen oder *avoided crossings*, oder aber wenn sie durch ein Strahlungsfeld gekoppelt sind. In beiden Fällen besteht eine nicht verschwindende Wahrscheinlichkeit für Übergänge, die eben genau durch die Vorschrift (3.15) zur Berechnung der Besetzungszahl $\tilde{n}_j(t)$ erfaßt wird. In diesem Sinne handelt es sich also bei der hier vorgestellten Methode um eine nichtadiabatische Molekulardynamik.

3.3 Ankopplung des Strahlungsfeldes

Um Laser-Materie-Wechselwirkungen beschreiben zu können, muß der DFT-Hamiltonian (1.31) durch Terme ergänzt werden, die das zeitabhängige Strahlungsfeld an das quantenmechanische System an koppeln. Üblicherweise erreicht man dies durch die minimale Substitution, bei der der Impuls \mathbf{p} durch den verallgemeinerten Impuls $\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}$ ersetzt wird, wobei \mathbf{A} das Vektorpotential des äußeren Feldes ist³. Da im Gegensatz zu empirischen TB-Verfahren die Basisfunktionen innerhalb der DFTB-Methode bekannt sind, könnte man im Prinzip Matrixelemente des Hamiltonoperators $H(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A})$ durch numerische Integration ermitteln und zur Propagation der Wellenfunktion einsetzen. Auf dieses rechenzeitintensive Vorgehen wird hier verzichtet und stattdessen eine von GRAF und VOGEL [111] vorgeschlagene Näherung der zeitabhängigen Matrixelemente verwandt. Ihre Darstellung beginnt mit der Identität:

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)) = \exp\left[\frac{ie}{\hbar c} \int^{\mathbf{r}} \mathbf{A}(\mathbf{s}, t) d\mathbf{s}\right] \quad (3.16)$$

$$\times H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \exp\left[-\frac{ie}{\hbar c} \int^{\mathbf{r}} \mathbf{A}(\mathbf{s}, t) d\mathbf{s}\right],$$

die PEIERLS [112] zugeschrieben wird. Gleichung (3.16) kann z.B. unter Verwendung des BAKER-HAUSDORFF-Lemmas⁴ hergeleitet werden unter der Annahme, daß das Linienintegral über das Vektorpotential im unbestimmten Sinne:

$$\nabla \int^{\mathbf{r}} \mathbf{A}(\mathbf{s}, t) d\mathbf{s} = \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (3.17)$$

definiert ist. Obwohl die Identität (3.16) ein Verschwinden des Magnetfeldes impliziert:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = \nabla \times \left(\nabla \int^{\mathbf{r}} \mathbf{A}(\mathbf{s}, t) d\mathbf{s}\right) = 0, \quad (3.18)$$

³Eine alternative Methode der Einkopplung des Feldes besteht in der *electric dipole approximation*, in der der Wechselwirkungshamiltonian durch $V_{int} = -\mu\mathbf{E}$ gegeben ist. Nachteil dieses Verfahrens ist die Vernachlässigung des A^2 -Terms, der gewöhnlich klein ist, bei hohen Intensitäten aber wichtig werden kann.

⁴ $\exp(i\hat{B}\lambda)\hat{A}\exp(-i\hat{B}\lambda) = \hat{A} + i\lambda[\hat{B}, \hat{A}] + \dots + i^n\lambda^n/n![\hat{B}, [\hat{B}, [\hat{B}, \dots[\hat{B}, \hat{A}]]]] \dots$

stellt dies für die hier gezeigten Anwendungen kein wirkliches Problem dar, da die relativistisch unterdrückten magnetischen Wechselwirkungen sehr viel kleiner als die elektrischen sind. Außerdem kann bei der Bildung der Matrixelemente Gl. (3.16) selbst für nichtverschwindende Magnetfelder als gute Näherung angesehen werden, wie im folgenden gezeigt wird.

Bei der Berechnung der zeitabhängigen Matrixelemente

$$H_{\mu\nu}(t) = \int \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) H(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}) \phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) d\mathbf{r} \quad (3.19)$$

kann aufgrund der Lokalisierung der Basisfunktionen die Integration auf einen Raum, der in etwa der Molekülgröße entspricht, eingeschränkt werden. Da die Wellenlängen der hier untersuchten Felder wesentlich größer als die molekularen Dimensionen sind ($\lambda \approx 10^3 \text{ \AA}$), kann man das Vektorpotential in guter Näherung als konstant innerhalb des Integrationsgebiets annehmen

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \approx \mathbf{A}(t). \quad (3.20)$$

Dies bedeutet allerdings nicht, daß das Magnetfeld insgesamt verschwindet (s.o.). Mit (3.20) kann man das Linienintegral in (3.16) wie folgt nähern:

$$\int^{\mathbf{r}} \mathbf{A}(\mathbf{s}, t) d\mathbf{s} \approx \mathbf{A}(t)\mathbf{r}, \quad (3.21)$$

so daß Bedingung (3.17) erfüllt ist und sich die zeitabhängigen Matrixelemente mit Hilfe von (3.16) folgendermaßen darstellen lassen:

$$H_{\mu\nu}(t) = \int \phi_{\mu} \exp\left[\frac{ie}{\hbar c}\mathbf{A}(t)\mathbf{r}\right] H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \exp\left[-\frac{ie}{\hbar c}\mathbf{A}(t)\mathbf{r}\right] \phi_{\nu} d\mathbf{r}. \quad (3.22)$$

Nutzt man nun wiederum aus, daß die Basisfunktionen stark auf den Kernen lokalisiert sind, vereinfacht sich (3.22) zu:

$$H_{\mu\nu}(t) = \exp\left[\frac{ie}{\hbar c}(\mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu})\mathbf{A}(t)\right] H_{\mu\nu}^0, \quad (3.23)$$

wobei mit $H_{\mu\nu}^0$ die ungestörten Matrixelemente bezeichnet wurden.

Damit ist das Ziel eines vereinfachten Berechnungsschemas für die zeitabhängigen Matrixelemente erreicht. Sie können durch einfache Multiplikation der bekannten Matrixelemente mit einem einfachen, das zeitabhängige Vektorpotential enthaltenden Term ermittelt werden. Der Ausdruck (3.23) ist überdies konsistent mit der Zwei-Zentren-Näherung, die schon für die ungestörten Matrixelemente verwendet wurde (vgl. Abschnitt 1.2.1), enthält keine freien Parameter und ist explizit eichinvariant [111]. Anzumerken ist allerdings, daß die Qualität der Näherung, insbesondere im Schritt von Gl. (3.22) zu Gl. (3.23), nicht offensichtlich ist. Die Ergebnisse der folgenden Abschnitte zeigen jedoch, daß die wesentlichen Effekte des eingekoppelten Strahlungsfeldes durch das von GRAF und VOGEL vorgeschlagene Schema berücksichtigt werden.

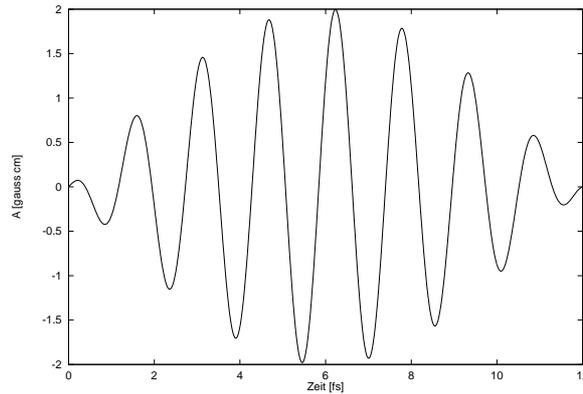


Abbildung 3.1: Laserpuls mit Trägerfrequenz $2.75 \text{ eV}/\hbar$ und einer Länge von 12 fs. Nur wenige optische Zyklen werden durchlaufen

Nun zur eigentlichen Form des Vektorpotentials. Zur Beschreibung von Pump-Probe-Experimenten ist es erforderlich, den oszillatorischen Teil von \mathbf{A} durch eine Einhüllende $f(t)$ zu modulieren:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 f(t) \cos(\omega t). \quad (3.24)$$

Diese sollte den Puls am Anfang und Ende sanft gegen Null bringen, um hohe Frequenzkomponenten im Spektrum des Pulses zu vermeiden, die die numerische Integration der elektronischen Bewegungsgleichung erschweren. Zusätzlich sollte das Quadrat des Vektorpotentials einem Gaußprofil ähneln, wie es auch die Intensität im Experiment zeigt. Die Wahl:

$$f(t) = \sin\left(\frac{\pi t}{t_0}\right), \quad (3.25)$$

mit t_0 der totalen Pulslänge, erfüllt diese Forderungen und wurde bereits von GRAVES und ALLEN [108] mit Erfolg verwandt. (Abb. 3.1 zeigt als Beispiel einen solchen Puls mit einer Trägerfrequenz von $2.75 \text{ eV}/\hbar$ und einer Dauer von 12 fs.)

In diesem Zusammenhang sei noch kurz auf das Gebiet des *Pulse Tailoring* verwiesen. Inzwischen ist es möglich, neben den sich natürlich ergebenden Gaußschen Profilen, beliebige Pulsformen experimentell zu verwirklichen. Mit diesen maßgeschneiderten Pulsen gelingt es z.B. selektiv bestimmte Schwingungsmoden anzuregen, chemische Reaktionen zu steuern oder Cluster in Fragmente bestimmter Größe zu teilen. Da die Pulsform in den hier vorgestellten Simulationen leicht zu verändern ist, besteht hierin ein interessantes zukünftiges Anwendungsgebiet der Methode.

In Anhang C wird gezeigt, wie man die mikroskopischen Parameter der Simulation mit makroskopischen, direkt meßbaren Größen in Beziehung setzen kann. Dabei ist zu beachten, daß das Feld innerhalb der Probe durch Absorption abfällt und der Puls auch im Querschnitt eine räumliche Intensitätsverteilung besitzt. Um also einen direkten Vergleich mit dem Experiment anstellen zu können, müßte man die theoretischen

Ergebnisse mit Hilfe der experimentell gewonnenen Intensitätsprofile geeignet wichten.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß in der hier verwendeten semiklassischen Behandlung des Vektorpotentials sowohl stimulierte Emission als auch Absorption, nicht aber die spontane Emission korrekt beschrieben werden. Nach Beendigung der elektromagnetischen Einstrahlung ist der Hamiltonian ja nicht mehr explizit zeitabhängig, was zur Erhaltung der Energie des quantenmechanischen Systems führt. Somit kann es zu keinen Übergängen mehr kommen. Eine Berücksichtigung sämtlicher Prozesse wird im Rahmen der QED durch die Quantisierung des Strahlungsfeldes erreicht. Die spontane Emission wird dort durch die Wechselwirkung mit dem Vakuum erklärt. Leider ist eine einfache Umsetzung dieser Quantisierung innerhalb der hier verwendeten Methode nicht möglich.

3.4 Details der numerischen Implementation

Die Lösung der elektronischen Bewegungsgleichungen (3.9) stellt besondere Anforderungen an die verwendeten numerischen Algorithmen. Während nämlich die Größe der Zeitschritte in gewöhnlichen QMD-Simulationen durch die Zeitskala der Kernbewegung gegeben ist ($\Delta t \approx 100$ fs), muß bei der Propagation der Wellenfunktion die viel schneller verlaufende Elektronendynamik korrekt aufgelöst werden. Daher muß der Zeitschritt bis hinab in den Attosekunden Bereich ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$) verkürzt werden. Eine Simulation mit einer Dauer von 1 ps erfordert also in etwa 10^6 Propagationsschritte, so daß eine besondere Stabilität der numerischen Verfahren erforderlich ist. In dieser Hinsicht hat man mit Algorithmen, die bestimmte wichtige Systemgrößen *exakt* erhalten, besonders gute Erfahrungen gemacht. So wird z.B. in Molekulardynamik Simulationen der VERLET-Algorithmus häufig verwandt, da er gegenüber einfachen RUNGE-KUTTA-Verfahren den Vorteil hat, invariant gegenüber Zeitumkehr zu sein. Zur Lösung von Gl. (3.9) verfolgt man die gleiche Strategie und sucht ein explizit normerhaltendes Schema, um die Stabilität der Simulation über große Zeitspannen hinweg sicherzustellen.

Zur Motivation ist es zunächst günstig, von einer kernort- und zeitunabhängigen Basis $\{|\tilde{\phi}_\mu\rangle\}$ auszugehen. In diesem Spezialfall vereinfacht sich Gl. (3.9) mit $|\Psi_i\rangle = \sum_\mu |\phi_\mu\rangle d_\mu^i$ zu:

$$\dot{d}_\mu^i(t) = -i \sum_\nu \tilde{H}_{\mu\nu}(t) d_\nu^i(t), \quad (3.26)$$

wobei $\tilde{H}_{\mu\nu}(t)$ für die Matrixelemente des Hamiltonoperators in der Basis $\{|\tilde{\phi}_\mu\rangle\}$ steht. Integration von (3.26) liefert die bekannte DYSON-Reihe [33], die nach dem linearen

Term abgebrochen⁵ den folgenden Ausdruck für die Koeffizienten zur Zeit $t + \Delta t$ ergibt:

$$\begin{aligned} \mathbf{d}^i(t + \Delta t) &= \left[\mathbb{1} - i \int_t^{t+\Delta t} dt' \tilde{\mathbf{H}}(t') \right] \mathbf{d}^i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^2) \\ &\approx \left[\mathbb{1} - \frac{i}{2} \left(\tilde{\mathbf{H}}(t + \Delta t) + \tilde{\mathbf{H}}(t) \right) \Delta t \right] \mathbf{d}^i(t). \end{aligned} \quad (3.27)$$

Dabei wurde zur Abschätzung des Integrals die Trapezregel verwendet. Genauere Integrationsverfahren benutzen eine größere Anzahl von Stützstellen, was den wiederholten, relativ teuren Aufbau der Hamiltonmatrix erforderlich machen würde.

Die Darstellung (3.27) hat den Nachteil, neben der Wellenfunktion auch die Norm nur bis zur zweiten Ordnung in Δt zu erhalten. Abhilfe schafft eine Idee von Cayley [113], nach der der Zeitentwicklungsoperator in (3.27) durch die folgende Form ersetzt wird:

$$\begin{aligned} \mathbf{d}^i(t + \Delta t) &= \mathbf{O}(t + \Delta t, t) \mathbf{d}^i(t) \quad (3.28) \\ \text{mit} \\ \mathbf{O}(t + \Delta t, t) &= \frac{\mathbb{1} - \frac{i}{4} \left(\tilde{\mathbf{H}}(t + \Delta t) + \tilde{\mathbf{H}}(t) \right) \Delta t}{\mathbb{1} + \frac{i}{4} \left(\tilde{\mathbf{H}}(t + \Delta t) + \tilde{\mathbf{H}}(t) \right) \Delta t}. \end{aligned}$$

Die Gl. (3.28) ist bis zur betrachteten Ordnung mit (3.27) identisch. Zusätzlich ist der Operator \mathbf{O} unitär, so daß bei seiner Verwendung die Norm (abgesehen von Rundungsfehlern) exakt erhalten bleibt. Damit ist das gewünschte Ziel erreicht.

Nun muß der erhaltene Operator noch auf eine nicht-orthogonale Basis übertragen werden. Hierzu nutzt man die Basissatzunabhängigkeit von Erwartungswerten aus. Es gilt:

$$\mathbf{b}^{i\dagger} \mathbf{S} \mathbf{b}^j = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \mathbf{d}^{i\dagger} \mathbf{d}^j, \quad (3.29)$$

so daß die Transformation zwischen den Basissätzen durch eine LÖWDIN-Faktorisierung der symmetrischen Überlappmatrix erreicht werden kann⁶:

$$\mathbf{d}^i = \mathbf{S}^{\frac{1}{2}} \mathbf{b}^i. \quad (3.30)$$

Die Verbindung der Hamilton-Matrixelemente in den verschiedenen Basen läßt sich wie folgt ermitteln:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle &= \mathbf{b}^{i\dagger} \mathbf{H} \mathbf{b}^j = \mathbf{d}^{i\dagger} \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{H} \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{d}^j \\ \Rightarrow \tilde{\mathbf{H}} &= \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{H} \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}, \end{aligned} \quad (3.31)$$

⁵Die lineare Näherung steht nicht im Widerspruch zum nicht-perturbativen Ansatz. Für $\Delta t \rightarrow 0$ konvergiert $d_\mu^i(t + \Delta t)$ selbst bei großem, aber finitem Feld gegen den exakten Wert. In der Praxis überprüft man dies durch sukzessive Verkleinerung der Integrations-schrittweite.

⁶Neben der obenstehenden Wahl kann (3.29) auch durch eine CHOLESKY-Faktorisierung ($\mathbf{S} = \mathbf{R} \mathbf{R}^T$) gelöst werden. Hier ist es allerdings günstig die LÖWDIN-Aufspaltung zu verwenden, da zur Lösung von (3.13) die Inverse der Überlappmatrix benötigt wird und $\mathbf{S}^{1/2}$, $\mathbf{S}^{-1/2}$ sowie \mathbf{S}^{-1} ohne großen numerischen Aufwand gleichzeitig erzeugt werden können.

so daß man schließlich die gesuchten Koeffizienten in der nicht-orthogonalen Basis b_μ^i zur Zeit $t' = t + \Delta t$ durch Auswertung von:

$$\mathbf{b}^i(t') = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(t') \frac{\mathbb{1} - \frac{i}{4} \left(\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(t') \mathbf{H}(t') \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(t') + \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(t) \mathbf{H}(t) \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(t) \right) \Delta t}{\mathbb{1} + \frac{i}{4} \left(\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(t') \mathbf{H}(t') \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(t') + \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(t) \mathbf{H}(t) \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(t) \right) \Delta t} \mathbf{S}^{\frac{1}{2}}(t) \mathbf{b}^i(t) \quad (3.32)$$

erhält. Mit dieser Strategie bleibt der Fehler der Norm für typische Simulationszeiten ($t_{\text{sim}} \approx 1$ ps) kleiner als 10^{-10} . Bei der Implementierung von Gl. (3.32) wird die Symmetrie von $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$, $\mathbf{S}^{\frac{1}{2}}$ und Hermitezität von H ausgenutzt und für Matrixoperationen werden – falls möglich – effiziente Routinen aus den BLAS- [114] und LAPACK- [115] Paketen eingesetzt.

Selbstkonsistent mit (3.32) müssen die Bewegungsgleichungen (3.13) gelöst werden. Hierzu wird der bereits besprochene VERLET-Algorithmus [116, 117] verwendet:

$$\mathbf{R}_\alpha(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}_\alpha(t) - \mathbf{R}_\alpha(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_\alpha(t)}{M_\alpha} \Delta t^2. \quad (3.33)$$

Die in (3.13) auftauchenden Ableitungen der Hamilton- und Überlappmatrizen werden numerisch durch eine Verrückung von 0.0001 a.u. bestimmt. Aufgrund der Zwei-Zentren-Näherung müssen dabei nie die vollständigen Matrizen aufgebaut werden, sondern nur die von zweiatomigen Subsystemen. Einen Überblick über den Ablauf eines Propagationsschrittes gibt Abb. (3.2).

