

# Anwendungen der Zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie und der Wigner-Maxwell Gleichungen in der Plasmonik für Simulationen im Ultrakurzzeitbereich

vorgelegt von  
M. Sc. Mathias Wand



Fakultät III - Naturwissenschaften  
der Universität Paderborn  
Department Physik  
Computational Nanophotonics

Dissertation zur Erlangung des akademischen Doktorgrades Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Datum der mündlichen Prüfung: 13.01.2014

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Zentgraf

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Jens Förstner

2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Torsten Meier



# Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Theorien und Simulationen entwickelt, mit denen die nichtlokalen und nichtlinearen optischen Eigenschaften metallischer Nanostrukturen untersucht werden können. Diese Nanostrukturen finden zur Zeit Anwendung im Bereich neuartiger Metamaterialien und Nanoantennen für den infraroten und den sichtbaren Spektralbereich. Eine detaillierte Analyse von Längenskalen zeigt, dass die klassischen Theorien zur Modellierung der Materie, speziell in den Oberflächen der Strukturen, nicht angewendet werden können.

Insbesondere wird versucht, die Licht-Materie Interaktion im Ultrakurzzeitbereich zu berechnen. Das Ergebnis solcher Berechnungen ergibt die zeitabhängige Polarisation der Materie und der damit verbundenen elektromagnetischen Felder über wenige hundert Femtosekunden. Damit lassen sich Anregungen durch ultrakurze Lichtpulse analysieren, wie sie bei Anrege-Abfrage Experimenten verwendet werden. Diese Experimente sollen letztlich durch Simulationen im Rechner durchgeführt werden können. Um dieses Ziel zu erreichen, wird eine Vielzahl moderner numerischer Methoden benötigt, um die relevanten Gleichungen für Licht und Materie mit angemessenem Rechenaufwand lösen zu können.

Der Themenschwerpunkt dieser Arbeit liegt zunächst bei der Lösung von quantenmechanischen Vielteilchenproblemen in der Plasmonik. Dazu wird zum einen die Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie und zum anderen ein Ansatz, der die Dynamik der Dichtematrix über Wignerfunktionen beschreibt, auf Anwendbarkeit untersucht. Um optische Eigenschaften von Nanostrukturen berechnen zu können, muss dazu die selbstkonsistente Kopplung der Materiegleichungen an die Maxwellgleichungen berücksichtigt werden. Ein weiterer Themenschwerpunkt stellt die Erweiterung der Zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie um eine phänomenologische Dissipation zur Simulation von Streuprozessen dar. Diese wird auch benötigt, um Rückstreuungen von Ladungsdichtewellen in den begrenzt großen Nanostrukturen zu verhindern. Außerdem wird noch auf die Realisierung eines Finite-Differenzen Verfahrens zur Berechnung der elektromagnetischen Potentiale in der Coulomb-Eichung eingegangen. Diese Eichung findet in der Beschreibung von Optik in Festkörpern viele Anwendungen und es existieren bisher keine numerischen Lösungsverfahren zu diesem Problem.

Zusammenfassend werden in dieser Arbeit verschiedene voll quantenmechanische Modellrechnungen für den Zeitbereich entwickelt und durchgeführt, welche zeigen, wo es in Nanostrukturen zur Entstehung von höheren Harmonischen und nicht-lokalen Effekten kommt. Alle Simulationen berechnen die optischen Eigenschaften der Strukturen auf mikroskopischer Ebene im Rahmen des Jellium-Modells. Dabei werden nicht-lokale Abschirmungseffekte unmittelbar berücksichtigt. Mit Ausnahme der Simulationen zur dissipativen Dichtefunktionaltheorie werden keine phänomenologischen Parameter benötigt.



# Abstract

In this work theories and simulations are developed which can be used to study the non-local and nonlinear optical properties of metallic nanostructures. These nanostructures are currently used in the area of novel metamaterials and nanoantennas for the infra-red and visible spectral range. A detailed analysis of length scales shows that the classical theories for modelling the optical response of matter specifically at the surfaces of the structures can not be applied.

In particular, an attempt is made to calculate the light-matter interaction in the ultrafast time regime. The result of these calculations is given by the time-dependent polarization of matter and the associated electromagnetic fields over a few hundred femtoseconds. This allows the analysis of excitations caused by ultrashort light pulses which are used in pump-probe experiments. These experiments shall be carried out by computer simulations. To achieve this objective, a variety of modern numerical methods are required to solve the relevant equations of light and matter with reasonable computational complexity.

A central topic of this thesis is the solution of quantum-mechanical many body problems in the field of plasmonics. The time-dependent density functional theory and an approach, which describes the dynamics of the density matrix by Wignerfunctions, are examined for applicability. In order to calculate the optical properties of nanostructures, the self-consistent coupling of the equations for matter with Maxwell's equations must be considered. Another focal point is the extension of the time-dependent density functional theory by a phenomenological dissipation for the simulation of scattering processes. This is also required in order to prevent backscattering of charge density waves in small nanostructures. Moreover, the implementation of a finite difference method for the calculation of electromagnetic potentials in the Coulomb gauge is discussed. This gauge is very common in the description of optics in solids and there are so far no numerical solution methods for this problem.

In summary, several fully quantum mechanical model calculations in the time domain are developed and carried out, showing where it comes to the emergence of higher harmonics and nonlocal effects in nanostructures. All simulations calculate the optical properties of the structures at the microscopic level within the Jellium model. Nonlocal screening effects are ultimately taken into account. With the exception of simulations which involve dissipative density functional theory, no phenomenological parameters are required.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>9</b>
1.1. Motivation . . . . .	9
1.2. Experimente . . . . .	11
1.2.1. Ultraschnelle Nanooptik . . . . .	11
1.2.2. Messung reflektierter Zweiter Harmonischer . . . . .	12
1.2.3. Erzeugung Zweiter Harmonischer in magnetischen Metamaterialien	13
1.2.4. Messung von Oberflächen- und Bulkbeiträgen zur SHG . . . . .	13
1.3. Jellium-Modell . . . . .	14
1.4. Modelle für das Elektronengas . . . . .	14
1.5. Skalenanalyse und Größenverhältnisse . . . . .	16
1.6. Vorgehensweise . . . . .	19
<b>2. Physikalische Grundlagen</b>	<b>21</b>
2.1. Plasmonik . . . . .	21
2.1.1. Maxwell Gleichungen und Propagation elektromagnetischer Wellen	21
2.1.2. Dielektrische Funktion des freien Elektronengases . . . . .	22
2.1.3. Dispersionsrelation des freien Elektronengases . . . . .	24
2.1.4. Reale Metalle . . . . .	25
2.2. Dichtefunktionaltheorie . . . . .	26
2.2.1. Grundzustand . . . . .	26
2.2.2. Zeitentwicklung . . . . .	31
<b>3. Anwendungen der DFT auf Nanostrukturen</b>	<b>35</b>
3.1. Metallfilme . . . . .	35
3.1.1. Elektronischer Grundzustand . . . . .	35
3.1.2. Friedel Oszillationen . . . . .	36
3.1.3. Bewegung der Metallelektronen im Lichtfeld . . . . .	37
3.1.4. Erzeugung Zweiter Harmonischer . . . . .	40
3.1.5. Mikroskopische Struktur der Fresnelfelder . . . . .	42
3.2. Nichtlokale Suszeptibilität der Elektronendichte . . . . .	44
3.2.1. Definition der Antwortfunktion . . . . .	44
3.2.2. Numerische Berechnung der Antwortfunktion . . . . .	45
3.2.3. Zusammenfassung der Berechnungsmethoden . . . . .	47
3.2.4. Eigenschaften der Suszeptibilität im Metallfilm . . . . .	48
3.3. Metallische Nanodrähte . . . . .	51
3.3.1. Elektronischer Grundzustand . . . . .	52
3.3.2. Mikroskopische Ladungsdichte an Metallkanten und -ecken . . . . .	53
3.3.3. Erzeugung Zweiter Harmonischer . . . . .	53

3.4.	Metallische Nanopartikel . . . . .	54
3.4.1.	Elektronischer Grundzustand . . . . .	55
3.4.2.	Ladungsdichte in einer Metallkugel . . . . .	56
3.5.	Multiskalensimulationen . . . . .	56
3.5.1.	Multiskalenansatz für Oberflächen . . . . .	58
<b>4.</b>	<b>Dissipative Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie</b>	<b>61</b>
4.1.	Motivation . . . . .	61
4.1.1.	Energieverlust durch Streuprozesse . . . . .	61
4.1.2.	Bedeutung für Modellrechnungen . . . . .	62
4.1.3.	Vergleich von Verlusten durch Streuung und e/m-Abstrahlung . . .	62
4.2.	Übersicht zu existierenden Ansätzen . . . . .	66
4.3.	Methode von Neuhauser . . . . .	67
4.3.1.	Herleitung für Ein-Teilchen Systeme . . . . .	67
4.3.2.	Dimensionsanalyse . . . . .	69
4.3.3.	Anwendung auf Kohn-Sham Systeme . . . . .	70
4.3.4.	Energieerhaltung in zeitabhängigen Kohn-Sham Systemen . . . .	70
4.3.5.	Energieverlustgleichung . . . . .	72
4.3.6.	Alternative Formulierungen . . . . .	74
4.4.	Analyse der Methoden . . . . .	77
4.4.1.	Berechnung der Drude Streuzeit . . . . .	78
4.4.2.	Dämpfungseigenschaften . . . . .	78
4.4.3.	Vorgegebene Energieabnahme . . . . .	80
4.4.4.	Rückstreuung . . . . .	81
4.4.5.	Anmerkungen . . . . .	83
<b>5.</b>	<b>Wigner-Maxwell Gleichungen</b>	<b>85</b>
5.1.	Allgemeine Formulierung in drei Dimensionen . . . . .	85
5.1.1.	Hamiltonoperator . . . . .	86
5.1.2.	Impulsbasis . . . . .	87
5.1.3.	Bewegungsgleichung der Kohärenzenmatrix . . . . .	88
5.1.4.	Formulierung im Wignerbild . . . . .	89
5.1.5.	Gleichungssystem für ein Zweikomponentenplasma . . . . .	91
5.1.6.	Anwendung auf metallische Nanostrukturen . . . . .	92
5.1.7.	Phänomenologische Relaxationsterme . . . . .	93
5.2.	Nanodrähte . . . . .	94
5.2.1.	Hamiltonoperator . . . . .	95
5.2.2.	Eindimensionale Impulsbasis . . . . .	95
5.2.3.	Coulombmatrixelemente . . . . .	97
5.2.4.	Matrixelemente des Störpotentials . . . . .	98
5.2.5.	Bewegungsgleichung der Kohärenzenmatrix . . . . .	99
5.2.6.	Observablen . . . . .	99
5.2.7.	Eigenschaften der Kohärenzenmatrix . . . . .	100
5.2.8.	Transformation in das Wignerbild . . . . .	102
5.3.	Wigner-Poisson System . . . . .	103
5.3.1.	Herleitung . . . . .	103



5.3.2.	Fluidmodell für ein Quantenplasma . . . . .	105
<b>6.</b>	<b>Numerik</b>	<b>109</b>
6.1.	Lösungsverfahren für stationäre Kohn-Sham Gleichungen . . . . .	109
6.1.1.	Problemübersicht . . . . .	109
6.1.2.	Propagation in Imaginärzeit . . . . .	110
6.1.3.	Orthogonalisierungsverfahren . . . . .	111
6.1.4.	ITP-basierter Diagonalisierungs-Algorithmus . . . . .	112
6.1.5.	SCF Iterationsverfahren . . . . .	113
6.1.6.	Adaptives Mixing Verfahren . . . . .	115
6.1.7.	Bedeutung der Abschirmkonstante für die SCF-Schleife . . . . .	116
6.2.	Propagatoren für die Kohn-Sham Gleichungen . . . . .	117
6.2.1.	Problembeschreibung . . . . .	117
6.2.2.	Numerische Lösung der zeitabhängigen Ein-Teilchen Schrödinger- gleichung . . . . .	118
6.2.3.	Alternative Propagationsmethoden . . . . .	120
6.2.4.	Extrapolation des Hamiltonoperators . . . . .	123
6.3.	Propagatoren für implizite Kohn-Sham Gleichungen . . . . .	123
6.3.1.	Problembeschreibung . . . . .	123
6.3.2.	Lösungsverfahren von Neuhauser . . . . .	124
6.3.3.	Diskretisierung der impliziten Kohn-Sham Gleichungen . . . . .	125
6.3.4.	Implizite Runge-Kutta Verfahren . . . . .	126
6.3.5.	Magnusentwicklung . . . . .	128
6.3.6.	Analyse der Konditionszahl . . . . .	129
6.4.	Methode der Finiten Volumen . . . . .	135
6.4.1.	Problemübersicht . . . . .	135
6.4.2.	Grundlagen . . . . .	136
6.4.3.	Kurganov-Tadmor Methode . . . . .	138
6.4.4.	Euler-Gleichungen . . . . .	139
6.4.5.	Wigner-Gleichungen . . . . .	140
6.5.	Wigner-Maxwell Gleichungen . . . . .	141
6.5.1.	Problemübersicht . . . . .	141
6.5.2.	Präparation des Grundzustands . . . . .	143
6.5.3.	Diskretisierung des Phasenraums . . . . .	144
6.5.4.	Zeitentwicklung . . . . .	145
6.5.5.	Drude Bewegungsgleichung im $\mathbf{k}$ -Raum . . . . .	145
6.6.	Lösungsverfahren für die Poisson-Gleichung . . . . .	146
6.6.1.	Problemübersicht . . . . .	146
6.6.2.	FFT-Methode . . . . .	147
6.7.	Lösungsverfahren für elektromagnetische Potentiale in Coulomb-Eichung .	149
6.7.1.	Problemübersicht . . . . .	149
6.7.2.	Lösung der Wellengleichung . . . . .	151
<b>7.</b>	<b>Schlussfolgerung und Ausblick</b>	<b>155</b>

<b>A. Anhang</b>	<b>159</b>
A.1. Zustandsdichten . . . . .	159
A.2. Größen in der linearen Optik von Metallen . . . . .	159
A.3. Drude-Parameter für Edelmetalle . . . . .	160
A.4. Mathematische Grundlagen für Reibungsterme im Impulsraum . . . . .	160
A.4.1. Stromdichteoperator im kontinuierlichen Impulsraum . . . . .	160
A.4.2. Reibungsterm im kontinuierlichen Impulsraum . . . . .	164
A.4.3. Stromdichteoperator im diskreten Impulsraum . . . . .	168
A.4.4. Reibungsterm im diskreten Impulsraum . . . . .	173
A.5. Nanodraht . . . . .	174
A.5.1. Bewegungsgleichung der Kohärenzenmatrix (Herleitung) . . . . .	174
A.5.2. Transformation in das Wignerbild (Herleitung) . . . . .	176
A.6. Hartree-Energiefunktional . . . . .	180
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>181</b>

# 1. Einleitung

## 1.1. Motivation

Die technologische Entwicklung von Nanofabrikationsprozessen ermöglicht seit einiger Zeit die Herstellung neuartiger metallischer Nanostrukturen welche in Metamaterialien [1] und Nanoantennen [2, 3] zum Einsatz kommen. Die Strukturen dienen zur Manipulation von Licht im sichtbaren und infraroten Spektralbereich und haben daher Abmessungen in der Größenordnung der Lichtwellenlänge.

Bei Metamaterialien (s. Abb. 1.1) geht es speziell darum, ein Medium mit vorgegebener effektiver Permittivität  $\varepsilon_r(\omega)$  und Permeabilität  $\mu_r(\omega)$  zu schaffen, was diverse technologische Anwendungen im Bereich der Optik ermöglicht [4].

Die Nanoantennen (s. Abb. 1.2) sollen die für Licht geeignete und daher entsprechend miniaturisierte Versionen der Radio- und Mikrowellenantennen sein: Deren Zweck besteht also ebenfalls darin, das Strahlungsfeld möglichst effizient mit einem Empfänger oder einem Sender zu koppeln, d.h. die elektromagnetische Strahlung auf einen Punkt zu konzentrieren oder von diesem Punkt in den freien Raum zu führen. Für spektroskopische Anwendungen dienen die Nanoantennen als Empfänger und Sender zugleich.

Die Skalierung der Radioantennen in den Nanometerbereich zeigt vor allem, welche Besonderheiten auf diesen Längenskalen auftreten, die bei den (Zenti-)Meter großen Pendants nicht vorhanden sind: Im sichtbaren Spektralbereich können Plasmonresonanzen und Interbandübergänge angeregt werden. Vor allem liegt die Skintiefe des Lichtes bei Metallen in der Größenordnung von den Strukturen selbst. Auch im Bulkbereich entstehen Polarisationsströme wodurch ohmsche Verluste stark an Bedeutung gewinnen. Bei makroskopischen Antennen wird dagegen nur die Oberfläche angeregt, da die Strahlung an dieser fast vollständig reflektiert wird. Wegen der geringen Skintiefe kann diese für Radiowellen als unendlich dünn betrachtet werden (s. Abb. A.1a und A.1b).

Besonders die Beschreibung der Nanostrukturen mittels klassischer Elektrodynamik - in der Form wie sie bei Radioantennen verwendet wird - wirft die Fragestellung auf, inwieweit diese auch hier angewendet werden darf: Aufgrund der hohen Lichtintensitäten, welche bei Metamaterialien und Nanoantennen auftreten, ist zwar die Annahme, dass die Quantisierung des Lichtfelds bedeutungslos ist, gesichert. Dagegen darf die Verwendung einer räumlich homogenen Permittivität  $\varepsilon(\omega)$  in den Maxwellgleichungen mittlerweile als physikalisch unzureichend angesehen werden [5, 6], weil sich aufgrund der Längenskalenverhältnisse (s. Kap. 1.5) ortsabhängige, nichtlokale optische Effekte bemerkbar machen und die Homogenitätsannahme der Polarisierbarkeit in den Oberflächenbereichen der Strukturen versagt. Dazu lässt sich auch eine sehr elementare Überlegung anstellen, die zeigt, dass gerade der Bulkbereich der Strukturen (in dem die Homogenitätsannahme noch am ehesten zutrifft) bei Verkleinerung der Abmessungen immer unbedeutender wer-

## 1. Einleitung

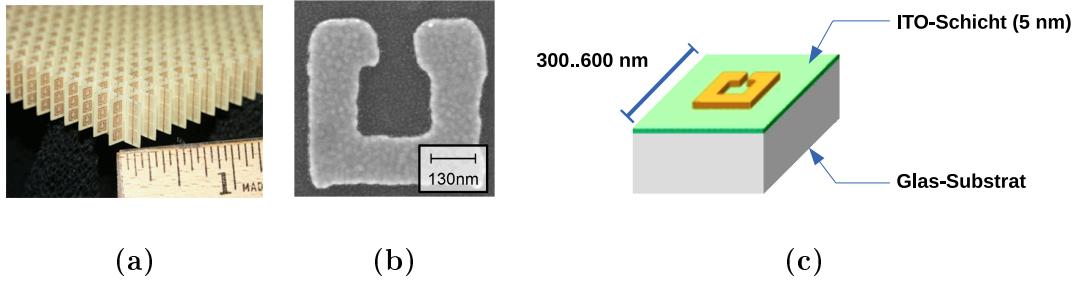


Abbildung 1.1.: (a) Split-Ring Resonatoren (SRR) für den Mikrowellenbereich [Quelle: NASA Glenn Research]. (b) Elektronenmikroskopische Aufnahme eines SRRs [1] für den optischen Bereich. (c) Die nur wenige hundert Nanometer großen SRR aus Abb. (b) sind herstellungsbedingt auf einer ITO-Schicht mit Glas-Substrat angeordnet. Die Abbildung zeigt eine Elementarzelle des Metamaterials, welche in der Ebene periodisch fortgesetzt wird.

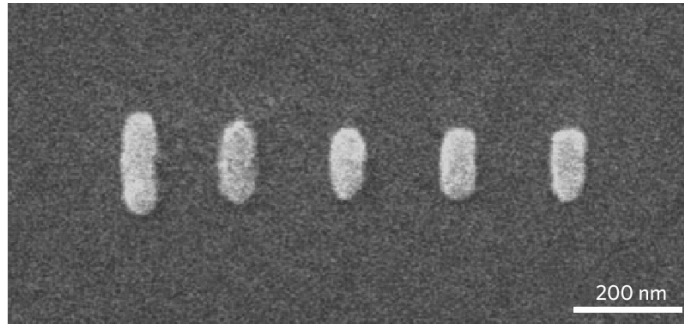


Abbildung 1.2.: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Yagi-Uda Antenne für den optischen Spektralbereich [2].

den muss<sup>1</sup>: Das Volumen skaliert mit  $x^3$  und die Oberflächen mit  $x^2$  (s. Abb. 1.3). Dabei sei  $x = l/l_0$  ein dimensionsloser Parameter, der durch (etwas willkürliche) Festlegung einer Referenzlänge  $l_0$  darüber entscheidet, wie extrem eine Struktur von Bulk- oder Oberflächeneigenschaften bestimmt wird. Für die Nanostrukturen, deren Beschreibung diese Arbeit als Ziel hat, wird angenommen, dass diese in den Bereich  $x \lesssim 1$  gehören.

Nichtlineare Effekte in Nanostrukturen, welche ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit sind, lassen am Beispiel der Photoemission [7] sofort erkennen, dass diese eine quantenmechanische Berechnung der Elektronendichte erfordern. Die nichtlineare Antwortfunktion der Elektronendichte lässt sich in der klassischen Elektrodynamik über Suszeptibilitätstensoren höherer Ordnung [8] in die (makroskopischen) Maxwellgleichungen integrieren oder als selbstkonsistent zu berechnende Ströme und Ladungen an die Vakuum-Maxwellgleichungen koppeln.

<sup>1</sup>Damit ist speziell die Unterscheidung von Bulk- und Oberflächenbereich gemeint. Die Oberflächen haben selbst eine Dicke in der Größenordnung der Skintiefe. Die extrem kleinen Elemente der Nanoantenne in Abb. 1.2 bestehen demnach nur aus „Oberflächen“.

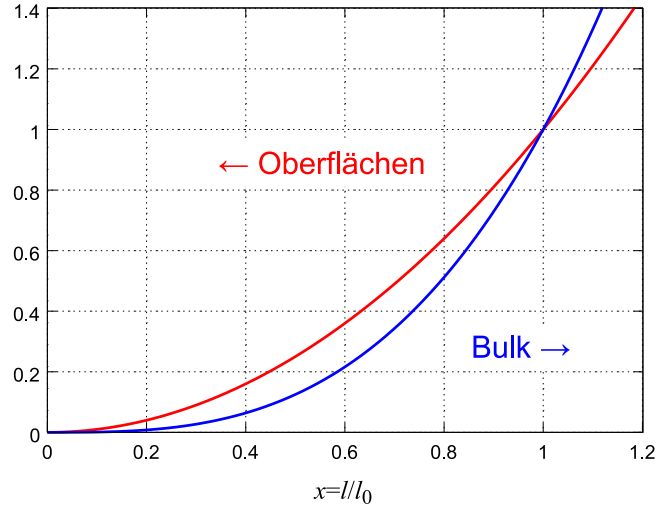


Abbildung 1.3.: Die Oberflächenbeiträge, welche mit  $x^2$  skalieren (rote Kurve), gewinnen mit zunehmender Verkleinerung gegenüber den Bulkbeiträgen, welche mit  $x^3$  skalieren (blaue Kurve), immer mehr an Bedeutung. Diese Überlegung dient nur als Denkanstoß im Bereich der Nanostrukturen und kann nicht als allgemeingültig angesehen werden: Die Grenze der Gültigkeit für  $x \gg 1$  zeigen z.B. Radioantennen, in denen die Strahlung aufgrund der Skintiefe nur Ladungen an der Oberfläche anregt. Auf solchen makroskopischen Längenskalen gilt, dass die Suszeptibilität des Materials als homogen und lokal angesehen werden darf. Die andere Grenze der Gültigkeit für  $x \ll 1$  liegt bei Molekülen und Clustern, in denen die Begriffe „Oberfläche“ und „Bulk“ gar nicht mehr definiert sind.

Das primäre Ziel dieser Arbeit besteht deshalb darin, ein Materialmodell für die Nanostrukturen zu finden, welches die Homogenitätsannahme vollständig umgeht und die optische Polarisierbarkeit als Lösung eines Vielteilchenproblems zu einer inhomogenen Ladungsverteilung liefert. Da die Skalenanalyse in Kap. 1.5 zeigen wird, dass auch im linearen optischen Bereich die Quanteneffekte von Bedeutung sind, werden primär quantenmechanische Modelle betrachtet. Die Gültigkeit von klassischen Modellen muss sich durch Betrachtung bestimmter Grenzfälle erst noch zeigen. Die genaue Erkundung dieser Grenzfälle trägt nicht nur zum Verständnis der Optik in Nanostrukturen bei, sondern hilft auch dabei, künftige Modellrechnungen zu vereinfachen ohne deren Gültigkeit zu verletzen.

## 1.2. Experimente

### 1.2.1. Ultraschnelle Nanooptik

Das neue Forschungsgebiet „Ultraschnelle Nanooptik“ [9] umfasst eine Reihe von aktuellen wissenschaftlichen Fragestellungen, welche diese theoretische Arbeit motiviert haben: Es verbindet die Bereiche von Nanooptik (Photonik auf der Nanoskala, Plasmonik, Nano-

## 1. Einleitung

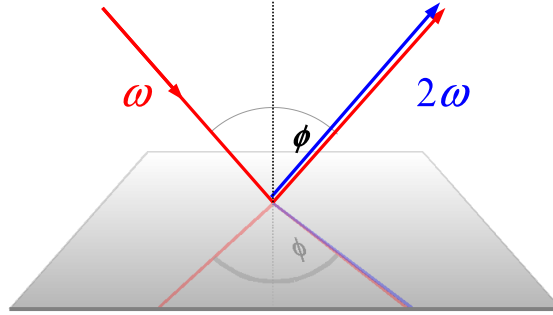


Abbildung 1.4.: Geometrie zur Erzeugung eines  $2\omega$ -Lichtstrahls durch Reflexion eines  $1\omega$ -Lichtstrahls an einer Metalloberfläche (nach [11]).

antennen, Nichtlineare Optik, etc.) und die ultraschnelle Laserspektroskopie (zeitaufgelöste Spektroskopie im Sub-Femtosekundenbereich, Dynamik ultraschneller Phänomene, kohärente Kontrolle, etc.) miteinander. In erster Linie geht es darum, optische Anregungen auf Zeitskalen im Femtosekundenbereich sowie auf Längenskalen im Nanometerbereich experimentell untersuchen und kontrollieren zu können. Diese Forschung ermöglicht die Entwicklung von neuartigen nanooptischen Geräten, wie z.B. Nanoantennen [2]. Auch für die Entwicklung von Metamaterialien, die im optischen Spektralbereich arbeiten [1, 4], können die Ergebnisse dieser Forschung genutzt werden.

In [10] wird beschrieben, wie mittels Anrege-Abfrage (pump-probe) Methoden unter Verwendung neuester Femtosekundenlaser die Elektronenvorgänge (wie z.B. Augerprozesse) in Atomen und Molekülen experimentell im Zeitbereich beobachtet werden können.

Die Entwicklung solcher experimenteller Methoden motiviert dazu, auch eine theoretische Beschreibung der Vorgänge im Zeitbereich zu entwickeln und durch Computersimulationen zugänglich zu machen.

### 1.2.2. Messung reflektierter Zweiter Harmonischer

Die Zweite Harmonische ( $\text{SH}^2$ ) kann an Metalloberflächen durch Messung der reflektierten Strahlung (s. Abb. 1.4) erfolgen. In [11] werden zahlreiche experimentelle Ergebnisse zu diesem Versuch zusammengefasst:

Es hat sich gezeigt, dass die SH-Strahlung extrem sensitiv auf die Beschaffenheit der Oberfläche reagiert und sogar eine Messung der Temperatur ermöglicht<sup>3</sup>. Noch erstaunlicher ist das Ergebnis, dass sogar einzelne Atomlagen an der Oberfläche die SH-Strahlung verändern können. Diese experimentelle Methode eignet sich daher für chemische Analysen und bietet für solche den Vorteil, dass sie nichtinvasiv ist und Messungen an Proben erlaubt, die sich in einem transparenten (z.B. flüssigen) Medium befinden.

Diese experimentellen Resultate machen ganz klar deutlich, dass die theoretische Modellierung der Experimente eine genaue Erfassung der Oberflächenmorphologie erfordert. Da in dieser Arbeit nur idealisierte Modelle von Metallen benutzt werden, ist ein Vergleich

<sup>2</sup>engl.: second harmonic

<sup>3</sup>Die Temperaturabhängigkeit ist deshalb erstaunlich, weil die Fermitemperatur des Elektronengases im Metall üblicherweise weit oberhalb des Schmelzpunktes liegt.

der hier angestellten Modellrechnungen mit experimentellen Ergebnissen nicht sinnvoll. Indem die Modellrechnungen schrittweise in Richtung realer Oberflächen erweitert werden, können viele Erkenntnisse gewonnen werden, die auch ein Verständnis derzeitiger experimenteller Beobachtungen ermöglichen. In diesem Sinn stellt diese Arbeit einen wichtigen Grundstein für zukünftige Modellrechnungen dar.

### 1.2.3. Erzeugung Zweiter Harmonischer in magnetischen Metamaterialien

In [1] wird berichtet, wie im Experiment die Erzeugung der Zweiten Harmonischen an magnetischen Metamaterialien beobachtet werden konnte. Das Metamaterial ist aus den Split-Ring Resonatoren, die in Abb. 1.1b und 1.1c dargestellt sind, aufgebaut. Diese Resonatoren kann man sich wie kleine LC-Schwingkreise vorstellen, bei denen der offene Ring die Spule und der Spalt den Kondensator bildet. Durch Einstrahlung von Licht mit horizontaler Polarisation kann ein zirkularer Stromfluss angeregt werden, der das lokale Magnetfeld verstärkt.

Bei diesem Experiment ist unklar, welche Mechanismen an der Erzeugung der beobachteten Zweiten Harmonischen beteiligt sind [12]. Der magnetische Anteil der Lorentzkraft  $q_e(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$  liefert die einfachste Erklärung für dieses Phänomen, da die  $1\omega$ -Anteile der Felder  $\mathbf{v}$  und  $\mathbf{B}$  zu  $2\omega$ -Anteilen in der Kraft auf die Elektronen führen.

In dieser Arbeit wird versucht, die Entstehung der Zweiten Harmonischen durch rein elektrische, nichtlineare Effekte an den Metall-Vakuum Grenzflächen zu erklären. Wichtige theoretische Vorüberlegungen, welche maßgeblich die Untersuchung dieser Effekte motiviert haben, wurden durch die Publikation von Rudnick und Stern [13] geliefert: Darin wurde insbesondere die Rolle der elektrischen Ströme entlang der Normalenrichtung in Oberflächen von Metallen untersucht und gezeigt, dass diese quantenmechanisch berechnet werden müssen.

### 1.2.4. Messung von Oberflächen- und Bulkbeiträgen zur SHG

Die SH Oberflächenpolarisation kann über den Oberflächensuszeptibilitätstensor 2. Ordnung  $\chi_{sf}^{(2)}$  phänomenologisch beschrieben werden:

$$\mathbf{P}_{sf}(2\omega) = \chi_{sf}^{(2)} : \mathbf{E}(\omega)\mathbf{E}(\omega) \quad (1.1)$$

Für die SH Bulkpolarisation, die auf magnetischen Dipol- und elektrischen Quadrupoltermen basiert [14], wird folgende phänomenologische Parameterisierung verwendet:

$$\mathbf{P}_{bulk}(2\omega) = \beta \mathbf{E}(\omega)[\nabla \cdot \mathbf{E}(\omega)] + \gamma \nabla[\mathbf{E}(\omega) \cdot \mathbf{E}(\omega)] + \delta'[\mathbf{E}(\omega) \cdot \nabla]\mathbf{E}(\omega) \quad (1.2)$$

In [15] wird berichtet, dass es inzwischen möglich ist, die Komponenten des  $\chi_{sf}^{(2)}$ -Tensors und die Bulkparameter experimentell mit einer Methode, die als „two-phase beam second-harmonic generation“ bezeichnet wird, zu bestimmen. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass die Oberflächenpolarisation die primäre Quelle für die gemessene SH-Strahlung darstellt. Dieses Ergebnis stützt die angestrebte Vorgehensweise dieser Arbeit, sich primär auf die Entstehung der SH-Strahlung in Oberflächenbereichen der metallischen Strukturen zu konzentrieren.

## 1. Einleitung

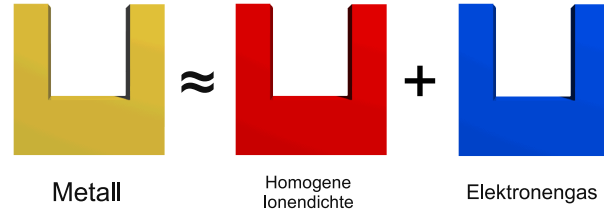


Abbildung 1.5.: Jellium-Modell: Die metallische Nanostruktur setzt sich aus einer statischen, homogenen Ionendichte und einem Elektronengas zusammen.

### 1.3. Jellium-Modell

Die metallische Bindung ist dadurch charakterisiert, dass es pro Atom ca. 1-2 ungebundene Elektronen gibt [16], die zu einem Gleichstrom beitragen können. Insgesamt steht eine große Anzahl an frei beweglichen Leitungselektronen zur Verfügung. Für diese Elektronen erscheinen die Ionen *näherungsweise* als eine homogene Verteilung von positiven Ladungen, da das singuläre Potential der Atomkerne durch die (gebundenen) Valenzelektronen abgeschirmt wird.

Diese Gegebenheiten führten zur Etablierung des *Jellium*-Modells [17], welches das Einfachste aller Modelle für Metalle darstellt: In Abb. 1.5 ist angedeutet wie sich damit metallische Nanostrukturen, wie z.B. die Split-Ring Resonatoren aus Abb. 1.1b modellieren lassen. Dazu wird die Geometrie der Struktur über eine statische Ionendichte  $n^+(\mathbf{r})$  vorgegeben und die Leitungselektronen werden als Elektronengas mit der Dichte  $n^-(\mathbf{r}, t)$  beschrieben. Dabei wird offengelassen, auf welchem theoretischen Niveau das Elektronengas beschrieben wird. Die wichtigsten Modelle werden in Kap. 1.4 besprochen.

Die Ionendichte legt nicht nur die Geometrie, sondern auch die Art des Metalls über ihren Maximalwert  $n_0$  fest. Dieser Maximalwert liegt üblicherweise überall im Inneren der Struktur vor. Statt der Dichte  $n_0$  wird beim Jellium-Modell der *Wigner-Seitz* Radius  $r_S$  benutzt:

$$(n_0)^{-1} = \frac{4\pi}{3} r_S^3 \quad (1.3)$$

Es ist üblich diesen Parameter in atomaren Einheiten zu spezifizieren, wodurch übliche numerische Werte im Bereich von 2 bis 6 liegen. Bei  $r_S = 3a_0$  entspricht die Dichte  $n_0$  ungefähr der Leitungselektronendichte von Gold.

### 1.4. Modelle für das Elektronengas

Das Jellium-Modell aus Kap. 1.3 bildet in dieser Arbeit die Grundlage für die Modellierung von Festkörpern. Für das Elektronengas werden folgende Modelle benutzt:

1. **Drude Modell:** Es handelt sich um ein (über hundert Jahre altes) klassisches Modell, welches die elektrische Leitfähigkeit von Metallen mikroskopisch zu erklären versucht [18]. Dieses Modell wird heutzutage immer noch benutzt und auch für die Optik von Metallen verwendet. In seiner Anwendung besteht das Modell letztlich



darin, dass folgende klassische Bewegungsgleichung mit einem *phänomenologischen* Streuzeitparameter  $\tau$  für die Bewegung der Elektronen in einem elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  benutzt wird:

$$m_e \ddot{\mathbf{r}} = -\frac{m_e}{\tau} \dot{\mathbf{r}} + q_e \mathbf{E} \quad (1.4)$$

Im Übergang von Punktladungen zum Kontinuumsmodell

$$\ddot{\mathbf{r}} \rightarrow \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} + (\mathbf{j} \cdot \nabla) \mathbf{j}$$

mit Stromdichtefeld  $\mathbf{j} = q_e \mathbf{v}$  und Elektronendichte  $n_0$  wird die nicht-lineare konvektive Ableitung weggelassen:

$$\frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} = -\frac{\mathbf{j}}{\tau} + \frac{q_e^2 n_0}{m_e} \mathbf{E} \quad (1.5)$$

Letztlich wird die eigentliche Arbeit von Drude auf einen experimentell ermittelten Streuparameter und eine klassische Bewegungsgleichung reduziert. Diese newtonsche Bewegungsgleichung berücksichtigt vor allem die Trägheit der Elektronen, welche in schnell oszillierenden Feldern (wie in der Optik) berücksichtigt werden muss<sup>4</sup>. Im sichtbaren Spektralbereich kann das Drude Modell die optischen Eigenschaften von Metallen nur unzureichend beschreiben, da hier Interbandübergänge angeregt werden [20].

2. **Hydrodynamisches Modell:** In der Terminologie dieser Arbeit wird damit die nicht-lineare und semiklassische Erweiterung des Drude Modells bezeichnet:

$$\frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} + (\mathbf{j} \cdot \nabla) \mathbf{j} = -\frac{\mathbf{j}}{\tau} + \frac{q_e^2 n_0}{m_e} \mathbf{E} + \frac{1}{m_e} \mathbf{j} \times \mathbf{B} - \frac{\nabla p}{m_e} \quad (1.6a)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (1.6b)$$

Für den Druck  $p$  wird noch zusätzlich eine thermische Zustandsgleichung benötigt. Zur Beschreibung des Elektronengases wird hier die Zustandsgleichung des idealen Fermigas ( $p \sim n^{5/3}$ ) benutzt. (In Kapitel 5.9 von [17] wird beschrieben, wie sich die vollständige Navier-Stokes Gleichung auf ein Elektronengas anwenden lässt.)

3. **Wechselwirkendes Elektronengas:** Es ist ein rein quantenmechanisches Modell und wird durch folgenden Hamiltonoperator beschrieben:

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2m_e} [\hat{\mathbf{p}}_j - q_e \mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}_j, t)]^2 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \frac{q_e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_j - \hat{\mathbf{r}}_k|} + \sum_{j=1}^N [q_e \Phi(\hat{\mathbf{r}}_j, t) + v_{\text{ext}}(\hat{\mathbf{r}}_j)] \quad (1.7)$$

Der Zustand dieses Systems ist durch eine antisymmetrische  $N$ -Teilchen Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N, t)$  gegeben.

<sup>4</sup> Bei Anwendung des Ohmschen Gesetzes  $\mathbf{J}(t) = \sigma \mathbf{E}(t)$  in der Elektrizitätslehre sind die Felder deutlich niederfrequenter und die Trägheit wird deshalb vernachlässigt. Auf die Bedeutung der Trägheit wird z.B. in [19] eingegangen.

## 1.5. Skalenanalyse und Größenverhältnisse

Ein wesentlicher Gegenstand dieser Arbeit ist es, die richtigen Längen- und Zeitskalen sowie die Verhältnisse zwischen diesen zu erkennen. Erst dadurch wird es möglich, eine theoretische Beschreibung zu finden, welche die relevanten Effekte korrekt wiedergeben kann und trotzdem nicht zu aufwendig ist, um das System beschreiben zu können.

Häufig besteht das Problem darin, dass die existierenden Modelle zu starke Vereinfachungen vornehmen und es zu erkennen gilt, welche dieser Vereinfachungen falsch sind. Ein solches Problem konnten Rudnick und Stern [13] lösen, indem sie das Verhältnis

$$\frac{v_{\text{Fermi}}/\Delta l_{\text{em}}}{\omega} \quad (1.8)$$

betrachtet haben: Dabei ist  $v_{\text{Fermi}}$  die Fermigeschwindigkeit der Metallelektronen,  $\Delta l_{\text{em}}$  bezeichnet die Strecke, auf der sich das elektromagnetische Feld signifikant ändert und  $\omega$  die Frequenz des Lichtes. Der Quotient ist im Wesentlichen das Verhältnis von Periodendauer des Lichts  $T$  zu der Zeit  $T_{e-}$ , die ein Elektron für die Strecke  $\Delta l_{\text{em}}$  benötigt. Die Strecke  $\Delta l_{\text{em}}$  ist nahe der Oberfläche sehr viel kleiner als im Inneren des Festkörpers, weil hier einerseits der Großteil der Strahlung auf der Länge der Skintiefe reflektiert wird und andererseits die Oberfläche eine steile Potentialbarriere darstellt<sup>5</sup>. In der Metalloberfläche in Richtung der Normalen gilt deshalb *nicht*  $T \ll T_{e-}$  wie im Inneren des Festkörpers: Stattdessen gilt, dass die Elektronen eine signifikante Strecke (d.h.  $\Delta l_{\text{em}}$ ) während einer Periode des Lichts zurücklegen können. Dieses Kriterium zeigt, dass die Berechnung der Oberflächenpolarisierbarkeit ein quantenmechanisches Problem darstellt<sup>6</sup>. Quantenmechanische Vielteilcheneffekte führen insbesondere dazu, dass die Polarisierbarkeit (neben der zeitlichen) auch eine räumliche Nichtlokalität besitzt.

In der Hoffnung, auf ähnlich bedeutende Größenverhältnisse zu stoßen, wurden für diese Arbeit noch folgende weitere Größen betrachtet<sup>7</sup>:

- Verhältnis von Lichtwellenlänge zur Größe der Nanostruktur: Wenn die Wellenlänge wesentlich größer als die Struktur ist, können Retardierungseffekte vernachlässigt werden. Die Maxwellgleichungen können dann in quasistatischer oder sogar elektrostatischer Näherung berücksichtigt werden.
- Skintiefe: Diese kann benutzt werden, um die Dicke der Oberfläche abzuschätzen und um damit zu entscheiden, wie groß das Verhältnis zwischen Bulk- und Oberflächenanteilen einer Struktur ist (s. Abb. 1.3).
- Verhältnis von Skintiefe zu Wellenlänge im Vakuum: s. Abb. A.1b.
- Kräfte-Verhältnis zwischen treibender elektrischer Kraft durch ein externes Lichtfeld und der Kraft, welche von der Barriere des effektiven Potentials  $V_{\text{eff}}$  am Rand

<sup>5</sup>In diesem Zusammenhang erscheint es sinnvoll, die Strecke  $\Delta l_{\text{em}}$  auf das effektive, zeitabhängige Potential der Elektronen zu beziehen anstatt nur auf das elektromagnetische Feld.

<sup>6</sup>Die Quantenmechanik wird relevant, wenn sich das Potential auf der DeBroglie-Wellenlänge des Elektrons ändert [21]. Das Kriterium von Rudnick und Stern, welches das Verhältnis 1.8 benutzt, ist im Prinzip identisch damit und hat die gleiche Konsequenz.

<sup>7</sup>Die Zusammenfassung der Größen für die Charakterisierung des Elektronengases orientiert sich an [22].

des Festkörpers verursacht wird:

$$\frac{|F_{\text{em}}|}{|F_{\text{eff}}|} = \frac{|q_e|E_0}{|\nabla V_{\text{eff}}|} \quad (1.9)$$

Dieses Verhältnis kann benutzt werden, um abschätzen zu können, ab welcher Feldstärke  $E_0$  der Lichtquelle nichtlineare Effekte an den Oberflächen des Festkörpers relevant werden.

- Abschirmlänge in einem entarteten Plasma:

$$\lambda_F = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 E_F}{3n_0 q_e^2}} \quad (1.10)$$

Diese Länge charakterisiert die Wellenlänge von Friedel-Oszillationen, die bei der Abschirmung von Überschussladungen in Plasmen auftreten. Diese Friedel-Oszillationen sind an den Metalloberflächen zu erwarten, wo das Elektronengas den ionischen Hintergrund abschirmt.

- Entartungsparameter:

$$\chi = T_F/T \quad (1.11)$$

Für Metalle kann aufgrund der hohen Fermitemperatur  $T_F$  immer von  $T = 0 \text{ K}$  ausgegangen werden. Das Elektronengas ist also (maximal) entartet. (Deshalb ist hier nur die Fermi Abschirmlänge 1.10 und nicht die Debye Abschirmlänge relevant.)

- Mittlere Coulomb-Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Elektronen, deren Abstand von der Teilchendichte  $n_0$  abhängt:

$$U_{\text{int}} = \frac{q_e^2 n_0^{1/3}}{\varepsilon_0} \quad (1.12)$$

- Kopplungsparameter (Verhältnis von Coulomb Energie  $U_{\text{int}}$  und kinetischer Energie  $K = k_B T_F$ ):

$$\Gamma = \frac{U_{\text{int}}}{K} = \frac{2m_e q_e^2}{(3\pi^2)^{2/3} \varepsilon_0 \hbar^2} n_0^{-1/3} \quad (1.13)$$

An diesem Verhältnis kann man sehen, dass sich ein Elektronengas mit hoher Teilchendichte wie ein ideales Gas verhält. In [17] (Kap. 1.3.3) wird dieser Zusammenhang am Hamiltonoperator (eines unendlich ausgedehnten Jellium-Festkörpers mit wechselwirkenden Elektronen) demonstriert: Der kinetische Anteil skaliert mit  $r_S^{-2}$  und der potentielle Anteil mit  $r_S^{-1}$ .

Für den Kopplungsparameter in Gold<sup>8</sup> gilt  $\Gamma_{\text{Au}} \approx 20$ , so dass Kollisionen zwischen den Elektronen offensichtlich *nicht* vernachlässigt werden können. Allerdings ist nach [23] auf Grund des Pauli-Prinzips die Kollisionsrate zwischen den Elektronen sehr gering, da für  $T \ll T_F$  nur wenige Elektronen ihren Quantenzustand ändern können. Damit wäre ein kollisionsfreies Modell für das Elektronengas zu rechtfertigen.

---

<sup>8</sup>Teilchendichte  $n_0 \approx 10^{28} \text{ m}^{-3}$

## 1. Einleitung

- Nach [23] zeigen ausserdem folgende Zeitkonstanten für ein typisches Metall, dass Kollisionen im Ultrakurzzeit-Bereich vermutlich unerheblich sind:

$$\tau_p = 10^{-16} \text{ s} = 2\pi\omega_p^{-1} \quad (1.14a)$$

$$\tau_r = 10^{-14} \text{ s} \quad (1.14b)$$

$$\tau_{ee} = 10^{-10} \text{ s} \quad (1.14c)$$

Die Zeitkonstante  $\tau_p$  entspricht der Periodendauer der Plasmaoszillationen (Plasmafrequenz  $\omega_p$ ). Die Relaxationszeit  $\tau_r$  ist die Zeitkonstante mit der das System wieder in das thermische Gleichgewicht zurückkehrt (z.B. nach Abschalten eines elektrischen Feldes, welches einen Strom erzeugt hat). Wie  $\tau_r$  abgeschätzt werden kann, wird in [23] nicht erklärt. In [24] (Kap. 1.2) wird  $\tau_r$  als Relaxationszeit des freien Elektronengases bezeichnet, die durch nicht näher spezifizierte Kollisionen bedingt ist und als Streuzeit im Drude-Modell benutzt wird. Die Elektron-Elektron Streuzeit  $\tau_{ee}$  kann nach [23] über die Dicke der Fermischale und der Energie-Zeitunschärfe Relation abgeschätzt werden.

- In unmittelbarem Zusammenhang mit den Zeitkonstanten 1.14a-1.14c steht die Frage, wie lange es dauert, damit sich eine Nichtgleichgewichtsverteilung von elektrischen Ladungen im Leiter wieder in den Gleichgewichtszustand begibt: Die Abschätzung der Dauer über die Kontinuitätsgleichung  $\partial_t \rho + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0$  und dem Ohmschen Gesetz  $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$  liefert gänzlich falsche Ergebnisse<sup>9</sup>, da sich dieser Vorgang nur durch Berücksichtigung der gesamten Maxwell-Gleichungen beschreiben lässt. Nach [25] besteht dieser Relaxationsvorgang nämlich aus drei Teilen: Erst werden die Ladungen aus dem Inneren des Leiters verdrängt, dann die (damit verbundenen) Ströme und elektromagnetischen Felder und letztlich verlieren die Oberflächenladungen an kinetischer Energie durch elektromagnetische Abstrahlung und Streuprozesse.

Die gesamte Relaxationszeit ist nach dieser Betrachtung auch von der Geometrie des Leiters abhängig. Für den Spezialfall eines Hohlzylinders mit Deckeln wird in [25] auch eine Formel hergeleitet.

Aus dieser Analyse der Längen- und Zeitskalen ergeben sich im Wesentlichen folgende Konsequenzen: Es kann die elektrostatische Näherung für die Maxwellgleichungen benutzt werden, da in dieser Arbeit nur Strukturen, mit einer maximalen Größe von ca. 5 nm im optischen Lichtfeld betrachtet werden. Die Strukturen haben einen vernachlässigbar kleinen Bulkanteil und eine Trennung von Bulk- und Oberfläche ist nicht sinnvoll. Stattdessen wird für die gesamte Struktur die gleiche theoretische Beschreibung benutzt. Die Zeitkonstante  $\tau_{ee}$  (s. Gl. 1.14c) suggeriert, dass Streuprozesse zwischen den Elektronen vernachlässigt werden können.

Nur die Multiskalensimulation in Kap. 3.5 macht hier eine Ausnahme: Diese unterscheidet zwischen Bulk- und Oberflächenanteilen, und da hier ein ganzes Array von Split-Ring Resonatoren (wie in Abb. 1.1b) simuliert wird, müssen die Maxwellgleichungen ohne Näherung berücksichtigt werden.

---

<sup>9</sup>Zur Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes: s. Fußnote 4.

## 1.6. Vorgehensweise

Die Vorgehensweise in dieser Arbeit wird durch aktuelle Experimente im Bereich der Plasmonik (Kap. 1.2), die verschiedenen Modelle für Metalle (Kap. 1.4) und die Längen- und Zeitskalenanalyse (Kap. 1.5) begründet:

Die Experimente motivieren dazu, Simulationen der mikroskopischen Vorgänge im *Zeitbereich* zu beschreiben. Von den Metallmodellen kann nur das rein quantenmechanische Modell (Gl. 1.7) aufgrund der Ergebnisse der Skalenanalyse benutzt werden. Klassische und semi-klassische Modelle sind nur in Grenzfällen, bei denen die Oberflächen eine untergeordnete Rolle spielen, anwendbar.

Es müssen Theorien zur Lösung des quantenmechanischen Modells (Gl. 1.7) verwendet werden, die das Vielteilchenproblem so weit vereinfachen, dass die resultierenden Gleichungen einerseits technisch lösbar sind und andererseits noch die Quantennatur der Teilchen möglichst genau wiedergeben. Für dieses spezielle Problem wird in dieser Arbeit die (zeitabhängige) Dichtefunktionaltheorie (Kap. 3 und 4) verwendet, da diese Theorie genau den genannten Anforderungen gerecht wird. Insbesondere können Verbesserungen an den Lösungen dadurch erreicht werden, dass man das sogenannte xc-Funktional durch eines ersetzt, welches besser für das spezielle System geeignet ist. Mögliche Verbesserungen bei der Genauigkeit des xc-Funktionalen können in zukünftigen Arbeiten untersucht werden.

Neben der Dichtefunktionaltheorie wird auch ein Dichtematrix-basierter Formalismus, der die Zeitentwicklung der Wigner-Verteilungsfunktion beschreibt, zur Lösung des quantenmechanischen Modells betrachtet (Kap. 5). Mit diesem Formalismus kann die Zeitentwicklung von statistischen Ensembles beschrieben werden. Davon wird allerdings kein Gebrauch gemacht, weil bei Metallen eine Beschreibung mit  $T = 0\text{ K}$  völlig ausreichend ist (s. Erläuterung zu Gl. 1.11) und somit nur ein reiner Quantenzustand (d.h. der elektronische Grundzustand als Startzustand) betrachtet werden muss. Hier soll speziell untersucht werden, ob die Gleichungen numerisch gelöst werden können und eine interessante Alternative zur Dichtefunktionaltheorie darstellen.

Die Gleichungen werden explizit im *Zeitbereich* (und nicht im Frequenzbereich<sup>10</sup>) formuliert. Die Verwendung von optischen Suszeptibilitätstensoren (und auch von Antwortfunktionen des Elektronengases) wird vollständig umgangen. Alle Simulationen berücksichtigen auch einen Teil des Vakuums ausserhalb der Struktur. Damit wird weiter umgangen, dass an Materialgrenzen Randbedingungen gemacht werden müssen, welche im Bereich der nicht-lokalen Optik immer wieder für Diskussionen gesorgt haben [26], da deren Korrektheit unklar ist. Stattdessen wird ein Anfangswertproblem gelöst, bei dem die Randbedingungen im Vakuum liegen und sich die Elektronen an den Oberflächen ohne den Einfluss künstlicher Randbedingungen bewegen können. Die so erzielten Ergebnisse sollten gerade in dem Oberflächenbereich wesentlich plausibler sein als solche, die mit Randbedingungen an den Oberflächen hergeleitet wurden.

Eine weitere Stärke der Formulierung im Zeitbereich ist, dass die Gleichungen ohne Störungstheorie hergeleitet werden und somit speziell für die Simulation der nicht-linearen Eigenschaften von Metallen geeignet sind. Es können zeitlich beliebig geformte Pulse mit beliebig hoher Feldstärke zur Anregung der Strukturen (genau wie im Experiment)

<sup>10</sup>In der nicht-linearen Optik [8] ist die Formulierung im Frequenzraum üblich.

## 1. Einleitung

benutzt werden, ohne die Gültigkeit der Gleichungen in Frage zu stellen<sup>11</sup>.

Der Nachteil der Methodik besteht darin, dass nur sehr kleine Strukturen (wie z.B. Teile von Nanoantennen  $< 10$  nm) beschrieben werden können und die Verwendung der technisch nicht-trivialen Multiskalensimulationen (Kap. 3.5) für die Simulation von größeren Strukturen (wie z.B. Metamaterialien) sich als unumgänglich herausstellen wird.

---

<sup>11</sup>Eine Ausnahme betrifft die gemachte Langwellennäherung in Kap. 3, nach der die Wellenlänge des Lichtes deutlich größer als die Größe der Struktur sein muss.

## 2. Physikalische Grundlagen

### 2.1. Plasmonik

Hier werden elementare Grundlagen aus dem Bereich der Plasmonik [16, 24] zusammengefasst und dabei auf Aspekte, die in dieser Arbeit besonders wichtig sind, genauer eingegangen.

#### 2.1.1. Maxwell Gleichungen und Propagation elektromagnetischer Wellen

Die Modelle für Metalle (s. Kapitel 1.3 und 1.4) sind rein mikroskopische Modelle, bei denen die Ladungs- und Stromdichten durch räumlich stetige<sup>1</sup> Funktionen gegeben sind. Für diese Modelle besteht keine Notwendigkeit, die Ladungen und Ströme in „gebunden“ und „frei“ aufzuteilen, da keine gebundenen Ladungen vorhanden sind. Die Lichtausbreitung wird vollständig durch die mikroskopischen Maxwellgleichungen [27] beschrieben:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{1}{\varepsilon_0} \varrho \quad (2.1a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.1b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.1c)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.1d)$$

Die Kopplung zwischen den elektromagnetischen Feldern und der Materie wird hier dadurch zum Ausdruck gebracht, dass man die Ladungs- und Stromdichte als Funktional des elektrischen und magnetischen Feldes schreibt:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}[\mathbf{E}, \mathbf{B}] \quad (2.2a)$$

$$\varrho = \varrho[\mathbf{E}, \mathbf{B}] \quad (2.2b)$$

Da die Maxwellgleichungen die Kontinuitätsgleichung implizieren und die Ladungsdichte durch Gl. 2.1a gegeben ist, wird nur ein Gesetz für die Stromdichte benötigt. Im linearen Fall lässt sich die Gl. 2.2a in Form eines räumlich und zeitlich nichtlokalen „Ohmschen Gesetzes“ schreiben:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \int d^3 r' \int dt' \sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t') \quad (2.3)$$

Die Leitfähigkeit  $\sigma$  ist ein Tensor 2. Stufe, dessen Komponenten von einer absoluten und einer relativen räumlichen Koordinate sowie einer relativen zeitlichen Koordinate abhängen. In isotropen Medien reduziert sich die Leitfähigkeit auf ein Skalar. In homogenen

---

<sup>1</sup>Die Ionendichte darf am Rand des Festkörpers unstetig, d.h. stufenartig auf Null abfallen. Entscheidend ist hier, dass es keine atomistischen Dichtefunktionen sind:  $\varrho(\mathbf{r}) \neq \sum_j q_e \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$

## 2. Physikalische Grundlagen

Medien entfällt die Abhängigkeit von der absoluten Raumkoordinate. Wie in Kapitel 1 erläutert wurde, trifft die Homogenitätsannahme in Nanostrukturen nicht zu und daher kann auf die absolute Raumkoordinate für deren Beschreibung nicht verzichtet werden.

Aus den Rotationsmaxwellgleichungen 2.1c und 2.1d folgen die inhomogenen Wellengleichungen für das elektrische und magnetische Feld, in denen die Stromdichte als Quellterm auftritt:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} \quad (2.4a)$$

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} + \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = \mu_0 \nabla \times \mathbf{J} \quad (2.4b)$$

Dabei ist  $c_0 = 1/\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$  die Lichtgeschwindigkeit. Mit Ausnahme der Multiskalensimulation in Kap. 3.5 kann in allen anderen Fällen angenommen werden, dass die Distanz  $c_0/\omega$  (wobei  $\omega$  die Frequenz des externen Lichtfeldes ist) viel größer ist als die Abmessung der Struktur ist. Deshalb ist für diese Systeme die elektrostatische Näherung der Maxwellgleichungen gerechtfertigt:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} \approx -\frac{1}{\epsilon_0} \varrho \quad (2.5a)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} \approx 0 \quad (2.5b)$$

Alle Felder sind dabei weiterhin zeitabhängig. Das elektrische Feld kann hier über ein elektrostatisches Potential  $\Phi(\mathbf{r}, t)$ , welches die Poissongleichung

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{\epsilon_0} \varrho(\mathbf{r}, t) \quad (2.6)$$

erfüllt, in guter Näherung beschrieben werden. Die Multiskalensimulation verwendet die vollständige als auch die elektrostatische Form der Maxwellgleichungen.

### 2.1.2. Dielektrische Funktion des freien Elektronengases

In Gl. 2.3 wurde die Leitfähigkeit  $\sigma$  als lineare Antwortfunktion der Stromdichte  $\mathbf{J}$  auf das Feld  $\mathbf{E}$  definiert. Das freie Elektronengas ist isotrop und homogen. In diesem Fall lautet die Relation 2.3:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \int dt' \sigma(t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}, t') \quad (2.7)$$

Nach dem Faltungstheorem ergibt die Fouriertransformation dieser Relation in der Zeit:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, \omega) = \sigma(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \quad (2.8)$$

In der Optik ist es üblich, die dielektrische Funktion  $\epsilon_r(\omega)$  (bzw. die Suszeptibilität  $\chi = \epsilon_r - 1$ ) als Antwortfunktion zu verwenden<sup>2</sup>. Diese hat folgenden Zusammenhang mit

<sup>2</sup>Bei den makroskopischen Maxwellgleichungen ist es üblich durch die dielektrische Funktion *nur* die gebundenen Ladungen und deren Polarisationsstrom zu berücksichtigen. Die freien Ladungen werden separat über die Leitfähigkeit einbezogen [21]. Hier wird von dieser Konvention abgewichen und keine Unterscheidung bei den Ladungen und Strömen gemacht, wie unmittelbar in Gl. 2.9 zum Ausdruck kommt.



der Leitfähigkeit:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{i\sigma(\omega)}{\varepsilon_0\omega} \iff \sigma(\omega) = \frac{\varepsilon_0\omega}{i} [\varepsilon_r(\omega) - 1] \quad (2.9)$$

Für das freie Elektronengas kann diese Funktion aus der klassischen Drude Bewegungsgleichung 1.4 hergeleitet werden, indem die Auslenkung  $\mathbf{r}$  eines Elektrons mit der Polarisationsdichte  $\mathbf{P} = q_e n_0 \mathbf{r}$  in Verbindung gesetzt wird. Als treibenden Term setzt man in die Bewegungsgleichung ein harmonisch oszillierendes Feld  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$  ein. Insgesamt erhält man folgenden Zusammenhang zwischen Polarisation und elektrischem Feld:

$$\mathbf{P} = -\frac{n_0 q_e^2}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E} \quad (2.10)$$

Über den Zusammenhang  $\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) \mathbf{E}$  kann die dielektrische Funktion abgelesen werden:

$$\boxed{\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}} \quad (2.11)$$

Dabei ist  $\omega_P$  die Plasmafrequenz:

$$\omega_P = \sqrt{\frac{n_0 q_e^2}{\varepsilon_0 m_e}} \quad (2.12)$$

Auch wenn dieses Modell eine zu starke Vereinfachung darstellt, um adäquat die Optik von metallischen Nanostrukturen zu beschreiben, liefert diese Antwortfunktion qualitatives Verständnis und eine Menge an wichtigen Informationen um Abschätzungen durchzuführen. Die Einschränkungen des Modells sind nach der gegebenen Herleitung offensichtlich:

1. Dynamische Abschirmeffekte in den Oberflächenbereichen werden falsch beschrieben, weil in Gl. 2.10 angenommen wird, dass die Polarisation nur vom lokalen elektrischen Feld abhängig ist. (Grund für die Nichtlokalität: s. Kap. 1.5). Das führt zu Abweichungen beim *field enhancement* im Vergleich zu quantenmechanischen Modellen [6, 7].
2. Es kann weder die Photoemission noch das Auftreten von Tunnelströmen beschreiben.
3. Als lineares Modell kann es nicht die Entstehung von Höheren Harmonischen erklären.

In Anhang A.2 sind die wichtigsten Formeln für dieses Modell zusammengefasst.

### 2.1.3. Dispersionsrelation des freien Elektronengases

Unter Berücksichtigung der zeitlichen Nichtlokalität der Stromdichte, die durch die Leitfähigkeit  $\sigma$  in Gl. 2.7 (oder durch die Dielektrische Funktion  $\varepsilon_r$ ) beschrieben wird, lautet die inhomogene Wellengleichung 2.4a für das elektrische Feld:

$$\begin{aligned}\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} &= -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \int dt' \sigma(t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}, t') \\ &= -\mu_0 \int dt' \frac{\partial \sigma(t - t')}{\partial t} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t')\end{aligned}$$

Mittels Fouriertransformation der Wellengleichung in der Zeit ( $\partial_t \rightarrow -i\omega$ ) folgt:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) - \frac{\omega^2}{c_0^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = -\mu_0(-i\omega)\sigma(\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$$

Als nächstes wird die ebene, monochromatische Welle  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\omega)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  eingesetzt:

$$\begin{aligned}\{i\mathbf{k} \times [i\mathbf{k} \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)]\} - \frac{\omega^2}{c_0^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) &= i\mu_0\omega\sigma(\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \\ -\{\mathbf{k}[\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)] - k^2\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)\} - \frac{\omega^2}{c_0^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) &= i\mu_0\omega\sigma(\omega)\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)\end{aligned}$$

Für transversale Wellen ist  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$ . Mit Gl. 2.9 folgt dann:

$$\left[ \frac{\omega^2}{c_0^2} - k^2 \right] = -i\mu_0\omega\sigma(\omega) = \frac{\omega^2}{c_0^2} [1 - \varepsilon_r(\omega)]$$

Somit lautet die gesuchte Dispersionsrelation für transversale Wellen:

$$\boxed{k^2 - \frac{\omega^2}{c_0^2} \varepsilon_r(\omega) = 0} \quad (2.13)$$

Zur Vereinfachung wird nun von einem idealen Metall ( $\gamma = 0$ ) ausgegangen. Nach Gl. 2.11 ergibt sich dann folgende Dispersionsrelation:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2} \quad \Rightarrow \quad k^2 - \frac{\omega^2}{c_0^2} + \frac{\omega^2}{c_0^2} \frac{\omega_P^2}{\omega^2} = 0$$

$$\boxed{k(\omega) = \frac{1}{c_0} \sqrt{\omega^2 - \omega_P^2}} \quad (2.14)$$

Daran erkennt man, dass im Frequenzbereich  $\omega < \omega_P$  die Wellenzahl  $k$  imaginär ist und keine Wellenausbreitung möglich ist. Diese Dispersionsrelation ist auch in Abb. 2.1 grafisch dargestellt: Hier sieht man an der Gruppengeschwindigkeit  $d\omega/dk$ , dass diese grundsätzlich kleiner als die Lichtgeschwindigkeit ist und für  $k \rightarrow 0$  verschwindet. Letzteres beschreibt eine longitudinale, kollektive Schwingung des Elektronengases, die mit der Plasmafrequenz  $\omega_P$  oszilliert<sup>3</sup>.

<sup>3</sup>Die Plasmafrequenz kann anschaulich über die elektrostatische Kraft von Oberflächenladungen in einer Metallschicht hergeleitet werden [16, 24].

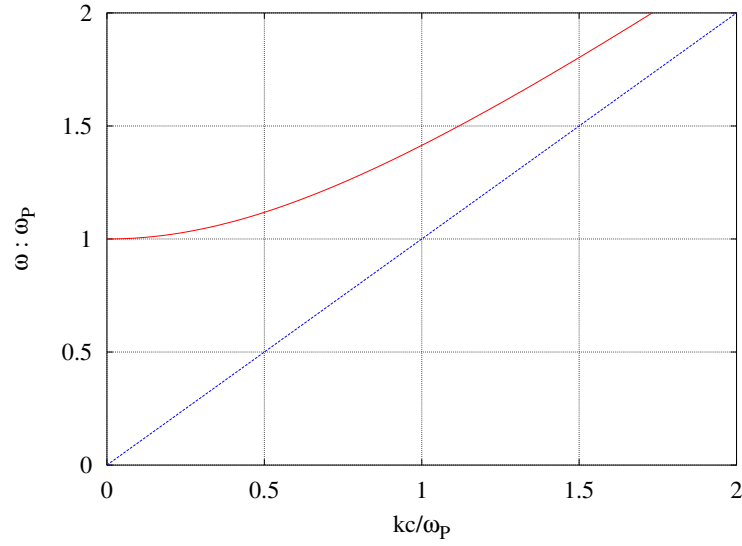


Abbildung 2.1.: Plot der Dispersionsrelation für das freie Elektronengas 2.14 (rote Kurve). Die blaue Linie zeigt die Relation für Licht:  $\omega = ck$ .

#### 2.1.4. Reale Metalle

Die wichtigsten Metalle für plasmonische Anwendungen im nahen Infrarot- und sichtbaren Spektralbereich sind Gold und Silber [24]. Alle Modelle in dieser theoretischen Arbeit befassen sich ausschließlich mit dem Elektronengas, welches die Leitungselektronen in der metallischen Bindung bilden (s. Kap. 1.4). Es soll daher kurz erläutert werden, welche Unterschiede zwischen den idealisierten Jellium-Modellen der Metalle und den realen Metallen bestehen:

1. Das Auftreten von Interbandübergängen ab einer bestimmten Mindestenergie der Photonen stellt den primären Unterschied dar. Bei Gold treten diese bereits im nahen Infrarotbereich auf [20].
2. In realen Metallen streuen die Elektronen untereinander sowie an Phononen, Gitterdefekten und Verunreinigungen. Die mittlere freie Weglänge ist daher temperaturabhängig und kann außerdem in Nanostrukturen, deren Abmessungen klein genug sind, auch von deren Geometrie abhängen.

Die Interbandübergänge können über das lorentzsche Oszillatormodell [27] in die Modellrechnungen integriert werden. Das trägt erheblich zu einer qualitativen und quantitativen Verbesserung der Modellrechnungen bei und stellt eine Voraussetzung dar, um die Ergebnisse von Theorie und Experiment überhaupt sinnvoll vergleichen zu können. Eine weitere Verbesserung des Modells betrifft die mittlere freie Weglänge der Elektronen: In [28] wird eine Möglichkeit gezeigt, wie diese abhängig von der Form der Nanostruktur berechnet werden kann.

## 2.2. Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurde in den 1960er Jahren entwickelt, um die elektronischen Vielteilchenprobleme bei Molekülen, Polymeren und Festkörpern auf Grundlage der Quantenmechanik lösen zu können um letztlich deren damit verbundene Eigenschaften zu verstehen und erforschen zu können. An der Entwicklung der Grundlagen dieser Theorie waren Hohenberg, Kohn und Sham beteiligt [29, 30]. Die wichtigste Aussage dieser Theorie besteht darin, dass anstelle der hoch-dimensionalen Vielteilchenwellenfunktion eines wechselwirkenden  $N$ -Elektronensystems die Kenntnis der Grundzustandsdichte ausreicht um die physikalischen Eigenschaften des Systems im Grundzustand zu beschreiben. Die Eigenschaften lassen sich als Funktionale der Teilchendichte formulieren, was auch den Namen dieser Theorie erklärt.

Die hier präsentierte Abhandlung über die Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie orientiert sich an der Darstellung in [17], Kapitel 7. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird die Spinkoordinate in den Wellenfunktionen ausgelassen.

### 2.2.1. Grundzustand

#### Die Hohenberg-Kohn Theoreme

Das System von  $N$  wechselwirkenden Elektronen wird durch den Hamiltonoperator

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{ext}} \\ &= -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 + \sum_{j=1}^N \sum_{j < k} \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_j - \hat{\mathbf{r}}_k|} + \sum_{j=1}^N V_{\text{ext}}(\hat{\mathbf{r}}_j)\end{aligned}\quad (2.15)$$

beschrieben. Die ersten beiden Operatoren  $\hat{T}$  und  $\hat{V}_{\text{ee}}$  haben für alle Systeme die gleiche Form, wohingegen der Operator  $\hat{V}_{\text{ext}}$  systemabhängig ist. Hierbei handelt es sich für gewöhnlich um die potentielle Energie, welche ein Elektron im elektrostatischen Feld der positiv geladenen Atomkerne mit Potential  $\Phi$  hat:

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = q_e \Phi(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

Die Teilchendichte  $n_0(\mathbf{r})$  des elektronischen Grundzustandes ist durch die Grundzustandswellenfunktion  $|\Psi_0\rangle$  gegeben:

$$n_0(\mathbf{r}) = \langle \Psi_0 | \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}_j) | \Psi_0 \rangle \quad (2.17)$$

Die Berechnung der Wellenfunktion erfordert das Lösen der stationären Schrödingergleichung:

$$\hat{H}|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle \quad (2.18)$$

Dieses Eigenwertproblem ist für ein Vielteilchensystem praktisch *unlösbar*, da die Wellenfunktion eine hoch-dimensionale Funktion von  $3N$  unabhängigen Variablen ist:

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \Psi_0 \rangle \quad (2.19)$$

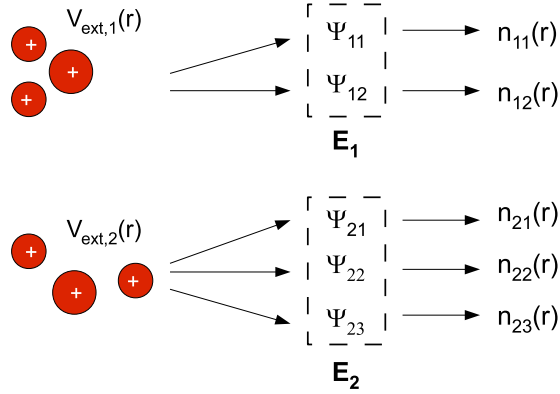


Abbildung 2.2.: Illustration des ersten Hohenberg-Kohn Theorems: Zwei unterschiedliche Systeme mit  $V_{\text{ext},1}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext},2}(\mathbf{r}) \neq \text{const.}$  können niemals die gleiche Grundzustandsdichte besitzen. Das System 1 soll hier einen zweifach entarteten Grundzustand mit Energie  $E_1$  und System 2 einen dreifach entarteten Grundzustand mit Energie  $E_2$  haben.

Es wäre hilfreich, wenn dieses Problem in ein *äquivalentes* Problem umformuliert werden könnte bei dem keine unzugängliche hoch-dimensionale Funktion bestimmt werden muss. Schon vor der Entwicklung der modernen Dichtefunktionaltheorie wurde daher versucht, die Teilchendichte  $n_0(\mathbf{r})$  als zentrale und alternative Größe zur Wellenfunktion zu verwenden [16]. Durch das erste Hohenberg-Kohn Theorem [29] war es aber erst möglich geworden, die besondere Bedeutung der elektronischen Grundzustandsdichte  $n_0(\mathbf{r})$  zu ergründen:

Die Aussage des ersten Hohenberg-Kohn Theorems ist in Abbildung 2.2 illustriert: Jedes elektronische System mit externem Potential  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  besitzt eine Teilchendichte  $n_0(\mathbf{r})$ , die es mit keinem anderen System im Grundzustand gemeinsam hat. Die Abbildung zeigt auch, dass der Grundzustand aufgrund von möglichen Symmetrien eine Entartung und somit mehrere Grundzustandswellenfunktionen und zugehörigen Teilchendichten aufweisen kann. Keine der Dichten können identisch sein.