Die in dieser Arbeit vorgestellten Simulationen gliedern sich in drei Teile. Zunächst läßt man das untersuchte System mittels einer gewöhnlichen Grundzustands-MD bei der gewünschten Temperatur equilibrieren. Die Eigenzustände des elektronischen Systems ergeben dann die Anfangsbedingungen für die Propagation ($\mathbf{b}^i(t_0) = \mathbf{c}^i$). Danach geht man zur nichtadiabatischen Molekulardynamik über und startet den Laserpuls. Nach Beendigung des Pulses wird die nichtadiabatische MD fortgeführt und interessante Größen wie Position und Geschwindigkeit der Atome werden auf Band geschrieben. Da der Hamiltonian in dieser Phase der Simulation nicht mehr explizit von der Zeit abhängt, kann der Zeitschritt ohne Einbußen in der Genauigkeit vergrößert werden. So sind z.B. typische Integrationsschrittweiten in der zweiten Phase 6 as und in der dritten 25 as.

Abschließend zeigt Abb (3.3) die recht gute Energieerhaltung der Methode am Beispiel von C_{60} . Nach der Anregung durch einen starken Puls wird das Kernsystem auf eine Temperatur von ca. 3000 K aufgeheizt. Trotz dieser Extrembedingungen ist der Drift der totalen Energie ($\Delta E_{\text{tot}}/E_{\text{tot}} \approx 10^{-6}$) klein, was die Korrektheit der Bewegungsgleichungen (3.9, 3.13) und deren Implementation bestätigt.

3.5 Anwendung auf ein Zwei-Zustandsproblem

Dem Zwei-Zustandsproblem kommt in der Physik besondere Bedeutung zu. Es bildet die Grundlage für hochgenaue Meßmethoden wie der Kern- und Elektronenspinreso-

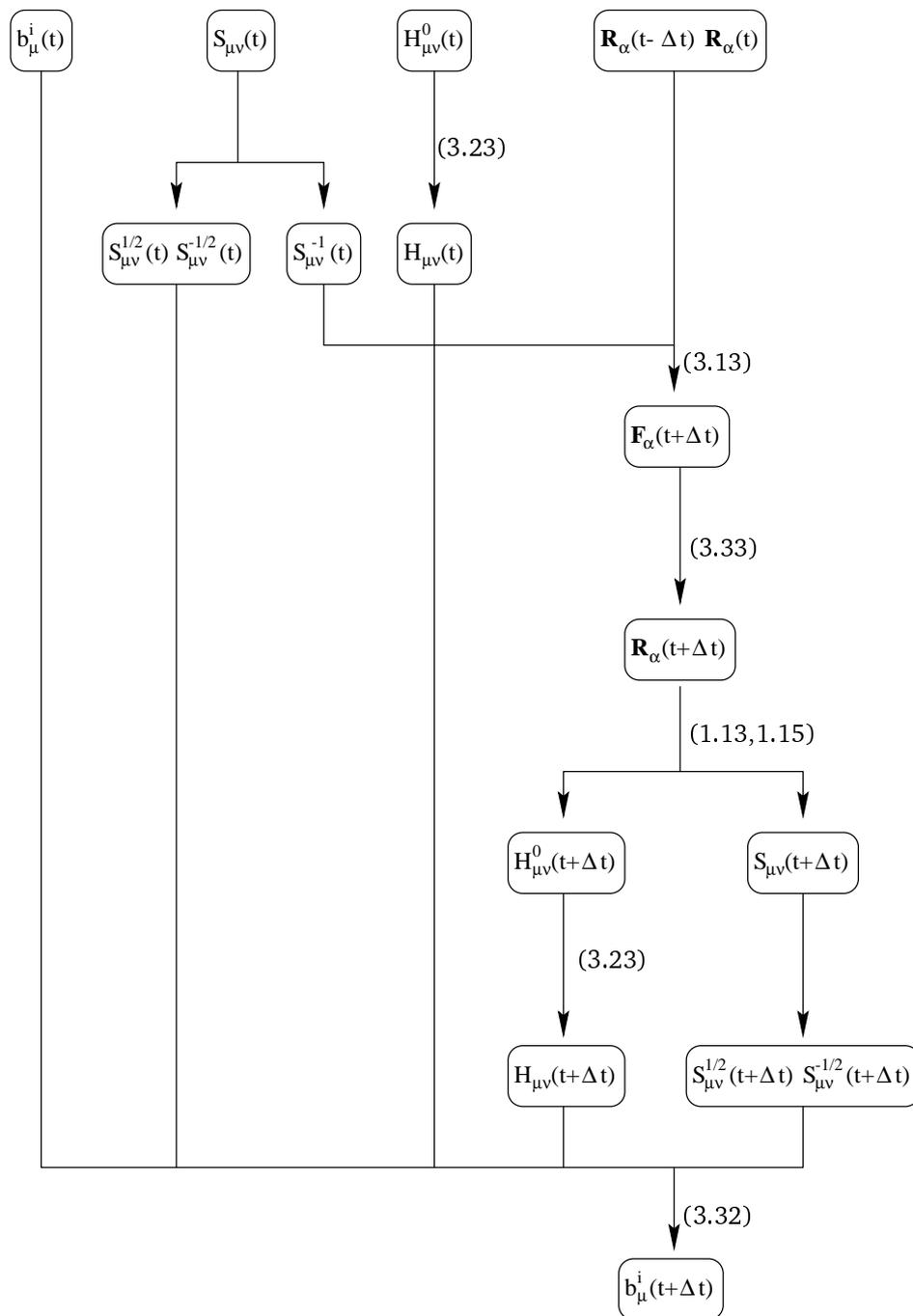


Abbildung 3.2: Schema zur Berechnung der Koeffizienten b^i zur Zeit $t + \Delta t$ aus Größen die zur Zeit t bekannt sind. In Klammern sind die jeweils relevanten Gleichungen angegeben.

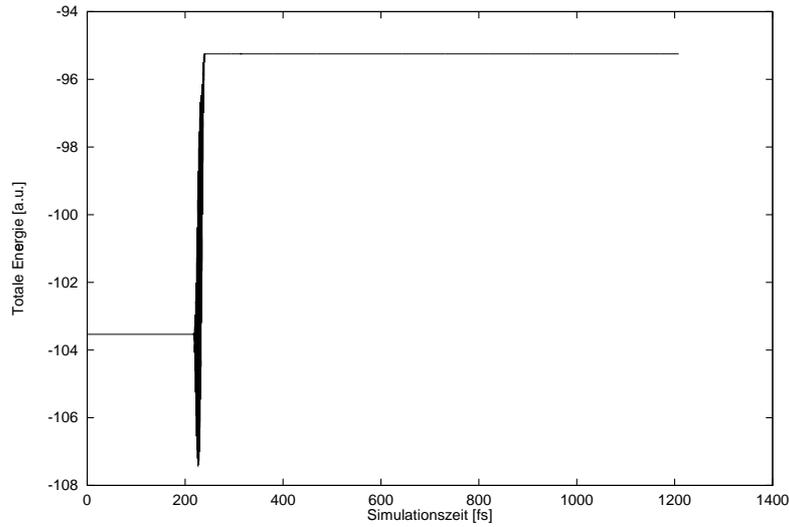


Abbildung 3.3: Totale Energie in a.u. als Summe der kinetischen Energie der Kerne und der elektronischen gegen die Zeit für eine typischen Simulation. Nach etwa 200 fs Equilibrierung beginnt die Einstrahlung. Nach Beendigung des 24 fs dauernden Pulses ist der Hamiltonian nicht mehr explizit zeitabhängig, so daß die Energie konstant bleibt.

nanz-Spektroskopie und ist andererseits auch vom theoretischen Standpunkt aus von großem Interesse. Dieses zeitabhängige Problem gehört nämlich zu den wenigen, die ohne Zuhilfenahme von Störungstheorie exakt lösbar sind. Aus diesem Grund bildet das Zwei-Zustandsproblem ein ideales Testsystem zur Überprüfung der in den vorigen Abschnitten vorgestellten Methode und deren Implementation.

Der Hamiltonian des Systems lautet:

$$\begin{aligned} H &= H_0 + V(t) \\ H_0 &= E_1|1\rangle\langle 1| + E_2|2\rangle\langle 2| \quad (E_2 > E_1) \\ V(t) &= \gamma e^{i\omega t}|1\rangle\langle 2| + \gamma e^{-i\omega t}|2\rangle\langle 1|, \end{aligned} \quad (3.34)$$

wobei γ und ω reelle Konstanten und positiv sind. Das zeitabhängige Potential $V(t)$ verbindet die beiden Eigenzustände des ungestörten Hamiltonians H_0 und ermöglicht damit, im Gegensatz zum stationären Fall, Übergänge zwischen ihnen. Schreibt man den Zustandsvektor in der folgenden Form:

$$|\psi\rangle = c_1(t)|1\rangle + c_2(t)|2\rangle, \quad (3.35)$$

und nimmt an, daß das System zur Zeit $t = 0$ im Grundzustand war:

$$c_1(0) = 1, \quad c_2(0) = 0, \quad (3.36)$$

gibt $|c_2(t)|^2$ die Wahrscheinlichkeit dafür an, das System zur Zeit t im angeregten Zustand vorzufinden. Die exakte Lösung dieses Problems wurde von RABI gefunden und lautet [33]:

$$|c_2(t)|^2 = \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + (\omega - \omega_{21})^2/4} \sin^2 \left\{ \left[\gamma^2 + (\omega - \omega_{21})^2/4 \right]^{1/2} t \right\} \quad (3.37)$$

mit

$$\omega_{21} = \frac{(E_2 - E_1)}{\hbar}. \quad (3.38)$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im angeregten Zustand zeigt also ein oszillatorisches Verhalten mit der Frequenz

$$\Omega = 2\sqrt{\left(\frac{\gamma^2}{\hbar}\right) + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{4}}. \quad (3.39)$$

Sie ist besonders groß, wenn die Frequenz des eingestrahelten Lichts mit der Energiedifferenz der beiden Level übereinstimmt, d.h. bei Resonanz. In diesem Fall steigt $|c_2(t)|^2$ im Bereich $0 < t < \pi\hbar/2\gamma$ durch Absorption kontinuierlich an, und der Grundzustand wird komplett entvölkert. Danach ($\pi\hbar/2\gamma < t < \pi\hbar/\gamma$) gibt das quantenmechanische System die zugeführte Energie durch stimulierte Emission an das Strahlungsfeld zurück und der Grundzustand wird populierte.

Zur Realisierung dieses Problems innerhalb der TD-DFTB-Methode geht man vom H_2 -Molekül aus, das innerhalb der verwendeten minimalen Basis ein reines Zwei-Zustandsproblem darstellt. Dabei ist allerdings ein direkter Vergleich der Resultate nur unter gewissen Annahmen möglich.

- Zum einen hat der durch minimale Substitution erhaltene Wechselwirkungsoperator nicht die in (3.34) gezeigte Form, da er auch Terme enthält, die quadratisch im Vektorpotential sind. Für kleine Feldstärken sollte der hieraus resultierende Fehler jedoch klein sein.
- Zweitens ist die Stärke des Potentials γ nur durch einigen Aufwand aus den zur Verfügung stehenden Parametern zu berechnen. So wäre z.B. die Auswertung von Matrixelementen des Impulsoperators notwendig. Daher wird γ durch einen Fit der TD-DFTB-Resultate an die RABI-Formel (3.34) bestimmt.

Weiterhin werden die Kernkoordinaten in der Simulation festgehalten und die Einhüllende des Vektorpotentials in (3.24) gleich Eins gesetzt. Abbildung (3.4) zeigt den Vergleich der so erhaltenen Resultate der TD-DFTB-Methode mit der exakten Lösung von RABI bei Resonanz. Wie man sieht, gibt die Simulation den Absorptions-Emissions-Zyklus sehr gut wieder.

Als nächstes kann man die Übergangswahrscheinlichkeit als Funktion der eingestrahelten Frequenz untersuchen. Abbildung (3.5) zeigt wiederum einen Vergleich des exakten Ergebnisses mit der Simulation. Auch hier ergibt sich ein qualitativ korrektes Bild. $|c_2(t_{\max})|^2$ ist besonders groß bei Resonanz; eine nichtverschwindende Übergangswahrscheinlichkeit existiert aber auch jenseits dieses Bereichs.

Die hier anhand eines einfachen Spielmodells gewonnenen Ergebnisse machen Hoffnung Laser-Materie-Wechselwirkungen realistisch nachbilden zu können. Im nächsten Abschnitt wird das TD-DFTB-Schema daher auf ein sehr viel komplexeres System angewandt, um die durch elektronische Absorption induzierte Schwingungsanregung in C_{60} zu untersuchen.

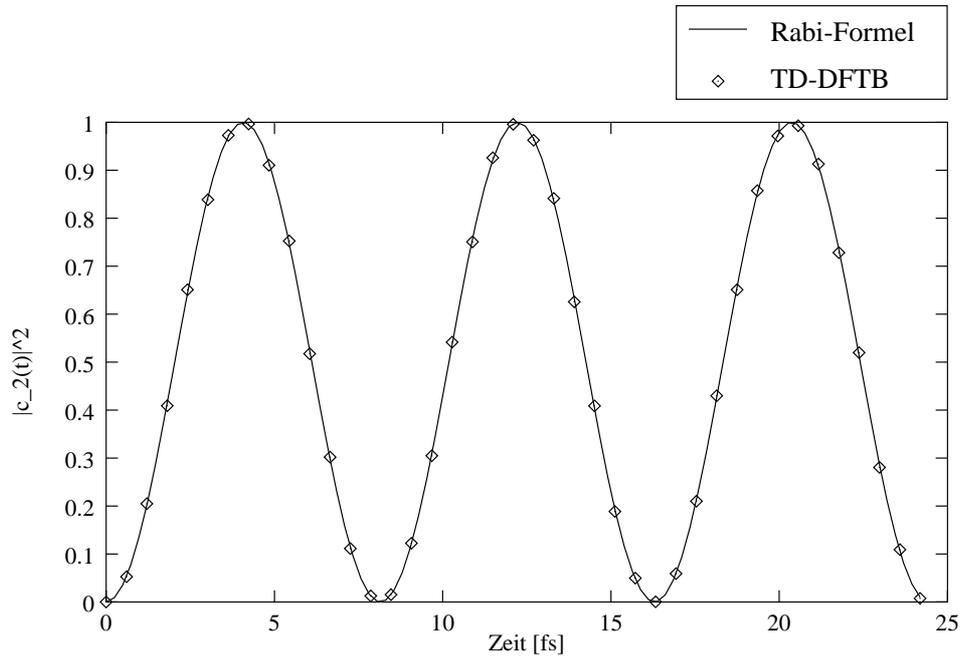


Abbildung 3.4: Aufenthaltswahrscheinlichkeit im angeregten Zustand gegen die Zeit. Die TD-DFTB-Simulation wurde mit den Parametern $A_0 = 0.4 \text{ G cm}$, $\omega = 15.265 \text{ eV}/\hbar$ und $t_0 = \infty$ durchgeführt. Der Parameter γ/\hbar in der RABI-Formel wurde durch einen Fit an das TD-DFTB-Resultat zu 0.386 1/fs bestimmt.

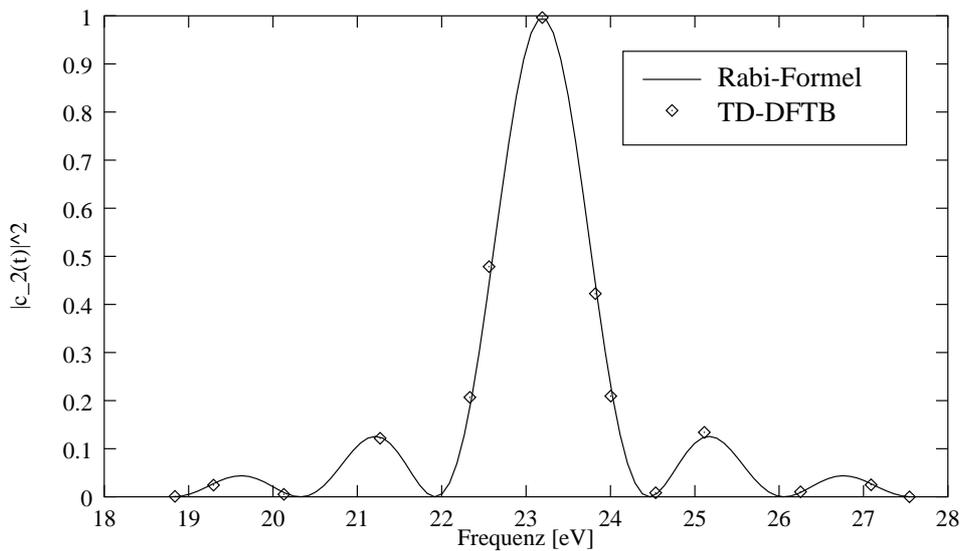


Abbildung 3.5: Aufenthaltswahrscheinlichkeit im angeregten Zustand gegen die Frequenz zur Zeit $t_{\max} = \pi\hbar/2\gamma \approx 4.2 \text{ fs}$.

3.6 Kurzpuls-Schwingungsantwort in C_{60}

Im folgenden wird die TD-DFTB-Methode zur Untersuchung der laserinduzierten Schwingungsanregung in C_{60} eingesetzt. Experimentell wurde dieses System von der Gruppe um S. DEXHEIMER mittels ultrakurzer Laserpulse untersucht [118]. In diesen *Pump-Probe*-Experimenten, die im ersten Teil dieses Abschnittes vorgestellt werden, wird das zu untersuchende System mittels eines kurzen intensiven Pulses angeregt und der Systemzustand durch darauffolgende Pulse abgefragt. Zeitlich stark lokalisiert, besitzen diese Pulse ein breites Frequenzspektrum, was zu einer kohärenten Anregung vieler Vibrationszustände führt. Dieser Effekt manifestiert sich in sogenannten Quantenschwebungen der Meßgrößen wie Reflektivität oder Transmission. Interessant ist dabei eine sehr selektive Anregung bestimmter Schwingungsmoden, die innerhalb eines phänomenologischen Modells verstanden werden kann, das im zweiten Teil des Abschnittes vorgestellt wird. Danach folgen die Ergebnisse der theoretischen Simulationen, die verschiedene Aspekte der Schwingungsanregung, wie elektronische Struktur und Einfluß experimenteller Parameter, näher beleuchten.