Das Theorem lässt sich auch so zusammenfassen:

$$\left. \begin{aligned}
 &V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rightarrow \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{ext}} \rightarrow (E_0, \Psi_0) \rightarrow n_0(\mathbf{r}) = n[\Psi_0](\mathbf{r}) \\
 &\text{- und -} \\
 &V_{\text{ext}}[n_0](\mathbf{r}) + \text{const. ist eindeutiges Funktional der Teilchendichte}
 \end{aligned} \right\} \quad (2.20)$$

In Worte gefasst bedeutet das: Zu dem externen Potential  $V_{\text{ext}}$  gehört ein Hamiltonoperator, welcher  $E_0$  als niedrigsten Energieeigenwert mit Wellenfunktion  $\Psi_0$  besitzt (Entartung wird hier nicht betrachtet). Aus der Wellenfunktion ergibt sich die Teilchendichte  $n_0(\mathbf{r})$ . Kein anderes System kann diese Teilchendichte im Grundzustand besitzen und somit ist auch das externe Potential (bis auf eine additive Konstante) ein eindeutiges Funktional der Grundzustandsdichte. Während die erste Aussage offensichtlich ist, kann die zweite Aussage mittels „reductio ad absurdum“ bewiesen werden [29].

## 2. Physikalische Grundlagen

Die Teilchendichte im Grundzustand  $n_0$  legt also über das externe Potential den Hamiltonoperator und somit auch den Vielteilchengrundzustand  $\Psi_0$  fest. Es folgt die entscheidende Aussage:

*Alle physikalischen Eigenschaften des Systems im Grundzustand können als Funktional der zugehörigen Teilchendichte betrachtet werden.*

Die Gesamtenergie des Systems mit externem Potential  $V_{\text{ext}}$  kann als folgendes Funktional einer Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  geschrieben werden:

$$E_{V,\text{ext}}[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi[n] | \hat{H} | \Psi[n] \rangle \quad (2.21)$$

Die Wellenfunktion  $\Psi$  ist genau diejenige  $N$ -Teilchen Wellenfunktion, welche die Dichte  $n(\mathbf{r})$  besitzt und das Energiefunktional minimiert:

$$\Psi[n(\mathbf{r})] = \min_{\Psi \rightarrow n(\mathbf{r})} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2.22)$$

Nach dem zweiten Hohenberg-Kohn Theorem ist das globale Minimum vom Energiefunktional  $E_{V,\text{ext}}[n]$  durch die Grundzustandsdichte  $n_0(\mathbf{r})$  gegeben. Damit wurde das Ritzsche Variationsprinzip von der Wellenfunktion auf die Teilchendichte übertragen.

### Kohn-Sham Gleichungen

Die Hohenberg-Kohn Theoreme sind von fundamentaler Bedeutung. Sie bieten aber zunächst keine Möglichkeit für ein konkretes System die Grundzustandsdichte zu berechnen. Zur Lösung dieses Problems hatten Kohn und Sham die Idee, das System der  $N$  wechselwirkenden Elektronen durch ein fiktives System von  $N$  *nicht* wechselwirkenden Teilchen, welche sich in einem *effektiven Potential*  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  bewegen, zu ersetzen [30]. Die Korrelationen des wechselwirkenden Vielteilchensystems werden über dieses Potential vermittelt.

Diese Theorie sollte vor allem in der Lage sein, den Grenzfall eines freien Elektronengases *exakt* sowie wechselwirkende Elektronengase durch Korrekturen im effektiven Potential beliebig genau beschreiben zu können.

Nach dieser Theorie ist es möglich, das hochdimensionale Eigenwertproblem 2.18 auf das Lösen von  $N$  gekoppelten Ein-Teilchen Pseudo-Schrödingergleichungen zurückzuführen. Diese Gleichungen werden in diesem Kontext als *Kohn-Sham* Gleichungen bezeichnet.

Bei deren Herleitung wird zunächst das Energiefunktional 2.21 betrachtet. Es lässt sich in einen universellen Anteil  $F[n(\mathbf{r})]$  und einen systemspezifischen Anteil zerlegen:

$$\begin{aligned} E_{V,\text{ext}}[n(\mathbf{r})] &= \langle \Psi[n] | \hat{H} | \Psi[n] \rangle \\ &= \langle \Psi[n] | \left( \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} \right) | \Psi[n] \rangle + \langle \Psi[n] | \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi[n] \rangle \\ &= F[n(\mathbf{r})] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.23)$$

Kohn und Sham teilten dieses universelle Funktional  $F[n(\mathbf{r})]$  in folgende Anteile weiter auf:

$$F[n(\mathbf{r})] = T_S[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \quad (2.24)$$

Diese Aufteilung steht in direktem Zusammenhang mit der Idee, ein System nicht wechselwirkender Teilchen zu verwenden. Um den Grenzfall des freien Elektronengases direkt beschreiben zu können, bilden diese fiktiven Kohn-Sham Teilchen eine Slaterdeterminante als Gesamtwellenfunktion:

$$\Psi_{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

Das Funktional  $T_{\text{S}}[n(\mathbf{r})]$  ergibt die kinetische Energie dieses fiktiven Systems:

$$\begin{aligned} T_{\text{S}}[n(\mathbf{r})] &= \langle \Psi_{\text{KS}}[n] | \hat{T} | \Psi_{\text{KS}}[n] \rangle \\ &= \sum_{j=1}^N \int \phi_j^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \right) \phi_j(\mathbf{r}) d^3r \end{aligned} \quad (2.26)$$

Das Minimalprinzip aus Gl. 2.22 ist auch hier wieder anzuwenden:  $\Psi_{\text{KS}}[n]$  ist jene  $N$ -Teilchen Slaterdeterminante  $\psi_{\text{S}}$  mit Dichte  $n(\mathbf{r})$ , welche das Funktional

$$\langle \psi_{\text{S}} | \hat{T} | \psi_{\text{S}} \rangle$$

minimiert. Das Funktional  $E_{\text{H}}[n(\mathbf{r})]$  ist die Hartree-Energie:

$$E_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (2.27)$$

Der „Rest“ wird als Austausch-Korrelations-Energie  $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$  definiert:

$$E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] := F[n(\mathbf{r})] - T_{\text{S}}[n(\mathbf{r})] - E_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] \quad (2.28)$$

Auf dieses Funktional wird in späteren Kapiteln weiter eingegangen.

Um die Kohn-Sham Gleichungen herzuleiten, wird ausgenutzt, dass die Grundzustandsdichte eine Extremstelle des Energiefunktional unter der Nebenbedingung  $\int n(\mathbf{r}) d^3r = N$  darstellt:

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \left[ E_{\text{V,ext}}[n(\mathbf{r})] - \mu \left( \int n(\mathbf{r}) d^3r - N \right) \right] = 0$$

Dabei ist  $\mu$  ein Lagrangeparameter. Setzt man nun die Aufteilung aus den Gln. 2.23, 2.24 für das Energiefunktional ein, erhält als Ergebnis dieser Funktionalableitung:

$$\frac{\delta T_{\text{S}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu = 0$$

Es ist üblich, die Summe der Potentiale als effektives Potential zusammenzufassen:

$$\frac{\delta T_{\text{S}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \mu = 0 \quad (2.29)$$

## 2. Physikalische Grundlagen

Die Lösung dieser Gleichung für die Dichte  $n(\mathbf{r})$  ist gegeben durch die Dichte des nicht wechselwirkenden Systems von  $N$  unabhängigen Teilchen im effektiven Potential:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \phi_j(\mathbf{r}) + V_{\text{eff}}[n](\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\mathbf{r}) \right\}_{j=1}^N \quad (2.30)$$

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi_{\text{KS}} | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_{\text{KS}} \rangle = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (2.31)$$

Diese Kohn-Sham Gleichungen sind völlig äquivalent zu dem ursprünglichen  $N$ -Teilchen Problem aus Gl. 2.18. Es wurde bis jetzt keine Näherung gemacht. Die Eigenwerte  $\varepsilon_j$  sind Lagrangeparameter welche ebenso wie die zugehörigen Orbitale  $\phi_j$  keine direkte physikalische Bedeutung haben.

Man hat nun folgende Vorteile gegenüber dem Anfangsproblem gewonnen: Es müssen nur noch  $N$  Ein-Teilchen Wellenfunktionen statt einer  $N$ -Teilchen Wellenfunktion bestimmt werden. Das Problem mit der Elektronenkorrelation wurde auf das xc-Funktional verlagert. Es ist derzeit nicht bekannt, wie dieses für beliebige Dichten exakt bestimmt werden kann und es muss aus diesem rein praktischen Grund eine Näherung für  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$  gemacht werden (s. nächster Abschnitt). Da aber die xc-Energie kleiner als die Hartree-Energie ist, bietet dieser Ansatz - zumindest hoffentlich - den weiteren Vorteil, dass der Fehler in der gewählten Näherung keinen zu dramatischen Einfluss auf das Ergebnis hat.

### Lokale Dichtenäherung

Das Energiefunktional für die Austausch-Korrelationsenergie kann ganz allgemein wie folgt entwickelt werden:

$$E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r \varepsilon_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) + \varepsilon_{\text{xc}}^{(2)}[n(\mathbf{r})] |\nabla n(\mathbf{r})|^2 + \dots \quad (2.32)$$

Die Größe  $\varepsilon_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$  gibt die xc-Energie pro Teilchen am Ort  $\mathbf{r}$  an und ist selbst ein Funktional, welches i. A. von der Dichte  $n(\mathbf{r})$  im ganzen Raum abhängt. Das xc-Potential ist gegeben als Funktionalableitung von  $E_{\text{xc}}[n]$ :

$$V_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.33)$$

In der *Lokalen Dichtenäherung* geht man vom homogenen Elektronengas aus und setzt in die Funktion  $\varepsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}(n)$ , welche die Austausch-Korrelationsenergie pro Teilchen des homogenen Elektronengases in Abhängigkeit dessen Dichte  $n$  beschreibt, jeweils die Dichte am Ort  $\mathbf{r}$  ein:

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r})$$

Das xc-Potential hat dann nach Gl. 2.33 folgende Form:

$$V_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \int d^3r \varepsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) = \left. \frac{d[\varepsilon_{\text{xc}}^{\text{hom}}(n)n]}{dn} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \quad (2.34)$$



Die Größe  $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n)$  setzt sich additiv aus dem Austausch- und Korrelationsanteil zusammen:

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(n) = -\frac{0.458}{r_S(n)} - \frac{0.44}{r_S(n) + 7.8} \quad (2.35)$$

Die Austauschenergie, welche der erste Term beschreibt, ist exakt aus der Hartree-Fock Rechnung bekannt. Der Korrelationsanteil (zweiter Term) ist durch die Wigner Interpolationsformel gegeben [31]. Die Größe  $r_S(n)$  ist der *Wigner-Seitz Radius* (mittlerer Elektronenradius, s. Jellium-Modell in Kap. 1.3) bei Dichte  $n$ :

$$r_S(n) = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}} \quad (2.36)$$

Das zugehörige xc-Potential ist gegeben durch [32]:

$$V_{xc}^{\text{LDA}}(n) = -\frac{0.611}{r_S(n)} - \frac{0.587}{(r_S(n) + 7.8)^2} (r_S(n) + 5.85) \quad (2.37)$$

### 2.2.2. Zeitentwicklung

Die Zeitentwicklung eines Vielteilchensystems unter Einwirkung elektromagnetischer Felder beginnt ausschließlich vom elektronischen Grundzustand des Systems  $|\Psi_0\rangle$ , welcher üblicherweise zu einer Zeit  $t = 0$  vorliegt. Die zeitabhängige Schrödingergleichung beschreibt dann die weitere Zeitentwicklung des Zustandsvektors  $|\Psi(t)\rangle$ :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\Psi(t)\rangle, \quad |\Psi(t=0)\rangle = |\Psi_0\rangle \quad (2.38)$$

Genau wie bei dem stationären Problem ist es praktisch nicht möglich mit einer Vielteilchenwellenfunktion zu rechnen. Interessant ist, dass sich dieses Problem auf sehr ähnliche Weise zu dem stationären Problem behandeln lässt: Das fiktive System von nicht wechselwirkenden Teilchen kann ebenso zeitabhängig formuliert werden.

Das Runge-Gross Theorem [33] ist das zeitabhängige Analogon zum Hohenberg-Kohn Theorem und besagt, dass das externe zeitabhängige Potential  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$  ein (bis auf eine additive, evtl. zeitabhängige Konstante) eindeutiges Funktional der zeitabhängigen Teilchendichte  $n(\mathbf{r}, t)$  ist. Aus der Kenntnis der zeitabhängigen Dichte lassen sich alle dynamischen Eigenschaften des Systems berechnen.

Zur Bestimmung der zeitabhängigen Dichte  $n(\mathbf{r}, t)$  löst man die zeitabhängigen Kohn-Sham Gleichungen:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_j(\mathbf{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) \right] \phi_j(\mathbf{r}, t) \quad (2.39)$$

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (2.40)$$

Das effektive Potential ist gegeben durch:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[n](\mathbf{r}, t) + V_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}, t) + V_{\text{P}}(\mathbf{r}, t) \quad (2.41)$$

## 2. Physikalische Grundlagen

Das externe Potential ist weiterhin zeitunabhängig, wohingegen das Hartree- und xc-Potential nun zeitabhängig sind: Das Hartree-Potential wird genau wie im statischen Fall berechnet, wobei dann die zeitabhängige Dichte zur Zeit  $t$  einzusetzen ist. Das xc-Potential ist vom physikalischen Gehalt her die komplizierteste Größe, da es alle Vielteilcheneffekte wie auch die Streuung der Elektronen untereinander berücksichtigt. Dieses Potential ist im Allgemeinen *räumlich* und *zeitlich* nichtlokal von der Teilchendichte  $n(\mathbf{r}, t)$  abhängig. Genau wie im stationären Fall gibt es keinen analytisch exakten Term um es zu berechnen. Näherungen werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

Das Potential  $V_P$  ist das Störpotential, über welches das System aus dem Grundzustand angeregt wird.

### Adiabatische lokale Dichtenäherung (ALDA)

Die einfachste Möglichkeit an eine sinnvolle Näherung für das zeitabhängige xc-Potential zu gelangen, besteht darin, in den Term der statischen LDA die zeitabhängige Dichte einzusetzen:

$$V_{xc}(\mathbf{r}, t) = \left. \frac{d[n\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n)]}{dn} \right|_{n=n(\mathbf{r}, t)} \quad (2.42)$$

Diese Näherung wird als *adiabatische* lokale Dichtenäherung bezeichnet und mit „ALDA“ oder auch mit (adiabatische) „TDLDA“<sup>4</sup> in der Literatur abgekürzt. Hier werden sowohl die *räumliche* als auch die *zeitliche* Nichtlokalität der Austausch-Korrelationswechselwirkung vernachlässigt. Im Rahmen dieser Arbeit ist vor allem die räumliche Nichtlokalität von zentraler Bedeutung, weil diese auch die Nichtlokalität der optischen Polarisierbarkeit bestimmter Bereiche (d.h. Oberflächen, Kanten und Ecken) von Nanostrukturen beeinflussen kann.

Die adiabatische Näherung ist allgemein gerechtfertigt, wenn die Teilchendichte nur langsam zeitlich variiert. Hier wurde noch keine Referenzzeit ermittelt, die als Vergleich herangezogen werden kann, um zu entscheiden was „langsam“ genau bedeutet. Ebenfalls wurde noch keine Referenzlänge für die räumliche Variation der Dichte ermittelt, welche die LDA rechtfertigt. Für die LDA ist aber klar, dass diese im Prinzip nur für homogene Teilchendichten gültig ist. Außerdem fehlt in der LDA eine Korrektur der Selbstwechselwirkung und daher ist diese für geringe Teilchendichten nicht geeignet. An der Metall-Vakuum Grenzfläche wird aber die Dichte exponentiell in Richtung Vakuum auf Null abfallen (s. Abb. 3.1): Die Gültigkeit der Näherung ist daher schon für die stationären Berechnungen der Teilchendichten in Frage gestellt.

Um den Einfluss der Zeitabhängigkeit des xc-Potentials auf die Ergebnisse speziell für die SH-Oberflächenpolarisierbarkeit zu untersuchen, haben Liebsch und Schaich ihre Berechnungen in der Random Phase Approximation (RPA) wiederholt<sup>5</sup>: Für den charakteristischen  $a(\omega)$ -Parameter, den Rudnick und Stern eingeführt haben [13], ergaben sich quantitative Abweichungen von 25% [11, 32]. Weil aber die Frequenzabhängigkeit dieses Parameters in beiden Fällen qualitativ gleich ist, wird angenommen, dass die wichtigen physikalischen Effekte von der Näherung unbeeinflusst sind.

<sup>4</sup>engl.: time-dependent local density approximation

<sup>5</sup>Bei dieser Rechnung wird das xc-Potential vom Grundzustand als zeitlich konstant angesehen. Die exakte Bezeichnung für diese Näherung ist „LDA-basierte RPA“.

In den folgenden Kapiteln 3 und 4 über die Anwendung der Dichtefunktionaltheorie wird die Gültigkeit der xc-Funktionale als separates Problem gehandhabt, welches nachträglich ausgebessert werden kann, sofern auch bessere Funktionale zur Verfügung stehen.



## 3. Anwendungen der DFT auf Nanostrukturen

### 3.1. Metallfilme

Die theoretischen Untersuchungen optischer Eigenschaften von Metallfilmen wird durch die Arbeit von Rudnick und Stern [13] zur SH-Strahlung an Metalloberflächen und physikalisch-technische Aspekte motiviert:

Der Metallfilm stellt im Prinzip ein System aus zwei gegenüberliegenden Flächen dar, deren optische Anregungen nicht unabhängig von einander sind. Für die Untersuchung von Metalloberflächen ist das System daher nur eingeschränkt nutzbar. Ein realistisches Modell der Metalloberfläche wäre ein mit Metall gefüllter Halbraum. In einer Simulation kann von dem Halbraum natürlich nur ein endlicher Ausschnitt der Vakuum-Metall Grenzfläche betrachtet und simuliert werden. Der Metallbereich müsste in der Simulation abgeschnitten werden und der betrachtete Ausschnitt ist dann ein offenes Quantensystem welches Energie und Teilchen mit dem unendlich großen Rest vom metallischen Halbraum austauscht. Dadurch wird der theoretische Anspruch gegenüber einem Metallfilm drastisch erhöht [34], weshalb in dieser Arbeit der Versuch unternommen wurde, den Metallfilm auch für die Berechnung von Oberflächeneigenschaften zu verwenden. Darauf wird im Kapitel 4 über dissipative DFT näher eingegangen. Es sei noch angemerkt, dass die statische lokale Dichteantwortfunktion eines Metallfilms in [35] bereits untersucht wurde.

#### 3.1.1. Elektronischer Grundzustand

Im Jellium-Modell wird der Metallfilm symmetriebedingt durch ein eindimensionales Ionendichteprofil  $n^+(z)$  (mit Dimension  $L^{-3}$ ) vollständig beschrieben. Aufgrund von numerischen Aspekten ist es von Vorteil, dieses System in einem unendlich tiefen Potentialtopf unterzubringen. Für das elektrostatische Potential  $\Phi(z)$  werden die Dirichletrandbedingungen  $\Phi = 0$  auf den Rändern des Potentialtopfes gefordert. Die Ränder müssen zum Metallfilm eine groß genügende Vakuumschicht lassen, damit die Randbedingungen keinen Einfluss auf die Eigenschaften des Systems haben. Die Translationsinvarianz des Systems führt auf folgende Form der Wellenfunktion für die Metallelektronen:

$$\Psi_{n\mathbf{k}_{\parallel}}(\mathbf{r}) = \phi_n(z) \exp(i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}) \quad (3.1)$$

Die diskrete Quantenzahl  $n$  und die kontinuierlichen Quantenzahlen  $\mathbf{k}_{\parallel} = (k_x, k_y)$  sind eine unmittelbare Folge der gewählten Randbedingungen. Die Berechnung des elektronischen Grundzustandes erfordert nun die Lösung der Kohn-Sham Gleichungen:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V_{\text{eff}}[n^-](z) \right) \phi_n(z) = E_n \phi_n(z) \quad (3.2)$$

### 3. Anwendungen der DFT auf Nanostrukturen

$$V_{\text{eff}}[n^-](z) = V_{\text{ion}}(z) + V_{\text{H}}[n^-](z) + V_{\text{xc}}[n^-](z) \quad (3.3)$$

$$n^-(z) = \sum_n^{\text{occ}} w_n |\phi_n(z)|^2 \quad (3.4)$$

Diese Gleichungen müssen selbstkonsistent gelöst werden (s. Kap. 6.1.5). Das effektive Potential besteht aus dem Potential des ionischen Hintergrundes  $V_{\text{ion}}$ , dem Hartree-Potential  $V_{\text{H}}[n^-]$ , welches die Coulombwechselwirkung der Elektronen beschreibt, und dem Austausch-Korrelationspotential  $V_{\text{xc}}[n^-]$ . Die beiden letzteren Potentiale sind Funktionale der Elektronendichte  $n^-(z)$ . Das Hartree-Potential ist durch die Lösung der Poisson-Gleichung gegeben:

$$\frac{d^2 V_{\text{H}}[n^-]}{dz^2}(z) = \frac{q_e^2}{\varepsilon_0} n^-(z) \quad (3.5)$$

Die Orbitalbesetzungen  $w_n$  werden durch das Auffüllen der Bandstruktur beginnend bei niedrigster Energie, bis Ladungsneutralität vorliegt, berechnet. Mit Hilfe der Zustandsdichte für zweidimensionale Systeme (s. Kap. A.1), welche eine Stufenfunktion darstellt, wird ersichtlich, dass die Bedingung für Ladungsneutralität durch diese Gleichung beschrieben wird:

$$\sum_n^{\text{occ}} \frac{m_e(E_{\text{F}} - E_n)}{\hbar^2 \pi} - \int n^+(z) dz = 0 \quad (3.6)$$

Diese Bedingung gilt nur für  $T = 0$  K, was für Metallelektronen aber eine sehr gute Näherung darstellt, da  $T \ll T_{\text{F}}$  auch bei Raumtemperatur gilt (s. Kap. 1.5).

#### 3.1.2. Friedel Oszillationen

Die LDA-Grundzustandsdichte eines ca. 5 nm dicken Metallfilms und einer Ionendichte von  $n_0 = 0.0019 \text{ a}_0^{-3}$  (entspricht  $r_{\text{S}} = 5 \text{ a}_0$ ) ist in den Abbildungen 3.1 und 3.2 dargestellt. Die Friedel-Oszillationen, welche durch die quantenmechanische Abschirmung der positiven Jellium-Hintergrundladungen auftreten, sind deutlich zu erkennen. In Abbildung 3.1 wird die Länge in Vielfachen der Fermilänge  $\lambda_{\text{F}}$  gemessen, um sichtbar zu machen, dass diese Länge ungefähr der doppelten Wellenlänge dieser Oszillationen entspricht. Deren asymptotischer Verlauf ist nach [32] gegeben durch:

$$n^-(z) = n_0 \left[ 1 + \frac{a \cos(2k_{\text{F}}z + \alpha)}{z^2} + \dots \right] \quad (3.7)$$

Dabei sind die Konstanten  $a$  und  $\alpha$  von der Form des Oberflächenpotentials abhängig.

Die in den beiden Abbildungen gezeigte Ladungsdichte ist ca. fünf mal geringer als die in Silber und Gold ( $r_{\text{S}} = 3$ ). Weil bei den hohen Teilchendichten dieser Edelmetalle die Friedel-Oszillationen viel schwächer ausgeprägt sind, wurde für die Betrachtungen hier die geringere Dichte mit  $r_{\text{S}} = 5$  gewählt. Um einen ungefähren Eindruck zu bekommen, welchen Einfluss die Teilchendichte auf die Oszillationen hat, kann die metallische Heterostruktur in Abbildung 3.3 betrachtet werden. Ein direkter Vergleich der Teilchendichten ist in der Arbeit von Lang und Kohn ([36], Abb. 2) zu finden.

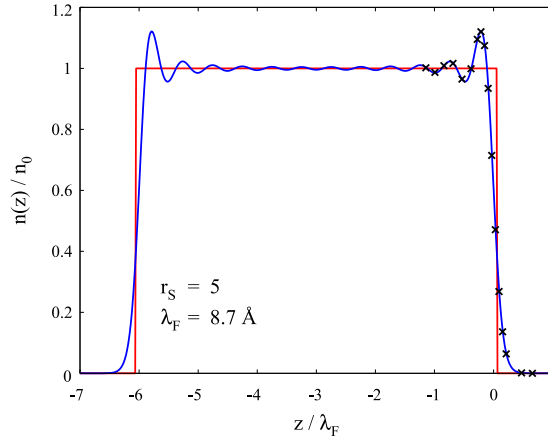


Abbildung 3.1.: Grundzustandsdichte im Metallfilm mit einer Dicke von 5 nm. Die rote Linie zeigt die ionische Hintergrundladung und die blaue Linie die Elektronendichte. Die schwarzen Kreuzchen zeigen die Werte für einen Halbraum, welche von Lang und Kohn [36] berechnet wurden.

Die berechnete Teilchendichte stimmt trotz der geringen Dicke des Metallfilms bereits hervorragend mit der Dichte des Halbraums überein. Diese Beobachtung ist wichtig für das Vorhaben, ein endliches System zur Beschreibung von Oberflächen anstelle des Metall-Halbraums nutzen zu können.

Ein interessantes Ergebnis hat der Vergleich der quantenmechanischen (LDA) Dichte und der im semiklassischen Modell (Gl. 1.6a) berechneten Dichte (s. Abb. 3.2) hervorgebracht<sup>1</sup>: Innerhalb des Festkörpers zeigt die semiklassische Rechnung selbstverständlich keine Oszillationen, sondern einen glatten Verlauf der sich im Inneren des Festkörpers immer mehr der Ionendichte  $n_0$  annähert. Allerdings ist der Verlauf an der Metall-Vakuum Grenzfläche in Richtung Vakuum praktisch identisch zwischen den beiden Kurven. Vermutlich kann diese Übereinstimmung durch den quantenmechanischen Entartungsdruck des idealen Fermigases, welcher in das semiklassische Modell eingesetzt wurde, erklärt werden.

Um diese Beobachtung besser verstehen zu können, sollte die Quanten Euler Gleichung 5.88 für weitere Betrachtungen mit herangezogen werden und die Untersuchung für verschiedene Ionendichten  $n_0$  durchgeführt werden.

### 3.1.3. Bewegung der Metallelektronen im Lichtfeld

Die Bewegung der Metallelektronen des Metallfilms soll im Zeitbereich untersucht werden. Diese werden durch ein elektrisches Feld  $\mathbf{E}(z, t) = E_z(t)\mathbf{e}_z$  getrieben, das unter Beachtung der Translationsinvarianz in der  $xy$ -Ebene des Systems physikalisch nur durch einen unendlich großen Plattenkondensator, in dem sich der Metallfilm befindet, verursacht werden kann. Der Bezug zur Optik kann dadurch hergestellt werden, dass man

<sup>1</sup>Die semiklassische Gleichung wurde mittels FV-Methode gelöst (s. Kap. 6.4 und speziell Kap. 6.4.4). Bei diesen Rechnungen muss der numerische Diffusionsfehler besonders beachtet werden, da dieser den Dichteverlauf an der Vakuum-Grenzfläche verfälschen kann.

### 3. Anwendungen der DFT auf Nanostrukturen

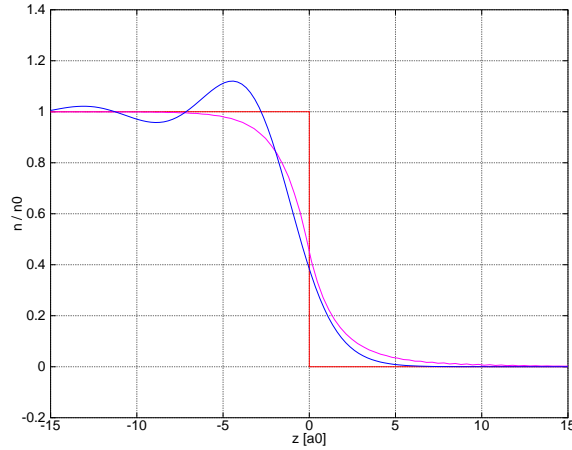


Abbildung 3.2.: Vergleich der elektronischen Ladungsdichten nach voll quantenmechanischer Rechnung (blaue Kurve) und semiklassischer Rechnung (magenta Kurve). Die Ionendichte ist durch das rote Profil dargestellt.

bei schrägem Lichteinfall eine Normalkomponente im elektrischen Feld hat, die diese Berechnung berücksichtigen soll. In der  $xy$ -Ebene ändert sich bei einem realen Lichtfeld die Phase von Ort zu Ort und ausserdem gibt es auch ein elektromagnetisches Feld parallel zur Ebene. Diese beiden Aspekte eines realen Lichtfeldes werden hier nicht berücksichtigt. Für die Bewegung der Elektronen innerhalb der Ebene ist ausserdem kein quantenmechanisches Modell notwendig, weil in dieser das Potential konstant ist. Es muss noch untersucht werden, ob der magnetische Anteil der Lorentzkraft zu nennenswerten SH-Strömen parallel zur Oberfläche führen kann. Solange für die Geschwindigkeit der Metallelektronen  $|\mathbf{v}_{\parallel}| \ll c_0$  gilt, ist anzunehmen, dass die hier untersuchte anharmonische Bewegung in Normalenrichtung die primäre SH-Quelle darstellt.

Trotz der Einschränkung auf den Feldanteil  $E_z(t)\mathbf{e}_z$  wird dieses als *Lichtfeld* bezeichnet: Da das induzierte Feld innerhalb des Films nur elektrostatisch beschrieben wird, ist durch diese Begriffsverwendung einerseits klar, dass damit ein *externes* Feld gemeint sein muss und andererseits hat es im Kontext der Optik dort auch seinen Ursprung.

Die Berechnung erfordert nun das Lösen der zeitabhängigen Kohn-Sham Gleichungen (s. Kap. 2.2.2):

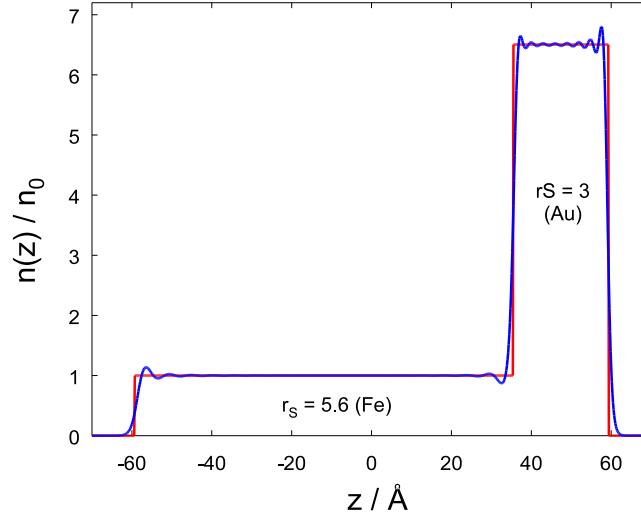
$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_n(z, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_{\text{eff}}[n^-](z, t) \right) \phi_n(z, t) \quad (3.8)$$

$$n^-(z, t) = \sum_n^{\text{occ}} w_n |\phi_n(z, t)|^2 \quad (3.9)$$

Das effektive Potential ist nun zeitabhängig und bekommt zur Berücksichtigung des Lichtfeldes einen weiteren Beitrag:

$$V_{\text{eff}}[n^-](z, t) = V_{\text{ion}}(z) + V_{\text{H}}[n^-](z, t) + V_{\text{XC}}[n^-](z, t) + V_{\text{ext}}(z, t) \quad (3.10)$$





Abbildungung 3.3.: Beispiel für eine Heterostruktur aus Eisen und Gold. Die rote Linie zeigt die Ionendichte und die blaue Linie die Elektronendichte. Hier kann man den Einfluss der Ionendichte auf die Friedel-Oszillationen erkennen. (Diese spezielle Struktur ist durch ein in [37] beschriebenes Experiment inspiriert.)

Das Lichtfeld geht über das externe Potential ein:

$$V_{\text{ext}}(z, t) = -eE_z(t)z \quad (3.11)$$

Wie zuvor erläutert kann  $E_z(t)$  die Normalkomponente eines Lichtfeldes darstellen und kann im Prinzip zu einem beliebigen Lichtpuls gehören. Es muss dabei nur gewährleistet sein, dass die Langwellennäherung erfüllt ist.

Die Anfangsbedingungen für die zeitabhängigen Kohn-Sham Gleichungen lauten nun:  $\phi_n(z, 0) = \phi_n(z)$  und  $E_z(0) = 0$ . Die Orbitalbesetzungen  $w_n$  sind genauso zu wählen wie im Grundzustand und bleiben zeitlich konstant. Das Lichtfeld  $E_z(t)$  sollte langsam und nicht unstetig eingeschaltet werden.

In Bezug auf die Maxwellgleichungen stellt die Stromdichte im Metallfilm eine besonders wichtige Observable dar, da dieser als Quellterm in den inhomogenen Wellengleichungen 2.4a-2.4b auftritt. Die *elektrische* Stromdichte  $J_z(z, t)$  in Normalenrichtung des Films kann über den Erwartungswert des Wahrscheinlichkeitsstromdichteoperators  $\hat{J}(z)$  berechnet werden:

$$\begin{aligned} J_z(z, t) &= q_e \langle \Psi_{\text{KS}}(t) | \hat{J}(z) | \Psi_{\text{KS}}(t) \rangle \\ &= q_e \frac{\hbar}{m} \sum_n w_n \text{Im} \left[ \phi_n^*(z, t) \frac{\partial \phi_n}{\partial z}(z, t) \right] \end{aligned} \quad (3.12)$$

Die Zeitpropagation der Kohn-Sham Orbitale kann mit einer numerischen Methode aus dem Kapitel 6.2 durchgeführt werden.

### 3. Anwendungen der DFT auf Nanostrukturen

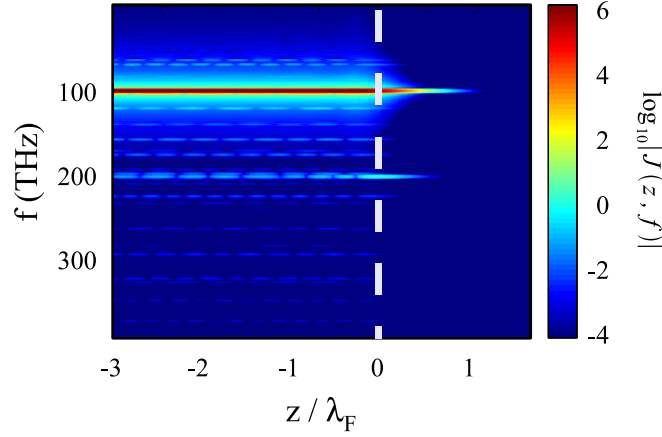


Abbildung 3.4.: Frequenz- und orts aufgelöste Darstellung der Stromdichte bei cw-Anregung mit  $f = 100$  THz. Die gestrichelte Linie zeigt die Position der Metalloberfläche. Die Plasmafrequenz liegt bei  $f_{\text{pl}} = 1020$  THz.

#### 3.1.4. Erzeugung Zweiter Harmonischer

Eine Quelle der SH-Strahlung, welche beispielsweise bei den Reflektionsmessungen an Metalloberflächen (s. Kap. 1.2.2) beobachtet wird, liegt in der Normalenkomponente der elektrischen Stromdichte  $J_z(z, t)$ , die nach Gl. 3.12 berechnet werden kann. Ein Blick auf die inhomogene Wellengleichung 2.4a zeigt, dass es neben der Stromdichte im Prinzip noch einen weiteren Quellterm gibt:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \underbrace{\nabla (\nabla \cdot \mathbf{E})}_{\frac{1}{\epsilon_0} \varrho} - \nabla^2 \mathbf{E} + \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t}$$

Das elektrische Feld kann in ein externes und internes Feld zerlegt werden, wobei nur das interne Feld einen longitudinalen Anteil besitzt: Hier kann der Term  $\nabla (\nabla \cdot \mathbf{E})$  geschrieben werden als  $\nabla (\nabla \cdot \mathbf{E}_{\text{intern}}) = \frac{1}{\epsilon_0} \nabla \varrho$ , wobei  $\varrho$  die elektrische Ladungsdichte ist. Da die Ladungsdichte und die Stromdichte über die Kontinuitätsgleichung eng verknüpft sind, beschränken sich folgende Betrachtungen auf die Stromdichte.

Für die Berechnung der SH-Stromdichte wurde nun eine Simulation an der in Abbildung 3.1 gezeigten Struktur durchgeführt. Zur Anregung wird ein cw-Lichtfeld benutzt:

$$E_z(t) = E_0 \cos(2\pi f_0 t) \quad (3.13)$$

$$E_0 = 10^6 \text{ V/m}, \quad f_0 = 100 \text{ THz}$$

Das Feld wird über einige Perioden  $1/f$  langsam eingeschaltet und die Stromdichte  $J_z(z, t)$  aufgezeichnet, sobald sich das System eingeschwungen hat. Aus der Aufzeichnung wird dann mittels einer Fouriertransformation das Feld  $J_z(z, f)$  berechnet. Die Dimensionierung der Feldstärke kann über das Kräfteverhältnis 1.9 begründet werden.

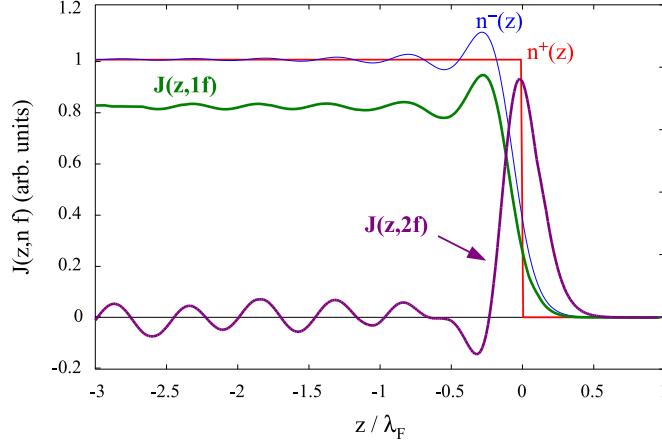


Abbildung 3.5.: Induzierte Ströme in Normalenrichtung bei der ersten und zweiten Harmonischen. Die Stromdichten wurde für bessere Vergleichbarkeit individuell skaliert.

Das Feld  $J_z(z, \omega)$  ist in den Abbildungen 3.4 und 3.5 dargestellt: Die fundamentale Stromdichte  $J_z(z, f_0)$  zeigt ein proportionales Verhalten zur Elektronendichte  $n^-(z)$  des Grundzustandes, wohingegen bei der Stromdichte der Zweiten Harmonischen  $J_z(z, 2f_0)$  eine starke Lokalisierung innerhalb eines ca.  $5 \text{ \AA}$  großen Bereiches an der Metall-Vakuum Grenzfläche vorliegt. Diese Lokalisierung ist durch die Potentialbarriere, welche die Grenzfläche zum Vakuum bildet, bedingt und führt zu einer stark anharmonischen Bewegung der Elektronen. Die Abbildung 3.4 zeigt, dass die Zweite Harmonische um ca. vier Größenordnungen kleiner ist als die fundamentale Stromdichte. Man kann sogar noch eine sehr schwache Dritte Harmonische erkennen. Ausserdem sind zwischen den ganzzahligen Vielfachen der Frequenz  $f$  sehr schwache Ströme erkennbar, welche vermutlich durch Frequenzmischung mit anderen Resonanzen des Metallfilms entstanden sein könnten. Eventuell handelt es sich dabei um die longitudinalen Plasmaresonanzen, welche bereits experimentell in Kaliumfilmen [38] beobachtet wurden.

Abschliessend wurde noch das Skalierungsverhalten der Stromdichten  $J_z(z, n f_0)$  untersucht, welches nach störungstheoretischer Beschreibung proportional zu  $E_0^n$  sein muss. Es wurde speziell die Stromstärke an der Oberfläche bei  $z = 0$  betrachtet. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.6 zu sehen: Wie man an den angefügten Geraden sehen kann, liegt genau das erwartete Skalierungsverhalten vor.

#### 3.1.5. Mikroskopische Struktur der Fresnelfelder

Mit der Prozedur zur Berechnung der Stromdichte  $J_z(z, f)$ , wie sie im vorherigen Kapitel erläutert wurde, kann ebenfalls das induzierte, elektrische Feld  $E_{\text{ind}}(z, f)$  in dem Metallfilm berechnet werden<sup>2</sup>. Das Ergebnis für die Felder bei der Ersten und Zweiten Harmonischen sind in Abbildung 3.7 dargestellt. Die beiden Felder haben eine Zeitabhängigkeit der Form  $\cos(nf_0t)$  und das Vorzeichen der Felder hat in der Abbildung daher keine besondere Bedeutung. Man kann erkennen, dass es ein elektrisches Feld der Frequenz  $f_0$  in Normalenrichtung innerhalb des Metallfilms gibt, welches außerhalb verschwindet. Das Feld der Zweiten Harmonischen existiert dagegen nur außerhalb. Eine physikalische Interpretation dazu fehlt noch.

Die Berechnung dieses *mikroskopischen* Feldes ist interessant, um zu sehen welche starke Vereinfachung die makroskopische Elektrodynamik zur Beschreibung der Metalloberflächen liefert: In der makroskopischen Theorie wird das elektrische Feld an der Oberfläche als *unstetige* Funktion beschrieben, die einen Sprung aufweist, dessen Größe proportional zur induzierten Oberflächenladung ist [27]. Letztere wird mathematisch idealisiert als unendlich dünne Schicht beschrieben. Die gestrichelten Linien zeigen in der Abbildung genau diesen Sprung, den die makroskopischen *Fresnelfelder*<sup>3</sup> aufweisen.

---

<sup>2</sup>Es gilt  $E_{\text{ind}} = -\frac{\partial}{\partial z} V_{\text{ind}}$  und  $\nabla^2 V_{\text{ind}} = -\frac{1}{\varepsilon_0} [\varrho(z, t) - \varrho_0(z)]$  wobei  $\varrho_0$  die Ladungsdichte im Grundzustand ist.

<sup>3</sup>Diese Bezeichnung ist aus [32], Kapitel 3.3.5 übernommen worden.

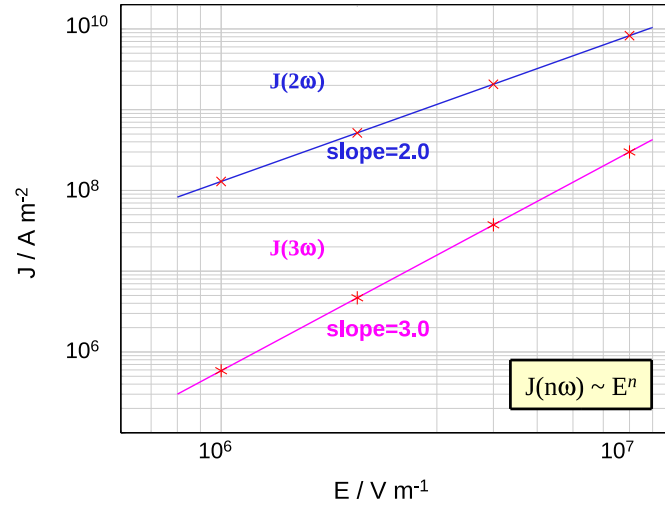


Abbildung 3.6.: Die Oberflächenstromstärke skaliert in der Simulation genau so, wie es nach störungstheoretischer Analyse (s. Kap. 3.2.1) zu erwarten ist.

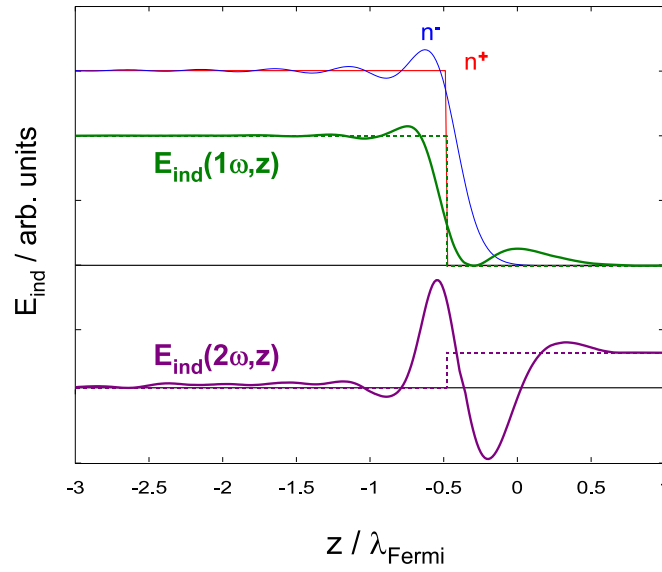


Abbildung 3.7.: Fresnelfelder bei der ersten und zweiten Harmonischen. Die gestrichelten Linien zeigen die Stufenfunktionen welche in der makroskopischen Elektrodynamik zu deren Beschreibung verwendet wird.

## 3.2. Nichtlokale Suszeptibilität der Elektronendichte

In diesem Kapitel wird eine Prozedur zur Berechnung der linearen, nicht-lokalen Suszeptibilität der Elektronendichte im Zeitbereich beschrieben. Damit lässt sich z.B. das Kriterium in Gl. 1.8 von Rudnick und Stern *quantitativ* präzisieren. Die Prozedur kann auch auf den Polarisationsstrom angewendet werden, um die *optische* Suszeptibilität bzw. die Leitfähigkeit (s. Gl. 2.3) zu berechnen. Als Anwendungsbeispiel dient die Elektronendichte des Metallfilms aus Kapitel 3.1.

### 3.2.1. Definition der Antwortfunktion

Die Zeitbereichssimulationen erfordern, dass man die lineare Antwort aus den Simulationsergebnissen zunächst extrahiert, indem das Skalierungsverhalten der Ausgabe bzgl. einer Störung (Eingabe) des Systems untersucht wird. Als Ausgabe wird hier die Änderung der Elektronendichte vom Grundzustand definiert. Diese kann in einer Volterra-Reihe entwickelt werden:

$$\delta n(z, t) = \delta n^{(1)}(z, t) + \delta n^{(2)}(z, t) + \dots, \quad \|\delta n^{(j)}\| \sim \|V_p\|^j \quad (3.14a)$$

$$n(z, t) = n_0(z) + \sum_j \delta n^{(j)}(z, t) \quad (3.14b)$$

Die Störung liegt in Form eines Störpotentials  $V_p(z, t)$  vor. Der Beitrag  $\delta n^{(j)}$  zur Dichteänderung skaliert dabei wie die  $j$ -te Potenz von  $\|V_p\|$  und ist durch folgendes Integral gegeben:

$$\int dz_1 dt_1 \dots \int dz_j dt_j R^{(j)}(z; z_1, t - t_1, \dots, z_j, t - t_j) V_p(z_1, t_1) \dots V_p(z_j, t_j) \quad (3.15)$$

Die Faltungskern  $R^{(j)}$  ist die gesuchte Antwortfunktion  $j$ -ter Ordnung: Diese hängt in physikalischen Systemen grundsätzlich nur von einer relativen Zeit ab, wohingegen die Ortskoordinate in inhomogenen Systemen als absolute Koordinate auftritt. Die Kausalität wird durch die Eigenschaft  $R^{(j)} = 0$  falls eine Relativzeit  $t - t' < 0$  in einem der Argumente auftritt, modelliert. Die Kenntnis dieser Antwortfunktionen erlaubt eine vollständige Charakterisierung vom Verhalten des Systems, d.h. zu einer beliebigen Störung  $V_p(z, t)$  kann die Auswirkung auf die Elektronendichte berechnet werden. Die Transformation in eine Fourierbasis liefert zudem physikalisches Verständnis vom System.

Um an die *lineare* Antwortfunktion  $R^{(1)}$  des Systems zu gelangen, muss der Grenzfall  $\|V_p\| \rightarrow 0$  untersucht werden. Für diesen Grenzfall gilt:

$$n(z, t) = n_0(z) + \int dz' dt' R^{(1)}(z; z', t - t') V_p(z', t') + \mathcal{O}(\|V_p\|^2) \quad (3.16)$$

Zur Vereinfachung der Notation wird nun folgende Definition gemacht:

$$\text{Def.: } R \equiv R^{(1)} \quad (3.17)$$

Die Berechnung dieser Funktion aus Simulationsergebnissen im Zeitbereich wird im nächsten Kapitel erläutert.

### 3.2.2. Numerische Berechnung der Antwortfunktion

Aus der Signaltheorie ist bekannt, dass die Ausgabe eines linearen, zeitinvarianten Systems durch Anregung mit einem  $\delta$ -Puls die Antwortfunktion  $R$  liefert<sup>4</sup> [39], wie die folgende Gleichung (3.18) offensichtlich macht. Allerdings ist das hier betrachtete System zwar zeitinvariant aber nicht ortsinvariant, wodurch die Berechnung der Antwortfunktion komplizierter wird.

Es wird der Ansatz  $V_p(z, t) = \delta(z - z_0)\delta(t - t_0)$  für die Störung gewählt:

$$\begin{aligned}\delta n^{(1)}(z, t) &= \int dz' dt' R(z; z', t - t') \delta(z' - z_0) \delta(t' - t_0) \\ &= R(z; z_0, t - t_0)\end{aligned}\tag{3.18}$$

In (räumlich) inhomogenen Systemen ist die Antwortfunktion erst dann vollständig bekannt, wenn an sämtlichen Orten  $z_0$  das System jeweils einmal mit einem  $\delta$ -Puls angeregt wurde. Für den Metallfilm in Abb. 3.1 müssten zu den  $N_z$  Gitterpunkten des Simulationsraumes entsprechend  $N_z$  Funktionen  $R(z; z_j, t - t_0)$  (Gitterpunktindex  $j$ ) berechnet werden<sup>5</sup>.

Ein Problem bei der numerischen Berechnung von Antwortfunktionen stellt die Modellierung eines Deltapulses in der Simulation dar: Damit man numerisch sinnvolle Simulationsergebnisse erhält, muss sich der Eingabepuls des Systems grundsätzlich über mehrere Schrittweiten  $\Delta z$  und  $\Delta t$  in der diskretisierten Raum-Zeit erstrecken, so dass bei  $\Delta z \rightarrow 0$  und  $\Delta t \rightarrow 0$  Konvergenz eintritt. Da der  $\delta$ -Puls selbst unendlich schmal ist, muss mit *endlichen* Pulsen gearbeitet werden, die ein breit genügendes Spektrum im Frequenzraum besitzen.

Für das Störpotential benutzt man daher folgende Form:

$$V_p(z, t) = \frac{\alpha}{\pi \sigma_z \sigma_t} e^{-\left(\frac{z-z_0}{\sigma_z}\right)^2 - \left(\frac{t-t_0}{\sigma_t}\right)^2}\tag{3.19}$$

Im Grenzfall  $\sigma_z \rightarrow 0$  und  $\sigma_t \rightarrow 0$  würde sich die  $\delta$ -Pulsform ergeben. Man wählt die Pulsbreiten  $\sigma_z$  und  $\sigma_t$  nun so, dass diese eine mit dem numerischen Verfahren zur Berechnung von  $\delta n(z, t)$  verträgliche Mindestanzahl an Gitterpunkten und Zeitschritten enthält. Für das Ergebnis  $\delta n$  der Simulation gilt näherungsweise:

$$\delta n(z, t) \approx \delta n^{(1)}(z, t) \approx R(z; z_0, t - t_0)\tag{3.20}$$

Die erste Näherung bezieht sich auf die numerisch durchzuführende Bildung des Limes aus Gl. 3.16 und die zweite Näherung auf die endliche Pulsbreite von  $V_p$ .

Die Ergebnisse  $\{R(z; z_j, t - t_0)\}_j$  können anschließend noch in die Fourierbasis transformiert werden: Dazu nimmt man an, dass sich der Simulationsraum im Ort periodisch

<sup>4</sup>In einer Fourierbasis betrachtet wird durch den  $\delta$ -Puls im Zeitbereich das Verhalten des Systems bezüglich sämtlicher Frequenzen, aus denen sich eine mögliche Eingabe zusammensetzen kann, simultan ermittelt.

<sup>5</sup>In der Praxis wäre es denkbar, die Funktion  $R$  an nur wenigen Punkten  $z_j$  zu berechnen und die Zwischenpunkte durch Interpolation zu approximieren. Es ist zu erwarten, dass die Abhängigkeit von der absoluten Ortskoordinate im Bulkbereich verschwindet und durch eine Relativkoordinate  $z - z_0$  ersetzt werden kann. Entsprechend muss dafür nur eine Antwortfunktion gespeichert werden (d.h. wie im Zeitbereich).

### 3. Anwendungen der DFT auf Nanostrukturen

fortsetzt (Periodenlänge  $L$ ) und sich im Zeitbereich alle Vorgänge mit Periodendauer  $T$  wiederholen. Die Fouriertransformierte von  $R$  lautet dann:

$$\chi(z; k_n, \omega_m) = \frac{1}{LT} \int_{-L/2}^{L/2} dz' \int_0^T dt' R(z; z', t - t') e^{-ik_n z' - i\omega_m t'} \quad (3.21)$$

mit

$$k_n = n \frac{2\pi}{L}, \quad \omega_m = m \frac{2\pi}{T}, \quad n, m \in \mathbb{Z} \quad (3.22)$$

Weil die Funktion  $R$  reellwertig ist, besitzt  $\chi$  folgende Symmetrieeigenschaften:

$$\operatorname{Re}\{\chi(z; k_n, \omega_m)\} = \operatorname{Re}\{\chi(z; k_{-n}, \omega_{-m})\} \quad (3.23a)$$

$$\operatorname{Re}\{\chi(z; k_{-n}, \omega_m)\} = \operatorname{Re}\{\chi(z; k_n, \omega_{-m})\} \quad (3.23b)$$

$$\operatorname{Im}\{\chi(z; k_n, \omega_m)\} = -\operatorname{Im}\{\chi(z; k_{-n}, \omega_{-m})\} \quad (3.23c)$$

$$\operatorname{Im}\{\chi(z; k_{-n}, \omega_m)\} = -\operatorname{Im}\{\chi(z; k_n, \omega_{-m})\} \quad (3.23d)$$

Wenn das System räumlich homogen ist, kann die absolute Raumkoordinate  $z$  bei den Argumenten von  $\chi$  gestrichen werden und es existiert folgender Zusammenhang zwischen den Fouriertransformierten der Größen  $\delta n^{(1)}$ ,  $\chi$  und  $V_p$ :

$$\delta n^{(1)}(k_n, \omega_m) = LT \chi(k_n, \omega_m) V_p(k_n, \omega_m) \quad (3.24)$$

Dieser Spezialfall hat den großen Vorteil, dass sich die numerisch bedingte, endliche Pulsbreite von  $V_p$  „per Division“ eliminieren lässt:

$$\chi(k_n, \omega_m) = \frac{\delta n^{(1)}(k_n, \omega_m)}{LT V_p(k_n, \omega_m)} \quad (3.25)$$

Es kann also über diesen Zusammenhang die exakte lineare, nicht-lokale Antwortfunktion in der Fourierbasis berechnet werden. Man beachte dabei, dass sich die Größe  $\chi(k_n, \omega_m)$  mit einer *einzigsten* Zeitbereichssimulation unter Verwendung eines Pulses mit der Form aus Gl. 3.19 berechnen lässt.

Leider entfällt diese Möglichkeit bei inhomogenen Systemen (wie z.B. dem Metallfilm), bei denen die absolute Koordinate mitgeführt werden muss. Zur Verdeutlichung des Problems kann folgende Gleichung betrachtet werden, die man durch Einsetzen der Fourierreihen von  $R$  und  $V_p$  in die Faltung 3.16 erhält:

$$\delta n^{(1)}(z, \omega_m) = TL \sum_n \chi(z; k_n, \omega_m) V_p(k_{-n}, \omega_m) \quad (3.26)$$

Die gesuchte Größe  $\chi(z; k_n, \omega_m)$  ist wegen der Summation unzugänglich. Eine Ausnahme bildet der Fall, bei dem die Störung  $V_p$  nur die beiden spektralen Komponenten  $(k_q, \omega_m)$  und  $(k_{-q}, \omega_{-m})$  besitzt<sup>6</sup>. Die Summen für  $\delta n^{(1)}(z, \omega_m)$  und  $\delta n^{(1)}(z, \omega_{-m})$  reduzieren sich

<sup>6</sup>Es wird angenommen, dass das System durch eine reellwertige Störung der Form  $V_p \sim \cos(k_q z + \omega_m t)$  angeregt wird. Dazu muss für die Fourierkomponenten die Bedingung  $V_p^*(k_q, \omega_m) = V_p(k_{-q}, \omega_{-m})$  gelten.



in diesem Fall auf folgende Terme:

$$\delta n^{(1)}(z, \omega_m) = TL \chi(z; k_{-q}, \omega_m) V_P(k_q, \omega_m) \quad (3.27a)$$

$$\delta n^{(1)}(z, \omega_{-m}) = TL \chi(z; k_q, \omega_{-m}) V_P(k_{-q}, \omega_{-m}) \quad (3.27b)$$

Mit einer der beiden Gleichungen kann  $\chi(z; k_{\mp q}, \omega_{\pm m})$  berechnet werden. Die jeweils andere Gleichung ist aufgrund der Symmetrien 3.23a-3.23d von  $\chi$  redundant.

### 3.2.3. Zusammenfassung der Berechnungsmethoden

Im letzten Abschnitt wurden folgende Möglichkeiten aufgezeigt, um die lineare, nicht-lokale Suszeptibilität  $\chi(z; k, \omega)$  zu berechnen:

1. Eine einfache Methode besteht darin, das System an allen Orten in getrennten Simulationen jeweils mit einem endlichen Gausspuls (Gl. 3.19) anzuregen. Das Ergebnis ist eine Menge von Funktionen  $R$ , welche jeweils den beiden Näherungen in Gl. 3.20 unterliegen. Über das Fourierintegral 3.21 kann die Suszeptibilität  $\chi$  anschließend berechnet werden.
2. Wenn das System räumlich homogen ist, hängt  $R$  auch im Ort nur von relativen Koordinaten ab. Die Suszeptibilität hat dann die Form  $\chi = \chi(k, \omega)$  und kann unter Verwendung eines endlichen Pulses (Gl. 3.19) aus einer *einzelnen* Simulation nach Gleichung 3.25 berechnet werden. Diese Berechnungsmethode enthält nur die Näherung  $\delta n \approx \delta n^{(1)}$ , welche über die Amplitude des Pulses im Prinzip beliebig genau gemacht werden kann.
3. Für inhomogene Systeme kann über eine der Gleichungen 3.27a-3.27b ebenfalls die Ungenauigkeit, welche durch eine endliche Pulsbreite bedingt ist, rausgerechnet werden: Allerdings muss zu jeder Wellenzahl  $k$  eine Dichte  $\delta n^{(1)}(z, t)$  in jeweils einer Simulation berechnet werden. Als Störpotential wird dazu folgende Form verwendet:

$$V_P(z, t) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi\sigma_t}} e^{-\left(\frac{t-t_0}{\sigma_t}\right)^2} \cos(k_q z) \quad (3.28)$$

Über den Parameter  $\alpha$  wird das Potential so skaliert, dass  $\delta n \approx \delta n^{(1)}$  gilt. Aus den Simulationsdaten berechnet man zu jedem  $k_q$  das Feld  $\delta n^{(1)}(z, \omega_m)$  mittels diskreter Fouriertransformation in der Zeit. Dann kann z.B. Gleichung 3.27a verwendet werden, um  $\chi(z; k_q, \omega_m)$  zu berechnen.

Für inhomogene Systeme ist die dritte Methode der ersten vorzuziehen, da diese nur eine Näherung enthält. Der Rechenaufwand ist im Prinzip vergleichbar groß: Anstatt für alle Orte  $z$  eine Simulation durchzuführen, muss für alle Wellenzahlen  $k$  eine Simulation durchgeführt werden. Wenn man sich aber nur für bestimmte Orte  $z$  interessiert und man vorerst nur einen qualitativen Überblick zum Verhalten des Systems gewinnen möchte, ist die erste Methode wesentlich schneller durchzuführen. Für die Ergebnisse des nächsten Abschnitts wurde deshalb die erste Methode benutzt.

### 3. Anwendungen der DFT auf Nanostrukturen

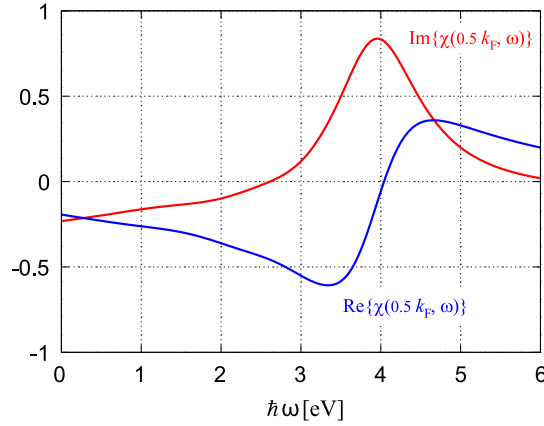


Abbildung 3.8.: Real- und Imaginärteil der Suszeptibilität  $\chi(k, \omega)$  aus dem Bulkbereich des Metallfilms bei festem  $k = 0.5k_F$ .

#### 3.2.4. Eigenschaften der Suszeptibilität im Metallfilm

Es soll nun die Suszeptibilität  $\chi(z; k, \omega)$  der Elektronendichte in einem Metallfilm berechnet und physikalisch untersucht werden. Der verwendete Metallfilm hat eine Dicke von  $240 a_0$  (ca. 12.7 nm) und ist ungefähr doppelt so dick wie der aus Abbildung 3.1. Die Dichte ist durch den Wert  $r_s = 5 a_0$  gekennzeichnet. Als Berechnungsprozedur wird die Methode „1“ (s. vorheriges Kapitel) verwendet<sup>7</sup>, bei der im Wesentlichen die Reaktion des Systems durch Anregung mit einem endlich breiten Puls aufgezeichnet werden muss. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 3.8 und 3.9 dargestellt. Für deren Generierung sind folgende Schritte notwendig:

1. Festlegung des Anregungspulses (Gl. 3.19). Es wurden folgende Pulsbreiten gewählt:

$$\sigma_x = 5 a_0, \sigma_t = 30 \text{ as} \quad (3.29)$$

Die Gitterauflösung lag bei  $\Delta x = \frac{240 a_0}{600}$  und die Zeitschrittweite bei  $\Delta t = 2 \text{ as}$ .

2. Bestimmung des linearen Bereichs: Die Pulshöhe  $\alpha$  wird so gewählt, dass das lineare Verhalten  $\delta n(z, t) \sim \alpha$  dominiert (s. Gl. 3.16). Für dieses System hat sich gezeigt, dass der lineare Bereich bei  $\alpha < 1$  liegt. Die Antwortfunktion erhält man, indem die Ausgabe der Simulation  $\delta n$  durch die Pulshöhe  $\alpha$  dividiert wird:

$$R^{(1)}(z, t) \approx \frac{\delta n(z, t)}{\alpha} \quad (3.30)$$

Für die Simulationsergebnisse wurde  $\alpha = 0.1$  verwendet.

3. Um eine physikalisch sinnvolle Antwortfunktion zu erhalten, muss die Elektronendichte  $\delta n$  aus den Simulationen in der Zeit künstlich gedämpft werden:

$$\delta n(z, t) \rightarrow \delta n(z, t) e^{-t/\tau} \quad (3.31)$$

<sup>7</sup>In einer zukünftigen Arbeit sollte die empfohlene Methode „3“ zum Vergleich mit den hier gezeigten Ergebnissen herangezogen werden.

### 3.2. Nichtlokale Suszeptibilität der Elektronendichte

Es wurde  $\tau = 10^{-15}$  s gewählt. Auf dem Zeitintervall der Simulation, welches in der Größenordnung  $T = 100$  fs liegt, ist dadurch sichergestellt, dass die Teilchendichte  $\delta n$  zum Ende praktisch auf Null abgefallen ist.

Für die Beschreibung dieses Effekts soll letztlich die dissipative Dichtefunktionaltheorie (s. Kap. 4) benutzt werden. Mit der Umsetzung der Theorie kann im derzeitigen Stadium noch keine Dämpfung mit genügender Effektivität erzielt werden, um Antwortfunktionen endlich großer Systeme zu berechnen.

4. Als nächstes wird ein Satz von Funktionen  $R_j \equiv R_j^{(1)}$  zu verschiedenen Positionen  $z_j$  innerhalb des Metallfilms, bei denen der Puls positioniert ist, berechnet. Die Funktionen werden entlang der  $z$ -Achse so verschoben, dass der Puls am Ursprung liegt. Die Funktionen werden nach Gl. 3.21 in die Fourierbasis transformiert.

Die Ergebnisse dieser Rechnung lauten:

- Der Metallfilm verfügt über einen Bulkbereich in dem die Suszeptibilität  $\chi(z; k, \omega)$  sich nur schwach bzgl.  $z$  verändert. Qualitativ kann für den Metallfilm, der sich über das Intervall  $z = -120 a_0 \dots 120 a_0$  erstreckt, gesagt werden, dass dieser Bereich bei  $z_{\text{Bulk}} = -50 a_0 \dots 50 a_0$  liegt<sup>8</sup>.
- Aus diesem Bulkbereich ist die Suszeptibilität für festes  $k$  als Funktion von  $\omega$  in Abb. 3.8 dargestellt: Der Imaginärteil hat die typische Form einer Resonanzkurve, bei deren Maximum (leicht verschoben) der Realteil einen Nulldurchgang hat. Das Maximum des Realteils liegt bei der Plasmafrequenz  $\hbar\omega_{\text{pl}} = 4.2$  eV. Dieser Verlauf ist bei  $k = 0.5 k_{\text{F}}$  besonders deutlich erkennbar.
- Die Abbildung 3.9 zeigt die Suszeptibilität an drei verschiedenen Positionen nahe der Oberfläche und vergleicht diese mit dem Bulkbereich: An allen Positionen liegt eine deutliche  $k$ -Abhängigkeit der Suszeptibilität vor, welche in Richtung der Oberfläche immer stärker zunimmt.
- Das Maximum der Funktion  $\text{Re}\{\chi(z; k, \omega)\}$  liegt offensichtlich bei  $k \approx k_{\text{F}}$  und  $\omega \approx \omega_{\text{pl}}$ . Das erscheint plausibel, da der Wellenvektor  $k_{\text{F}}$  als Quantenzahl im Elektronengas am häufigsten vertreten ist und die Plasmafrequenz die kollektive Auslenkung der Elektronen aus der Ruhelage in dem Metallfilm charakterisiert.

Die Ergebnisse erscheinen alle qualitativ plausibel. Um die Ergebnisse in einer zukünftigen Arbeit quantitativ zu validieren, muss die aufwendigere Berechnungsmethode „3“ des vorherigen Kapitels verwendet werden. Es wäre vor allem interessant zu überprüfen, inwieweit die Suszeptibilität eines homogenen, wechselwirkenden Elektronengases mit der des hier betrachteten Bulkbereichs übereinstimmt.

<sup>8</sup>Zur Festlegung dieses Bereichs wurde die visuelle Unterscheidbarkeit der Plots von  $\text{Re}\{\chi\}$  in Abhängigkeit von  $z$  benutzt. Diese Formulierung muss letztlich mathematisch präzisiert werden, indem z.B. eine Angabe zur relativen Abweichung der Norm  $\|\chi(z_{\text{Bulk}}; k, \omega)\|$  und  $\|\chi(z_{\text{Surface}}; k, \omega)\|$  gegeben wird.

### 3. Anwendungen der DFT auf Nanostrukturen

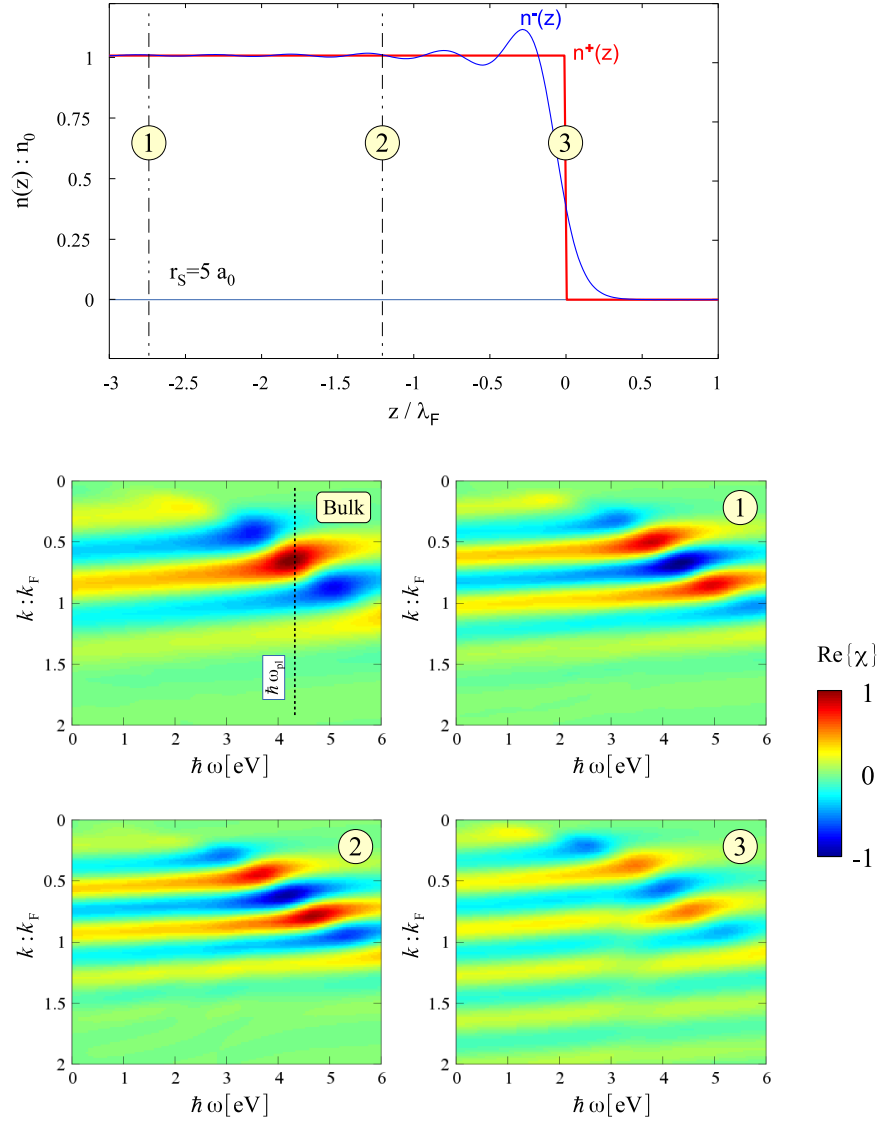


Abbildung 3.9.: Die Suszeptibilität der Elektronendichte wurde in einem 12.7 nm dicken Metallfilm an vier verschiedenen Positionen berechnet. Die oberflächen-nahen Positionen  $z_j$  sind mit den Zahlen 1-3 im obigen Plot der Elektronendichte gekennzeichnet. In den vier Diagrammen unter der Elektronendichte ist jeweils  $\text{Re}\{\chi(z_j; k, \omega)\}$  in normierter Form dargestellt.

### 3.3. Metallische Nanodrähte

Bei den Metallfilmen aus dem vorigen Kapitel wurde nur die Elektronenbewegung in Richtung der Oberflächennormale berücksichtigt. In den Nanodrähten wird nun die Bewegung der Elektronen innerhalb der Querschnittsebene berücksichtigt und die Bewegung entlang des Drahtes vernachlässigt. Die Erzeugung Höherer Harmonischer und die Quantennatur der Nichtlokalität bei Abschirmungsprozessen in Nanodrähten soll mit den hier entwickelten Simulationen untersucht werden können.