3.6.1 Pump-Probe-Spektroskopie

Abbildung (3.6) zeigt schematisch den typischen Aufbau eines Pump-Probe-Experimentes. Als Verstärkungsmedium des Lasersystems dient häufig ein mit Titan dotier-

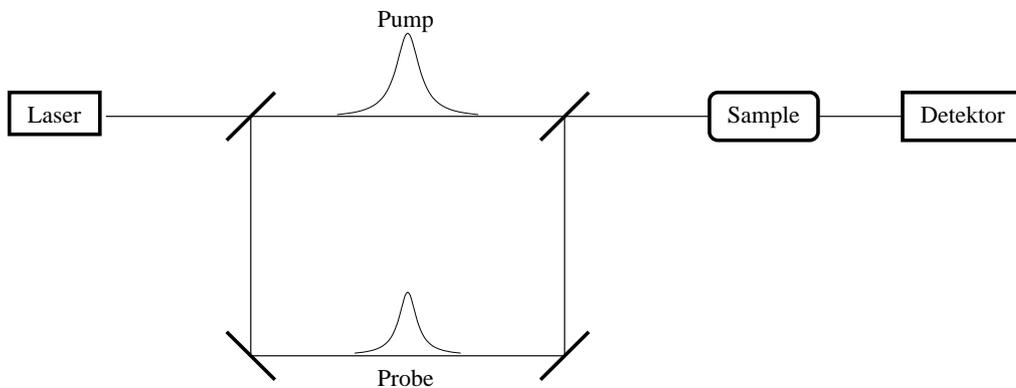


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau eines Pump-Probe-Experimentes

ter Saphir-Kristall, der es durch seinen breiten Übergang erlaubt, viele Resonatormoden gleichzeitig anschwingen zu lassen. Durch phasengleiche Kopplung dieser Moden entsteht ein kurzer Puls der im Resonator hin und her läuft und in nachfolgenden Dekompressions-, Kompressionsstufen hinsichtlich Intensität und zeitlicher wie räumlicher Form beeinflusst werden kann. Details dieser experimentellen Techniken finden sich z.B. in Ref. [119].

Im Fall des Experimentes von DEXHEIMER et al. wurden auf diese Weise 12 fs Pulse mit Flüssen im Bereich $0.3\text{-}30\text{ mJ/cm}^2$ erzeugt, deren Trägerfrequenz bei $2.0\text{ eV}/\hbar$ lag. Nach Auskopplung durchlaufen die Pulse einen Strahlteiler und werden in die

sogenannten Pump- und Probepulse aufgespalten. Der Pumpimpuls trifft direkt auf die zu untersuchende Probe und regt diese elektronisch oder vibronisch an. Die Probe kann dabei aus einem Festkörper, einer Flüssigkeit oder aber einzelnen Molekülen in einem Molekularstrahl bestehen. Im vorliegenden Beispiel handelte es sich um einen dünnen C_{60} -Film.

Der Probepuls durchläuft eine frei einstellbare Wegstrecke und trifft dadurch mit variabler Verzögerung gegenüber dem Pumpimpuls auf die Probe. Da er nur zur Bestimmung des aktuellen Systemzustandes dienen soll, wird er gewöhnlich in der Intensität erniedrigt, um eine erneute starke Anregung der Probe zu vermeiden. Als Meßobservable dienen z.B. die Reflexion oder, wie im Experiment von DEXHEIMER, die Transmission der Probe als Funktion der Zeitdifferenz zwischen Pump- und Probepuls.

3.6.2 Experimentelle Resultate

Abbildung (3.7) zeigt den experimentell gewonnenen Verlauf der differentiellen Transmission für C_{60} , detektiert bei einer Wellenlänge von $580 \text{ nm} \cong 2.14 \text{ eV}$.

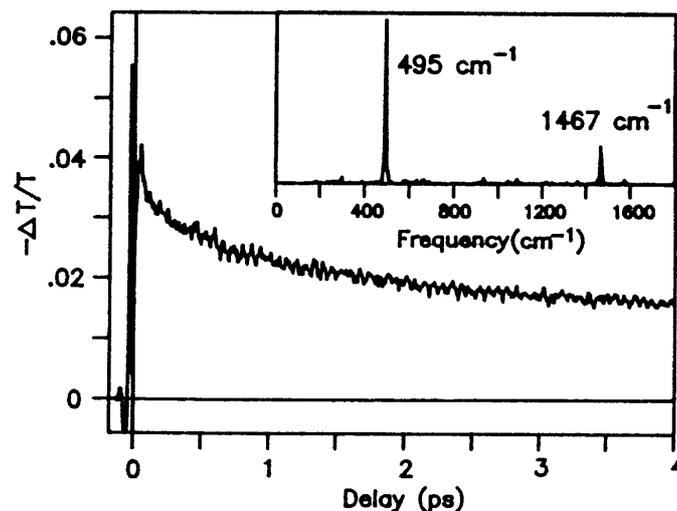


Abbildung 3.7: Negative differentielle Transmission eines C_{60} Films, detektiert bei 580 nm , als Funktion des zeitlichen Abstandes von 12 fs Pump- und Probepulsen mit einer Trägerfrequenz von $2 \text{ eV}/\hbar$. Im oberen Teil der Abbildung ist die Fouriertransformierte des oszillatorischen Teils gezeigt. Referenz [118] entnommen.

Das Signal entspricht einer induzierten Absorption und kann mit Hilfe des Absorptionsspektrums aus Abschnitt (2.3), Abbildung (2.3 c) sowie des Termschemas (3.8) verstanden werden⁷.

Der Pumpimpuls regt den schwachen, dipol-verbotenen⁸ HOMO-LUMO-Übergang ($h_u \rightarrow$

⁷Der Einfachheit halber erfolgt die rein qualitative Diskussion hier im Ein-Teilchen-Bild.

⁸Wie es trotzdem zu elektronischer Anregung kommen kann, wird in Abschnitt (3.6.4) genauer diskutiert.

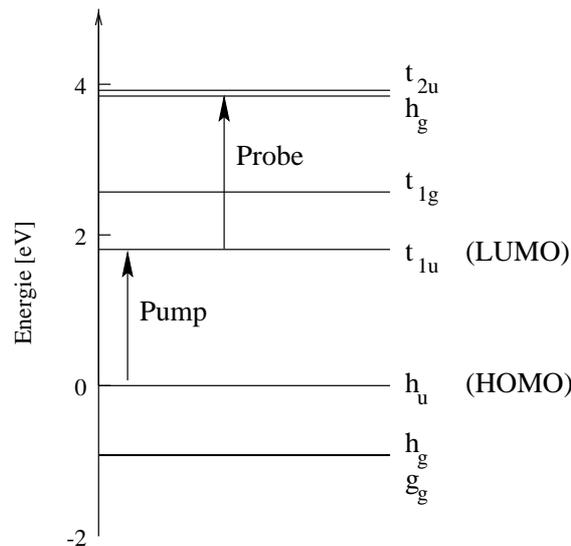


Abbildung 3.8: Termschema von C₆₀, wie es sich aus einer DFTB-Rechnung ergibt. Angegeben sind die Symmetrien der Ein-Teilchen-Orbitale, sowie (rein qualitativ) die durch Pump- und Probepuls induzierten Übergänge.

t_{1u}) an und populierte damit den ersten angeregten Zustand. Bei den Probepuls-Energien ist von diesem die Übergangswahrscheinlichkeit in den nächsthöheren Zustand größer als die vom HOMO in das LUMO. Somit ist auch die Transmission nach der Pump-Anregung geringer, womit sich negative Werte für $\frac{\Delta T}{T}$ ergeben.

Der zeitliche Verlauf der Transmission wird durch zwei Zeitskalen bestimmt. Zum einen relaxieren die Elektronen innerhalb von Pikosekunden durch spontane Emission zurück in den Grundzustand. Superponiert zeigen sich sogenannte *quantum beats* als eine schnelle Modulation im Femtosekundenbereich. Extrahiert und fouriertransformiert man diese Modulation, ergibt sich das im oberen Teil von Abb. (3.7) dargestellte Frequenzspektrum. Die beiden Peaks entsprechen dabei zwei Schwingungsmoden von C₆₀. Dies sind die *breathing*-Mode bei 495 cm⁻¹, die einer abwechselnden Expansion und Kontraktion des Fullerenkäfigs entspricht, sowie die ebenfalls totalsymmetrische *pentagonal pinch*-Mode bei 1467 cm⁻¹, die durch Kontraktion/Expansion der Fünfer- bzw. Sechserringe entsteht.

3.6.3 Der DECP-Effekt

Das Auftreten von nur zwei Schwingungsmoden im experimentellen Spektrum ist auf den ersten Blick ungewöhnlich. Offenbar werden durch das elektrische Wechselfeld nichtresonant Schwingungen angeregt, was dem RAMAN-Effekt entspricht⁹. Das Fulleren C₆₀ besitzt allerdings sehr viele RAMAN-aktive Moden, die also ebenfalls im Pump-Probe-Spektrum auftauchen sollten. Insbesondere ist die *pentagonal pinch*-

⁹Genauer, dem ISR-Effekt (*impulsive stimulated raman*) [120], für den die gleichen Auswahlregeln wie für den gewöhnlichen, spontanen gelten.

Mode im spontanen RAMAN-Spektrum sehr viel intensiver als die *breathing*-Mode (siehe Abb. (3.15)).

Die hier gefundenen speziellen Auswahlregeln der bevorzugten Anregung totalsymmetrischer Moden, wurde auch in verschiedenen anderen Materialien beobachtet. Dazu gehören Antimon, Bismut [121], Tellur [122], sowie die Verbindungshalbleiter InSe, ϵ -GaSe, GaS [123, 124] und GaAs [125, 126]. Offenbar gibt es einen universellen Mechanismus, der mit dem RAMAN-Effekt konkurriert. In dieser Hinsicht liefert das Modell der *displacive excitation of coherent phonons* (DECP) [127] eine mögliche Erklärung der experimentellen Fakten. Zur Erläuterung sind in Abb. (3.9) die Potentialhyperflächen entlang einer Normalkoordinate für den Grundzustand (S_0) und einem angeregten Zustand (S_1) gezeigt.

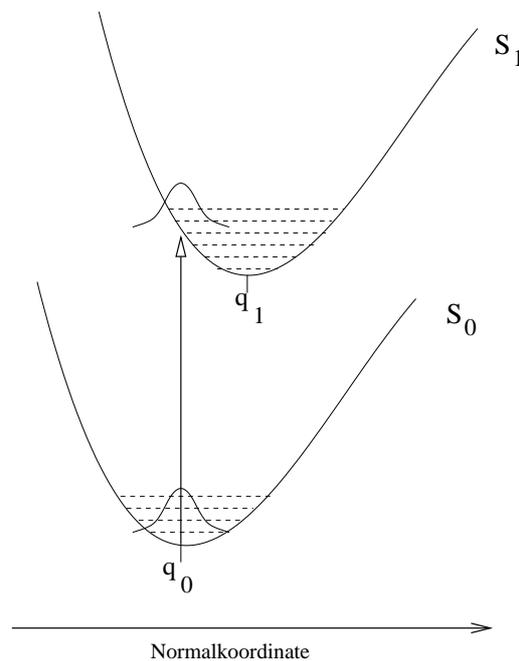


Abbildung 3.9: Zur Erklärung des DECP-Effekts. Gezeigt sind zwei Potentialhyperflächen entlang einer beliebigen Normalkoordinate.

Das Energieminimum des letzteren ist dabei gegenüber dem Grundzustand leicht verschoben. Durch die Wechselwirkung mit dem kurzen Pumpimpuls werden Elektronen vertikal in den angeregten Zustand gehoben. Da der Puls sehr schmal in der Zeit ist, besitzt er ein breites Frequenzspektrum, so daß viele Schwingungszustände in Phase angeregt werden können. Diese kohärente Superposition von Zuständen verhält sich wie ein klassisches Teilchen [128]. So hat z.B. der Erwartungswert des Ortsoperators die Form $\langle Q \rangle = Q_0 \cos \omega t$ im Gegensatz zu einem Eigenzustand, für den dieser Erwartungswert identisch verschwindet. Bei der Wechselwirkung mit kurzen Pulsen läßt sich die Kernbewegung also klassisch beschreiben, so daß das System nach der elektronischen Anregung eine Schwingung um die neue Gleichgewichtslage q_1 beginnt.

Die experimentell gefundenen Auswahlregeln lassen sich ebenfalls mit Hilfe des DECP-Modells erklären. Durch die Anregung gehen Elektronen von bindenden in anti-

bindende Orbitale über. Dies führt häufig zu einer Lockerung und Verlängerung der Bindungen, die – falls sie für alle Bindungen in gleichem Maße erfolgt – die Symmetrie des Systems nicht ändert. Da die totalsymmetrischen Moden – und nur diese – die Symmetrie während der Schwingung erhalten, ist das System nach der Anregung nur entlang dieser Normalkoordinate ausgelenkt und beginnt folglich mit Schwingungen dieser Symmetrie. Besitzt der angeregte Zustand eine andere Symmetrie als der Grundzustand können allerdings auch nicht A_{1g} -Moden dominant angeregt werden. So findet man in Bismut ebenfalls E_g -Oszillationen [129].

Neben dem RAMAN- und DECP-Effekt gibt es noch weitere Mechanismen zur Anregung kohärenter Schwingungen. Abhängig von Anregungsenergie und Intensität kann z.B. der Aufbau eines DEMBER-Feldes stattfinden [130, 131]. Bei kleinen Absorptionslängen ergibt sich eine Elektron-Loch-Verteilung mit großem Dichtegradienten. Unterschiedliche Mobilitäten von Elektronen und Löchern führen dann zur Ausbildung eines zeitabhängigen elektrischen Feldes, daß effektiv an bestimmte Schwingungsmoden des Systems koppeln kann.

Weiterhin werden z.B. in GaAs kohärente Phononoszillationen auf die Anregung von Plasmonen und die in diesem Material starke Plasmon-Phonon-Kopplung zurückgeführt [132].

Beide Effekte sind im Falle von C_{60} bei den verwendeten experimentellen Parametern auszuschließen. Zum einen ist die Absorptionslänge relativ groß und die Mobilität von Elektronen und Löchern in diesem molekularen Festkörper sehr klein. Auch werden Plasmonen erst bei weit größeren Anregungsenergien gebildet.

3.6.4 TD-DFTB-Simulationen

Obwohl das im vorigen Abschnitt vorgestellte DECP-Modell die wesentlichen experimentellen Resultate zu erklären vermag, ist es doch in vielerlei Hinsicht unbefriedigend. Schließlich basiert es auf einigen wesentlichen Annahmen, wie z.B. der Verschiebung des Energieminimums im angeregten Zustand entlang einer Normalkoordinate, spezieller Symmetrien in Grund- und angeregtem Zustand, sowie der instantanen und damit vertikalen Anregung. Zusätzlich macht es keine Aussagen über den konkurrierenden RAMAN-Effekt. Um zu quantitativen Aussagen und Vorhersagen zu kommen, ist es daher erforderlich, zu einer mikroskopischen Sichtweise vorzudringen, die sowohl eine realistische Beschreibung der Potentialhyperflächen in Grund- und angeregtem Zustand bietet, als auch den Anregungsprozess korrekt wiedergibt.

Um festzustellen, ob die TD-DFTB-Methode diesen Ansprüchen genügt, wurden Simulationen am Fulleren C_{60} durchgeführt, die im folgenden vorgestellt werden. Dabei wurden die Parameter, soweit möglich, in Anlehnung an das Experiment gewählt:

- Die Temperatur des Kernsystems wurde auf 0 K eingestellt, um die thermische Anregung von Schwingungen von der laserinduzierten trennen zu können. Als Startgeometrie der MD diente dabei eine DFTB-optimierte Struktur.

- Die Polarisation des Vektorpotentials wurde gemäß Abb. (3.10) gewählt.
- Die Pulslänge t_0 aus Gl. (3.25) betrug 12 fs.
- Der Betrag des Vektorpotentials variierte zwischen 0 und 1.6 G cm. Dies entspricht bei der gewählten Pulslänge Flüssen im Bereich von 0 bis 18 mJ/cm² und Intensitäten in der Größenordnung von 10¹² W/cm².
- Nach Beendigung des Pulses wurden für ca. 1 ps Daten gesammelt.

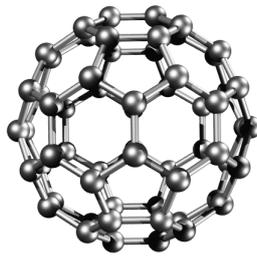


Abbildung 3.10: Startstruktur der MD-Simulationen. Die Polarisation des Vektorpotentials steht senkrecht zur Zeichenebene.