Eine wichtige Publikation auf diesem Gebiet lieferten McMahon, Gray und Schatz im Jahr 2009 [5]: In dieser wurde folgende nichtlokale dielektrische Funktion zur Beschreibung von Nanodrähten verwendet:

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon_{\infty} + \varepsilon_{\text{inter}}(\omega) + \varepsilon_{\text{intra}}(\mathbf{k}, \omega) \quad (3.32)$$

$$\varepsilon_{\text{intra}}(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma) - \beta^2 k^2} \quad (3.33)$$

Der Intrabandanteil der dielektrischen Funktion, welcher die freien Metallelektronen beschreibt, ist aus dem hydrodynamischen Drude-Modell [40] hergeleitet worden. Deren Arbeit hat folgende große Stärken im Vergleich zu den Modellrechnungen in dieser Arbeit:

1. Die dielektrische Funktion berücksichtigt über  $\varepsilon_{\infty} + \varepsilon_{\text{inter}}(\omega)$  auch den rein dielektrischen Anteil in der Polarisierbarkeit von Metallen.
2. Die geometrieabhängige mittlere freie Weglänge der Elektronen (s. Kap. 2.1.4) wird berücksichtigt.
3. Das Modell wird im *Zeitbereich* zusammen mit den Maxwell-Gleichungen durch Integration in eine Implementation der FDTD Methode [41] gelöst. Mittels Fouriertransformation in Raum und Zeit wird die Antwortfunktion 3.33 in den Ortsraum und Zeitbereich übertragen.
4. Mit der Methode können auch Rechnungen an großen Strukturen durchgeführt werden, welche für DFT-basierte Methoden wegen zu hohen Rechenaufwands unzugänglich sind. Die elektrostatische Näherung in den DFT-Rechnungen würde dabei ebenfalls ungültig werden.

Folgende Aspekte der Publikation können allerdings als fragwürdig angesehen werden:

1. Die hydrodynamischen Gleichungen werden nur innerhalb der Struktur gelöst. Das entspricht einer (Pekar) Randbedingung, welche nach den bisherigen Betrachtungen in dieser Arbeit nicht gerechtfertigt ist: Wie in Abb. 3.2 zu sehen ist, fällt auch bei dem hydrodynamischen Modell die Ladungsdichte der Elektronen an der Oberfläche nicht plötzlich auf Null ab. Das gleiche gilt für die Stromdichte (s. Abb. 3.5). Ein Teil des Bereichs ausserhalb des eigentlichen Festkörpers muss also in die Berechnung mit eingeschlossen werden.

Die quantenmechanischen Modellrechnungen der Oberflächenpolarisierbarkeit von Rudnick und Stern [13] wurden mit einer unendlich hohen Potentialbarriere durchgeführt, was zu einer drastischen Abweichung zu den viel genaueren TDLDA-Ergebnissen führte [11], welche eine endlich hohe Barriere benutzen.

### 3. Anwendungen der DFT auf Nanostrukturen

Das lässt vermuten, dass die Rechnung mit der Randbedingung ähnlich falsche Ergebnisse liefert.

2. Die hydrodynamischen Gleichungen können als Näherung der Lösung von den Gleichungen der Zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie gesehen werden [17]. Somit sind die Ergebnisse in dieser Arbeit als genauer anzusehen.
3. Mit dem hydrodynamischen Modell wird auch das *field enhancement* an den Ecken von Nanodrähten mit dreiecksförmigen Querschnitt untersucht. In diesen ist die Homogenitätsannahme in der dielektrischen Funktion 3.33 bestimmt nicht gewährleistet: Diese müsste hier die Form  $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{k}, \omega)$  haben. Durch die hohen Feldstärken in diesen Bereichen ist ausserdem mit nicht-linearem Verhalten der Elektronen zu rechnen, welches mit den rein quantenmechanischen Rechnungen in dieser Arbeit sicherlich genauer als durch das hydrodynamische Modell beschrieben werden kann.

Die Gültigkeit beider Ansätze (nur für die Leitungselektronen) ist so einzuschätzen: In großen Nanostrukturen, in denen die Retardierung wichtig ist und die Oberflächen aufgrund der Gesamtgröße eine untergeordnete Rolle spielen ist das hydrodynamische Modell, welches in die Maxwellgleichungen integriert ist, genauer. Bei sehr kleinen Strukturen (ungefähr  $< 5$  nm) und Berechnungen zum Field-enhancement werden die DFT-basierten Rechnungen genauer.

#### 3.3.1. Elektronischer Grundzustand

Die Wellenfunktion der Kohn-Sham Orbitale hat für Nanodrähte folgende Form:

$$\phi_{\underline{n},k}(\mathbf{r}_{\perp}, z) = \exp(ikz)\phi_{\underline{n}}(\mathbf{r}_{\perp}) \quad (3.34)$$

Die Koordinaten  $\mathbf{r}_{\perp} = x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y$  und das Quantenzahltupel  $\underline{n}$  beziehen sich auf die Querschnittsebene. Der Draht erstreckt sich entsprechend entlang der z-Achse. Die Kohn-Sham Gleichungen lauten für dieses System:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r}_{\perp}}^2 + V_{\text{eff}}[n^{-}](x, y)\right)\phi_{\underline{n}}(x, y) = E_{\underline{n}}\phi_{\underline{n}}(x, y) \quad (3.35)$$

$$V_{\text{eff}}[n^{-}](x, y) = V_{\text{ion}}(x, y) + V_{\text{H}}[n^{-}](x, y) + V_{\text{XC}}[n^{-}](x, y) \quad (3.36)$$

$$n^{-}(x, y) = \sum_{\underline{n}}^{\text{occ}} w_{\underline{n}} |\phi_{\underline{n}}(x, y)|^2 \quad (3.37)$$

Die Ladungsneutralitätsbedingung zur Berechnung der Fermienergie  $E_{\text{F}}$  lautet entsprechend der Zustandsdichte für Drähte (s. Kap. A.1):

$$2\frac{\sqrt{2m_{\text{e}}}}{\pi\hbar} \sum_{\underline{n}} \sqrt{E_{\text{F}} - E_{\underline{n}}} - \int dx \int dy n^{+}(x, y) = 0 \quad (3.38)$$

Aus dieser Gleichung wird die Fermienergie und letztlich die Gewichtungen  $w_{\underline{n}}$  der Orbitale bestimmt.

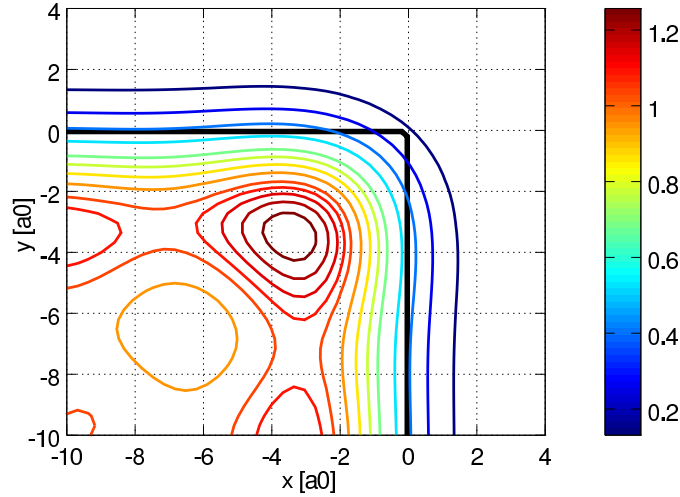


Abbildung 3.10.: Ladungsdichte an einer Metallkante (schwarze Linie). Die Werte an der Farbskala sind auf  $n_0 = 0.0019 \text{ a}_0^{-3}$  ( $r_S = 5$ ) normiert. Das Ergebnis ist vom Rand eines ca.  $6 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$  großen Nanodrahtes mit  $\square$ -Profil entnommen. Die Berechnung umfasste 83 Orbitale mit einer Auflösung von  $96 \times 96$  Gitterpunkten.

### 3.3.2. Mikroskopische Ladungsdichte an Metallkanten und -ecken

Eine sehr interessante Fragestellung, welche mit diesen Modellrechnungen beantwortet werden kann, ist die der elektronischen Ladungsdichte an idealisierten Kanten und Ecken von Metallen auf mikroskopischer Ebene. Genau wie bei den Rechnungen zu den Metalloberflächen wird hier wieder versucht, ein endliches System zu verwenden, so dass der Simulationsraum nicht innerhalb des Metalls abgeschnitten werden muss. Dieser Aspekt ist wieder besonders für die Simulationen im Zeitbereich wichtig, da hier die Beschreibung offener Quantensysteme zu kompliziert werden würde.

Dementsprechend wurden die Ergebnisse für Metallecken und -kanten (s. Abb. 3.10 und 3.11) aus einem quadratischen Nanodraht gewonnen, wobei für die Metallecken in diesen ein quadratischer Hohlraum eingesetzt wurde. Die beiden Abbildungen zeigen somit nur Ausschnitte aus dem Simulationsraum.

### 3.3.3. Erzeugung Zweiter Harmonischer

Die gleiche Prozedur, welche für die Berechnung der Stromdichte  $J_z(z, n f_0)$  im Metallfilm angewendet wurde, kann hier benutzt werden, um die Höheren Harmonischen der Stromdichte im Querschnitt des Nanodrahtes zu berechnen. Diese ist zunächst im Zeitbereich gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{J}(x, y, t) &= q_e \langle \Psi_{KS}(t) | \hat{\mathbf{J}}(x, y) | \Psi_{KS}(t) \rangle \\
 &= q_e \frac{\hbar}{m} \sum_{\underline{n}} w_{\underline{n}} \text{Im} [\phi_{\underline{n}}^*(x, y, t) \nabla \phi_{\underline{n}}(x, y, t)]
 \end{aligned} \tag{3.39}$$

### 3. Anwendungen der DFT auf Nanostrukturen

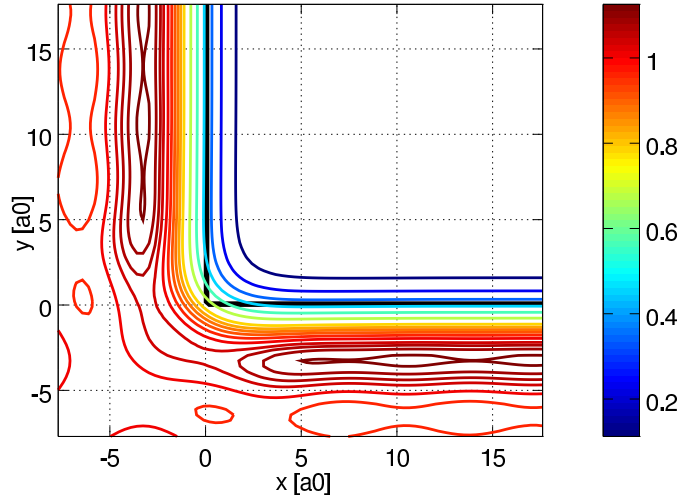


Abbildung 3.11.: Ladungsdichte an einer Metallecke (schwarze Linie). Die Werte an der Farbskala sind auf  $n_0 = 0.0019 \text{ a}_0^{-3}$  ( $r_s = 5$ ) normiert. Das Ergebnis ist aus dem Inneren eines ca.  $6 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$  großen Nanodrahtes mit  $\square$ -Profil entnommen. Die Berechnung umfasste 83 Orbitale mit einer Auflösung von  $96 \times 96$  Gitterpunkten.

Das Ergebnis der Fouriertransformation  $\mathbf{J}(x, y, 2f_0)$  ist in Abbildung 3.12 für verschiedene Querschnittsprofile von Nanodrähten dargestellt.

Die Abmessung des zweidimensionalen Simulationsraumes beträgt jeweils  $105 \text{ a}_0 \times 105 \text{ a}_0$  (ca.  $6 \text{ nm}$  je Kantenlänge). Zur Anregung wurde wieder ein elektrisches Wechselfeld der Frequenz  $f_0 = 10^{15} \text{ Hz}$  mit einer Feldstärke von  $E_0 = 400 \text{ V/m}$  benutzt, welches in x-Richtung zeigt. Auffällig ist, dass die Zweite Harmonische  $J_x(x, y, 2f_0)$  fast die gleiche Größenordnung wie die fundamentale Stromdichte  $J_x(x, y, 1f_0)$  hat. Es erscheint dagegen deutlich plausibler, dass das Stromdichtefeld  $J_y(x, y, 2f_0)$  fast drei Größenordnungen kleiner als das genannte Referenzfeld ist. Hier sollte in weiteren Simulationen das Skalierungsverhalten der Felder bezüglich der Feldstärke  $E_0$  untersucht werden, um die Plausibilität der Ergebnisse weiter zu steigern.

Ein wichtiges Ziel dieser Rechnungen ist es, herauszufinden, welche geometrischen Formen die Entstehung der Höheren Harmonischen besonders begünstigen. Daher wurde auch ein Split-Ring förmiger Nanodraht untersucht: Wie in der Abbildung zu sehen ist, scheinen die Metallecken die Entstehung einer  $J_y(2f_0)$ -Stromdichte zu begünstigen. Hier stellt sich allerdings die Frage, ob man dieses Ergebnis auch auf die großen Split-Ring Resonatoren aus Abb. 1.1b übertragen kann, um letztlich das Experiment aus Kap. 1.2.2 besser deuten zu können.

### 3.4. Metallische Nanopartikel

Dreidimensionale Strukturen bieten die Möglichkeit, die mikroskopische Ladungsdichte und die Entstehung höherer Harmonischer an Ecken und Spitzen zu untersuchen. Es ist davon auszugehen, dass die Polarisierbarkeit dieser geometrischen Strukturen signifikante



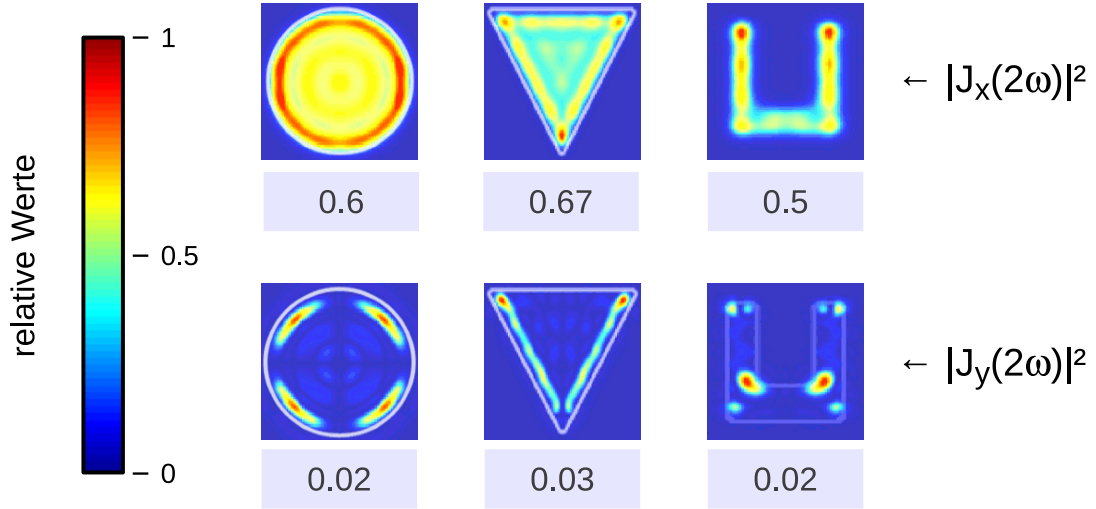


Abbildung 3.12.: Relative Betragsquadrate der SH-Stromdichte in verschiedenen Nanodrähten. Es wurde mit cw in x-Richtung bei  $1\omega$  angeregt. Die Relativwerte unter den Diagrammen beziehen sich auf den Maximalwert von  $|J_x(1\omega)|^2$ . Die Abmessungen der Strukturen betragen etwas unter 6 nm. Die Auflösung in der Simulation umfasste  $96 \times 96$  Gitterpunkte. Die Ionendichte ist durch den Wert  $r_S = 5 a_0$  charakterisiert.

Abweichungen zwischen rein quantenmechanischen und klassischen Modellen liefert, da hier die Bewegung der Elektronen in allen Raumrichtungen eingeschränkt wird.

### 3.4.1. Elektronischer Grundzustand

Für Nanopartikel in drei Raumdimensionen hat man eine vorgegebene Anzahl an Elektronen  $N_{\text{el}}$ , die mit der Anzahl an Ionen  $N_{\text{ion}}$  identisch ist. Die zugehörige Anzahl an Orbitalen beträgt aufgrund der Spinentartung  $N_{\text{el}}/2$  mit Orbitalbesetzung  $w_{\underline{n}} = 2$ . Im Fall von einer ungeraden Anzahl an Elektronen wird ein halbbesetztes Orbital hinzugenommen ( $w_{\underline{n}} = 1$ ). Die Kohn-Sham Gleichungen lauten für diese Systeme:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}[n^-](\mathbf{r}) \right) \phi_{\underline{n}}(\mathbf{r}) = E_{\underline{n}} \phi_{\underline{n}}(\mathbf{r}) \quad (3.40)$$

$$V_{\text{eff}}[n^-](\mathbf{r}) = V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[n^-](\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}[n^-](\mathbf{r}) \quad (3.41)$$

$$n^-(\mathbf{r}) = \sum_{\underline{n}}^{\text{occ}} w_{\underline{n}} |\phi_{\underline{n}}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.42)$$

Die zum ein- und zweidimensionalen Fall analoge Ladungsneutralitätsbedingung (Gln. 3.6 und 3.38) lautet in drei Dimensionen ganz einfach  $N_{\text{el}} - \int d^3r n^+(\mathbf{r}) = 0$ .

### 3. Anwendungen der DFT auf Nanostrukturen

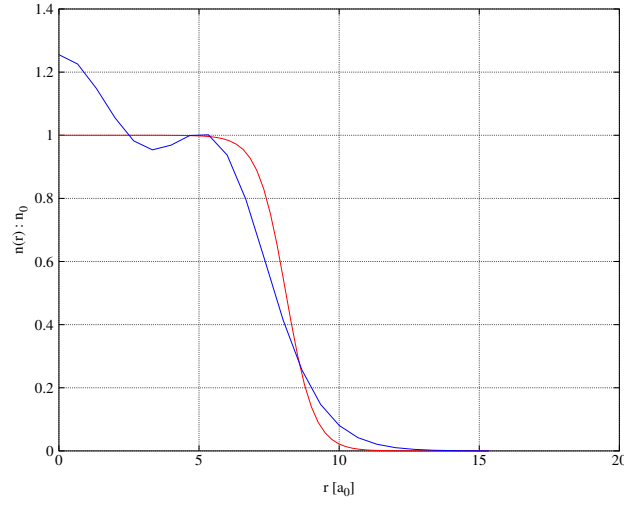


Abbildung 3.13.: Verlauf der elektronischen und ionischen Ladungsdichte vom Zentrum der Kugel ausgehend.

#### 3.4.2. Ladungsdichte in einer Metallkugel

Die bisherigen DFT-Berechnungen der Ladungsdichte an Oberflächen (1D), Ecken und Kanten (2D) können im Prinzip auch für dreidimensionale Ecken durchgeführt werden. Dabei macht sich allerdings der extrem hohe Rechenaufwand negativ bemerkbar, weshalb auf diese Rechnungen in dieser Arbeit verzichtet wurde. Die dreidimensionalen Berechnungen beschränken sich auf eine Metallkugel, welche in der Publikation von Neuhauser [42] als Modellsystem für die dissipative Dichtefunktionaltheorie (s. Kap. 4) verwendet wurde. Deren Ionendichte ist gegeben als:

$$n^+(\mathbf{r}) = \frac{n_0}{1 + \exp\left(\frac{|\mathbf{r}| - r_0}{\beta}\right)} \quad (3.43)$$

$$n_0 = 0.008842 \text{ a}_0^{-3}, \quad r_0 = 8.1 \text{ a}_0, \quad \beta = 0.5$$

Die maximale Ionendichte  $n_0$  entspricht dem Wigner-Seitz Radius  $r_S = 3 \text{ a}_0$ , was für die Metalle Gold und Silber zutrifft (s. Tabelle A.3). Die Parameter ergeben ziemlich exakt folgende Anzahl an Ionen:

$$N_{\text{ion}} = \int d^3r n^+(\mathbf{r}) = 20 \quad (3.44)$$

Die DFT-Rechnungen erfordern daher 10 Kohn-Sham Orbitale. Das Ergebnis für die Grundzustandsdichte ist in den Abbildungen 3.13 und 3.14 dargestellt.

### 3.5. Multiskalensimulationen

Ziel soll es sein, die optischen Eigenschaften der Split-Ring Resonatoren in Abb. 1.1b durch numerische Simulationen im Zeitbereich zu berechnen. Deren Abmessungen liegen

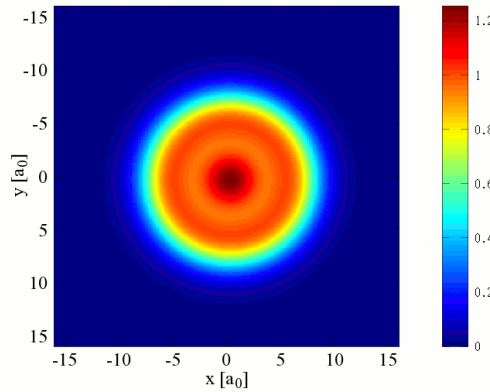


Abbildung 3.14.: Querschnitt durch die Elektronendichte in der Mitte der Jelliumkugel. Die Auflösung beträgt  $48 \times 48 \times 48$  Gitterpunkte. Die Farben zeigen den Wert der Dichte  $n^-(x, y, 0)$ .

zwischen 200 nm und 600 nm und bilden ein planares Array auf einer ITO-Schicht mit Glassubstrat (s. Abb. 1.1c). Solange man sich auf lineare, (räumlich) lokale Materialmodelle beschränkt kann diese Simulation mit Standardverfahren zum Lösen von Maxwellgleichungen [41, 43] durchgeführt werden<sup>9</sup>. Die Strukturen werden im Simulationsraum durch ein  $\varepsilon_r(\mathbf{r}, \omega)$ -Feld definiert. Um im Zeitbereich zu bleiben kann die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion durch eine Lorentz-Drude Bewegungsgleichung modelliert werden.

Das lineare und lokale Materialmodell in einer solchen Simulation soll nun durch eines ersetzt werden, welches *nichtlokale* und *nichtlineare* Effekte in den Oberflächen, Kanten und Ecken der Strukturen beschreiben kann. Für den Bulkbereich der Struktur sei das lineare Drude-Modell in einem ersten Schritt ausreichend.

Um dieses Ziel zu erreichen, wird versucht das FDTD-Verfahren [41] mit den DFT-Berechnungen aus diesem Kapitel zu kombinieren: Die DFT-Berechnungen müssen dabei für Oberflächen, Kanten und Ecken der Strukturen die Quellterme  $\mathbf{J}, \varrho$  zu den Maxwellgleichungen liefern, während die FDTD-Berechnung die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen und den (linearen) Bulkbereich simuliert. Zum Lösen der Maxwellgleichungen genügt dabei eine Gitterauflösung von 1 nm bis 5 nm (Erfahrungswerte). Die DFT-Berechnungen erfordern dagegen eine Auflösung von  $0.2 r_s$  [32], was üblicherweise im sub-Ångström Bereich liegt (bei Gold:  $0.3 \text{ \AA}$ ). Das Kombinieren verschiedener Gitter, auf denen unterschiedliche Gleichungen gelöst werden, wird als *Multiskalensimulation* bezeichnet<sup>10</sup>.

Das folgende Kapitel zeigt wichtige Überlegungen für die Realisierung einer solchen

<sup>9</sup>Im Begleitmaterial der Publikation [1] ist eine FEM-basierte Simulation der Split-Ring Resonatoren dokumentiert.

<sup>10</sup>In diesem Zusammenhang sei auf die Publikation [44] hingewiesen, in der gezeigt wird, wie sich eine solche Multiskalensimulation realisieren lässt, in der Maxwellgleichungen und quantenmechanische Gleichungen simultan im Zeitbereich gelöst werden können: Das elektromagnetische Feld wird hier über die elektrodynamischen Potentiale beschrieben, da diese in die quantenmechanischen Bewegungsgleichungen direkt eingehen.

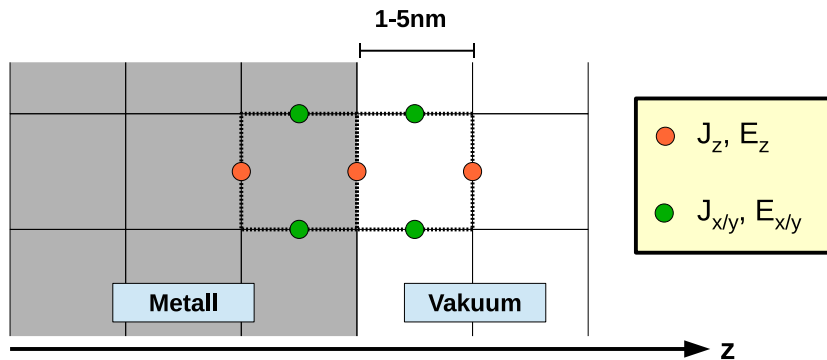


Abbildung 3.15.: Metall-Vakuum Grenzfläche im Yee-Gitter. Die gestrichelten Linien und die farbigen Punkte zeigen zwei Yee-Cubes in denen eine TDDFT-Simulation auf einem Untergitter die Stromdichte an der Grenzfläche berechnet.

Multiskalensimulation und beschränkt sich auf die Simulation von Metalloberflächen. Elementare Kenntnisse der FDTD-Methode [41, 45] werden vorausgesetzt.

#### 3.5.1. Multiskalenansatz für Oberflächen

Die Abbildung 3.15 zeigt einen Querschnitt durch das Yee-Gitter, in dem sich eine Metall-Vakuum Grenzfläche befindet: Die Grenzfläche ist genau so im Gitter platziert, dass die  $J_z$ -Komponente eines Yee-Cubes auf der Oberfläche liegt. Die Feldkomponente  $E_z$  liegt am selben Ort. An jedem dieser Oberflächen-Gitterpunkte befindet sich ein *eindimensionales Untergitter* auf dem eine (mittels DFT berechnete) Elektronendichte, wie Abb. 3.1 gezeigt, aufgelöst wird. Dieses Untergitter kann man sich entlang der Oberflächennormalen ausgerichtet vorstellen. Für die Multiskalensimulation wird folgende Annahme gemacht:

Die oberflächenschicht, in der die Ströme quantenmechanisch berechnet werden müssen, sei gemessen an der Gitterkonstante der Yee-Cubes unendlich dünn.

Durch diese Annahme entledigt man sich des Problems, das Unter- und Obergitter vollständig *konsistent* miteinander zu verknüpfen: Wenn man das Obergitter genauso fein wie das Untergitter auflösen könnte, müssen aus Konsistenzgründen auf beiden Gittern die gleichen physikalischen Gesetze gelten. Auf dem Untergitter wird aber grundsätzlich angenommen, dass die Maxwellgleichungen elektrostatisch genähert werden können und auf dem Obergitter wird immer angenommen, dass die vollen Maxwellgleichungen gelöst werden müssen.

Da die Länge des Simulationsraums vom Untergitter vergleichbar mit der Gitterkonstante des Yee-Gitters ist, muss die Gültigkeit der hier gemachten Annahme stark bezweifelt werden (vgl. Abb. 3.1 und 3.15).

Man kann sich aber mit Hilfe dieser Annahme die Simulation des Untergitters vereinfacht als ein abstraktes, nicht-lineares zeitinvariantes System vorstellen, welches zu einer

Eingabe  $E_z(t)$  die Stromdichte  $J_z(t)$  als Ausgabe liefert. Im Prinzip muss nun aus der FDTD-Simulation die  $E_z$ -Feldkomponente an die Untergitter-Simulation übergeben werden und aus dieser die  $J_z$ -Komponente extrahiert werden, die dann an den FDTD-Solver übergeben wird. Dabei treten folgende problematische Details zum Vorschein, für die nur vorläufige Lösungen gegeben werden:

1. Extraktion der Stromdichte  $\mathbf{J}$  aus dem Untergitter:

- Die Verbindung zwischen makroskopischer und mikroskopischer Elektrodynamik [27] löst genau dieses Problem durch systematische Entwicklung nach Multipoldichten:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_0 + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + \nabla \times \mathbf{M} + \frac{\partial}{\partial t}(\nabla \cdot \mathbf{Q}) + \dots \quad (3.45)$$

Alle Größen werden durch eine Mittelungsprozedur ermittelt. Derzeit ist unklar, wie diese genau auf dem Untergitter durchgeführt werden muss.

- Die Untergitter-Simulation liefert nur die Stromdichte  $\mathbf{J}_\perp$  in Richtung der Oberflächennormalen, aber nicht die Stromdichte  $\mathbf{J}_\parallel$  parallel zur Oberfläche. Die Berechnung der Multipoldichten aus Gl. 3.45 benötigt aber die mikroskopischen Ladungen und Ströme entlang aller drei Raumrichtungen der Oberflächenschicht.
- Es besteht die Möglichkeit, dass die Stromdichte  $\mathbf{J}_\perp$  an der Jellium-Kante ( $z = 0$  in Abb. 3.1) eine gute Näherung für die Stromdichte in Gl. 3.45 darstellt:

$$\mathbf{J}_\perp \approx \hat{\mathbf{n}} j(z = 0) \quad (3.46)$$

Diese Vermutung muss erst noch bewiesen werden.

2. Modellierung der Oberfläche im Obergitter:

- Die Abbildung 3.15 zeigt einen  $E_z/J_z$ -Gitterpunkt, der ganz im Metall liegt und durch das Bulk-Modell beschrieben wird. Der Punkt an der Grenzfläche wird dagegen vollständig durch die Untergitter-Simulation beschrieben. Im Yee-Gitter muss an diesem Punkt die Dielektrizität des Vakuums eingesetzt werden.
3. Die  $\mathbf{E}$ - und  $\mathbf{J}$ -Felder liegen bei dem FDTD-Verfahren einen halben Zeitschritt auseinander. Eine zeitliche Mittelwertbildung ist für die Ein- oder Ausgabe der Untergitter-Simulation eventuell erforderlich.
4. Die Zeitschrittweite auf dem Untergitter ist nicht die selbe wie die auf dem Obergitter. Auf dem Obergitter ist diese erfahrungsgemäß 10 bis 100 mal größer. Die Zeitschrittweite des Obergitters muss daher als ganzzahliges Vielfaches der Schrittweite des Untergitters (unter Berücksichtigung der Courant-Bedingung) gewählt werden.
5. Die Untergitter-Simulation verwendet einen Metallfilm von dem eine Oberfläche für die Simulation auf dem Obergitter genutzt wird. An den beiden Oberflächen

### 3. Anwendungen der DFT auf Nanostrukturen

des Metallfilms kommt es zu Reflektionen von Ladungsdichtewellen, die es an einer echten Oberfläche nicht gibt. In Kapitel 4.4.4 wird ein Lösungsansatz für dieses Problem untersucht.

Die ersten beiden Aspekte involvieren insbesondere die Kontinuitätsgleichung, die von den Maxwellgleichungen impliziert wird: Eine Stromdichte im Yee-Gitter führt zu elektrischen Ladungen in den Yee-Cubes, bei denen das Stromdichtefeld anfängt oder endet. Setzt man nun in das Yee-Gitter eine Stromdichte von der Simulation des Untergitters ein, entstehen auf dem Obergitter elektrische Ladungen, welche bereits in der Simulation auf dem Untergitter berücksichtigt werden. Die Eingabe  $E_z(t)$  an die Simulation des Untergitters muss also um das Feld dieser Ladungen korrigiert werden.

## 4. Dissipative Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

In diesem Kapitel wird gezeigt, wie sich die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie um eine phänomenologische Dissipation erweitern lassen kann. Eine Motivation für die Berücksichtigung der Dissipation in metallischen Nanostrukturen wird im ersten Unterkapitel gegeben. Bei dem hier gewählten Ansatz geht zwar die begehrte „ab initio“-Eigenschaft der Theorie verloren - allerdings lassen sich noch nachträglich die phänomenologischen Parameter durch eine mikroskopische Theorie ersetzen. Die Verwendung phänomenologischer Parameter dient zunächst dazu, die Komplexität von Theorie und Numerik überschaubar klein zu halten.

### 4.1. Motivation

Es gibt zwei wesentliche Mechanismen, die zu einem Verlust an kinetischer Energie der Metallelektronen in den Nanostrukturen führen: Einerseits durch Streuprozesse und andererseits durch elektromagnetische Abstrahlung. Physikalisch sind diese Mechanismen völlig verschieden<sup>1</sup>. Deren Vergleich ist aber von großer Bedeutung um einen Maßstab zu definieren mit dem gesagt werden kann, welcher Effekt klein oder groß ist.

#### 4.1.1. Energieverlust durch Streuprozesse

In Metallen verlieren Elektronen durch Streuung untereinander sowie durch Streuung an Gitterphononen an kinetischer Energie [16]. Diese Mechanismen werden hier unter dem Begriff „Dissipation“ zusammengefasst und nicht weiter unterschieden. In dieser Arbeit wird durchgehend das (starre) Jellium-Modell für den Festkörper verwendet und daher können die Phononen sowieso nicht direkt berücksichtigt werden.

Da die Dissipation in allen metallischen Nanostrukturen vorhanden ist, liegt es nahe, diese auch in die Modellrechnungen einzubeziehen. Die Vorhersagekraft des Modells sollte sich dadurch steigern lassen und bessere Vergleiche mit experimentellen Ergebnissen ermöglichen.

In diesem Zusammenhang muss man zunächst weiter überlegen, ob der Einfluss der Dissipation überhaupt für die angestellten Beobachtungen relevant ist:

Dazu kann man die phänomenologische Streuzeit der Elektronen in Metallen heranziehen und mit der typischen Dauer von Abläufen im Ultrakurzzeitbereich vergleichen. Für Metamaterialien werden in erster Linie nur Edelmetalle wie Gold wegen der hohen

---

<sup>1</sup>Bei Antennen kann ein Strahlungswiderstand definiert werden, der die gleiche Dimension wie der Ohmsche Widerstand hat. Die Verlustmechanismen können somit auf gleiche Weise beschrieben werden und es kann gleichzeitig von deren Ursache abstrahiert werden.

#### 4. Dissipative Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Leitfähigkeit verwendet. Gold hat einen Drude-Streuzeitparameter in der Größenordnung von 50 fs (s. Kap. A.3). Die Anregung einer Struktur mit einem optischen Puls und die Beobachtung vom Verhalten des Systems (z.B. Pump-probe Experimente) läuft ebenfalls auf einer solchen Zeitskala ab [10]. Daher ist davon auszugehen, dass der Effekt der Dissipation eine untergeordnete Rolle spielt und erst auf Zeitskalen im Picosekundenbereich relevant wird.

Unabhängig davon stellt die Einbeziehung von diesem Verlustmechanismus aber ein sehr wichtiges Werkzeug für bestimmte numerische Simulationen dar, wie im nächsten Abschnitt erläutert wird.

##### 4.1.2. Bedeutung für Modellrechnungen

Ein Ziel dieser Arbeit besteht darin, die Polarisierbarkeit von Metalloberflächen, -ecken und -kanten (s. Kapitel 3) zu untersuchen. In einer mathematischen Idealisierung dieser Objekte würde man z.B. bei den Oberflächen von einem mit Metall gefüllten Halbraum ausgehen. Das System hat in diesem Fall wirklich nur eine Oberfläche und es sind keine Fremdeinflüsse anderer Oberflächen wie bei endlich großen Objekten auf die Ergebnisse zu erwarten. Im Experiment würde man einfach eine Probe verwenden, die groß genug ist um die Fremdeinflüsse auszuschließen. Dabei macht man sich zunutze, dass die elektronischen Anregungen durch die Verlustmechanismen nur eine endliche Reichweite haben und man daher keinen „Metallhalbraum“ benötigt (die endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit von Anregungen spielt in diesem Zusammenhang natürlich ebenfalls eine Rolle). Aus genau diesem Grund ist die Dissipation auch für die Numerik von zentraler Bedeutung, denn sie kann dafür genutzt werden, die *Rückstreuung* von elektronischen Anregungen in kleinen Objekten stark zu verringern und somit die anfangs genannten Oberflächen, Ecken und Kanten von metallischen Strukturen in Modellrechnungen zu untersuchen. Denn gerade bei dem Lösen der Kohn-Sham Gleichungen ist man aufgrund der technischen Möglichkeiten darauf beschränkt, nur sehr kleine nicht-makroskopische Objekte zu beschreiben:

Die 3D DFT-Simulationen können nur extrem wenige Elektronen, im Vergleich zur Anzahl an Elektronen in makroskopischen Systemen, beinhalten (z.B. 100 Elektronen wäre auf heutiger Hardware noch problemlos machbar, wohingegen in makroskopischen Objekten die Anzahl in der Größenordnung von  $10^{23}$  liegt). In eindimensionalen Modellrechnungen sind die Anzahl an Gitterpunkten und Rechenzeit die Faktoren, welche die Simulation makroskopischer Systeme unmöglich machen. In 2D und 3D kommt noch die gewaltige Anzahl an Kohn-Sham Orbitalen als weiterer wichtiger Faktor hinzu.

Es besteht zwar auch die Möglichkeit offene Quantensysteme zu simulieren um damit beispielsweise Metalloberflächen von einem unendlich großen Metallhalbraum zu untersuchen [32]. Allerdings ist diese Vorgehensweise im Vergleich zur Simulation endlicher Systeme gerade im Zeitbereich mit erheblich höherem theoretischen und technischen Aufwand verbunden [34, 46].

##### 4.1.3. Vergleich von Verlusten durch Streuung und e/m-Abstrahlung

Dieser Vergleich erfordert die Lösung der Maxwellgleichungen mit einem Medium mit ohmschen Verlusten. Als Material wird Gold verwendet und mit dem klassischen Drude-



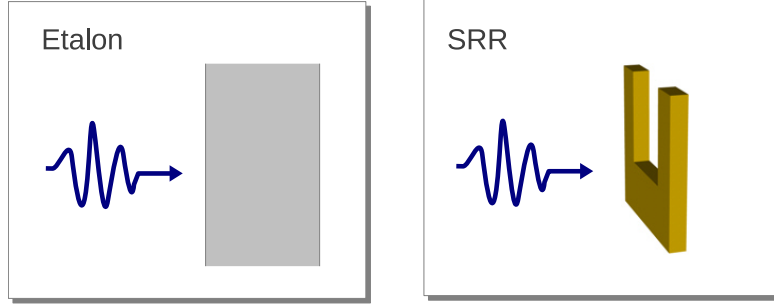


Abbildung 4.1.: Ein Etalon und ein Split-Ring Resonator werden jeweils von einem kurzen optischen Puls angeregt und der Verlauf der kinetischen Energie der Metallelektronen aufgezeichnet.

Modell beschrieben. Da der Verlust durch Abstrahlung stark von der Geometrie der Objekte abhängt, werden hier zwei unterschiedliche Systeme betrachtet (s. Abb. 4.1). Die Maxwellgleichungen werden bei dem Split-Ring Resonator numerisch mittels der FDTD Methode [41] und bei dem Etalon mittels einer eindimensionalen Partikel-Methode [47] gelöst.

Die klassische Drude-Bewegungsgleichung für die elektrische Stromdichte im Lichtfeld lautet (s. Kapitel 1.4):

$$\frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} = -\frac{1}{\tau} \mathbf{j} + \frac{q_e}{m_e} \mathbf{E} \quad (4.1)$$

Die magnetische Kraftkomponente der Lorentzkraft wird hier vernachlässigt. Das elektrische Feld in der Bewegungsgleichung wird für die hier angestellten Betrachtungen weiter aufgeteilt:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{ext}} + \mathbf{E}_{\text{ind}} \quad (4.2)$$

Es wird unterschieden zwischen dem *externen* Feld der Lichtquelle und dem *induzierten* Feld, welches von der Bewegung der Elektronen in der Metallstruktur verursacht wird. Das induzierte Feld wirkt abbremmend auf die Elektronen, die es selbst hervorbringen. Indem man in einer Simulation diesen Feldanteil aus der Bewegungsgleichung streicht, kann also der Einfluss der Strahlungsdämpfung auf die Bewegung der Elektronen untersucht werden.

In der Simulation ist das externe Feld durch einen kurzen Gausspuls gegeben, der die Elektronen in den beiden Strukturen jeweils anregt. Dabei wird der Verlauf der gesamten kinetischen Energie für einige Femtosekunden aufgezeichnet:

$$T(t) \sim \int d^3r |\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (4.3)$$

Bei dem Metallfilm sollte die Auswirkung des induzierten Feldes am größten sein, weil aufgrund der unendlichen Ausdehnung des Systems das elektromagnetische Feld nicht mit dem Abstand zur Quelle abnimmt: Man kann sich diesen Metallfilm aus lauter infinitesimal dünnen Schichten vorstellen auf deren Oberfläche ein homogener Polarisationsstrom

#### 4. Dissipative Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

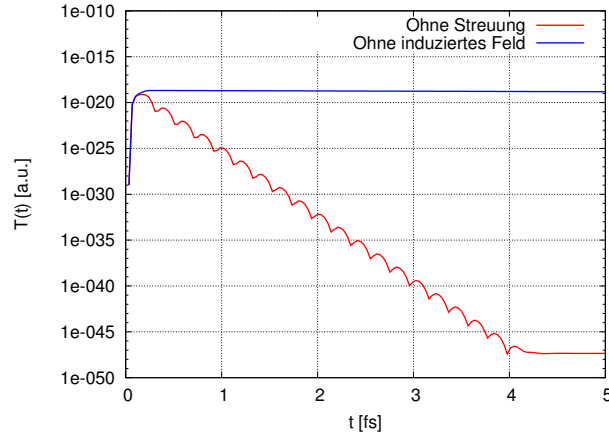


Abbildung 4.2.: Verlauf der kinetischen Energie im Metallfilm für zwei verschiedene Fälle (s. Text).

in Form einer Flächenstromdichte  $\mathbf{K}$  fließt. Die Lösung der Maxwellgleichungen für ein solches System [48] zeigt, dass das induzierte elektrische Feld proportional zur retardierten Flächenstromdichte ist:

$$\mathbf{E}_{\text{ind}} \sim \mathbf{K}(t_r) \quad (4.4)$$

Die Distanzabhängigkeit des elektrischen Feldes tritt also nur in der retardierten Zeit, aber nicht in der Magnitude auf (wie es bei endlich großen Quellen der Fall ist).

Mit dem Metallfilm liegt also nun ein ideales System vor, um den Einfluss von Abstrahlung und Streuprozessen miteinander zu vergleichen. Das System wurde mit einer eindimensionalen Partikel-Methode [47] simuliert. Dabei konnten folgende Fälle leicht untersucht werden:

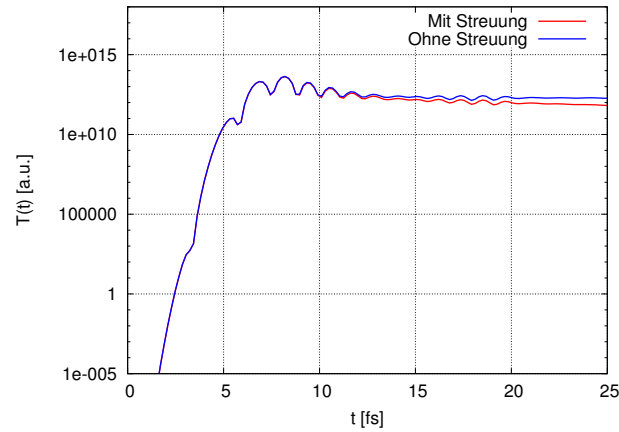
1. Nur Drude-Dämpfung, keine Strahlungsdämpfung:

$$\frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} = -\frac{1}{\tau} \mathbf{j} + \frac{q_e}{m_e} \mathbf{E}_{\text{ext}}$$

2. Keine Drude-Dämpfung, nur Strahlungsdämpfung:

$$\frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} = \frac{q_e}{m_e} [\mathbf{E}_{\text{ext}} + \mathbf{E}_{\text{ind}}]$$

Das Ergebnis ist in Abb. 4.2 dargestellt: Im Zeitintervall  $t = 0 \dots 0.5$  fs steigt die kinetische Energie durch den anregenden Puls auf ein Maximum. Die blaue Kurve nimmt danach mit einer sehr geringen Steigung (entsprechend der Drude-Streuzeit  $\tau$ ) ab, wohingegen die rote Kurve stufenartig auf einen Minimalwert abfällt. Die kleinen buckeligen Stufen in der roten Kurve hängen mit der Modulationsfrequenz des Gausspulses zusammen, mit der die Polarisationsströme oszillieren. Der Endwert bei ca.  $10^{-47}$  ist durch die endliche Fließkommagenauigkeit in der numerischen Rechnung bedingt.



Abbildungung 4.3.: Verlauf der kinetischen Energie im Split-Ring Resonator bei ein- und ausgeschalteter Drudedämpfung.

In dieser logarithmischen Darstellung der kinetischen Energie wird deutlich sichtbar, dass die Drude-Dämpfung nur einen winzigen Bruchteil so groß ist, wie die Strahlungsdämpfung.

Zuletzt wird noch der Verlauf der kinetischen Energie in einem Split-Ring Resonator betrachtet (s. Abb. 4.3). Für die Simulation wurde der FDTD-Solver „maexle“<sup>2</sup> verwendet. Es wurden folgende Fälle untersucht:

1. Bewegungsgleichung mit Streuung und Strahlungsdämpfung (rote Kurve):

$$\frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} = -\frac{1}{\tau} \mathbf{j} + \frac{q_e}{m_e} [\mathbf{E}_{\text{ext}} + \mathbf{E}_{\text{ind}}]$$

2. Bewegungsgleichung ohne Streuung, aber mit Strahlungsdämpfung (blaue Kurve):

$$\frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} = \frac{q_e}{m_e} [\mathbf{E}_{\text{ext}} + \mathbf{E}_{\text{ind}}]$$

Das Maximum der kinetischen Energie liegt jeweils bei ca.  $t = 8$  fs. Die blaue Kurve fällt dann bis  $t = 25$  fs um ca. 2 Größenordnungen ab, was auf die Strahlungsdämpfung zurückzuführen ist. Die rote Kurve zeigt zusätzlich eine sehr schwache negative Steigung, welche durch die Drude-Streuzeit  $\tau$  bedingt ist. Die Oszillationen in beiden Kurven können (anders als bei dem Metallfilm) neben der Modulationsfrequenz des Gaußpulses auch mit der Plasmafrequenz zusammenhängen, da bei dem endlich großen Split-Ring Resonator auch Oberflächenladungen auftreten, die für eine entsprechende Rückstellkraft sorgen.

Das Fazit dieser Betrachtungen lautet also:

1. Die Strahlungsdämpfung ist i. A. wesentlich höher als die Drude-Dämpfung.

<sup>2</sup>Die Software wurde in der Arbeitsgruppe „Computational Nanophotonics“ von Jens Förstner entwickelt.

#### 4. Dissipative Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

2. Die Strahlungsdämpfung macht sich in einer eindimensionalen Schicht von allen möglichen Geometrien am deutlichsten bemerkbar.

In Materialien mit schlechter elektrischer Leitfähigkeit kann es sein, dass die erste Aussage nicht mehr zutrifft.

### 4.2. Übersicht zu existierenden Ansätzen

Einige der ersten, wichtigen Arbeiten auf diesem Gebiet sind von Kostin und Davidson [49, 50]. Sie befassen sich damit, die Ein-Teilchen Schrödingergleichung um einen Term zu erweitern, der dem System Energie entzieht ohne die Normierung der Wellenfunktion zu beeinflussen. Die Arbeit von Davidson geht besonders auf das Problem ein, dass die Dissipation in einer streng quantenmechanischen Beschreibung grundsätzlich Systeme mit einer sehr großen Anzahl an Freiheitsgraden beinhaltet und somit einer numerischen Simulation unzugänglich ist.

Für praktische Anwendungen muss bedacht werden, dass eine theoretisch möglichst gute und entsprechend numerisch aufwendige (ab-initio) Simulation der Dissipation gegenüber einer phänomenologischen Beschreibung *eventuell* keinen Erkenntnisgewinn liefert, da die Ergebnisse für die Anwendung letztlich in beiden Fällen identisch sind. Das ist so zu verstehen, dass es beispielsweise möglich ist, die Drude-Streuung mikroskopisch zu simulieren, aber die makroskopischen Ergebnisse der Simulation identisch mit den Ergebnissen sind, die eine rein makroskopische Beschreibung mittels des Drude-Streuzeitparameters liefert.

Die oben genannten Arbeiten sind limitiert auf Ein-Teilchen Systeme. Insbesondere können nur einzelne Wellenpakete beschrieben werden. Die erste Limitierung ist für die Kohn-Sham Formulierung der Dichtefunktionaltheorie wenig gravierend, da diese das Vielteilchensystem durch nicht-wechselwirkende fiktive Teilchen beschreibt, deren Zeitentwicklung durch eine Schrödinger-artige Ein-Teilchen Gleichung beschrieben wird (s. Kap. 2.2.2). Die zweite Limitierung ist dagegen sehr gravierend, weil die Kohn-Sham Wellenfunktionen in Festkörpern über zahlreiche Knotenpunkte verfügen. Der von Davidson vorgeschlagene Operator

$$\hat{S} \sim \frac{\partial}{\partial t} \ln(\psi^* \psi) \quad (4.5)$$

für die modifizierte, dissipative Schrödingergleichung würde an diesen Knotenpunkten divergieren. Der Term von Kostin<sup>3</sup> hat ebenfalls dieses Problem.

Eine praktische Methode, die sowohl für Ein-Teilchen Systeme als auch für Kohn-Sham Systeme geeignet ist, bei denen die Wellenfunktionen auch eventuell Knotenpunkte besitzen, wurde erst im Jahr 2008 von Neuhauser [42] geliefert (d.h. 36 Jahre bzw. 18 Jahre später als die Arbeiten von Kostin und Davidson). Das verwundert deshalb, weil die zugrundeliegende Idee extrem einfach ist: Sie basiert auf der Tatsache, dass elektromagnetische Felder genutzt werden können um (Quanten-)Systeme gezielt anzuregen und daher auch gezielt abregen können. Letztlich wird das System einfach nur an ein externes

---

<sup>3</sup> $\hat{S} \sim \ln(\psi/\psi^*)$

Feld gekoppelt, welches die Bewegung der Teilchen abbremst. Die Details der Methode werden im Kapitel 4.3 beschrieben.

Die derzeitigen theoretischen Arbeiten auf dem Gebiet der dissipativen Dichtefunktionaltheorie befassen sich unter anderem mit der Fragestellung, ob es überhaupt möglich ist, mit einem Kohn-Sham System offene Quantensysteme zu beschreiben [51–53] und wie das Funktional zur Austausch-Korrelation für offene Systeme zu konstruieren ist [54].

Die Arbeit von Neuhauser liefert dagegen eine praktische Methode um Dissipation in existierende TDDFT-Simulationen zu integrieren und verzichtet gänzlich auf derartige theoretische Fragestellungen.

### 4.3. Methode von Neuhauser

Die Methode besteht darin, den Hamiltonoperator um einen zusätzlichen Term zu erweitern, der eine oder mehrere Observablen an ein Feld koppelt, das dafür sorgt, dass die Energie im System monoton abnimmt.

#### 4.3.1. Herleitung für Ein-Teilchen Systeme

Der Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$  beschreibe ein einzelnes Elektron in einem abgeschlossenen System. Entsprechend ist der Operator zeitunabhängig. Ein zusätzlicher Reibungsterm  $\hat{H}_f$  („friction Hamiltonian“) sorgt dafür, dass das System monoton Energie verliert, bis es wieder im Grundzustand angelangt ist:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_f(t) \quad (4.6)$$

Der Operator  $\hat{H}_f(t)$  beinhaltet ein zeitabhängiges Feld, welches sich ständig anpasst, um das System abzuregen<sup>4</sup>.

Für den Reibungsterm werden nun eine Ein-Teilchen Observable  $\hat{\mathbf{Z}}(\mathbf{q})$  und ein daran koppelndes Feld  $\mathbf{D}(\mathbf{q}, t)$  benötigt:

$$\hat{H}_f(t) = \int \hat{\mathbf{Z}}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{D}(\mathbf{q}, t) d^3 q \quad (4.7)$$

Um diesen Ansatz etwas weniger abstrakt zu präsentieren, wird im Folgenden angenommen, dass es sich konkret um folgenden Operator und folgendes Feld handelt:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{Z}}(\mathbf{q}) &= \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{q}) & : & \text{Stromdichteoperator} \\ \mathbf{D}(\mathbf{q}, t) &= \mathbf{A}(\mathbf{q}, t) & : & \text{Vektorpotential des e/m-Feldes} \end{aligned}$$

Der Stromdichteoperator ist gegeben durch:

$$\hat{\mathbf{J}}(\mathbf{q}) = \frac{\hat{\mathbf{p}}\delta(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{q}) + \delta(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{q})\hat{\mathbf{p}}}{2m} \quad (4.8)$$

---

<sup>4</sup>Damit sich das System in einen angeregten Zustand befinden kann, muss entweder ein solcher Zustand als Anfangswellenfunktion  $\Psi(t = 0)$  vorgegeben werden, oder es muss noch ein weiterer Operator in Form eines zeitabhängigen Störpotentials  $\hat{V}_P(t)$  hinzugefügt werden.

#### 4. Dissipative Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Für die Zeitableitung vom Energie-Erwartungswert gilt:

$$\frac{d\langle\hat{H}_0\rangle}{dt} = \frac{d\langle\hat{H}\rangle}{dt} - \frac{d\langle\hat{H}_f\rangle}{dt} \quad (4.9)$$

An dieser Stelle wird das Hellman-Feynman Theorem benötigt:

$$\frac{dE}{d\lambda} = \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle \quad (4.10)$$

Mit diesem Theorem folgt:

$$\frac{d\langle\hat{H}\rangle}{dt} = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial \hat{H}_f(t)}{\partial t} \right\rangle \quad (4.11)$$

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial \hat{H}_f(t)}{\partial t} \right\rangle &= \left\langle \int \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{q}) \cdot \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{q}, t)}{\partial t} d^3 q \right\rangle \\ &= \int \langle \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{q}) \rangle \cdot \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{q}, t)}{\partial t} d^3 q \\ &= \int \mathbf{j}(\mathbf{q}, t) \cdot \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{q}, t)}{\partial t} d^3 q \end{aligned}$$

In der letzten Zeile wurde das Feld  $\mathbf{j}(\mathbf{q}, t)$  als Erwartungswert des Operators  $\hat{\mathbf{J}}(\mathbf{q})$  definiert. Es folgt:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle\hat{H}_0\rangle}{dt} &= \frac{d\langle\hat{H}\rangle}{dt} - \frac{d\langle\hat{H}_f\rangle}{dt} \\ &= \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} \right\rangle - \frac{d\langle\hat{H}_f\rangle}{dt} \\ &= \left\langle \frac{\partial \hat{H}_f}{\partial t} \right\rangle - \frac{d\langle\hat{H}_f\rangle}{dt} \\ &= \int \mathbf{j}(\mathbf{q}, t) \cdot \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{q}, t)}{\partial t} d^3 q - \frac{d}{dt} \int \mathbf{j}(\mathbf{q}, t) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{q}, t) d^3 q \\ &= - \int \frac{\partial \mathbf{j}(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{q}, t) d^3 q \end{aligned} \quad (4.12)$$

Damit nun die Energie vom System abnimmt, muss das Feld  $\mathbf{A}$  einfach proportional zur Stromdichte sein:

$$\mathbf{A}(\mathbf{q}, t) = a \frac{\partial \mathbf{j}(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \quad \text{mit } a \geq 0$$

Bei dem Parameter  $a$  kann es sich auch um ein zeit- und ortsabhängiges Feld  $a(\mathbf{q}, t) \geq 0$  oder einfach nur um eine Konstante  $a_0 \geq 0$  handeln. Damit lässt sich beeinflussen, wie schnell die Energie im System abnimmt.

Aus der Herleitung wird ersichtlich, dass es keinen zwingenden Grund gibt, sich auf Operatoren  $\hat{\mathbf{Z}}$  mit kontinuierlichem Index  $\mathbf{q}$  (wie in Gl. 4.7) zu beschränken. Es können genauso gut globale Operatoren (z.B. der Operator des Dipolmoments  $\hat{\mu}$ ) oder ein Operator  $\hat{\mathbf{Z}}_j$  mit diskretem Index  $j$  verwendet werden. Der Operator  $\hat{H}_f(t)$  kann somit folgende Formen annehmen:

$$\hat{H}_f(t) = \int \hat{\mathbf{Z}}(\mathbf{q}) \cdot a(\mathbf{q}, t) \frac{\partial \mathbf{z}(\mathbf{q}, t)}{\partial t} d^3q, \quad a(\mathbf{q}, t) \geq 0 \quad (4.13a)$$

$$\hat{H}_f(t) = \sum_j \hat{\mathbf{Z}}_j \cdot a_j(t) \frac{d\mathbf{z}_j}{dt}, \quad a_j(t) \geq 0 \quad (4.13b)$$

$$\hat{H}_f(t) = \hat{\mathbf{Z}} \cdot a(t) \frac{d\mathbf{z}}{dt}, \quad a(t) \geq 0 \quad (4.13c)$$

Der Energieerwartungswert erfüllt dann die Ungleichung

$$\frac{d\langle \hat{H}_0 \rangle}{dt} \leq 0 \quad (4.14)$$

Über die Gleichung 4.12 kann auch genau berechnet werden, wie groß die Energieabnahme ist. Das lässt sich ausnutzen, um das Dämpfungsfeld  $a(\mathbf{q}, t)$  so zu skalieren, dass sich ein bestimmter Energieverlust einstellt.

#### 4.3.2. Dimensionsanalyse

In diesem Abschnitt wird versucht per Dimensionsanalyse das Dämpfungsfeld  $a$  für den speziellen Fall  $\hat{\mathbf{Z}} = \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{q})$  und  $\mathbf{D} = \mathbf{A}(\mathbf{q}, t)$  mit einer physikalisch vertrauten Größe zu assoziieren. Der Fall ist deshalb von besonderem Interesse, weil er der Drude-Theorie ähnelt, bei der die Dämpfung proportional zur Stromdichte  $\mathbf{j}(\mathbf{q}, t)$  ist.

Da die Dimensionen aller Größen bis auf die von  $a$  bekannt sind, lässt sich die Dimension von  $a$  ganz einfach in SI-Basisgrößen ableiten:

$$\begin{aligned} \dim \left( \int a(\mathbf{q}) \frac{\partial \mathbf{j}(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \cdot \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{q}) d^3q \right) &= \dim(\hat{H}) \\ \dim(a) \cdot \text{L}^{-4} \text{T}^{-3} \text{L}^3 &= \text{MLT}^{-2} \text{L} \\ \Leftrightarrow \dim(a) &= \text{MTL}^3 \end{aligned}$$

Intuitiv motiviert erfolgt ein Vergleich mit dem spezifischen Widerstand  $\rho$  aus der Elektrizitätslehre:

$$\dim(\rho) = \text{MT}^{-3} \text{L}^3 \text{I}^{-2}$$

Bei  $\mathbf{j}$  handelt es sich um eine Wahrscheinlichkeitsstromdichte und keine elektrische Stromdichte. Daher tritt in  $a$  auch nicht die Dimension der Ladung auf. Entsprechend wird nun die Dimension der Stromstärke „Ladung pro Zeit“ durch „Teilchenanzahl pro Zeit“ ersetzt (dadurch wird  $\text{I}^{-2}$  zu  $\text{T}^2$ ). Die zu  $\rho$  analoge Größe wird nun symbolisch mit  $\tilde{\rho}$  bezeichnet:

$$\dim(\tilde{\rho}) = \text{MT}^{-3} \text{L}^3 \text{T}^2 = \text{MTL}^3$$

Damit wurde gezeigt, dass man  $a$  als einen **spezifischen Widerstand**  $\tilde{\rho}$  für den Wahrscheinlichkeitsstrom interpretieren kann:

$\dim(a) = \dim(\tilde{\rho})$

### 4.3.3. Anwendung auf Kohn-Sham Systeme

Im Kapitel 4.3.1 wurde ein quantenmechanisches Ein-Teilchen System betrachtet. Die Methode lässt sich aber auch auf Vielteilchensysteme wie Atome, Moleküle und Festkörper anwenden, wenn diese durch die Kohn-Sham Formulierung der Dichtefunktionaltheorie beschrieben werden. In diesem Fall wird der Zustand des Systems durch eine Slaterdeterminante, die sich aus den Kohn-Sham Orbitalen  $\varphi_j$  zusammensetzt, beschrieben:

$$\Psi_{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N, t) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma \in S_N} \left( \text{sgn}(\sigma) \prod_{j=1}^N \varphi_j(\mathbf{r}_{\sigma_j}, s_{\sigma_j}, t) \right) \quad (4.15)$$

Die Zeitentwicklung des Systems wird durch den Kohn-Sham Hamiltonoperator  $\hat{H}_{\text{KS}}(t)$  beschrieben, bei dem es sich um einen Ein-Teilchen Operator handelt. Es müssen  $N$  Gleichungen vom Typ einer zeitabhängigen Ein-Teilchen Schrödingergleichung gelöst werden:

$$\left\{ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j(\mathbf{r}, s, t) = \hat{H}_{\text{KS}}(t) \varphi_j(\mathbf{r}, s, t) \right\}_{j=1}^N \quad (4.16)$$

Um die Dissipation in das Kohn-Sham System zu integrieren kann analog zu dem Ein-Teilchen System aus Kapitel 4.3.1 der Hamiltonoperator erweitert werden:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_{\text{KS}}(t) + \hat{H}_{\text{f}}(t) \quad (4.17)$$

Im folgenden Kapitel 4.3.4 wird gezeigt, dass dann eine analoge Bedingung zu Gl. 4.14 für das Energiefunktional der Dichte gilt.

Bei dem Operator  $\hat{H}_{\text{f}}(t)$  ist zu beachten, dass dieser aus  $N$  identischen Ein-Teilchenoperatoren (genau wie  $\hat{H}_{\text{KS}}(t)$ ) besteht, die jeweils auf das  $j$ -te Teilchen wirken:

$$\hat{H}_{\text{f}}(t) = \sum_{j=1}^N \hat{H}_{\text{f}}^{(j)}(t) \quad (4.18)$$

Es ist genau dieser Umstand, der es so einfach macht, die Neuhauser-Methode auf Kohn-Sham Systeme anzuwenden.

### 4.3.4. Energieerhaltung in zeitabhängigen Kohn-Sham Systemen

Der Kohn-Sham Hamiltonoperator ist folgendermaßen aufgebaut:

$$\hat{H}_{\text{KS}}(t) = \hat{T} + \hat{V}_{\text{H}}[n] + \hat{V}_{\text{xc}}[n] + \hat{V}_{\text{ext}}(t) \quad (4.19)$$

Es wird angenommen, dass das xc-Potential zeitlich lokal von der Dichte abhängt (Bsp.: ALDA). Das externe Potential ist im (starren) Jellium-Modell grundsätzlich zeitunabhängig. Hier wird eine mögliche Zeitabhängigkeit zugelassen, da ein externes Störpotential  $V_{\text{p}}(t)$  auf identische Weise einfließen würde und somit nicht durch noch einen weiteren Term berücksichtigt werden muss. Es soll nun untersucht werden, wie sich das Funktional der Gesamtenergie

$$E_{\text{ges}}[n(\mathbf{r}, t)] = T_{\text{S}}[n(\mathbf{r}, t)] + E_{\text{H}}[n(\mathbf{r}, t)] + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r}, t)] + E_{\text{ext}}[n(\mathbf{r}, t)] \quad (4.20)$$



zeitlich verhält, wenn die Dichte des Systems zeitabhängig ist: Dieser Fall liegt dann vor, wenn das System zuvor angeregt wurde oder eine Teilchendichte vorliegt, die nicht der Grundzustandsdichte entspricht<sup>5</sup>.

Intuitiv erwartet man, dass die Energie konstant bleibt, solange keine Störung auf das System einwirkt. Das soll nun nachgerechnet werden. Danach wird dann in Kapitel 4.3.5 untersucht, wie sich das Energiefunktional verhält, wenn der Reibungsterm zu dem Hamiltonoperator hinzugefügt wird.

Die Herleitung in diesem Abschnitt kann auch in extrem kompakter Form in der Arbeit von Neuhauser ([42], Anhang A) gefunden werden. Hier wird eine etwas detailliertere Herleitung [55] gegeben. Für die Zeitentwicklung ist die zeitabhängige Kohn-Sham Gleichung im Folgenden von zentraler Bedeutung:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j(\mathbf{r}, t) = \hat{H}_{\text{KS}}(t) \varphi_j(\mathbf{r}, t) \quad (\text{Atomare Einheiten}) \quad (4.21)$$

Um die Rechnung möglichst übersichtlich zu gestalten, werden hier nur Atomare Einheiten verwendet. Die Terme in Gl. 4.20 werden nun nacheinander zerlegt und deren Zeitableitung gebildet:

$$\begin{aligned} E_{\text{ges}}[n(\mathbf{r}, t)] &= \sum_j \int \varphi_j^*(\mathbf{r}, t) \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \varphi_j(\mathbf{r}, t) d^3r + E_{\text{H}}[n(\mathbf{r}, t)] + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r}, t)] \\ &+ \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) n(\mathbf{r}, t) d^3r \end{aligned} \quad (4.22)$$

Zeitableitung der kinetischen Energie:

$$\begin{aligned} &i \frac{d}{dt} \sum_j \int \varphi_j^*(\mathbf{r}, t) \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \varphi_j(\mathbf{r}, t) d^3r \\ &= \sum_j \int \left( i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j^*(\mathbf{r}, t) \right) \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \varphi_j(\mathbf{r}, t) d^3r + \sum_j \int \varphi_j^*(\mathbf{r}, t) \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \left( i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j(\mathbf{r}, t) \right) d^3r \\ &= \sum_j \int \varphi_j^*(\mathbf{r}, t) \left[ -\frac{\nabla^2}{2}, \hat{H}_{\text{KS}}(t) \right] \varphi_j(\mathbf{r}, t) d^3r \end{aligned}$$

Zeitableitung der Energie vom externen Potential:

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) n(\mathbf{r}, t) d^3r &= i \int \left( \frac{\partial}{\partial t} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \right) n(\mathbf{r}, t) d^3r \\ &+ \sum_j \int \left( i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j^*(\mathbf{r}, t) \right) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \varphi_j(\mathbf{r}, t) d^3r \\ &+ \sum_j \int \varphi_j^*(\mathbf{r}, t) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \left( i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j(\mathbf{r}, t) \right) d^3r \end{aligned}$$

<sup>5</sup>Statt das System durch ein Störpotential anzuregen, lässt sich beispielsweise die Startdichte der Elektronen gegenüber der Ruhelage verschieben. Ein solcher Anfangszustand wird in [42] für die Jellium-Kugel (s. Kap. 3.4.2) verwendet.

#### 4. Dissipative Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

$$= i \int \left( \frac{\partial}{\partial t} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \right) n(\mathbf{r}, t) d^3r + \sum_j \int \varphi_j^*(\mathbf{r}, t) \left[ V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t), \hat{H}_{\text{KS}}(t) \right] \varphi_j(\mathbf{r}, t) d^3r$$

Zeitableitung der Hartree-Energie:

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} E_{\text{H}}[n(\mathbf{r}, t)] &= \int \frac{\delta E_{\text{H}}[n(\mathbf{r}, t)]}{\delta n(\mathbf{r}', t)} \left( i \frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}, t) \right) d^3r \\ &= \sum_j \int \varphi_j^*(\mathbf{r}, t) \left[ V_{\text{H}}(\mathbf{r}, t), \hat{H}_{\text{KS}}(t) \right] \varphi_j(\mathbf{r}, t) d^3r \end{aligned}$$

Die Zeitableitung der xc-Energie kann im Fall von xc-Funktionalen, bei denen  $E_{\text{xc}}(t)$  nur von der Dichte zum Zeitpunkt  $t$  abhängt, ganz analog gebildet werden:

$$i \frac{d}{dt} E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r}, t)] = \sum_j \int \varphi_j^*(\mathbf{r}, t) \left[ V_{\text{xc}}(\mathbf{r}, t), \hat{H}_{\text{KS}}(t) \right] \varphi_j(\mathbf{r}, t) d^3r$$

Für die Zeitableitung der Gesamtenergie folgt:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{d}{dt} E_{\text{ges}}(t) &= -i \sum_j \int \varphi_j^*(\mathbf{r}, t) \left[ \hat{H}_{\text{KS}}(t), \hat{H}_{\text{KS}}(t) \right] \varphi_j(\mathbf{r}, t) d^3r \\ &+ \int \left( \frac{\partial}{\partial t} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \right) n(\mathbf{r}, t) d^3r \\ &= \int \left( \frac{\partial}{\partial t} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \right) n(\mathbf{r}, t) d^3r \end{aligned}$$

Wenn kein Störpotential vorhanden ist ( $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ ) bleibt die Gesamtenergie erhalten:

$$\boxed{\frac{d}{dt} E_{\text{ges}}(t) = \int \left( \frac{\partial}{\partial t} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right) n(\mathbf{r}, t) d^3r = 0} \quad (4.23)$$

##### 4.3.5. Energieverlustgleichung

Nun soll die Zeitabhängigkeit von  $E_{\text{ges}}$  bei Berücksichtigung des Reibungsterms  $\hat{H}_{\text{f}}(t)$  untersucht werden. In der Kohn-Sham Gleichung 4.21 ist daher folgende Ergänzung notwendig:

$$i \frac{\partial \phi_n}{\partial t} = \hat{H}_{\text{KS}}(t) \phi_n \quad \rightarrow \quad i \frac{\partial \phi_n}{\partial t} = \hat{H}(t) \phi_n = \hat{H}_{\text{KS}}(t) \phi_n + \hat{H}_{\text{f}}(t) \phi_n$$

Für den Fall  $\frac{\partial}{\partial t} V_{\text{ext}} = 0$  gilt dann (analog zur Rechnung im letzten Kapitel):

$$\begin{aligned}
i \frac{d}{dt} E_{\text{ges}}[n(\mathbf{r}, t)] &= \sum_j \int \varphi_j^*(\mathbf{r}, t) \left[ -\frac{\nabla^2}{2}, \hat{H}(t) \right] \varphi_j(\mathbf{r}, t) d^3r \\
&+ \sum_j \int \varphi_j^*(\mathbf{r}, t) \left[ V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t), \hat{H}(t) \right] \varphi_j(\mathbf{r}, t) d^3r \\
&+ \sum_j \int \varphi_j^*(\mathbf{r}, t) \left[ V_{\text{H}}(\mathbf{r}, t), \hat{H}(t) \right] \varphi_j(\mathbf{r}, t) d^3r \\
&+ \sum_j \int \varphi_j^*(\mathbf{r}, t) \left[ V_{\text{xc}}(\mathbf{r}, t), \hat{H}(t) \right] \varphi_j(\mathbf{r}, t) d^3r \quad (4.24)
\end{aligned}$$

Die Kommutatoren können zusammengefasst werden:

$$i \frac{d}{dt} E_{\text{ges}}[n(\mathbf{r}, t)] = \sum_j \int \varphi_j^*(\mathbf{r}, t) \left[ \hat{H}_{\text{KS}}(t), \hat{H}(t) \right] \varphi_j(\mathbf{r}, t) d^3r$$

Dieser Kommutator kann umgeschrieben werden:

$$[\hat{H}_{\text{KS}}, \hat{H}] = [\hat{H}_{\text{KS}}, \hat{H}_{\text{f}}] = [\hat{H} - \hat{H}_{\text{f}}, \hat{H}_{\text{f}}] = [\hat{H}, \hat{H}_{\text{f}}]$$

Die Gleichung 4.24 kann damit umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} E_{\text{ges}}[n(\mathbf{r}, t)] &= i \sum_j \langle \varphi_j | [\hat{H}_{\text{f}}, \hat{H}] | \varphi_j \rangle \\
&= i \sum_j \langle \varphi_j | \hat{H}_{\text{f}} \hat{H} \varphi_j \rangle - i \sum_j \langle \hat{H} \varphi_j | \hat{H}_{\text{f}} | \varphi_j \rangle \\
&= i \sum_j \langle \varphi_j | \hat{H}_{\text{f}} i | \dot{\varphi}_j \rangle - i \sum_j (-i) \langle \dot{\varphi}_j | \hat{H}_{\text{f}} | \varphi_j \rangle \\
&= - \sum_j \langle \varphi_j | \hat{H}_{\text{f}} | \dot{\varphi}_j \rangle - \sum_j \langle \dot{\varphi}_j | \hat{H}_{\text{f}} | \varphi_j \rangle \\
&= - \frac{d}{dt} \left\langle \Psi_{\text{KS}} \left| \hat{H}_{\text{f}} \right| \Psi_{\text{KS}} \right\rangle + \left\langle \Psi_{\text{KS}} \left| \frac{\partial \hat{H}_{\text{f}}}{\partial t} \right| \Psi_{\text{KS}} \right\rangle \quad (4.25)
\end{aligned}$$

Das ist genau das selbe Ergebnis wie für ein Ein-Teilchen System (Gl. 4.12):

$$\boxed{\frac{d}{dt} E_{\text{KS}}[n(\mathbf{r}, t)] = - \int \frac{\partial \mathbf{j}(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{q}, t) d^3q} \quad (4.26)$$

Der Erwartungswert  $\mathbf{j}(\mathbf{q}, t)$  wird bezüglich der Slaterdeterminante  $\Psi_{\text{KS}}$  vom Ein-Teilchen-operator  $\hat{\mathbf{J}}(\mathbf{q})$  gebildet. Dadurch ist gewährleistet, dass der Zeitentwicklungsoperator unitär ist und die Norm der Kohn-Sham Wellenfunktion erhalten bleibt. Wenn man stattdessen die Stromdichte von jedem Orbital individuell benutzt, fallen während der Propagation alle Kohn-Sham Orbitale in den untersten Eigenzustand des effektiven Potentials. Die Norm der Slaterdeterminante  $\|\Psi_{\text{KS}}\|$  würde dann verschwinden.