Elektronische Anregung

Mittels der Vorschrift (3.15) lässt sich die Besetzung der verschiedenen Ein-Teilchen-Orbitale berechnen. Abbildung (3.11) zeigt den Verlauf der Zahl der Elektronen in angeregten Zuständen als Funktion der Zeit für verschiedene Intensitäten. Bevor auf

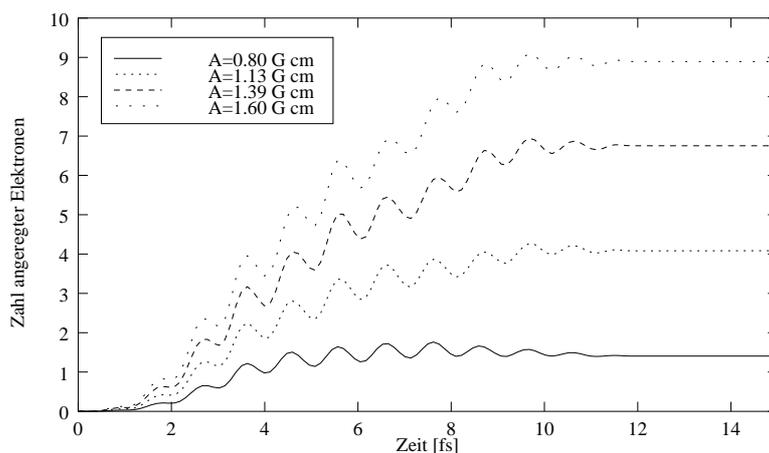


Abbildung 3.11: Zahl der angeregten Elektronen gegen die Zeit für verschiedene Werte des Vektorpotentials.

den Verlauf dieser Kurven genauer eingegangen wird, soll zunächst die Frage geklärt

werden, warum es bei der gewählten Frequenz, die einem dipol-verbotenen Übergang entspricht, überhaupt zu elektronischer Anregung kommen kann. Hierfür gibt es mehrere Gründe, die eng mit der starken zeitlichen Lokalisierung der Pulse und ihrer großen Intensität zusammenhängen:

- FERMI's goldene Regel, die die Energieerhaltung in der mathematischen Form einer Deltafunktion enthält ($\delta(\omega - \omega_{fi})$ mit ω_{fi} der Energiedifferenz der beteiligten Level und ω der eingestrahlten Frequenz), gilt nur für ebene Wellen. Ist das zeitabhängige Potential nur eine begrenzte Zeit vorhanden, wie bei einem kurzen Puls, ist die Deltafunktion durch $\sin^2[(\omega - \omega_{fi})t]/(\omega - \omega_{fi})^2t$ zu ersetzen. Damit gibt es eine endliche Übergangswahrscheinlichkeit auch jenseits der Resonanz. Diesen Umstand kann man auch als Folge der Energie-Zeit-Unschärferelation auffassen.
- Resultate aus erster Ordnung Störungstheorie zeigen weiterhin, daß die übliche Resonanzbedingung $\omega = \omega_{fi}$ bei der Wechselwirkung mit kurzen Pulsen modifiziert wird und nun $\omega = \omega_{fi} \pm \omega_p$ lautet, wobei ω_p die Frequenz des Pulses darstellt. Da $\omega_p = \pi/t_0 \approx 0.2 \text{ eV}/\hbar$ für die hier verwendeten Pulslängen, gibt es wiederum Übergänge jenseits der eingestrahlten Frequenz.
- Durch die hohe Intensität der Pulse werden die Potentialhyperflächen deformiert. Dadurch können vormals symmetrie-verbotene Übergänge stattfinden.
- Ebenfalls bedingt durch die hohe Intensität nimmt die Wahrscheinlichkeit für Multiphotonanregung zu.
- Durch Kopplung an das Kernsystem kann die Symmetrie gebrochen werden, so daß HERZBERG-TELLER-Übergänge möglich werden.
- Wie in Abschnitt (1.5) erläutert, kann die Kopplung verschiedener Ein-Teilchen-Übergänge zu einer Beimischung anderer Symmetrien in der Vielteilchen-Wellenfunktion führen. Außerdem verschiebt sich die energetische Lage der angeregten Zustände.
- Nachdem durch einen oder mehrere der obigen Effekte Elektronen angeregt werden, ändert sich die Geometrie des Systems und damit auch die elektronische Struktur. So verringert sich bei der Expansion des Fullerenkäfigs in C_{60} z.B. die HOMO-LUMO-Energielücke.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen nun zu dem expliziten Verlauf der elektronischen Anregung in Abb. (3.11). Kurz nach Beginn des Pulses steigt die Anregung an und fluktuiert mit einer hohen Frequenz, die der Summe aus eingestrahlter Frequenz und der Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand entspricht. Diese schnelle Modulation führt zu keiner Netto-Anregung und wird oft vernachlässigt (\rightarrow *rotating wave approximation* [133]).

Nach Beendigung des Pulses mündet die Anregung in einen konstanten Wert. Dieses Verhalten ist verständlich, da der Hamiltonian nach dem Puls nur noch durch die Kernbewegung zeitabhängig ist. Diese Zeitabhängigkeit ist aber mit Energien assoziiert, die

i.a. zu gering sind, um elektronische Übergänge zu induzieren. Wenn sich allerdings Potentialflächen nahe kommen, wie z.B. im Dissoziationsbereich, kann es durchaus zu solchen nichtadiabatischen Effekten kommen. Bei den hier verwendeten hohen Intensitäten sind Fragmentationsprozesse nicht von vorneherein auszuschließen. Daher ist ein Einfrieren der Besetzungszahl nach Beendigung des Pulses mit einer nachfolgenden adiabatischen Molekulardynamik zwar numerisch wesentlich effizienter als die hier vorgestellten voll zeitabhängigen Simulationen, aber nur für geringe Feldstärken zu rechtfertigen.

Der Abb. (3.11) entnimmt man weiterhin, daß der Endwert der Anregung nichtlinear mit der Intensität steigt, was hauptsächlich auf Multiphotonprozesse zurückzuführen ist. Ausserdem sind ab einer bestimmten Anregung die in Resonanz liegenden Energielevel voll besetzt, so daß weitere Übergänge nur auf nichtresonanter und damit schwacher Absorption basieren.

Strukturelle Konsequenzen

Als Konsequenz der elektronischen Anregung ändert sich die geometrische Struktur von C_{60} . Abb. (3.12) zeigt einige Momentaufnahmen einer MD-Simulation mit einem Vektorpotential von 1.6 G cm.

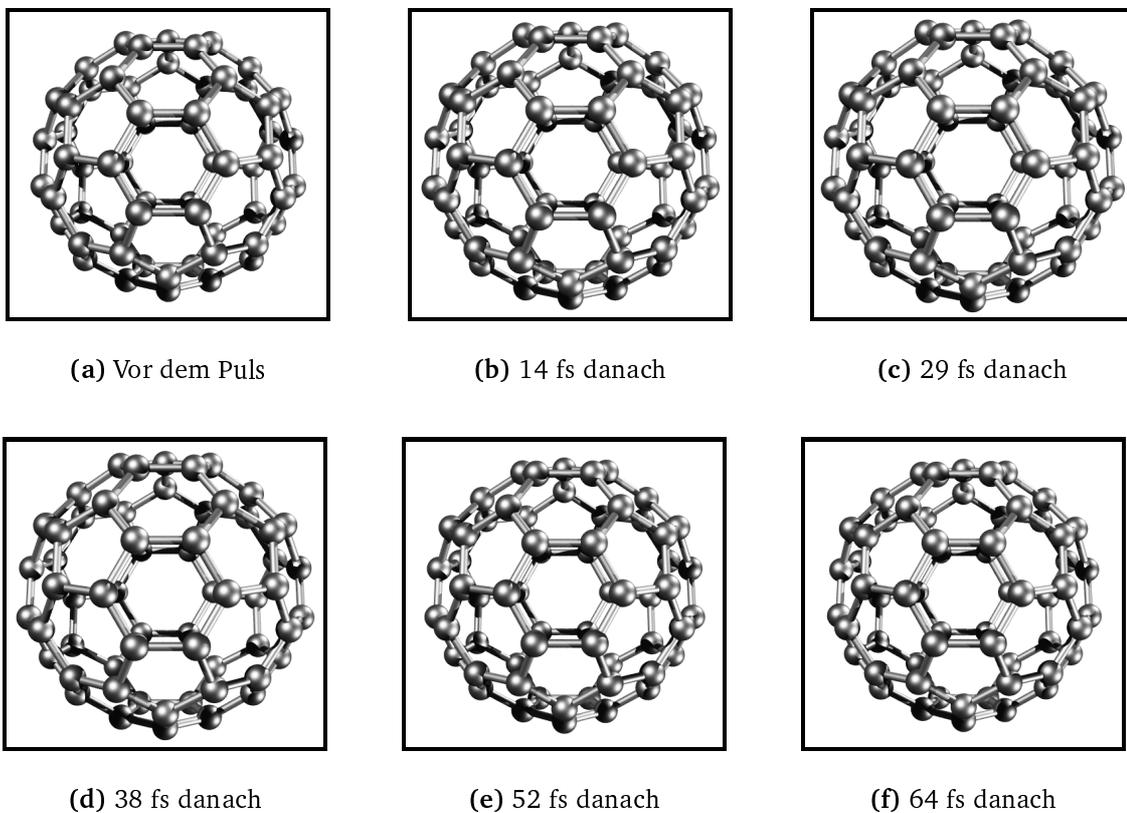


Abbildung 3.12: Snapshots einer MD-Simulation mit $A = 1.6$ G cm.

Wie man sieht, beginnt das Molekül nach dem Ende des Pulses zu expandieren, durchläuft ein Maximum und zieht sich danach wieder zusammen. Dabei bleibt die Punktsymmetrie erhalten. Offenbar wird also die *breathing*-Mode von C_{60} angeregt. Trägt man den Durchmesser des Käfigs gegen die Zeit auf, erhält man Abb. (3.13).

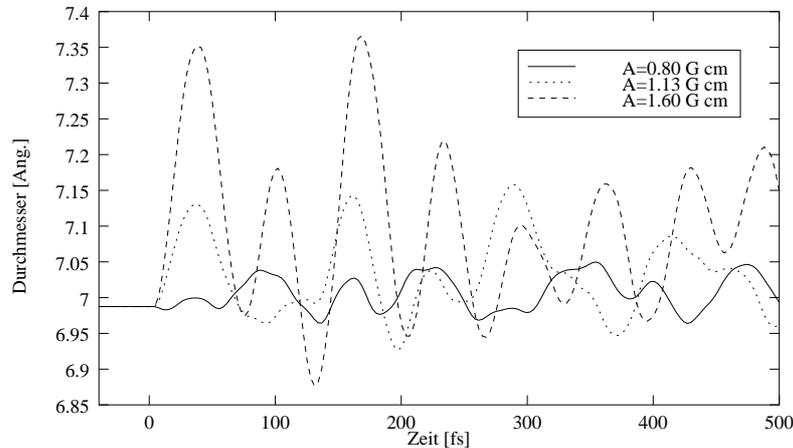


Abbildung 3.13: Durchmesser des Fullerenkäfigs in \AA gegen die Zeit in fs für verschiedene Intensitäten. Zur Zeit $t = 0$ beginnt der 12 fs dauernde Puls.

Für niedrige Intensitäten schwingt das System im wesentlichen um die Gleichgewichtslage im Grundzustand, die bei ca. 7\AA liegt. Für höhere Intensitäten verschiebt sich die Gleichgewichtslage zu größeren Werten des Durchmessers, was mit einer der Annahmen im diskutierten DECP-Modell übereinstimmt.

Spektraldichte

Um einen direkten und quantitativen Vergleich von theoretischen und experimentellen Resultaten vornehmen zu können, ist es günstig, eine Frequenzanalyse der laserinduzierten Dynamik durchzuführen. Dazu schreibt man die Geschwindigkeiten der Atome in regelmäßigen Abschnitten auf Band und berechnet daraus die Geschwindigkeitsautokorrelation gemäß:

$$\langle \mathbf{v}(t)\mathbf{v}(t_0) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \mathbf{v}(t + t_0)\mathbf{v}(t_0) dt_0.$$

Die Fouriertransformierte dieser Größe ergibt dann ein Frequenzspektrum, das Auskunft darüber gibt, welche Moden angeregt werden und in welchem Maße dies geschieht. Dabei ist von der numerischen Seite her darauf zu achten, daß einerseits die Länge der Simulation groß genug gewählt wird, um eine hinreichend gute Auflösung zu gestatten und andererseits ausreichend viele Datenpunkte gesammelt werden, um die volle Bandbreite des Signals abzudecken.

Von der physikalischen Seite her ist man dagegen an der Dynamik kurz nach der Wechselwirkung mit dem Laserfeld interessiert. Durch die Kopplung verschiedener Schwingungsmoden kommt es nämlich zu einer intramolekularen Energieumverteilung, die

nach Erreichen des thermischen Gleichgewichts nach dem Equipartitionstheorem in einer Anregung aller Moden mündet. Daher muß die Simulationsdauer klein gegen die entsprechenden Relaxationszeiten sein, um eine etwaige, durch den Laser induzierte, selektive Anregung auch nachweisen zu können. Weiterhin sollte die Simulationsdauer klein gegen die Lebensdauer des angeregten Zustands sein, da spontane Emission, wie in Abschnitt (3.3) erläutert in der TD-DFTB-Methode nicht berücksichtigt wird. Die Zeitskala beider genannten Relaxationsprozesse bewegt sich in der Größenordnung von einigen Pikosekunden, so daß die gewählte Dauer der Simulationen von 1 ps einen annehmbaren Kompromiß zwischen numerischen und physikalischen Erfordernissen darstellt.

Eine nach der obigen Vorschrift berechnete Spektraldichte zeigt Abb. (3.14) für ein Vektorpotential von $A = 0.8 \text{ G cm}$. Vergleicht man dieses Frequenzspektrum mit

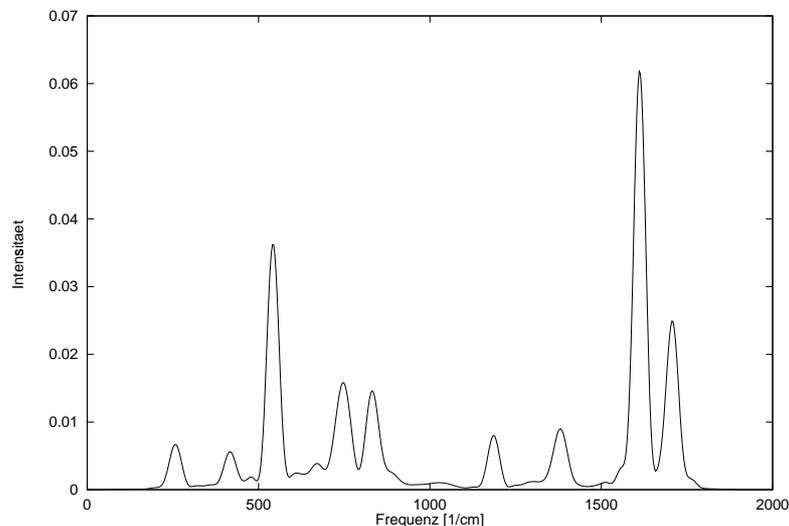


Abbildung 3.14: Spektraldichte in willkürlichen Einheiten gegen die Frequenz in cm^{-1} für einen Puls der Länge 12 fs und einem Vektorpotential von $A = 0.8 \text{ G cm}$.

einem experimentellen RAMAN-Spektrum (Abb. (3.15)), stellt man eine überraschend hohe Korrelation fest, wenn man bedenkt, daß mit der DFTB-Methode berechnete Schwingungsfrequenzen mit einem Fehler von ca. zehn Prozent behaftet sind. So ergeben sich für die *breathing/pentagonal pinch*-Mode $538 \text{ cm}^{-1}/1579 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁰ im Vergleich zu den experimentellen Werten von $493 \text{ cm}^{-1}/1469 \text{ cm}^{-1}$ [134].

Die Tatsache, daß die theoretische Spektraldichte dem spontanen RAMAN-Wirkungsquerschnitt proportional zu sein scheint, ist dabei keineswegs klar und wird daher in Anhang D näher untersucht. Wichtig bleibt festzuhalten, daß für die hier betrachteten geringen Intensitäten der RAMAN- stärker als der DECP-Effekt ist.

¹⁰Um den Fehler durch die harmonische Approximation auszuschließen, wurden diese Werte wie folgt ermittelt. Zunächst wurde eine Grundzustands MD-Simulation für eine Temperatur von 1000 K durchgeführt. Um die total-symmetrischen Moden zu isolieren, wurde danach aus der Trajektorie die mittlere Diagonallänge der Sechseringe als Funktion der Zeit ermittelt. Diese Größe ist eine Superposition der Normalkoordinaten der *breathing*- und *pentagonal pinch*-Mode. Eine Fouriertransformation lieferte dann genau zwei Peaks bei den im Text genannten Frequenzen.

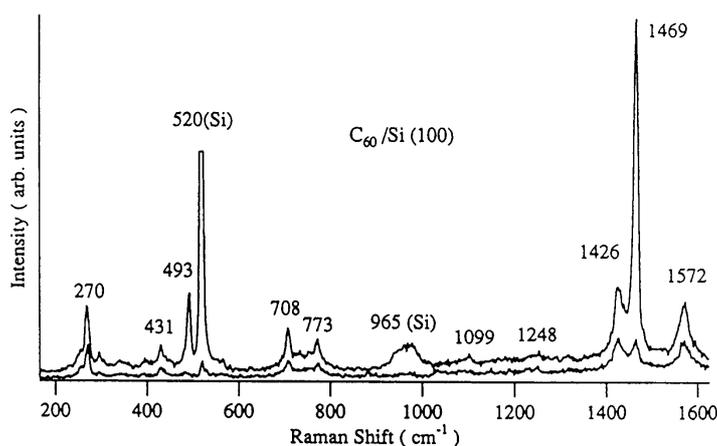


Abbildung 3.15: Experimentelles spontanes RAMAN-Spektrum von C_{60} aus Ref. [134]. Die Peaks bei 520 cm^{-1} und 965 cm^{-1} sind durch Substratwechselwirkung bedingt.

Verdoppelt man hingegen den Fluß, ändert sich das Frequenzspektrum wesentlich (Abb. (3.16)). Nun kommt es zu einer dominanten Anregung ausschließlich der

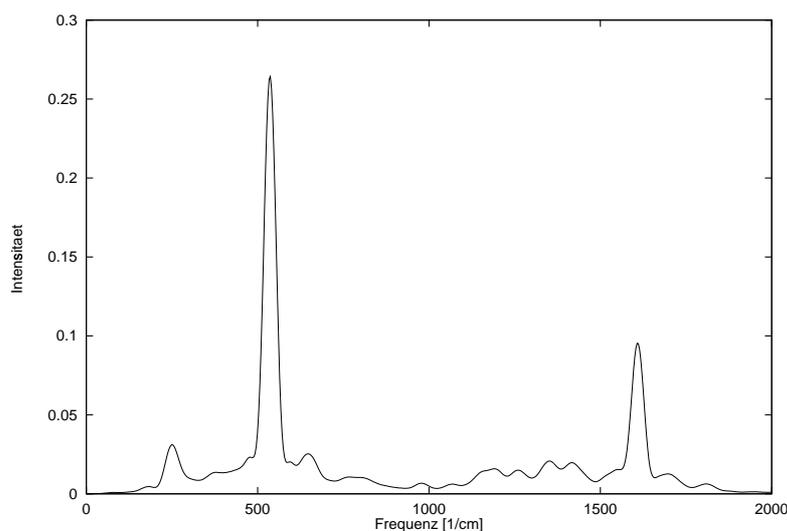


Abbildung 3.16: Spektraldichte in willkürlichen Einheiten gegen die Frequenz in cm^{-1} für einen Puls der Länge 12 fs und einem Vektorpotential von $A = 1.13\text{ G cm}$.

total-symmetrischen Moden. Dabei ist die *breathing*-Mode trotz geringerer RAMAN-Intensität wesentlich stärker als die *pentagonal pinch*-Mode. Zusammen mit der in Abb. (3.13) gezeigten Verschiebung der Gleichgewichtslage ist dies ein starkes Indiz für den DECP-Effekt. Die theoretischen Ergebnisse stimmen sehr gut mit den Experimenten von DEXHEIMER (Abb. (3.7)) überein, obwohl auch hier wiederum nicht offensichtlich ist, daß die berechnete Spektraldichte zu der experimentellen Observablen proportional ist. Da die kohärenten Schwingungen einen starken Einfluß auf die dielektrischen Eigenschaften der Probe und damit auch auf deren Transmission hat, ist ein solcher Zusammenhang allerdings naheliegend. Eine genauere Diskussion dieses

Punktes findet sich in der Arbeit von ZEIGER et al. [127].

Im Gegensatz zum experimentellen Spektrum weist Abb. (3.16) die schwache Anregung einer Schwingung bei ca. 250 cm^{-1} auf, die vermutlich mit einer H_g -Mode zu identifizieren ist. Der fehlende experimentelle Nachweis könnte z.B. damit zusammenhängen, daß diese Mode schneller als die totalsymmetrischen dephasiert und daher schwerer zu detektieren ist.