Die Energieverlustgleichung 4.26 für das Kohn-Sham System konnte numerisch mehrfach bestätigt werden (s. Kap. 4.4) und ist zur Verifikation von Herleitung und Implementation der Gleichungen von großer Bedeutung.

#### 4.3.6. Alternative Formulierungen

Die allgemeine Form der Reibungsterme 4.13a-4.13c deutet bereits an, dass es eine Fülle an Möglichkeiten für einen Reibungsterm  $\hat{H}_f(t)$  gibt. Nachfolgend werden einige Möglichkeiten, die in der Arbeit von Neuhauser nur angedacht wurden, detailliert hergeleitet und analysiert.

Die Herleitungen verlaufen alle nach dem gleichen Schema:

- Ein Term für den Erwartungswert  $\partial\langle z \rangle / \partial t$  wird hergeleitet.
- Die Wirkung des Operators  $\hat{H}_f(t)$  auf eine Wellenfunktion wird hergeleitet.

Beides wird für die Implementation in einer numerischen Simulation benötigt.

#### Teilchendichte

Der wohl einfachste Reibungsterm der Form, wie in Gl. 4.13a, ist durch Verwendung des Teilchendichteoperators gegeben:

$$\hat{Z}(q) = \hat{n}(q)$$

Betrachte Erwartungswert der Teilchendichte:

$$z(q, t) = \langle \psi(t) | \hat{Z}(q) | \psi(t) \rangle = \int \psi^*(x, t) \delta(\hat{x} - q) \psi(x, t) dx = |\psi(q, t)|^2$$

$$\frac{\partial z(q, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} [\psi^* \psi] = \dot{\psi}^* \psi + \psi^* \dot{\psi} \quad (4.27)$$

Wirkung des Reibungsterms auf eine Wellenfunktion im Ortsraum:

$$\langle x | \int a(q) \frac{\partial \langle \psi(t) | \hat{Z}(q) | \psi(t) \rangle}{\partial t} \hat{Z}(q) dq | \psi(t) \rangle = \int a(q) [\dot{\psi}^* \psi + \psi^* \dot{\psi}] \langle x | \hat{Z}(q) | \psi(t) \rangle dq$$

$$\langle x | \hat{Z}(q) | \psi(t) \rangle = \int dx' \delta(x - x') \delta(q - x') \psi(x', t) = \delta(q - x) \psi(x, t) = \delta(q - x) \psi(q)$$

$$\begin{aligned} \langle x | \int a(q) \frac{\partial \langle \psi(t) | \hat{Z}(q) | \psi(t) \rangle}{\partial t} \hat{Z}(q) dq | \psi(t) \rangle &= \int a(q) [\dot{\psi}^* \psi + \psi^* \dot{\psi}] \delta(q - x) \psi(x, t) dq \\ &= a(x) [\dot{\psi}^* \psi + \psi^* \dot{\psi}] \Big|_{(x,t)} \psi(x, t) \\ &= a(x) [\dot{\psi}^* \psi^2 + |\psi|^2 \dot{\psi}] \Big|_{(x,t)} \end{aligned} \quad (4.28)$$

Die Gleichungen 4.27 und 4.28 gelten ebenfalls in zwei und drei Dimensionen.

**Impulsraumstromdichte (kontinuierlich)**

Für nicht-periodische Systeme ist die Impulsbasis kontinuierlich. Es wird nun versucht, einen Reibungsterm für die Stromdichte im Impulsraum zu formulieren. Es wird folgender Ein-Teilchen Operator gewählt:

$$\hat{Z}(p) = \hat{J}(p)$$

Der Reibungsterm ist wieder von der Form 4.13a wobei allerdings der Operatorindex von  $\hat{Z}$  bzw.  $\hat{J}$  durch die Impulsraumkoordinate  $p$  statt der Ortsraumkoordinate  $q$  gegeben ist:

$$\hat{H}_f(t) = \int a(p) \frac{\partial J(p, t)}{\partial t} \hat{J}(p) dp \quad (4.29)$$

Die Herleitung beschränkt sich auf eine Raumdimension. Als erstes muss die Wirkungsweise dieses Operators auf eine Wellenfunktion im Impulsraum ermittelt werden. Die Rechnung ist relativ umfangreich und ist im Anhang (Kap. A.4.2) zu finden. Das Ergebnis lautet:

$$\begin{aligned} \langle p | \hat{H}_f(t) | \psi \rangle &= \frac{1}{i\sqrt{2\pi\hbar^3}} \mathcal{F}\{V(x, t)\psi(x)\} (p/\hbar) \int_{-\infty}^{\infty} ds a(s) \frac{\partial J}{\partial t} \left[ \Theta(p-s) - \frac{1}{2} \right] \\ &- \frac{1}{2i\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dr \tilde{\psi}(r) \tilde{V}(p-r, t) \int_{-\infty}^{\infty} ds a(s) \frac{\partial J}{\partial t} \text{sgn}(r-s) \end{aligned} \quad (4.30)$$

Die Zeitableitung  $\partial J(p, t)/\partial t$  wird analytisch nicht weiter ausgeführt, weil sich diese nach vorläufigen Betrachtungen in einer Simulation durch Finite Differenzen leichter und effizienter berechnen lässt.

**Impulsraumstromdichte (diskret)**

Bei periodischen Systemen ist der Impulsraum diskret und die Impulsraumkoordinate hat einen diskreten Index  $j$ :

$$p_j = j \frac{2\pi\hbar}{L}, \quad j \in \mathbb{Z}$$

Es wird folgender Ein-Teilchen Operator gewählt:

$$\hat{Z}_j = \hat{J}(p_j)$$

Der Reibungsterm im diskreten Impulsraum ist von der Form 4.13b. Die Herleitung beschränkt sich auf eine Raumdimension und ist im Anhang (Kap. A.4.4) zu finden. Die Wellenfunktion  $|\phi\rangle = \hat{H}_f(t)|\psi\rangle$  wird im Impulsraum durch einen Vektor  $\tilde{\mathbf{c}}$  mit Komponenten  $\tilde{c}_j$  dargestellt. Dessen Komponenten können über folgenden Term berechnet werden:

$$\tilde{c}_l = \frac{1}{i\hbar} \sum_{n=-\infty}^{\infty} a(p_n) \frac{\partial J(p_n, t)}{\partial t} \left\{ \Theta(l-n) \mathcal{F}[V(x)\psi(x)](l) - \sum_{q=n}^{\infty} v_{l-q} c_q \right\} \quad (4.31)$$

Wie im kontinuierlichen Fall wird für den Term  $\partial J(p_n, t)/\partial t$  vorgeschlagen, diesen über Finite Differenzen numerisch zu berechnen.

### Dipolmoment

Als Operator für die Dämpfung wird hier der Operator des Dipolmoments verwendet:

$$\hat{\mathbf{Z}} := \hat{\mathbf{P}}$$

Es handelt sich um einen globalen Operator und der Reibungsterm ist entsprechend von der Form 4.13c. Der Operator  $\hat{\mathbf{P}}$  wird über den Teilchendichteoperator  $\hat{n}(\mathbf{q})$  ausgedrückt:

$$\hat{\mathbf{P}} = \int d^3r q_e [\hat{n}(\mathbf{r}) - n^+(\mathbf{r})] \mathbf{r} = \int d^3r q_e \hat{n}(\mathbf{r}) \mathbf{r} + \mathbf{p}^+$$

Wirkung auf Ket  $|\chi\rangle$  im Ortsraum:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{P}} | \chi \rangle &= \langle \mathbf{r} | \int d^3r' q_e \hat{n}(\mathbf{r}') \mathbf{r}' | \chi \rangle + \mathbf{p}^+ \chi(\mathbf{r}) \\ &= \int d^3r' q_e \mathbf{r}' \langle \mathbf{r} | \hat{n}(\mathbf{r}') | \chi \rangle + \mathbf{p}^+ \chi(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \hat{n}(\mathbf{r}') | \chi \rangle &= \int d^3q \delta(\mathbf{q} - \mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}') \chi(\mathbf{q}) \\ &= \int d^3q \delta(\mathbf{q} - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \chi(\mathbf{q}) \\ &= \int d^3q \delta(\mathbf{q} - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{r}') \chi(\mathbf{q}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \int d^3r' q_e \mathbf{r}' \langle \mathbf{r} | \hat{n}(\mathbf{r}') | \chi \rangle &= \int d^3r' q_e \mathbf{r}' \int d^3q \delta(\mathbf{q} - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{r}') \chi(\mathbf{q}) \\ &= q_e \int d^3q \delta(\mathbf{q} - \mathbf{r}) \chi(\mathbf{q}) \int d^3r' \mathbf{r}' \delta(\mathbf{q} - \mathbf{r}') \\ &= q_e \int d^3q \delta(\mathbf{q} - \mathbf{r}) \chi(\mathbf{q}) \mathbf{q} \\ &= q_e \chi(\mathbf{r}) \mathbf{r} \end{aligned}$$

Matrizelement  $\langle \psi | \hat{\mathbf{P}} | \chi \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{\mathbf{P}} | \chi \rangle &= \int d^3r \langle \psi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{P}} | \chi \rangle + \mathbf{p}^+ \langle \psi | \chi \rangle \\ &= q_e \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \chi(\mathbf{r}) + \mathbf{p}^+ \langle \psi | \chi \rangle \end{aligned}$$

Für die Implementation werden folgende Gleichungen letztlich benötigt:

$$\langle \mathbf{r} | \hat{H}_f | \psi \rangle = a_0 \frac{d\langle \mathbf{P} \rangle_\psi}{dt} \cdot [q_e \mathbf{r} + \mathbf{p}^+] \psi(\mathbf{r}, t) \quad (4.32)$$

$$\frac{d}{dt} \langle \psi | \hat{\mathbf{P}} | \psi \rangle = q_e \int d^3r \mathbf{r} (\dot{\psi}^* \psi + \psi^* \dot{\psi}) \quad (4.33)$$

$$\frac{d}{dt} \langle H_0 \rangle = -a_0 \left| \frac{d\langle \mathbf{P} \rangle_\psi}{dt} \right|^2 \quad (4.34)$$

Die Gl. 4.34 kann genutzt werden, um die Energieverlustgleichung zu verifizieren.

### Kinetische Energie

Ansatz:

$$\hat{\mathbf{Z}} := \hat{T}$$

Es handelt sich dabei um einen globalen Operator. Wirkung auf Ket  $|\chi\rangle$  im Ortsraum:

$$\langle \mathbf{r} | \hat{T} | \chi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \chi(\mathbf{r})$$

Die Gleichung für die Wirkung von  $\hat{H}_f(t)$  auf einen Ket  $|\psi\rangle$  und die Gleichung für den Energieverlust lauten:

$$\langle \mathbf{r} | \hat{H}_f | \psi \rangle = -a_0 \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d\langle T \rangle_\psi}{dt} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) \quad (4.35)$$

$$\frac{d}{dt} \langle H_0 \rangle = -a_0 \left| \frac{d\langle T \rangle_\psi}{dt} \right|^2 \quad (4.36)$$

Im Fall eines Kohn-Sham Systems muss in den Term  $\frac{d\langle T \rangle_\psi}{dt}$  die Slaterdeterminante  $\Psi_{\text{KS}}$  eingesetzt werden. Der resultierende Term ist aus Kapitel 4.3.4 bereits bekannt:

$$\frac{d}{dt} T_S[n(\mathbf{r}, t)] = -i\hbar^2 \sum_j \int \varphi_j^*(\mathbf{r}, t) \left[ -\frac{\nabla^2}{2m_e}, \hat{V}_{\text{KS}}(t) \right] \varphi_j(\mathbf{r}, t) d^3r$$

Bei einem Ein-Teilchen System ist der Term  $\frac{d\langle T \rangle_\psi}{dt}$  durch einen der Summanden auf der rechten Seite gegeben.

## 4.4. Analyse der Methoden

Diese Arbeit beschränkt sich darauf, die Reibungsterme als „Mittel zum Zweck“ für eine effiziente phänomenologische Dämpfung zu betrachten. Bei der Analyse der Methoden fällt dadurch die Frage weg, welcher der Reibungsterme physikalisch für bestimmte Systeme motiviert werden kann. In diesem Zusammenhang soll aber erwähnt werden, dass die lokalen Operatoren (wie z.B.  $\hat{n}(\mathbf{q}), \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{q})$ ) für Jelliumsysteme vermutlich [42] besser geeignet sind, als globale Operatoren (wie z.B.  $\hat{\mathbf{P}}$  oder  $\hat{T}$ ). Die globalen Operatoren sollen besser für kleine, voll kohärente Systeme geeignet sein als für ausgedehnte metallische Strukturen.

In der Originalarbeit von Neuhauser wurde bereits der Fall  $\hat{\mathbf{Z}} = \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{q})$  untersucht. In Anlehnung an die Drude Dämpfung, bei der die Reibungskraft proportional zur Stromdichte ist, wurde untersucht in wie fern sich eine Drude Streuzeit  $\tau$  zu einem konstanten Dämpfungsfeld  $a(\mathbf{q}) = a_0$  ermitteln lässt. Ein direkter Zusammenhang zwischen diesen Größen ist äußerst wünschenswert, um in Simulationen von Metallen deren phänomenologisch bekannte Streuzeit der Metallelektronen einsetzen zu können.

#### 4.4.1. Berechnung der Drude Streuzeit

Um die Drude Streuzeit zu bestimmen wurde angenommen, dass die Stromdichte im System exponentiell abfällt, wenn das System von einem angeregten Zustand in den Grundzustand relaxiert:

$$\frac{dj}{dt} \propto -\frac{j(t)}{\tau} \Rightarrow j(t) = j_0 e^{-t/\tau} + \text{const.}$$

Die Energie zerfällt ebenfalls exponentiell:

$$E(t) = E_0 e^{-\Gamma t}$$

Nimmt man an, dass es sich dabei um rein kinetische Energie ( $\propto |j|^2$ ) handelt, gilt:

$$E \propto |j|^2 \propto e^{-2t/\tau}$$

Damit folgt für die Drude Streuzeit:

$$\boxed{\tau = \frac{2}{\Gamma}} \quad (4.37)$$

Aus dem Energieverlauf kann zu gegebenem Parameter  $a_0$  über diese Zusammenhänge eine klassische Drude Streuzeit ermittelt werden. Es hat sich herausgestellt, dass diese effektive Streuzeit sich auf kurzen und langen Zeitskalen um eine ganze Größenordnung unterscheiden kann (in Abb. 4.10 ist dieses Phänomen erkennbar). Ausserdem werden hohe Frequenzen (beispielsweise im Dipolmoment  $\mathbf{P}(\omega)$ ) effizienter gedämpft, als niedrige Frequenzen. Die Ergebnisse für die Parameterisierung von  $a_0$  in Abhängigkeit von  $\tau$  sind ausserdem aus der Neuhauser-Arbeit nicht auf andere Systeme übertragbar und müssen für jedes System neu ermittelt werden.

Im Kapitel 4.4.3 wird deshalb eine einfache Erweiterung zu dieser Dämpfungsmethode präsentiert, welche diese Probleme im Prinzip beseitigt.

#### 4.4.2. Dämpfungseigenschaften

Die Methoden werden zunächst qualitativ an einem Modellsystem verglichen: Als solches dient ein eindimensionaler Metallfilm, welcher an einer Oberfläche durch ein Störpotential räumlich und zeitlich lokalisiert angeregt wird (s. Abb. 4.4).

#### Lokale Ortsraum-Operatoren und globale Operatoren

In Abbildung 4.5 ist der Energieverlust, welchen die verschiedenen Reibungsterme bewirken, jeweils auf Eins normiert dargestellt<sup>6</sup>. Damit ist ein qualitativer Vergleich möglich:

Wie man sieht, gibt es keine großen Unterschiede zwischen den beiden lokalen Operatoren  $\hat{\mathbf{J}}(\mathbf{q})$  und  $\hat{n}(\mathbf{q})$ . Da Strom- und Teilchendichte über die Kontinuitätsgleichung eng miteinander verknüpft sind, kann man zumindest intuitiv eine gewisse Ähnlichkeit auch erwarten. Völlig anders verhält sich der Reibungsterm, der auf dem Dipolmoment

<sup>6</sup>Da sich durch Skalierung des Reibungsterms auch der Energieverlust beliebig skalieren lässt, macht eine nicht-normierte Darstellung wenig Sinn.



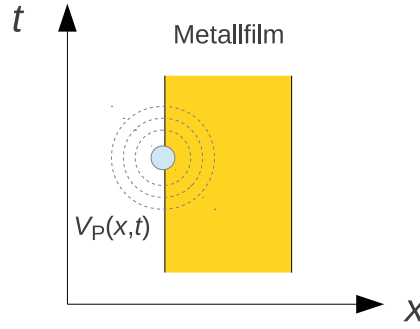
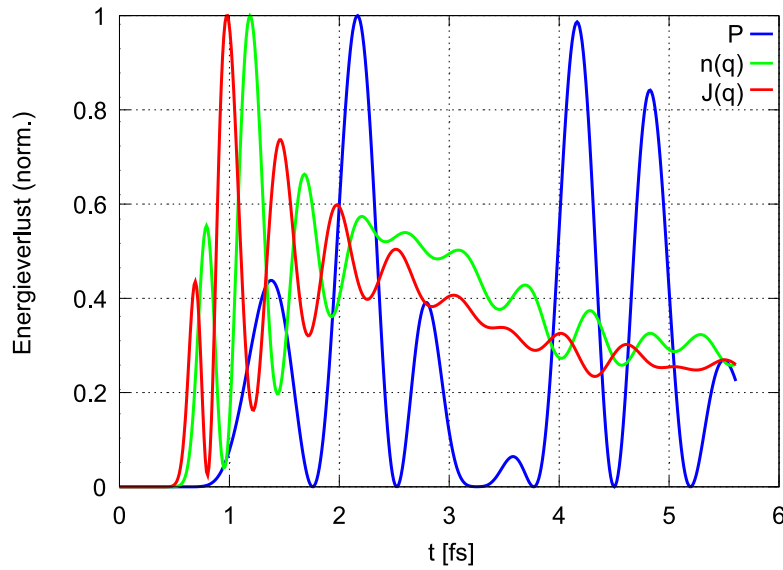


Abbildung 4.4.: Anregung eines Metallfilms durch einen Gausspuls an der Oberfläche

Abbildung 4.5.: Normierter Energieverlust für unterschiedliche Reibungsterme  $\hat{H}_f(t)$ .

basiert: Die Energieverlustkurve erinnert an einen  $\sin^2$ -Verlauf. Das ist ebenfalls zu erwarten, weil die Energieverlustgleichung 4.34 das Betragsquadrat von  $d\langle \mathbf{P} \rangle / dt$  enthält, welches eine oszillierende Größe im System aus Abbildung 4.4 ist.

Auf die praktische Bedeutung dieses unterschiedlichen Verhaltens der Reibungsterme wird in Kapitel 4.4.3 nochmals eingegangen.

### Lokale Impulsraum-Operatoren

Die Dämpfung im Impulsraum ist bereits in einer Dimension rechnerisch sehr aufwendig, wie man an der Gleichung 4.31 sehen kann. Die Analyse dieser Methode beschränkt sich daher ebenfalls auf das System mit dem Metallfilm aus Abb. 4.4. Insbesondere wurde hier nur das *energetisch niedrigste* Orbital berücksichtigt.

Als erstes soll die Dämpfungseffizienz dieser Methode „ $\hat{Z} = \hat{J}(p)$ “ mit der wesentlich einfacheren Ortsraum-Methode „ $\hat{Z} = \hat{J}(q)$ “ verglichen werden. Mit Effizienz ist auch

#### 4. Dissipative Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

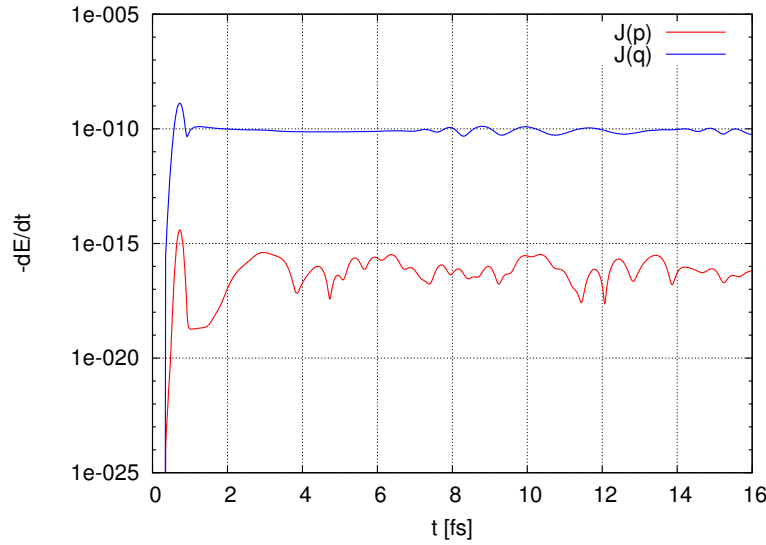


Abbildung 4.6.: Theoretisch möglicher Energieverlust für die beiden Reibungsterme in Orts- und Impulsraum. Zu Beginn steigen die Kurven steil an, weil das System angeregt wird.

hier wieder gemeint, wie stark die mögliche Energieabnahme während der Zeitentwicklung einbricht. Zum Vergleich wurde in diesem Fall aus der Dynamik dieses Systems *ohne* aktiven Reibungsterm der Energieverlust über die entsprechenden Energieverlustgleichungen berechnet.

Das Ergebnis ist in Abbildung 4.6 dargestellt: Die entscheidende Beobachtung an den beiden Kurven ist die, dass der Energieverlust bei der  $\hat{J}(p)$ -Methode stark schwankt und dabei mehrere Größenordnungen zwischendurch abfällt während bei der  $\hat{J}(q)$ -Methode die Kurve vergleichsweise konstant bleibt.

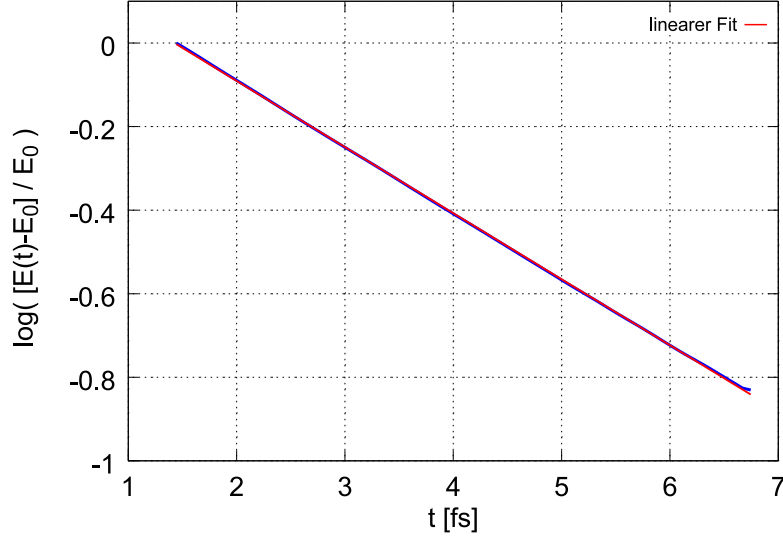
Diese Methode wurde deshalb in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

##### 4.4.3. Vorgegebene Energieabnahme

Ziel in diesem Kapitel ist es, eine erweiterte Formulierung der Neuhauser-Methode zu geben, welche systemunabhängig eine vorgegebene exponentielle Abnahme der Anregungsenergie erlaubt. Diese Abnahme ist durch die phänomenologische Drude Streuzeit festgelegt. Dafür sind bereits gezeigte Eigenschaften der original Methode entscheidend:

1. Der Energieverlust kann über die Gleichung 4.26 zu jedem Zeitpunkt ermittelt werden.
2. Das Dämpfungsfeld  $a(q, t)$  kann beispielsweise als  $a(q, t) = a_0(t)$  definiert werden um darüber den Reibungsterm zeitlich dynamisch zu skalieren.
3. Die lokalen Operatoren führen zu einem Energieverlust, der nie auf Null absinkt (im Vergleich zu dem Fall mit Dipoloperator) - s. Abb. 4.5.

Der physikalische Ablauf sei nun folgender:



Abbildungung 4.7.: Hier wird die Anregungsenergie aus dem Intervall  $t_{\text{exc}} < t < t_{\text{max}}$  in normierter, logarithmischer Form gezeigt. Die Steigung der roten Geraden (linearer Fit) entspricht  $\tau \approx 13$  fs. In der Simulation wurde der Wert  $\tau = 12.1$  fs vorgegeben. Die Abweichung nimmt bei Verkleinerung der Zeitschrittweite ab. Nach der gezeigten Zeit  $t_{\text{max}}$  musste die Simulation abgebrochen werden, weil die Lösung der impliziten Kohn-Sham Gleichungen zu ungenau wurde.

1. Zur Zeit  $0 \leq t < t_{\text{exc}}$  wird das System durch einen Puls angeregt - oder: bereits zur Zeit  $t = t_{\text{exc}} = 0$  sei das System in einem angeregten Zustand (dazu kann beispielsweise die Elektronendichte verschoben werden). Während der Anregung findet keine Dämpfung statt.
2. In der Zeit  $t \geq t_{\text{exc}}$  relaxiert das System in den Grundzustand. Die Dämpfung bewirkt eine exponentielle Abnahme der Anregungsenergie

$$E(t) - E_{\text{gs}} \sim e^{-\Gamma t}.$$

Die systemunabhängige und vorgegebene Energieabnahme erzielt man natürlich ganz einfach dadurch, dass man zu jedem Zeitpunkt das Integral in Gl. 4.26 für  $a_0 = 1$  ermittelt und mit dem Sollwert von  $dE/dt$  vergleicht. Aus dem Verhältnis ergibt sich der zeitlich dynamische Dämpfungsparameter  $a_0(t)$ .

Diese Methode wurde an dem System aus Abb. 4.4 getestet: Wie sich gezeigt hat, ergeben sich in der Praxis erhebliche numerische Probleme mit der Rechengenauigkeit zur dynamischen Anpassung des Feldes  $a_0(t)$ , wie in Abb. 4.7 gezeigt wird.

#### 4.4.4. Rückstreuung

In diesem Kapitel wird der Versuch beschrieben, die beiden Oberflächen eines endlichen Metallfilms durch die Reibung von einander zu isolieren. Ein qualitatives Ergebnis dazu

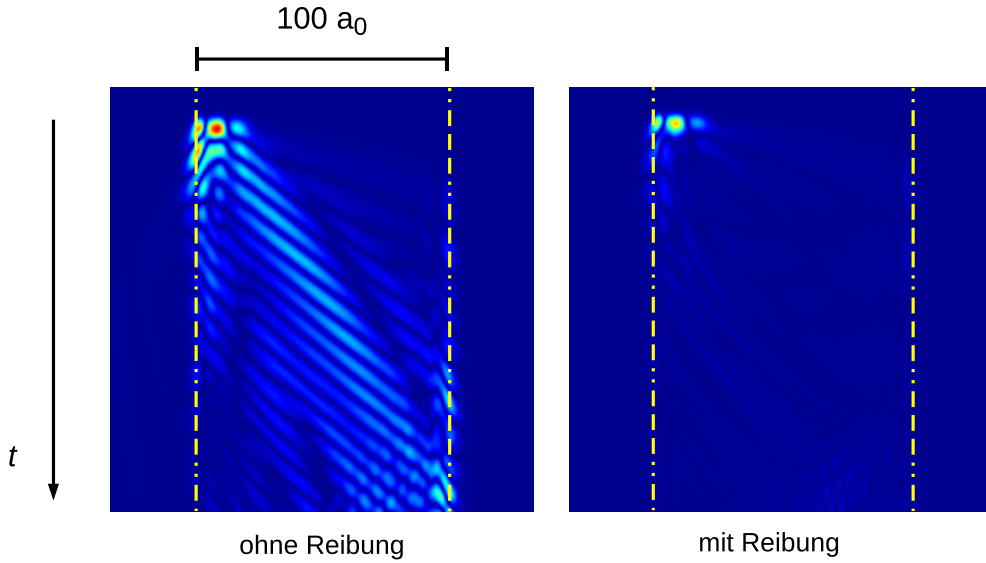


Abbildung 4.8.: Ein qualitativer Vergleich des Feldes  $|\delta n(x,t)| = |n(x,t) - n_0(x)|$  für das System aus Abb. 4.4 im Fall von ein- bzw. ausgeschaltetem Reibungsterm. Die gestrichelten Linien geben die Position des Metallfilms im Raum an. Links oben in der Ecke erkennt man die Wirkung vom räumlich und zeitlich lokalisierten Gausspuls, der das System anregt, am deutlichsten.

zeigt die Abb. 4.8: Der Reibungsterm ( $\hat{Z} = \hat{J}(x)$ ) wurde konstant gehalten ( $a_0 = 3000$ ) und die Auslenkung der Teilchendichte vom Grundzustand zeitlich aufgezeichnet. Am rechten Rand erkennt man noch schwache Reflexionen. Um die Effizienz der Dämpfung bezüglich der Verhinderung von Rückstreuung quantitativ zu untersuchen, wird wie in Abb. 4.9 gezeigt wird, über ein endliches Intervall  $(0..T)$  der rechtsgerichtete Teilchenstrom ( $j^>$ ) an der Mitte des Metallfilms ( $x = 0$ ) aufintegriert:

$$N = \int_0^T dt j^>(x = 0, t) \quad (4.38)$$

Die genaue Wahl einer solchen Größe unterliegt einer gewissen Willkür, jedoch erfüllen diese alle die Eigenschaft, dass  $N$  gegen Null gehen muss, wenn man die Dämpfungsstärke gegen unendlich gehen lässt.

Das Ergebnis der Abhängigkeit von  $N$  und der Dämpfungsstärke  $a_0$  ist in Abb. 4.11 gezeigt. Wie man gut erkennen kann, flacht die Kurve mit zunehmender Dämpfungsstärke immer mehr ab. Um die Größe  $N$  um mehrere Größenordnungen zu reduzieren (wie es für eine Entkopplung der beiden Oberflächen nötig wäre), müsste ein so hoher Wert für  $a_0$  gewählt werden, dass es in der numerischen Simulation zu erheblichen Genauigkeitsproblemen kommt.

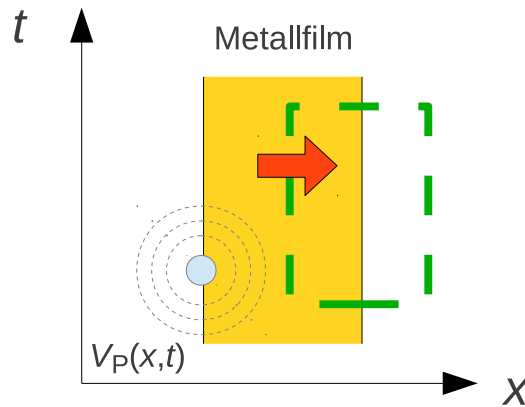


Abbildung 4.9.: Ein Metallfilm wird durch einen Gausspuls angeregt. In dem räumlich und zeitlich begrenzten Intervall wird die reinfließende Teilchenstromdichte integriert (gestrichelte Linie).

#### 4.4.5. Anmerkungen

Die Neuhauser-Methode führt eine gravierende Veränderung in die zeitabhängigen Kohn-Sham Gleichungen ein und ebenso für Ein-Teilchensysteme in die zeitabhängige Schrödingergleichung: Weil im Reibungsterm  $\hat{H}_f(t)$  die Größe  $d\langle z \rangle/dt$  benötigt wird, und diese vom Zustand des Systems abhängt, werden die Gleichungen *implizit*. Diese strukturelle Änderung an den Gleichungen ist aber nur dadurch bedingt, dass diese kein abgeschlossenes System mehr beschreiben. Das eigentliche System mit Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$  wird einem externen Feld ausgesetzt, welches basierend auf dem Zustand des Systems so gewählt wird, dass es dem System Energie entzieht.

Eine ungewöhnlich erscheinende Eigenschaft dieser Dämpfungsmethode ist die, dass sich die Dynamik auch nach langer Dämpfungszeit vollständig umkehren lässt: Normalerweise würde man von einem Vielteilchensystem erwarten, dass es durch die Streuprozesse, welche die Dämpfung bewirken, an Gedächtnis verliert und der ursprüngliche Zustand nicht mehr durch Zeitumkehr erreicht werden kann. Ein Vergleich mit einem klassischen Gas macht das ebenfalls deutlich: Wenn sich dieses in einem Kolben ausdehnt, wird es sich nicht wieder dadurch zusammenziehen, indem man alle mikroskopischen Impulse der Gasatome umkehrt.

#### 4. Dissipative Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

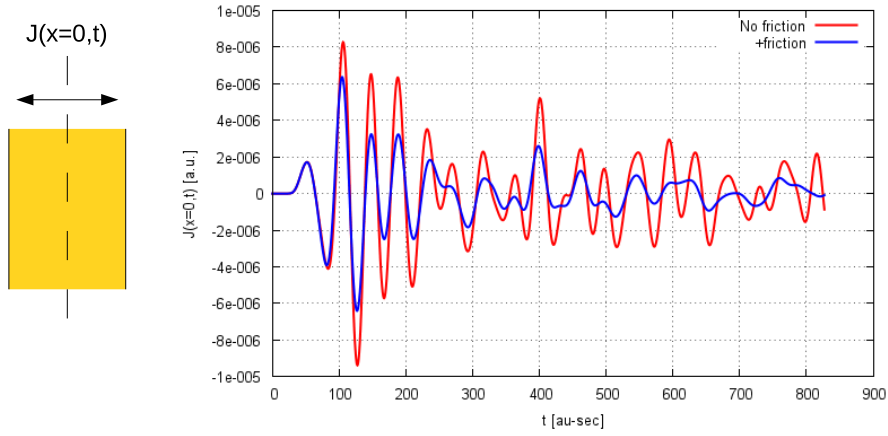


Abbildung 4.10.: Der Plot zeigt die Stromdichte in der Mitte des Metallfilms in Abhängigkeit der Zeit für eingeschaltete Dämpfung (blaue Kurve) und ausgeschaltete Dämpfung (rote Kurve). Das gezeigte Intervall umfasst 20 fs. Nach ca. 10 fs ist keine signifikante Abnahme in der Stromdichte bei der blauen Kurve mehr zu erkennen. Dieses Phänomen wurde bereits von Neuhauser beobachtet aufgrund dessen er zwei verschiedene Drude Streuzeiten zur Charakterisierung der Dämpfung verwendet hat (s. Kap. 4.4.1).

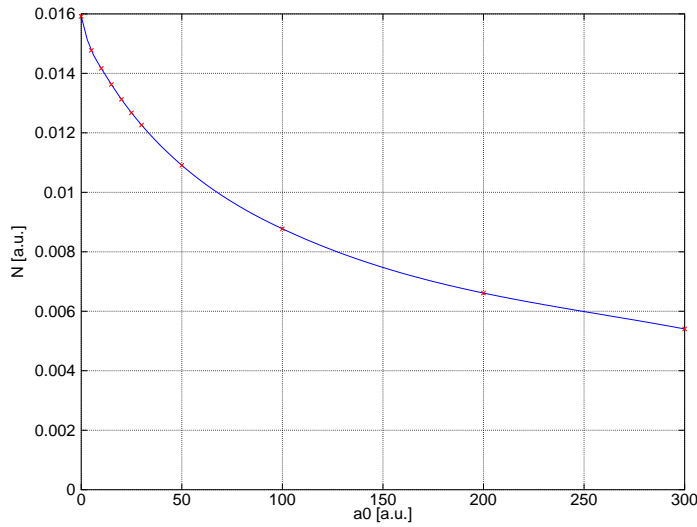


Abbildung 4.11.: Die Teilchenanzahl (pro Fläche) aus Gl. 4.38 ( $T = 20$  fs) für verschiedene Dämpfungsparameter  $a_0$ : Die roten Kreuzchen stellen Simulationsergebnisse dar, wohingegen die blaue Linie nur ein angefitzter Spline ist.

## 5. Wigner-Maxwell Gleichungen

In diesem Teil der Arbeit soll ein quantenmechanisches Modell des Elektronengases entwickelt werden, welches Austausch- und Korrelationswechselwirkungen berücksichtigt. Dazu wird das Elektronengas als statistisches Ensemble über die Dichtematrix beschrieben. Die resultierenden Gleichungen können in ihrer allgemeinsten Form die Dynamik eines Zweikomponentenplasmas (bestehend aus Elektronen und Ionen) in einem elektromagnetischen Feld beschreiben. Die Herleitung dieser *Wigner-Maxwell* Gleichungen in der hier verwendeten Form wurde bereits in einer unveröffentlichten Arbeit von W. Hoyer durchgeführt [56].

In den folgenden Kapiteln wird versucht die Gleichungen auf ein System mit reduzierter Dimensionalität (d.h. speziell einen Nanodraht) anzuwenden, da schnell klar wird, dass die Gleichungen für drei Raumdimensionen *numerisch* nur schwer lösbar sind [57] und daher für die Anwendungen in dieser Arbeit keine praktische Alternative zur Dichtefunktionaltheorie darstellen. Des weiteren werden die Gleichungen für elektrostatische Felder formuliert, was zu der *Wigner-Poisson* Gleichung führt, welche in der Literatur bereits unter physikalischen [22, 23, 58] als auch numerischen [59] Aspekten untersucht wurde.

Abschließend wird speziell auf die Arbeit [22] eingegangen, in der gezeigt wird, wie sich Quantenkorrekturen in einem klassischen Fluidmodell des Elektronengases herleiten lassen. Die resultierende Gleichung wird als „Quanten Euler-Gleichung“ bezeichnet und stellt eine Alternative zur (Kohn-Sham) Dichtefunktionaltheorie dar.

### 5.1. Allgemeine Formulierung in drei Dimensionen

Die Herleitung der Bewegungsgleichung für das Zweikomponentenplasma erfolgt in mehreren Schritten: Zunächst wird der Hamiltonoperator des Systems in zweiter Quantisierung hergeleitet. Die Quantenfeldoperatoren werden in die Impulsbasis transformiert. Dann wird die Heisenbergsche Bewegungsgleichung für die Kohärenzenmatrix aufgestellt und das dabei auftretende Hierarchieproblem in Hartree-Fock Näherung gelöst. Zuletzt wird die Dichtematrix in das Wignerbild transformiert und das zentrale Ergebnis dieser Herleitung wird die Bewegungsgleichung für die Ein-Teilchen Wignerverteilungsfunktion [60] darstellen. Mit diesen Gleichungen wird die Austauschwechselwirkung exakt beschrieben. Die Berücksichtigung der Korrelation ist in den Gleichungen allerdings derzeit noch offen gelassen.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Herleitungen in den folgenden Kapiteln keine Zwischenschritte enthalten und aus der Arbeit [56] übernommen wurden. Allerdings ist das selbst entwickelte Modell im Kapitel 5.2, welches auf der Arbeit von Hoyer basiert, mit detaillierter Herleitung gegeben.

## 5. Wigner-Maxwell Gleichungen

### 5.1.1. Hamiltonoperator

Der Hamilton-Operator beschreibt ein System aus zwei Sorten von fermionischen Teilchen, welche über den Index  $\lambda$  an den Operatoren berücksichtigt werden ( $\lambda = e$  für Elektronen und  $\lambda = i$  für Ionen). Die Spinkoordinate  $s$  hat zwei Einstellmöglichkeiten  $s = \pm 1/2$ . Die Teilchen befinden sich in einem elektromagnetischen Feld, welches in Coulomb-Eichung über die Potentialfelder  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  und  $\phi(\mathbf{r}, t)$  beschrieben wird. Für die Potentiale wird die Coulomb-Eichung verwendet:

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (5.1)$$

Der Hamiltonoperator für die kinetische Energie in minimaler Kopplung lautet zunächst allgemein:

$$\hat{H}_{\min} = \sum_{\lambda, s} \int d^3r \hat{\Psi}_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{r}, s) \frac{1}{2m_{\lambda}} (\hat{\mathbf{p}} - q_{\lambda} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t))^2 \hat{\Psi}_{\lambda}(\mathbf{r}, s) \quad (5.2)$$

Durch die Eichbedingung kann der Operator in Klammern vereinfacht werden:

$$\hat{H}_{\min} = \sum_{\lambda, s} \int d^3r \hat{\Psi}_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{r}, s) \frac{1}{2m_{\lambda}} (\hat{\mathbf{p}}^2 - q_{\lambda} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \hat{\mathbf{p}} + q_{\lambda}^2 \mathbf{A}^2(\mathbf{r}, t)) \hat{\Psi}_{\lambda}(\mathbf{r}, s) \quad (5.3)$$

Die Coulombwechselwirkung innerhalb einer Teilchensorte  $\lambda$  wird durch folgenden Hamiltonoperator beschrieben:

$$\hat{H}_{\text{C}}^{\lambda} = \frac{1}{2} \sum_{s, s'} \int d^3r \int d^3r' \hat{\Psi}_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{r}, s) \hat{\Psi}_{\lambda}^{\dagger}(\mathbf{r}', s') V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \hat{\Psi}_{\lambda}(\mathbf{r}', s') \hat{\Psi}_{\lambda}(\mathbf{r}, s) \quad (5.4)$$

Für die Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen und Ionen lautet der Hamiltonoperator:

$$\hat{H}_{\text{C}}^{\text{ei}} = - \sum_{s, s'} \int d^3r \int d^3r' \hat{\Psi}_{\text{e}}^{\dagger}(\mathbf{r}, s) \hat{\Psi}_{\text{i}}^{\dagger}(\mathbf{r}', s') V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \hat{\Psi}_{\text{i}}(\mathbf{r}', s') \hat{\Psi}_{\text{e}}(\mathbf{r}, s) \quad (5.5)$$

Der Hamiltonoperator des Zweikomponentenplasmas lautet insgesamt:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{kin}} + \hat{H}_{A \cdot p} + \hat{H}_{A^2} + \hat{H}_{\text{C}}^{\text{e}} + \hat{H}_{\text{C}}^{\text{i}} + \hat{H}_{\text{C}}^{\text{ei}} \quad (5.6)$$

Dieser Operator hängt vom elektromagnetischen Feld ab, welches von den Maxwellgleichungen beschrieben wird, deren Quellterme sich aus den Ladungen und Strömen des Plasmas ergeben. In der Originalarbeit von W. Hoyer wurde auch das Lichtfeld quantisiert, was aber für die Optik metallischer Nanostrukturen in dieser Arbeit keinen Sinn macht: Im Hinblick auf die nichtlinearen optischen Eigenschaften dieser Strukturen ist klar, dass Felder mit hoher Feldstärke auftreten und die Quantisierung des Lichtfeldes daher nicht beachtet werden muss.



### 5.1.2. Impulsbasis

Die Feldoperatoren haben die folgende Entwicklung in der Impulsbasis:

$$\hat{\Psi}_\lambda(\mathbf{r}, s) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{a}_{\lambda,s,\mathbf{k}} \quad (5.7)$$

$$\hat{\Psi}_\lambda^\dagger(\mathbf{r}, s) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{V}}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{a}_{\lambda,s,\mathbf{k}}^\dagger \quad (5.8)$$

Hier wird implizit angenommen, dass das Plasma ein endliches Volumen  $\mathcal{V}$  füllt, welches wiederum periodisch den ganzen Raum füllt.

Die Operatoren  $\hat{a}, \hat{a}^\dagger$  erfüllen die fermionischen Antikommutator-Relationen:

$$[\hat{a}_{\lambda,s,\mathbf{k}}, \hat{a}_{\lambda',s',\mathbf{k}'}^\dagger]_+ = \delta_{k,k'} \delta_{s,s'} \delta_{\lambda,\lambda'} \quad (5.9a)$$

$$[\hat{a}_{\lambda,s,\mathbf{k}}, \hat{a}_{\lambda',s',\mathbf{k}'}]_+ = 0 \quad (5.9b)$$

$$[\hat{a}_{\lambda,s,\mathbf{k}}^\dagger, \hat{a}_{\lambda',s',\mathbf{k}'}^\dagger]_+ = 0 \quad (5.9c)$$

Der Wellenvektor  $\mathbf{k}$  wird ab jetzt als Verbundindex definiert, in dem auch die Spinquantenzahl enthalten ist:

$$\mathbf{k}, s \rightarrow \mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z, s)$$

Der Operator aus Gl. 5.3 besteht aus drei Teilen, welche in dieser Basis folgendermaßen lauten:

$$\hat{H}_{\text{kin}} = \sum_{\lambda,\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^\lambda \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}} \quad (5.10)$$

$$\hat{H}_{A\cdot p} = - \sum_{\lambda,\mathbf{k},\mathbf{q}} \mathbf{J}_{\mathbf{k}}^\lambda \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{q}} \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}+\mathbf{q}/2}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}-\mathbf{q}/2} \quad (5.11)$$

$$\hat{H}_{A^2} = \sum_{\lambda} \frac{q_\lambda^2}{2m_\lambda} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q},\mathbf{q}'} \mathbf{A}_{\mathbf{q}'}^* \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{q}} \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}+\mathbf{q}'} \quad (5.12)$$

Dabei wird mit  $\varepsilon_{\mathbf{k}}^\lambda = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_\lambda}$  das Matrixelement des kinetische Energieoperators  $\hat{T} = \hat{p}^2/2m_\lambda$ , mit  $\mathbf{J}$  das Stromdichtematrixelement

$$\mathbf{J}_{\mathbf{k}}^\lambda = \frac{q_\lambda}{m_\lambda} \hbar \mathbf{k} \quad (5.13)$$

und mit  $\mathbf{A}_{\mathbf{q}}(t)$  die Fouriertransformierte des Vektorpotentials  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  bezeichnet.

Die Operatoren für die Coulombwechselwirkung (Gln. 5.4 und 5.5) lauten in dieser Basis:

$$\hat{H}_C^\lambda = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}} V_q \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}'}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}'+\mathbf{q}} \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}-\mathbf{q}} \quad (5.14)$$

$$\hat{H}_C^{\text{ei}} = - \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}} V_q \hat{a}_{\text{e},\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\text{i},\mathbf{k}'}^\dagger \hat{a}_{\text{i},\mathbf{k}'+\mathbf{q}} \hat{a}_{\text{e},\mathbf{k}-\mathbf{q}} \quad (5.15)$$

## 5. Wigner-Maxwell Gleichungen

Das Coulombmatrixelement  $V_q$  ist gegeben durch:

$$V_q = \frac{1}{\varepsilon_0 \mathcal{V}} \frac{|q_e|}{q^2} \quad (5.16)$$

Es gilt für die Ladung der Teilchen  $|q_e| = q_i$ .

Damit steht nun der gesamte Hamiltonoperator (Gl. 5.6) auch in der Impulsbasis zur Verfügung, auf der die restliche Herleitung in den folgenden Kapiteln basieren wird.

### 5.1.3. Bewegungsgleichung der Kohärenzenmatrix

Die Kenntnis der Kohärenzen  $\langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}'} \rangle(t)$  erlaubt es, zentrale Größen wie Teilchen- und Stromdichte des Zweikomponentenplasmas zu berechnen. Mit Hilfe der Heisenberggleichung kann die Bewegungsgleichung für diese zentralen Größen hergeleitet werden:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{O} = [\hat{O}, \hat{H}] \quad (5.17)$$

Mit  $\hat{O} = \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}'}$  und dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{kin}} + \hat{H}_{A \cdot p} + \hat{H}_{A^2} + \hat{H}_C^e + \hat{H}_C^i + \hat{H}_C^{\text{ei}}$$

folgt für die Zeitableitung der Erwartungswerte der Kohärenzen

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}'} \rangle &= (\varepsilon_{\mathbf{k}'}^\lambda - \varepsilon_{\mathbf{k}}^\lambda) \langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}'} \rangle \\ &+ \sum_{\mathbf{p}} \mathbf{A}_{\mathbf{p}} \cdot \left( \mathbf{J}_{\mathbf{k}}^\lambda \langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}+\mathbf{p}}^\dagger \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}'} \rangle - \mathbf{J}_{\mathbf{k}'}^\lambda \langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}'-\mathbf{p}} \rangle \right) \\ &- \frac{q_\lambda^2}{2m_\lambda} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}'} \mathbf{A}_{-\mathbf{p}'} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{p}} \left( \langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}+\mathbf{p}-\mathbf{p}'}^\dagger \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}'} \rangle - \langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}'-\mathbf{p}+\mathbf{p}'} \rangle \right) \\ &- \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{l}} V_q \left( \langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\lambda, \mathbf{l}}^\dagger \hat{a}_{\lambda, \mathbf{l}+\mathbf{q}} \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}'} \rangle - \langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda, \mathbf{l}}^\dagger \hat{a}_{\lambda, \mathbf{l}+\mathbf{q}} \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}'-\mathbf{q}} \rangle \right) \\ &+ \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{l}} V_q \left( \langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\bar{\lambda}, \mathbf{l}}^\dagger \hat{a}_{\bar{\lambda}, \mathbf{l}+\mathbf{q}} \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}'} \rangle - \langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\bar{\lambda}, \mathbf{l}}^\dagger \hat{a}_{\bar{\lambda}, \mathbf{l}+\mathbf{q}} \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}'-\mathbf{q}} \rangle \right) \end{aligned} \quad (5.18)$$

Als nächstes wird eine Hartree-Fock Faktorisierung auf die 4-Punkt Erwartungswerte angewendet, wobei allerdings die dadurch fehlenden 2-Teilchen Korrelationen als nicht näher spezifizierter Term  $\Delta \langle \dots \rangle$  mit definiert werden:

$$\langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_1}^\dagger \hat{a}_{\bar{\lambda}, \mathbf{k}_2}^\dagger \hat{a}_{\bar{\lambda}, \mathbf{k}_2'} \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_1'} \rangle = \langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_1}^\dagger \hat{a}_{\bar{\lambda}, \mathbf{k}_2}^\dagger \hat{a}_{\bar{\lambda}, \mathbf{k}_2'} \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_1'} \rangle_S + \Delta \langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_1}^\dagger \hat{a}_{\bar{\lambda}, \mathbf{k}_2}^\dagger \hat{a}_{\bar{\lambda}, \mathbf{k}_2'} \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_1'} \rangle \quad (5.19a)$$

$$\langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_1}^\dagger \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_2}^\dagger \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_2'} \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_1'} \rangle_S = \langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_1}^\dagger \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_1'} \rangle \langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_2}^\dagger \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_2'} \rangle - \langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_1}^\dagger \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_2} \rangle \langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_2}^\dagger \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_1'} \rangle \quad (5.19b)$$

$$\langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_1}^\dagger \hat{a}_{\bar{\lambda}, \mathbf{k}_2}^\dagger \hat{a}_{\bar{\lambda}, \mathbf{k}_2'} \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_1'} \rangle_S = \langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_1}^\dagger \hat{a}_{\lambda, \mathbf{k}_1'} \rangle \langle \hat{a}_{\bar{\lambda}, \mathbf{k}_2}^\dagger \hat{a}_{\bar{\lambda}, \mathbf{k}_2'} \rangle \quad (5.19c)$$

Mit Hilfe der fouriertransformierten Teilchendichte

$$n_{\mathbf{q}}^\lambda = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{l}} \langle \hat{a}_{\lambda, \mathbf{l}}^\dagger \hat{a}_{\lambda, \mathbf{l}+\mathbf{q}} \rangle \quad (5.20)$$

lässt sich die Bewegungsgleichung der Kohärenzenmatrix formulieren:

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}'} \rangle &= (\varepsilon_{\mathbf{k}'}^\lambda - \varepsilon_{\mathbf{k}}^\lambda) \langle \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}'} \rangle \\
 &+ \sum_{\mathbf{p}} \mathbf{A}_{\mathbf{p}} \cdot \left( \mathbf{J}_{\mathbf{k}}^\lambda \langle \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}+\mathbf{p}}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}'} \rangle - \mathbf{J}_{\mathbf{k}'}^\lambda \langle \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}'-\mathbf{p}} \rangle \right) \\
 &- \frac{q_\lambda^2}{2m_\lambda} \sum_{\mathbf{p},\mathbf{p}'} \mathbf{A}_{-\mathbf{p}'} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{p}} \left( \langle \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}+\mathbf{p}-\mathbf{p}'}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}'} \rangle - \langle \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}'-\mathbf{p}+\mathbf{p}'} \rangle \right) \\
 &+ \mathcal{V} \sum_{\mathbf{q}} V_q (n_{\mathbf{q}}^\lambda - n_{\mathbf{q}}^{\bar{\lambda}}) \left( \langle \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}'-\mathbf{q}} \rangle - \langle \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}'} \rangle \right) \\
 &- \Sigma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\lambda + \Xi_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\lambda,\lambda} - \Xi_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\lambda,\bar{\lambda}}
 \end{aligned} \tag{5.21}$$

Die letzten drei Terme beschreiben Austausch ( $\Sigma$ ) und Korrelation ( $\Xi$ ):

$$\Sigma_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^\lambda = \sum_{\mathbf{q},\mathbf{l}} V_q \left( \langle \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{l}} \rangle \langle \hat{a}_{\lambda,\mathbf{l}-\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}'-\mathbf{q}} \rangle - \langle \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{l}+\mathbf{q}} \rangle \langle \hat{a}_{\lambda,\mathbf{l}}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}'} \rangle \right) \tag{5.22}$$

$$\Xi_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\lambda,\bar{\lambda}} = \sum_{\mathbf{q},\mathbf{l}} V_q \left( \Delta \langle \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{l}}^\dagger \hat{a}_{\bar{\lambda},\mathbf{l}+\mathbf{q}} \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}'-\mathbf{q}} \rangle - \Delta \langle \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{l}}^\dagger \hat{a}_{\bar{\lambda},\mathbf{l}+\mathbf{q}} \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}'} \rangle \right) \tag{5.23}$$

#### 5.1.4. Formulierung im Wignerbild

Die Dichtematrix  $\hat{\varrho}$ , welche das statistische Ensemble von Zweikomponentenplasmen beschreibt, kann über den gesamten Satz von  $N$  reduzierten Wignerfunktionen dargestellt werden. Diese sind als Analogon zu den reduzierten Verteilungsfunktionen der klassischen statistischen Mechanik zu betrachten. Allerdings können die Wignerfunktionen auch negative Werte annehmen [58] und werden daher auch als *Quasiverteilungen* bezeichnet.

Die Ein-Teilchen Wignerfunktion hängt folgendermaßen mit der Dichtematrix zusammen:

$$f_{\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \langle \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}-\mathbf{q}/2}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}+\mathbf{q}/2} \rangle \tag{5.24}$$

$$\langle \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\lambda,\mathbf{k}'} \rangle = \frac{1}{\mathcal{V}} \int e^{-i(\mathbf{k}'-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} f_{\frac{\mathbf{k}+\mathbf{k}'}{2}}^\lambda(\mathbf{r}) d^3r \tag{5.25}$$

Die Teilchen- und Geschwindigkeitsdichtefelder können sehr einfach aus der Wignerverteilung bestimmt werden:

$$n^\lambda(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r}) \tag{5.26}$$

$$\mathbf{v}_{\text{kan}}^\lambda(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar \mathbf{k}}{m_\lambda} f_{\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r}) \tag{5.27}$$

$$\mathbf{v}_{\text{kin}}^\lambda(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar \mathbf{k} - q_\lambda \mathbf{A}(\mathbf{r})}{m_\lambda} f_{\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r}) \tag{5.28}$$

## 5. Wigner-Maxwell Gleichungen

Das kinetische Geschwindigkeitsdichtefeld tritt in der Kontinuitätsgleichung der Teilchendichte auf:

$$\frac{\partial}{\partial t} n^\lambda(\mathbf{r}) + \nabla \cdot \mathbf{v}_{\text{kin}}^\lambda(\mathbf{r}) = 0 \quad (5.29)$$

Mit einer umfangreichen Rechnung (s. Anhang C von [56]), bei der eine Gradientenentwicklung der Wignerfunktion vorgenommen wird, lässt sich zeigen, dass die Bewegungsgleichung der Kohärenzenmatrix 5.21 im Wignerbild folgende Form hat:

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} f_{\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r}) \right|_{\text{kin}} = -\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \left( \frac{\hbar \mathbf{k}}{m_\lambda} f_{\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r}) \right) \quad (5.30a)$$

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} f_{\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r}) \right|_{A,p} = \frac{q_\lambda}{m_\lambda} \left[ \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (\mathbf{A}(\mathbf{r}) f_{\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r})) - (\nabla_{\mathbf{r}}(\mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{k})) \cdot (\nabla_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r})) \right] \quad (5.30b)$$

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} f_{\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r}) \right|_{A^2} = \frac{q_\lambda^2}{2\hbar m_\lambda} (\nabla_{\mathbf{r}} |\mathbf{A}(\mathbf{r})|^2) \cdot (\nabla_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r})) \quad (5.30c)$$

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} f_{\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r}) \right|_{C,L} = \frac{q_\lambda}{\hbar} (\nabla_{\mathbf{r}} \Phi(\mathbf{r})) \cdot (\nabla_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r})) \quad (5.30d)$$

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} f_{\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r}) \right|_{C,HF} = \frac{|q_\lambda|}{\hbar} ([\nabla_{\mathbf{k}} \Delta \varepsilon_{\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r})] \cdot [\nabla_{\mathbf{r}} f_{\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r})] - [\nabla_{\mathbf{r}} \Delta \varepsilon_{\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r})] \cdot [\nabla_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r})]) \quad (5.30e)$$

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} f_{\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r}) \right|_{C,Korr} = \frac{1}{\hbar} \frac{q_\lambda}{|q_\lambda|} \int [\nabla_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot [\nabla_{\mathbf{k}} \Delta \langle \hat{f}_{\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle] d^3 r'] \quad (5.30f)$$

Die Gradientenentwicklung hat keinen Einfluss auf den Term in Gleichung 5.30a. Alle anderen Terme sind Näherungen. In der Coulomb-Eichung gilt für das skalare Potential  $\Phi(\mathbf{r})$  in Gl. 5.30d:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \int U(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (n^i(\mathbf{r}') - n^e(\mathbf{r}')) d^3 r' \quad (5.31)$$

Die Energienormierung in Gl. 5.30e ist durch eine Faltung im  $\mathbf{k}$ -Raum gegeben:

$$\Delta \varepsilon_{\mathbf{k}}^\lambda(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} f_{\mathbf{k}'}^\lambda(\mathbf{r}) \quad (5.32)$$

Für das Coulombmatrixelement im Orts- und Fourierraum gilt:

$$U(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i}{r}, \quad U_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\varepsilon_0 \mathcal{V}} \frac{q_i}{q^2} \quad (5.33)$$

Im Korrelationsterm (Gl. 5.30f) ist der Operator  $\hat{f}$  durch den Operator in den Erwartungswertklammern aus Gl. 5.24 (inklusive Summation und dem Vorfaktor  $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$ ) definiert. Der Operator  $\hat{\rho}$  ist der Ladungsdichteoperator und setzt sich aus den Teilchendichteoperatoren zusammen:

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = q_i(\hat{n}_i(\mathbf{r}) - \hat{n}_e(\mathbf{r})) \quad (5.34)$$

### 5.1.5. Gleichungssystem für ein Zweikomponentenplasma

Im letzten Abschnitt wurden die Herleitung der Wigner-Gleichungen für ein Zweikomponentenplasma nach [56] skizziert. Hinzugenommen werden müssen noch die Maxwell-Gleichungen, welche in Gl. 5.31 nur unvollständig berücksichtigt wurden, da durch diese Gleichung nur das longitudinale elektrische Feld in die Dynamik der Wignerverteilung eingeht.

Das vollständige Wigner-Maxwell Gleichungssystem umfasst die Bewegungsgleichung für  $f_{\mathbf{k}}^{\lambda}(\mathbf{r})$ , die Eichbedingung und die Wellengleichung für das Vektorpotential sowie die Poissongleichung für das skalare Potential:

$$\frac{\partial}{\partial t} f_{\mathbf{k}}^{\lambda}(\mathbf{r}) = \left. \frac{\partial}{\partial t} f_{\mathbf{k}}^{\lambda}(\mathbf{r}) \right|_{\text{kin}} \quad (5.35a)$$

$$+ \left. \frac{\partial}{\partial t} f_{\mathbf{k}}^{\lambda}(\mathbf{r}) \right|_{\text{C,L}} \quad (5.35b)$$

$$+ \left. \frac{\partial}{\partial t} f_{\mathbf{k}}^{\lambda}(\mathbf{r}) \right|_{A,p} + \left. \frac{\partial}{\partial t} f_{\mathbf{k}}^{\lambda}(\mathbf{r}) \right|_{A^2} \quad (5.35c)$$

$$+ \left. \frac{\partial}{\partial t} f_{\mathbf{k}}^{\lambda}(\mathbf{r}) \right|_{\text{C,HF}} \quad (5.35d)$$

$$+ \left. \frac{\partial}{\partial t} f_{\mathbf{k}}^{\lambda}(\mathbf{r}) \right|_{\text{C,Korr}} \quad (5.35e)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0 \quad (5.35f)$$

$$\nabla^2 \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \mu_0 \sum_{\lambda} \mathbf{j}_{\lambda}^{(T)}(\mathbf{r}) \quad (5.35g)$$

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \varrho(\mathbf{r}) \quad (5.35h)$$

Dabei bezeichnet  $\mathbf{j}^{(T)}$  den transversalen Anteil der Stromdichte.

Die Auflistung der Terme 5.35a-5.35e hat folgenden Hintergrund: Bei der Anwendung dieser Gleichungen auf ein bestimmtes System kann es sinnvoll sein, nicht alle Terme zu berücksichtigen. In Systemen, wo beispielsweise die Retardierung keine Rolle spielt, kann die Termgruppe 5.35c aus der Bewegungsgleichung für  $f_{\mathbf{k}}^{\lambda}(\mathbf{r})$  und die Gleichungen 5.35f-5.35g aus dem Gleichungssystem gestrichen werden. Ebenso kann durch „Ein-/Ausschalten“ der Terme ermittelt werden, welche Bedeutung diese für die Dynamik des Plasmas in einem bestimmten System haben.

### 5.1.6. Anwendung auf metallische Nanostrukturen

Die Wigner-Maxwell Gleichungen sollen nun verwendet werden, um die gesamten Metallelektronen einer metallischen Nanostruktur im Lichtfeld zu beschreiben. Die Herleitung dieser Gleichungen im Fourierraum impliziert, dass die zu beschreibenden Strukturen im realen Raum *periodisch* angeordnet sind. Diese Periodizität kommt über den Basiswechsel bei den Feldoperatoren 5.7, 5.8 und der (dazu passenden) Entwicklung des Vektorpotentials in ebenen Wellen  $\mathbf{A}(\mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{A}_{\mathbf{q}}$  ins Spiel.

Um eine Isolation der Strukturen von ihren Nachbarn zu erzielen, muss das Zellvolumen  $\mathcal{V}$ , in dem je eine Struktur enthalten ist, entsprechend groß gewählt werden, bis beispielsweise die longitudinalen elektrischen Felder über die Distanz im Vakuum genügend abgeklungen sind und keinen Einfluss auf die Bewegung der Elektronen in der Nachbarzelle mehr haben. Den Effekt der transversalen Felder auf diese Weise zu verhindern ist zwar auf gleiche Weise möglich, aber da diese nur mit  $1/r$  im Raum abfallen, nur durch sehr große Zellvolumen erreichbar. Dies kann in der numerischen Lösung dieser Gleichungen zu einem zentralen technischen Problem werden. Dabei wird dann auch klar definiert, was unter einem „großen“ Zellvolumen zu verstehen ist, da verfügbarer Speicherplatz und Rechenzeit die Grenzen festlegen.

Für die metallischen Nanostrukturen soll hier wieder das Jellium-Modell zum Einsatz kommen, d.h. die Ionendichte  $n^i(\mathbf{r})$  ist zeitlich konstant und legt die Form der Struktur fest. In den Wignergleichungen kann deshalb der Index  $\lambda$  weggelassen werden, da ab jetzt nur noch das Elektronengas von diesen Gleichungen beschrieben wird. Entsprechend gilt nun:

$$\begin{aligned}\lambda &\equiv e \\ \bar{\lambda} &\equiv i\end{aligned}$$

Wie oben bereits angedeutet, können die Wigner-Maxwell Gleichungen in unterschiedlicher Komplexität zum Einsatz kommen. Ein Ziel dieser Arbeit besteht darin zu ermitteln, welche Terme unter welchen Umständen weggelassen werden können. Im Hinblick auf die numerische Umsetzung dieser Gleichungen werden verschiedene „Ausbaustufen“ betrachtet, die in Tabelle 5.1.6 aufgeführt sind. Als „Relaxation“ wird hier ein Prozess, der die Elektronen abbremst und asymptotisch im elektronischen Grundzustand endet, bezeichnet. In Festkörpern spielt sich dieser Prozess in Form von Streuung der Elektronen untereinander und mit Gitterphononen ab. Der Korrelationsterm „C,Korr“ hat die Aufgabe, die Streuung der Elektronen untereinander zu beschreiben. Da im Jellium-Modell allerdings kein Kristallgitter und somit auch keine Gitterphononen existieren, kann dieser Relaxationsprozess nur unvollständig von diesen Gleichungen beschrieben werden.

Für die Berechnung der Grundzustandsdichte ist ein solcher Relaxationsmechanismus aber unverzichtbar: Diese Dichte lässt sich nämlich extrem einfach durch Lösung der Gleichungen im Zeitbereich ermitteln, indem zunächst eine ungefähre Startdichte der Elektronenverteilung vorgegeben wird (z.B.  $n^e(\mathbf{r}, t = 0) = n^i(\mathbf{r})$  ist eine mögliche Startdichte). Anschließend wartet man, bis sich ein Endzustand der Dichte eingestellt hat. Für eine Simulation dieses Vorgangs wäre ein phänomenologisch beschriebener Relaxationsmechanismus (wie die Drude-Streuung in Metallen) ideal, da die Dämpfungskonstante künstlich hoch gewählt und somit die nötige Simulationsdauer stark reduziert werden

## 5.1. Allgemeine Formulierung in drei Dimensionen

Stufe	Terme	Anwendung
1	kin + C,L	Einfluss statischer Felder untersuchen
2	kin + C,L + Relaxation	Berechnung der Grundzustandsdichte
3	kin + C,L + C,HF + Relax.	Einfluss der Austauschwechselwirkung auf die Grundzustandsdichte
4	kin + C,L + C,HF + $A \cdot p + A^2$	Elektronendynamik im Lichtfeld ( $A^2$ -Term vernachlässigbar?)
5	kin + C,L + C,HF + C,Korr	Berücksichtigung von Streuprozessen zwischen den Elektronen
6	(alle Terme)	Validierung von und Vergleich mit anderen Modellen

Tabelle 5.1.: Unterschiedlich komplexe Ausbaustufen der Wigner-Maxwell Gleichungen

kann. Der Endzustand muss natürlich unabhängig von diesem Vorgang und dessen Parametrisierung sein. Ansätze dazu werden im nächsten Abschnitt (5.1.7) gegeben.

Diese Methodik wurde ebenfalls bei der Berechnung der Grundzustandsdichte im Hydrodynamikmodell (s. Abb. 3.2) verwendet.

### 5.1.7. Phänomenologische Relaxationsterme

Der erste sinnvolle Ansatz besteht darin kleine Abweichungen der Verteilungsfunktion vom Grundzustand zu betrachten:

$$f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = f_{\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r}) + \delta f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) \quad (5.36)$$

Im ungestörten System muss diese Abweichung zeitlich asymptotisch gegen Null gehen. Daher kann in die Bewegungsgleichung für  $\delta f$  einfach ein Term der Form

$$-\gamma \delta f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t), \quad (5.37)$$

wobei  $\gamma$  eine Dämpfungskonstante ist, hinzugefügt werden. Leider kann diese Methode offensichtlich nicht dafür verwendet werden, die Verteilungsfunktion des Grundzustands  $f^{(0)}$  überhaupt erst zu ermitteln. Wenn diese Verteilung aber erst mal vorliegt, bietet der Term 5.37 die einfachst denkbare Möglichkeit an eine gedämpfte Dynamik für die Verteilungsfunktion zu gelangen.

Ein weiterer Ansatz zur Dämpfung basiert auf der Annahme, dass im ungestörten und gedämpften System das Geschwindigkeitsdichtefeld asymptotisch zeitlich gegen Null gehen muss. Einen nicht verschwindenden Beitrag zum Geschwindigkeitsfeld an einem Ort  $\mathbf{r}$  erhält man immer dann, wenn die Verteilungsfunktion im  $k$ -Raum an diesem Ort unsymmetrisch ist. Die Idee besteht daher darin, eine symmetrische Verteilung asymptotisch zu erzwingen, indem die Bewegungsgleichung für  $f$  um folgenden Term erweitert wird:

$$-\gamma [f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) - f_{-\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)] \quad (5.38)$$

Wenn eine Asymmetrie in der Verteilung vorliegt, wird diese exponentiell zeitlich mit Zeitkonstante  $\gamma^{-1}$  abgebaut.

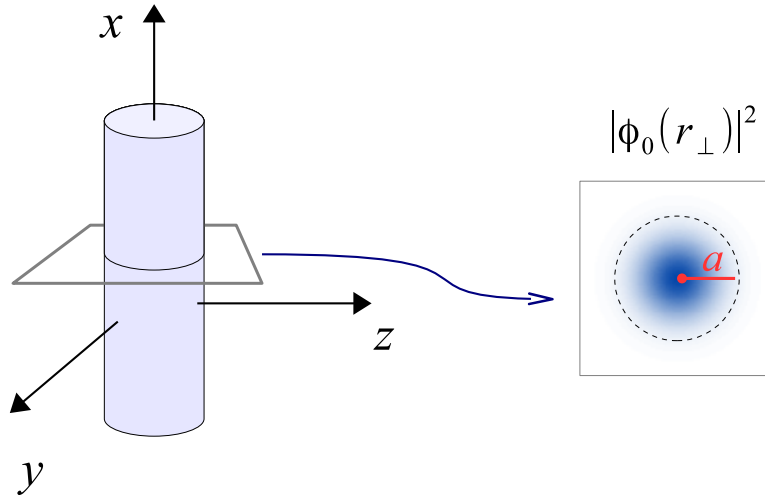


Abbildung 5.1.: Nanodraht mit Radius  $a$ . Der Querschnitt zeigt das Betragsquadrat der Wellenfunktion  $\phi_0(\mathbf{r}_\perp)$ , die zum niedrigsten Subband gehört. Die Elektronen können sich durch die Beschränkung auf das unterste Subband in der  $yz$ -Ebene nicht bewegen.

## 5.2. Nanodrähte

In diesem Abschnitt sollen die Wigner-Maxwell Gleichungen für metallische Nanodrähte entwickelt werden. Der Draht erstreckt sich entlang der  $x$ -Achse und besteht aus periodisch zusammengesetzten Elementen der Länge  $L$ , die durch eine Ionendichte  $n_i(\mathbf{r})$  charakterisiert sind. Die Bewegung in der Querschnittebene zum Draht ist quantisiert. Zur Vereinfachung des Modells wird nur das energetisch niedrigste Subband betrachtet, was letztlich dazu führt, dass keine Bewegung in der Ebene möglich ist. Die Gleichungen, die in den nächsten Unterkapiteln hergeleitet werden, sollen vor allem in numerischen Simulationen benutzt werden können. Um die Komplexität möglichst gering zu halten, werden hier nur statische Coulombfelder berücksichtigt und das Vektorpotential des Lichtfeldes wird ausser Acht gelassen. Um elektronische Anregungen im Draht zu erzeugen, dient ein eindimensionales Störpotential  $v_P$  im Draht. Dessen Wirkung entspricht dem eines elektrostatischen Feldes entlang des Drahtes mit einer so schwachen Zeitabhängigkeit, dass Retardierungseffekte nicht beachtet werden müssen. In diesem Zusammenhang sollten Gleichungen, die in den nächsten Kapiteln hergeleitet werden, besser als *Wigner-Poisson* Gleichungen bezeichnet werden.