Eine nochmalige Verdopplung des Flusses führt schließlich zu dem in Abb. (3.17) gezeigten Spektrum. Nun wird ausschließlich die *breathing*-Mode angeregt. Im DECP-

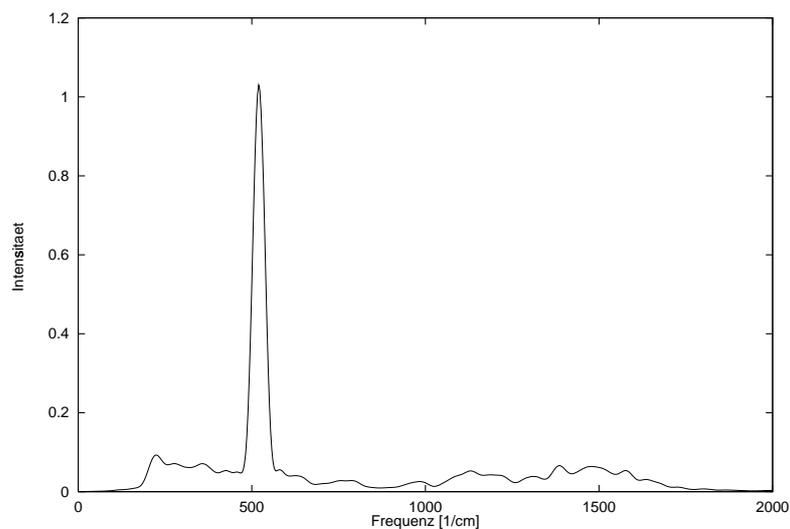


Abbildung 3.17: Spektraldichte in willkürlichen Einheiten gegen die Frequenz in cm^{-1} für einen Puls der Länge 12 fs und einem Vektorpotential von $A = 1.6\text{ G cm}$.

Bild läßt sich dies damit erklären, daß der angeregte Zustand nicht nur die gleiche Symmetrie wie der Grundzustand aufweist, sondern zusätzlich ausschließlich längs der $A_g(1)$ -Normalkoordinate ausgelenkt ist. Das theoretische Resultat bei hoher Intensität deckt sich mit den experimentellen Spektren von FLEISCHER ET AL. (Abb. (3.18)) [135]. Dieses Pump-Probe-Experiment wurde allerdings an Kalium-dotierten C_{60} -Filmen bei einer Trägerfrequenz von $1.85\text{ eV}/\hbar$ durchgeführt. Bei dieser Energie absorbiert K_3C_{60} stark, so daß gegenüber den Experimenten von DEXHEIMER mit einer höheren Trägerdichte im angeregten Zustand zu rechnen ist. Wie in den Simulationen zeigt sich also auch experimentell das Verschwinden der *pentagonal pinch*-Mode bei hoher elektronischer Anregung.

Einfluß der Pulslänge

Sowohl für den DECP- als auch für den stimulierten RAMAN-Effekt ist eine starke Abhängigkeit von der Pulslänge zu erwarten. Im DECP-Modell wird eine große Schwingungsamplitude nämlich nur für eine instantane und damit vertikale Anregung erreicht. Bei langen Pulsen ändert sich die momentane Gleichgewichtslage, die den mit den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten gewichteten Energieminima in Grund- und angeregtem Zustand entspricht, nur sehr langsam. Damit kann das System dieser Änderung adiabatisch folgen. Eine große Amplitude ist daher nur für Pulse zu erwarten, deren Länge klein gegen die Schwingungsdauer der jeweiligen Mode ist.

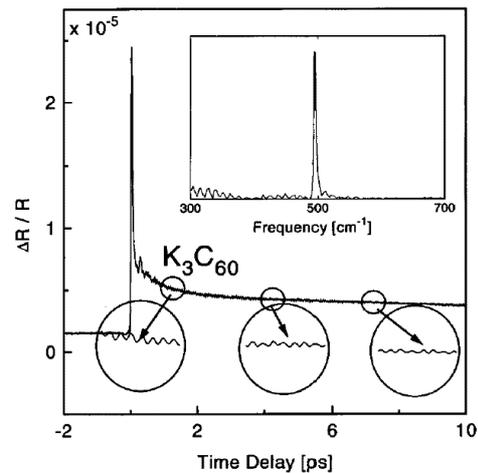


Abbildung 3.18: Differentielle Reflektivität eines Kalium-dotierten C_{60} -Films als Funktion der Zeitdifferenz zwischen 10 fs langen Pump- und Probepulsen der Trägerfrequenz $1.85 \text{ eV}/\hbar$. Referenz [135] entnommen.

Der impulsive RAMAN-Effekt ist ebenfalls von der Pulsdauer abhängig. Obwohl die Trägerfrequenz nichtresonant mit den Schwingungsmoden ist, besitzt das Fourierspektrum eines kurzen Pulses Frequenzanteile, deren Differenz die Oszillation resonant treiben können und somit zu einer großen Amplitude führen. Je größer die Pulsdauer ist, desto geringer also die Anregung hochfrequenter Moden.

Dies bestätigt Abb. (3.19), die die Ergebnisse einer Simulation mit dem gleichen Fluß wie in Abb. (3.16) aber doppelter Pulsdauer zeigt. Für diese Wahl von Parametern wer-

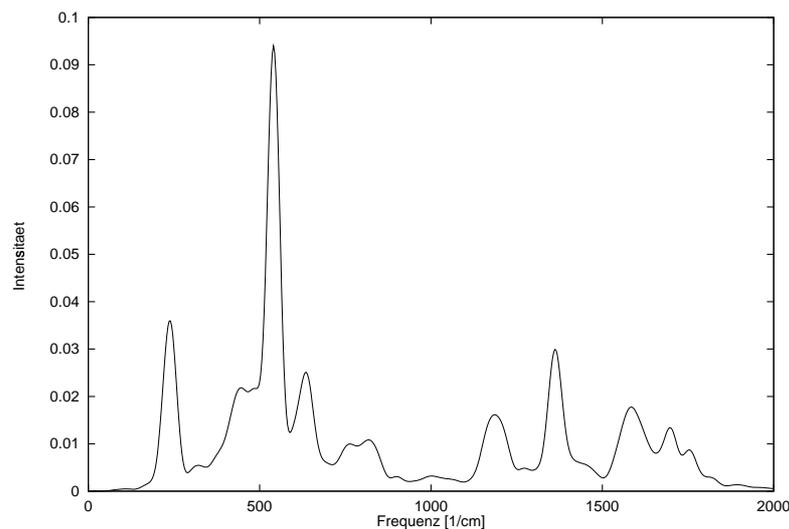


Abbildung 3.19: Spektraldichte in willkürlichen Einheiten gegen die Frequenz in cm^{-1} für einen Puls der Länge 24 fs und einem Vektorpotential von $A = 0.8 \text{ G cm}$.

den wiederum viele verschiedene Moden angeregt, was für den stimulierten RAMAN-

Effekt als Ursache spricht. Im Gegensatz zum spontanen RAMAN-Spektrum besitzt die *pentagonal pinch*-Mode eine – wie erwartet – geringere Intensität.

Schließlich ergibt sich für einen Fluß, der Abb. (3.17) entspricht, die Spektraldichte in Abb. (3.20). Da die Pulsdauer hauptsächlich die hochfrequenten Oszillationen

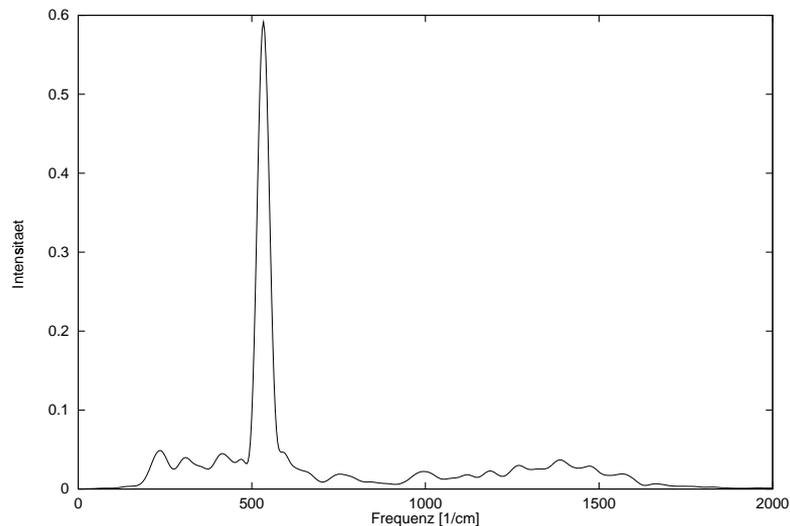


Abbildung 3.20: Spektraldichte in willkürlichen Einheiten gegen die Frequenz in cm^{-1} für einen Puls der Länge 24 fs und einem Vektorpotential von $A = 1.13 \text{ G cm}$.

beeinflusst, ergeben sich hier keine wesentlichen Unterschiede.

Einfluß der Polarisation

Um die experimentellen Gegebenheiten realistisch zu simulieren, müßte man im Prinzip eine Vielzahl von MD-Trajektorien mit unterschiedlichen Anfangsbedingungen und Polarisationen berechnen, was allerdings aufgrund des hohen Rechenzeitaufwands nicht durchführbar ist. In diesem Abschnitt soll zumindest gezeigt werden, daß die berechneten Observablen, wie die Spektraldichte, nicht wesentlich von der gewählten Polarisation abhängen.

Die Abb. (3.21) zeigt hierzu die Ergebnisse einer mit Abb. (3.16) vergleichbaren Simulation, wobei die Polarisation senkrecht zur bisherigen gewählt wurde. Wie man sieht, ist der Effekt auf das Frequenzspektrum gering, was auf die hohe Symmetrie des Moleküls zurückzuführen ist.

Rotverschiebung der Schwingungsfrequenzen

Durch die Wechselwirkung mit dem Laserpuls gehen Elektronen von bindenden in antibindende Zustände über, was zu einer Bindungslockerung und damit einer Rotverschiebung der Eigenmoden führt. Dieser Effekt wurde im Fall von C_{60} von MELETOV [136] experimentell untersucht. In den vorliegenden Simulationen läßt sich

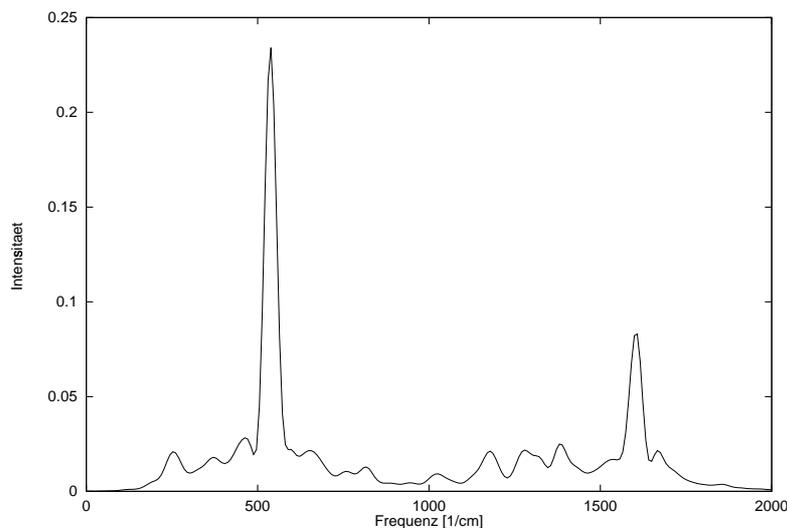


Abbildung 3.21: Spektraldichte in willkürlichen Einheiten gegen die Frequenz in cm^{-1} für einen Puls der Länge 12 fs und einem Vektorpotential von $A = 1.13 \text{ G cm}$ sowie gegenüber den bisherigen Simulationen veränderter Polarisation.

Vektorpotential [G cm]	Frequenzverschiebung [cm^{-1}]
0.8	-2
1.13	1
1.6	18
2.26	63

Tabelle 3.1: Rotverschiebung der *breathing*-Mode in C_{60} für verschiedene Werte des Vektorpotentials bei einer Pulslänge von 12 fs. Als Referenz diente die Frequenz im Grundzustand (538 cm^{-1}), die wie in der Fußnote auf Seite 69 beschrieben ermittelt wurde.

dieses Verhalten ebenfalls nachweisen. Tabelle (3.1) enthält Werte für die Rotverschiebung der *breathing*-Mode bei verschiedenen Intensitäten.

Wie man sieht, erhöht sich die Frequenz zunächst¹¹; bei steigender Intensität ergibt sich allerdings dann die erwartete Rotverschiebung. Da in den Experimenten von MELETOV eine cw-Laserquelle verwendet wurde, können die theoretischen Ergebnisse leider nicht direkt verglichen werden.

3.7 Selbstkonsistente Erweiterung des Verfahrens

Nachdem die Anwendbarkeit des TD-DFTB-Methode auf homonukleare Systeme in (3.5) und (3.6) eingehend analysiert wurde, beschäftigt sich dieser Abschnitt mit der

¹¹Obwohl Frequenzverschiebungen sicher mit einer höheren Genauigkeit bestimmt werden können als Frequenzen, liegt die hier festgestellte Blauverschiebung von einer Wellenzahl vermutlich innerhalb der Fehlergrenzen der Methode.

selbstkonsistenten Erweiterung des Schemas. Diese besteht in der Berücksichtigung der Terme zweiter Ordnung in Gl. (3.5), die Dichtefluktuationen um die Referenzdichte enthalten. Damit verfolgt man zum einen wie im Grundzustand das Ziel, Systeme mit Konstituenten unterschiedlicher Elektronegativität besser zu beschreiben. Darüberhinaus erwartet man bei zeitabhängigen Problemen aber auch für homonukleare Systeme eine Verbesserung der Resultate durch Einbeziehung der Selbstkonsistenz. Wie in Abschnitt (1.5) diskutiert, ist die durch das äußere Feld induzierte Änderung des SCF-Potentials – manifestiert in der Kopplungsmatrix – für die Verschiebung von den Ein-Teilchen- zu den korrekten Anregungsenergien verantwortlich. Da der Hamiltonian in einer nicht-selbstkonsistenten TD-DFTB-Beschreibung nur von der Referenzdichte ρ_0 abhängt, wird diese Änderung allein durch die zeitabhängigen Koeffizienten getragen. Dies führt aber nicht notwendigerweise zu schlechten Resultaten, wie die Ergebnisse aus (3.6.3) zeigen. Eine analoge Situation im Grundzustand bilden nicht-selbstkonsistente Rechnungen an NaCl. Trotz einer aus neutralen atomaren Dichten zusammengesetzten Startdichte, findet man schon nach einer Diagonalisierung die korrekte ionische Bindungsform.

Nichtsdestotrotz erwartet man durch die selbstkonsistente Erweiterung des TD-DFTB-Schemas eine ausgewogenere Beschreibung von Umladungseffekten. Hierzu nähert man die Terme zweiter Ordnung in zum Grundzustand analoger Weise (vgl. hierzu Abschnitt 1.2) und erhält damit den folgenden Lagrangian:

$$\mathcal{L} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2 - E_{rep} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \Delta q_{\alpha} \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_{\beta} - \sum_i^{\text{occ}} \langle \Psi_i | H_0 - i \overleftrightarrow{d/dt} | \Psi_i \rangle, \quad (3.40)$$

wobei die Ladungen q_{α} aus den Koeffizienten der zeitabhängigen KOHN-SHAM-Orbitale ermittelt werden:

$$q_{\alpha} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\mu \in \alpha} \sum_{\nu} (b_{\mu i}^* S_{\mu\nu} b_{\nu i} + b_{\nu i}^* S_{\nu\mu} b_{\mu i}). \quad (3.41)$$

Die Bewegungsgleichungen für den selbstkonsistenten Fall ergeben sich durch Variation nach den Koeffizienten $b_{\mu i}$ und den Kernkoordinaten \mathbf{R}_{α} . Die recht umfangreiche Ableitung wird auf den Anhang (E) verschoben. Für die Zeitentwicklung der Koeffizienten erhält man:

$$\dot{b}_{\nu i} = - \sum_{\delta\mu} S_{\nu\delta}^{-1} \left[i H_{\delta\mu}^{\text{scc}} + \langle \phi_{\delta} | \dot{\phi}_{\mu} \rangle \right] b_{\mu i} \quad (3.42)$$

mit dem ladungsabhängigen Hamiltonian H^{scc}

$$H_{\mu\nu}^{\text{scc}} = H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_{\zeta} (\gamma_{\alpha\zeta} + \gamma_{\beta\zeta}) \Delta q_{\zeta}, \quad (3.43)$$

der formal mit dem Grundzustands-Hamiltonian in (1.27) identisch ist. Gleichung (3.42) muß nun iterativ gelöst werden, da H^{scc} über die Ladungen von den Koeffizienten $b_{\mu i}$ abhängt.

Die Bewegungsgleichung der Kerne ergibt sich schließlich zu:

$$\begin{aligned}
M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = & - \sum_i^{\text{occ}} \sum_{\mu\nu} b_{\mu i}^* b_{\nu i} \left[\frac{dH_{\mu\nu}^0}{d\mathbf{R}_\alpha} + \frac{dS_{\mu\nu}}{d\mathbf{R}_\alpha} \sum_\beta \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_\beta \right] \\
& - \Delta q_\alpha \sum_\beta \frac{d\gamma_{\alpha\beta}}{d\mathbf{R}_\tau} \Delta q_\beta - \frac{dE_{\text{rep}}}{d\mathbf{R}_\alpha} \\
& + \frac{1}{2} \sum_i \left\{ \sum_{\mu\nu\delta\gamma} b_{\mu i}^* \frac{dS_{\mu\nu}}{d\mathbf{R}_\tau} S_{\nu\delta}^{-1} H_{\delta\gamma}^{\text{scc}} b_{\gamma i} + \text{c.c.} \right\}.
\end{aligned} \tag{3.44}$$

Wie es sein sollte, gehen (3.42) und (3.44) für verschwindenden Ladungstransfer in die korrespondierenden Gleichungen (3.9) und (3.13) des nicht-selbstkonsistenten Falls über. Auch hier ist anzumerken, daß äquivalente Bewegungsgleichungen von SAALMANN et al. [110] für den Spezialfall nicht explizit zeitabhängiger Hamiltonians hergeleitet wurden.

3.7.1 Implementation

Die Implementation der Selbstkonsistenz bereitet keine prinzipiellen, wohl aber praktische Schwierigkeiten. In jedem Zeitschritt werden jetzt zusätzlich die MULLIKEN-Ladungen (3.41) berechnet und daraus der Hamiltonian H^{scc} gebildet. Dieser wird gemäß Gl. (3.32) zur Ermittlung der neuen Koeffizienten herangezogen. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis Konvergenz der Ladungen oder äquivalent der Energie erreicht ist. Abbildung (3.22) zeigt das zugehörige Ablaufdiagramm. In ersten Testrechnungen stellte sich heraus, daß der Zeitschritt nach Beendigung des Pulses gegenüber einer nicht-selbstkonsistenten Rechnung um einen Faktor vier verkleinert werden muß, um eine gute Energieerhaltung sicherzustellen. Zusätzlich waren 2-10 Iterationsschritte bis zur Konvergenz notwendig, so daß sich insgesamt ein erheblich vergrößerter Rechenzeitbedarf ergab. Um Simulationen an so komplexen Systemen wie C_{60} durchzuführen, bedarf es also noch einiger algorithmischer Verbesserungen.

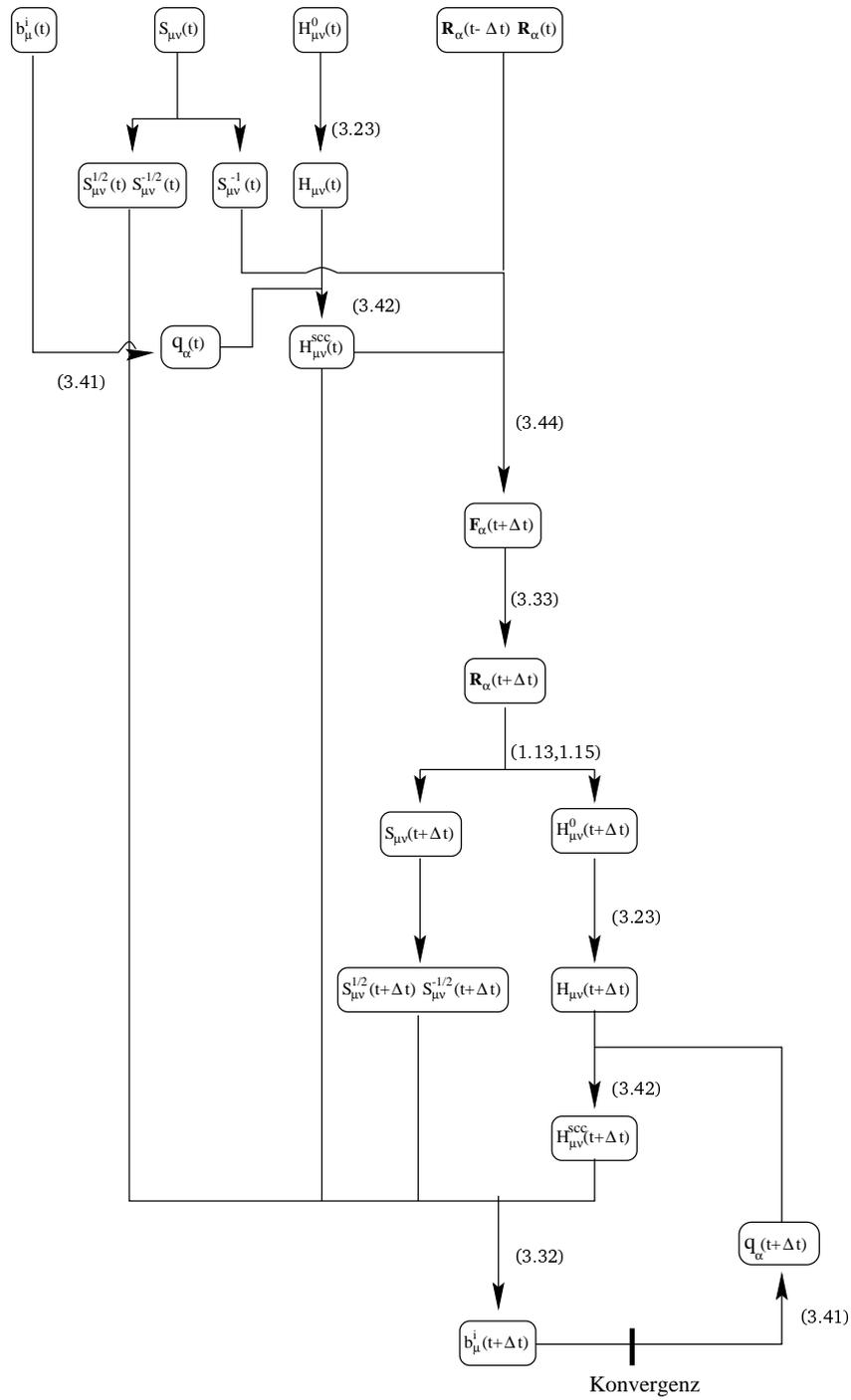


Abbildung 3.22: Ablaufdiagramm zur Berechnung der Koeffizienten im selbstkonsistenten Fall. In Klammern sind die jeweils relevanten Gleichungen angegeben.

Resultate und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung approximativer Methoden in der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie. Für den Bereich niedriger Intensität wurde im ersten Teil die γ -Approximation als parameterfreie Näherung der TD-DFRT-Kopplungsmatrix zur Berechnung optischer Spektren großer Systeme vorgeschlagen. Testrechnungen an organischen Molekülen wiesen eine überraschend gute Übereinstimmung mit dem Experiment und weit aufwendigeren *first principles*-Rechnungen auf. Eine Analyse zeigte dann, daß der DFTB-Methode inhärente Näherungen wie die Dichtekompression auch für angeregte Zustände von Wichtigkeit sind und die guten Ergebnisse teilweise zu erklären vermögen. Anhand des optischen Spektrums von C_{60} wurde dann der Einfluß kollektiver Effekte diskutiert, die in der γ -Approximation im Gegensatz zur einfachen IP-Näherung voll berücksichtigt werden. Schließlich ergaben Untersuchungen zum Rechenzeitbedarf klare Vorteile der Methode gegenüber *first principles*-aber auch semiempirischen Verfahren. Damit erfüllt die γ -Approximation die eingangs des zweiten Kapitels genannten wünschenswerten Eigenschaften einer Näherungsmethode zur Berechnung angeregter Zustände: a) numerische Effizienz, b) Parameterfreiheit, c) Berücksichtigung kollektiver Effekte und d) qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment. Nichtsdestotrotz gilt es, einige Punkte wie die Beschreibung von $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen und Triplettzuständen zu verbessern. Zusätzlich kann man versuchen, die Beschränkung auf tiefliegende Zustände durch Basissatzvergrößerung und Einbeziehung verbesserter XC-Funktionale aufzuweichen. Schließlich ist zu prüfen, ob und mit welchen Änderungen die Methode auf Festkörperstrukturen angewandt werden kann.

Zur Beschreibung der Wechselwirkung von ultrakurzen intensiven Laserpulsen mit Materie wurde im zweiten Teil der Arbeit die TD-DFTB-Methode entwickelt. Aus einem allgemeinen Wirkungsprinzip wurden dabei Grundgleichungen einer Quantenmolekulardynamik auf gekoppelten Potentialflächen hergeleitet. Zur numerischen Lösung wurde ein Norm-erhaltender Algorithmus eingesetzt, der sich bei der Anwendung auf ein Zwei-Zustands-Spielmodell als stabil und exakt erwies. Ein Vorteil der Methode gegenüber anderen Verfahren zur Beschreibung der Dynamik im angeregten Zustand besteht in der großen Nähe zum Experiment. Sowohl Pulsform, -dauer, Frequenz als

auch (mit Einschränkungen) die Intensität können direkt an experimentelle Parameter angepaßt werden, so daß eine realistische Beschreibung des Anregungsvorgangs möglich wird. Im Fall von C_{60} konnte auf diese Weise die starke Abhängigkeit verschiedener Anregungsmechanismen kohärenter Schwingungen von der Pulscharakteristik gezeigt werden. Für kurze Pulse und niedrige Intensitäten wies die Spektraldichte auf den RAMAN-Effekt als Ursache hin, während für hohe Intensitäten der DECP-Effekt dominierte. Die Resultate der theoretischen Simulationen stimmten dabei auch quantitativ mit vorhandenen experimentellen Daten überein. Weiterhin ergab sich bei einer Vergrößerung der Pulslänge eine Unterdrückung der hochfrequenten Moden. Am Beispiel der *breathing*-Mode konnte dann die intensitätsabhängige Rotverschiebung der Schwingungsfrequenzen nachgewiesen werden.

Im letzten Teil der Arbeit wurden schließlich noch die Grundgleichungen einer selbst-konsistenten Erweiterung des TD-DFTB-Schemas hergeleitet. Von dieser Erweiterung erhofft man sich eine verbesserte Beschreibung heteronuklearer Systeme und allgemein eine ausgewogenere Behandlung des Ladungstransfers. Weitere Verbesserungen der Methode sind durch eine, zumindest phänomenologische, Einbeziehung der spontanen Emission zu erreichen. Auf diese Weise würde die in der Methode bisher nicht enthaltene Relaxation in den Grundzustand ermöglicht. Hierzu könnte man den Hamiltonian um ein rein imaginäres Potential ergänzen, das experimentell bestimmte Lebensdauern enthält. Schließlich wäre eine Einführung von Kontinuumszuständen vorteilhaft, um Photoionisation beschreiben zu können.

Zum Abschluß seien hier noch einige mögliche Anwendungsbereiche der TD-DFTB-Methode genannt:

- **Biologische Systeme:**
Aufgrund der Komplexität biologischer Systeme ist deren photochemisches Verhalten noch weitestgehend unverstanden. Mittels der γ -Approximation könnten in Chromophor-Peptid-Systemen wichtige funktionelle Gruppen oder Aminosäuren in der Umgebung des Chromophors ausgemacht werden. Diese könnten in nachfolgende TD-DFTB-Simulationen mit einbezogen werden, um die molekulare Dynamik nach einer Anregung aufzuklären.
- **Photofragmentation:**
Da die Näherungen der TD-DFTB-Methode auch für hohe Intensitäten Bestand haben, ist eine Anwendung auf die Photofragmentation von z.B. Clustern möglich. Durch geschickte Wahl von Pulsform, -länge und Intensität lassen sich unter Umständen Cluster bestimmter Größe und damit Eigenschaften generieren.
- **T-Strahlen:**
Wellen mit Frequenzen im Terahertz-Bereich sind von technologischer Wichtigkeit, da sie hohe Eindringtiefe mit einer gegenüber Mikrowellen verbesserten räumlichen Auflösung in spektroskopischen Anwendungen verbinden. Kohärente T-Strahlen werden durch Bestrahlung geeigneter Materialien mit kurzen Pulsen erreicht [130]. Die TD-DFTB-Methode könnte hier eingesetzt werden, um geeignete Emitter zu finden.

- Nichtlineare Wechselwirkungen:

Die TD-DFTB-Methode könnte ebenfalls zur Untersuchung optisch nichtlinearer Materialien genutzt werden. So wäre die Erzeugung höherer Harmonischer durch eine Fouriertransformation des zeitabhängigen Dipolmoments nachweisbar. Die Erzeugung von Summen- und Differenzfrequenzen durch multichromatische Lasersysteme könnte ebenso simuliert werden.

Notation der zweiten Quantisierung

In der Vielteilchenphysik ist es oft vorteilhaft, die Notation der zweiten Quantisierung zu verwenden. Dabei betrachtet man Zustände im unendlich-dimensionalen Fockraum, der durch die direkte Summe von N-Teilchen-Hilberträumen entsteht. In diesem Raum lassen sich Erzeugungsoperatoren \hat{a}^\dagger definieren, die einen N-Teilchen-Zustand in einen (N+1)-Teilchen-Zustand überführen. So erzeugt z.B. der Operator \hat{a}_i^\dagger angewandt auf das Vakuum ein Elektron im Orbital ψ_i :

$$\hat{a}_i^\dagger|0\rangle = |\psi_i\rangle. \quad (\text{A.1})$$

Eine beliebige Determinante Φ im Ortsraum läßt sich daher wie folgt darstellen:

$$\Phi[\phi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \phi_n(\mathbf{r}_n)] \cong \hat{a}_1^\dagger \cdots \hat{a}_n^\dagger|0\rangle, \quad (\text{A.2})$$

wobei durch die Anti-Kommutations-Relation

$$\{\hat{a}_\alpha^\dagger, \hat{a}_\beta^\dagger\} = 0 \quad (\text{A.3})$$

die Antisymmetrie der Zustandes gewährleistet ist.

Den Erzeugungs- stehen Vernichtungsoperatoren gegenüber, die einen N-Teilchen-Zustand in einen (N-1)-Teilchen-Zustand überführen:

$$\hat{a}_j|\psi_i\rangle = \delta_{ij}|0\rangle. \quad (\text{A.4})$$

Ein angeregter Zustand $|\Phi_i^a\rangle$ bei dem ausgehend vom Grundzustand $|\Phi_0\rangle$ ein Elektron vom Orbital i in das Orbital a wechselt, hat folgende Form:

$$|\Phi_i^a\rangle = \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i |\Phi_0\rangle. \quad (\text{A.5})$$

Schließlich erfüllen \hat{a}^\dagger und \hat{a} neben (A.3) noch die folgenden Anti-Kommutations-Relationen:

$$\begin{aligned} \{\hat{a}_\alpha, \hat{a}_\beta\} &= 0 \\ \{\hat{a}_\alpha, \hat{a}_\beta^\dagger\} &= \delta_{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Betrachten wir nun einen N-Teilchen-Operator $\hat{F} = \sum_i \hat{f}(\mathbf{r}_i)$, der sich als Summe von Ein-Teilchen-Operatoren \hat{f} darstellen läßt. Wie in Ref. [2] gezeigt wird, kann man \hat{F} durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ausdrücken:

$$\begin{aligned}\hat{F} &= \sum_{mn} \langle \phi_m | \hat{f} | \phi_n \rangle \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_n \\ &= \sum_{mn} f_{mn} \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_n.\end{aligned}\tag{A.7}$$

Damit ergibt sich für den Erwartungswert von \hat{F} :

$$\langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle = \sum_{mn} f_{mn} \langle \psi | \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_n | \psi \rangle.\tag{A.8}$$

Definiert man nun die sogenannte Dichtematrix \mathbf{P} wie folgt:

$$P_{nm} := \langle \psi | \hat{a}_m^\dagger \hat{a}_n | \psi \rangle,\tag{A.9}$$

ergibt sich für (A.8):

$$\langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle = \sum_{mn} f_{mn} P_{nm} = \text{tr}(\mathbf{f} \mathbf{P}).\tag{A.10}$$

Damit kann also der Erwartungswert von Ein-Teilchen-Operatoren durch Spurbildung mit der Dichtematrix berechnet werden.

Eine alternative Form der Kraftgleichung

Ausgehend von der Kraftgleichung:

$$M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = - \sum_i n_i \langle \Psi_i | \frac{dH}{d\mathbf{R}_\alpha} | \Psi_i \rangle - \frac{dE_{rep}}{d\mathbf{R}_\alpha}, \quad (\text{B.1})$$

soll in diesem Anhang eine zu (3.15) alternative Darstellung hergeleitet werden. Zunächst nutzt man dazu aus, daß die Eigenzustände des Systems eine vollständige Basis bilden (vgl. hierzu die Anmerkungen nach Gl. (3.12)):

$$\sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = \mathbb{1}. \quad (\text{B.2})$$

Damit ergibt sich:

$$M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = - \sum_i n_i \sum_{jl} \langle \Psi_i | \psi_j \rangle \langle \psi_j | \frac{dH}{d\mathbf{R}_\alpha} | \psi_l \rangle \langle \psi_l | \Psi_i \rangle - \frac{dE_{rep}}{d\mathbf{R}_\alpha}. \quad (\text{B.3})$$

Anwendung der Produktregel führt auf:

$$\begin{aligned} M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha &= - \sum_i n_i \sum_{jl} \langle \Psi_i | \psi_j \rangle \langle \psi_l | \Psi_i \rangle \frac{d}{d\mathbf{R}_\alpha} \langle \psi_j | H | \psi_l \rangle - \frac{dE_{rep}}{d\mathbf{R}_\alpha} \\ &+ \sum_i n_i \sum_{jl} \langle \Psi_i | \psi_j \rangle \langle \psi_l | \Psi_i \rangle \left[\langle \frac{d\psi_j}{d\mathbf{R}_\alpha} | \psi_l \rangle \epsilon_l + \langle \psi_j | \frac{d\psi_l}{d\mathbf{R}_\alpha} \rangle \epsilon_j \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Vernachlässigt man die letzte Zeile für den Moment, kann man die Terme in der ersten unter Berücksichtigung der Orthonormalität der Eigenzustände und der Gültigkeit des HELLMANN-FEYNMAN-Theorems in die folgende Form bringen:

$$\begin{aligned} M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha &= - \sum_j \tilde{n}_j(t) \langle \psi_j | \frac{dH}{d\mathbf{R}_\alpha} | \psi_j \rangle - \frac{dE_{rep}}{d\mathbf{R}_\alpha} \\ \text{mit } \tilde{n}_j(t) &= \sum_i n_i |\langle \psi_j | \Psi_i(t) \rangle|^2. \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Unter Einführung der Koeffizienten c_μ^j aus der Entwicklung der Eigenzustände in die LCAO-Basis, erhält man weiter:

$$\begin{aligned}
M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha &= - \sum_j \sum_{\mu\nu} \tilde{n}_j(t) c_\mu^j \left[\frac{d}{d\mathbf{R}_\alpha} (\langle \phi_\mu | H | \phi_\nu \rangle) - \epsilon_j (\langle \frac{d\phi_\mu}{d\mathbf{R}_\alpha} | \phi_\nu \rangle + \langle \phi_\mu | \frac{d\phi_\nu}{d\mathbf{R}_\alpha} \rangle) \right] c_\nu^j \\
&\quad - \frac{dE_{rep}}{d\mathbf{R}_\alpha} \\
&= - \sum_j \sum_{\mu\nu} \tilde{n}_j(t) c_\mu^j \left[\frac{dH_{\mu\nu}}{d\mathbf{R}_\alpha} - \epsilon_j \frac{dS_{\mu\nu}}{d\mathbf{R}_\alpha} \right] c_\nu^j - \frac{dE_{rep}}{d\mathbf{R}_\alpha}, \tag{B.6}
\end{aligned}$$

so daß sich Gl. (3.15) aus Abschnitt 3.1 ergibt.