Es besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen den hier betrachteten Nanodrähten und jenen, welche in Kapitel 3.3 über die DFT beschrieben werden: Hier wird nur die Bewegung der Elektronen entlang des Drahtes beschrieben, wohingegen die DFT-Rechnungen nur die Bewegung in der Querschnittebene berücksichtigt haben. Lässt man den Radius  $a$  des Drahtes gegen Unendlich gehen, sollten sich die Berechnungen mit den DFT-Rechnungen von Metallfilmen (s. Kap. 3.1) vergleichen lassen.



### 5.2.1. Hamiltonoperator

Der Hamiltonoperator für den Nanodraht ist ähnlich wie der in Gl. 5.6 aufgebaut. Die Bestandteile sind selbsterklärend:

$$\hat{H}_{\text{kin}} = - \sum_s \int d^3r \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}, s) \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \hat{\Psi}(\mathbf{r}, s) \quad (5.39a)$$

$$\hat{H}_C = \frac{1}{2} \sum_{s,s'} \int d^3r \int d^3r' \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}, s) \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}', s') U(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \hat{\Psi}(\mathbf{r}', s') \hat{\Psi}(\mathbf{r}, s) \quad (5.39b)$$

$$\hat{H}_C^{\text{ei}} = - \sum_{s,s'} \int d^3r \int d^3r' \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}, s) n_i(\mathbf{r}') U(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \hat{\Psi}(\mathbf{r}, s) \quad (5.39c)$$

$$\hat{H}_P = \sum_s \int d^3r \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}, s) v_P(\mathbf{r}, t) \hat{\Psi}(\mathbf{r}, s) \quad (5.39d)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{kin}} + \hat{H}_C^e + \hat{H}_C^{\text{ei}} + \hat{H}_P \quad (5.40)$$

Der Draht ist zunächst wie alle physikalischen Systeme dreidimensional. Im nächsten Kapitel wird gezeigt, wie die Symmetrie des Systems zur Vereinfachung der Gleichungen genutzt werden kann.

### 5.2.2. Eindimensionale Impulsbasis

Es wird zunächst ein vollständiger Satz von orthonormalen Funktionen benötigt, mit denen der Nanodraht besonders einfach beschrieben werden kann. Die Zylindersymmetrie und die unendliche ( $L$ -periodische) Ausdehnung entlang der  $x$ -Achse legen folgende Form der Wellenfunktionen nahe:

$$\psi_{\underline{n},k,\sigma}(x, \mathbf{r}_\perp, s) = \frac{1}{\sqrt{L}} \phi_{\underline{n}}(\mathbf{r}_\perp) e^{-ikx} \delta_{s,\sigma}, \quad \int d^2r_\perp \phi_{\underline{n}_1}^* \phi_{\underline{n}_2} = \delta_{\underline{n}_1, \underline{n}_2} \quad (5.41)$$

Das Zahlentupel  $\underline{n}$  enthält bei Zylindersymmetrie die Quantenzahlen ( $l, m$ ) und die Quantenzahl  $k$  charakterisiert die ebene Welle entlang des Drahtes. Für diese Funktionen können z.B. die Eigenfunktionen des effektiven Potentials des Drahtes gewählt werden. Die Quantenfeldoperatoren können in dieser Basis entwickelt werden:

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}, s) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\underline{n},k} \phi_{\underline{n}}^*(\mathbf{r}_\perp) e^{ikx} \hat{a}_{\underline{n},k,s} \quad (5.42a)$$

$$\hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}, s) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{\underline{n},k} \phi_{\underline{n}}(\mathbf{r}_\perp) e^{-ikx} \hat{a}_{\underline{n},k,s}^\dagger \quad (5.42b)$$

Die Entwicklung kann nun in die Operatoren 5.39a-5.39d eingesetzt werden. Dabei wird von der bereits erwähnten Beschränkung auf das unterste Subband Gebrauch gemacht. Die folgende Rechnung zeigt exemplarisch, wie diese im Fall des kinetischen Anteils  $\hat{H}_{\text{kin}}$

## 5. Wigner-Maxwell Gleichungen

aussieht:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\text{kin}} &= - \sum_s \int d^3r \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}, s) \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \hat{\Psi}(\mathbf{r}, s) \\
&= - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{L} \sum_s \sum_{\underline{n}_1, k_1} \sum_{\underline{n}_2, k_2} \\
&\quad \int d^3r \phi_{\underline{n}_1}^* e^{-ik_1 x} \left( (ik_2)^2 e^{ik_2 x} \phi_{\underline{n}_2} + e^{ik_2 x} \partial_{\mathbf{r}_\perp}^2 \phi_{\underline{n}_2} \right) \hat{a}_{\underline{n}_1, k_1, s}^\dagger \hat{a}_{\underline{n}_2, k_2, s}
\end{aligned}$$

Beschränkung auf unterstes Subband ( $\underline{n}_1, \underline{n}_2 \rightarrow 0$ ):

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\text{kin}} &= - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{L} \sum_s \sum_{k_1, k_2} \int d^3r \phi_0^* e^{-ik_1 x} \left( (ik_2)^2 e^{ik_2 x} \phi_0 + e^{ik_2 x} \partial_{\mathbf{r}_\perp}^2 \phi_0 \right) \hat{a}_{k_1, s}^\dagger \hat{a}_{k_2, s} \\
&= - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{L} \sum_s \sum_{k_1, k_2} \left[ \int dx e^{-ik_1 x} (ik_2)^2 e^{ik_2 x} \int d^2r_\perp \phi_0^* \phi_0 \right. \\
&\quad \left. + \int dx e^{-ik_1 x} e^{ik_2 x} \int d^2r_\perp \phi_0^* \partial_{\mathbf{r}_\perp}^2 \phi_0 \right] \hat{a}_{k_1, s}^\dagger \hat{a}_{k_2, s} \\
&= - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{L} \sum_s \sum_{k_1, k_2} [(ik_2)^2 L \delta_{k_1, k_2} + L \delta_{k_1, k_2} T_\perp] \hat{a}_{k_1, s}^\dagger \hat{a}_{k_2, s} \\
&= - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_s \sum_k (-k^2 + T_\perp) \hat{a}_{k, s}^\dagger \hat{a}_{k, s} \\
&= \sum_s \sum_k \varepsilon_k \hat{a}_{k, s}^\dagger \hat{a}_{k, s} \quad \text{mit} \quad \varepsilon_k := \frac{\hbar^2 [k^2 - T_\perp]}{2m_e}
\end{aligned}$$

Der orthogonale Anteil  $\phi_0$  der Basisfunktionen führt zu einer Konstante  $T_\perp$ , die in die Größe  $\varepsilon_k$  integriert wurde. Wenn man statt des Drahtes einen Metallfilm beschreiben will, gilt  $\phi_0 = 1$  und die Konstante  $T_\perp$  verschwindet.

Für die restlichen Operatoren 5.39b-5.39d zeigt sich ebenfalls, dass die Berücksichtigung des orthogonalen Anteils  $\phi_0$  über Korrekturen an den Matrixelementen, welche aus Herleitungen für ein eindimensionales System stammen, möglich ist. Letztlich bedeutet das, dass für den Nanodraht anstelle der Entwicklung 5.42a-5.42b für die Feldoperatoren direkt die eindimensionale Impulsbasis gewählt werden kann:

$$\hat{\Psi}(x, s) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_k e^{ikx} \hat{a}_{k, s} \quad (5.43a)$$

$$\hat{\Psi}^\dagger(x, s) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_k e^{-ikx} \hat{a}_{k, s}^\dagger \quad (5.43b)$$

Die Spinquantenzahl  $s$  wird ab hier gelegentlich im Verbundindex  $k$  untergebracht, wenn es der Übersichtlichkeit dient:

$$(k, s) \rightarrow k$$

Da sich das System  $L$ -periodisch entlang der x-Achse fortsetzt, sind folgende diskrete Werte für die Quantenzahl  $k$  erlaubt:

$$k \in \left\{ \frac{2\pi}{L}n, n \in \mathbb{Z} \right\} \quad (5.44)$$

Durch Einsetzen der Feldoperatoren 5.43a-5.43b lassen sich nun die eindimensionalen Versionen der Operatoren 5.39a-5.39d formulieren:

$$\hat{H}_{\text{kin}} = \sum_k \varepsilon_k \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \quad \text{mit} \quad \varepsilon_k := \frac{\hbar^2(k^2 - T_\perp)}{2m_e} \quad (5.45a)$$

$$\hat{H}_C = \frac{1}{2} \sum_{k,k',q} U_q \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'}^\dagger \hat{a}_{k'+q} \hat{a}_{k-q} \quad (5.45b)$$

$$\hat{H}_C^{\text{ei}} = - \sum_{k,k',q} n_i(q) U_q \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k+q} \quad (5.45c)$$

$$\hat{H}_P(t) = \sum_{k,q} v_P(q,t) \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k+q} \quad (5.45d)$$

Die Form des Drahtes (d.h. der  $\phi_0$ -Anteil) steckt in den Matrixelementen  $U_q$  (s. Kap. 5.2.3). Bei dem Matrixelement  $v_P$  fällt dagegen der  $\phi_0$ -Anteil raus (s. Kap. 5.2.4).

### 5.2.3. Coulombmatrixelemente

Es wird von der dreidimensionalen Yukawa-Form der Coulombwechselwirkung ausgegangen<sup>1</sup>:

$$v(r, \kappa) = \frac{q_e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (5.46)$$

Die folgende Herleitung zeigt nur die wesentlichen Schritte (siehe z.B. Anhang 1 in [17]). Mit  $|\underline{n}, k, \sigma\rangle$  wird ein Zustand bezeichnet, dessen Wellenfunktion die Form aus Gleichung 5.41 hat. Wegen der Beschränkung auf das unterste Subband wird zur Abkürzung  $|k, \sigma\rangle := |0, k, \sigma\rangle$  definiert.

Unter Berücksichtigung der Impulserhaltung lässt sich das Matrixelement  $U_q$  über folgenden Ausdruck berechnen:

$$U_q(\kappa) = \frac{q_e^2}{4\pi\varepsilon_0} \langle 1; k+q, \sigma | \langle 2; k-q, \sigma | \frac{e^{-\kappa \hat{r}_{12}}}{\hat{r}_{12}} | 2; k, \sigma \rangle | 1; k, \sigma \rangle, \quad \hat{r}_{12} = |\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2| \quad (5.47)$$

An dieser Stelle kann von der Fouriertransformation von  $e^{-\kappa r_{12}}/r_{12}$  Gebrauch gemacht werden:

$$\frac{e^{-\kappa r_{12}}}{r_{12}} = \int \frac{d^3q}{2\pi} \frac{4\pi}{q^2 + \kappa^2} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \quad (5.48)$$

<sup>1</sup>Die Verwendung einer abgeschirmten Coulombwechselwirkung hat sich bei den DFT-Rechnungen als nützliches Werkzeug erwiesen (s. Kap. 6.1.7) und soll daher hier ebenfalls berücksichtigt werden können.

## 5. Wigner-Maxwell Gleichungen

Das Matricelement ist dann gegeben durch:

$$U_q(\kappa) = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{d\mathbf{q}_\perp}{(2\pi)^2} \frac{4\pi}{q_\perp^2 + q^2 + \kappa^2} |F(\mathbf{q}_\perp)|^2 \quad (5.49)$$

$$F(\mathbf{q}_\perp) = \int d^2r_\perp |\phi_0(\mathbf{r}_\perp)|^2 e^{-i\mathbf{q}_\perp \cdot \mathbf{r}_\perp}$$

Die Größe  $|F(\mathbf{q}_\perp)|^2$ , welche die Dichte  $|\phi_0(\mathbf{r}_\perp)|^2$  im Querschnitt beschreibt, wird als Formfaktor bezeichnet. Für einen Draht mit Radius  $a$  und gaussförmiger Wellenfunktion im Querschnitt (s. Abb. 5.1) erhält man:

$$\phi_0(\mathbf{r}_\perp) = \sqrt{\frac{2}{\pi a^2}} e^{-r_\perp^2/a^2} \quad (5.50a)$$

$$\Rightarrow U_q(\kappa) = -\frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} e^{(q^2+\kappa^2)a^2} \text{Ei}(-[q^2 + \kappa^2]a^2) \quad (5.50b)$$

Bei „Ei( $x$ )“ handelt es sich um die Exponential-Integral Funktion<sup>2</sup>.

### 5.2.4. Matricelemente des Störpotentials

Das Störpotential sei im Ortsraum nur von  $x$  und  $t$  abhängig und durch eine  $L$ -periodische Funktion  $f_p(x, t)$  gegeben:

$$v_p(\mathbf{r}, t) = f_p(\mathbf{e}_x \cdot \mathbf{r}, t) \quad (5.51)$$

Um zu zeigen, dass dadurch der  $\phi_0$ -Anteil der Wellenfunktion keinen Einfluss auf das Matricelement  $v_p$  hat, wird nochmals bei dem Operator in Gl. 5.39d angesetzt:

$$\begin{aligned} \hat{H}_p &= \sum_s \int d^3r \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}, s) v_p(\mathbf{r}, t) \hat{\Psi}(\mathbf{r}, s) \\ &= \frac{1}{L} \sum_s \sum_{k_1} \sum_{k_2} \int d^3r \phi_0(\mathbf{r}_\perp) e^{-ik_1 x} f_p(\mathbf{e}_x \cdot \mathbf{r}, t) \phi_0^*(\mathbf{r}_\perp) e^{ik_2 x} \hat{a}_{k_1, s}^\dagger \hat{a}_{k_2, s} \\ &= \frac{1}{L} \sum_s \sum_{k_1} \sum_{k_2} \int dx e^{-i[k_1 - k_2]x} f_p(x, t) \hat{a}_{k_1, s}^\dagger \hat{a}_{k_2, s} \\ &= \sum_s \sum_{k_1} \sum_{k_2} v_p(k_1 - k_2, t) \hat{a}_{k_1, s}^\dagger \hat{a}_{k_2, s} \\ &= \sum_{k, q} v_p(q, t) \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k+q} \quad (\text{Verbundindexschreibweise}) \end{aligned}$$

Das Matricelement  $v_p(q, t)$  ist dabei als folgender Fourierreihen-Koeffizient gegeben:

$$v_p(q, t) = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} f_p(x, t) e^{-iqx} dx \quad (5.52)$$

In einer numerischen Simulation des Nanodrahtes würde man vermutlich  $f_p$  im Ortsraum vorgeben wollen, so dass man die Matricelemente  $v_p(q, t)$  mittels (diskreter) Fouriertransformation berechnen muss.

---

<sup>2</sup>Def.:  $\text{Ei}(x) = -\int_{-x}^{\infty} dt \frac{e^{-t}}{t}$ , s. [61]

### 5.2.5. Bewegungsgleichung der Kohärenzenmatrix

Die Herleitung der Bewegungsgleichung ist in Anhang A.5.1 gegeben. Die Gleichung lautet in Hartree-Fock Näherung:

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle &\approx (\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k) \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle \\
 &- \Sigma_{k,k'} \\
 &+ \sum_q \{U_q L[n_e(q) - n_i(q)] + v_P(q, t)\} \left( \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'-q} \rangle - \langle \hat{a}_{k+q}^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle \right) \quad (5.53)
 \end{aligned}$$

Der Austauschterm  $\Sigma_{k,k'}$  wird in Gl. A.32 definiert.

### 5.2.6. Observablen

Für ein eindimensionales System wie dem Nanodraht besteht die Möglichkeit, die Kohärenzenmatrix anstelle der Wignerverteilung in einer numerischen Simulation zu betrachten. Damit können z.B. die Näherungen, welche bei der Transformation in das Wignerbild (Kap. 5.2.8) gemacht werden, untersucht werden. Daher werden in diesem Abschnitt einige der wichtigsten Observablen aufgeführt, welche ansonsten aus den Momenten der Wignerverteilung berechnet werden würden:

- Teilchendichte:

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \hat{\Psi}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\Psi}(\mathbf{r}) \rangle &= \sum_q e^{iqx} \langle \hat{n}(q) \rangle \\
 &= \frac{1}{L} \sum_q e^{iqx} \left( \sum_l \langle \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_{l+q} \rangle \right) \quad (5.54)
 \end{aligned}$$

- Stromdichte:

$$\langle \hat{j}_P(q) \rangle = \frac{\hbar}{m} \sum_k \left( k + \frac{q}{2} \right) \langle \hat{a}_{k-q}^\dagger \hat{a}_k \rangle \quad (5.55)$$

Da kein Vektorpotential  $\mathbf{A}$  vorhanden ist, ergibt sich nur ein paramagnetischer Strom und der diamagnetische Anteil entfällt.

- Gesamtenergie:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{ges}} &= \langle \hat{H} \rangle \\
 &= \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V} \rangle \\
 &= \sum_k \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \rangle \right) + \langle \hat{V}_{e,e} \rangle + \langle \hat{V}_{e,i} \rangle \quad (5.56)
 \end{aligned}$$

Die potentielle Energie innerhalb des Elektronengases ist gegeben durch eine Summe von 4-Punkt Erwartungswerten. Diese werden in Hartree-Fock Näherung ap-

## 5. Wigner-Maxwell Gleichungen

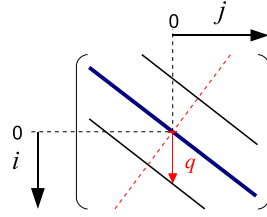


Abbildung 5.2.: Ausschnitt aus der Kohärenzenmatrix  $\langle \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j \rangle$ . Die Indizes  $i, j$  stehen für Zeilen- und Spaltenindex. Mit der Hilfsgröße  $\rho_q(k)$  (s. Gl. 5.60) bewegt man sich auf der  $q$ -ten Nebendiagonalen. Mit  $q > 0$  bewegt man sich innerhalb der unteren- und mit  $q < 0$  auf der oberen Dreiecksmatrix.

proximiert:

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{V}_{e,e} \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{s,s' \\ k,k',q}} U_q \langle \hat{a}_{k,s}^\dagger \hat{a}_{k',s'}^\dagger \hat{a}_{k'+q,s'} \hat{a}_{k-q,s} \rangle \\
 &\approx \frac{1}{2} \sum_{\substack{s,s' \\ k,k',q}} U_q \langle \hat{a}_{k,s}^\dagger \hat{a}_{k',s'}^\dagger \hat{a}_{k'+q,s'} \hat{a}_{k-q,s} \rangle_S \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{s,s' \\ k,k',q}} U_q \left( \langle \hat{a}_{k,s}^\dagger \hat{a}_{k-q,s} \rangle \langle \hat{a}_{k',s'}^\dagger \hat{a}_{k'+q,s'} \rangle - \langle \hat{a}_{k,s}^\dagger \hat{a}_{k'+q,s'} \rangle \langle \hat{a}_{k',s'}^\dagger \hat{a}_{k-q,s} \rangle \right) \\
 &= \frac{L}{2} \sum_q U_q \langle \hat{n}(-q) \rangle \langle \hat{n}(q) \rangle - \frac{1}{2} \sum_q \sum_{\substack{s,s' \\ k,k'}} U_q \langle \hat{a}_{k,s}^\dagger \hat{a}_{k'+q,s'} \rangle \langle \hat{a}_{k',s'}^\dagger \hat{a}_{k-q,s} \rangle \quad (5.57)
 \end{aligned}$$

Die potentielle Energie zwischen beiden Teilchensorten ist gegeben durch:

$$\langle \hat{V}_{e,i} \rangle = - \sum_q U_q L \langle \hat{n}(-q) \rangle n_i(q) \quad (5.58)$$

### 5.2.7. Eigenschaften der Kohärenzenmatrix

Die Eigenschaften der Kohärenzenmatrix sind für numerische Simulationen, welche direkt bei der Bewegungsgleichung 5.53 dieser Matrix ansetzen, besonders relevant.

Als erstes soll untersucht werden, wie man eine Teilchendichte  $n^-(x) = \langle \hat{n}(x) \rangle$  mit verschwindender Stromdichte vorgeben kann, da eine solche Konfiguration als Anfangsbedingung dienen kann. Das Verschwinden der Stromdichte wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$0 = \langle \hat{j}_P(q) \rangle = \frac{\hbar}{m} \sum_k \left( k + \frac{q}{2} \right) \langle a_{k-q}^\dagger a_k \rangle \quad \forall \quad q \quad (5.59)$$

Dazu wird eine Hilfsgröße definiert:

$$\rho_q(k) := \langle \hat{a}_{k-q}^\dagger \hat{a}_k \rangle \quad (5.60)$$

Der Index  $q$  gibt die Nebendiagonale an entlang der man sich mit dem Argument  $k$  bewegt. Die Bedingung 5.59 für Erwartungswert der Stromdichte lautet unter Verwendung dieser Hilfsgröße:

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\hbar}{m} \sum_k \left(k + \frac{q}{2}\right) \rho_q(k) \quad (k \rightarrow k + q/2) \\
&= \frac{\hbar}{m} \sum_k k \rho_q(k - q/2) \\
&= \frac{\hbar}{m} \left[ \sum_{k>0} k \rho_q(k - q/2) - \sum_{k>0} k \rho_q(-k - q/2) \right]
\end{aligned} \tag{5.61}$$

Die Hilfsgröße  $\rho_q(k)$  muss für die Forderung  $\langle \hat{j}_P(q) \rangle = 0$  daher folgende Bedingung erfüllen:

$$\rho_q(-q/2 + \xi) = \rho_q(-q/2 - \xi) \tag{5.62}$$

In Abbildung 5.2 befinden sich die Matrixelemente mit  $\xi = 0$  auf der rot gestrichelten Diagonalen. Anschaulich liegt die Bedingung  $\langle \hat{j}_P(q) \rangle = 0$  dann vor, wenn die  $q$ -te Nebendiagonale symmetrisch bezüglich des Matrixelementes ist, dass sich auf dieser Diagonalen befindet.

Für die Fouriertransformierte der Ladungsdichte (s. Gl. 5.54) gilt:

$$\langle \hat{n}(q) \rangle = \frac{1}{L} \sum_l \langle \hat{a}_{l-q}^\dagger \hat{a}_l \rangle = \frac{1}{L} \sum_l \rho_q(l) \tag{5.63}$$

Die Summe über die  $q$ -te Nebendiagonale ergibt die Ladungsdichte. Damit ist nun klar, wie im Prinzip ein Zustand mit verschwindender Stromdichte und vorgegebener Ladungsdichte in der Kohärenzenmatrix vorgegeben werden kann.

In einer zeitabhängigen Simulation des Nanodrahtes würde man zur Zeit  $t = 0$  mit einem elektronischen Grundzustand starten, der die Eigenschaften  $\langle \hat{j}_P(q) \rangle = 0$  als solcher besitzen muss. Das Problem, diesen Zustand zu bestimmen, lässt sich mathematisch über ein Variationsproblem formulieren:

$$\delta E_{\text{ges}}[n_e(x)] = 0, \text{ Nebenbed.: } \int n_e(x) dx = N_{\text{el}} = N_{\text{ion}} \tag{5.64}$$

Die Energie  $E_{\text{ges}}$  ist nach Gl. 5.56 zu berechnen. Die Variation enthält dabei zwei Variationschritte: Zunächst wird eine Ladungsdichte, die mit der Nebenbedingung kompatibel ist, ausgewählt. Dann werden die  $q$ -ten Nebendiagonalen (inkl. Hauptdiagonale) unter Berücksichtigung der Bedingung 5.63 so variiert, dass die Energie minimal ist.

Für die Numerik ist die Symmetrie der Kohärenzenmatrix des weiteren noch wichtig, damit keine redundanten Informationen gespeichert werden müssen. Für den Erwartungswert eines Operators  $\hat{b}$  gilt  $\langle \hat{b} \rangle^* = \langle \hat{b}^\dagger \rangle$  und daher gilt für die Matrixelemente:

$$\langle (\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l)^\dagger \rangle = \langle \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_k \rangle = \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \rangle^* \tag{5.65}$$

Die Matrix ist also hermitesch und es muss nur eine Dreieckshälfte gespeichert werden.

Die Besetzungen  $\langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \rangle$  (d.h. die Diagonalelemente) müssen reellwertig sein und aufgrund des Pauli-Prinzips die Bedingung  $0 \leq \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \rangle \equiv \langle \hat{a}_{k,s}^\dagger \hat{a}_{k,s} \rangle \leq 1$  erfüllen.

## 5. Wigner-Maxwell Gleichungen

### 5.2.8. Transformation in das Wignerbild

Die Herleitung ist in Kapitel A.5.2 gegeben. Dazu werden die Hin- und Rücktransformationen für die Wignerfunktion benötigt:

$$f(x, k) = \sum_q e^{iqx} \langle \hat{a}_{k-q/2}^\dagger \hat{a}_{k+q/2} \rangle \quad (5.66a)$$

$$\langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle = \frac{1}{L} \int e^{-i(k'-k)x} f(x, [k+k']/2) dx \quad (5.66b)$$

Die Bewegungsgleichung der Wignervertelung lautet insgesamt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f(x, k) &= \left. \frac{\partial}{\partial t} f(x, k) \right|_{\text{kin}} + \left. \frac{\partial}{\partial t} f(x, k) \right|_{\text{H}} + \left. \frac{\partial}{\partial t} f(x, k) \right|_{\text{F}} + \left. \frac{\partial}{\partial t} f(x, k) \right|_{\text{P}} \\ &\approx -\frac{\hbar k}{m_e} \frac{\partial}{\partial x} f(x, k) \\ &+ \frac{q_e}{\hbar} \frac{\partial}{\partial x} \Phi(x) \cdot \frac{\partial}{\partial k} f(x, k) \\ &+ \frac{|q_e|}{\hbar} ([\partial_k \Delta \varepsilon_k(x)] \cdot [\partial_x f(x, k)] - [\partial_x \Delta \varepsilon_k(x)] \cdot [\partial_k f(x, k)]) \\ &+ \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial x} v_{\text{P}}(x) \cdot \frac{\partial}{\partial k} f(x, k) \end{aligned} \quad (5.67)$$

Aufgrund der Gradientenentwicklung (Gl. A.38) im Hartree-, Fock- und Störterm handelt es sich um eine Näherung<sup>3</sup> der Bewegungsgleichung.

---

<sup>3</sup>Das Fehlen des Korrelationsterms stellt natürlich eine weitere Näherung dar.



### 5.3. Wigner-Poisson System

In Kapitel 5.3.1 wird die Herleitung der eindimensionalen Wigner-Poisson Gleichungen skizziert. Dieses fundamentale System von Gleichungen stellt eine starke Vereinfachung der Wigner-Maxwell Gleichungen dar, bei der Austausch und Korrelation der Teilchen sowie die Retardierung vernachlässigt werden. In Kapitel 5.3.2 wird das Quantenmechanische Hydrodynamik-Modell (QHD) aus [22, 23] vorgestellt und dessen Stärken und Schwächen im Vergleich zu den Wigner-Poisson Gleichungen und DFT-Rechnungen erläutert.

#### 5.3.1. Herleitung

Ein Ensemble von  $M$  Systemen mit  $N$  fermionischen Teilchen wird durch eine Dichtematrix  $\hat{\rho}$  beschrieben:

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{\alpha=1}^M p_{\alpha} |\psi_{\alpha}(t)\rangle \langle \psi_{\alpha}(t)| \quad (5.68)$$

$$\psi_{\alpha}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \psi_{\alpha}(t) \rangle \quad (5.69)$$

Die  $N$ -Teilchen-Wignerverteilung hat  $2N + 1$  Argumente:

$$\begin{aligned} f^N(x_1, v_1, \dots, x_N, v_N, t) &= N \left( \frac{m_e}{2\pi\hbar} \right)^N \sum_{\alpha=1}^M p_{\alpha} \int d^N s \exp \left( \frac{im_e \sum_{i=1}^N v_i s_i}{\hbar} \right) \\ &\quad \times \psi_{\alpha}^*(x_1 + s_1/2, \dots, x_N + s_N/2, t) \\ &\quad \times \psi_{\alpha}(x_1 - s_1/2, \dots, x_N - s_N/2, t) \end{aligned} \quad (5.70)$$

Diese hat folgende Normierungseigenschaft:

$$\int d^N x \int d^N v f^N(x_1, v_1, \dots, x_N, v_N, t) = N \quad (5.71)$$

Um Systeme von identischen Fermionen zu beschreiben, müssen die  $N$ -Teilchen Wellenfunktionen die entsprechende Antisymmetrie aufweisen. Über die Schrödingergleichung kann nun die Dynamik der Verteilung hergeleitet werden:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_{\alpha}}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{j=1}^N \frac{\partial^2 \psi_{\alpha}}{\partial x_j^2} + V(x_1, \dots, x_N) \psi_{\alpha} \quad (5.72)$$

Die potentielle Energie soll speziell folgende Form haben, wie sie für Systeme mit Coulombwechselwirkung vorliegt:

$$V(x_1, \dots, x_N) = \sum_{i < j} W(|x_i - x_j|) \quad (5.73)$$

## 5. Wigner-Maxwell Gleichungen

In diesem Fall kommt man auf folgende Bewegungsgleichung für die Ein-Teilchen Wigner-Verteilung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &= -v_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} - \frac{im_e}{2\pi\hbar^2} \int ds_1 dv'_1 dx_2 dv'_2 \\ &\quad \times \exp\left(-\frac{im_e[v'_1 - v_1]s_1}{\hbar}\right) \\ &\quad \times (W(|x_1 - x_2 + s_1/2|) - W(|x_1 - x_2 - s_1/2|)) \\ &\quad \times f^{(2)}(x_1, v'_1, x_2, v'_2, t) \end{aligned} \quad (5.74)$$

Wie man sieht, hängt die Dynamik der Ein-Teilchen Verteilungsfunktion  $f$  von der Zwei-Teilchen Verteilungsfunktion  $f^{(2)}$  ab. Hier liegt die quantenmechanische Form der BBGKY-Hierarchie vor, bei der jeweils die Verteilung  $f^{(n)}$  von  $f^{(n+1)}$  abhängt [62].

Dieses Hierarchieproblem kann durch Vernachlässigung der Korrelationen gelöst werden:

$$f^{(2)}(x_1, v_1, x_2, v_2, t) = f(x_1, v_1, t) f(x_2, v_2, t) \quad (\text{Hartree mean field - Näherung}) \quad (5.75)$$

Die Verteilung  $f$  hängt mit einem (selbst-konsistenten) Potential  $W_{sc}$  zusammen:

$$\begin{aligned} W_{sc}(x, t) &= \int dx' \int dv f(x', v, t) W(|x - x'|) \\ &= \int dx' n(x', t) W(|x - x'|) \end{aligned}$$

Mit Hilfe des Funktionales  $K$

$$\begin{aligned} K[W_{sc}|v'_1 - v_1, x_1, t] &= -\frac{im_e}{2\pi\hbar^2} \int ds_1 \exp\left(-\frac{im_e[v'_1 - v_1]s_1}{\hbar}\right) \\ &\quad \times \left[ W_{sc}\left(x_1 + \frac{s_1}{2}, t\right) - W_{sc}\left(x_1 - \frac{s_1}{2}, t\right) \right] \end{aligned} \quad (5.76)$$

und der Hartree-Faktorisierung von  $f^{(2)}$  (Gl. 5.75) kann die Bewegungsgleichung 5.74 formuliert werden:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} = \int dv'_1 K[W_{sc}|v'_1 - v_1, x_1, t] f(x_1, v'_1, t) \quad (5.77)$$

Am Ende steht das **Wigner-Poisson** System da (welches auch unter dem Namen „Quanten Vlasov System“ bekannt ist):

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \frac{\partial f}{\partial x} = \int dv' K[W_{sc}|v' - v, x, t] f(x, v', t) \quad (5.78a)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{q_e}{\epsilon_0} \left( \int dv f(x, v, t) - n_0 \right) \quad (W_{sc} = q_e \phi) \quad (5.78b)$$

In der Poissongleichung wurde eine homogene, feste Hintergrundladungsdichte  $-q_e n_0$  hinzugefügt.

### 5.3.2. Fluidmodell für ein Quantenplasma

Die Wigner-Poisson Gleichung ist für viele Anwendungen zu unhandlich, da es sich um eine Integro-Differentialgleichung handelt, der  $2 \cdot d$ -dimensionale Phasenraum diskretisiert werden muss und die Verteilungsfunktion mehr Informationen enthält, als man eigentlich benötigt. Daher liegt es nahe, ein makroskopisches Modell basierend auf der Wigner-Poisson Gleichung zu entwickeln, das die wesentlichen Quanteneffekte beibehält und gleichzeitig numerisch leichter zugänglich ist.

Die Informationen, welche man aus der Verteilungsfunktion für makroskopische Systeme benötigt, ergeben sich aus den Momenten der Verteilung:

$$n(x, t) = \int f(x, v, t) dv \quad : \quad \text{Teilchendichte} \quad (5.79a)$$

$$u(x, t) = \frac{1}{n(x, t)} \int f v dv \quad : \quad \text{mittlere Geschwindigkeit} \quad (5.79b)$$

$$P(x, t) = m_e \left( \int f v^2 dv - n u^2 \right) \quad : \quad \text{Druck} \quad (5.79c)$$

Durch Einsetzen der Gleichung 5.78a in 5.79a, 5.79b erhält man eine Kontinuitätsgleichung für die Teilchendichte und eine Euler-Gleichung, wie sie aus der Fluiddynamik bekannt ist:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(nu)}{\partial x} = 0 \quad (5.80a)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{q_e}{m_e} \frac{\partial \phi}{\partial x} - \frac{1}{m_e n} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (5.80b)$$

Der Druckterm in Gleichung 5.80b enthält die quantenmechanisch bedingten Abweichungen von einem klassischen Modell. Die Aufschlüsselung dieses Druckterms erfolgt in [22] anhand der Äquivalenz des Wigner-Poisson Systems und des Schrödinger-Poisson Systems [63]. Letzteres ist gegeben durch:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2 \psi_\alpha}{\partial x^2} + q_e \phi \psi_\alpha, \quad \alpha = 1, \dots, M \quad (5.81a)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{q_e}{\varepsilon_0} \left( N \sum_{\alpha=1}^M p_\alpha |\psi_\alpha(x, t)|^2 - n_0 \right) \quad (5.81b)$$

Der Zusammenhang zwischen der Verteilungsfunktion des statistischen Ensembles aus  $M$  Systemen und den einzelnen Wellenfunktionen mit Gewichtung  $p_\alpha$  ist bereits in Gl. 5.70 gegeben worden.

Mit der Äquivalenz beider Systeme lässt sich zeigen, dass der Druckterm folgendermaßen über die Wellenfunktionen ausgedrückt werden kann:

$$\begin{aligned} P = & \frac{N\hbar^2}{4m_e} \sum_{\alpha=1}^M p_\alpha \left( 2 \left| \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x} \right|^2 - \psi_\alpha^* \frac{\partial^2 \psi_\alpha}{\partial x^2} - \psi_\alpha \frac{\partial^2 \psi_\alpha^*}{\partial x^2} \right) \\ & + \frac{N^2 \hbar^2}{4m_e n} \left[ \sum_{\alpha=1}^M p_\alpha \left( \psi_\alpha^* \frac{\partial \psi_\alpha}{\partial x} - \psi_\alpha \frac{\partial \psi_\alpha^*}{\partial x} \right) \right]^2 \end{aligned} \quad (5.82)$$

## 5. Wigner-Maxwell Gleichungen

Als nächstes wird die Wellenfunktion in Polardarstellung eingesetzt:

$$\psi_\alpha(x, t) = A_\alpha(x, t) e^{iS_\alpha(x, t)/\hbar} \quad (5.83)$$

Damit kann man zeigen, dass sich der Druck aus folgenden Anteilen zusammensetzt:

$$P = \begin{cases} P_k = \frac{m_e n}{2} \sum_{\alpha, \beta} \tilde{p}_\alpha \tilde{p}_\beta (u_\alpha - u_\beta)^2 & : \text{ kinetischer Druck} \\ + P_{\text{osm}} = \frac{m_e n}{2} \sum_{\alpha, \beta} \tilde{p}_\alpha \tilde{p}_\beta (u_\alpha^o - u_\beta^o)^2 & : \text{ osmotischer Druck} \\ + P_Q = -\frac{\hbar^2 n}{4m_e} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \ln n & : \text{ quantenmech. Druck} \end{cases} \quad (5.84)$$

Dabei ist  $u_\alpha$  die kinetische- und  $u_\alpha^o$  die osmotische<sup>4</sup> Geschwindigkeit:

$$u_\alpha = \frac{1}{m_e} \frac{\partial S_\alpha}{\partial x}, \quad u_\alpha^o = \frac{\hbar}{m_e} \frac{\partial A_\alpha / \partial x}{A_\alpha} \quad (5.85)$$

Die neuen Gewichtungen  $\tilde{p}_\alpha$  hängen folgendermaßen mit den bisher verwendeten Gewichtungen  $p_\alpha$  zusammen:

$$\tilde{p}_\alpha = \frac{N p_\alpha A_\alpha^2}{n} \quad (5.86)$$

Im klassischen Limes  $\hbar \rightarrow 0$  verschwinden die Anteile  $P_{\text{osm}}$  und  $P_Q$ .

\*

Da der Druck  $P$  nur über Kenntnis der mikroskopischen Wellenfunktionen  $\psi_\alpha$  berechnet werden kann, liegt bis jetzt noch keine makroskopische Beschreibung des Elektronengases vor.

Der entscheidende Schritt besteht nun darin, die Anteile  $P_k$  und  $P_{\text{osm}}$  durch einen neuen, „klassischen“ Term  $P_c$  zu ersetzen, welcher nur von der Dichte  $n$  abhängt<sup>5</sup>:

$$\begin{aligned} P &= P_k + P_{\text{osm}} + P_Q \\ &= P_c(n) - \frac{\hbar^2 n}{4m_e} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \ln n \end{aligned} \quad (5.87)$$

Wie in [22] gezeigt wird, lässt sich damit die **Quanten Euler Gleichung** formulieren, welche für  $\hbar \rightarrow 0$  in die klassische Euler-Gleichung der Fluidodynamik übergeht:

$$\boxed{\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{1}{m_e n} \frac{\partial P_c(n)}{\partial x} - \frac{q_e}{m_e} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\hbar^2}{2m_e^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{\sqrt{n}} \frac{\partial^2 \sqrt{n}}{\partial x^2} \right)} \quad (5.88)$$

Zur Untersuchung ultraschnell ablaufender Phänomene wäre für  $P_c(n)$  eine adiabatische Zustandsgleichung sinnvoll, da sich kein thermisches Gleichgewicht auf den betrachteten Zeitskalen einstellen kann.

<sup>4</sup>s. [64]

<sup>5</sup>Der Ansatz wird über die Dichtefunktionaltheorie motiviert (s. S.361-362 in [22]) und hat vermutlich eine ähnliche Gültigkeit wie die ALDA-Näherung (s. Kap. 2.2.2).

Der ganz rechts stehende Term in Gleichung 5.88 wird als „Bohm Potential“ bezeichnet:

$$V_{\text{Bohm}} = \frac{\hbar^2}{2m_e^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{1}{\sqrt{n}} \frac{\partial^2 \sqrt{n}}{\partial x^2} \right) \quad (5.89)$$

In [65] wird gezeigt, dass dieser Term speziell für Nanostrukturen die gleiche Bedeutung wie der Fermi-Druck des semiklassischen Modells (Gl. 1.6b) hat. In aktuellen Publikationen (z.B. [12]) fehlt dieser Term in den gezeigten Modellrechnungen. Zur Verifikation der bisherigen Ergebnisse, die nur den Fermi-Druck berücksichtigen, sollte in zukünftigen Arbeiten die Bedeutung des Bohm Potentials genauer untersucht werden.

Die Limitierungen dieses Modells [65] sind folgende:

- Das Modell ist nur auf Längenskalen  $l > \lambda_F$  (Thomas-Fermi Abschirmlänge, s. Gl. 1.10) gültig. Daher zeigen die Ergebnisse für die elektronische Grundzustandsdichte eines Metallfilms (s. Abbildungen 1 und 2 in [65]) auch keine Friedel-Oszillationen (s. Kap. 3.1.2).
- Das Phänomen der Landau-Dämpfung, welches in den Wigner-Poisson Gleichungen noch enthalten ist [59], fehlt in der makroskopischen Beschreibung.

Als zentrale Verbesserung des Modells wird in [65] noch das Hinzufügen eines Dämpfungsterms, wie er bereits in Gl. 1.6b enthalten ist, vorgeschlagen.



## 6. Numerik

### 6.1. Lösungsverfahren für stationäre Kohn-Sham Gleichungen

#### 6.1.1. Problemübersicht

Die zeitunabhängigen Kohn-Sham Gleichungen haben aus numerischer Sicht folgende Struktur:

$$\left\{ \hat{H}_{\text{KS}}[n^-] \phi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\mathbf{r}) \right\}_{j=1}^N \quad (6.1a)$$

$$n^-(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N w_j |\phi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (6.1b)$$

Bei  $\hat{H}_{\text{KS}}[n^-]$  handelt es sich um einen linearen Operator, welcher allerdings in nicht-linearer Form von der Teilchendichte  $n^-(\mathbf{r})$  abhängig ist. Die Lösung dieser Gleichungen hat die Eigenschaft, dass die „Eingabedichte“  $n^-$  in Gl. 6.1a mit der aus den Orbitalen resultierenden Dichte in Gl. 6.1b übereinstimmt.

Dieses Problem wird numerisch folgendermaßen gelöst: Für eine vorgegebene Eingabedichte  $n^-$  stellt die Gleichung 6.1a ein gewöhnliches Eigenwertproblem dar. Eine Diskretisierung mittels Finiten Differenzen macht aus dem Operator  $\hat{H}_{\text{KS}}[n^-]$  eine endlich große Matrix und aus der Orbitalfunktion  $\phi_j$  einen Vektor:

$$\{\mathbf{H}_{\text{KS}}[n^-] \mathbf{y}_j = \varepsilon_j \mathbf{y}_j\}_{j=1}^N \quad (6.2)$$

Es werden die  $N$  niedrigsten Eigenwerte und Eigenfunktionen der Matrix  $\mathbf{H}_{\text{KS}}[n^-]$  benötigt. Dieses numerische Eigenwertproblem kann im Prinzip mit einer breiten Palette von Algorithmen [66] gelöst werden. Die Matrix  $\mathbf{H}_{\text{KS}}[n^-]$  verfügt aber über bestimmte Eigenschaften, welche nur den Einsatz ganz spezieller Methoden erlaubt. Eine der derzeit geeignetsten Methoden wird in Kapitel 6.1.2 beschrieben.

Wenn das Eigenwertproblem 6.1a für feste Eingabedichte gelöst werden kann, besteht die nächste Aufgabe darin, genau die Dichte zu finden, welche beide Gleichungen 6.1a und 6.1b gleichzeitig erfüllt. Ein geeignetes Verfahren wird in Kapitel 6.1.5 präsentiert.

Beide Teilprobleme sind Gegenstand aktueller Forschung, wie an den Referenzen in den nachfolgenden Kapiteln zu sehen sein wird. Hier gilt es einen Kompromiss zwischen hoher Effizienz<sup>1</sup> und angemessener Einarbeitungszeit zu finden.

---

<sup>1</sup>Hohe Effizienz ist meistens gleichbedeutend mit der Verwendung neuester Algorithmen, die dann aber nur für ganz spezielle Probleme geeignet sind.

### 6.1.2. Propagation in Imaginärzeit

Die Matrix  $\mathbb{H}_{\text{KS}}[n^-]$  ist reellwertig, dünn-besetzt und symmetrisch. Die Anzahl von Zeilen und Spalten ist gleich der Anzahl von Gitterpunkte des diskretisierten Simulationsraums. In der Praxis liegt diese Anzahl meistens in der Größenordnung  $10^2 \dots 10^6$ . Für  $10^2 \dots 10^3$  können zur Diagonalisierung noch Verfahren benutzt werden, welche auch für dicht-besetzte Matrizen entwickelt wurden. Für größere Matrizen muss ausgenutzt werden, dass diese dünn-besetzt sind und nur eine kleine Anzahl der niedrigsten Eigenwerte und Eigenvektoren benötigt werden.

In dieser Arbeit wird das Eigenwertproblem mittels „Propagation in Imaginärzeit“ (ITP<sup>2</sup>) gelöst [67]: Dazu wird die zeitabhängige Schrödingergleichung in Imaginärzeit

$$\tau = -it$$

formuliert:

$$-\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \tau} = \hat{H} \psi \quad (6.3)$$

Der Operator  $\hat{H}$  ist der zeitunabhängige Hamiltonoperator, zu dem das Eigenwertproblem  $\hat{H} \phi_j = \varepsilon_j \phi_j$  gelöst werden soll (d.h. hier:  $\hat{H} = \hat{H}_{\text{KS}}[n^-]$ ). Der Propagationsoperator in Imaginärzeit lautet entsprechend:

$$\hat{U}(\Delta\tau) = e^{-\Delta\tau \hat{H}/\hbar} \quad (6.4)$$

Die Funktionsweise dieser Methode lässt sich über die Spektralzerlegung des Operators  $\hat{H}$  erläutern:

$$\hat{H} = \sum_{j=0}^{\infty} \varepsilon_j |\phi_j\rangle \langle \phi_j| \quad (\varepsilon_j < \varepsilon_{j+1}) \quad (6.5)$$

(Zur Vereinfachung wird hier ein rein diskretes Spektrum ohne Entartung betrachtet.) Wendet man nun den Propagator 6.4 auf einen Zustand  $|\chi\rangle$  mit diversen spektralen Anteilen an, erhält man für  $\Delta\tau \rightarrow \infty$  den Grundzustand  $|\phi_0\rangle$ :

$$|\chi\rangle = c_0 |\phi_0\rangle + c_1 |\phi_1\rangle + \dots \quad (6.6)$$

$$\begin{aligned} \hat{U}(\Delta\tau) |\chi\rangle &= c_0 e^{-\Delta\tau \hat{H}/\hbar} |\phi_0\rangle + c_1 e^{-\Delta\tau \hat{H}/\hbar} |\phi_1\rangle + \dots \\ &= c_0 e^{-\Delta\tau \varepsilon_0/\hbar} |\phi_0\rangle + c_1 e^{-\Delta\tau \varepsilon_1/\hbar} |\phi_1\rangle + \dots \end{aligned} \quad (6.7)$$

Da  $\varepsilon_0$  der kleinste Eigenwert ist, verschwindet dieser spektrale Anteil von  $|\chi\rangle$  am langsamsten. Zerlegt man das Propagationsintervall in  $N$  kleine Intervalle  $\Delta\tau = N\delta\tau$  und normiert nach jedem Zeitschritt  $\delta\tau$  den resultierenden Vektor, erhält man ein Extraktionsverfahren, welches den Spektralanteil mit kleinstem Eigenwert aus  $|\chi\rangle$  in normierter Form für  $N \rightarrow \infty$  hervorbringt.

---

<sup>2</sup>engl.: imaginary time propagation



Damit bleiben noch zur vollständigen Lösung des Eigenwertproblems 6.2 die Fragen offen, wie der Propagationsoperator 6.4 numerisch realisiert werden kann und wie man nicht nur den Grundzustand von  $\hat{H}$  sondern die ersten  $N$  Eigenzustände berechnen kann:

In [67] wird die Splitoperator-Methode „SO4“ (s. Gl. 6.43) vorgeschlagen, um den Operator  $\hat{U}(\Delta\tau)$  zu approximieren. Die Taylorreihenentwicklung 4. Ordnung (s. Gl. 6.38) hat sich allerdings in dieser Arbeit für alle Eigenwertprobleme als völlig ausreichend erwiesen. Wenn es auf aller höchste Performance ankommt, sollten die Analysen aus [67] berücksichtigt werden<sup>3</sup> um die entscheidenden Optimierungen am verwendeten Algorithmus einzubauen.

Die Berechnung der ersten  $N$  Eigenzustände erfordert ein spezielles Orthogonalisierungsverfahren, welches im nächsten Kapitel beschrieben wird.

### 6.1.3. Orthogonalisierungsverfahren

Um die ersten  $N$  Eigenwerte und Eigenvektoren einer Matrix  $\mathbf{H}$  mit der ITP-Methode zu berechnen, macht man folgenden Ansatz: Man wählt  $N$  Startvektoren  $|\chi_0^{(0)}\rangle, \dots, |\chi_N^{(0)}\rangle$ , welche jeweils über alle spektralen Anteile der Matrix  $\mathbf{H}$  verfügen. Das erzielt man dadurch, dass man die zugehörigen Vektordarstellungen dieser Vektoren mit Zufallszahlen vorbesetzt. Im Prinzip geht man dann einfach so vor, dass diese Vektoren jeweils alle um einen kleinen Zeitschritt  $\delta\tau$  propagiert und anschließend untereinander orthogonalisiert und normiert werden:

$$|\tilde{\chi}_j^{(0)}\rangle = \hat{U}(\delta\tau)|\chi_j^{(0)}\rangle \xrightarrow{\text{Ortho.}+\text{Norm.}} |\chi_j^{(1)}\rangle \quad (6.8)$$

Man erzeugt nach diesem Schema aus jedem Satz von Vektoren  $|\chi_j^{(k)}\rangle$  einen neuen Satz  $|\chi_j^{(k+1)}\rangle$  von *orthonormalen* Vektoren. Naheliegender Weise würde man hier das Orthogonalisierungsverfahren von Gram-Schmidt<sup>4</sup> benutzen. Es ergeben sich nach genügend Iterationen die gesuchten Eigenvektoren (aus denen auch die Eigenwerte als Erwartungswert des Operator  $\hat{H}$  berechnet werden können):

$$\lim_{k \rightarrow \infty} |\chi_j^{(k)}\rangle = |\phi_j\rangle \quad (6.9)$$

Die Erfahrung mit der Gram-Schmidt Methode für die Systeme in Kapitel 3 hat aber gezeigt, dass es zu erheblichen numerischen Genauigkeitsproblemen bei der Orthogonalisierung kommt, und diese umso mehr zunehmen, je mehr Vektoren man berechnen möchte. Dieses Problem wird auch in [67] beschrieben und ein spezielles Orthogonalisierungsverfahren von Aichinger und Krotscheck [70] benutzt, das auf der Diagonalisierung der Überlappmatrix  $\mathbf{M}$  basiert.

Die Matrixelemente  $M_{ij}$  der Überlappmatrix  $\mathbf{M}$  sind gegeben durch:

$$M_{ij} = \langle \chi_i^{(k)} | \hat{U}(\delta\tau) | \hat{U}(\delta\tau) \chi_j^{(k)} \rangle = \langle \tilde{\chi}_i^{(k+1)} | \tilde{\chi}_j^{(k+1)} \rangle \quad (6.10)$$

<sup>3</sup>Die dort vorgestellte ITP-Implementation mit adaptiven Zeitschritten erweist sich sogar als noch effizienter als der legendäre ARPACK-Algorithmus: „Implicitly Restarted Lanczos Method“ [68].

<sup>4</sup>s. z.B. Kapitel 1.7 in [69].

## 6. Numerik

(Der Unterschied zwischen  $\chi$  und  $\tilde{\chi}$  ist an Gl. 6.8 ersichtlich.) Für diese Matrix wird ein Eigenwertproblem aufgestellt:

$$\sum_j M_{ij} c_j^{(n)} = m_n c_i^{(n)} \quad (6.11)$$

Die Koeffizienten  $c_j^{(n)}$  bilden den  $n$ -ten Eigenvektor  $\mathbf{c}^{(n)}$  zum Eigenwert  $m_n$ . Die Dimension der Überlappmatrix ist *wesentlich* kleiner als die Anzahl der Gitterpunkte des diskretisierten Simulationsraums. Diese Matrix kann daher mit generischen Algorithmen (beispielsweise aus der **lapack**-Bibliothek) für dicht-besetzte Matrizen diagonalisiert werden. Mit dem Ergebnis  $\{m_n, \mathbf{c}^{(n)}\}$  dieser Diagonalisierung wird nun ein neuer Satz von Vektoren  $|\chi_j^{(k+1)}\rangle$  (als Ergebnis des Schemas in Gl. 6.8) generiert:

$$|\chi_j^{(k+1)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{m_j}} \sum_i c_i^{(j)} |\tilde{\chi}_i^{(k+1)}\rangle \quad (6.12)$$

Mit einer Rechnung lässt sich schnell zeigen, dass diese Vektoren orthonormal sind:

$$\begin{aligned} \langle \chi_i^{(k+1)} | \chi_j^{(k+1)} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \sum_{n,l} c_n^{(i)} c_l^{(j)} \langle \tilde{\chi}_n^{(k+1)} | \tilde{\chi}_l^{(k+1)} \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \sum_{n,l} c_n^{(i)} c_l^{(j)} M_{nl} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \sum_n c_n^{(i)} \underbrace{\sum_l c_l^{(j)} M_{nl}}_{=m_j c_n^{(j)}} \\ &= \frac{m_j}{\sqrt{m_i m_j}} \sum_n c_n^{(i)} c_n^{(j)} = \sqrt{\frac{m_j}{m_i}} \delta_{ij} = \delta_{ij} \end{aligned} \quad (6.13)$$

Im nächsten Kapitel wird der fertige Algorithmus zur Diagonalisierung der Matrix  $\mathbf{H}_{\text{KS}}$  unter Verwendung dieses speziellen Orthogonalisierungsverfahrens zusammengefasst.

### 6.1.4. ITP-basierter Diagonalisierungs-Algorithmus

Zur Lösung des Eigenwertproblems in Gl. 6.2 wurde für alle Ergebnisse aus Kapitel 3 dieser Algorithmus verwendet:

1. Startwellenfunktionen  $|\chi_j^{(0)}\rangle$  bestimmen (Vektoren mit Zufallswerten initialisieren)
2. In Imaginärzeit propagieren:

$$|\tilde{\chi}_j^{(k)}\rangle = \hat{U}(\delta\tau) |\chi_j^{(k)}\rangle$$

3. Orthogonalisieren:
  - a) Überlappmatrix (Gl. 6.10) berechnen
  - b) Überlappmatrix diagonalisieren (Gl. 6.11)
  - c) Eigenvektoren aufsteigend nach den zugehörigen Eigenwerten sortieren

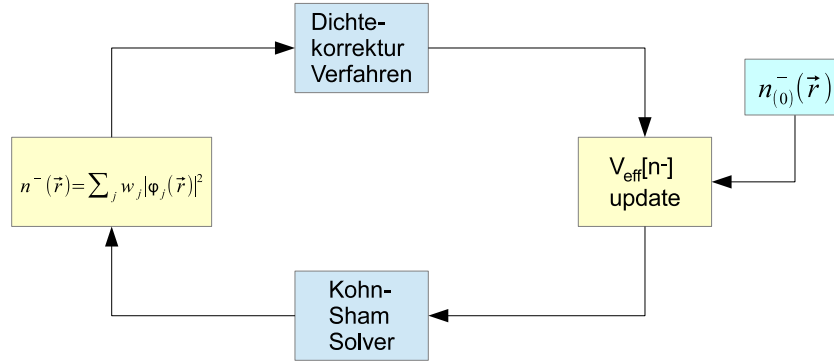


Abbildung 6.1.: Schleife zur Berechnung einer selbstkonsistenten Elektronendichte für die Kohn-Sham Gleichungen 6.1a-6.1b. Die Konvergenzgeschwindigkeit wird von der Wahl der Startdichte und dem Dichtekorrekturverfahren entscheidend bestimmt.

d) Neuen Satz von Vektoren nach Gl. 6.12 berechnen

4. Weiter bei Schritt 2 bis Konvergenz der Vektoren eintritt:

$$\|\chi_j^{(k+1)} - \chi_j^{(k)}\| < \epsilon \quad (6.14)$$

Eine sehr wichtige praktische Erfahrung mit diesem Algorithmus besteht darin, dass dessen Konvergenz erheblich verbessert wird, wenn man ein paar mehr Vektoren<sup>5</sup> berechnen lässt, als für das Problem erforderlich ist.

Die Eigenvektoren mit niedrigsten Eigenwerten konvergieren am schnellsten (wie man Gl. 6.7 erkennen kann). Dieses Konvergenzverhalten bringt noch einen praktischen Vorteil mit sich: Die Eigenvektoren mit den niedrigsten Eigenwerten können, sobald Konvergenz bei diesen eingetreten ist, „eingefroren“ werden: Diese brauchen vom Algorithmus während der Iteration nicht mehr weiter aktualisiert werden.

### 6.1.5. SCF Iterationsverfahren

Die stationären Kohn-Sham Gleichungen 6.1a-6.1b werden iterativ gelöst (s. Abb. 6.1): Um die gesuchte selbstkonsistente Dichte  $n^-(\mathbf{r})$  zu finden, wird eine Startdichte  $n_{(0)}^-(\mathbf{r})$  vorgegeben, welche eine physikalisch naheliegende Näherung der tatsächlichen Dichte darstellt<sup>6</sup>. Aus dieser Dichte wird das effektive Potential  $V_{\text{eff}}[n^-]$  berechnet. Dann wird die Kohn-Sham Eigenwertgleichung 6.1a mit diesem Potential gelöst. Die resultierenden Orbitale werden benutzt, um die zugehörige Elektronendichte dieser Orbitale nach Gl. 6.1b zu berechnen. Der zentrale Schritt, welcher die Konvergenzgeschwindigkeit dieses Verfahrens (neben der Wahl der Startdichte) entscheidend bestimmt ist folgender: Aus der Dichte  $n_{(k)}^-(\mathbf{r})$  muss mit einem geeigneten Korrekturverfahren eine neue Dichte  $n_{(k+1)}^-(\mathbf{r})$

<sup>5</sup>Für die 2D/3D-Systeme aus Kapitel 3 wurden 5-20 Vektoren zusätzlich verwendet. Bei den 1D-Systemen können statt ITP auch Verfahren aus der **lapack**-Bibliothek verwendet werden.

<sup>6</sup>In Kapitel 3 wurde für die gezeigten Systeme jeweils die Ionendichte  $n^+(\mathbf{r})$  als Startdichte  $n_{(0)}^-(\mathbf{r})$  verwendet.

## 6. Numerik

ermittelt werden, welche der tatsächlichen Dichte  $n^{(-)}(\mathbf{r})$  immer näher kommt. Alle diese Verfahren müssen die Eigenschaft haben, nach unendlich vielen Iterationen die korrekte Dichte zu liefern:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} n_{(k)}^-(\mathbf{r}) = n^{(-)}(\mathbf{r}) \quad (6.15)$$

Weil die Diagonalisierung der Kohn-Sham Matrix  $\mathbf{H}_{\text{KS}}[n^-]$  extrem viel Rechenzeit beansprucht und die Berechnung des effektiven Potentials eine ebenfalls Rechenzeit intensive Lösung der Poissongleichung (s. Kapitel 6.6) beinhaltet, wurden viele Verfahren entwickelt [70–73]<sup>7</sup>, die eine möglichst geschickte Dichtekorrektur erlauben um die Iterationsanzahl so gering wie möglich zu halten.

Diese Verfahren unterscheiden sich nicht nur in ihrer Konvergenzgeschwindigkeit, sondern insbesondere auch in ihrer Stabilität. Das stabilste und gleichzeitig auch langsamste Verfahren ist das *simple mixing*-Verfahren [73]. Die neue Dichte  $n_{(k+1)}^-(\mathbf{r})$  wird über einen Mischparameter  $\alpha \in (0, 1)$  der vorherigen Dichte beigemischt:

$$n_{(k+1)}^-(\mathbf{r}) = [1 - \alpha]n_{(k)}^-(\mathbf{r}) + \alpha \mathcal{F} \left[ n_{(k)}^- \right] (\mathbf{r}) \quad (6.16)$$

Die Abbildung  $\mathcal{F}$  ordnet der Eingabedichte  $n^-$  diejenige Dichte  $\mathcal{F}[n^-]$  zu, welche sich aus den Orbitalen ergibt, wenn die Kohn-Sham Gleichungen mit dem effektiven Potential  $V_{\text{eff}}[n^-]$  gelöst werden. Die gesuchte Dichte erfüllt also die Gleichung  $n^- = \mathcal{F}[n^-]$ . Das Residuum  $R(\mathbf{r})$  ist somit gegeben durch:

$$R(\mathbf{r}) = n^-(\mathbf{r}) - \mathcal{F}[n^-](\mathbf{r}) \quad (6.17)$$

Damit kann Gleichung 6.16 umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned} n_{(k+1)}^-(\mathbf{r}) &= n_{(k)}^-(\mathbf{r}) - \alpha n_{(k)}^-(\mathbf{r}) + \alpha \mathcal{F} \left[ n_{(k)}^- \right] (\mathbf{r}) \\ &= n_{(k)}^-(\mathbf{r}) - \alpha R(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (6.18)$$

Geometrisch bedeutet das, dass man sich bei diesem Iterationsverfahren immer um ein kleines Stück des Residuenvektors weiterbewegt, bis dieser klein genug geworden ist und die Iteration abgebrochen werden kann:

$$\|R(\mathbf{r})\| < \epsilon \quad (6.19)$$

Ein alternatives Abbruchkriterium, welches nicht das gesamte Dichtefeld benutzt, besteht darin, die Konvergenz der Kohn-Sham Eigenwerte  $\varepsilon_j$  zu analysieren (dieses Kriterium kann z.B. in dem **octopus**-Softwarepaket [74] benutzt werden).

Die Ergebnisse in Kapitel 3 wurden alle mit einem Abbruchkriterium vom Typ 6.19 erzielt, d.h. speziell:

$$\max_{\mathbf{r} \in \Omega} \left\{ \frac{|n_{(k+1)}^-(\mathbf{r}) - n_{(k)}^-(\mathbf{r})|}{n_0} \right\} < \epsilon \quad (6.20)$$

---

<sup>7</sup>Einige dieser Referenzen stellen Verfahren vor, in denen es allgemein um nichtlineare Gleichungen geht.

Dabei ist  $\Omega$  der Simulationsraum,  $n_0$  die maximale Ionendichte und  $\epsilon$  die relative Dichteänderung bei deren Unterschreitung abgebrochen wird. Für  $\epsilon$  wurden Werte von  $10^{-12}$  bis  $10^{-6}$  verwendet. Hier muss häufig ein Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenzeit gefunden werden, da das *simple mixing*-Verfahren eine konstante Anzahl an Schritten benötigt um das Residuum um jeweils eine Größenordnung zu verkleinern.

### 6.1.6. Adaptives Mixing Verfahren

Es ist nicht Ziel dieser Arbeit gewesen, eine Verbesserung der Selbstkonsistenzschleife zu entwickeln, da auf diesem Gebiet schon genügend Methoden existieren. Jedoch wurde folgende naheliegende Verbesserung des *simple mixing* Verfahrens implementiert, die sich an dem Konzept der *adaptiven Zeitschritte* zur Integration von Bewegungsgleichungen anlehnt. Folgende Modifikationen sind dafür notwendig:

- Vor jedem Schritt wird die Elektronendichte  $n_{(k)}^-(\mathbf{r})$  zwischengespeichert.
- Jeder Schritt besteht aus  $2N_{\text{substep}}$  Unterschritten:
  - Es werden  $N_{\text{substep}}$  „simple mixing“-Schritte mit dem momentanen Mischparameter  $\alpha$  durchgeführt.
  - Zusätzlich werden  $N_{\text{substep}}$  unabhängige „simple mixing“- Schritte mit  $2\alpha$  durchgeführt, die ebenfalls auf der Eingabedichte  $n_{(k)}^-(\mathbf{r})$  basieren.
- Die beiden resultierenden Dichten werden über das Kriterium 6.20 verglichen und die Dichte mit besserem Konvergenzwert wird als Ausgabedichte  $n_{(k+1)}^-(\mathbf{r})$  benutzt.
- Wenn die  $2\alpha$ -Dichte bessere Konvergenz zeigte, wird der Mischparameter verdoppelt und ansonsten halbiert.
- Wird eine signifikante Vergrößerung des Residuums festgestellt, muss die zwischengespeicherte Elektronendichte wiederhergestellt werden. Dieser Fall impliziert, dass der Mischparameter bereits einmal halbiert wurde. Der Mischparameter muss in diesem Fall nochmals halbiert werden, weil sonst zweimal die selbe erfolglose Rechnung mit identischem Mischparameter durchgeführt wird.

Eine Implementation dieses Verfahrens sollte die Skalierung des Mischparameters frei einstellbar lassen, da der Faktor „2“ für manche Systeme zu groß ist. Ausserdem hilft es, während der Iteration das Konvergenzverhalten über die letzten 5-10 Schritte zu betrachten, um oszillierendes oder stagnierendes Verhalten zu erkennen. Wenn dieses Verhalten beobachtet wird, muss die Schleife abgebrochen werden, da das vorgegebene Konvergenzziel nicht mehr erreicht wird<sup>8</sup>. Das *simple mixing*-Verfahren ist dann nicht in der Lage, die Kohn-Sham Gleichungen zu lösen<sup>9</sup>.

Die Ergebnisse für eine Verbesserung des Konvergenzverhaltens sind in Abbildung 6.2 illustriert. Die Erfahrung mit dem Verfahren hat gezeigt, dass es sich gut eignet, um einen

<sup>8</sup>Es handelt sich dabei um praktische Erfahrungswerte mit dem Konvergenzverlauf.

<sup>9</sup>Einige 3D-Systeme, wie die Kugel aus [42], zeigten dieses Verhalten. Hier hat es geholfen, die Geometrie oder die Diskretisierung leicht zu verändern.

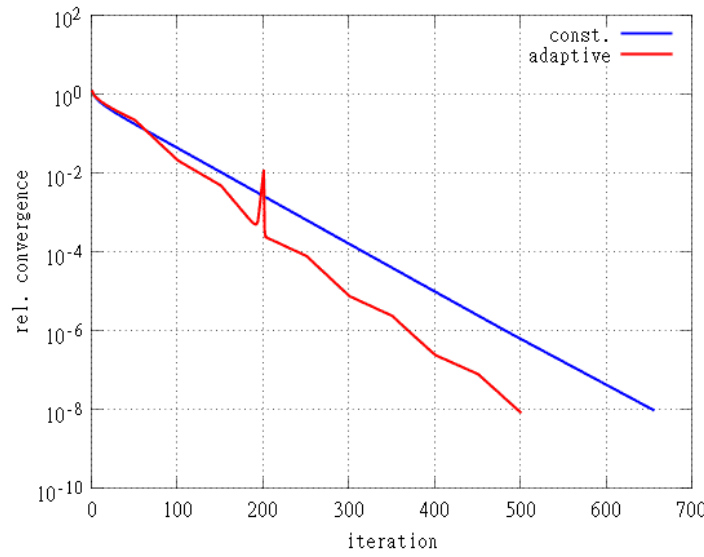


Abbildung 6.2.: Das Diagramm zeigt das Residuum (6.20) nach jedem Iterationsschritt bei konstantem und adaptivem Mischparameter  $\alpha$ . Das adaptive Verfahren hat ca. 150 Schritte weniger benötigt. Die CPU-Zeit hat bei diesen Rechnungen für  $\alpha = 0.03$  14.2s und bei adaptiven  $\alpha$  11.5s betragen. Der kleine Peak in der roten Kurve zeigt, dass bei dem adaptiven Verfahren der Mischparameter zwischendurch zu groß gewählt wurde und reduziert werden musste, um divergierendes Verhalten zu verhindern.

optimalen Wert für den Mischparameter zu erhalten, den man dann in das  $\alpha = \text{const.}$ -Verfahren einsetzen kann. Um die benötigte CPU-Zeit gegenüber dem nicht-adaptiven Verfahren zu verringern, muss leider viel mit den Parametern experimentiert werden.

### 6.1.7. Bedeutung der Abschirmkonstante für die SCF-Schleife

Die Berechnung des Hartree-Anteils  $V_H[n^-]$  des effektiven Potentials beinhaltet die Lösung der Poissonsgleichung:

$$[\nabla^2 + \kappa^2] \Phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \varrho(\mathbf{r}) \quad (6.21)$$

Die elektrostatische Abschirmkonstante  $\kappa$  hat erheblichen Einfluss auf die Stabilität der SCF-Schleife<sup>10</sup>: Speziell bei eindimensionalen Systemen, wie dem Metallfilm aus Kapitel 3, konnte die SCF-Schleife nicht zur Konvergenz gebracht werden, wenn keine *künstliche* elektrostatische Abschirmung vorhanden war. Es ist leicht nachvollziehbar, weshalb der eindimensionale Fall besonders anfällig für die Instabilität ist: Das Coulombpotential einer Ladung am Ort  $x'$  ist proportional zu  $|x - x'|$  (entsprechend dem Feld einer unendlich ausgedehnten Flächenladung). Jede kleinste Änderung der Ladungsdichte  $n^-(x)$ , welche die SCF-Schleife vornimmt, hat im Simulationsraum überall gleich große Auswirkungen auf das elektrostatische Feld. In Anlehnung an das Konzept der Konditionszahl

<sup>10</sup>s. Anhang von [75].

für lineare Gleichungssysteme (s. Kapitel 6.3.6) kann man hier bei diesen nichtlinearen Gleichungen von einem schlecht konditionierten Problem sprechen, da kleine Änderungen an der Eingabedichte große Wirkung auf die Ausgabedichte haben.

In dieser Arbeit konnte dieses Problem durch folgende Vorgehensweise gelöst werden [76]: Für die Jelliumsysteme aus Kapitel 3 wurde  $\kappa$  zunächst in der Größenordnung des Fermivektors  $k_F$  gewählt. Dann wurden die Kohn-Sham Gleichungen gelöst. Die resultierende Ladungsdichte  $n^-$  wird dann als Startdichte  $n_{(0)}^-(\mathbf{r})$  benutzt, um die Kohn-Sham Gleichungen mit einer verkleinerten Abschirmkonstante *erneut* zu lösen. Diese Schritte wurden so oft wiederholt, bis die Elektronendichte unabhängig von der Abschirmkonstante war.

Eine alternative Methode wird im Anhang von [75] und in Kapitel 2 von [32] beschrieben.

## 6.2. Propagatoren für die Kohn-Sham Gleichungen

Eine umfassende Beschreibung von Propagatoren für die zeitabhängigen Kohn-Sham Gleichungen ist in [77] zu finden. In diesem Kapitel wird ein Überblick über das Thema gegeben und es werden die Methoden, welche speziell in dieser Arbeit benutzt werden, beschrieben.

### 6.2.1. Problembeschreibung

Die zeitabhängigen Kohn-Sham Gleichungen für ein  $N$ -Elektronen System lauten:

$$\left\{ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_j(\mathbf{r}, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}}[n^-](\mathbf{r}, t) \right) \phi_j(\mathbf{r}, t) \right\}_{j=1}^N \quad (6.22)$$

$$n^-(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N w_j |\phi_j(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (6.23)$$

Diese haben folgende strukturelle Eigenschaften, die für die Problemanalyse von zentraler Bedeutung sind:

1. Es handelt sich mathematisch gesehen um  $N$  Ein-Teilchen Schrödingergleichungen.
2. Der Hamiltonoperator  $\hat{H}_{\text{KS}}(t)$  ist zeitabhängig, weil auch die Teilchendichte  $n^-(\mathbf{r}, t)$  und eventuell vorhandene externe Störpotentiale zeitabhängig sind.
3. Die Gleichungen sind über das effektive Potential miteinander gekoppelt.

Die Kopplung der Gleichungen ist dabei als nebensächliches Problem anzusehen, da die größte Schwierigkeit darin besteht, die zeitabhängige Ein-Teilchen Schrödingergleichung effizient zu propagieren (s. Kapitel 6.2.2).

### 6.2.2. Numerische Lösung der zeitabhängigen Ein-Teilchen Schrödingergleichung

Die Ein-Teilchen Schrödingergleichung lautet:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}(t) \varphi(\mathbf{r}, t) \quad (6.24)$$

Das Lösen dieser Gleichung erfordert die Vorgabe von Randbedingungen im Raum und einer Anfangsbedingung in der Zeit:

$$\varphi(\partial\Omega, t) = 0 \quad (6.25)$$

$$\varphi(\mathbf{r}, 0) = \varphi_0(\mathbf{r}) \quad (6.26)$$

Mit  $\Omega$  wird der Simulationsraum bezeichnet. Die Wellenfunktion  $\varphi$  wird auf einem regulären, kartesischen Gitter in diesem Gebiet dargestellt:

$$\varphi_{j,k,l}(t) = \varphi(j \Delta x \mathbf{e}_x + k \Delta y \mathbf{e}_y + l \Delta z \mathbf{e}_z, t) \quad (6.27)$$

Da bei der numerischen Verarbeitung nur endlich viele Gitterpunkte gespeichert werden können, ist auch das Gebiet  $\Omega$  nur endlich groß. Die Randbedingung 6.25, welche einem unendlich tiefen Potentialtopf entspricht, wurde gewählt, weil sich diese besonders einfach implementieren lässt und für alle Anwendungen in dieser Arbeit geeignet ist.

Der Operator  $\hat{H}(t)$  beinhaltet den Operator der kinetischen Energie, der im Ortsraum ein skalierter Laplaceoperator ist. Dieser Operator wird auf dem Gitter mittels Finite Differenzen dargestellt [66, 78]. Üblicher Weise verwendet man einen 3- oder 5-Punkt Stempel. Der Hamiltonoperator kann letztlich auf dem Gitter in Form einer endlichen Matrix  $\mathbf{H}(t)$  dargestellt werden. Der „räumliche“ Anteil der Schrödingergleichung sei damit nun ein gelöstes Teilproblem.

Das verbleibende Teilproblem besteht in der Propagation der Wellenfunktion in der Zeit: In einer Simulation muss aus der Wellenfunktion zur Zeit  $t$  diese zu einem Zeitpunkt  $t + \Delta t$  berechnet werden. Dieses Problem kann formal über den Zeitentwicklungsoperator  $\hat{U}$  beschrieben werden:

$$\varphi(t + \Delta t) = \hat{U}(t + \Delta t, t) \varphi(t) \quad (6.28)$$

$$\hat{U}(t_1, t_0) = \hat{T}_D \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_1} \hat{H}(t) dt \right) \quad (6.29)$$

Bei dem Operator  $\hat{T}_D$  handelt es sich um den dysonschen Zeitordnungsoperator [79] und der Operator  $\hat{T}_D \exp$  wird als zeitgeordneter Exponent bezeichnet [77].

Für die Numerik muss der Operator 6.29 auf eine endliche Anzahl an elementaren Rechenoperationen, die auf die diskretisierte Wellenfunktion  $\varphi_{j,k,l}(t)$  anzuwenden sind, runter gebrochen werden. Das setzt eine Approximation dieses Operators voraus, deren Fehler die Eigenschaft haben soll, für  $\Delta t \rightarrow 0$  möglichst „schnell“ gegen Null zu gehen. An dieser Stelle muss ein Kompromiss gemacht werden: Je besser die Approximation ist,



umso größere Zeitschritte können zwar gemacht werden, jedoch steigt der Rechenaufwand pro Zeitschritt ebenfalls an<sup>11</sup>.

Die systematische Approximation des Operators 6.29 wird als Magnus-Entwicklung [80, 81] bezeichnet. Das Entscheidende an dieser Entwicklung ist, dass sich der Zeitentwicklungsoperator als *einfacher* Exponent eines Operators  $\hat{\Omega}$  schreiben lässt, der in einer Reihe entwickelt werden kann:

$$\hat{U}(t_1, t_0) = \exp \left\{ \hat{\Omega}(t_1, t_0) \right\} \quad (6.30)$$

$$\hat{\Omega}(t_1, t_0) = \sum_{k=1}^{\infty} \hat{\Omega}_k(t_1, t_0) \quad (6.31)$$

Die Operatoren dieser Reihenentwicklung können nach folgendem (rekursivem) Schema unter Verwendung eines weiteren Operators  $\hat{S}$  und der Bernoulli-Zahlen  $B_j$  berechnet werden:

$$\hat{\Omega}_k(t_1, t_0) = \sum_{j=0}^{k-1} \frac{B_j}{j!} \int_{t_0}^{t_1} \hat{S}_k^j(\tau) d\tau \quad (6.32)$$

$$\hat{S}_1^0(\tau) = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}(\tau) \quad (6.33)$$

$$\hat{S}_k^0(\tau) = 0 \quad (k > 1) \quad (6.34)$$

$$\hat{S}_k^j(\tau) = \sum_{m=1}^{k-j} \left[ \hat{\Omega}_m(t_1, t_0), \hat{S}_{k-m}^{j-1}(\tau) \right] \quad (1 \leq j \leq k-1) \quad (6.35)$$

Die Integration in Gl. 6.32 muss mit einer numerischen Quadraturformel durchgeführt werden.

Um eine Approximation des Magnusoperators  $\hat{\Omega}$  zur Ordnung  $2n$  zu erhalten, muss die Reihe in Gl. 6.31 nach dem  $n$ -ten Term abgebrochen werden und die auftretenden Integrale mit einer Quadraturformel  $n$ -ter Ordnung ausgewertet werden [77]. In dieser Arbeit wurden die Operatoren in der zweiten und vierten Ordnung benutzt. Das Ergebnis für diese beiden (praktisch wichtigen) Fälle ist ebenfalls in [77] dokumentiert. Für einen Zeitschritt  $\Delta t$  mit  $t_0 = t$  und  $t_1 = t + \Delta t$  lauten die Operatoren:

$$\hat{\Omega}_{M(2)}(t + \Delta t, t) = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}(t + \Delta t/2) \Delta t \quad (6.36)$$

$$\begin{aligned} \hat{\Omega}_{M(4)}(t + \Delta t, t) = & -i \frac{\Delta t}{2\hbar} \left[ \hat{H}(\xi_1) + \hat{H}(\xi_2) \right] - \frac{\sqrt{3}(\Delta t)^2}{12\hbar^2} \left[ \hat{H}(\xi_2), \hat{H}(\xi_1) \right] \\ & \xi_{1,2} = t + [(1/2) \mp \sqrt{3}/6] \Delta t \end{aligned} \quad (6.37)$$

Von diesen Operatoren muss jetzt nur noch der einfache Exponent aus Gl. 6.30 gebildet werden und auf eine Wellenfunktion  $\varphi$  angewendet werden.

Bei der Methode der Finiten Differenzen liegt ein solcher Operator in Form einer Matrix vor. Um den Exponenten einer Matrix zu berechnen, existieren zahlreiche Algorithmen

<sup>11</sup>In [77] sind Erfahrungswerte für dieses Problem ausführlich dokumentiert.

[82, 83]. Allerdings ist diese Vorgehensweise, nämlich diesen Exponenten der Matrix explizit zu berechnen, technisch kaum oder gar nicht möglich: Die resultierende  $N \times N$  Matrix ist dicht besetzt und  $N$  ist dabei die Anzahl an verwendeten Gitterpunkten, welche durchaus in der Größenordnung  $10^3 \dots 10^6$  liegen kann.

Stattdessen werden Operatoren der Form  $\exp(\hat{A})$  grundsätzlich nur *prozedural* auf Wellenfunktionen  $\varphi$  angewendet, d.h. der Exponentialoperator wird durch ein Polynom approximiert, dessen Auswertung im Wesentlichen nur die Rechenoperation  $\hat{A}\varphi$  wiederholt benötigt.

Dazu gibt es folgende Möglichkeiten [77]:

- Der Exponentialoperator wird in einer Taylorreihe entwickelt:

$$\exp(\hat{A})\varphi = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{\nu!} \hat{A}^{\nu} \varphi \quad (6.38)$$

Die prozedurale Auswertung erfolgt nach dem Horner-Schema [84].

- An Stelle der Monombasis kann die Reihe über Chebyshev-Polynome dargestellt werden:

$$\exp(\hat{A})\varphi = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} T_{\nu}(\hat{A})\varphi \quad (6.39)$$

Die prozedurale Auswertung erfolgt nach dem Clenshaw-Algorithmus [85]. Die Formel zur Berechnung der Entwicklungskoeffizienten  $c_{\nu}$  ist in [77, 86] zu finden. Bei dem Operatorpolynom  $T_{\nu}(\hat{A})$  muss beachtet werden, dass der Operator in seiner Spektralzerlegung keine Eigenwerte ausserhalb des Intervalls  $[-1, 1]$  haben darf, weil die Chebyshev-Polynome nur auf diesem Intervall definiert sind.

- In [87] wird eine Krylov-Unterraum Methode beschrieben, mit der sich  $\exp(\hat{A})\varphi$  ebenfalls berechnen lässt. Nach der Analyse der Methoden in [77] ist diese Methode die effizienteste von den hier Genannten. Unter anderem lässt sich mit der Methode auch der Fehler der Approximation leicht abschätzen.

Die Methoden unterscheiden sich letztlich darin, wie viele Matrix-Vektor Multiplikationen (speziell  $\hat{A}\varphi$ ) zur Propagation pro Zeitintervall durchzuführen sind, um eine vorgegebene Mindestgenauigkeit einzuhalten. Für die gezeigten Beispiele in [77] benötigte die Krylov-Methode bis zu Faktor 2 weniger Operationen.

Für alle Anwendungen in dieser Arbeit ist die Taylorreihenentwicklung 4. Ordnung vollkommen ausreichend gewesen, weil der theoretisch mögliche Performancegewinn durch die beiden anderen Methoden deren Implementationsaufwand nicht gerechtfertigt hat. Die Verwendung der 4. Ordnung wird ausserdem in [77] empfohlen.

### 6.2.3. Alternative Propagationsmethoden

Im letzten Kapitel wurde der Zeitentwicklungsoperator mit einer Magnusentwicklung approximiert. Diese liefert nicht nur eine Möglichkeit, den zeitgeordneten Exponenten

zu vereinfachen, sondern bietet auch den großen Vorteil, dass sie in jeder Ordnung den unitären Charakter des Zeitentwicklungsoperators beibehält.

Von den populären Standardverfahren wie der Crank-Nicholson (CN) Methode [66] und den „Allzweck“-Integratoren wie dem expliziten Runge-Kutta (RK) Verfahren wird in [77] (ohne nähere Begründung) abgeraten. Mögliche Gründe sind aber recht offensichtlich: Die CN-Methode verwendet zwar eine unitäre Approximation des Zeitentwicklungsoperators, allerdings muss bei der Methode in jedem Zeitschritt ein lineares Gleichungssystem gelöst werden. Die Form des Gleichungssystems wird im Wesentlichen vom Hamiltonoperator des Systems bestimmt. Beschränkt man sich auf eindimensionale Systeme, dann stellt das Gleichungssystem kein numerisches Problem dar, weil die Finite Differenzen Form des Hamiltonoperators eine tridiagonale Matrix ergibt und daher in  $\mathcal{O}(N)$  (mit  $N$  als Anzahl der Gitterpunkte) gelöst werden kann [66]. Für mehrdimensionale Systeme ist diese Methode ungeeignet, da das Gleichungssystem diese Eigenschaft verliert.

Die populären RK-Verfahren 2. und 4. Ordnung wurden in dieser Arbeit an verschiedenen Stellen getestet. Dabei zeigte sich immer wieder, dass in 2. Ordnung die Normierung der Wellenfunktion nicht erhalten blieb und die Simulation schnell instabil wurde. Das Verfahren 4. Ordnung zeigte keine signifikanten Abweichungen in der Norm der Wellenfunktion (bedingt durch die hohe Ordnung des Verfahrens) und blieb stabil.

Die RK-Verfahren haben den Nachteil, dass die Lösung nicht *zeitumkehrbar* ist. Propagiert man den Zustand  $\varphi(t)$  um  $\Delta t$  und anschließend um  $-\Delta t$  ergibt sich ein anderer Zustand  $\tilde{\varphi}(t)$  als der Ausgangszustand:

$$\varphi(t) \xrightarrow{\Delta t} \varphi(t + \Delta t) \xrightarrow{-\Delta t} \tilde{\varphi}(t) \neq \varphi(t)$$

Die korrekte Lösung der zugrunde liegenden Gleichungen hat aber diese Eigenschaft der Zeitumkehrbarkeit. Deshalb sollten nur Methoden benutzt werden, welche diese berücksichtigen. Das RK-Verfahren 4. Ordnung kann allerdings aufgrund seiner hohen Genauigkeit diese Unzulänglichkeit kompensieren.

Eine wichtige Klasse von Propagatoren bilden die Split-Operator Methoden [88]:

Man nehme zunächst an, dass der Zeitschritt  $\Delta t$  klein genug ist, damit die Zeitabhängigkeit des Hamiltonoperators vernachlässigbar ist. Der Zeitentwicklungsoperator vereinfacht sich dadurch erheblich [79]:

$$\begin{aligned} \hat{U}(\Delta t) &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Delta t\right) \\ &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} [\hat{T} + \hat{V}] \Delta t\right) \end{aligned} \quad (6.40)$$

Die Idee besteht darin, den Exponenten zu faktorisieren. Nach der Baker-Campbell-Hausdorff Relation müssen die Operatoren im Exponenten dafür miteinander kommutieren, was für  $\hat{T}$  und  $\hat{V}$  i. A. nicht der Fall ist. In der Praxis hat sich aber gezeigt, dass der Kommutator vernachlässigbar ist, wenn  $\Delta t$  klein genug gewählt wird. Es wird außerdem immer eine symmetrische Faktorisierung gewählt, bei der ein Operator zweimal auftritt:

$$\hat{U}_{\text{SO2}}(\Delta t) = \exp\left(-i\frac{\Delta t}{2\hbar}\hat{T}\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\Delta t\hat{V}\right) \exp\left(-i\frac{\Delta t}{2\hbar}\hat{T}\right) \quad (6.41)$$

$$\hat{U}_{\text{SO2'}}(\Delta t) = \exp\left(-i\frac{\Delta t}{2\hbar}\hat{V}\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\Delta t\hat{T}\right) \exp\left(-i\frac{\Delta t}{2\hbar}\hat{V}\right) \quad (6.42)$$

## 6. Numerik

Die Approximationen 6.41-6.42 haben die Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^2)$ . In 4. Ordnung muss der Kommutator berücksichtigt werden<sup>12</sup>:

$$\begin{aligned}\hat{U}_{\text{SO4}}(\Delta t) &= \exp\left(-i\frac{\Delta t}{6\hbar}\hat{V}\right)\exp\left(-i\frac{\Delta t}{2\hbar}\hat{T}\right) \\ &\quad \exp\left(-\frac{2i}{3}\left\{\hat{V}-\frac{1}{48}\left[\hat{V},\left[\hat{V},\hat{T}\right]\right]\Delta t^2\right\}\frac{\Delta t}{\hbar}\right) \\ &\quad \exp\left(-i\frac{\Delta t}{2\hbar}\hat{T}\right)\exp\left(-i\frac{\Delta t}{6\hbar}\hat{V}\right)\end{aligned}\tag{6.43}$$

Der Split-Operator Ansatz zielt vor allem darauf ab, den Operator der kinetischen Energie  $\hat{T} = (-i\hbar\nabla)^2/2m_e$  *exakt* (d.h. ohne Finite Differenzen) anwenden zu können: Dafür muss die Wellenfunktion vor jeder Anwendung des Exponentialoperators mit  $\hat{T}$ -Term fouriertransformiert werden. In der Fourierbasis besteht die Wirkung des Operators  $\hat{T}$  bzw.  $\exp(\text{const.} \cdot \hat{T})$  nur noch in einer gitterpunktweisen Multiplikation. Anschließend muss eine inverse Transformation durchgeführt werden um den Operator  $\hat{V}$  im Ortsraum auf exakt die gleiche effiziente Weise (d.h. punktweise Multiplikation mit  $\exp(\text{const.} \cdot \hat{V})$ ) anwenden zu können. Diese Methode impliziert aufgrund der Fouriertransformation das Vorhandensein von periodischen Randbedingungen. Meistens liegen aber Wellenfunktionen vor, welche mit einer Dirichletrandbedingung  $\varphi(\partial\Omega) = 0$  bestimmt wurden. Praktisch stören diese Unterschiede bei den Randbedingungen nicht, wenn die Wellenfunktionen weit genug im Inneren des Simulationsraums lokalisiert sind.

In der Arbeit von Sugino und Miyamoto [89] wird gezeigt, wie sich die Split-Operator Methode<sup>13</sup> auf noch höhere Ordnung erweitern lässt: Dabei wird vor allem die Zeitabhängigkeit des Hamiltonoperators berücksichtigt, die in den Gln. 6.41-6.43 vernachlässigt wird. Dazu ist es erforderlich, vom Hamiltonoperator  $\hat{H}(t)$  das zeitabhängige Potential  $V(t)$  im Intervall  $[t, t + \Delta t]$  zu interpolieren<sup>14</sup>. Als Interpolationsmethode wird das „Railway-Curve“ Schema<sup>15</sup> verwendet<sup>16</sup>:

$$\begin{aligned}V(s) &= \left(\frac{s-t-\Delta t}{\Delta t}\right)^2 \times \left[3V(t) + \Delta t\dot{V}(t) + \frac{s-t-\Delta t}{\Delta t}[2V(t) + \Delta t\dot{V}(t)]\right] \\ &\quad + \left(\frac{s-t}{\Delta t}\right)^2 \left[3V(t+\Delta t) - \Delta t\dot{V}(t+\Delta t) - \frac{s-t}{\Delta t}[2V(t+\Delta t) - \Delta t\dot{V}(t+\Delta t)]\right]\end{aligned}\tag{6.44}$$

Die Interpolationsformel erfordert leider auch die Kenntnis der Zeitableitung von der zu interpolierenden Größe<sup>17</sup>. Der Rechenaufwand kann dadurch gegenüber anderen Interpolationsverfahren zwar deutlich höher sein, aber dafür ist durch Verwendung dieser

<sup>12</sup>Der Term in dieser Form ist aus [67] (Gl. 4) zum Thema Imaginärzeitpropagation entnommen. Die Ersetzung  $\Delta\tau \rightarrow -i\Delta t$  ergibt Gl. 6.43.

<sup>13</sup>Speziell wird die Suzuki-Trotter Zerlegung [90] verwendet, welche ein Produkt aus fünf  $\hat{U}_{\text{SO2}}$ -Operatoren mit unterschiedlicher Schrittweite  $\Delta t$  verwendet.

<sup>14</sup>Die Extrapolation des Hamiltonoperators von der Zeit  $t$  zu der Zeit  $t + \Delta t$  wird im nächsten Kapitel beschrieben.

<sup>15</sup>s. [91]

<sup>16</sup>Die angegebene Interpolationsformel in [89] (Gl. 14) enthält einen Vorzeichenfehler: Die korrekte Form ist in Gl. 6.44 gegeben.

<sup>17</sup>Für Anwendungen in der zeitabhängigen DFT ist es an dieser Stelle erforderlich, vom Hartree- und xc-Potential die Zeitableitung zu bilden. Dazu wird in [89] eine Formel (Gl. 16) hergeleitet.

Formel die *Zeitumkehrbarkeit* gewährleistet, was entscheidend zur numerischen Stabilität der Propagationsmethode beiträgt. Dadurch können letztlich auch größere Zeitschritte gewählt werden, so dass der zusätzliche Rechenaufwand kompensiert wird.

Dieses Schema kommt in dieser Arbeit bei den Propagatoren für die impliziten Kohn-Sham Gleichungen zum Einsatz.

#### 6.2.4. Extrapolation des Hamiltonoperators

In Kapitel 6.2.2 wurde bei der Magnusentwicklung des Zeitentwicklungsoperators bereits angedeutet, dass der Hamiltonoperator für den Zeitschritt  $t \rightarrow t + \Delta t$  auch zu Zeitpunkten innerhalb dieses Intervalls bekannt sein muss (s. Gln. 6.36-6.37). Das ist unproblematisch, wenn der zeitabhängige Anteil des Hamiltonoperators nur aus einem Störpotential  $V_P(t)$  besteht, das zu jeder Zeit  $t$  per Formel berechnet werden kann. Bei den Kohn-Sham Gleichungen ist das definitiv nicht so einfach möglich, weil ja das effektive Potential von der Lösung der Kohn-Sham Gleichungen selbst abhängt.

Für den allgemeinen Fall kann immer folgendes Selbstkonsistenz-Schema verwendet werden:

1. Näherungsweise Berechnung des Potentials  $V(t + \Delta t)$  mittels einer Extrapolationsmethode, welche evtl. auch Werte von vorangegangenen Zeitschritten benutzen kann.
2. Interpolation von  $V(t \leq t' \leq t + \Delta t)$  mit Hilfe der Gl. 6.44.
3. Zeitschritt mit Hilfe der im letzten Schritt gewonnenen Zwischenwerte durchführen.
4.  $V(t + \Delta t)$  erneut berechnen.

Die Schritte 2-4 müssen solange wiederholt werden, bis das Potential  $V(t + \Delta t)$  konvergiert ist.

### 6.3. Propagatoren für implizite Kohn-Sham Gleichungen

Die impliziten Kohn-Sham Gleichungen treten in der dissipativen zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (s. Kapitel 4) auf. Die Nomenklatur „Implizite Kohn-Sham Gleichung“ ist derzeit (noch) nicht in der Literatur zu finden und wird nur in dieser Arbeit benutzt.

#### 6.3.1. Problembeschreibung

Die zeitabhängigen, impliziten Kohn-Sham Gleichungen für ein  $N$ -Elektronen System lauten:

$$\left\{ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_j(\mathbf{r}, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}}[n^-](\mathbf{r}, t) + \hat{H}_f[\Psi_{\text{KS}}, \dot{\Psi}_{\text{KS}}](t) \right) \phi_j(\mathbf{r}, t) \right\}_{j=1}^N \quad (6.45)$$

$$\Psi_{\text{KS}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\phi_1 \cdots \phi_N| \quad (\text{Slaterdeterminante, s. Gl. 4.15}) \quad (6.46)$$

## 6. Numerik

$$n^-(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N w_j |\phi_j(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (6.47)$$

Diese haben folgende strukturelle Eigenschaften, die für die Problemanalyse von zentraler Bedeutung sind:

1. Es handelt sich mathematisch gesehen um  $N$  implizite Ein-Teilchen Schrödingergleichungen, bei denen jeweils die Zeitableitung der Wellenfunktion auf beiden Seiten der Gleichung auftritt.
2. Der Hamiltonoperator  $\hat{H}(t) = \hat{H}_{\text{KS}}(t) + \hat{H}_{\text{f}}(t)$  ist zeitabhängig, weil die Teilchendichte  $n^-(\mathbf{r}, t)$ , das Dämpfungsfeld im Reibungsterm  $\hat{H}_{\text{f}}(t)$  und eventuell vorhandene externe Störpotentiale zeitabhängig sind.
3. Die Gleichungen sind über das effektive Potential miteinander gekoppelt.

Die Kopplung der Gleichungen ist dabei als nebensächliches Problem anzusehen, da die größte Schwierigkeit darin besteht, die impliziten, zeitabhängigen Ein-Teilchen Schrödingergleichungen effizient zu propagieren. Für dieses Problem existiert in der Literatur derzeit nur der von Neuhauser verwendete Lösungsansatz [42] der im nächsten Kapitel beschrieben wird.

### 6.3.2. Lösungsverfahren von Neuhauser

Zur Beschreibung des Lösungsverfahrens genügt es, sich auf eine Ein-Teilchen Schrödingergleichung mit Reibungsterm zu beschränken:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\mathbf{r}, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) + \hat{H}_{\text{f}}[\dot{\varphi}](t) \right) \varphi(\mathbf{r}, t) \quad (6.48)$$

Der zugehörige Zeitentwicklungsoperator lautet:

$$\hat{U}(t_1, t_0) = \hat{T}_{\text{D}} \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t_1} [\hat{H}_0(t) + \hat{H}_{\text{f}}(t)] dt \right) \quad (6.49)$$

Es wird nun angenommen, dass  $\hat{H}_0(t)$  für einen Zeitschritt  $\Delta t$  nur eine geringe Zeitabhängigkeit besitzt und die folgende Faktorisierung des Operators  $\hat{U}$  erlaubt:

$$\hat{U}(\Delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \Delta t/2} \hat{U}_{\text{f}}(\Delta t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \Delta t/2} \quad (6.50)$$

Dieser Operator ist (trotz dieser Notation) von der absoluten Zeit  $t$  abhängig und wird folgendermaßen auf eine Wellenfunktion  $\varphi(t)$  angewendet: Die beiden äußeren Exponentialoperatoren werden nach dem Split-Operator „SO2“-Schema (s. Gl. 6.42) zerlegt. Nachdem der erste Exponentialoperator angewendet wurde, wird der Propagator  $\hat{U}_{\text{f}}$  für den Reibungsterm angewendet:

$$\begin{aligned} \hat{U}_{\text{f}}(\Delta t) &= \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{\text{f}}[\dot{\varphi}] \Delta t \right) \\ &\approx 1 - \frac{i}{\hbar} \hat{H}_{\text{f}}[\dot{\varphi}] \Delta t \end{aligned} \quad (6.51)$$

### 6.3. Propagatoren für implizite Kohn-Sham Gleichungen

Im Operator  $\hat{H}_f$  ist eine Größe der Form  $d\langle z \rangle/dt$  enthalten (s. Gln. 4.13a-4.13c), welche von  $\phi$  abhängt und verantwortlich dafür ist, dass die Schrödingergleichung hier eine implizite Form hat. Dieses Problem wird im Neuhauser-Ansatz einfach dadurch gelöst, indem eine Finite Differenz mit dem Wert von  $\langle z \rangle$  des letzten Zeitschritts gebildet wird:

$$\frac{d\langle z \rangle}{dt} \approx \frac{\langle z(t) \rangle - \langle z(t - \Delta t) \rangle}{\Delta t} \quad (6.52)$$

Nachdem der Operator  $\hat{U}_f$  auf  $\varphi$  angewendet worden ist, muss noch der letzte Exponentialoperator in Gl. 6.50 angewendet werden, wobei das Zeitargument des Hamiltonoperators nun  $t + \Delta t/2$  lautet.

Diese Methode wird von den Autoren in [42] nur als „funktionierend“ aber weder als „besonders effizient“ noch „besonders genau“ beschrieben. Gerade die Näherungen in den Gln. 6.51 und 6.52 werfen die Frage auf, wie schnell die Ergebnisse für  $\Delta t \rightarrow 0$  konvergieren. Da die Methode *explizit* ist, kann es gut sein, dass sie selbst bei Zeitschritten mit  $0.1 \times \Delta t$  noch schneller ist, als ein implizites Verfahren mit Schrittweite  $\Delta t$  - und dabei die gleichen, auskonvergierten Ergebnisse liefert.

#### 6.3.3. Diskretisierung der impliziten Kohn-Sham Gleichungen

Die zeitabhängigen Kohn-Sham Orbitale können in einem Vektor  $\mathbf{y}(t) = [\phi_1(t), \dots, \phi_N(t)]$  zusammengefasst werden. Jedes einzelne Orbital  $\phi_j$  kann man sich ebenfalls als einen zeitabhängigen Vektor vorstellen, der durch die Darstellung der Wellenfunktion auf einem kartesischen Gitter (s. Gl. 6.27) gegeben ist. Der Vektor  $\mathbf{y}(t)$  besteht also aus „Anzahl  $N$  der Orbitale“  $\times$  „Anzahl der Gitterpunkte“. Der Hamiltonoperator auf der rechten Seite der Kohn-Sham Gleichungen wird durch eine Matrix  $\mathbf{H}$  dargestellt. In dieser diskretisierten Form lautet das System von Gleichungen 6.45:

$$i\hbar \dot{\mathbf{y}}(t) = \{\mathbf{H}_{KS}(t) + \mathbf{H}_f[\mathbf{y}, \dot{\mathbf{y}}](t)\} \mathbf{y} \quad (6.53)$$

Zunächst wird der Fall betrachtet, dass der Reibungsterm  $\hat{H}_f$  *nicht* vorhanden sei:

Der Kohn-Sham Hamiltonoperator ist eine Summe von Ein-Teilchen Operatoren, die jeweils auf das  $j$ -te Teilchen wirken. Die Matrixdarstellung entspricht daher einer direkten Summe identischer Matrizen:

$$\hat{H}_{KS}(t) = \sum_{j=1}^N \hat{H}^{(j)}(t) \quad \rightarrow \quad \mathbf{H}_{KS}(t) = \bigoplus_{j=1}^N \mathbf{H}(t) \quad (6.54)$$

Das ergibt eine blockdiagonale Struktur:

$$\mathbf{H}_{KS}(t) = \begin{pmatrix} \square & & & \\ & \square & & \\ & & \ddots & \\ & & & \square \end{pmatrix} \quad (6.55)$$

Jetzt wird der Reibungsterm  $\hat{H}_f(t)$  in diese Betrachtung mit eingebracht: Dieser beinhaltet einen Operator  $\hat{Z}$  (s. Gln. 4.13a-4.13c), der sich als Summe von Ein-Teilchen

## 6. Numerik

Operatoren  $\hat{z}^{(j)}$  schreiben lässt:

$$\hat{Z} = \sum_{j=1}^N \hat{z}^{(j)} \quad \rightarrow \quad \mathbf{Z} = \bigoplus_{j=1}^N \mathbf{z} \quad (6.56)$$

Als nächstes wird die Zeitableitung vom Erwartungswert  $\langle \mathbf{Z} \rangle$  benötigt:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \mathbf{Z} \rangle &= \frac{d}{dt} \langle \mathbf{y}, \mathbf{Z} \mathbf{y} \rangle \\ &= \frac{d}{dt} \sum_{j=1}^N \langle \phi_j, \mathbf{Z} \phi_j \rangle \\ &= \sum_{j=1}^N \left[ \langle \dot{\phi}_j, \mathbf{Z} \phi_j \rangle + \langle \phi_j, \mathbf{Z} \dot{\phi}_j \rangle \right] \end{aligned} \quad (6.57)$$

Durch diese Summe geht die Blockdiagonalform 6.55 verloren: Jede Zeile der Matrix  $\mathbf{H}_f$  ist vollständig gefüllt, weil  $\langle \mathbf{Z} \rangle$  von allen Orbitalen gleichermaßen abhängig ist.

An dieser Stelle wird nochmals auf die Abhängigkeit des Operators

$$\hat{H}_f[\Psi_{\text{KS}}, \dot{\Psi}_{\text{KS}}](t) \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{H}_f[\mathbf{y}, \dot{\mathbf{y}}](t)$$

eingegangen: Der Reibungsterm darf in beliebiger (nicht-)linearer Form von den Orbitalen<sup>18</sup> abhängen. Die Zeitableitung der Orbitale geht dagegen nur linear in den Reibungsterm ein, wie man an Gl. 6.57 sehen kann. Bei der Gleichung 6.53 handelt es sich also um ein lineares Gleichungssystem für die unbekannte Zeitableitung  $\dot{\mathbf{y}}$ .

### 6.3.4. Implizite Runge-Kutta Verfahren

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie sich das System von impliziten Kohn-Sham Gleichungen 6.45-6.47 mit Hilfe von impliziten Runge-Kutta Verfahren lösen lässt, ohne die Näherungen in den Gln. 6.51 und 6.52 dafür benutzen zu müssen.

Als Vorarbeit dafür wurde im letzten Abschnitt die Struktur des Gleichungssystems 6.53 analysiert. Dieses System lösen zu können, reicht nicht aus, um an die Lösung  $\mathbf{y}(t)$  für ein endliches Zeitintervall zu gelangen. Dazu muss ein numerisches Integrationsverfahren benutzt werden. Ziel ist es, den Zeitschritt  $\mathbf{y}(t) \rightarrow \mathbf{y}(t + \Delta t)$  bzw. mit Zeitschrittindex  $\mathbf{y}_n \rightarrow \mathbf{y}_{n+1}$  durchzuführen.

Ein  $s$ -stufiges Runge-Kutta Verfahren verwendet dafür folgenden Ansatz:

$$\mathbf{y}_{n+1} = \mathbf{y}_n + \sum_{i=1}^s b_i \mathbf{k}_i \quad (6.58)$$

$$\mathbf{k}_i = \Delta t \mathbf{f}(t_n + c_i \Delta t, \mathbf{y}_n + \sum_{j=1}^s a_{ij} \mathbf{k}_j), \quad i = 1, \dots, s \quad (6.59)$$

<sup>18</sup>In [42] wird beispielsweise angedacht, dass man das Feld  $a(\mathbf{q})$  im Drude-Reibungsterm mit der lokalen Teilchendichte in unmittelbarer Umgebung von  $\mathbf{q}$  in Verbindung bringt.



### 6.3. Propagatoren für implizite Kohn-Sham Gleichungen

Die charakteristischen Koeffizienten  $a_{ij}$ ,  $b_i$  und  $c_i$  werden unter dem Begriff „Butcher“-Tableau in der gängigen Literatur [78, 92] aufgeführt. Die Wahl der Koeffizienten entscheidet über die Ordnung des Verfahrens und darüber, ob es sich um ein explizites oder implizites Runge-Kutta Verfahren handelt. Bei den expliziten Verfahren ist nur die untere Dreieckshälfte der Koeffizientenmatrix  $a_{ij}$  von Null verschieden. Bei den impliziten Verfahren bilden die  $s$  Gleichungen in 6.59 ein i. A. nicht-lineares Gleichungssystem für die unbekannten Inkremente  $\mathbf{k}_i$ .

Um das Verfahren auf die impliziten Kohn-Sham Gleichungen anzuwenden, wird zunächst folgende Identifikation der involvierten Vektoren vorgenommen: Der Vektor  $\mathbf{y}_n = [\phi_1(t_n), \dots, \phi_N(t_n)]$  enthält die diskretisierten Orbitale zur Zeit  $t_n$ , die  $s$  Vektoren  $\mathbf{k}_i = [\Delta\phi_1^{(i)}, \dots, \Delta\phi_N^{(i)}]$  enthalten die Inkremente, aus denen der Zeitschritt linearkombiniert wird (s. Gl. 6.58). Die vektorielle Funktion  $\mathbf{f}$  ist dann folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} \mathbf{f} &= \mathbf{f}(t, \mathbf{y}, \dot{\mathbf{y}}) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \{ \mathbb{H}_{\text{KS}}[\mathbf{y}](t) + \mathbb{H}_{\text{f}}[\mathbf{y}, \dot{\mathbf{y}}](t) \} \mathbf{y} \end{aligned} \quad (6.60)$$

Hier wurde zusätzlich das Argument für die Zeitableitung von  $\mathbf{y}$  aufgeführt, von der die rechte Seite der impliziten Kohn-Sham Gleichungen abhängt. Als Argument wird hier jeweils das  $i$ -te Inkrement eingesetzt. Das Gleichungssystem lautet dann:

$$\left\{ \mathbf{k}_i = \Delta t \mathbf{f}(t_n + c_i \Delta t, \mathbf{y}_n + \sum_{j=1}^s a_{ij} \mathbf{k}_j, \mathbf{k}_i / \Delta t) \right\}_{i=1}^s \quad (6.61)$$

Die Anzahl der Unbekannten im Gleichungssystem beträgt:

$$\text{Anzahl der Stufen } s \times \text{Anzahl der Gitterpunkte} \times \text{Anzahl der Orbitale}$$

Das führt bei praktischen Anwendungen auf eine so große Anzahl von Unbekannten, dass man nur mit iterativen Verfahren arbeiten kann. Dieses Gleichungssystem ist nicht-linear bezüglich der Unbekannten  $\mathbf{k}_i$ : Im Zusammenhang mit Gl. 6.57 wurde zwar gesagt, dass die Zeitableitung der Orbitale nur linear auftritt, allerdings treten hier die Inkremente auch im zweiten Argument von  $\mathbf{f}$  (in der Summation) auf. Dieses Argument geht nicht-linear in  $\mathbf{f}$  ein, da aus diesem die Teilchendichte und aus dieser wiederum die Funktionale des Vielteilchensystems berechnet werden.

Zum Lösen der nichtlinearen Gleichungssysteme bei impliziten Runge-Kutta Verfahren sind i. A. Newtonverfahren üblich. Das setzt allerdings die Berechnung des Gradienten der Funktion  $\mathbf{f}$  voraus. Für die Funktion  $\mathbf{f}$  kann man dafür zunächst versuchen, von der nicht-diskretisierten Form 6.45 auszugehen und einen analytischen Ausdruck der Funktionalableitung der rechten Seite zu bestimmen.

An diesem Ansatz schreckt vor allem der hohe Aufwand bei der Berechnung des Gradienten (sowohl analytisch als auch numerisch) ab. Jede Änderung an der rechten Seite der impliziten Kohn-Sham Gleichungen erfordert eine Anpassung in der Herleitung des Gradienten. Das stört besonders, wenn man verschiedene Reibungsterme  $\hat{H}_{\text{f}}(t)$  testen möchte.

Damit bleiben nur Lösungsverfahren übrig, welche ohne Gradienten auskommen: Glücklicherweise hat sich bei allen Anwendungen in dieser Arbeit gezeigt, dass das selbe

einfache Iterationsschema, wie es zur Lösung der stationären Kohn-Sham Gleichungen zum Einsatz kommt, auch hier verwendet werden kann. Dabei nutzt man aus, dass als Startvektor der Iteration immer das Ergebnis des letzten Zeitschritts gewählt werden kann, wodurch die Anzahl an Iterationen drastisch reduziert werden kann.

### 6.3.5. Magnusentwicklung

Eine ebenfalls erfolgreich getestete Möglichkeit zur Lösung der impliziten Kohn-Sham Gleichungen 6.45-6.47 besteht darin, ein explizites Lösungsverfahren mit einer Selbstkonsistenzschleife zu kombinieren:

Die expliziten Verfahren, welche die Magnusentwicklung verwenden, sind in Kapitel 6.2.2 bereits beschrieben worden. Wenn man diese Verfahren hier anwenden möchte, wird man gleich zu Beginn mit folgendem Problem konfrontiert: Der Zeitentwicklungsoperator ist aufgrund des Reibungsterms von der Kohn-Sham Wellenfunktion selbst abhängig, so dass man für einen Zeitschritt die Gleichung in der ungewöhnlichen Form

$$\Psi_{\text{KS}}(t + \Delta t) = \hat{U}[\Psi_{\text{KS}}, \dot{\Psi}_{\text{KS}}](t + \Delta t, t) \Psi_{\text{KS}} \quad (6.62)$$

schreiben müsste. Hier ergeben sich bereits Schwierigkeiten, wie man diesen Operator mathematisch sauber definieren kann.

Um dieses Problem zu umgehen wird einfach angenommen, dass der Hamiltonoperator eine *bekannte* Zeitabhängigkeit auf dem Intervall  $[t, t + \Delta t]$  besitzt, die *nicht* von der Zeitableitung des Zustands abhängt. Dann lässt sich der Zeitentwicklungsoperator in bekannter Form auch für das dissipative System formulieren:

$$\hat{U}(t, t + \Delta t) = \hat{T}_{\text{D}} \exp \left( -\frac{i}{\hbar} \int_t^{t+\Delta t} dt' \left[ \hat{H}_{\text{KS}}(t') + \hat{H}_{\text{f}}(t') \right] \right) \quad (6.63)$$

Hier wurde der Operator  $\hat{H}_{\text{f}}(t)$  ohne das Argument  $\dot{\Psi}_{\text{KS}}$  angegeben. Bis auf das noch zu klärende Problem mit der Zeitabhängigkeit der Operatoren im Exponenten, kann hier die Magnusentwicklung aus Kapitel 6.2.2 auf den Operator 6.63 angewendet werden.

Das Problem mit der Zeitabhängigkeit wird durch folgenden Algorithmus gelöst:

1. Auf das Kohn-Sham System den Operator  $\exp[-i\hat{H}(t)\Delta t]$  anwenden, um aus den Orbitalen  $\phi_n(t)$  den Orbitalsatz  $\phi_n^{j=0}(t + \Delta t)$  zu generieren. Der Orbitalsatz  $\phi_n^0(t + \Delta t)$  stellt eine erste Näherung des Zeitschrittes dar, der für Interpolation genutzt werden kann.
2. Das Kohn-Sham Potential  $V_{\text{eff}}^{j=0}(t + \Delta t)$  berechnen.
3. Wiederhole bis Konvergenz von  $V_{\text{eff}}^j$  bzgl. des Iterationsschrittes  $j$  eintritt:
  - a) Interpoliere die Größen  $V_{\text{eff}}$  und  $\partial \mathbf{z} / \partial t$  im Intervall  $[t, t + \Delta t]$  an den Stützstellen  $t_j$ , welche für den Magnusoperator benötigt werden. Die Größe  $\partial \mathbf{z} / \partial t$  kann auch mit Hilfe der Tangenten an den Stützstellen  $t_j$  der Interpolationsfunktion aus  $\mathbf{z}$  berechnet werden.
  - b) Hamiltonoperatoren  $\hat{H}_{\text{KS}}$  und  $\hat{H}_{\text{f}}$  initialisieren<sup>19</sup>.

<sup>19</sup>Elektrostatisches Potential, effektives Potential, etc. berechnen.

c) Wende  $\exp(\hat{\Omega}_M)$  auf den Orbitalsatz  $\phi_n(t)$  an, um  $\phi_n^{j+1}(t + \Delta t)$  zu generieren.

4. Der konvergierte Orbitalsatz  $\phi_n^j(t + \Delta t)$  stellt das Ergebnis des Zeitschritts dar.

Das Feld  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, t)$  und die Größe  $\mathbf{z}(t)$  der vorherigen Zeitschritte können zur Verbesserung der Interpolation im Intervall  $[t, t + \Delta t]$  hinzugezogen werden.

Wie sich gezeigt hat, ist von Interpolationsverfahren, welche nicht die Zeitumkehrbarkeit berücksichtigen (wie z.B. die Lagrangeinterpolation), abzuraten: Die numerische Stabilität steigt hier erheblich, wenn die Railway-Curve Interpolation (s. Gl. 6.44 in Kapitel 6.2.3) verwendet wird. Diese Interpolationsformel erfordert die Kenntnis der Zeitableitung von den zu interpolierenden Größen bei  $t$  und  $t + \Delta t$ : Zur Lösung dieses Problems sollten die Gln. 15 und 16 aus [89] herangezogen werden.

### 6.3.6. Analyse der Konditionszahl

In diesem Kapitel werden Eigenschaften der impliziten Kohn-Sham Gleichungen 6.45-6.47 analysiert. Die Betrachtungen beschränken sich hier allerdings auf ein Ein-Teilchensystem mit der von Neuhauser vorgeschlagenen Drude-Dissipation.

Wie in folgenden Unterkapiteln gezeigt wird, kann ein kompaktes lineares Gleichungssystem zur Bestimmung der Zeitableitung der Wellenfunktion aufgestellt werden. An diesem wird die Konditionszahl untersucht.

Deren Bedeutung in der Numerik [93] wird hier nochmals kurz zusammengefasst:

Für ein Gleichungssystem  $\mathbf{Ax} = \mathbf{b}$ , das durch die Koeffizientenmatrix  $\mathbf{A}$  definiert ist, kann die Lösung  $\mathbf{x}$  als Ausgabe einer „Funktion“ und die rechte Seite  $\mathbf{b}$  als deren Eingabe betrachtet werden. Die Konditionszahl gibt nun an, wie stark sich eine kleine Änderung der Eingabe  $\delta\mathbf{b}$  auf die Ausgabe  $\mathbf{x}(\delta\mathbf{b})$  auswirkt. Bei linearen Gleichungssystemen ist eine *große Konditionszahl schlecht*, weil kleine Fehler in  $\mathbf{b}$  zu großen Fehlern in  $\mathbf{x}$  führen.

Zur Definition der Konditionszahl geht man von einem Fehler  $\mathbf{e}$  in  $\mathbf{b}$  aus, der zur Lösung als  $\mathbf{A}^{-1}\mathbf{e}$  beiträgt. Nun betrachtet man das Verhältnis zwischen „relativen Fehler in der Lösung (Ausgabe)“ zu „Fehler in der Eingabe“:

$$\frac{\|\mathbf{A}^{-1}\mathbf{e}\|/\|\mathbf{A}^{-1}\mathbf{b}\|}{\|\mathbf{e}\|/\|\mathbf{b}\|}$$

Darüber kommt man auf die Definition der Konditionszahl  $\kappa$  einer Matrix  $\mathbf{A}$ :

$$\kappa(\mathbf{A}) = \|\mathbf{A}^{-1}\| \cdot \|\mathbf{A}\| \quad (6.64)$$

Für hermitesche Matrizen kann das Verhältnis vom größten zum kleinsten Eigenwert genommen werden:

$$\kappa(\mathbf{A}) = \left| \frac{\lambda_{\max}(\mathbf{A})}{\lambda_{\min}(\mathbf{A})} \right|$$

#### Motivation

Eine wichtige Frage bei der impliziten Ein-Teilchen Schrödingergleichung ist, welcher Zusammenhang zwischen der Magnitude des Dämpfungsparameters  $a_0$  und der Konditionszahl des Gleichungssystems besteht. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Konditionszahl

## 6. Numerik

sich umso mehr verschlechtert, je höher man die Dämpfung wählt. Dieser Aspekt ist im Zusammenhang mit der adaptiven Dämpfung (Kap. 4.4.3) wichtig, weil hier der Parameter  $a_0$  sehr groß werden kann, um die vorgegebene Energieabnahme zu ermöglichen. In Simulationen zeigte sich, dass dieser drei bis vier Größenordnungen durchläuft.

Die Kenntnis der Konditionszahlabhängigkeit sollte insbesondere auch erlauben zu verstehen, weshalb die Simulationen mit vorgegebener Energieabnahme (s. Abb. 4.7) plötzlich extrem ungenau werden.

Alle diese Aspekte können auch an einem Ein-Teilchensystem untersucht werden: Als Modellsystem kann das eindimensionale, effektive Potential des Metallfilms (s. Kap. 3.1) verwendet werden. Als Startwellenfunktion kann eine der Eigenfunktionen dieses Potentials verwendet werden. Genau wie bei dem Vielteilchensystem wird auch dieses System durch ein zeitabhängiges Störpotential  $V_P(x, t)$  angeregt.

### Formulierung in diskreter Basis

Die gedämpfte Ein-Teilchen Schrödingergleichung lautet:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[ \hat{H}_0 + \hat{H}_f[\psi, \dot{\psi}](t) + V_P(\mathbf{r}, t) \right] \psi(\mathbf{r}, t) \quad (6.65)$$

$$\hat{H}_f[\psi, \dot{\psi}](t) = a_0 \int \frac{\partial \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \cdot \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{r}) d^3r \quad (6.66)$$

Die Diskretisierung dieser Gleichung im Ortsraum ergibt ein sehr großes, lineares Gleichungssystem für die unbekannte Zeitableitung  $\dot{\psi}$ . In einer Raumdimension kann die Matrix des Gleichungssystems bereits 100...1000 Zeilen und Spalten haben<sup>20</sup>.

Zur vereinfachten Analyse der Konditionszahl wird hier deshalb die Gleichung 6.65 von der kontinuierlichen Ortsraumbasis in eine diskrete Basis transformiert. Als Basis sollen die Eigenzustände  $\{|\phi_j\rangle\}$  des Hamiltonoperators  $\hat{H}_0$  dienen. Dadurch ergibt sich auch der Vorteil, dass man besseren Einblick die Dynamik des Systems bzgl. der involvierten Quantenzustände erhält: Wie sich in den folgenden Gleichungen zeigt, wird diese durch die Symmetrieeigenschaften der Eigenzustände bestimmt.

Die Wellenfunktion wird zunächst durch einen Koeffizientenvektor  $\mathbf{c}(t)$  dargestellt:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_l c_l(t) |\phi_l\rangle \quad (6.67)$$

Die Zustände  $|\phi_n\rangle$  sind normiert und orthogonal. Durch Einsetzen in zeitabhängige Schrödingergleichung erhält man:

$$i\hbar \sum_l \dot{c}_l(t) |\phi_l\rangle = \left[ \hat{H}_0 + \hat{H}_f[\dot{\mathbf{c}}(t)] + \hat{V}_P(t) \right] \sum_l c_l(t) |\phi_l\rangle \quad (6.68)$$

Um die Bewegungsgleichung für einen bestimmten Koeffizienten zu erhalten, wird mit

<sup>20</sup>Hier kann man ggf. den Vorteil ausnutzen, dass die Matrix dünn besetzt ist. Diese Möglichkeit wurde in dieser Arbeit durch die Formulierung in einer endlichen, diskreten Basis nicht benötigt.

einem Bra-Vektor multipliziert:

$$\begin{aligned}
 i\hbar\dot{c}_n(t) &= \langle \phi_n | \hat{H}_0 \sum_l c_l(t) | \phi_l \rangle + \sum_l c_l(t) \langle \phi_n | \hat{H}_f[\dot{\mathbf{c}}(t)] | \phi_l \rangle \\
 &\quad + \sum_l c_l(t) \langle \phi_n | \hat{V}_P(t) | \phi_l \rangle \\
 &= E_n c_n(t) + \sum_l c_l(t) \mathbb{H}_f^{nl}[\dot{\mathbf{c}}(t)] + \sum_l c_l(t) \mathbf{V}_P^{nl}(t)
 \end{aligned} \tag{6.69}$$

Matrizelemente des Reibungsterms:

$$\begin{aligned}
 \mathbb{H}_f^{nl}[\dot{\mathbf{c}}(t)] &= \int d^3q \mathbf{A}[\mathbf{c}(t), \dot{\mathbf{c}}(t)](\mathbf{q}) \langle \phi_n | \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{q}) | \phi_l \rangle \\
 &= \int d^3q \mathbf{A}[\mathbf{c}(t), \dot{\mathbf{c}}(t)](\mathbf{q}) \mathbf{J}_{nl}(\mathbf{q})
 \end{aligned} \tag{6.70}$$

Matrizelemente des Stromdichteoperators:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{J}_{nl}(\mathbf{q}) &= \int d^3q' \phi_n^*(\mathbf{q}') \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{q}) \phi_l(\mathbf{q}') \\
 &= \int d^3q' \phi_n^*(\mathbf{q}') \frac{\hat{\mathbf{p}}\delta(\mathbf{q}' - \mathbf{q}) + \delta(\mathbf{q}' - \mathbf{q})\hat{\mathbf{p}}}{2m_e} \phi_l(\mathbf{q}') \\
 &= \frac{1}{2m_e} \int d^3q' \phi_n^*(\mathbf{q}') \hat{\mathbf{p}}\delta(\mathbf{q}' - \mathbf{q}) \phi_l(\mathbf{q}') + \frac{1}{2m_e} \int d^3q' \phi_n^*(\mathbf{q}') \delta(\mathbf{q}' - \mathbf{q}) \hat{\mathbf{p}} \phi_l(\mathbf{q}') \\
 &= \frac{1}{2m_e} \int d^3q' [\hat{\mathbf{p}}\phi_n]^*(\mathbf{q}') \delta(\mathbf{q}' - \mathbf{q}) \phi_l(\mathbf{q}') + \frac{1}{2m_e} \int d^3q' \phi_n^*(\mathbf{q}') \delta(\mathbf{q}' - \mathbf{q}) \hat{\mathbf{p}} \phi_l(\mathbf{q}') \\
 &= \frac{1}{2m_e} [\hat{\mathbf{p}}\phi_n]^*(\mathbf{q}) \phi_l(\mathbf{q}) + \frac{1}{2m_e} \phi_n^*(\mathbf{q}) \hat{\mathbf{p}} \phi_l(\mathbf{q}) \\
 &= \frac{i\hbar}{2m_e} [\phi_l(\mathbf{q}) \nabla \phi_n^*(\mathbf{q}) - \phi_n^*(\mathbf{q}) \nabla \phi_l(\mathbf{q})]
 \end{aligned}$$

Dämpfungsfield (hier wird  $a(\mathbf{q}) = a_0$  gesetzt):

$$\begin{aligned}
 \mathbf{A}[\mathbf{c}(t), \dot{\mathbf{c}}(t)](\mathbf{q}) &= a_0 \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}[\mathbf{c}(t)](\mathbf{q}) \\
 &= a_0 \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi(t) | \hat{\mathbf{J}}(\mathbf{q}) | \psi(t) \rangle \\
 &= a_0 \frac{\partial}{\partial t} \sum_n \sum_l c_n^*(t) c_l(t) \mathbf{J}_{nl}(\mathbf{q}) \\
 &= \frac{i\hbar}{2m} a_0 \frac{\partial}{\partial t} \sum_n \sum_l c_n^*(t) c_l(t) [\phi_l(\mathbf{q}) \nabla \phi_n^*(\mathbf{q}) - \phi_n^*(\mathbf{q}) \nabla \phi_l(\mathbf{q})]
 \end{aligned} \tag{6.71}$$

In Gl. 6.69 einsetzen:

$$\begin{aligned}
 i\hbar\dot{c}_\nu(t) &= E_\nu c_\nu(t) + \sum_l c_l(t) a_0 \int d^3q \frac{\partial}{\partial t} \sum_n \sum_m c_n^*(t) c_m(t) \mathbf{J}_{nm}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{J}_{\nu l}(\mathbf{q}) \\
 &\quad + \sum_l c_l(t) \mathbf{V}_P^{nl}(t)
 \end{aligned} \tag{6.72}$$

## 6. Numerik

Die nachfolgenden Betrachtungen konzentrieren sich auf den Reibungsterm. Zur Übersicht wird deshalb ab hier der Störpotentialterm *vorerst* weggelassen:

$$\begin{aligned}
i\hbar\dot{c}_\nu(t) &= E_\nu c_\nu(t) + a_0 \sum_l c_l(t) \sum_{n,m} \frac{\partial}{\partial t} [c_n^*(t) c_m(t)] \int d^3q \mathbf{J}_{nm}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{J}_{\nu l}(\mathbf{q}) \\
&= E_\nu c_\nu(t) + a_0 \sum_l c_l(t) \sum_{n,m} [\dot{c}_n^*(t) c_m(t) + c_n^*(t) \dot{c}_m(t)] \int d^3q \mathbf{J}_{nm}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{J}_{\nu l}(\mathbf{q}) \\
&= E_\nu c_\nu(t) + a_0 \sum_l \sum_{n,m} c_l(t) [\dot{c}_n^*(t) c_m(t) + c_n^*(t) \dot{c}_m(t)] \Xi_{\nu l}^{nm} \quad (6.73)
\end{aligned}$$

In der letzten Zeile wurde der Tensor  $\Xi$  durch das Integral in der Zeile darüber definiert. Die Elemente von  $\Xi$  werden nun für eine Basis aus den rein reellen Eigenfunktionen  $\phi_n$  ermittelt:

$$\begin{aligned}
\Xi_{\nu l}^{nm} &= \left( \frac{i\hbar}{2m_e} \right)^2 \int d^3q [\phi_m(\mathbf{q}) \nabla \phi_n^*(\mathbf{q}) - \phi_n^*(\mathbf{q}) \nabla \phi_m(\mathbf{q})] \cdot [\phi_l(\mathbf{q}) \nabla \phi_\nu^*(\mathbf{q}) - \phi_\nu^*(\mathbf{q}) \nabla \phi_l(\mathbf{q})] \\
&= \frac{i^2 \hbar^2}{4m_e^2} \int d^3q [\phi_m(\mathbf{q}) \nabla \phi_n^*(\mathbf{q}) \cdot \phi_l(\mathbf{q}) \nabla \phi_\nu^*(\mathbf{q}) - \phi_n^*(\mathbf{q}) \nabla \phi_m(\mathbf{q}) \cdot \phi_l(\mathbf{q}) \nabla \phi_\nu^*(\mathbf{q}) \\
&\quad - \phi_m(\mathbf{q}) \nabla \phi_n^*(\mathbf{q}) \cdot \phi_\nu^*(\mathbf{q}) \nabla \phi_l(\mathbf{q}) + \phi_n^*(\mathbf{q}) \nabla \phi_m(\mathbf{q}) \cdot \phi_\nu^*(\mathbf{q}) \nabla \phi_l(\mathbf{q})] \\
&= \frac{i^2 \hbar^2}{4m_e^2} \int d^3q [\phi_m(\mathbf{q}) \phi_l(\mathbf{q}) \nabla \phi_n(\mathbf{q}) \cdot \nabla \phi_\nu(\mathbf{q}) - \phi_n(\mathbf{q}) \phi_l(\mathbf{q}) \nabla \phi_m(\mathbf{q}) \cdot \nabla \phi_\nu(\mathbf{q}) \\
&\quad - \phi_m(\mathbf{q}) \phi_\nu(\mathbf{q}) \nabla \phi_n(\mathbf{q}) \cdot \nabla \phi_l(\mathbf{q}) + \phi_n(\mathbf{q}) \phi_\nu(\mathbf{q}) \nabla \phi_m(\mathbf{q}) \cdot \nabla \phi_l(\mathbf{q})]
\end{aligned}$$

Zur Abkürzung für die Integrale wird die Größe  $I$  eingeführt, deren Indizes aus der letzten Gleichung sofort ersichtlich werden:

$$\Xi_{\nu l}^{nm} = -\frac{\hbar^2}{4m_e^2} [I_{mln\nu} - I_{nlm\nu} - I_{m\nu nl} + I_{n\nu ml}]$$

Die Parität der Eigenfunktionen erlaubt es, anhand der Indizes von  $I$  zu entscheiden, ob das Integral verschwindet oder nicht. Innerhalb der ersten beiden und letzten beiden Indexpaare von  $I$  liegt eine Symmetrie bei Vertauschung vor.

Die Gleichung 6.73 repräsentiert ein gekoppeltes Gleichungssystem für die Komponenten des Koeffizientenvektors  $\mathbf{c}$ . Die Dreifachsumme kann noch weiter vereinfacht werden, was für die effiziente numerische Simulation der Gleichungen wichtig ist. Dazu werden folgende Eigenschaften vom  $\Xi$ -Tensor ausgenutzt:

$$\Xi_{\nu l}^{mn} = -\Xi_{\nu l}^{nm} \quad (6.74a)$$

$$\Xi_{\nu l}^{nm} = -\Xi_{l\nu}^{nm} \quad (6.74b)$$

$$\Xi_{\nu l}^{nn} = 0 \quad (6.74c)$$

$$\Xi_{\nu\nu}^{nm} = 0 \quad (6.74d)$$

$$\Xi_{\nu l}^{mn} = \Xi_{mn}^{\nu l} \quad (6.74e)$$

Die Summation in Gl. 6.73 kann über die Beziehungen 6.74c-6.74d sofort eingeschränkt werden:

$$i\hbar\dot{c}_\nu(t) = E_\nu c_\nu(t) + a_0 \sum_{l \neq \nu} \sum_{\substack{n,m \\ n \neq m}} c_l(t) [\dot{c}_n^*(t) c_m(t) + c_n^*(t) \dot{c}_m(t)] \Xi_{\nu l}^{nm}$$

### 6.3. Propagatoren für implizite Kohn-Sham Gleichungen

Weil sich das Vorzeichen vom  $\Xi$ -Tensor bei Vertauschung zweier Indizes (jeweils oben oder unten) nach den Beziehungen 6.74a-6.74b ändert, kann die Doppelsumme über  $(n, m)$  folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned}
& i\hbar\dot{c}_\nu(t) \\
= & E_\nu c_\nu(t) + a_0 \sum_{\substack{l \\ l \neq \nu}} \sum_{\substack{n, m \\ n > m}} c_l(t) [\dot{c}_n^*(t)c_m(t) + c_n^*(t)\dot{c}_m(t) - \dot{c}_m^*(t)c_n(t) - c_m^*(t)\dot{c}_n(t)] \Xi_{\nu l}^{nm} \\
= & E_\nu c_\nu(t) + a_0 \sum_{\substack{l \\ l \neq \nu}} \sum_{\substack{n, m \\ n > m}} c_l(t) [c_n^*(t)\dot{c}_m(t) - c_n(t)\dot{c}_m^*(t) + \dot{c}_n^*(t)c_m(t) - \dot{c}_n(t)c_m^*(t)] \Xi_{\nu l}^{nm} \\
= & E_\nu c_\nu(t) + 2i a_0 \sum_{\substack{n, m \\ n > m}} [\text{Im}\{c_n^*(t)\dot{c}_m(t)\} + \text{Im}\{\dot{c}_n^*(t)c_m(t)\}] \sum_{\substack{l \\ l \neq \nu}} c_l(t) \Xi_{\nu l}^{nm} \quad (6.75)
\end{aligned}$$

Nimmt man nun noch das seit Gl. 6.73 vernachlässigte Störpotential wieder mit hinzu, erhält man als Ergebnis für die Ein-Teilchen Schrödingergleichung in Eigenbasis von  $\hat{H}_0$  folgende Bewegungsgleichung der Koeffizienten  $\mathbf{c}$ :

$$\begin{aligned}
i\hbar\dot{c}_\nu(t) &= E_\nu c_\nu(t) + \sum_l c_l(t) \mathbf{v}_p^{\nu l}(t) \\
&+ 2i a_0 \sum_{\substack{n, m \\ n > m}} [\text{Im}\{c_n^*(t)\dot{c}_m(t)\} + \text{Im}\{\dot{c}_n^*(t)c_m(t)\}] \sum_{\substack{l \\ l \neq \nu}} c_l(t) \Xi_{\nu l}^{nm} \quad (6.76)
\end{aligned}$$

## Ergebnisse

Um den Zusammenhang zwischen der Dämpfungskonstante  $a_0$  und der Konditionszahl zu ermitteln wurde die zeitabhängige Ein-Teilchen Schrödingergleichung 6.65, 6.66 in diskreter Basis für das in Abbildung 4.4 gezeigte System gelöst. Das System wurde (wie in Abb. 4.4 dargestellt) durch einen Puls über das Potential  $V_P$  angeregt. Während der Propagation wurde die Dämpfungskonstante schrittweise erhöht, wie im Text zu Abb. 6.3 erläutert wird. Diese schrittweise Vergrößerung der Größenordnung von  $a_0$  findet, basierend auf Beobachtung, auch bei der adaptiven Regulierung (s. Kap. 4.4.3) dieses Parameters statt. Die Ergebnisse in Abb. 6.3 bestätigen den vermuteten Zusammenhang zwischen  $a_0$  und  $\kappa(\mathbf{A})$ .

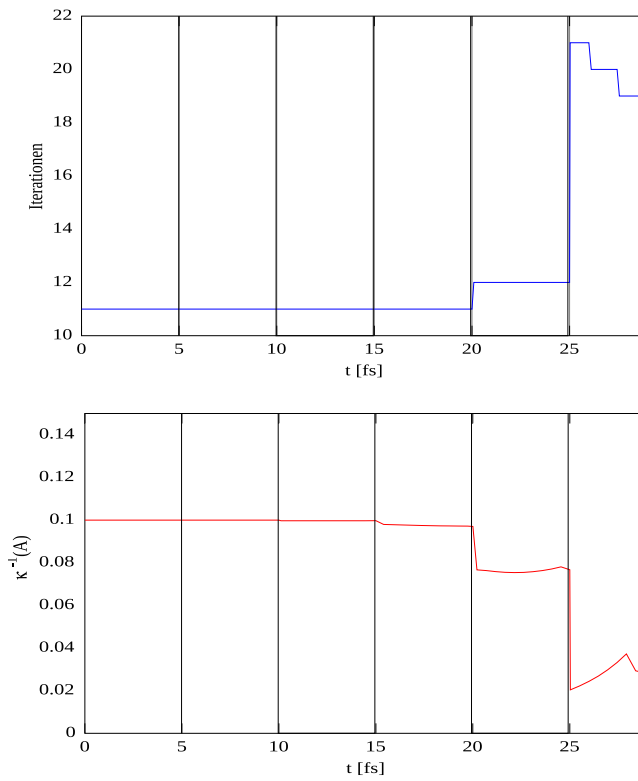


Abbildung 6.3.: Im oberen Diagramm ist die Anzahl an Iterationen dargestellt, die benötigt wurde um das Gleichungssystem des impliziten Runge-Kutta Verfahrens (s. Kap. 6.3.4) iterativ zu lösen. Im unteren Diagramm ist die reziproke Konditionszahl  $\kappa^{-1}$  des Gleichungssystems 6.76 jeweils gegen die Simulationszeit  $t$  aufgetragen. Nach jeweils 5 fs wurde die Dämpfungskonstante um Faktor 10 erhöht. Die schwarzen, senkrechten Linien markieren die Intervalle:  $a_0 = 0, 1, 10, 100, 1000, 10000$



## 6.4. Methode der Finiten Volumen

Die Methode der Finiten Volumen (FVM<sup>21</sup>) wird zur Lösung hyperbolischer, partieller Differentialgleichungen genutzt [94, 95]. Diese Gleichungen beschreiben häufig bestimmte Erhaltungsgrößen wie z.B. Masse, Energie oder Impuls (d.h. es handelt sich um Kontinuitätsgleichungen). Diese treten vor allem im Bereich der Fluidodynamik auf, in dem sich die FVM als ein Standardverfahren etabliert hat. Um solche Gleichungen numerisch lösen zu können, bietet diese Methode die Möglichkeit, die partielle Differentialgleichung durch Umformung mittels des Divergenztheorems in ein äquivalentes und exaktes System von gewöhnlichen Differentialgleichungen zu übersetzen. Diese beschreiben dann die zeitliche Entwicklung der Mittelwerte von einzelnen Zellen (finite Volumen) des Simulationsraums. Die Erhaltungsgrößen können dabei *nicht* verletzt werden.

Durch den FVM-Ansatz wird das ursprüngliche Problem durch zwei neue Probleme ersetzt: An den Zelloberflächen muss ein Integral über den Fluss numerisch berechnet werden und die Gleichungen müssen mit einem numerischen Integrator in der Zeit propagiert werden. Die Berechnung des Flusses stellt die größte technische Herausforderung dar und beeinflusst maßgeblich die Eigenschaften der Lösung: Ein typischer Fehler in numerischen FVM-Lösungen ist das Auftreten von unphysikalischer Diffusion, welche durch das Schema zur Berechnung des Flusses verursacht wird. Es sei nochmals betont, dass die Erhaltungsgrößen auch bei schlechten Approximationen der Flüsse nicht verletzt werden können, wie im Kapitel 6.4.2 gezeigt wird.

Die FVM findet in dieser Arbeit Anwendung bei der Beschreibung des Elektronengases über ein semiklassisches Hydrodynamikmodell (s. Kap. 6.4.4) und bei der Lösung der Wigner Gleichungen (s. Kap. 6.5.5 und 6.4.5). Zur Berechnung der Flüsse an den Zelloberflächen kommt ein relativ neuartiges Verfahren zum Einsatz (s. Kap. 6.4.3), welches über einen geringen Diffusionsfehler verfügt [96]. Wissenschaftliches Neuland wird bei der Anwendung dieses Verfahrens auf die Wigner-Gleichungen betreten.

### 6.4.1. Problemübersicht

#### Euler-Gleichungen

Bei der Verwendung eines hydrodynamischen Modells des Elektronengases in metallischen Strukturen müssen folgende Probleme gelöst werden:

1. Der elektronische Grundzustand  $n_0^-(\mathbf{r})$  muss ermittelt werden.
2. Die hydrodynamischen Gleichungen müssen die Metall-Vakuum Grenzflächen korrekt wiedergeben<sup>22</sup> und müssen daher auch im Vakuumbereich gelöst werden. Hier besteht das Problem, dass einige Größen undefiniert sein können, wie z.B. das Geschwindigkeitsfeld, welches sich als Quotient von Impuls- und Teilchendichte berechnen lässt.

<sup>21</sup>engl.: Finite Volume Method

<sup>22</sup>Die Elektronendichte tritt an Oberflächen aus dem Festkörper aus. Es ist daher falsch, die Bewegungsgleichungen für das Elektronengas nur innerhalb des Festkörpers zu lösen.

## 6. Numerik

3. An der Metall-Vakuum Grenzfläche hat die Elektronendichte einen großen Gradienten (s. Abb. 3.2), welcher spezielle Anforderungen an das Schema zur Berechnung der Zelloberflächenflüsse und die Diskretisierung stellt.

Für die Berechnung der Teilchendichte im Grundzustand kann man eine Zeitpropagation durchführen: Man erweitert die Bewegungsgleichung um einen viskosen Term, der das Elektronengas abbremst und simuliert, wie sich eine geratene Startteilchendichte (z.B. die Ionendichte  $n^-(\mathbf{r}, t = 0) = n^+(\mathbf{r})$ ) in einen stationären Zustand mit Kräftegleichgewicht entwickelt. Dieses herrscht im Grundzustand zwischen dem Druck und der elektrostatischen Anziehung.

### Wigner-Gleichungen

Die Verwendung der Wigner-Gleichungen zur Beschreibung des Elektronengases im Bereich der Plasmonik ist bisher wissenschaftlich gemieden worden: Die Notwendigkeit einen sechs-dimensionalen Phasenraum zu diskretisieren, ist ein wesentlicher Grund, weshalb alternative physikalische Beschreibungen gesucht werden [23, 65]. Nichtsdestotrotz soll hier versucht werden, diese Gleichungen direkt zu lösen, um später eine Möglichkeit zu haben, vereinfachte Modelle besser auf ihre Gültigkeit überprüfen zu können. Es müssen dabei folgende Probleme beachtet werden:

1. Die Wignerverteilung des elektronischen Grundzustandes ist unbekannt und muss auf gleiche Weise wie bei dem Hydrodynamik-Modell im Zeitbereich ermittelt werden. Allerdings ist unklar, wie man in diese Gleichungen einen viskosen Term einbaut. In Kapitel 5.1.7 wurde ein Vorschlag gemacht, wie sich eine im  $k$ -Raum symmetrische Verteilungsfunktion durch Dämpfung von Asymmetrien erzielen lässt. Diese Methode wurde allerdings in der Praxis noch nie getestet.
2. Die Anfangsverteilung, wie sie in Kapitel 6.5.2 vorgeschlagen wird, bedingt sowohl bei der Ladungsdichte im Ortsraum eine Stufe an der Metall-Vakuum Grenze als auch eine Stufe in der Verteilungsfunktion am Fermivektor im Impulsraum (an festem Ort).

Das Vorhandensein von Unstetigkeiten in der Verteilungsfunktion haben die Verwendung des Kurganov-Tadmor Schemas (s. Kap. 6.4.3) zur Berechnung des Flusstensors motiviert.

### 6.4.2. Grundlagen

Die Gleichungen, für welche die Methode der Finiten Volumen gedacht ist, haben folgende Form:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{u} + \nabla \cdot \mathbf{f}(\mathbf{u}) = \mathbf{q} \quad + \text{Randbedingungen} \quad (6.77)$$

Die Komponenten des Vektors  $\mathbf{u}$  sind orts- und zeitabhängige Felder, welche dem durch diese Gleichung ausgedrückten Erhaltungsgesetz unterliegen. Die Felder beschreiben den Zustand des Systems, weshalb man  $\mathbf{u}$  auch als Zustandsvektor bezeichnen kann. Bei  $\mathbf{f}$

handelt es sich um den sogenannten Flußtensor, der eine Funktion des Zustands  $\mathbf{u}$  darstellt. Bei einem Zustandsvektor mit  $K$  Komponenten und einem  $d$ -dimensionalen Raum hat der Flußtensor die Form einer  $K \times d$  Matrix. Auf der rechten Seite der Gleichung steht ein optionaler Quellterm  $\mathbf{q}$ . Die Gleichung ist *hyperbolisch*, wenn die Gradienten  $\nabla_{\mathbf{u}} f_1, \dots, \nabla_{\mathbf{u}} f_d$  (bei denen es sich um  $d$  verschiedene  $k \times k$ -Matrizen handelt) diagonalisierbar sind und über rein reelle Eigenwerte verfügen [94].

Um die Gleichung 6.77 in ein System von gewöhnlichen Differentialgleichungen umzuwandeln, wird zunächst der Simulationsraum  $\Omega$  in  $N$  Zellen  $\Omega_j$  zerlegt:

$$\Omega = \bigcup_{j=1}^N \Omega_j \quad (\Omega_j \text{ untereinander disjunkt}) \quad (6.78)$$

Man bildet dann über jede dieser Zellen das Volumenintegral der Gleichung 6.77 und teilt durch deren Volumen:

$$\frac{1}{|\Omega_j|} \int_{\Omega_j} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{u} d^3r + \frac{1}{|\Omega_j|} \int_{\Omega_j} \nabla \cdot \mathbf{f}(\mathbf{u}) d^3r = \frac{1}{|\Omega_j|} \int_{\Omega_j} \mathbf{q} d^3r \quad (6.79)$$

Im ersten Integral kann die Zeitableitung vor das Integral gezogen werden, und bei dem zweiten Integral kann das Divergenztheorem angewendet werden:

$$\frac{d}{dt} \frac{1}{|\Omega_j|} \int_{\Omega_j} \mathbf{u} d^3r + \frac{1}{|\Omega_j|} \oint_{\partial\Omega_j} \mathbf{f}(\mathbf{u}) \cdot \hat{\mathbf{n}} d\sigma = \frac{1}{|\Omega_j|} \int_{\Omega_j} \mathbf{q} d^3r \quad (6.80)$$

Das erste und letzte Integral kann durch die Zellmittelwerte ersetzt werden:

$$\frac{d}{dt} \bar{\mathbf{u}}_j + \frac{1}{|\Omega_j|} \oint_{\partial\Omega_j} \mathbf{f}(\mathbf{u}) \cdot \hat{\mathbf{n}} d\sigma = \bar{\mathbf{q}}_j \quad (6.81)$$

Das Oberflächenintegral kann bei einfacher Geometrie der Zellen auf sinnvolle Weise als Summe der Flüsse  $\mathbf{F}$  durch Teilflächen<sup>23</sup> geschrieben werden:

$$\frac{1}{|\Omega_j|} \oint_{\partial\Omega_j} \mathbf{f}(\mathbf{u}) \cdot \hat{\mathbf{n}} d\sigma = \frac{1}{|\Omega_j|} \sum_k \mathbf{F}_k^{(j)} \quad (6.82)$$

Der  $K$ -dimensionale Vektor  $\mathbf{F}_k^{(j)}$  beschreibt den Fluss durch die  $k$ -te Oberfläche des  $j$ -ten Volumenelementes. Die zentrale Gleichung der Finite Volumen Methode lautet:

$$\boxed{\frac{d}{dt} \bar{\mathbf{u}}_j + \frac{1}{|\Omega_j|} \sum_k \mathbf{F}_k^{(j)} = \bar{\mathbf{q}}_j} \quad (6.83)$$

Diese Gleichung ist eine gewöhnliche Differentialgleichung in der Zeit und enthält keine Näherungen. Erst bei der numerischen Berechnung der Flüsse  $\mathbf{F}_k^{(j)}$  werden Näherungen erforderlich. Weil aber zwei benachbarte Zellen identische Flüsse an der gemeinsamen Oberfläche haben, kann selbst eine schlechte Näherung bei der Berechnung der Größen  $\mathbf{F}_k^{(j)}$  zu keiner Verletzung von Erhaltungsgrößen führen: Der Verlust einer Zelle ist immer gleich dem Zuwachs einer benachbarten Zelle.