Nun zurück zu dem bisher vernachlässigten Term in Gl. (B.4):

$$\begin{aligned}
&\sum_i n_i \sum_{jl} \langle \Psi_i | \psi_j \rangle \langle \psi_l | \Psi_i \rangle \left[\langle \frac{d\psi_j}{d\mathbf{R}_\alpha} | \psi_l \rangle \epsilon_l + \langle \psi_j | \frac{d\psi_l}{d\mathbf{R}_\alpha} \rangle \epsilon_j \right] \\
&= \sum_i n_i \sum_{jl} \langle \Psi_i | \psi_j \rangle \langle \psi_l | \Psi_i \rangle \langle \frac{d\psi_j}{d\mathbf{R}_\alpha} | \psi_l \rangle (\epsilon_l - \epsilon_j). \tag{B.7}
\end{aligned}$$

Die Amplitude $\langle \psi_l | \Psi_i \rangle$ gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, ein System, das zur Zeit $t = 0$ im Zustand $|\Psi_i(0)\rangle = |\psi_i\rangle$ war, zu einer späteren Zeit t im Zustand $|\psi_l\rangle$ vorzufinden. Diese ist nach FERMI's goldener Regel besonders groß, wenn die Energiedifferenz $\epsilon_l - \epsilon_i$ der Frequenz des Störpotentials entspricht. Aus diesem Grund ist das Produkt $\langle \Psi_i | \psi_j \rangle \langle \psi_l | \Psi_i \rangle$ nur dann wesentlich von Null verschieden, wenn ϵ_l nahe bei ϵ_j liegt. In diesem Fall ist allerdings der letzte Term in (B.7) klein, so daß der diskutierte Kraftbeitrag in guter Näherung vernachlässigt werden kann. Nichtsdestotrotz wurden die Simulationen in dieser Arbeit mit der vollen Kraft (3.13) durchgeführt, die außerdem den Vorteil hat, keine zeitaufwendigen Diagonalisierungen erforderlich zu machen.

Bestimmung des Flusses

Die meisten Experimentatoren geben als Maß für die Stärke des Strahlungsfeldes den Fluß an. Um das hier verwendete Vektorpotential mit dieser Größe in Beziehung zu setzen, geht man vom Poyntingvektor aus:

$$\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi}(\mathbf{E} \times \mathbf{B}). \quad (\text{C.1})$$

\mathbf{E} und \mathbf{B} lassen sich in der Strahlungseichung [137] wie folgt bestimmen:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c}\dot{\mathbf{A}} \\ \mathbf{B} &= \nabla \times \mathbf{A}, \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

wobei das Vektorpotential aus Gl. (3.24), ergänzt um die korrekte räumliche Abhängigkeit, die folgende Gestalt besitzt:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 \sin \left[\frac{\pi}{t_0} \left(t - \frac{\hat{\mathbf{k}}\mathbf{r}}{c} \right) \right] \cos \left[\omega \left(t - \frac{\hat{\mathbf{k}}\mathbf{r}}{c} \right) \right]. \quad (\text{C.3})$$

Anwendung von (C.2) und Fallenlassen der räumlichen Abhängigkeit nach der Differentiation ergibt:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\frac{\mathbf{A}_0}{c} \left\{ \omega \sin\left(\frac{\pi t}{t_0}\right) \sin(\omega t) - \frac{\pi}{t_0} \cos\left(\frac{\pi t}{t_0}\right) \cos(\omega t) \right\} \\ \mathbf{B} &= \frac{\hat{\mathbf{k}}}{c} \times \mathbf{A}_0 \left\{ \omega \sin\left(\frac{\pi t}{t_0}\right) \sin(\omega t) - \frac{\pi}{t_0} \cos\left(\frac{\pi t}{t_0}\right) \cos(\omega t) \right\}, \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

so daß ebenso wie bei einer ebenen Welle magnetisches und elektrisches Feld die gleiche Amplitude besitzen und zueinander orthogonal sind. Den Fluß erhält man schließlich, indem man den Poyntingvektor über die totale Dauer des Pulses integriert. Er ergibt sich mit (C.1) und (C.4) zu:

$$F = \int_0^{t_0} S(t) dt \quad (\text{C.5})$$

$$= \frac{A_0^2}{16\pi c} \frac{\pi^2 \omega t_0 + (\omega t_0)^3 + \pi^2 \cos(\omega t_0) \sin(\omega t_0)}{\omega t_0^2}. \quad (\text{C.6})$$

Dieses Resultat ist nun noch vom Gaußschen ins MKSA System zu übertragen und durch geeignete Konversionsfaktoren so zu ergänzen, daß ω , t_0 und A_0 in den gewünschten Einheiten eV/ \hbar , fs bzw. G cm eingesetzt werden können. Man erhält:

$$\begin{aligned} F \left[\frac{\text{kJ}}{\text{m}^2} \right] &= c_1 A_0^2 \frac{\pi^2 c_2 \omega t_0 + (c_2 \omega t_0)^3 + \pi^2 \cos(c_2 \omega t_0) \sin(c_2 \omega t_0)}{c_2 \omega t_0^2} \\ c_1 &= 6.636 \cdot 10^{-4} \left[\frac{\text{kJ}}{\text{m}^2} \cdot \frac{\text{fs}}{\text{G}^2 \text{cm}^2} \right] \\ c_2 &= 1.519 \left[\frac{\hbar}{\text{eV fs}} \right]. \end{aligned} \tag{C.7}$$

Zusammenhang von Spektraldichte und Raman Wirkungsquerschnitt

In diesem Anhang wird der Zusammenhang zwischen der theoretisch gewonnenen Spektraldichte und dem spontanen RAMAN-Wirkungsquerschnitt hergeleitet. Dazu geht man vom Modell des harmonischen Oszillators aus, der durch eine äußere Kraft $F(t)$ getrieben wird. Vernachlässigt man zunächst Reibungskräfte und beschränkt sich auf eine Dimension, lautet die zu lösende Differentialgleichung:

$$\ddot{Q} + \omega_0^2 Q = F(t). \quad (\text{D.1})$$

Hier bezeichnet Q eine beliebige Normalkoordinate mit zugeordneter Schwingungsfrequenz ω_0 . Die äußere Kraft $F(t)$ ergibt sich aus der Energie U eines Dipols im elektrischen Feld $E(t)$. Letzteres kann man, wie in Abschnitt (3.3) ausgeführt, in guter Näherung als rein zeitabhängig annehmen.

$$U = -p E \quad (\text{D.2})$$

Das Dipolmoment p läßt sich durch die Polarisierbarkeit α ausdrücken, so daß sich der folgende Ausdruck für die treibende Kraft ergibt:

$$\begin{aligned} F(t) &= -\frac{d}{dQ} U = \frac{d}{dQ} [\alpha E^2(t)] \\ &\approx \left. \frac{d\alpha}{dQ} \right|_0 E^2(t), \end{aligned} \quad (\text{D.3})$$

wobei im letzten Schritt eine Taylorentwicklung der Polarisierbarkeit um die Gleichgewichtslage bei $Q = 0$ durchgeführt wurde. Das Quadrat des elektrischen Feldes setzt man in Übereinstimmung mit (3.24) als Produkt zweier Funktionen an:

$$E^2(t) = \hat{E}^2 d(t) f(t)$$

mit

$$\begin{aligned} d(t) &= \sin^2 \omega_L t \\ f(t) &= \frac{1}{\sqrt{\pi b}} e^{-\left(\frac{t-t_P}{b}\right)^2}. \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

Hier entspricht ω_L der Frequenz des eingestrahnten Lichts und $f(t)$ einer Gaußschen Einhüllenden der Breite b .

Die Greensfunktion der Differentialgleichung (D.1) lautet:

$$G(t, t') = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 < t < t', \\ \frac{1}{\omega_0} \sin \omega_0(t - t') & \text{für } 0 < t' < t, \end{cases} \quad (\text{D.5})$$

so daß sich

$$\begin{aligned} Q(t) &= \int_0^{+\infty} G(t, t') F(t') dt' \\ &= \int_0^t \frac{1}{\omega_0} \sin \omega_0(t - t') F(t') dt' \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

ergibt. Die Geschwindigkeit als Funktion der Zeit erhält man daraus zu:

$$\begin{aligned} \dot{Q}(t) &= \int_0^t \cos \omega_0(t - t') F(t') dt' \\ &:= \int_0^t g(t - t') F(t') dt'; \end{aligned} \quad (\text{D.7})$$

die Differentiation nach den Integrationsgrenzen liefert keinen Beitrag.

In den Simulationen wird die Spektraldichte $SD(\omega)$ als Fouriertransformierte der Autokorrelation dieser Größe bestimmt:

$$\begin{aligned} SD(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} \dot{Q}(t + \tau) \dot{Q}(\tau) d\tau \\ &= |\tilde{Q}(\omega)|^2, \end{aligned} \quad (\text{D.8})$$

wobei im letzten Schritt das WIENER-KHINCHIN Theorem verwendet wurde. Da der Puls über (D.4) zur Zeit $t = t_P$ lokalisiert ist, und man an der Dynamik nach Beendigung des Pulses interessiert ist, kann man die Integrationsgrenzen in (D.7) auf das Intervall $[-\infty, \infty]$ ausdehnen. Somit wird (D.7) zu einer reinen Faltung, deren Fouriertransformierte einfach zu bestimmen ist:

$$\begin{aligned} SD(\omega) &= |\tilde{g}(\omega) \tilde{F}(\omega)|^2 \\ &= \hat{E}^4 \left(\left. \frac{d\alpha}{dQ} \right|_0 \right)^2 \left| \tilde{g}(\omega) \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{d}(\omega - \omega') \tilde{f}(\omega') d\omega' \right|^2. \end{aligned} \quad (\text{D.9})$$

Die Fouriertransformierte von $d(t) = \sin^2 \omega_L t$ besitzt Komponenten bei $\omega = 0$ und $\omega = 2\omega_L$, wobei letztere wegen $\omega_0 \ll \omega_L$ keinen wesentlichen Beitrag zur Schwingungsanregung liefern. Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned}\tilde{d}(\omega) &\approx \pi\delta(\omega) \\ \tilde{f}(\omega) &= e^{i\omega t_P} e^{-\frac{1}{4}b^2\omega^2} \\ \tilde{g}(\omega) &= i\pi\delta(\omega - \omega_0) \rightarrow \frac{i\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2},\end{aligned}\quad (\text{D.10})$$

Dabei wurden in (D.10) a posteriori Reibungseffekte berücksichtigt, die zu einer Verbreiterung der Resonanz bei ω_0 führen. Als Endergebnis erhält man also:

$$SD(\omega) = \hat{E}^4 \left(\frac{d\alpha}{dQ} \Big|_0 \right)^2 \left[\frac{\pi\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2} \right]^2 e^{-\frac{1}{2}b^2\omega^2} \quad (\text{D.11})$$

Obwohl die Zentralfrequenz stark von den Eigenfrequenzen des Systems abweicht, erhält man also eine endliche Anregung, falls die Dauer des Pulses klein gegen die Schwingungsdauer der jeweiligen Mode ist. Bei Resonanz und im Grenzfall eines unendlich kurzen Pulses ($b \rightarrow 0$) geht (D.11) in

$$SD(\omega_0) = \frac{\pi^2}{\gamma^2} \hat{E}^4 \left(\frac{d\alpha}{dQ} \Big|_0 \right)^2 \quad (\text{D.12})$$

über, was mit dem Ausdruck für den differentiellen (Stokes) RAMAN-Wirkungsquerschnitt zu vergleichen ist. Mit $\hbar\omega_0 \gg kT$, $\omega_L \gg \omega_0$ ergibt sich dieser zu [138]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\hbar\omega_L^4}{(4\pi\epsilon_0 c^2)^2 \omega_0} \left(\frac{d\alpha}{dQ} \Big|_0 \right)^2, \quad (\text{D.13})$$

so daß der Zusammenhang von theoretischer Spektraldichte und RAMAN-Querschnitt durch

$$SD(\omega_0) \propto \frac{d\sigma}{d\Omega}(\omega_0) \omega_0 \quad (\text{D.14})$$

gegeben ist.

Bewegungsgleichungen für den selbstkonsistenten Fall

Startpunkt der Herleitung ist Gl. (3.40)

$$\mathcal{L} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha}^2 - E_{rep} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \Delta q_{\alpha} \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_{\beta} - \sum_i \langle \Psi_i | H_0 - i \overleftrightarrow{d/dt} | \Psi_i \rangle, \quad (\text{E.1})$$

die unter Benutzung von (3.8) die folgende Form annimmt:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(b_{\mu i}, \mathbf{R}_{\alpha}) = & \sum_{\alpha} \frac{1}{2} M_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha}^2 - E_{rep} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \Delta q_{\alpha} \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_{\beta} - \sum_i \sum_{\mu\nu} b_{\mu i}^* H_{\mu\nu}^0 b_{\nu i} \\ & + \frac{i}{2} \sum_i \sum_{\mu\nu} \left\{ b_{\mu i}^* S_{\mu\nu} \dot{b}_{\nu i} + b_{\mu i}^* \langle \phi_{\mu} | \dot{\phi}_{\nu} \rangle b_{\nu i} + b_{\mu i}^* \langle \dot{\phi}_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle b_{\nu i} + \text{c.c.} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

Die Euler-Lagrangegleichungen für die Koeffizienten $b_{\mu i}$ liefern die Bewegungsgleichung der Elektronen. Zunächst ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial b_{\gamma j}^*} = & - \sum_{\nu} H_{\gamma\nu}^0 b_{\nu j} - \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial q_{\alpha}}{\partial b_{\gamma j}} \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_{\beta} \\ & + \frac{i}{2} \sum_{\nu} \left\{ S_{\gamma\nu} \dot{b}_{\nu j} + \langle \phi_{\gamma} | \dot{\phi}_{\nu} \rangle b_{\nu j} - \langle \dot{\phi}_{\gamma} | \phi_{\nu} \rangle b_{\nu j} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

Der zweite Term in (E.3) kann mit

$$q_{\alpha} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\mu \in \alpha} \sum_{\nu} (b_{\mu i}^* S_{\mu\nu} b_{\nu i} + b_{\nu i}^* S_{\nu\mu} b_{\mu i}) \quad (\text{E.4})$$

auf die Form

$$\sum_{\alpha\beta} \frac{\partial q_{\alpha}}{\partial b_{\gamma j}} \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_{\beta} = \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_{\zeta} (\gamma_{\alpha\zeta} + \gamma_{\beta\zeta}) \Delta q_{\zeta} \quad \forall \mu \in \alpha, \nu \in \beta \quad (\text{E.5})$$

gebracht werden. Damit vereinfacht sich Gl. (E.3) zu:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial b_{\gamma j}^*} = - \sum_{\nu} \tilde{H}_{\gamma\nu} b_{\nu j} + \frac{i}{2} \sum_{\nu} \left\{ S_{\gamma\nu} \dot{b}_{\nu j} + \langle \phi_{\gamma} | \dot{\phi}_{\nu} \rangle b_{\nu j} - \langle \dot{\phi}_{\gamma} | \phi_{\nu} \rangle b_{\nu j} \right\}, \quad (\text{E.6})$$

wobei der ladungsabhängige Hamiltonian H^{scc}

$$H_{\mu\nu}^{\text{scc}} = H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_{\zeta} (\gamma_{\alpha\zeta} + \gamma_{\beta\zeta}) \Delta q_{\zeta} \quad (\text{E.7})$$

eingeführt wurde.

Variation nach $\dot{b}_{\mu i}^*$ liefert:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{b}_{\gamma j}^*} &= \frac{d}{dt} \left(-\frac{i}{2} \sum_{\nu} S_{\gamma\nu} b_{\nu j} \right) \\ &= -\frac{i}{2} \sum_{\nu} \left\{ \langle \dot{\phi}_{\gamma} | \phi_{\nu} \rangle b_{\nu j} + \langle \phi_{\gamma} | \dot{\phi}_{\nu} \rangle b_{\nu j} + S_{\gamma\nu} \dot{b}_{\nu j} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{E.8})$$

Aus $d/dt \partial \mathcal{L} / \partial \dot{b}_{\gamma j}^* = \partial \mathcal{L} / \partial b_{\gamma j}^*$ folgt dann:

$$i S_{\gamma\nu} \dot{b}_{\nu i} + i \langle \phi_{\gamma} | \dot{\phi}_{\nu} \rangle b_{\nu i} = H_{\gamma\nu}^{\text{scc}} b_{\nu i} \quad (\text{E.9})$$

und damit schließlich:

$$\dot{b}_{\nu i} = - \sum_{\delta\mu} S_{\nu\delta}^{-1} \left[i H_{\delta\mu}^{\text{scc}} + \langle \phi_{\delta} | \dot{\phi}_{\mu} \rangle \right] b_{\mu i} \quad (\text{E.10})$$

Die Kraftgleichung erhält man durch Variation nach den Kernkoordinaten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}_{\tau}} &= - \sum_i \sum_{\mu\nu} b_{\mu i}^* \frac{dH_{\mu\nu}^0}{d\mathbf{R}_{\tau}} b_{\nu i} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \Delta q_{\alpha} \frac{d\gamma_{\alpha\beta}}{d\mathbf{R}_{\tau}} \Delta q_{\beta} - \sum_{\alpha\beta} \frac{dq_{\alpha}}{d\mathbf{R}_{\tau}} \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_{\beta} \\ &+ \frac{i}{2} \sum_i \sum_{\mu\nu} \left\{ b_{\mu i}^* \frac{dS_{\mu\nu}}{d\mathbf{R}_{\tau}} \dot{b}_{\nu i} + b_{\mu i}^* \frac{d\langle \phi_{\mu} | \dot{\phi}_{\nu} \rangle}{d\mathbf{R}_{\tau}} b_{\nu i} + \text{c.c.} \right\} - \frac{dE_{\text{rep}}}{d\mathbf{R}_{\tau}}. \end{aligned} \quad (\text{E.11})$$

Der erste Term in den geschweiften Klammern wird nun mit Hilfe von (E.10) umgeschrieben:

$$\sum_{\mu\nu} b_{\mu i}^* \frac{dS_{\mu\nu}}{d\mathbf{R}_{\tau}} \dot{b}_{\nu i} = - \sum_{\mu\nu\delta\gamma} b_{\mu i}^* \frac{dS_{\mu\nu}}{d\mathbf{R}_{\tau}} S_{\nu\delta}^{-1} \left[i H_{\delta\gamma}^{\text{scc}} + \langle \phi_{\delta} | \dot{\phi}_{\gamma} \rangle \right] b_{\gamma i} \quad (\text{E.12})$$

Die Funktion $\dot{\phi}_{\gamma}$ wird nun der folgenden eindeutigen Entwicklung unterzogen:

$$|\dot{\phi}_{\gamma}\rangle = \sum_{\zeta} f_{\gamma\zeta} |\phi_{\zeta}\rangle + \sum_{\eta} \tilde{f}_{\gamma\eta} |\tilde{\phi}_{\eta}\rangle, \quad (\text{E.13})$$

wobei die $\tilde{\phi}_\eta$ den zu $\mathcal{B} = \{\phi_\mu\}$ komplementären Raum vollständig aufspannen. Damit ergibt sich für (E.12):

$$\sum_{\mu\nu} b_{\mu i}^* \frac{dS_{\mu\nu}}{d\mathbf{R}_\tau} b_{\nu i} = -i \sum_{\mu\nu\delta\gamma} b_{\mu i}^* \frac{dS_{\mu\nu}}{d\mathbf{R}_\tau} S_{\nu\delta}^{-1} H_{\delta\gamma}^{\text{scc}} b_{\gamma i} - \sum_{\mu\nu\zeta} b_{\mu i}^* \frac{dS_{\mu\nu}}{d\mathbf{R}_\tau} f_{\nu\zeta} b_{\nu i} \quad (\text{E.14})$$

$$= -i \sum_{\mu\nu\delta\gamma} b_{\mu i}^* \frac{dS_{\mu\nu}}{d\mathbf{R}_\tau} S_{\nu\delta}^{-1} H_{\delta\gamma}^{\text{scc}} b_{\gamma i} - \sum_{\mu\nu} b_{\mu i}^* \frac{d\langle\phi_\mu|\dot{\phi}_\nu\rangle}{d\mathbf{R}_\tau} b_{\nu i}. \quad (\text{E.15})$$

Dabei wurde die Orthogonalität der ϕ_μ mit den $\tilde{\phi}_\eta$ ausgenutzt, sowie die Tatsache, daß die Koeffizienten $f_{\gamma\zeta}$ nur implizit von den Kernkoordinaten abhängen. Somit hebt sich der zweite Term in (E.14) gegen den zweiten Term in den geschweiften Klammern in (E.11) weg.