<sup>23</sup>Bsp.: Oberflächen eines Quaders.

### 6.4.3. Kurganov-Tadmor Methode

Die Kurganov-Tadmor Methode [96] wird benötigt um die Flüsse in der Gleichung 6.83 zu berechnen. Diese Methode hat gegenüber den wesentlich einfacheren Methoden, wie z.B. UDS<sup>24</sup> und CDS<sup>25</sup> (s. [95]), den Vorteil nur einen geringen numerischen Diffusionsfehler aufzuweisen und keine unphysikalischen Oszillationen in den Lösungen zu erzeugen. Vor allem kann die Methode benutzt werden, wenn die Lösung große Gradienten aufweist.

Um die Methode zu beschreiben wird nun von Gleichung 6.83 ausgegangen und angenommen, dass der Fluss in  $y$ - und  $z$ -Richtung verschwindet und die Oberflächen im  $j$ -ten Volumen in  $x$ -Richtung den Abstand  $\Delta x_j$  haben. Die Gleichung kann dann in folgender Form geschrieben werden:

$$\frac{d\mathbf{u}_j}{dt} + \frac{1}{\Delta x_j} [\mathbf{f}(\mathbf{u}_{j+1/2}) - \mathbf{f}(\mathbf{u}_{j-1/2})] = 0 \quad (6.84)$$

Man benötigt zunächst eine Flussbegrenzungsfunktion<sup>26</sup>  $\phi(\mathbf{r}_j) : \mathbb{R}^K \rightarrow \mathbb{R}^K$ , deren Argument  $\mathbf{r}_j$  eine Art Rauigkeit von  $\mathbf{u}$  bei der Zelle  $j$  beschreibt:

$$\mathbf{r}_j := \frac{\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_{j-1}}{\mathbf{u}_{j+1} - \mathbf{u}_j}$$

Numerisch darf diese Größe komponentenweise die Werte  $\pm \text{inf}$  annehmen. Die Implementation der Funktion  $\phi(\mathbf{r}_j)$  muss darauf vorbereitet sein. Die Berechnung der Flüsse erfordert weitere Hilfsgrößen:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_{j+1/2}^L &= \mathbf{u}_j + 0.5\phi(\mathbf{r}_j)(\mathbf{u}_{j+1} - \mathbf{u}_j) & \mathbf{u}_{j+1/2}^R &= \mathbf{u}_{j+1} - 0.5\phi(\mathbf{r}_{j+1})(\mathbf{u}_{j+2} - \mathbf{u}_{j+1}) \\ \mathbf{u}_{j-1/2}^L &= \mathbf{u}_{j-1} + 0.5\phi(\mathbf{r}_{j-1})(\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_{j-1}) & \mathbf{u}_{j-1/2}^R &= \mathbf{u}_j - 0.5\phi(\mathbf{r}_j)(\mathbf{u}_{j+1} - \mathbf{u}_j) \end{aligned}$$

Geometrisch betrachtet handelt es sich bei diesen Größen um lineare Extrapolationen des Zustandsvektors  $\mathbf{u}$  auf der linken ( $L$ ) bzw. rechten ( $R$ ) Seite der Zelloberfläche bei  $j \pm 1/2$ . Die maximale Steigung in der Extrapolation wird durch die Funktion  $\phi$  begrenzt. Die Flüsse in Gleichung 6.84 werden nun wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned} \mathbf{f}(\mathbf{u}_{j-1/2}) &= \frac{1}{2} \left\{ \left[ \mathbf{f}(\mathbf{u}_{j-1/2}^R) + \mathbf{f}(\mathbf{u}_{j-1/2}^L) \right] - a_{j-1/2} \left[ \mathbf{u}_{j-1/2}^R - \mathbf{u}_{j-1/2}^L \right] \right\} \\ \mathbf{f}(\mathbf{u}_{j+1/2}) &= \frac{1}{2} \left\{ \left[ \mathbf{f}(\mathbf{u}_{j+1/2}^R) + \mathbf{f}(\mathbf{u}_{j+1/2}^L) \right] - a_{j+1/2} \left[ \mathbf{u}_{j+1/2}^R - \mathbf{u}_{j+1/2}^L \right] \right\} \end{aligned}$$

Die Größen  $a_{j \pm 1/2}$  bezeichnen jeweils die betragsmäßig größten Eigenwerte der Jacobi-Matrix der Flusstensenoren zwischen den Zellen  $j$  und  $j \pm 1$ :

$$a_{j \pm 1/2} = \max [\varrho(\nabla \mathbf{f}(\mathbf{u}_j)), \varrho(\nabla \mathbf{f}(\mathbf{u}_{j \pm 1}))] \quad (6.85)$$

Dabei steht  $\varrho(A)$  für den Spektralradius der Matrix  $A$ . Die Eigenwerte geben die lokale Ausbreitungsgeschwindigkeit im Raum an. Um die Gleichungen in der Zeit zu propagieren, kann aus dem maximalen  $a_j$ -Wert auf eine Obergrenze für die Zeitschrittgröße entsprechend der Courant-Bedingung  $a \Delta t / \Delta x < C_{\max}$  geschlossen werden.

<sup>24</sup>upwind difference scheme

<sup>25</sup>central difference scheme

<sup>26</sup>In der englischen Fachliteratur entsprechend als *flux limiter function* bekannt. Diese Funktionen müssen problemabhängig gewählt werden und sind der Literatur zu entnehmen.

#### 6.4.4. Euler-Gleichungen

Die Euler-Gleichungen der Fluidodynamik lauten ganz allgemein (s. z.B. [95]):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (6.86a)$$

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v} \otimes (\rho \mathbf{v})) + \nabla p = 0 \quad (6.86b)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}(E + p)) = 0 \quad (6.86c)$$

Diese Gleichungen stehen für Massen-, Impuls- und Energieerhaltung. Die Felder Massendichte  $\rho$ , Impulsdichte  $\rho \mathbf{v}$  (Geschwindigkeitsfeld  $\mathbf{v}$ ) und Energiedichte  $E$  bilden den Zustandsvektor  $\mathbf{u}$ :

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} \rho \\ \rho v_x \\ \rho v_y \\ \rho v_z \\ E \end{pmatrix} \quad (6.87)$$

Die Energiedichte  $E$  kann noch weiter aufgeteilt werden:

$$E = u + \frac{1}{2} \rho_m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) \quad (6.88)$$

Diese Beiträge sind: Innere- + kinetische- + potentielle Energiedichte. Um die Gleichungen zu vervollständigen werden noch eine kalorische und eine thermische Zustandsgleichung benötigt. Hier dient als Modellfluid für das Elektronengas ein „Ideales Fermigas“ bei  $T = 0 \text{ K}$  [21, 62]. Der Druck  $p$  ist dabei physikalisch durch das Pauli-Prinzip bedingt. Für den Druck  $p$  und die innere Energiedichte  $u = dU/dV$  gilt in Abhängigkeit der Teilchendichte  $n = \rho/m_e$ :

$$p = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{5m_e |q_e|} n^{5/3} \quad (6.89)$$

$$u = \frac{dU}{dV} = -\frac{2}{3} \frac{\hbar^2 (3\pi^2)^{5/3}}{10\pi^2 m_e} n^{5/3} \quad (6.90)$$

Der Flusstensor hat im Fall der Eulergleichungen folgende Form:

$$\mathbf{f}(\mathbf{u}) = \begin{pmatrix} \rho v_x & \rho v_y & \rho v_z \\ p + \rho v_x^2 & \rho v_x v_y & \rho v_x v_z \\ \rho v_x v_y & p + \rho v_y^2 & \rho v_y v_z \\ \rho v_x v_z & \rho v_y v_z & p + \rho v_z^2 \\ v_x(E + p) & v_y(E + p) & v_z(E + p) \end{pmatrix} = (\mathbf{f}_x, \mathbf{f}_y, \mathbf{f}_z) \quad (6.91)$$

Die Abbildung 3.2 zeigt ein Ergebnis für den Grundzustand, welches mittels eindimensionaler Finite Volumen Methode für das ideale Fermigas im Metallfilm berechnet wurde. Das Ergebnis wurde auf folgende Weise generiert:

## 6. Numerik

1. Das Kurganov-Tadmor Schema war zum Zeitpunkt dieser Rechnung noch nicht implementiert worden. Daher wurden die Flüsse mittels eines einfachen Zentralfferenzenschemas (CDS, s. [95]) berechnet. Weil dieses Schema (im Gegensatz zu dem KT-Schema) mit einer unstetigen Startteilchendichte der Form  $n^-(\mathbf{r}, t=0) = n^+(\mathbf{r})$  (welche bei dem Metallfilm stufenförmig an der Oberfläche abfällt) nicht klar kommt, wurde eine geglättete Startdichte benutzt.
2. Es wurden periodische Randbedingungen gewählt, weil diese am einfachsten die Reflexionen am Rand des Simulationsraumes verhindern und für das Ergebnis unerheblich sind.
3. Die Zeitintegration der Gl. 6.83 erfolgte mit einem Runge-Kutta Verfahren 4. Ordnung.

Damit das Fluid von einem elektromagnetischen Feld in Bewegung versetzt werden kann, muss in die Kontinuitätsgleichung für die Impulserhaltung 6.86b noch ein Quellterm eingefügt werden. Auf gleiche Weise kann auch eine Senke für den Impuls ergänzt werden, welche die Reibung beschreibt. Die Gleichung lautet dann:

$$\frac{\partial(\rho\mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v} \otimes (\rho\mathbf{v})) + \nabla p = q_e \rho [\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}] - \gamma(\rho\mathbf{v}) \quad (6.92)$$

Auf der rechten Seite steht die Lorentzkraftdichte und ein Dämpfungsterm mit Dämpfungskonstante  $\gamma$ . Letzterer wird insbesondere für die Berechnung der Grundzustandsdichte benötigt.

### 6.4.5. Wigner-Gleichungen

Hier wird Vorarbeit für das Kapitel 6.5 geleistet: Die Wigner-Gleichungen 5.30a-5.30e werden durch elementare Umformungen, welche auf Anwendung der Produktregel des Nablaoperators basieren, in die Form einer Kontinuitätsgleichung 6.77 gebracht<sup>27</sup>. Das Ergebnis dieser Umformungen lautet:

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} f_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \right|_{\text{kin}} = -\frac{\hbar}{m_\lambda} \nabla_{\mathbf{r}} \cdot [\mathbf{k} f_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{k})] \quad (\text{unverändert}) \quad (6.93a)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial}{\partial t} f_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \right|_{\text{A.p}} &= -\frac{q_\lambda}{m_\lambda} [\nabla_{\mathbf{k}} \cdot (f_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \nabla_{\mathbf{r}} [\mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{k}])] \\ &\quad + \frac{q_\lambda}{m_\lambda} [\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \{\mathbf{A}(\mathbf{r}) f_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{k})\}] \end{aligned} \quad (6.93b)$$

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} f_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \right|_{\text{A}^2} = \frac{q_\lambda^2}{2\hbar m_\lambda} \nabla_{\mathbf{k}} \cdot [\nabla_{\mathbf{r}} \{f_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{k}) |\mathbf{A}(\mathbf{r})|^2\}] \quad (6.93c)$$

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} f_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \right|_{\text{H}} = -\frac{q_\lambda}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \cdot [\mathbf{E}(\mathbf{r}) f_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{k})] \quad (6.93d)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial}{\partial t} f_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \right|_{\text{F}} &= \frac{|q_\lambda|}{\hbar} (\nabla_{\mathbf{r}} \cdot [f_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \nabla_{\mathbf{k}} \Delta \varepsilon(\mathbf{k}, \mathbf{r})] \\ &\quad - \nabla_{\mathbf{k}} \cdot [f_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \nabla_{\mathbf{r}} \Delta \varepsilon(\mathbf{k}, \mathbf{r})]) \end{aligned} \quad (6.93e)$$

<sup>27</sup> Der Korrelationsterm 5.30f wird ausser Acht gelassen, weil dessen genaue Realisierung noch gar nicht klar ist.

In dieser Form lässt sich der Zustandsvektor  $\mathbf{u}$  und der Flusstensor  $\mathbf{f}(\mathbf{u})$  ablesen. Der Zustandsvektor ist einfach nur durch die Wignerfunktionen  $f_\lambda$  gegeben:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \begin{pmatrix} f_e(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \\ f_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (6.94)$$

Der Flusstensor hat entsprechend der zwei Komponenten von  $\mathbf{u}$  und wegen des sechsdimensionalen Phasenraums die Form einer  $2 \times 6$ -Matrix:

$$\mathbf{f}(\mathbf{u}) = \begin{pmatrix} \vec{\mathcal{F}}_r^e & \vec{\mathcal{F}}_r^i \\ \vec{\mathcal{F}}_k^e & \vec{\mathcal{F}}_k^i \end{pmatrix} \quad (6.95)$$

Dabei sind  $\vec{\mathcal{F}}_r^\lambda$  und  $\vec{\mathcal{F}}_k^\lambda$  jeweils dreidimensionale Zeilenvektoren, welche sich auf den Orts- bzw. Impulsraumanteil des Phasenraums beziehen:

$$\begin{aligned} \vec{\mathcal{F}}_r^\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{k}) &= \frac{\hbar}{m_\lambda} \mathbf{k} f_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{k}) - \frac{q_\lambda}{m_\lambda} \mathbf{A}(\mathbf{r}) f_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \\ &\quad - \frac{|q_\lambda|}{\hbar} f_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \nabla_{\mathbf{k}} \Delta \varepsilon(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (6.96a)$$

$$\begin{aligned} \vec{\mathcal{F}}_k^\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{k}) &= \frac{q_\lambda}{m_\lambda} f_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \nabla_{\mathbf{r}} [\mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{k}] - \frac{q_\lambda^2}{2\hbar m_\lambda} \nabla_{\mathbf{r}} \{f_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{k}) |\mathbf{A}(\mathbf{r})|^2\} \\ &\quad + \frac{q_\lambda}{\hbar} \mathbf{E}(\mathbf{r}) f_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + \frac{|q_\lambda|}{\hbar} f_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \nabla_{\mathbf{r}} \Delta \varepsilon(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (6.96b)$$

## 6.5. Wigner-Maxwell Gleichungen

Die numerische Lösung der Wigner-Maxwell Gleichungen 5.35a-5.35h stellt ein anspruchsvolles Problem dar, für das es kein universelles Lösungsverfahren gibt. Ein Versuch, diese mit Finiten Differenzen Verfahren zu lösen, ist in [57] dokumentiert.

Die Gleichungen für Licht (Maxwell) und Materie (Wigner) werden hier getrennt behandelt, da die selbstkonsistente Kopplung der Gleichungen vorerst als ein unbedeutendes Detail erscheint<sup>28</sup>.

In diesem Kapitel wird es ausschließlich um das Lösen der Wignergleichungen 5.35a-5.35e für ein vorgegebenes elektromagnetisches Feld gehen. Für das Lösen der Maxwellgleichungen in Potentialform 5.35f-5.35h wird ein FDTD-Verfahren in Kapitel 6.7 vorgeschlagen, welches auch auf andere Licht-Materie Systeme angewendet werden kann, in denen die Materiegleichungen eine Coulomb-Eichung der elektromagnetischen Potentiale erfordern.

### 6.5.1. Problemübersicht

Mit Hilfe der Abbildung 6.4 lässt sich leicht beschreiben, welches Resultat die numerische Simulation der Wignergleichungen bringen soll: Hier wird die Zeitentwicklung einer klassischen Verteilungsfunktion im Phasenraum illustriert, welche als Analogon zur quantenmechanischen Wignerverteilung betrachtet werden kann. Zur Zeit  $t_0$  befinde sich das

<sup>28</sup>Bei der Kopplung der Gleichungen ist erfahrungsgemäß mit numerischen Stabilitätsproblemen zu rechnen.

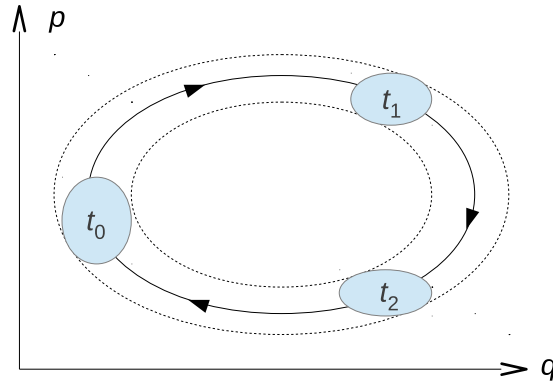


Abbildung 6.4.: Zeitentwicklung der Verteilungsfunktion im Phasenraum. Bei klassischen Verteilungsfunktionen bleibt das blau markierte Volumen, welches sich aus den Mikrozuständen  $(p, q)$ , die mit der Präparation kompatibel sind, zusammensetzt, während der Zeitentwicklung konstant [62]. Bei der Wigner-Verteilung gilt das nur für das Integral über den ganzen Raum.

System im Grundzustand und wird anschließend durch externe Felder angeregt. Dabei durchläuft es verschiedene Zustände bis es nach einer Zeit  $t_2$  durch Relaxation wieder in den Grundzustand, den es bei der Zeit  $t_0$  gehabt hat, zurückkehrt. Aus der Trajektorie im Phasenraum lassen sich Erwartungswert  $\langle b(t) \rangle$ , Streuung  $\langle \Delta b(t) \rangle$  und höhere Momente aus der Verteilungsfunktion zu Observablen  $b$  berechnen. Dabei handelt es sich z.B. um die Teilchen- und Stromdichte. Die Berechnung solcher Größen ist das Ziel der Simulation.

Für die Initialisierung der Simulation muss zunächst durch makroskopische Präparation die Verteilungsfunktion zur Zeit  $t_0$  ermittelt werden. Dazu müssen alle mikroskopischen Zustände, die mit der Präparation kompatibel sind, mit einer entsprechenden Gewichtung versehen werden. In Abbildung 6.4 sind diese Zustände als klassische Mikrozustände  $(p, q)$  in zusammenhängenden Gebieten dargestellt. Bei der Wigner-Verteilung sind die Mikrozustände durch Vielteilchenwellenfunktionen  $|\psi\rangle$  gegeben.

Als nächstes muss die Zeitentwicklung der Verteilungsfunktion berechnet werden. Speziell für dieses Problem wurde zuvor in Kapitel 6.4.5 gezeigt, dass sich die Wigner-Gleichungen 5.35a-5.35e über einen Flusstensor  $\mathbf{f}(\mathbf{u})$  in die Form der Kontinuitätsgleichung 6.77 bringen lassen:

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} f_e(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \\ f_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \end{pmatrix} + \nabla \cdot \begin{pmatrix} \vec{\mathcal{F}}_r^e & \vec{\mathcal{F}}_r^i \\ \vec{\mathcal{F}}_k^e & \vec{\mathcal{F}}_k^i \end{pmatrix} = 0 \quad (6.97)$$

Wenn man von den Schwierigkeiten absieht, welche die Berechnung des Flusstensors beinhaltet<sup>29</sup>, fällt die Gleichung 6.97 in die Klasse von hyperbolischen partiellen Differentialgleichungen für die es unzählige FVM-basierte Lösungsansätze in der Numerik gibt. Die Vielfalt der Lösungsansätze hat den Grund, weil so einfache Gleichungen wie die Advektionsgleichung als auch die hochkomplizierten Navier-Stokes Gleichungen in die

<sup>29</sup>Man denke dabei insbesondere an die Energienormierung  $\Delta\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ .



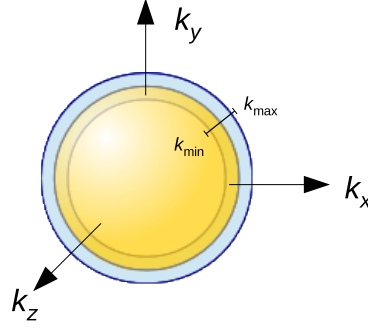


Abbildung 6.5.: Der Impulsraumanteil der Wignerverteilung gleicht im Anfangszustand einer Fermikugel. Die (normierte) Funktion fällt an der Oberfläche der Kugel von Eins auf Null ab. Die blau markierte Schale soll den Bereich  $k_{\min} < k < k_{\max}$  darstellen. Ausserhalb von diesem Bereich bleibt die Verteilungsfunktion konstant (Annahme, s. Text).

Form 6.97 (evtl. mit Quellterm) gebracht werden können und es unzählige Anwendungen für die Gleichungen gibt. Jede Anwendung bringt besondere Ansprüche an bestimmte Teilaspekte mit sich, wie z.B. die Realisierung von Randbedingungen oder die Diskretisierung des Simulationsraumes. Für die Wignergleichungen werden diese in den folgenden Kapiteln beschrieben.

### 6.5.2. Präparation des Grundzustands

Im Jellium-Modell wird von einer statischen Ionendichte  $n^+(\mathbf{r})$  ausgegangen. Daher reduziert sich die Gleichung 6.97 auf den elektronischen Anteil:

$$\frac{\partial}{\partial t} f_e(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + \nabla \cdot \begin{pmatrix} \vec{\mathcal{F}}_r^e \\ \vec{\mathcal{F}}_k^e \end{pmatrix} = 0 \quad (6.98)$$

Zukünftig kann der Index e an der Verteilungsfunktion daher weggelassen werden:

$$f_e \rightarrow f$$

Als Anfangszustand wurde die Teilchendichte  $n^-(\mathbf{r}, 0) = n^+(\mathbf{r})$  gesetzt und angenommen, dass das Geschwindigkeitsfeld  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, 0)$  überall verschwindet. Dazu muss der  $k$ -Raumanteil der Ein-Teilchen Wignerverteilung  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  an jedem Ort  $\mathbf{r}$  mit einer Fermikugel (s. Abb. 6.5) initialisiert werden, deren Radius die Bedingung

$$\frac{1}{\mathcal{V}} \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = n^+(\mathbf{r}) \quad (6.99)$$

erfüllt.

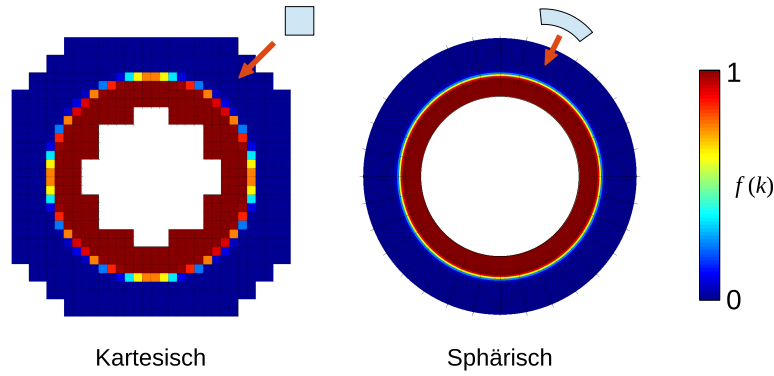


Abbildung 6.6.: Der Impulsraum kann in kartesischen oder sphärischen Koordinaten diskretisiert werden. Das Innere der Fermikugel braucht nicht gespeichert werden, da die Funktion dort konstant Eins ist. Ebenso muss fernab der Fermikugel die Verteilung nicht gespeichert werden, da sie dort konstant Null ist. Die Farbwerte geben die Mittelwerte der Wignerverteilung in den einzelnen Zellen (finite Volumen) wieder. In der Mitte der Schale (d.h. bei  $k = k_F$ ) fällt die Verteilungsfunktion auf Null ab.

### 6.5.3. Diskretisierung des Phasenraums

Der Phasenraum, auf dem die Ein-Teilchen Wignerverteilung  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  definiert ist, hat sechs Raumdimensionen. Dieser kann für realistische Berechnungen nicht einfach durch  $N$  Gitterpunkte je Dimension aufgelöst werden, da der Speicherbedarf mit  $N^6$  steigt.

Stattdessen wird hier von einer unbewiesenen Vermutung Gebrauch gemacht, durch die zwar die Diskretisierung des Phasenraums erheblich komplizierter wird, aber gleichzeitig auch das Speicherplatzproblem gelöst werden kann:

In jeder Fermikugel des  $k$ -Raumes gibt es einen Radius  $k_{\min}$  unterhalb dem die Wignerverteilung  $f$  konstant den Wert  $f_0(\mathbf{r})$  behält. Genauso existiert ein Radius  $k_{\max}$  oberhalb dem die Verteilung konstant (Null) bleibt.

Diese Annahme kann nicht auf alle Systeme zutreffen und ausserdem kann sie während der Zeitentwicklung verletzt werden.

Für metallische Systeme wird angenommen, dass diese Aussage stimmt und sich die Wignerverteilung nur innerhalb der Kugelschale  $k_{\min} < k < k_{\max}$  ändert. Im  $k$ -Raum muss dadurch nur noch die Kugelschale diskretisiert werden, wie in Abbildung 6.6 gezeigt wird. Naheliegender Weise kann man hier neben einem kartesischen Gitter auch ein sphärisches Gitter in Betracht ziehen. Welches besser geeignet ist, müssen numerische Simulationen erst noch zeigen.

Diese Lösung zur Einsparung von Speicherplatz macht aber auch spezielle Randbedingungen an den Rändern der Kugelschale im  $k$ -Raum notwendig. Ein erster Versuch besteht darin, hier folgende Dirichletrandbedingungen zu verwenden:

$$f(\mathbf{r}, |\mathbf{k}| = k_{\min}) = f_0(\mathbf{r}) \quad (6.100)$$

$$f(\mathbf{r}, |\mathbf{k}| = k_{\max}) = 0 \quad (6.101)$$

Diese Randbedingungen sind zwar sehr einfach zu implementieren, führen aber zu unphysikalischen Reflexionen am Rand der Kugelschale.

#### 6.5.4. Zeitentwicklung

Die Berechnung der Flüsse durch die Oberflächen von Volumenelementen (s. Abb. 6.6) sollte bei den Wignergleichungen über die in Kapitel 6.4.3 beschriebene Kurganov-Tadmor Methode durchführbar sein. Die Zeitentwicklung kann dann durch ein explizites Runge-Kutta Verfahren berechnet werden. In dieser Arbeit konnte die hier vorgeschlagene Methode allerdings nicht mehr getestet werden.

In der Literatur wurde für das Wigner-Poisson System eine numerische Methode [59] gefunden, welche die Gleichung für eine Raumdimension (d.h. in einem zweidimensionalen Phasenraum) durch eine doppelte Fouriertransformation löst. Die Anwendung einer Finiten Volumen Methode auf die Wignergleichungen ist vermutlich neu. Unklar ist, ob es überhaupt korrekt ist, eine Finite Volumen Methode auf eine Quasiverteilungsfunktion wie der Wignerverteilung anzuwenden.

#### 6.5.5. Drude Bewegungsgleichung im $\mathbf{k}$ -Raum

Die klassische Drude Bewegungsgleichung für ein Elektron im elektrischen Feld

$$m_e \dot{\mathbf{v}} = q_e \mathbf{E}(t) - \gamma m_e \mathbf{v} \quad (6.102)$$

kann durch einen Spezialfall der Wignergleichung 5.35b reproduziert werden. Um die klassische Drude Bewegungsgleichung zu reproduzieren, wird ein fester Ort  $\mathbf{r}$  der Verteilungsfunktion betrachtet und alle anderen Terme aus der Bewegungsgleichung für  $f$  gestrichen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{k}) &= \frac{q_e}{\hbar} (\nabla_{\mathbf{r}} \Phi(\mathbf{r}) \cdot (\nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}))) \\ &= -\frac{q_e}{\hbar} \mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot (\nabla_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k})) \\ &= \frac{q_e}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \cdot [\mathbf{E}(\mathbf{r}) f(\mathbf{k})] \end{aligned} \quad (6.103)$$

Um eine phänomenologische Relaxation mit der gleichen Wirkung wie der des klassischen Terms  $-\gamma m_e \mathbf{v}$  zu erhalten, werden nur Abweichungen  $\delta f$  aus der Anfangsverteilung  $f_0$  betrachtet:

$$\delta f(\mathbf{k}, t) = f(\mathbf{k}, t) - f_0(\mathbf{k}) \quad (6.104)$$

Indem man diesen Term in die Gleichung 6.103 einsetzt, kann dann für ein Finites Volumen die Bewegungsgleichung (in der Form der Gleichung 6.83) formuliert werden:

$$\frac{d}{dt} \delta \bar{f}_j = \frac{q_e}{\hbar} \frac{1}{|\Omega_j|} \sum_s F_j^{(s)} - \gamma \delta \bar{f}_j \quad (6.105)$$

Für den Fluss  $(q_e/\hbar) \mathbf{E}(\mathbf{r}) f(\mathbf{k})$  (s. Gl. 6.103) durch die  $s$ -te Oberfläche des  $j$ -ten Volumenelementes wird eine Näherung benötigt:

$$F_j^{(s)} \approx \mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{n}}_j^{(s)} \frac{\bar{f}(\mathbf{k}_{j,s}^{(1)}) + \bar{f}(\mathbf{k}_{j,s}^{(2)})}{2} \quad (6.106)$$

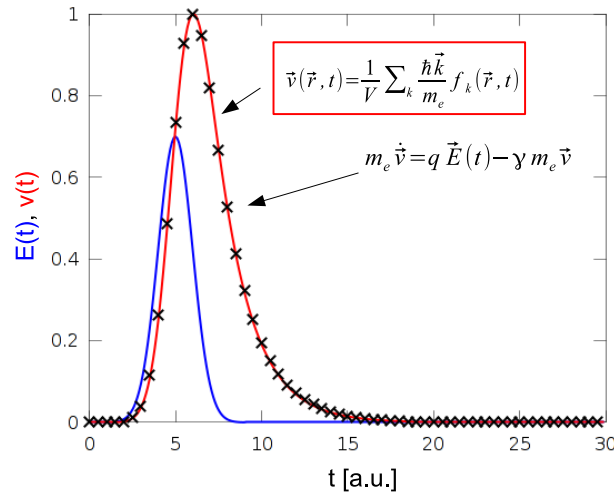


Abbildung 6.7.: Ergebnis der FVM Simulation zur Drude Bewegungsgleichung 6.103. Die blaue Kurve im Vordergrund zeigt den zeitlichen Verlauf des elektrischen Feldes, welches für eine Beschleunigung sorgt. Die rote Kurve zeigt den Geschwindigkeitsverlauf, der aus der Verschiebung der Fermikugel resultiert. Die schwarzen Kreuzchen zeigen die Übereinstimmung mit der numerischen Lösung der Drude Bewegungsgleichung 6.102, die mit einem Standardverfahren zur Zeitintegration erhalten wurde.

Mit  $\hat{\mathbf{n}}_j^{(s)}$  wird die Oberflächennormale bezeichnet und  $\bar{f}(\mathbf{k}_{j,s}^{(1)})$ ,  $\bar{f}(\mathbf{k}_{j,s}^{(2)})$  bezeichnen die Mittelwerte der Verteilungsfunktion  $f$  in den beiden Volumina, welche sich die Oberfläche teilen. Der Dämpfungsterm  $-\gamma \delta \bar{f}_j$  in Gl. 6.105 ist künstlich hinzugefügt worden.

Das Ergebnis der Simulation nach dieser speziellen Finite Volumen Methode, bei der die Mittelwertbildung 6.106 zur Berechnung des Flusses benutzt wurde, ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Als Finite Volumen kamen sowohl die kartesischen als auch die sphärischen Volumen aus Abbildung 6.6 zum Einsatz. Für kleine Anregung durch das Feld  $\mathbf{E}$  konnte kein Unterschied in den Ergebnissen festgestellt werden<sup>30</sup>.

## 6.6. Lösungsverfahren für die Poisson-Gleichung

### 6.6.1. Problemübersicht

Die Poissongleichung [27] tritt in den Kohn-Sham Gleichungen bei der Berechnung des Hartree-Potentials  $V_H[n^-]$  und bei den Wigner-Maxwellgleichungen im Zusammenhang mit dem longitudinalen Anteil des elektromagnetischen Feldes (Gl. 5.31) auf:

$$[\nabla^2 + \kappa^2] \Phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \varrho(\mathbf{r}) + \text{RB} \quad (6.107)$$

Die Randbedingungen können je nach System völlig verschieden sein:

<sup>30</sup>Die maximale Auslenkung der Fermikugel aus der Ruhelage im Verhältnis zur Dicke der Schale (s. Abb. 6.6) legt fest, ob es sich um eine „kleine“ oder „große“ Anregung des Systems handelt.

- Bei elektronischen Strukturrechnungen an einzelnen Atomen und Molekülen würde man offene Randbedingungen wählen:

$$\lim_{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty} \Phi(|\mathbf{r}|) = 0 \quad (6.108)$$

- Für die Simulation von periodisch auf einem Substrat angeordneten Split-Ring Resonatoren [1] wären periodische Randbedingungen in zwei Dimensionen und eine offene Randbedingung in der dritten Dimension sinnvoll:

$$\Phi(x \pm w, y, z) = \Phi(x, y, z) \quad (6.109a)$$

$$\Phi(x, y \pm h, z) = \Phi(x, y, z) \quad (6.109b)$$

$$\lim_{|z| \rightarrow \infty} \Phi(x, y, z) = 0 \quad (6.109c)$$

- Für Festkörper werden rein periodische Randbedingungen benötigt:

$$\Phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_\alpha) = \Phi(\mathbf{r}) \quad (\mathbf{R}_\alpha : \text{Position der Elementarzelle mit Index } \alpha) \quad (6.110)$$

Um die Gleichung 6.107 numerisch zu lösen, werden üblicherweise Finite Differenzen oder Finite Elemente Verfahren verwendet [78], bei denen die Poissongleichung in ein lineares Gleichungssystem umgewandelt wird. Für die Lösung der dabei entstehenden Gleichungssysteme existiert eine gewaltige Fülle von Methoden [69] deren Anwendbarkeit u. a. von der Größe des Gleichungssystems abhängt. Die Anzahl der Unbekannten in gängigen Anwendungen deckt mindestens den Bereich von  $10^2$  bis  $10^7$  ab.

Die Gleichung kann für den rein periodischen Fall 6.110 über eine Fourierreihenentwicklung besonders einfach und numerisch extrem effizient gelöst werden (s. Kapitel 6.6.2). Die Realisierung von offenen Randbedingungen ist numerisch gesehen am schwierigsten, da der Simulationsraum  $\Omega$  nur endlich groß ist, aber die gesuchten Lösungen sich auf einen unendlich großen nicht-periodischen Raum beziehen. Eine einfache, aber nicht sehr elegante Methode zur Realisierung von offenen Randbedingungen besteht darin, rein periodische oder Dirichletrandbedingungen ( $\Phi(\partial\Omega) = 0$ ) zu wählen und die Ladungen so weit vom Rand zu entfernen, dass die Lösung nicht mehr vom Abstand zum Rand abhängt.

In [97] wird gezeigt, wie sich auch *offene* Randbedingungen mit einer schnellen Fourier Methode realisieren lassen.

### 6.6.2. FFT-Methode

Die Möglichkeit, die Poissongleichung mittels schneller Fouriertransformation (FFT<sup>31</sup>) lösen zu können, bietet folgende entscheidende *technische* Vorteile gegenüber Verfahren, welche ein lineares Gleichungssystem lösen müssen:

1. Die Berechnung der Lösung erfordert eine feste Anzahl an Rechenoperationen, d.h. es wird kein iteratives Verfahren wie beim Lösen von linearen Gleichungssystemen benötigt.

---

<sup>31</sup>engl: Fast Fourier Transform

## 6. Numerik

2. Für die schnelle diskrete Fouriertransformation eines  $N$ -dimensionalen Vektors werden nur  $\mathcal{O}(N \log N)$  Rechenoperationen benötigt. Die Methode eignet sich also auch für große zwei- und dreidimensionale Probleme, bei denen die Anzahl der Gitterpunkte  $N$  in der Größenordnung  $10^4 \dots 10^6$  liegen kann.
3. Zur Durchführung der schnellen Fouriertransformation kann auf die **fftw**-Bibliothek zurückgegriffen werden, in der die effizientesten Verfahren implementiert sind. Die Bibliothek bietet auch Möglichkeiten zur Parallelisierung mit OpenMP und MPI.

Für die Herleitung der Gleichungen der FFT-Methode genügt es, die eindimensionale Poissongleichung zu betrachten:

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \kappa^2 \right] \phi(z) = -4\pi\rho(z) \quad (\varepsilon_0 = (4\pi)^{-1} \text{ in a.u.}) \quad (6.111)$$

Das Potential  $\phi$  und die Ladungsdichte  $\rho$  werden in einer Fourierreihe auf dem Intervall  $[0, L]$  entwickelt:

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \kappa^2 \right] \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{ik_n z} &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n [(ik_n)^2 - \kappa^2] e^{ik_n z} \\ &= -4\pi \sum_{n=-\infty}^{\infty} r_n e^{ik_n z} \\ k_n &:= \frac{2\pi n}{L} \end{aligned}$$

Durch Koeffizientenvergleich ergibt sich folgende Bedingung für die Koeffizienten  $c_n$ :

$$c_n = \frac{4\pi r_n}{k_n^2 + \kappa^2} \quad (6.112)$$

Für ladungsneutrale Systeme ist der Koeffizient  $r_0 = 0$ . In diesem Fall muss auch der Koeffizient  $c_0$  verschwinden, da gilt:

$$c_0 \kappa^2 = 4\pi r_0 \quad (6.113)$$

Der Koeffizient  $c_0$ , der nur eine physikalisch unbedeutende additive Konstante zum Potential  $\phi$  darstellt, ist offensichtlich bei nicht-neutralen Systemen nur dann definiert, wenn es eine elektrostatische Abschirmung gibt. In dieser Arbeit werden nur elektrisch neutrale Systeme betrachtet und daher gilt  $c_0 = r_0 = 0$ .

Die numerische Umsetzung dieser Methode verwendet eine Diskretisierung des Simulationsraumes mit einem regulären, kartesischen Gitter. Die Fourierintegrale zur Berechnung der Koeffizienten  $r_n$  werden in der Diskreten Fouriertransformation [66, 98] durch Riemann-Summen auf dem Gitter ersetzt. Insgesamt sind folgende drei Schritte nötig, um die Poissongleichung auf diese Weise zu lösen:

1. Diskrete Fouriertransformation der Ladungsdichte durchführen
2. Koeffizienten  $c_n$  nach Gl. 6.112 berechnen
3. Inverse Diskrete Fouriertransformation auf die Koeffizienten  $c_n$  anwenden, um die Potentialfunktion  $\phi$  zu erhalten

## 6.7. Lösungsverfahren für elektromagnetische Potentiale in Coulomb-Eichung

Die Formulierung von quantenmechanischen Bewegungsgleichungen berücksichtigen das elektromagnetische Feld über den sogenannten „Minimale Kopplungsterm“ im Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} (\hat{\mathbf{p}} - q_e \mathbf{A})^2 + q_e \Phi \quad (6.114)$$

Die Eichung der Potentiale kann frei gewählt werden. Die Motivation für die Wahl der Coulomb-Eichung besteht darin, dass die Wignergleichungen 5.35a-5.35e speziell in dieser Eichung hergeleitet wurden. Diese Eichung wird sehr häufig bei der Beschreibung von Optik in Festkörpern verwendet und es scheint derzeit noch kein numerisches Lösungsverfahren zu existieren, um elektromagnetische Potentiale in dieser Eichung zu simulieren.

In diesem Kapitel wird daher versucht ein Verfahren zu entwickeln, welches die Potentialform der Maxwellgleichungen speziell in der Coulomb-Eichung lösen kann:

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = -\mu_0 \mathbf{J}_t \quad (6.115a)$$

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{1}{\varepsilon_0} \varrho \quad (6.115b)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (6.115c)$$

Grob gesagt muss dazu einmal eine vektorielle Wellengleichung 6.115a für das Vektorpotential  $\mathbf{A}$  und eine Poissongleichung 6.115b für das longitudinale elektrische Feld gelöst werden. Das Vektorpotential darf die Eichbedingung 6.115c nicht verletzen.

Die Verwendung der Lorentzeichung [27] erscheint einfacher, weil bei dieser auch für das skalare Potential eine Wellengleichung gelöst werden muss und somit nur eine Art von Problem zu lösen ist. Ein numerisches Verfahren für die Lorentzeichung existiert bereits und ist in [44] beschrieben.

### 6.7.1. Problemübersicht

Die Entwicklung einer neuen numerischen Methode zur Lösung der Maxwellgleichungen ist eine sehr komplexe Aufgabe. Bei den Maxwellgleichungen tritt zusätzlich das Problem auf, dass ein kompliziertes Modell für die Materie (welches über nichtlineares und/oder nichtlokales Antwortverhalten verfügen kann) simultan mit den Gleichungen gelöst werden muss. Bei der Entwicklung einer Methode müssen folgende Eigenschaften der numerischen Methode berücksichtigt werden:

- **Konsistenz:** Für  $\Delta t \rightarrow 0$  und/oder  $\Delta x \rightarrow 0$  gehen die diskretisierten Gleichungen über in die exakten Gleichungen.
- **Stabilität:** Die numerische Methode ist stabil, wenn sich kleine Fehler in der numerischen Lösung (von Zeitschritt zu Zeitschritt) nicht verstärken.
- **Konvergenz:** Die numerische Lösung der Differenzengleichung konvergiert gegen die Lösung der exakten Differentialgleichung für immer feinere Gitterauflösungen.

## 6. Numerik

- Erhaltungsgesetze: In Abwesenheit von Quellen und Senken dürfen Erhaltungsgrößen von der numerischen Methode nicht verletzt werden.
- Einhaltung von Schranken: Schranken für physikalische Größen dürfen nicht verletzt werden. Z.B. darf eine Teilchendichte nicht negativ werden.
- Realisierbarkeit: Man sollte garantieren können, dass das Modell und die zugehörigen Gleichungen überhaupt eine physikalisch sinnvolle Lösung besitzen. Dieses Problem ist nicht numerischer Natur.
- Genauigkeit: Es gibt drei Arten von Fehlern, welche die Genauigkeit der numerischen Lösung charakterisieren:
  1. Modellierungsfehler: Beschreibt das mathematische Modell das reale System hinreichend genau? Falls nicht, können auch auskonvergierte Lösungen qualitativ vom experimentell beobachteten Verhalten abweichen.
  2. Diskretisierungsfehler: Das ist der Unterschied zwischen der exakten Lösung der Differentialgleichung und der algebraischen Differenzengleichung.
  3. Konvergenzfehler: Das ist der Unterschied zwischen der exakten Lösung eines algebraischen Gleichungssystems und der numerisch-iterativ ermittelten Lösung.

Diese Auflistung von Eigenschaften orientiert sich an der Darstellung in [95], wo es speziell um Simulationen in der Fluidodynamik geht. Da die Maxwellgleichungen auch eine Kontinuitätsgleichung für elektrische Ladungen implizieren, sind die oben genannten Aspekte (Erhaltungsgesetze, Einhaltung von Schranken) auch für das Maxwellproblem relevant.

Weil die Komplexität dieser Aufgabe das Hauptproblem darstellt, wird ein pragmatischer Lösungsansatz gewählt: Die Wellengleichung für das Vektorpotential wird über das bekannte FDTD-Verfahren [41, 45] gelöst, welches bereits ausgiebig numerisch untersucht wurde.

Folgende Probleme konnten in dieser Arbeit nicht mehr betrachtet werden: Die Poissongleichung sollte mit unterschiedlichen Randbedingungen gelöst werden können<sup>32</sup> und es sollte überprüft werden, dass die Retardierung in der Coulomb-Eichung [27, 99] in der Simulation korrekt wiedergegeben wird. Letzteres Problem ist vermutlich sehr kompliziert, weil die winkelabhängige Gitterdispersion des FDTD-Verfahrens berücksichtigt werden muss um das longitudinale Feld (welches über die Poissongleichung beschrieben wird) mit dem transversalen Feld (welches über die Wellengleichung beschrieben wird) korrekt zu vereinen. In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, dass der Quellterm  $\mathbf{J}_t$  in der Vektorpotentialwellengleichung 6.115a nur den transversalen Anteil der Stromdichte darstellt. Die Stromdichte  $\mathbf{J}$ , wie sie vom Materiemodell ausgegeben wird, setzt sich aber aus longitudinalen und transversalen Anteilen zusammen:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_l + \mathbf{J}_t \quad (6.116a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_t = 0 \quad (6.116b)$$

$$\nabla \times \mathbf{J}_l = 0 \quad (6.116c)$$

---

<sup>32</sup>Es werden vor allem offene Randbedingungen in mindestens einer Raumrichtung benötigt, um beispielsweise Transmissionsspektren von Nanostrukturen (s. Kap. 1.2.3) berechnen zu können.



## 6.7. Lösungsverfahren für elektromagnetische Potentiale in Coulomb-Eichung

Der longitudinale Anteil muss also raus gerechnet werden. Dieser steht in folgendem Zusammenhang mit dem elektrostatischen Potential  $\Phi$ :

$$\mu_0 \mathbf{J}_1 = \frac{1}{c^2} \frac{\partial(\nabla\Phi)}{\partial t} \quad (6.117)$$

Um die Felder in longitudinale und transversale Anteile zu zerlegen, könnten sich die distributionsartigen Projektionsoperatoren (Gln. 15 und 19) in [99] als hilfreich erweisen.

### 6.7.2. Lösung der Wellengleichung

Die vektorielle Wellengleichung 6.115a wird hier zunächst als System von drei unabhängigen, skalaren Wellengleichungen aufgefasst. Die folgende Betrachtung reduziert sich deshalb auf ein skalares Feld  $A(\mathbf{r}, t)$ , welches einer inhomogenen Wellengleichung genügt:

$$\nabla^2 A - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = J \quad (6.118)$$

(Der Quellterm wurde zur Vereinfachung der Gleichung umdefiniert: In dieses  $J$  muss eine Komponente von  $-\mu_0 \mathbf{J}_t$  eingesetzt werden.)

Diese Gleichung soll nun mit einem Finite Differenzen Verfahren numerisch gelöst werden. Dazu wird als erstes diese Gleichung, welche zweiter Ordnung sowohl in Raum als auch in Zeit ist, in ein System von Gleichungen erster Ordnung umgeschrieben:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = c \nabla \cdot \mathbf{v} - c^2 \int_{t_0}^t J(t') dt' \quad (6.119a)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = c \nabla A \quad (6.119b)$$

Für diese Umformung muss ein vektorielles Hilfsfeld  $\mathbf{v}$  eingeführt werden. Der Quellterm steht nun in einem Zeitintegral<sup>33</sup>. Die Felder  $A$  und  $\mathbf{v}$  werden in Analogie zum Yee-Schema [45] im Simulationsraum auf zwei zueinander versetzten Gittern angeordnet, wie in Abb. 6.8 gezeigt wird: Die beiden Gitter werden jeweils durch die rot und blau markierten Diskretisierungspunkte gebildet. Die Gitterabstände seien  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  und  $\Delta z$ .

Der Yee-Cube mit den Indizes  $(j, k, l)$  befindet sich am Ort

$$\mathbf{r}^{(j,k,l)} = j \Delta x \mathbf{e}_x + k \Delta y \mathbf{e}_y + l \Delta z \mathbf{e}_z$$

mit den Komponenten

$$\begin{pmatrix} v_x^{(j,k,l)} \\ v_y^{(j,k,l)} \\ v_z^{(j,k,l)} \end{pmatrix}, \quad A^{(j,k,l)}$$

<sup>33</sup>Der Quellterm muss die Bedingung  $J(t < t_0) = 0$  erfüllen.

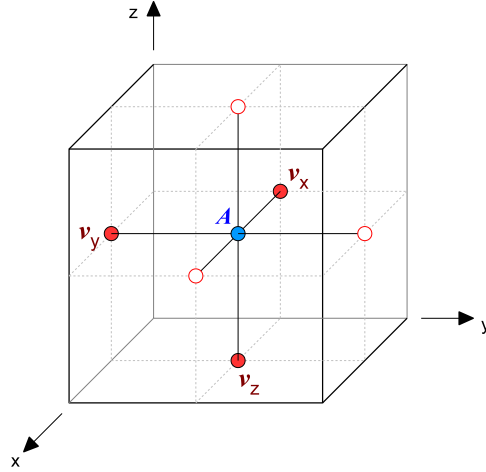


Abbildung 6.8.: Der Simulationsraum wird mit sogenannten „Yee-Cubes“ diskretisiert: Dazu werden die Felder  $A, v_x, v_y, v_z$  auf regulären, kartesischen Gittern dargestellt, welche den gezeigten Versatz zueinander besitzen. Die ausgefüllten Punkte stellen eine Elementarzelle von Diskretisierungspunkten dar, welche im Raum periodisch fortgesetzt wird. Eine solche Zelle beinhaltet die drei Komponenten des Hilfsfeldes  $\mathbf{v}$  (rote Punkte) und ein Gitterpunkt, der zum  $A$ -Feld gehört (blauer Punkt).

Die Differentialoperatoren in den Gln. 6.119a-6.119b können auf diesem speziellen Gitter durch Zentralfdifferenzen, welche 2. Ordnung genau sind, dargestellt werden:

$$\nabla \cdot \mathbf{v}^{(j,k,l)} \approx \frac{v_x^{(j+1,k,l)} - v_x^{(j,k,l)}}{\Delta x} + \frac{v_y^{(j,k+1,l)} - v_y^{(j,k,l)}}{\Delta y} + \frac{v_z^{(j,k,l+1)} - v_z^{(j,k,l)}}{\Delta z} \quad (6.120a)$$

$$\frac{1}{c} \frac{\partial v_x^{(j,k,l)}}{\partial t} \approx \frac{A^{(j-1,k,l)} - A^{(j,k,l)}}{\Delta x} \quad (6.120b)$$

$$\frac{1}{c} \frac{\partial v_y^{(j,k,l)}}{\partial t} \approx \frac{A^{(j,k,l)} - A^{(j,k-1,l)}}{\Delta y} \quad (6.120c)$$

$$\frac{1}{c} \frac{\partial v_z^{(j,k,l)}}{\partial t} \approx \frac{A^{(j,k,l)} - A^{(j,k,l-1)}}{\Delta z} \quad (6.120d)$$

Die Komponenten des Gradienten vom  $A$ -Feld existieren nur an den Orten der  $\mathbf{v}$ -Feldkomponenten, weshalb die Gln. 6.120b-6.120d mit der zugehörigen  $\mathbf{v}$ -Feldkomponente formuliert wurden.

Die Komponenten des Yee-Cubes sind nicht nur räumlich sondern auch zeitlich versetzt angeordnet: Auf der diskretisierten Zeitachse  $t_n = n \Delta t$  existiert das  $A$ -Feld nur zu den Zeitpunkten  $t_n$  und das  $\mathbf{v}$ -Feld nur zu den Zwischenpunkten  $t_{n+1/2}$ . Dadurch können für die Zeitableitung ebenfalls Zentralfdifferenzen 2. Ordnung verwendet werden:

$$\frac{\partial A}{\partial t}(t_{n+1/2}) = \frac{A(t_{n+1}) - A(t_n)}{\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (6.121a)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}(t_n) = \frac{\mathbf{v}(t_{n+1/2}) - \mathbf{v}(t_{n-1/2})}{\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (6.121b)$$

## 6.7. Lösungsverfahren für elektromagnetische Potentiale in Coulomb-Eichung

Auf der linken Seite ersetzt man nun die Zeitableitungen  $\frac{\partial A}{\partial t}$  und  $\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}$  durch die räumlichen Differenzenterme 6.120a-6.120d gemäß den Gleichungen 6.119a-6.119b. Die resultierenden Gleichungen können nach  $A(t_{n+1})$  und  $\mathbf{v}(t_{n+1/2})$  aufgelöst werden, wodurch eine *explizite* Integration der Gleichungen in der Zeit möglich ist (*Leapfrog*-Verfahren: s. [41]). Es werden als Anfangsbedingungen die Felder  $A(t_0)$  und  $\mathbf{v}(t_{1/2})$  benötigt.

Als letztes muss noch der Quellterm in Gl. 6.119a diskretisiert werden. Das Integral

$$Q(t) = -c^2 \int_{t_0}^t J(t') dt' \quad (6.122)$$

muss zu den Zeiten  $t_{n+1/2}$  definiert sein, da es an der gleichen Stelle wie das  $\mathbf{v}$ -Feld in der Zeitableitung vom  $A$ -Feld auftritt (s. Gl. 6.119a). Indem das Feld  $J(t)$  zu den Zeiten  $t_n$  definiert wird, kann das Integral als einfache Riemann-Summe geschrieben werden:

$$Q(t_{n+1/2}) = -c^2 \Delta t \sum_{k=0}^n J(t_k) + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (6.123)$$

Die Ortsabhängigkeit vom Feld  $J$  wurde bisher nicht explizit erwähnt: Das Feld muss an den gleichen Gitterpunkten im Raum wie das  $A$ -Feld definiert werden (da es als Quellterm in der Wellengleichung steht).

\*

Die bisherige Darstellung hat sich auf eine Komponente der vektoriellen Wellengleichung 6.115a bezogen. Im Prinzip kann man nun für jede Komponente  $A_x, A_y, A_z$  entsprechende Hilfsfelder  $\mathbf{v}_x, \mathbf{v}_y, \mathbf{v}_z$  einführen und mit dem beschriebenen Verfahren das  $\mathbf{A}$ -Feld in der Zeit propagieren. Hier stellt sich die Frage, ob tatsächlich zwölf Felder benötigt werden, um drei skalare Wellengleichungen zu lösen: Wie man vom Yee-Algorithmus zur Lösung der Maxwellgleichungen, welche ja die Wellengleichungen implizieren, weiß, werden dafür nur die sechs Felder  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{B}$  benötigt.

Um herauszufinden, welche Modifikationen an bereits existierenden FDTD-Implementationen für Maxwellgleichungen nötig sind, um damit die Vektorpotentialwellengleichung 6.115a lösen zu können, werden nochmals die Wellengleichungen für die  $\mathbf{E}$ - und  $\mathbf{B}$ -Felder (mit Quellterm  $\mathbf{J}$ ) betrachtet:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} \quad (6.124a)$$

$$\nabla^2 \mathbf{B} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = \mu_0 \nabla \times \mathbf{J}_t \quad (6.124b)$$

Das  $\mathbf{E}$ -Feld würde man als  $\mathbf{A}$ -Feld benutzen und das  $\mathbf{B}$ -Feld übernimmt die Rolle der Hilfsfelder  $\mathbf{v}_x, \mathbf{v}_y, \mathbf{v}_z$ . Das  $\mathbf{E}$ -Feld hat allerdings die Zeitableitung von  $\mu_0 \mathbf{J}$  als Quelle. Die Zeitintegration der Quelle (Gl. 6.123) wird also weiterhin benötigt. Sonstige Änderungen sind am Yee-Algorithmus nicht erforderlich.

Es muss allerdings noch beachtet werden, dass die Komponenten der  $\mathbf{E}$ - und  $\mathbf{J}$ -Felder nicht am selben Ort sondern auf dem Yee-Cube verteilt liegen. Das kann für Anwendungen, in denen die Rotation des Vektorpotentials benötigt wird von Vorteil sein, weil der Yee-Cube extra für diese Berechnung gedacht ist. Andernfalls müssen Mittelwerte gebildet werden, welche alle Komponenten der Felder auf einen gemeinsamen Punkt im Yee-Cube konzentrieren.



## 7. Schlussfolgerung und Ausblick

Für die Berechnung der optischen Eigenschaften von Nanostrukturen wurde im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie zunächst der elektronische Grundzustand der Nanostrukturen durch Lösen der stationären Kohn-Sham Gleichungen berechnet: Diese Aufgabe konnte erfolgreich für Strukturen durchgeführt werden, deren Symmetrien ein-, zwei- und dreidimensionale numerische Berechnungen erfordern. Die eindimensionalen Berechnungen am Metallfilm haben gezeigt, dass bereits bei einer Filmdicke von nur 5 nm die elektronische Teilchendichte an den Oberflächen mit der Teilchendichte eines Metallhalbraumes sehr gut übereinstimmt (s. Abb. 3.1). Die Teilchendichte ist durch Friedel-Oszillationen charakterisiert, welche im Inneren des Metallfilms (bzw. Halbraums) verschwinden. Diese Beobachtung kann genutzt werden, um die Dicke einer Metalloberfläche auf mikroskopischer Ebene abzuschätzen, auf der sich deutliche Abweichungen von idealisierten Grenzflächen der makroskopischen Theorien zeigen. Ebenfalls konnte mit Hilfe von zweidimensionalen Rechnungen an Nanodrähten die mikroskopische Teilchendichte an Metallkanten und -ecken mit 90°-Profil berechnet werden (s. Abb. 3.10 u. 3.11). Die dreidimensionalen Berechnungen erlauben es in analoger Weise auch die Teilchendichte an Metallspitzen zu ermitteln. Bei diesen Modellrechnungen macht sich allerdings der hohe Rechenaufwand stark bemerkbar, wenn man versucht die Abmessungen der Struktur solange zu erhöhen bis die Dichte an den Spitzen unabhängig von den Abmessungen wird. Solche Berechnungen können in einer zukünftigen Arbeit durchgeführt werden. Dazu muss allerdings eine Rechenumgebung genutzt werden, in der  $10^3 \dots 10^4$  Kohn-Sham Orbitale effizient parallel verarbeitet werden können.

Mit den Simulationen im Zeitbereich konnten Ergebnisse zu den nicht-linearen und nicht-lokalen Effekten in den Nanostrukturen erzielt werden: An den Oberflächen des Metallfilms konnten die Stromdichten der zweiten und dritten Harmonischen<sup>1</sup> beobachtet werden. Deren räumliche Lokalisierung und deren Skalierungsverhalten (s. Abb. 3.4 u. 3.6) hat sich als physikalisch plausibel erwiesen, so dass davon auszugehen ist, dass die Berechnungsmethode und deren sehr umfangreiche Implementation korrekte Ergebnisse liefert. Die Berechnung von SH-Strömen wurde ebenfalls an diversen metallischen Nanodrähten durchgeführt (s. Abb. 3.12) um zu untersuchen, welche geometrischen Formen eine besonders hohe SH-Stromdichte erzeugen. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, muss in zukünftiger Arbeit die Strukturgröße solange erhöht werden, bis die Stromdichte unabhängig von dieser wird. In diesem Zusammenhang müssen auch offene Randbedingungen (statt den derzeit verwendeten periodischen Randbedingungen) in Betracht gezogen werden, welche technisch im Allgemeinen schwierig zu realisieren sind.

Die Berechnung der nicht-lokalen Suszeptibilität der Elektronendichte des Metallfilms im linearen Regime ist ebenfalls gelungen: Diese ist durch eine starke Ortsabhängigkeit

---

<sup>1</sup>Die Beobachtung von noch höheren Harmonischen ist durch Auftreten von numerischem Rauschen begrenzt.

## 7. Schlussfolgerung und Ausblick

charakterisiert, welche im Inneren des Metallfilms abnimmt. Dadurch konnte eine Art Bulkbereich um das Zentrum des Metallfilms ausgemacht werden. Alle Berechnungen dazu unterliegen allerdings einer an die Teilchendichte *nachträglich* angefügten, sehr starken Dämpfung, ohne die diese Berechnung nicht durchführbar ist: Wenn man die Dämpfung weglässt, ergeben sich unendlich lange andauernde Dichtewellen, die sich durch die Nanostrukturen bewegen und an den Grenzflächen reflektiert werden. Eine Antwortfunktion kann für ein solches System (mit unendlich zurückreichendem „Gedächtnis“) nicht berechnet werden.

Dieser Aspekt hat auch die Entwicklung von Methoden zur dissipativen Dichtefunktionaltheorie innerhalb dieser Arbeit motiviert: Als Grundlage wurde die Methode von Neuhauser verwendet und unter verschiedenen Aspekten weiterentwickelt und untersucht. Zu den Weiterentwicklungen zählen zum einen die Lösungsverfahren für implizite Kohn-Sham Gleichungen (s. Kap. 6.3) und zum anderen die alternativen Formulierungen des Reibungsterms (dessen Herleitung im Impulsraum sich als äußerst aufwendig erwiesen hat). Wie bereits in der Originalarbeit von Neuhauser konnte das Phänomen beobachtet werden, dass die Dämpfungseffizienz nach wenigen Femtosekunden stark abnimmt. Um diesem Phänomen nachzugehen, wurden die impliziten Kohn-Sham Gleichungen für eine Basis mit geringer Dimensionalität (bestehend aus den Eigenfunktionen des effektiven Potentials im Grundzustand) formuliert. Die Gleichungen erlauben in dieser Form einen viel besseren Einblick in die Dynamik des Systems, da Eigenschaften, wie z.B. die Symmetrien von Matrixelementen bestimmter Operatoren, direkt sichtbar werden. Es konnte damit erfolgreich gezeigt werden, dass ein wesentliches Problem beim Lösen der impliziten Kohn-Sham Gleichungen darin besteht, dass sich die Konditionszahl mit Fortschreiten der Simulation immer weiter verschlechtert. Die Ursache für die Abnahme der Dämpfungseffizienz lässt sich in einer zukünftigen Arbeit über diesen Basisansatz vermutlich ebenfalls ergründen. Ein sehr nützliches und praktisches Ergebnis für die Verwendung der Methode von Neuhauser besteht in der Erkenntnis, dass sich statt des Stromdichteoperators genauso gut der Teilchendichteoperator benutzen lässt: Der Rechenaufwand wird dadurch (besonders in zwei- und dreidimensionalen Simulationen) geringer ohne dass es einen qualitativen Unterschied in den Ergebnissen gibt.

Als Alternative zur Dichtefunktionaltheorie wurden die Wignergleichungen aus einer unveröffentlichten Arbeit von W. Hoyer untersucht: Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass sich diese Gleichungen in die Form einer Kontinuitätsgleichung im sechsdimensionalen Phasenraum bringen lassen. Die Wignerfunktion kann man sich für den Grundzustand des Systems (d.h. die Elektronen einer Nanostruktur) so vorstellen, dass man an jedem Punkt im Ortsraum eine sphärische Fermiverteilungsfunktion im Impulsraum hat. Die Annahme, dass sich die Funktion in ihrem Impulsraumanteil nur an der Oberfläche dieser „Fermikugel“ zeitlich verändert, lässt hoffen, dass die numerische Verarbeitung dieser Wignerfunktion durch effiziente Speicherung möglich ist. Weil die Funktion über große Gradienten im Ortsraum (an Grenzflächen von Nanostrukturen) und im Impulsraum (an der Oberfläche der Fermikugel) verfügt, wurde nach einem numerischen Lösungsverfahren für Kontinuitätsgleichungen gesucht, deren Lösung diese Eigenschaften haben darf. Die Finite-Volumen Methode von Kurganov und Tadmor (s. Kap. 6.4.3) hat sich als möglicher Kandidat erwiesen. Um die Komplexität von physikalischer und numerischer Seite möglichst gering zu halten, wurden in dieser Arbeit die Gleichungen für

einen Nanodraht hergeleitet und diverse Vereinfachungen vorgenommen (z.B. Beschränkung auf das niedrigste Subband und auf elektrostatische Potentiale). Dadurch ist man zu den eindimensionalen Wigner-Poisson Gleichungen (für einen zweidimensionalen Phasenraum) gelangt, welche in der Literatur bereits ausgiebig beschrieben wurden. Bereits diese Gleichungen zeigen interessante Phänomene, wie z.B. die Landau-Dämpfung, welche mit einem neu zu entwickelnden numerischen Lösungsverfahren erst einmal nachvollzogen werden müssen. In einer zukünftigen Arbeit könnte man den Einsatz von Finite-Volumen Methoden (z.B. der von Kurganov und Tadmor) für diese Aufgabe untersuchen, da es derzeit in der Literatur noch keine Lösungsverfahren zu geben scheint, die diese für Wigner-Gleichungen verwenden. In der Literatur ist allerdings bereits beschrieben worden, wie sich aus den Wigner-Poisson Gleichungen die Quanten Euler Gleichung herleiten lässt (s. Kap. 5.3.2). Die Lösungen dieser Gleichung sind zwar nur auf Längenskalen oberhalb der Fermiwellenlänge gültig (und zeigen z.B. daher auch keine Friedel-Oszillationen), berücksichtigen aber trotzdem Quanteneffekte bei einem Rechenaufwand, der mit dem vom Lösen der klassischen Euler Gleichung vergleichbar ist. In einer zukünftigen Arbeit sollte speziell auf die Bedeutung des Bohm-Potentials (s. Gl. 5.89) eingegangen werden, da im Vorhandensein dieses Terms der wesentliche Unterschied zu derzeitigen hydrodynamischen Modellrechnungen im Bereich der Plasmonik liegt.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit bestand darin das bekannte FDTD-Verfahren zur Simulation elektromagnetischer Felder auf die elektromagnetischen Potentiale, speziell in der Coulomb-Eichung, zu übertragen: Es konnte gezeigt werden, dass bereits existierender FDTD-Code nur in der Berechnung der Quellterme verändert werden muss, um die Wellengleichung für das Vektorpotential zu lösen. Ein noch ungelöstes Problem stellt die Behandlung des skalaren Potentials dar, welche als Lösung der Poisson-Gleichung vorliegt: Das Vektorpotential unterliegt einer winkelabhängigen Gitterdispersion, die nicht zu der Lösung des skalaren Potentials passt. Es ist sehr schwierig abzuschätzen, wie sich ein solcher Fehler auf die numerische Stabilität auswirkt.

Insgesamt stellt diese Arbeit einen viel versprechenden Ausgangspunkt für die theoretische Untersuchung der optischen Eigenschaften von metallischen Nanostrukturen dar: Die Ergebnisse der Berechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie können bereits als qualitativ korrekt angenommen werden. Um auch mit experimentellen Resultaten vergleichen zu können, müssen allerdings noch Details, z.B. bei den verwendeten Randbedingungen und der Dissipation, angepasst und verbessert werden.





# A. Anhang

## A.1. Zustandsdichten


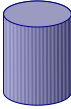
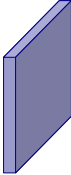
	System	Confinement	Zustandsdichte
	Partikel	3D	$D(E) = 2 \sum_j \delta(E - E_j)$
	Draht	2D	$D(E)/L = \frac{\sqrt{2m_e}}{\pi\hbar} \cdot E^{-\frac{1}{2}}$
	Film	1D	$D(E)/A = \frac{m_e}{\pi\hbar^2}$

Tabelle A.1.: Zustandsdichte von Systemen mit unterschiedlichem Confinement.  $D(E)/L$  ist die Zustandsdichte pro Länge des Drahtes und  $D(E)/A$  die Zustandsdichte des Films pro Fläche. Beim Draht und Film bezieht sich die Zustandsdichte auf ein Subband.

## A.2. Größen in der linearen Optik von Metallen

Die Tabelle A.2 ist so konzipiert, dass die fundamentalen Parameter eines Metalls, welche in Tabellenwerken nachgeschlagen werden können, ganz oben stehen und in die Gleichungen darunter eingesetzt werden können um abgeleitete Größen zu berechnen.

DC-Leitwert Elektronendichte	$\sigma_{\text{DC}}$ $n_0$
Plasmafrequenz	$\omega_{\text{P}} = \sqrt{\frac{n_0 q_e^2}{\varepsilon_0 m_e}}$
Streuzeit	$\tau \equiv \gamma^{-1} = \frac{m_e \sigma_{\text{DC}}}{n_0 q_e^2}$
Suszeptibilität	$\chi(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{i\omega \varepsilon_0}$
Dispersionsrelation	$k(\omega) = \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0 [1 + \chi(\omega)] \omega^2}$
AC-Leitwert	$\sigma(\omega) = \frac{\varepsilon_0 \omega_{\text{P}}^2}{i\omega - \gamma}$
Phasendifferenz (E- und B-Feld)	$\Delta(\omega) = \arg[k(\omega)]$
Skintiefe	$\delta(\omega) = \text{Im}\{k(\omega)\}^{-1}$

Tabelle A.2.: Formelsammlung zur linearen Optik in Metallen.

### A.3. Drude-Parameter für Edelmetalle

	Gold	Silber	Platin
$n_0$ [ $\text{\AA}^{-3}$ ]	0.00876	0.008736	0.002845
$n_0$ [ $\text{m}^{-3}$ ]	$5.9 \cdot 10^{28}$	$5.9 \cdot 10^{28}$	$1.9 \cdot 10^{28}$
$r_{\text{S}}$ [ $\text{\AA}$ ]	3.0	3.0	4.4
$\omega_{\text{P}}$ [ $\text{rad s}^{-1}$ ]	$1.4 \cdot 10^{16}$	$1.4 \cdot 10^{16}$	$7.8 \cdot 10^{15}$
$\sigma_{\text{DC}}$ [ $\text{S m}^{-1}$ ]	$4.1 \cdot 10^7$	$6.1 \cdot 10^7$	$5.1 \cdot 10^6$
$\gamma$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$4.1 \cdot 10^{13}$	$2.7 \cdot 10^{13}$	$1.1 \cdot 10^{14}$

Tabelle A.3.: Plasmafrequenz und Streuzeit aus [100].

$r_{\text{S}}$ [ $\text{\AA}$ ]	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
$n_0$ [ $\text{\AA}^{-3}$ ]	0.0298	0.0088	0.00373	0.0019	0.0011
$\omega_{\text{P}}$ [ $10^{15} \text{ rad s}^{-1}$ ]	25.3	13.8	8.95	6.40	4.87
$\lambda_{\text{F}}$ [ $\text{\AA}$ ]	6.55	9.82	13.10	16.37	19.64

Tabelle A.4.: Teilchendichte, Plasmafrequenz und Fermi-Wellenlänge in Abhängigkeit vom Wigner-Seitz Radius.

## A.4. Mathematische Grundlagen für Reibungsterme im Impulsraum

### A.4.1. Stromdichteoperator im kontinuierlichen Impulsraum

Der Stromdichteoperator, der die Wahrscheinlichkeitsstromdichte im Impulsraum beschreibt, soll hier hergeleitet werden, da dieser in Lehrbüchern der Quantenmechanik normalerweise nicht zu finden ist<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>In [42] wird die allgemeine Form eines Stromdichteoperators als  $\hat{\mathbf{J}}(\mathbf{q}) = i[\hat{H}, \Theta(\hat{\mathbf{x}} - \mathbf{q})]$  (in a.u.) angegeben. Dieses Konstrukt ist auch im Impulsraum gültig und kann als alternative Form der hier

#### A.4. Mathematische Grundlagen für Reibungsterme im Impulsraum

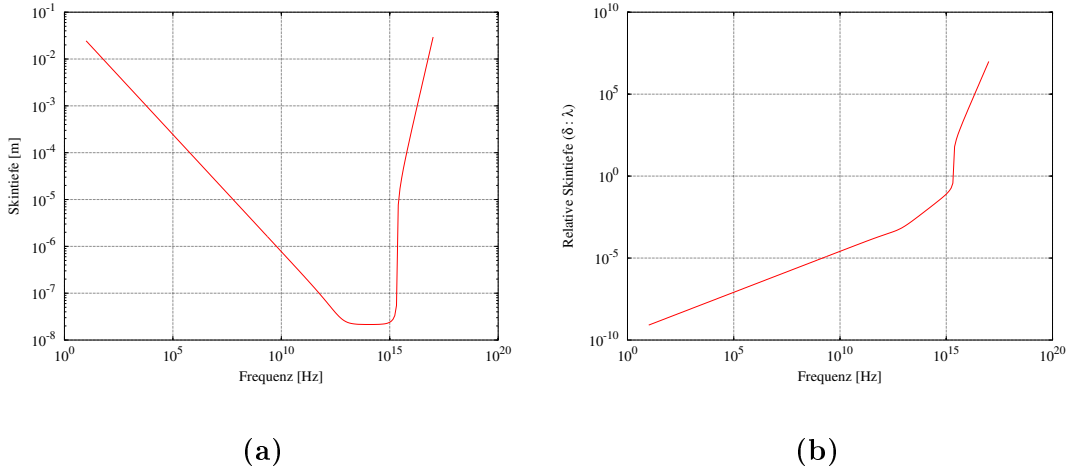


Abbildung A.1.: Frequenzabhängigkeit der Skintiefe in Gold: (a) Absolute Werte, (b) Verhältnis der Skintiefe zur Wellenlänge im Vakuum. Diese wurde mit den Formeln aus Tabelle A.2 und den Parametern in Tabelle A.3 berechnet.