Mit

$$-\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \Delta q_\alpha \frac{d\gamma_{\alpha\beta}}{d\mathbf{R}_\tau} \Delta q_\beta = -\Delta q_\tau \sum_{\beta} \frac{d\gamma_{\tau\beta}}{d\mathbf{R}_\tau} \Delta q_\beta \quad (\text{E.16})$$

und

$$\frac{dq_\alpha}{d\mathbf{R}_\tau} = \frac{1}{2} \sum_{\mu \in \alpha} \sum_{\nu} \{b_{\mu i}^* b_{\nu i} + b_{\nu i}^* b_{\mu i}\} \frac{dS_{\mu\nu}}{d\mathbf{R}_\tau}, \quad (\text{E.17})$$

ergibt sich schließlich das Endresultat:

$$\begin{aligned} M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = & - \sum_i \sum_{\mu\nu} b_{\mu i}^* b_{\nu i} \left[\frac{dH_{\mu\nu}^0}{d\mathbf{R}_\alpha} + \frac{dS_{\mu\nu}}{d\mathbf{R}_\alpha} \sum_{\beta} \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_\beta \right] \\ & - \Delta q_\alpha \sum_{\beta} \frac{d\gamma_{\alpha\beta}}{d\mathbf{R}_\tau} \Delta q_\beta - \frac{dE_{\text{rep}}}{d\mathbf{R}_\alpha} \\ & + \frac{1}{2} \sum_i \left\{ \sum_{\mu\nu\delta\gamma} b_{\mu i}^* \frac{dS_{\mu\nu}}{d\mathbf{R}_\tau} S_{\nu\delta}^{-1} H_{\delta\gamma}^{\text{scc}} b_{\gamma i} + \text{c.c.} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{E.18})$$

Literaturverzeichnis

- [1] P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. **136** B864 (1964).
- [2] R. G. Parr und W. Yang, *Density Functional Theory*, Oxford University Press, 1989.
- [3] W. Kohn und L. J. Sham, Phys. Rev. **140** A1133 (1965).
- [4] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, 1999.
- [5] D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Köhler, G. Seifert, R. Kaschner, Phys. Rev. B **51**, 12947 (1995).
- [6] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai und G. Seifert, Phys. Rev. B **58**, 7260 (1998).
- [7] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, Th. Frauenheim, S. Suhai und G. Seifert, in *Tight binding approach to Computational Materials Science*, editiert von P. Turchi, A. Gonis und A. Colombo, *MRS Symp. Proc. No. 491* (Materials Research Society, Pittsburgh, 1998), p. 131.
- [8] M. Elstner, *Weiterentwicklung quantenmechanischer Rechenverfahren für organische Moleküle und Polymere*, Dissertation, Universität Paderborn, 1998.
- [9] W. Foulkes und R. Haydock, Phys. Rev. B **39**, 12520 (1989).
- [10] C. M. Goringe, D. R. Bowler und E. Hernandez, Rep. Prog. Phys. **60**, 1447 (1997).
- [11] H. Eschrig und I. Bergert, Phys. Status Solidi B **90**, 621 (1978).
- [12] G. Seifert, H. Eschrig und W. Bieger, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **267**, 529 (1986).
- [13] Th. Frauenheim, F. Weich, Th. Köhler, D. Porezag, G. Seifert, Phys. Rev. B **52**, 11492 (1995).
- [14] P. Sitch, Th. Frauenheim, R. Jones, J. Phys.: Cond. Matter **8**, 6873 (1996).

- [15] M. Haugk, J. Elsner und Th. Frauenheim, *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 7305 (1997).
- [16] R. G. Parr und R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1503 (1983).
- [17] K. Ohno, *Theoret. Chim. Acta [Berlin]* **2**, 219 (1964); *ibid.* **66**, 2310 (1962),
- [18] G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **28**, 4550 (1964).
- [19] M. Elstner, T. Frauenheim, E. Kaxiras, G. Seifert und S. Suhai, *Phys. Status Solidi B* **217**, 375 (2000).
- [20] M. Elstner, K. J. Jalkanen, M. Knapp-Mohamady, T. Frauenheim und S. Suhai, *J. Chem. Phys.*, angenommen und erscheint (2001).
- [21] M. Haugk, J. Elsner, T. Frauenheim, G. Seifert und M. Sternberg, *Phys. Status Solidi B* **217**, 473 (2000).
- [22] T. A. Niehaus, M. Elstner, Th. Frauenheim, S. Suhai, *THEOCHEM* **541**, 185 (2001).
- [23] F. Bloch, *Z. f. Physik* **81**, 363 (1933).
- [24] A. Zangwill und P. Soven, *Phys. Rev. A* **21**, 1561 (1980).
- [25] E. Runge und E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- [26] D. Mearns und W. Kohn, *Phys. Rev. A* **35**, 4796 (1987).
- [27] M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida und D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **108**, 4439 (1998).
- [28] E. K. U. Gross und W. Kohn, *Adv. Quantum Chem.* **21**, 255 (1990).
- [29] K. Yabana und G. F. Bertsch, *Phys. Rev. B* **54**, 4484 (1996).
- [30] K. Yabana und G. F. Bertsch, *Int. J. Quant. Chem.* **75**, 55 (1999).
- [31] C. A. Ullrich, U. J. Gossmann und E.K.U. Gross, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, 488 (1999).
- [32] M. E. Casida, in *Recent Advances in Density Functional Methods*, Part I, editiert von D. P. Chong (Singapore, World Scientific, 1995), p. 155.
- [33] J. J. Sakurai, *Modern quantum mechanics*, Addison-Wesley, 1994.
- [34] P. Jørgensen, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **26**, 359 (1975).
- [35] M. Petersilka, U. J. Grossmann und E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1212 (1996).
- [36] I. Vasiliev, S. Ögüt und J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1919 (1999).

- [37] C. E. Moore, *Nat. Stand. Ref. Data Ser. (U.S. Nat. Bur. Stand.)*, No. 35, Vol. I-III (1971).
- [38] C. R. C. Wang, S. Pollack, D. Cameron und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **93**, 3787 (1990).
- [39] C. R. C. Wang, S. Pollack, D. Cameron und M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 26 (1990).
- [40] S. P. Sinha, *proc. Phys. Soc. London* **62**, 124 (1949).
- [41] W. R. Fredrickson und W. W. Watson, *Phys. Rev.* **30**, 429 (1927).
- [42] R. Bauernschmitt und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 454 (1996).
- [43] S. J. A. van Gisbergen, A. Rosa, G. Ricciardi, E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **111**, 2499 (1999).
- [44] D. Sundholm, *Chem. Phys. Lett.* **302**, 480 (1999).
- [45] H. H. Heinze, A. Görling und N. Rösch, *J. Chem. Phys.* **113**, 2088 (2000).
- [46] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, F. H. Hennrich und M. M. Kappes, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5052 (1998).
- [47] I. Vasiliev, S. Ögüt und J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **60**, R8477 (1999).
- [48] J. M. Pacheco und J. L. Martins, *J. Chem. Phys.* **106**, 6039 (1007).
- [49] A. Rubio, J.A. Alonso, X. Blase, L.C. Balbás und S.G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 247 (1996).
- [50] W. Ekardt, *Phys. Rev. B* **31**, 6360 (1985).
- [51] S. Saito, G.F. Bertsch und D. Tománek, *Phys. Rev. B.* **43**, 6804 (1991).
- [52] D.J. Tozer, R.D. Amos, N.C. Handy, B.O. Roos und L. Serranoandres, *Mol. Phys.* **97**, 859 (1999).
- [53] J. Ridley und M. C. Zerner, *Theo. Chem. Acta* **32** 111 (1973).
- [54] M. Benz, M. Fantì, P. Fowler, D. Fuchs, M. Kappes, C. Lehner, R. Michel, G. Orlandi und F. Zerbetto, *J. Phys. Chem.* **100**, 13399 (1996).
- [55] G. Yoder, B. K. Dickerson und A.-B. Chen, *J. Chem. Phys.* **111**, 10347 (1999).
- [56] G. F. Bertsch, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2690 (1991).
- [57] C. Delerue, M. Lannoo und G. Allan, *Phys. Rev. B* **56**, 15036 (1997).
- [58] T. Zabel, M. E. Garcia und K. H. Bennemann, *Eur. Phys. J. D* **7**, 219 (1999).

- [59] T. A. Niehaus, S. Suhai, F. dela Salla, P. Lugli, M. Elstner, G. Seifert und Th. Frauenheim, *Phys. Rev. B* **63**, 085108 (2001).
- [60] F. della Sala, private Mitteilung.
- [61] C. Noguez und S. E. Ulloa, *Phys. Rev. B* **56**, 9719 (1997).
- [62] Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Menucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, und J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [63] A. D. Becke, *Phys. Rev. B* **38**, 3098 (1988).
- [64] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh und C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [65] J. P. Doering und A. J. Williams, *J. Chem. Phys.* **47**, 4180 (1967).
- [66] G. Herzberg, *Molecular Spectra und Molecular Structure. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand, Princeton, 1966), Vol. 3.
- [67] R. Dressler und M. Allan, *J. Chem. Phys.* **87**, 4510 (1987).
- [68] M. B. Robin, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules* (Academic Press, New York, 1974).
- [69] J. P. Doering, *J. Chem. Phys.* **70**, 3902 (1979).
- [70] I. Sauers, L. A. Grezzo, S. W. Staley und J. H. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4218 (1976).
- [71] M. B. Robin, H. Basch, N. A. Kuebler, K. B. Wiberg und G. B. Ellison, *J. Chem. Phys.* **51**, 45 (1996).
- [72] J. P. Doering, *J. Chem. Phys.* **67**, 4065 (1977).
- [73] J. P. Doering, J. H. Moore, *J. Chem. Phys.* **56**, 2176 (1972).
- [74] I. C. Walker, M. H. Parlmer A. Hopkirk, *Chem. Phys.* **141**, 365 (1989).
- [75] K. N. Walzl, C. F. Koerting und A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* **87**, 3796 (1987).

- [76] J. W. Rabalais, J. M. McDonald, V. Scherr und S. P. McGlynn, *Chem. Rev.* **71**, 73 (1971).
- [77] G. W. King und D. J. Moule, *J. Mol. Spec.* **20**, 331 (1966).
- [78] J. A. Howe und J. H. Goldstein, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4846 (1958).
- [79] R. van Leeuwen und E. J. Baerends, *Phys. Rev. A* **49**, 2421 (1994).
- [80] M. Springer und F. Aryasetiawan, *Phys. Rev. B* **57**, 4364 (1998).
- [81] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy und J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3902.
- [82] J.J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, 10 (1989) 209.
- [83] W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1413, 1421 (1981).
- [84] A. Schweig und W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1425 (1981).
- [85] H. L. Hase, G. Lauer, K.-W. Schulte und A. Schweig, *Theor. Chim. Acta* **48**, 47 (1978).
- [86] M. Kolb und W. Thiel, *J. Comp. Chem.* **14**, 775 (1993).
- [87] H. Ajie, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sensharma und R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **94**, 8630 (1990).
- [88] S. Dai, L. Mac Toth, G. D. Del Cul und D. H. Metcalf, *J. Chem. Phys.* **101**, 4470 (1994).
- [89] I. Renge, *J. Phys. Chem.* **99**, 15955 (1995).
- [90] E. Koudoumas, A. A. Ruth, S. Couris und S. Leach, *Mol. Phys.* **88**, 125 (1996).
- [91] J. Hora, P. Paněk, K. Navrátil, B. Handlířová, J. Humlíček, H. Sitter und D. Stifter, *Phys. Rev. B* **54**, 5106 (1996).
- [92] A. L. Smith, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 4975 (1996).
- [93] P. F. Couheur, M. Carleer und R. Colin, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 4987 (1996).
- [94] J. D. Close, F. Federmann, K. Hoffmann und N. Quaas, *Chem. Phys. Lett.* **276**, 393 (1997).
- [95] G. F. Bertsch, A. Bulgac, D. Tománek und Y. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2690 (1991).
- [96] H. Weiss, R. Ahlrichs und M. Häser, *J. Chem. Phys.* **99**, 1262 (1993).

- [97] E. Westin, A. Rosen, G. Te Velde und E. J. Baerends, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 5087 (1996).
- [98] K. Hedberg, L. Hedberg, D. Bethune, C. Brown, H. Dorn, R. Johnson und M. de Vries, *Science* **254**, 410 (1991).
- [99] M. D. Perry und G. Mourou, *Science* **264**, 917 (1994).
- [100] A. Jäckle, M.-C. Heitz und H.-D. Meyer, *J. Chem. Phys.* **110**, 241 (1999).
- [101] A. Hofmann und R. de Vivie-Riedle, *J. Chem. Phys.* **112**, 5054 (2000).
- [102] I. Frank, J. Hutter, D. Marx und M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **108**, 4060 (1998).
- [103] P. Tangney und S. Fahy, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4340 (1999).
- [104] A. Gambirasio, M. Bernasconi, G. Benedek und P. L. Silvestrelli, *Phys. Rev. B* **62**, 12644 (2000).
- [105] L. Köller, M. Schumacher, J. Köhn, S. Teuber, J. Tiggesbäumker und K. H. Meiwes-Broer, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3783 (1999).
- [106] X. Tong und S. Chu, *Int. J. Quant. Chem.* **69**, 293 (1998).
- [107] O. Sugino und Y. Miyamoto, *Phys. Rev. B* **59**, 2579 (1999).
- [108] R. E. Allen, *Phys. Rev. B* **50**, 18629 (1994).
- [109] J. S. Graves und R. E. Allen, *Phys. Rev. B* **58**, 13627 (1998).
- [110] U. Saalman und R. Schmidt, *Z. Phys. D* **38**, 153 (1996).
- [111] M. Graf und P. Vogl, *Phys. Rev. B* **51**, 4940 (1995).
- [112] R. Peierls, *Z. Phys.* **80**, 869 (1933).
- [113] W. Press, B. Flannery, S. Teukolsky, und W. Vetterling, *Numerical Recipes in FORTRAN*, Cambridge U.P., Cambridge, 1988.
- [114] C. L. Lawson, R. J. Hanson, D. Kincaid, und F. T. Krogh, *ACM Trans. Math. Soft.* **5**, 308 (1979).
- [115] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, D. Sorensen, *LAPACK Users' Guide*, Third edition, Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, 1999.
- [116] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [117] L. Verlet, *Phys. Rev.* **165**, 201 (1968).

- [118] S. L. Dexheimer, D. M. Mittleman, R. W. Schoenlein, W. Vareka, X. -D. Xiang, A. Zettl, und C.V. Shank, in *Ultrafast Phenomena VIII*, editiert von J. L. Martin, A. Migus, G. A. Mourou, A. H. Zewail, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [119] R. L. Fork, C. H. Brito Cruz, P. C. Becker und C. V. Shank, *Opt. Lett.* **12**, 483 (1987).
- [120] L. Dhar, J. Rogers und K. A. Nelson, *Chem. Rev.* **94**, 157 (1994).
- [121] T. K. Cheng, S. D. Brorson, A. S. Kazeroonian, J. S. Moodera, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus und E. P. Ippen, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1004 (1990).
- [122] S. Hunsche, K. Wienecke, T. Dekorsky und H. Kurz, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1815 (1995).
- [123] K. Seibert, H. Hensel, T. Albrecht, J. Gerits, K. Allenkberdiev und H. Kurz, *Proceedings of the 20th International Conference on the Physics of Semiconductors, Thessalonika, Greece, 1990*, International Union of Pure and Applied Physics, Göteborg, Sweden, Vol.3, Seite 1981, 1990.
- [124] H. Kurz, *QELS Digest* **11**, 58 (1991).
- [125] G. C. Cho, W. Kutt und H. Kurz, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 764 (1990).
- [126] W. Kutt, G. C. Cho, T. Pfeifer und H. Kurz, *Semicond. Sci. Technol.* **7**, B77 (1992).
- [127] H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **45**, 768 (1991).
- [128] F. Schwabl, *Quantenmechanik (QM I)*, Springer, Heidelberg, 1998, Seite 56.
- [129] G. A. Garrett, T. F. Albrecht, J. F. Whitaker und R. Merlin, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3661 (1996).
- [130] T. Dekorsky, H. Auer, C. Waschke, H. J. Bakker, H. G. Roskos und H. Kurz, *Physica B* **219 & 220**, 775 (1996).
- [131] G. C. Cho, H. J. Bakker, T. Dekorsky und H. Kurz, *Phys. Rev. B* **53**, 6904 (1996).
- [132] A. V. Kuznetsov und C. J. Stanton, *Phys. Rev. B* **51**, 7555 (1995).
- [133] H. Haken und H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik*, Springer, Heidelberg, 1993, Seite 266.
- [134] P. C. Eklund, P. Zhou, K. -A. Wang, G. Dresselhaus, und M. S. Dresselhaus, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1391 (1992).
- [135] S. B. Fleischer, B. Pevzner, D. J. Dougherty, H. J. Zeiger, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, E. P. Ippen, und A. F. Hebard, *Appl. Phys. Lett.* **17**, 2734 (1997).

- [136] K. P. Meletov, E. Liarokapis, J. Arvanitidis, K. Papagelis, S. Ves und G. A. Kourouklis, *J. Exp. Theo. Phys.* **87**, 967 (1998).
- [137] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, Wiley, 1975.
- [138] D. Porezag, Development of Ab-Initio and Approximate Density Functional Methods and their Application to Complex Fullerene Systems, Dissertation, Universität Chemnitz-Zwickau.