Ausgangspunkt ist die Schrödingergleichung im Impulsraum:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\psi}(p, t) = \frac{p^2}{2m} \tilde{\psi}(p, t) + \int \frac{dp'}{2\pi\hbar} \tilde{V}(p - p', t) \tilde{\psi}(p', t)} \quad (\text{A.1})$$

Die fouriertransformierten Größen werden zur Kenntlichmachung der gewählten Konvention der Normierung explizit angegeben:

$$\tilde{\psi}(p, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x, t) e^{-ipx/\hbar} \quad (\text{A.2a})$$

$$\tilde{V}(p, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ipx/\hbar} V(x, t) \quad (\text{A.2b})$$

Die Verwendung zwei verschiedener Konventionen hat keinen besonderen Grund. Die Wahl einer unitären Transformation für die Wellenfunktion ist wegen der statistischen Interpretation jedoch naheliegend. Für die Rücktransformationen gilt:

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \tilde{\psi}(p, t) e^{ipx/\hbar} \quad (\text{A.3a})$$

$$V(x, t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp \tilde{V}(p, t) e^{ipx/\hbar} \quad (\text{A.3b})$$

---

gezeigten Herleitung genutzt werden.

## A. Anhang

Analog zur Herleitung im Ortsraum erfolgt diese hier durch Betrachtung der Zeitableitung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens im Intervall  $[a, b]$  des Impulsraums:

$$\begin{aligned}
 P(a, b; t) &= \int_a^b |\tilde{\psi}(p, t)|^2 dp \\
 \frac{d}{dt} P(a, b; t) &= \frac{d}{dt} \int_a^b |\tilde{\psi}(p, t)|^2 dp = \int_a^b \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\psi}(p, t)|^2 dp \\
 &= \int_a^b [\dot{\tilde{\psi}} \tilde{\psi}^* + \tilde{\psi} \dot{\tilde{\psi}}^*] dp \\
 &= \int_a^b \frac{1}{i\hbar} \left[ \tilde{\psi}^* \frac{p^2}{2m_e} \tilde{\psi} + \tilde{\psi}^* \hat{V} \tilde{\psi} - \tilde{\psi} \frac{p^2}{2m_e} \tilde{\psi}^* - \tilde{\psi} (\hat{V} \tilde{\psi})^* \right] dp \quad (\text{A.4}) \\
 \Rightarrow \frac{d}{dt} P(a, b; t) &= \int_a^b \frac{1}{i\hbar} [\tilde{\psi}^* \hat{V} \tilde{\psi} - \tilde{\psi} (\hat{V} \tilde{\psi})^*] dp \\
 &= \int_a^b \frac{dp}{i\hbar} \left[ \tilde{\psi}^* \int \frac{dp'}{2\pi\hbar} \tilde{V}(p-p') \tilde{\psi}(p', t) - \tilde{\psi} \int \frac{dp'}{2\pi\hbar} \tilde{V}^*(p-p') \tilde{\psi}^*(p', t) \right]
 \end{aligned}$$

In Gleichung A.4 wurde der Operator der potentiellen Energie  $\hat{V}$  eingeführt. Auf einen ket-Vektor  $|\psi\rangle$  angewendet, ergibt sich folgende Funktion  $\varphi$  im Impulsraum:

$$\varphi(p) = \langle p | \hat{V} | \psi \rangle = \int dp'' \delta(p-p'') \int \frac{dp'}{2\pi\hbar} \tilde{V}(p''-p') \tilde{\psi}(p', t) \quad (\text{A.5})$$

Fortsetzung der vorherigen Rechnung:

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} P(a, b; t) &= \int_a^b \frac{dp}{2i\pi\hbar^2} \int dp' [\tilde{V}(p-p') \tilde{\psi}(p', t) \tilde{\psi}^*(p, t) - \tilde{V}^*(p-p') \tilde{\psi}^*(p', t) \tilde{\psi}(p, t)] \\
 &= \int_a^b \frac{dp}{\pi\hbar^2} \int dp' \text{Im}\{\tilde{V}(p-p') \tilde{\psi}(p', t) \tilde{\psi}^*(p, t)\} \\
 &= J(a, t) - J(b, t)
 \end{aligned}$$

Die Stromdichte hat folgende Eigenschaft:

$$\lim_{p \rightarrow \pm\infty} J(p, t) = 0$$

#### A.4. Mathematische Grundlagen für Reibungsterme im Impulsraum

Unter Ausnutzung dieser Eigenschaft lässt sich die Stromdichte berechnen:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}P_{>}(p, t) &= \int_p^\infty \frac{dp'}{\pi\hbar^2} \int dp'' \operatorname{Im}\{\tilde{V}(p' - p'')\tilde{\psi}(p'', t)\tilde{\psi}^*(p', t)\} \\ &= J(p, t)\end{aligned}\quad (\text{A.6})$$

Der Term kann noch weiter umgeformt werden:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}P_{>}(p, t) &= \int_p^\infty \frac{dp'}{2i\pi\hbar^2} \int dp'' [\tilde{V}(p' - p'')\tilde{\psi}(p'', t)\tilde{\psi}^*(p', t) - \tilde{\psi}^*(p'', t)\tilde{\psi}(p', t)] \\ &= \int_p^\infty \frac{dp'}{2i\pi\hbar^2} \tilde{\psi}^*(p', t)[\tilde{V} * \tilde{\psi}](p') - \int_{-\infty}^p \frac{dp'}{2i\pi\hbar^2} \tilde{\psi}(p', t)[\tilde{V}^* * \tilde{\psi}^*](p')\end{aligned}$$

Über das Faltungstheorem folgt:

$$\begin{aligned}[\tilde{V} * \tilde{\psi}](p') &= \int dp'' \tilde{V}(p' - p'')\tilde{\psi}(p'', t) \\ &= \sqrt{2\pi\hbar} \int dx e^{-ip'x/\hbar} V(x, t)\psi(x, t) \\ &= \sqrt{2\pi\hbar} \mathcal{F}[V(x)\psi(x)](p')\end{aligned}\quad (\text{A.7})$$

Die letzten beiden Zeilen dienen der Kenntlichmachung der verwendeten Konvention in der Fouriertransformation mit Symbol  $\mathcal{F}$ . Für die Stromdichte gilt nun:

$$\begin{aligned}\Rightarrow \frac{d}{dt}P_{>}(p, t) = J(p, t) &= \frac{-i}{\sqrt{2\pi\hbar^3}} \int_p^\infty dp' \{ \tilde{\psi}^*(p', t)\mathcal{F}[V(x)\psi(x)](p') \\ &\quad - \tilde{\psi}(p', t)\mathcal{F}[V(x)\psi(x)]^*(p') \} \\ &= \frac{2}{\sqrt{2\pi\hbar^3}} \int_p^\infty dp' \operatorname{Im}\{ \tilde{\psi}^*(p', t)\mathcal{F}[V(x)\psi(x)](p') \}\end{aligned}\quad (\text{A.8})$$

Dieser Term sollte für numerische Berechnungen besonders gut nutzbar sein: Die Stromdichte im ganzen Raum kann durch Verschieben der Integrationsgrenze *inkrementell* berechnet werden.

\*

Als nächstes wird der Stromdichteoperator mit Parameter  $p$  ermittelt, von dem  $J(p, t)$  der Erwartungswert ist:

$$J(p, t) \equiv \langle \hat{J}(p) \rangle = \langle \psi(t) | \hat{J}(p) | \psi(t) \rangle \quad (\text{A.9})$$

Wie man leicht nachrechnen kann, ist dieser Operator durch folgenden Term gegeben:

$$\hat{J}[\tilde{V}](p) = \frac{1}{i\hbar} [\Theta(\hat{p} - p)\hat{V} - \hat{V}\Theta(\hat{p} - p)] \quad (\text{A.10})$$

## A. Anhang

Darin kommt einmal der Operator  $\hat{p}$  und die c-Zahl  $p$  vor. Eine Besonderheit stellt die Abhängigkeit von der potentiellen Energie  $V(x)$  mit der Fouriertransformierten  $\tilde{V}(q)$  (s. Gl. A.2b) dar, welche die Notation  $\hat{J}[\tilde{V}]$  motiviert. Das Matrixelement des Stromdichteoperators kann folgendermaßen in Impulsbasis berechnet werden:

$$\begin{aligned} \langle \chi | \hat{J}[\tilde{V}](p) | \phi \rangle &= \frac{1}{2i\pi\hbar^2} \int_p^\infty dp' \int_{-\infty}^\infty dp'' [\tilde{V}(p' - p'') \chi^*(p') \phi(p'') \\ &\quad - \tilde{V}^*(p' - p'') \chi^*(p'') \phi(p')] \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Zum Vergleich werden die Stromdichteoperatoren für den Orts- und Impulsraum nochmals aufgeführt:

$$\begin{aligned} \text{Ortsraum: } \hat{J}(q) &= \frac{\hat{p}\delta(q - \hat{x}) + \delta(\hat{x} - q)\hat{p}}{2m_e} \\ \text{Impulsraum: } \hat{J}(p) &= \frac{\Theta(p - \hat{p})\hat{V} - \hat{V}\Theta(\hat{p} - p)}{i\hbar} \end{aligned}$$

### A.4.2. Reibungsterm im kontinuierlichen Impulsraum

Es wird die Wirkungsweise des Reibungsterms 4.29 auf eine Wellenfunktion im Impulsraum benötigt:

$$\langle p | \hat{H}_f(t) | \psi \rangle = \int ds a(s) \frac{\partial J(s, t)}{\partial t} \langle p | \hat{J}(s) | \psi \rangle$$

Nebenrechnung:

$$\begin{aligned} &\langle p | \hat{J}(s) | \psi \rangle \\ &= \frac{1}{2i\pi\hbar^2} \int_s^\infty dp' \int_{-\infty}^\infty dp'' [\tilde{V}(p' - p'') \delta(p' - p) \psi(p'') - \tilde{V}^*(p' - p'') \delta(p'' - p) \psi(p')] \\ &= \frac{1}{2i\pi\hbar^2} \int_s^\infty dp' \int_{-\infty}^\infty dp'' [\tilde{V}(p' - p'') \delta(p' - p) \psi(p'') - \tilde{V}^*(p' - p'') \delta(p'' - p) \psi(p')] \\ &= \frac{1}{2i\pi\hbar^2} \left[ \Theta(p - s) \int_{-\infty}^\infty dp' \tilde{V}(p - p') \psi(p') - \int_s^\infty dp' \tilde{V}^*(p' - p) \psi(p') \right] \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} &\langle p | \hat{H}_f(t) | \psi \rangle \\ &= \frac{1}{2i\pi\hbar^2} \int_{-\infty}^\infty ds a(s) \frac{\partial J(s, t)}{\partial t} \left[ \Theta(p - s) \int_{-\infty}^\infty dp' \tilde{V}(p - p') \psi(p') - \int_s^\infty dp' \tilde{V}^*(p' - p) \psi(p') \right] \\ &= \frac{1}{2i\pi\hbar^2} \left[ \int_{-\infty}^p ds a(s) \frac{\partial J}{\partial t} \int_{-\infty}^\infty dp' \tilde{V}(p - p') \psi(p') - \int_{-\infty}^\infty ds a(s) \frac{\partial J}{\partial t} \int_s^\infty dp' \tilde{V}^*(p' - p) \psi(p') \right] \end{aligned}$$

#### A.4. Mathematische Grundlagen für Reibungsterme im Impulsraum

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2i\pi\hbar^2} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} dp' \tilde{V}(p-p') \psi(p') \int_{-\infty}^p ds a(s) \frac{\partial J}{\partial t} \right. \\
&\quad \left. - \int_{-\infty}^{\infty} ds a(s) \frac{\partial J}{\partial t} \int_s^{\infty} dp' \tilde{V}^*(p'-p) \psi(p') \right] \\
&= \frac{1}{2i\pi\hbar^2} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} dp' \tilde{V}(p-p') \psi(p') \int_{-\infty}^p ds a(s) \frac{\partial J}{\partial t} \right. \\
&\quad \left. - \int_{-\infty}^{\infty} ds a(s) \frac{\partial J}{\partial t} \int_s^{\infty} dp' \tilde{V}(p-p') \psi(p') \right] \tag{A.12}
\end{aligned}$$

Die erste Faltung (erstes Integral in A.12) kann man umschreiben:

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} dp' \tilde{V}(p-p') \psi(p') &= \int_{-\infty}^{\infty} dp' \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-i[p-p']x/\hbar} V(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx'}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ip'x'/\hbar} \psi(x') \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ipx/\hbar} V(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx'}{\sqrt{2\pi\hbar}} \psi(x') 2\pi\hbar \delta(x-x') \\
&= \sqrt{2\pi\hbar} \mathcal{F}\{V(x, t)\psi(x)\} (p/\hbar)
\end{aligned}$$

Das letzte Integral in A.12 kann durch eine Thetafunktion als Faltung geschrieben werden:

$$\begin{aligned}
&\int_{-\infty}^{\infty} dp' \tilde{V}(p-p') \psi(p') \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} dp' \tilde{V}(p-p') \Theta(p'-s) \psi(p') \tag{A.13} \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} dp' \Theta(p'-s) \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-i[p-p']x/\hbar} V(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx'}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ip'x'/\hbar} \psi(x') \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_{-\infty}^{\infty} dp' \Theta(p'-s) e^{-i[p-p']x/\hbar - ip'x'/\hbar} V(x, t) \psi(x') \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ipx/\hbar} V(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi(x') \int_{-\infty}^{\infty} dp' \Theta(p'-s) e^{-ip'[x'-x]/\hbar}
\end{aligned}$$

## A. Anhang

Mit  $q = p' - s$ ,  $p' = q + s$ ,  $dq = dp'$  substituieren:

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} dp' \Theta(p' - s) e^{-ip'[x'-x]/\hbar} &= \int_{-\infty}^{\infty} dq \Theta(q) e^{-i(q+s)[x'-x]/\hbar} \\
 &= e^{-is[x'-x]/\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dq \Theta(q) e^{-iq[x'-x]/\hbar} \\
 &= e^{-is[x'-x]/\hbar} \left( \pi \delta([x' - x]/\hbar) - \frac{\hbar}{i(x - x')} \right)
 \end{aligned}$$

Es folgt:

$$\begin{aligned}
 &\int_s^\infty dp' \tilde{V}(p - p') \psi(p') \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dx' e^{-ipx/\hbar} V(x, t) \psi(x') e^{-is[x'-x]/\hbar} \left( \frac{\hbar}{i(x' - x)} + \pi \delta([x' - x]/\hbar) \right) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dx' e^{-i[p-s]x/\hbar} V(x, t) \psi(x') e^{-isx'/\hbar} \left( \frac{\hbar}{i(x' - x)} + \pi \hbar \delta(x' - x) \right)
 \end{aligned}$$

Zum  $x'$ -Integral:

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} dx' \dots &= \int_{-\infty}^{\infty} dx' \psi(x') e^{-isx'/\hbar} \left( \frac{\hbar}{i(x' - x)} + \pi \hbar \delta(x' - x) \right) \\
 &= \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \frac{\psi(x') e^{-isx'/\hbar}}{x' - x} + \pi \hbar \psi(x) e^{-isx/\hbar}
 \end{aligned}$$

Letztlich muss noch über  $x$  integriert werden:

$$\begin{aligned}
 &\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-i[p-s]x/\hbar} V(x, t) \left[ \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \frac{\psi(x') e^{-isx'/\hbar}}{x' - x} + \pi \hbar \psi(x) e^{-isx/\hbar} \right] \\
 &= \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-i[p-s]x/\hbar} V(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} dx' \frac{\psi(x') e^{-isx'/\hbar}}{x' - x} \\
 &+ \pi \hbar \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-i[p-s]x/\hbar} V(x, t) \psi(x) e^{-isx/\hbar} \\
 &= \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-i[p-s]x/\hbar} V(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} dx' \frac{\psi(x') e^{-isx'/\hbar}}{x' - x} + \pi \hbar \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ipx/\hbar} V(x, t) \psi(x) \\
 &= \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-i[p-s]x/\hbar} V(x, t) \mathcal{F} \left\{ \frac{\psi(x')}{x' - x} \right\} (s/\hbar) + \pi \hbar \mathcal{F} \{ V(x) \psi(x) \} (p/\hbar)
 \end{aligned}$$



#### A.4. Mathematische Grundlagen für Reibungsterme im Impulsraum

Das Integral mit der Singularität ist die Fouriertransformation des Produktes zweier Funktionen, das in die Faltung derer Fouriertransformierten übergeht:

$$\mathcal{F}\left\{\frac{\psi(x')}{x'-x}\right\}(k) = \mathcal{F}\{\psi(x')\} * \mathcal{F}\left\{\frac{1}{x'-x}\right\}(k)$$

$$f(k) = \mathcal{F}\{\psi(x)\}(k) = \int dx e^{-ikx} \psi(x) = \sqrt{2\pi\hbar} \tilde{\psi}(\hbar k)$$

$$g(k) = \mathcal{F}\left\{\frac{1}{x'-x}\right\}(k) = e^{-ikx} \mathcal{F}\left\{\frac{1}{x'}\right\}(k) = -i\pi e^{-ikx} \text{sgn}(k)$$

$$(f * g)(k) = -i\pi\sqrt{2\pi\hbar} \int dk' \tilde{\psi}(\hbar[k - k']) e^{-ik'x} \text{sgn}(k')$$

Einsetzen in das Integral über  $x$ :

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-i[p-s]x/\hbar} V(x, t) \mathcal{F}\left\{\frac{\psi(x')}{x'-x}\right\}\left(\frac{s}{\hbar}\right) \\ &= -i\pi\sqrt{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-i[p-s]x/\hbar} V(x, t) \int_{-\infty}^{\infty} dk' \tilde{\psi}(s - \hbar k') e^{-ik'x} \text{sgn}(k') \quad (r = s - \hbar k') \\ &= i\pi\sqrt{\frac{2\pi}{\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dr \tilde{\psi}(r) \text{sgn}(r - s) \tilde{V}(p - r, t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \langle p | \hat{H}_f(t) | \psi \rangle \\ &= \frac{1}{2i\pi\hbar^2} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} dp' \tilde{V}(p - p') \psi(p') \int_{-\infty}^p ds a(s) \frac{\partial J}{\partial t} - \int_{-\infty}^{\infty} ds a(s) \frac{\partial J}{\partial t} \int_s^{\infty} dp' \tilde{V}(p - p') \psi(p') \right] \\ &= \frac{1}{2i\pi\hbar^2} \left[ \sqrt{2\pi\hbar} \mathcal{F}\{V(x, t) \psi(x)\}(p/\hbar) \int_{-\infty}^p ds a(s) \frac{\partial J}{\partial t} - \int_{-\infty}^{\infty} ds a(s) \frac{\partial J}{\partial t} \right. \\ & \quad \left. \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \left( \frac{\hbar}{i} i\pi \sqrt{\frac{2\pi}{\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dr \tilde{\psi}(r) \text{sgn}(r - s) \tilde{V}(p - r, t) + \pi\hbar \mathcal{F}\{V(x) \psi(x)\}(p/\hbar) \right) \right] \\ &= \frac{1}{i\sqrt{2\pi\hbar^3}} \mathcal{F}\{V(x, t) \psi(x)\}(p/\hbar) \int_{-\infty}^p ds a(s) \frac{\partial J}{\partial t} \\ & \quad - \frac{1}{2i\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dr \tilde{\psi}(r) \tilde{V}(p - r, t) \int_{-\infty}^{\infty} ds a(s) \frac{\partial J}{\partial t} \text{sgn}(r - s) \\ & \quad - \frac{1}{2i} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar^3}} \mathcal{F}\{V(x) \psi(x)\}(p/\hbar) \int_{-\infty}^{\infty} ds a(s) \frac{\partial J}{\partial t} \end{aligned}$$

## A. Anhang

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{i\sqrt{2\pi\hbar^3}} \mathcal{F}\{V(x,t)\psi(x)\} (p/\hbar) \int_{-\infty}^{\infty} ds a(s) \frac{\partial J}{\partial t} \left[ \Theta(p-s) - \frac{1}{2} \right] \\
&- \frac{1}{2i\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dr \tilde{\psi}(r) \tilde{V}(p-r, t) \int_{-\infty}^{\infty} ds a(s) \frac{\partial J}{\partial t} \operatorname{sgn}(r-s)
\end{aligned}$$

Das ist der Term in Gleichung 4.30.

### A.4.3. Stromdichteoperator im diskreten Impulsraum

Als erstes wird die Schrödingergleichung im periodischen Ortsraum benötigt. Dazu werden die Fourierreihen der Wellenfunktion und des Potentials in die Schrödingergleichung im Ortsraum eingesetzt:

$$\begin{aligned}
\psi(x, t) &= \sum_n c_n(t) e^{ik_n x} \\
V(x, t) &= \sum_n v_n(t) e^{ik_n x} \\
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) + V(x, t) \psi(x, t)
\end{aligned} \tag{A.14}$$

Die Orthogonalitätsrelation lautet:

$$\int_{\Omega} dx e^{i[k_j - k_n]x} = |\Omega| \delta_{jn} \tag{A.15}$$

Die Schrödingergleichung für die Koeffizienten der Fourierreihe von  $\psi(x, t)$  lautet:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_j(t) = \frac{\hbar^2}{2m} k_j^2 c_j(t) + \sum_n v_n(t) c_{j-n}(t)} \tag{A.16}$$

Normierungsbedingung:

$$\begin{aligned}
\int_{\Omega} dx |\psi(x, t)|^2 = 1 &\Rightarrow \int_{\Omega} dx \sum_{n, n'} e^{i[k_n + k_{n'}]x} c_{n'}^*(t) c_n(t) = 1 \\
\Rightarrow \sum_n |c_n(t)|^2 &= \frac{1}{|\Omega|}
\end{aligned} \tag{A.17}$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen einen Impuls im Intervall  $[p_a, p_b]$  hat, ist durch folgende Summation gegeben:

$$P(a, b; t) = \sum_{n=a}^b |c_n(t)|^2$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt}P(a, b; t) &= \sum_{n=a}^b [c_n^* \dot{c}_n + \dot{c}_n^* c_n] \\
 &= \sum_{n=a}^b \frac{1}{i\hbar} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 c_n^* c_n + c_n^* \sum_{n'} v_{n'} c_{n-n'} - \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 c_n c_n^* - c_n \sum_{n'} v_{n'}^* c_{n-n'}^* \right] \\
 &= \sum_{n=a}^b \sum_{n'=-\infty}^{\infty} \frac{1}{i\hbar} [c_n^* v_{n'} c_{n-n'} - c_n v_{n'}^* c_{n-n'}^*] = \sum_{n=a}^b \sum_{n'=-\infty}^{\infty} \frac{2}{\hbar} \text{Im} \{ c_n^* v_{n'} c_{n-n'} \} \\
 &= \frac{2}{\hbar} \sum_{n=a}^b \text{Im} \{ c_n^* [v * c](n) \}
 \end{aligned}$$

Für die Faltung im diskreten Raum gilt:

$$\begin{aligned}
 [v * c](n) &= \sum_{n'} v_{n-n'} c_{n'} = \frac{1}{|\Omega|^2} \sum_{n'} \int dx \int dx' e^{-ik_{n-n'}x} e^{-ik_{n'}x'} V(x) \psi(x') \\
 &= \frac{1}{|\Omega|^2} \sum_{n'} \int dx e^{-i[k_n - k_{n'}]x} V(x) \int dx' e^{-ik_{n'}x'} \psi(x') \\
 &= \frac{1}{|\Omega|} \int dx e^{-ik_n x} V(x) \int dx' \psi(x') \frac{1}{|\Omega|} \sum_{n'} e^{ik_{n'}[x-x']}
 \end{aligned}$$

An dieser Stelle tritt der Dirac-Kamm auf:

$$\sum_n \delta(x - nL) = \frac{1}{L} \sum_n e^{ik_n x} \quad (\text{A.18})$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned}
 [v * c](n) &= \frac{1}{|\Omega|} \int dx e^{-ik_n x} V(x) \int dx' \psi(x') \sum_{n'} \delta(x - x' - n'L) \\
 &= \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} dx e^{-ik_n x} V(x) \psi(x) \\
 &=: \text{FT}[V(x)\psi(x)](n) \quad (n\text{-ter Fourierkoeffizient}) \quad (\text{A.19})
 \end{aligned}$$

Zur Wahrscheinlichkeitsstromdichte:

$$\frac{d}{dt}P(a, b; t) = J(a, t) - J(b, t)$$

Dieser Zusammenhang gilt allgemein und folgt bereits aus der Anschauung. Genau wie im nicht-periodischen Fall lässt sich nun eine Grenze gegen unendlich schieben und annehmen, dass die Stromdichte für unendlich große Impulse verschwindet:

$$\lim_{n \rightarrow \pm\infty} J(p_n, t) = 0$$

## A. Anhang

Für die Stromdichte im diskreten Impulsraum gilt nun:

$$\begin{aligned}
 J(p_{n-1/2}, t) &= \frac{d}{dt} P(p_n, \infty; t) =: \frac{d}{dt} P_{\geq}(p_n; t) \quad (\text{wegen „}\pm 1/2\text{“, s. unten}) \\
 &= \frac{2}{\hbar} \sum_{j=n}^{\infty} \text{Im}\{c_j^* [v * c](j)\} \\
 &= \frac{2}{\hbar} \sum_{j=n}^{\infty} \text{Im}\{c_j^* \text{FT}[V(x)\psi(x)](k_j)\} \tag{A.20a}
 \end{aligned}$$

$$J(p_{n+1/2}, t) = -\frac{2}{\hbar} \sum_{j=-\infty}^{n-1} \text{Im}\{c_j^* \text{FT}[V(x)\psi(x)](k_j)\} \tag{A.20b}$$

Im Argument von  $J$  steht  $p_{n\pm 1/2}$ : Dadurch wird sicher gestellt, dass die Summationsgrenzen auf der rechten Seite eindeutig sind (andernfalls wäre nicht klar, ob die Summen bei  $n$  oder bei  $n \pm 1$  anfangen bzw. enden). Über folgenden Term kann die Kontinuitätsgleichung im diskreten Raum hergeleitet werden:

$$\begin{aligned}
 &\frac{d}{dt} |c_n(t)|^2 + \frac{d}{dt} \sum_{j=-\infty}^{n-1} |c_j(t)|^2 + \frac{d}{dt} \sum_{j=n+1}^{\infty} |c_j(t)|^2 \\
 &= \frac{d}{dt} [|c_n(t)|^2 + \{1 - P_{\geq}(p_n, t)\} + P_{\geq}(p_{n+1}, t)] \\
 &= \frac{d}{dt} |c_n(t)|^2 - J(p_{n-1/2}, t) + J(p_{n+1/2}, t)
 \end{aligned}$$

Auf der linken Seite steht insgesamt  $\frac{d}{dt} \sum_{j=-\infty}^{\infty} |c_j(t)|^2 = 0$ . Damit folgt die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{d}{dt} |c_n(t)|^2 = J(p_{n-1/2}, t) - J(p_{n+1/2}, t) \tag{A.21}$$

Für den Erwartungswert des Stromdichteoperators gilt im kontinuierlichen Raum:

$$\begin{aligned}
 J(p, t) &\equiv \langle \hat{J}(p) \rangle = \langle \psi(t) | \hat{J}(p) | \psi(t) \rangle \\
 &= \int_{\Omega} dp \tilde{\psi}^*(p, t) \hat{J}(p) \tilde{\psi}(p, t)
 \end{aligned}$$

Für den diskreten Impulsraum wird nun ein analoger Term gesucht:

$$J(p_{n-1/2}, t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n^*(t) [\hat{J}[V](p) \mathbf{c}]_n(t)$$

Die Schreibweise  $\hat{J}[V]$  bedeutet, dass dieser Operator von der potentiellen Energie  $V(x, t)$  bzw.  $v_n(t)$  abhängt. In diesem Impulsraum wirkt der Operator  $\hat{J}[V]$  auf einen unendlich dimensional Vektor von Koeffizienten  $\mathbf{c} = \{c_n\}_{n=-\infty}^{\infty}$ . In Analogie zum nicht-periodischen Fall hat der Operator voraussichtlich folgende Form:

$$\hat{J}[V](p_{n-1/2}) = \frac{1}{i\hbar} [\Theta(\hat{p} - p_n) \hat{V} - \hat{V} \Theta(\hat{p} - p_n)] \tag{A.22}$$

#### A.4. Mathematische Grundlagen für Reibungsterme im Impulsraum

(Der Index  $n - 1/2$  wird am Erwartungswert dieses Operators in Verbindung mit Gleichung A.20a deutlich.)

Die Form wird nun überprüft. Dazu wird die Wirkung der Theta-Funktion und des potentielle Energieoperators  $\hat{V}$  auf den Koeffizientenvektor  $\mathbf{c}$  benötigt:

$$\begin{aligned}\mathbf{f} = \Theta(\hat{p} - p_n)\mathbf{g} &= \sum_{j=-\infty}^{\infty} \Theta(\hat{p} - p_n)g_j\mathbf{e}_j \\ &= \sum_{j=-\infty}^{\infty} \Theta(p_j - p_n)g_j\mathbf{e}_j \\ &= \sum_{j=n}^{\infty} g_j\mathbf{e}_j\end{aligned}\tag{A.23}$$

Dabei wurde angenommen, dass gilt:  $\Theta(x \geq 0) = 1$ . Wirkungsweise vom Operator  $\hat{V}$ :

$$\mathbf{f} = \hat{V}\mathbf{g} = \sum_n [v * g](n)\mathbf{e}_n = \sum_n \sum_j v_{n-j}g_j\mathbf{e}_n\tag{A.24}$$

Damit können nun die Matrixelemente des Stromdichteoperators in der Impulsbasis bestimmt werden und letztlich überprüft werden, ob für das Diagonalelement die Gleichung A.20a resultiert:

$$\langle \phi | \hat{J}[V](p_n) | \psi \rangle = \sum_{l,m} \langle \phi | p_l \rangle \langle p_l | \hat{J}[V](p_n) | p_m \rangle \langle p_m | \psi \rangle$$

In der diskreten Impulsbasis seien nun  $\mathbf{f}$  und  $\mathbf{g}$  die Darstellungen der abstrakten Vektoren  $|\phi\rangle$  und  $|\psi\rangle$ :

$$\begin{aligned}|\phi\rangle &:= \mathbf{f}, & f_m &= \langle p_m | \phi \rangle \\ |\psi\rangle &:= \mathbf{g}, & g_m &= \langle p_m | \psi \rangle\end{aligned}$$

wobei „:=“ hier die Bedeutung „wird dargestellt durch“ hat. Damit kann nun die Gleichung für das Matrixelement geschrieben werden als:

$$\langle \phi | \hat{J}[V](p_n) | \psi \rangle = \langle \mathbf{f}, \hat{J}[V](p_n)\mathbf{g} \rangle$$

mit dem komplexen Skalarprodukt  $\langle \mathbf{x}, \mathbf{y} \rangle = \sum_n x_n^* y_n$ .

## A. Anhang

Betrachte nun die Wirkung von  $\hat{J}[V]$  auf  $\mathbf{g}$ :

$$\begin{aligned}
\frac{1}{i\hbar} \left[ \Theta(\hat{p} - p_n) \hat{V} - \hat{V} \Theta(\hat{p} - p_n) \right] \mathbf{g} &= \frac{1}{i\hbar} \Theta(\hat{p} - p_n) \hat{V} \mathbf{g} - \frac{1}{i\hbar} \hat{V} \Theta(\hat{p} - p_n) \mathbf{g} \\
&= \frac{1}{i\hbar} \Theta(\hat{p} - p_n) \sum_{m,j} v_{m-j} g_j \mathbf{e}_m - \frac{1}{i\hbar} \hat{V} \sum_{j=n}^{\infty} g_j \mathbf{e}_j \\
&= \frac{1}{i\hbar} \sum_{m=n}^{\infty} \sum_j v_{m-j} g_j \mathbf{e}_m - \frac{1}{i\hbar} \sum_{m,j} v_{m-j} (\mathbf{e}_m \otimes \mathbf{e}_j) \sum_{l=n}^{\infty} g_l \mathbf{e}_l \\
&= \frac{1}{i\hbar} \sum_{m=n}^{\infty} \sum_j v_{m-j} g_j \mathbf{e}_m - \frac{1}{i\hbar} \sum_{m,j} v_{m-j} \sum_{l=n}^{\infty} g_l \delta_{jl} \mathbf{e}_m \\
&= \frac{1}{i\hbar} \sum_{m=n}^{\infty} \sum_j v_{m-j} g_j \mathbf{e}_m - \frac{1}{i\hbar} \sum_{m,j} v_{m-j} g_j \Theta(j - n) \mathbf{e}_m \\
&= \frac{1}{i\hbar} \sum_{m=n}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} v_{m-j} g_j \mathbf{e}_m - \frac{1}{i\hbar} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{j=n}^{\infty} v_{m-j} g_j \mathbf{e}_m
\end{aligned}$$

Für die Fourierkoeffizienten der potentiellen Energiefunktion gilt  $v_{-n} = v_n^*$ :

$$\begin{aligned}
\cdots &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{m=n}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} v_{m-j} g_j \mathbf{e}_m - \frac{1}{i\hbar} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{j=n}^{\infty} v_{j-m}^* g_j \mathbf{e}_m \\
&= \frac{1}{i\hbar} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} \Theta(m - n) v_{m-j} g_j \mathbf{e}_m - \frac{1}{i\hbar} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} \Theta(j - n) v_{j-m}^* g_j \mathbf{e}_m \\
&= \frac{1}{i\hbar} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} [\Theta(m - n) v_{m-j} g_j - \Theta(j - n) v_{j-m}^* g_j] \mathbf{e}_m \tag{A.25}
\end{aligned}$$

Also gilt für das Matricelement (im 2. Term  $m$  und  $j$  vertauschen):

$$\langle \mathbf{f}, \hat{J}[V](p_n) \mathbf{g} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} [\Theta(m - n) f_m^* v_{m-j} g_j - \Theta(m - n) f_j^* v_{m-j}^* g_m] \tag{A.26}$$

Diagonalmatricelement (Erwartungswert) betrachten:

$$\begin{aligned}
\langle \psi | \hat{J}[V](p_n) | \psi \rangle &= \langle \mathbf{f}, \hat{J}[V](p_n) \mathbf{f} \rangle \\
&= \frac{1}{i\hbar} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} [\Theta(m - n) f_m^* v_{m-j} f_j - \Theta(m - n) f_j^* v_{m-j}^* f_m] \\
&= \frac{2}{\hbar} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} \text{Im} \{ \Theta(m - n) f_m^* f_j v_{m-j} \}
\end{aligned}$$

Wegen  $\text{Im}[a + b] = \text{Im}[a] + \text{Im}[b]$  gilt:

$$\cdots = \frac{2}{\hbar} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \text{Im} \left\{ \Theta(m - n) f_m^* \sum_j v_{m-j} f_j \right\} = \frac{2}{\hbar} \sum_{m=n}^{\infty} \text{Im} \{ f_m^* [v * f](m) \}$$

Nach Gl. A.19 gilt für die Faltung und somit letztlich für den Erwartungswert der Stromdichte:

$$\begin{aligned}\langle \psi | \hat{J}[V](p_n) | \psi \rangle &= \frac{2}{\hbar} \sum_{m=n}^{\infty} \text{Im} \{ f_m^* \text{FT}[V(x)\psi(x)](k_m) \} \\ &= J(p_{n-1/2}, t)\end{aligned}$$

Das ist exakt das Ergebnis aus Gl. A.20a. Damit wurde die Form des Stromdichteoperators in Gl. A.22 für periodische Systeme verifiziert.

#### A.4.4. Reibungsterm im diskreten Impulsraum

Im diskreten Impulsraum hat der Reibungsterm folgende Form:

$$\hat{H}_f(t) = \sum_n a(p_n) \frac{\partial J(p_n, t)}{\partial t} \hat{J}[V](p_n) \quad (\text{A.27})$$

Als erstes muss die Wirkungsweise dieses Operators auf eine Wellenfunktion im diskreten Impulsraum hergeleitet werden. Dazu kann das Matricelement aus Gl. A.26 benutzt werden:

$$\langle \mathbf{f}, \hat{J}[V](p_n) \mathbf{c} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} [\Theta(m-n) f_m^* v_{m-j} c_j - \Theta(m-n) f_j^* v_{m-j}^* c_m]$$

Dabei wird  $|\psi\rangle$  durch den Vektor  $\mathbf{c}$  dargestellt. Um nun die  $l$ -te Komponente von  $\hat{J}[V]\mathbf{c}$  zu erhalten wird folgender Ansatz gemacht:

$$\begin{aligned}\left\langle \sum_q \delta_{ql} \mathbf{e}_q, \hat{J}[V](p_n) \mathbf{c} \right\rangle &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{j=-\infty}^{\infty} [\Theta(m-n) \delta_{ml} v_{m-j} c_j - \Theta(m-n) \delta_{jl} v_{m-j}^* c_m] \\ &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{m,j=-\infty}^{\infty} \Theta(m-n) \delta_{ml} v_{m-j} c_j - \frac{1}{i\hbar} \sum_{m,j=-\infty}^{\infty} \Theta(m-n) \delta_{jl} v_{m-j}^* c_m \\ &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{j=-\infty}^{\infty} \Theta(l-n) v_{l-j} c_j - \frac{1}{i\hbar} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \Theta(m-n) v_{m-l}^* c_m \\ &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{j=-\infty}^{\infty} [\Theta(l-n) v_{l-j} c_j - \Theta(j-n) v_{j-l}^* c_j] \quad (\text{A.28})\end{aligned}$$

## A. Anhang

Insgesamt erhält man:

$$\begin{aligned}
\tilde{c}_l &= \left\langle \sum_q \delta_{ql} \mathbf{e}_q, \hat{H}_f(t) \mathbf{c} \right\rangle \\
&= \sum_n a(p_n) \frac{\partial J(p_n, t)}{\partial t} \left\langle \sum_q \delta_{ql} \mathbf{e}_q, \hat{J}[V](p_n) \mathbf{c} \right\rangle \\
&= \sum_n a(p_n) \frac{\partial J(p_n, t)}{\partial t} \frac{1}{i\hbar} \sum_{j=-\infty}^{\infty} [\Theta(l-n) v_{l-j} c_j - \Theta(j-n) v_{l-j} c_j] \\
&= \frac{1}{i\hbar} \sum_n a(p_n) \frac{\partial J(p_n, t)}{\partial t} \{ \Theta(l-n) \text{FT}[V(x)\psi(x)](l) - [v * (\Theta_n c)](l) \} \\
&= \frac{1}{i\hbar} \sum_n a(p_n) \frac{\partial J(p_n, t)}{\partial t} \left\{ \Theta(l-n) \text{FT}[V(x)\psi(x)](l) - \sum_{q=-\infty}^{\infty} \Theta(q-n) v_{l-q} c_q \right\}
\end{aligned}$$

Der Term in den geschweiften Klammern kann noch mit der Signumfunktion umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned}
\{\dots\} &= \frac{1}{2} [\text{sgn} + \delta](l-n) \text{FT}[\psi V](l) + \frac{1}{2} \text{FT}[\psi V](l) \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{q=-\infty}^{\infty} [\text{sgn} + \delta](q-n) v_{l-q} c_q - \frac{1}{2} \text{FT}[\psi V](l) \\
&= \frac{1}{2} [\text{sgn} + \delta](l-n) \text{FT}[\psi V](l) - \frac{1}{2} \sum_{q=-\infty}^{\infty} [\text{sgn} + \delta](q-n) v_{l-q} c_q
\end{aligned}$$

Damit folgt der Term aus Gleichung 4.31:

$$\tilde{c}_l = \frac{1}{i\hbar} \sum_{n=-\infty}^{\infty} a(p_n) \frac{\partial J(p_n, t)}{\partial t} \left\{ \Theta(l-n) \text{FT}[V(x)\psi(x)](l) - \sum_{q=n}^{\infty} v_{l-q} c_q \right\} \quad (\text{A.29})$$

## A.5. Nanodraht

### A.5.1. Bewegungsgleichung der Kohärenzenmatrix (Herleitung)

Ziel dieser Rechnung ist es, die Bewegungsgleichung 5.53 herzuleiten. Ausgangspunkt ist die Heisenberg-Bewegungsgleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{O} = [\hat{O}, \hat{H}] \quad (\text{A.30})$$

Die zu untersuchende Observable ist gegeben durch  $\hat{O} = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'}$  und der Hamiltonoperator ist in Gl. 5.40 angegeben:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{kin}} + \hat{H}_C^e + \hat{H}_C^{\text{ei}} + \hat{H}_P$$

In den Kommutator A.30 werden die Anteile des Hamiltonoperators nacheinander eingesetzt:



- Kinetischer Anteil:

$$\begin{aligned} [\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'}, \hat{H}_{\text{kin}}] &= [\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'}, \sum_{k''} \varepsilon_{k''} \hat{a}_{k''}^\dagger \hat{a}_{k''}] \\ &= (\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k) \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} \end{aligned}$$

- Coulomb-Wechselwirkungsanteil (e – e):

$$\begin{aligned} [\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'}, \hat{H}_C^e] &= \frac{1}{2} \sum_{K, K', q} U_q [\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'}, \hat{a}_K^\dagger \hat{a}_{K'}^\dagger \hat{a}_{K'+q} \hat{a}_{K-q}] \\ [\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2, \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_4^\dagger \hat{a}_5 \hat{a}_6]_- &= \delta_{23} \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_4^\dagger \hat{a}_5 \hat{a}_6 - \delta_{24} \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_5 \hat{a}_6 + \delta_{15} \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_4^\dagger \hat{a}_6 \hat{a}_2 - \delta_{16} \hat{a}_3^\dagger \hat{a}_4^\dagger \hat{a}_5 \hat{a}_2 \\ \Rightarrow [\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'}, \hat{H}_C^e] &= - \sum_{q, l} U_q \left( \langle \hat{a}_{k+q}^\dagger \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_{l+q} \hat{a}_{k'} \rangle - \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_{l+q} \hat{a}_{k'-q} \rangle \right) \end{aligned}$$

- Coulomb-Wechselwirkungsanteil (e – i): Die (starren) Ionen, die über die Dichte  $n_i(q)$  gegeben sind, haben das Potential  $-U_q n_i(q)$  und können wie das Störpotential  $v_P(q, t)$  (s. unten) behandelt werden.

- Störpotential-Anteil:

$$\begin{aligned} [\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'}, \hat{H}_P] &= \sum_{k'', q} v_P(q, t) [\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'}, \hat{a}_{k''}^\dagger \hat{a}_{k''+q}] \\ [\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'}, \hat{a}_{k''}^\dagger \hat{a}_{k''+q}] &= \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k''+q} \delta_{k', k''} - \hat{a}_{k''}^\dagger \hat{a}_{k'} \delta_{k, k''+q} \\ \Rightarrow [\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'}, \hat{H}_P] &= \sum_q v_P(q, t) \left( \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'+q} - \hat{a}_{k-q}^\dagger \hat{a}_{k'} \right) \end{aligned}$$

Die Bewegungsgleichung hat damit zunächst folgende Form:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle &= (\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k) \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle \\ &- \sum_{q, l} U_q \left( \langle \hat{a}_{k+q}^\dagger \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_{l+q} \hat{a}_{k'} \rangle - \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_{l+q} \hat{a}_{k'-q} \rangle \right) \\ &+ \sum_q [v_P(q, t) - U_q n_i(q)] \left( \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'+q} \rangle - \langle \hat{a}_{k-q}^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle \right) \end{aligned}$$

Die Hartree-Fock Faktorisierung („Singlet Beitrag“) wird in der zweiten Zeile angewendet:

$$\langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_3 \hat{a}_4 \rangle_S = \langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_4 \rangle \langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_3 \rangle - \langle \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_3 \rangle \langle \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_4 \rangle \quad (\text{A.31})$$

Bewegungsgleichung in Hartree-Fock Näherung:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle &\approx (\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k) \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle \\ &- \sum_{q, l} U_q \left( \langle \hat{a}_{k+q}^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle \langle \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_{l+q} \rangle - \langle \hat{a}_{k+q}^\dagger \hat{a}_{l+q} \rangle \langle \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'-q} \rangle \langle \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_{l+q} \rangle + \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{l+q} \rangle \langle \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_{k'-q} \rangle \right) \\ &+ \sum_q [v_P(q, t) - U_q n_i(q)] \left( \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'+q} \rangle - \langle \hat{a}_{k-q}^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle \right) \end{aligned}$$

## A. Anhang

In der zweiten und dritten Zeile kann man die Ladungsdichte  $n_e(q)$  einsetzen:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle &\approx (\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k) \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle \\
&- \sum_{q,l} U_q \left( \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{l+q} \rangle \langle \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_{k'-q} \rangle - \langle \hat{a}_{k+q}^\dagger \hat{a}_{l+q} \rangle \langle \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle \right) \\
&+ L \sum_q U_q n_e(q) \left( \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'-q} \rangle - \langle \hat{a}_{k+q}^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle \right) \\
&+ \sum_q [v_P(q, t) - U_q n_i(q)] \left( \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'+q} \rangle - \langle \hat{a}_{k-q}^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle \right)
\end{aligned}$$

Der Fock-/Austauschterm steht in der zweiten Zeile:

$$\begin{aligned}
\Sigma_{k,k'} &= \sum_{q,l} U_q \left( \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{l+q} \rangle \langle \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_{k'-q} \rangle - \langle \hat{a}_{k+q}^\dagger \hat{a}_{l+q} \rangle \langle \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle \right) \\
&= \sum_{q,l} U_q \left( \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \rangle \langle \hat{a}_{l-q}^\dagger \hat{a}_{k'-q} \rangle - \langle \hat{a}_{k+q}^\dagger \hat{a}_{l+q} \rangle \langle \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle \right) \quad (\text{A.32})
\end{aligned}$$

Durch Änderung der Indizes von  $l+q$  und  $l$  in  $l$  und  $l-q$  wurde am gesamten Ausdruck nichts geändert, da der Indexabstand erhalten bleibt. Der Rechenschritt dient nur dazu, um auf den gleichen Term wie in Gl. 5.22 zu kommen, der in [56] hergeleitet wurde. Die Zeilen mit den Teilchendichten  $n_e(q)$ ,  $n_i(q)$  und dem Störpotential können noch zusammengefasst werden. Dann erhält man die gesuchte Bewegungsgleichung 5.53:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle &\approx (\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k) \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle \\
&- \Sigma_{k,k'} \\
&+ \sum_q \{U_q L[n_e(q) - n_i(q)] + v_P(q, t)\} \left( \langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'-q} \rangle - \langle \hat{a}_{k+q}^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle \right) \quad (\text{A.33})
\end{aligned}$$

### A.5.2. Transformation in das Wignerbild (Herleitung)

Ausgangspunkt ist die Bewegungsgleichung der Kohärenzenmatrix (5.53) in Hartree-Fock Näherung und die Definition der Wignervertelung (5.66a). Die Beiträge zur Dynamik sind folgende:

$$\frac{\partial}{\partial t} f(x, k) = \frac{\partial}{\partial t} f(x, k) \Big|_{\text{kin}} + \frac{\partial}{\partial t} f(x, k) \Big|_{\text{C}} + \frac{\partial}{\partial t} f(x, k) \Big|_{\text{P}} \quad (\text{A.34})$$

Der Coulomb-Beitrag kann in einen Hartree- und einen Fock-Beitrag zerlegt werden:

$$\frac{\partial}{\partial t} f(x, k) \Big|_{\text{C}} = \frac{\partial}{\partial t} f(x, k) \Big|_{\text{H}} + \frac{\partial}{\partial t} f(x, k) \Big|_{\text{F}} \quad (\text{A.35})$$

Der Hartree-Beitrag enthält hier auch die Elektron-Ion-Wechselwirkung.

Kinetik-Beitrag:

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial}{\partial t} f(x, k) \right|_{\text{kin}} &= \left. \frac{\partial}{\partial t} \right|_{\text{kin}} \sum_q e^{iqx} \langle \hat{a}_{k-q/2}^\dagger \hat{a}_{k+q/2} \rangle \\
&= \sum_q e^{iqx} \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{H}_{\text{kin}}, \hat{a}_{k-q/2}^\dagger \hat{a}_{k+q/2}] \rangle \\
&= \sum_q e^{iqx} \frac{1}{i\hbar} (\varepsilon_{k+q/2} - \varepsilon_{k-q/2}) \langle \hat{a}_{k-q/2}^\dagger \hat{a}_{k+q/2} \rangle \\
&= \sum_q e^{iqx} \frac{1}{i\hbar} \left( \hbar^2 \frac{[k+q/2]^2}{2m_e} - \hbar^2 \frac{[k-q/2]^2}{2m_e} \right) \langle \hat{a}_{k-q/2}^\dagger \hat{a}_{k+q/2} \rangle \\
&= \frac{\hbar}{2im_e} \sum_q e^{iqx} 2kq \langle \hat{a}_{k-q/2}^\dagger \hat{a}_{k+q/2} \rangle = \frac{\hbar k}{im_e} \sum_q e^{iqx} q \langle \hat{a}_{k-q/2}^\dagger \hat{a}_{k+q/2} \rangle \\
&= \frac{\hbar k}{i^2 m_e} \frac{\partial}{\partial x} \sum_q e^{iqx} \langle \hat{a}_{k-q/2}^\dagger \hat{a}_{k+q/2} \rangle \\
&= -\frac{\hbar k}{m_e} \frac{\partial}{\partial x} f(x, k) \quad (\text{exakt}) \tag{A.36}
\end{aligned}$$

Hartree-Beitrag (e – e, e – i und i – i):

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial}{\partial t} f(x, k) \right|_{\text{H}} &= \left. \frac{\partial}{\partial t} \right|_{\text{H}} \sum_q e^{iqx} \langle \hat{a}_{k-q/2}^\dagger \hat{a}_{k+q/2} \rangle \\
&= \sum_q e^{iqx} \frac{1}{i\hbar} \left\langle [\hat{H}_{\text{C}}^{\text{ee}}, \hat{a}_{k-q/2}^\dagger \hat{a}_{k+q/2}] \right\rangle_{\text{Hartree}} \\
&= \sum_q e^{iqx} \sum_p \frac{1}{i\hbar} U_p L[n(p) - n_i(p)] \left( \langle \hat{a}_{k-q/2}^\dagger \hat{a}_{k+q/2-p} \rangle - \langle \hat{a}_{k-q/2+p}^\dagger \hat{a}_{k+q/2} \rangle \right)
\end{aligned}$$

An dieser Stelle wird die Rücktransformation nach  $f$  benutzt:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{a}_{k-q/2}^\dagger \hat{a}_{k+q/2-p} \rangle &= \frac{1}{L} \int e^{-i(q-p)x'} f(x', k - p/2) dx' \\
\langle \hat{a}_{k-q/2+p}^\dagger \hat{a}_{k+q/2} \rangle &= \frac{1}{L} \int e^{-i(q-p)x'} f(x', k + p/2) dx'
\end{aligned}$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial}{\partial t} f(x, k) \right|_{\text{H}} &= \left. \frac{\partial}{\partial t} \right|_{\text{H}} \sum_q e^{iqx} \langle \hat{a}_{k-q/2}^\dagger \hat{a}_{k+q/2} \rangle \\
&= \sum_{q,p} e^{iqx} \frac{1}{i\hbar} U_p [n_e(p) - n_i(p)] \\
&\quad \cdot \int e^{-i(q-p)x'} [f(x', k - p/2) - f(x', k + p/2)] dx' \tag{A.37}
\end{aligned}$$

An dieser Stelle wird eine Gradientenentwicklung für  $f$  bezüglich  $k$  eingesetzt:

$$f(x, k + p/2) - f(x, k - p/2) \approx p \frac{\partial}{\partial k} f(x, k) \tag{A.38}$$

## A. Anhang

Damit geht nun eine Näherung in die Bewegungsgleichung ein:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial}{\partial t} f(x, k) \right|_{\text{H}} &\approx - \sum_{q, p} \frac{U_p}{i\hbar} [n_e(p) - n_i(p)] e^{iqx} \int_{-L/2}^{L/2} e^{-i(q-p)x'} p \frac{\partial}{\partial k} f(x', k) dx' \\ &= \sum_p \frac{i}{\hbar} U_p [n_e(p) - n_i(p)] \sum_q \int_{-L/2}^{L/2} e^{iq(x-x')} e^{ipx'} p \frac{\partial}{\partial k} f(x', k) dx' \end{aligned}$$

An dieser Stelle kann nun folgende Rechenregel angewendet werden, die für eine beliebige Funktion  $f(x)$  gilt:

$$\begin{aligned} \sum_q \int_{-L/2}^{L/2} e^{iq(x-x')} f(x') dx' &= \sum_q \left[ \int_{-L/2}^{L/2} e^{-iqx'} f(x') dx' \right] e^{iqx} \\ &= \sum_q L c_q e^{iqx} \quad (c_q : \text{Fourierkoeffizient}) \\ &= L f(x) \end{aligned}$$

D.h. über das Integral werden einfach nur die Fourierkoeffizienten der Fourier-Reihe von  $f(x, k)$  bzgl.  $x$  berechnet. Die Summe darüber ergibt dann  $f(x, k)$ . Daher folgt:

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} f(x, k) \right|_{\text{H}} \approx \sum_p \frac{i}{\hbar} U_p L [n_e(p) - n_i(p)] e^{ipx} p \frac{\partial}{\partial k} f(x, k) \quad (\text{A.39})$$

Ziel ist es nun das elektrische Feld  $-\partial_x \Phi(x)$  einzubauen. Dazu wird zunächst  $p e^{ipx} = -i \partial_x e^{ipx}$  verwendet:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial x} \left( L \sum_p U_p [n_e(p) - n_i(p)] e^{ipx} \right) \frac{\partial}{\partial k} f(x, k) \\ &= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial x} \left( \int_{-L/2}^{L/2} V(|x - x'|) [n_e(x') - n_i(x')] dx' \right) \frac{\partial}{\partial k} f(x, k) \\ &= \frac{q_e}{\hbar} \frac{\partial}{\partial x} \Phi(x) \cdot \frac{\partial}{\partial k} f(x, k) \end{aligned} \quad (\text{A.40})$$

In der ersten Zeile erkennt man die Fouriertransformierte der Faltung aus der zweiten Zeile, welche die Lösung der Poissonsgleichung für das Potential  $\Phi(x)$  darstellt.

Der Störterm, der durch das Potential  $v_p(x)$  (bzw.  $v_p(p)$  im Fourierraum) bedingt ist, kann analog zu dieser Rechnung, beginnend bei Gl. A.37 mit der Ersetzung  $U_p [n_e(p) - n_i(p)] \rightarrow v_p(p)$  erfolgen. Um das Ergebnis für den Störterm zu erhalten, muss in Gl. A.40 deshalb nur die Ersetzung  $q_e \Phi(x) \rightarrow v_p(x)$  gemacht werden:

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} f(x, k) \right|_{\text{P}} \approx \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial x} v_p \cdot \frac{\partial}{\partial k} f(x, k) \quad (\text{A.41})$$

Fock-Beitrag:

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial}{\partial t} f(x, k) \right|_{\text{F}} &= \left. \frac{\partial}{\partial t} \right|_{\text{F}} \sum_q e^{iqx} \langle \hat{a}_{k-q/2}^\dagger \hat{a}_{k+q/2} \rangle \\
&= \sum_q e^{iqx} \frac{1}{i\hbar} \left\langle \left[ \hat{H}_C^{\text{ee}}, \hat{a}_{k-q/2}^\dagger \hat{a}_{k+q/2} \right] \right\rangle_{\text{Fock}} \\
&= - \sum_q e^{iqx} \frac{1}{i\hbar} \Sigma_{k-q/2, k+q/2} \quad (\Sigma_{k, k'} : \text{ s. Gl. A.32}) \\
&= \frac{1}{i\hbar} \sum_q e^{iqx} \sum_{p, l} U_p \left( \langle \hat{a}_{k-q/2+p}^\dagger \hat{a}_{l+p} \rangle \langle \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_{k+q/2} \rangle \right. \\
&\quad \left. - \langle \hat{a}_{k-q/2}^\dagger \hat{a}_l \rangle \langle \hat{a}_{l-p}^\dagger \hat{a}_{k+q/2-p} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{i\hbar} \sum_q e^{iqx} \sum_{p, l} U_p \left( \langle \hat{a}_{k-q/2+p}^\dagger \hat{a}_{l+p} \rangle \langle \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_{k+q/2} \rangle \right. \\
&\quad \left. - \langle \hat{a}_{k-q/2}^\dagger \hat{a}_{l+p} \rangle \langle \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_{k+q/2-p} \rangle \right)
\end{aligned}$$

Hier muss die Rücktransformation eingesetzt werden:

$$\langle \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} \rangle = \frac{1}{L} \int e^{-i(k'-k)x} f(x, [k+k']/2) dx \quad (\text{A.42})$$

Die Energienormierung wird analog zur dreidimensionalen Form (Gl. 5.32) definiert:

$$\Delta \varepsilon_k(x) = \frac{1}{|q_e|} \sum_{k'} U_{k-k'} f(x, k') \quad (\text{A.43})$$

Nach einer Gradientenentwicklung von  $f$  und  $\Delta \varepsilon$  erhält man:

$$\left. \frac{\partial}{\partial t} f(x, k) \right|_{\text{F}} \approx \frac{|q_e|}{\hbar} ([\partial_k \Delta \varepsilon_k(x)] \cdot [\partial_x f(x, k)] - [\partial_x \Delta \varepsilon_k(x)] \cdot [\partial_k f(x, k)]) \quad (\text{A.44})$$

Dieses Ergebnis konnte bis jetzt noch nicht detailliert nachgerechnet werden und erfordert eine Verifikation.

## A.6. Hartree-Energiefunktional

In (zeitabhängigen) DFT-Simulationen ist eine genaue Aufschlüsselung der Beiträge zur Gesamtenergie wünschenswert. Die Beiträge sollten durch möglichst wenig redundante Rechenschritte erhalten werden können. Die Berechnung der Hartree-Energie ist ein gutes Beispiel dafür. Die folgende Rechnung zeigt in diesem Zusammenhang, wie sich die elektrostatische Energie  $W_{\text{el}}$  zusammensetzt<sup>2</sup>:

$$\begin{aligned} W_{\text{el}} &= \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\varrho(\mathbf{r}')\varrho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &= \frac{1}{2} \int d^3r \varrho(\mathbf{r}) \phi_{\text{el}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (\text{A.45a})$$

$$\begin{aligned} &= \frac{q_e}{2} \int d^3r [n^-(\mathbf{r}) - n^+(\mathbf{r})] \phi_{\text{el}}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{q_e}{2} \int d^3r [n^-(\mathbf{r}) - n^+(\mathbf{r})] \left[ \int d^3r' \frac{q_e n^-(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d^3r' \frac{q_e n^+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \\ &= \frac{q_e^2}{2} \left[ \int d^3r \int d^3r' \frac{n^-(\mathbf{r})n^-(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - 2 \int d^3r \int d^3r' \frac{n^-(\mathbf{r})n^+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right. \\ &\quad \left. + \int d^3r \int d^3r' \frac{n^+(\mathbf{r})n^+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \\ &= E_{\text{H}}[n^-(\mathbf{r})] + \frac{q_e^2}{2} \left[ -2 \int d^3r \int d^3r' \frac{n^-(\mathbf{r})n^+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d^3r \int d^3r' \frac{n^+(\mathbf{r})n^+(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \\ &= E_{\text{H}}[n^-(\mathbf{r})] + E_{\text{ext}}[n^-(\mathbf{r})] + W_{\text{el},i-i} \end{aligned} \quad (\text{A.45b})$$

In der Simulation stehen die Felder  $\varrho$  und  $\phi_{\text{el}}$  unmittelbar zur Verfügung, so dass  $W_{\text{el}}$  über die Integration in Gl. A.45a direkt berechnet werden kann. Der Beitrag  $E_{\text{ext}}[n^-(\mathbf{r})]$  ist auf gleiche elementare Weise berechenbar. Der Beitrag  $W_{\text{el},i-i}$  kann einmalig vorberechnet werden. Es müssen also nur zwei einfache Raumintegrale (einmal für  $W_{\text{el}}$  und einmal für  $E_{\text{ext}}[n^-]$ ) durchgeführt werden um an alle relevanten Größen zu gelangen. Die Hartree-Energie ergibt sich entsprechend Gl. A.45b als Differenz:

$$E_{\text{H}}[n^-(\mathbf{r})] = W_{\text{el}} - W_{\text{el},i-i} - E_{\text{ext}}[n^-(\mathbf{r})] \quad (\text{A.46})$$

Für die Berechnung der Hartree-Energie muss daher kein Doppelintegral durchgeführt werden.

---

<sup>2</sup>Die Rechnung ist in atomaren Einheiten angegeben:  $1/(4\pi\epsilon_0) = 1$ ,  $q_e = -1$

# Literaturverzeichnis

- [1] Matthias W. Klein, Christian Enkrich, Martin Wegener und Stefan Linden. Second harmonic generation from magnetic metamaterials. *Science*, 313:502–504, 2006.
- [2] Lukas Novotny und Niek van Hulst. Antennas for light. *nature photonics*, 5:83–90, 2011.
- [3] Alberto G. Curto, Giorgio Volpe, Tim H. Taminiau, Mark P. Kreuzer, Romain Quidant und Niek F. van Hulst. Unidirectional emission of a quantum dot coupled to a nanoantenna. *Science*, 329(5994):930–933, 2010.
- [4] Gunnar Dolling, Martin Wegener und Stefan Linden. Der falsche Knick im Licht. *Phys. Unserer Zeit*, 38:24–29, 2007.
- [5] Jeffrey M. McMahon, Stephen K. Gray und George C. Schatz. Nonlocal optical response of metal nanostructures with arbitrary shape. *Phys. Rev. Lett.*, 103:097403, Aug 2009.
- [6] Emil Prodan Jorge Zuloaga und Peter Nordlander. Quantum plasmonics: Optical properties and tunability of metallic nanorods. *ACS Nano*, 4(9):5269–5276, 2010.
- [7] D.C. Marinica, A.K. Kazansky, P. Nordlander, J. Aizpurua und A. G. Borisov. Quantum plasmonics: Nonlinear effects in the field enhancement of a plasmonic nanoparticle dimer. *Nano Letters*, 12(3):1333–1339, 2012.
- [8] Robert Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, 2008.
- [9] P. Vasa, C. Ropers, R. Pomraenke und C. Lienau. Ultra-fast nano-optics. *Laser & Photonics Reviews*, 3(6):483–507, 2009. ISSN 1863-8899.
- [10] Markus Drescher und Ferenc Krausz. Schnappschüsse im Atom. *Physik Journal*, 2:45–50, 2003.
- [11] S. Janz und H. M. van Driel. Second-harmonic generation from metal surfaces. *International Journal of Nonlinear Optical Physics*, 2(1):1–42, 1993.
- [12] S. Linden, F. B. P. Niesler, J. Förstner, Y. Grynko, T. Meier und M. Wegener. Collective effects in second-harmonic generation from split-ring-resonator arrays. *Phys. Rev. Lett.*, 109:015502, Jul 2012.
- [13] Joseph Rudnick und E. A. Stern. Second-harmonic radiation from metal surfaces. *Phys. Rev. B*, 4:4274–4290, Dec 1971.

- [14] N. Bloembergen, R. K. Chang, S. S. Jha und C. H. Lee. Optical second-harmonic generation in reflection from media with inversion symmetry. *Phys. Rev.*, 174: 813–822, Oct 1968.
- [15] Xiang Wang, Francisco J. Rodriguez, Willem M. Albers, Risto Ahorinta, J. E. Sipe und Martti Kauranen. Surface and bulk contributions to the second-order nonlinear optical response of a gold film. *Phys. Rev. B*, 80:233402, Dec 2009.
- [16] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc., 8th edition, 2005.
- [17] Gabriele F. Giuliani und Giovanni Vignale. *Quantum Theoy of the Electron Liquid*. Cambridge University Press, 2008.
- [18] Paul Drude. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik*, 306(3):566, 1900.
- [19] Neil Ashby. Relaxation of charge imbalances in conductors. *Am. J. Phys.*, 43(6): 553–555, 1975.
- [20] P. B. Johnson und R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, 6:4370–4379, 1972.
- [21] David J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. Prentice Hall, 3rd edition, 1999.
- [22] Fernando Haas. An introduction to quantum plasmas. *Brazilian Journal of Physics*, 41(4-6):349–363, 2011. ISSN 0103-9733.
- [23] G. Manfredi und F. Haas. Self-consistent fluid model for a quantum electron gas. *Phys. Rev. B*, 64:075316, Jul 2001.
- [24] Stefan A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and applications*. Springer, 2007.
- [25] Hans C. Ohanian. On the approach to electro- and magneto-static equilibrium. *Am. J. Phys.*, 51(11):1020–1022, 1983.
- [26] G. S. Agarwal, D. N. Pattanayak und E. Wolf. Electromagnetic fields in spatially dispersive media. *Phys. Rev. B*, 10:1447–1475, Aug 1974.
- [27] John David Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, 3rd edition, 1999.
- [28] Eduardo A. Coronado und George C. Schatz. Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach. *The Journal of Chemical Physics*, 119(7):3926–3934, 2003.
- [29] P. Hohenberg und W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 136:864, 1964.
- [30] W. Kohn und L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.



- [31] E. Wigner. On the interaction of electrons in metals. *Phys. Rev.*, 46:1002–1011, Dec 1934.
- [32] Ansgar Liebsch. *Electronic Excitations at Metal Surfaces*. Springer, 1st edition, 1997.
- [33] Erich Runge und E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52:997–1000, Mar 1984.
- [34] S. Kurth, G. Stefanucci, C.-O. Almbladh, A. Rubio und E. K. U. Gross. Time-dependent quantum transport: A practical scheme using density functional theory. *Phys. Rev. B*, 72:035308, Jul 2005.
- [35] Adolfo G. Egiluz. Self-consistent static-density-response function of a metal surface in density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 31:3303–3314, Mar 1985.
- [36] N. D. Lang und W. Kohn. Theory of metal surfaces: Charge density and surface energy. *Physical Review B*, 1:4555–4568, 12 1970.
- [37] P. M. Oppeneer T. Kampfrath, M. Battiato und M. Munzenberg. Terahertz spin current pulses controlled by magnetic heterostructures. *Nat Nano*, 8(4):256–260, 2013.
- [38] M. Andereg, B. Feuerbacher und B. Fitton. Optically excited longitudinal plasmons in potassium. *Phys. Rev. Lett.*, 27:1565–1568, Dec 1971.
- [39] C.L. Phillips, J. Parr und E. Riskin. *Signals, Systems, and Transforms*. Pearson Education, 2011. ISBN 9780133002300.
- [40] A.D. Boardman. *Electromagnetic Surface Modes*. John Wiley & Sons Australia, Limited, 1982. ISBN 9780471100775.
- [41] Allen Taflove und Susan C. Hagness. *Computational Electrodynamics*. Artech House, 3rd edition, 2005.
- [42] Daniel Neuhauser und Kenneth Lopata. Quantum Drude friction for time-dependent density functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 129(13): 134106, 2008.
- [43] T. Weiland. A discretization method for the solution of Maxwell’s equations for six-component fields. *Electronics and Communications AEUE*, 31(3):116–120, 1977.
- [44] Lingyi Meng, ChiYung Yam, SiuKong Koo, Quan Chen, Ngai Wong und Guan-Hua Chen. Dynamic multiscale quantum mechanics/electromagnetics simulation method. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(4):1190–1199, 2012.
- [45] K. S. Yee. Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell’s equations in isotropic media. *IEEE Trans. Antennas Propagat.*, 14:302–307, 1966.

- [46] William R. Frensley. Boundary conditions for open quantum systems driven far from equilibrium. *Rev. Mod. Phys.*, 62:745–791, Jul 1990.
- [47] Mathias Wand. Theoretische Modellierung der Erzeugung von höheren Harmonischen in plasmonischen Strukturen. Master’s thesis, Universität Paderborn, 2009.
- [48] Mary B. James und David J. Griffiths. Why the speed of light is reduced in a transparent medium. *Am. J. Phys.*, 60(4):309–313, April 1992.
- [49] M. D. Kostin. On the Schrödinger-Langevin equation. *The Journal of Chemical Physics*, 57(9):3589–3591, 1972.
- [50] A. Davidson. Damping in Schrödinger’s equation for macroscopic variables. *Physical Review A*, 41(6):3395–3398, 1990.
- [51] Kieron Burke, Roberto Car und Ralph Gebauer. Density functional theory of the electrical conductivity of molecular devices. *Phys. Rev. Lett.*, 94:146803, Apr 2005.
- [52] Joel Yuen-Zhou, David G. Tempel, Cesar A. Rodriguez-Rosario und Alan Aspuru-Guzik. Time-dependent density functional theory for open quantum systems with unitary propagation. *Phys. Rev. Lett.*, 104:043001, Jan 2010.
- [53] Xiao Zheng, ChiYung Yam, Fan Wang und GuanHua Chen. Existence of time-dependent density-functional theory for open electronic systems: Time-dependent holographic electron density theorem. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:14358–14364, 2011.
- [54] David G. Tempel und Alan Aspuru-Guzik. Relaxation and dephasing in open quantum systems time-dependent density functional theory: Properties of exact functionals from an exactly-solvable model system. *Chemical Physics*, 391(1):130 – 142, 2011. ISSN 0301-0104.
- [55] Arno Schindlmayr. Private Kommunikation, 2009-2013.
- [56] W. Hoyer und S. W. Koch. Theory of the nonlinear optical response of metallic and plasma systems. Unveröffentlicht, 2007.
- [57] Peter Kölling. Modellrechnungen zur nichtlinearen optischen Antwort von Metallen auf kurzen Zeitskalen. Master’s thesis, Universität Paderborn, 2012.
- [58] R. Balescu. *Statistical Mechanics Of Charged Particles*. John Wiley & Sons, 1963.
- [59] Nam-Duk Suh, Marl R Feix und Pierre Bertrand. Numerical simulation of the quantum Liouville-Poisson system. *Journal of Computational Physics*, 94(2):403 – 418, 1991.
- [60] E. Wigner. On the quantum correction for thermodynamic equilibrium. *Phys. Rev.*, 40:749–759, 1932.
- [61] M. Abramowitz und I.A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions: With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. Applied mathematics series. Dover Publications, 1964. ISBN 9780486158242.

- [62] Radu Balescu. *Equilibrium and Non-Equilibrium Statistical Mechanics*. Wiley, 1975.
- [63] P.A. Markowich. On the equivalence of the Schrödinger and the quantum Liouville equations. *Math. Meth. Appl. Sci.*, 11:459–469, 1989.
- [64] D. Bohm und B.J. Hiley. *The Undivided Universe: An Ontological Interpretation of Quantum Theory*. Physics, philosophy. Routledge, 1993. ISBN 9780415065887.
- [65] N. Crouseilles, P.-A. Hervieux und G. Manfredi. Quantum hydrodynamic model for the nonlinear electron dynamics in thin metal films. *Phys. Rev. B*, 78:155412, Oct 2008.
- [66] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling und B. P. Flannery. *Numerical Recipes In C: The Art Of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 1992.
- [67] L. Lehtovaara, J. Toivanen und J. Eloranta. Solution of time-independent Schrödinger equation by the imaginary time propagation method. *Journal of Computational Physics*, 221(1):148 – 157, 2007. ISSN 0021-9991.
- [68] C. Yang R. B. Lehoucq, D. C. Sorensen. *ARPACK Users' Guide: Solution of Large-Scale Eigenvalue Problems with Implicitly Restarted Arnoldi Methods*. SIAM, 1998.
- [69] Yousef Saad. *Iterative Methods for Sparse Linear Systems*. SIAM, 2 edition, 2003.
- [70] M. Aichinger und E. Krotscheck. A fast configuration space method for solving local Kohn-Sham equations. *Computational Materials Science*, 34(2):188 – 212, 2005. ISSN 0927-0256.
- [71] C. G. Broyden. A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations. *Math. Comp.*, 19:577–593, 1965.
- [72] Peter Pulay. Convergence acceleration of iterative sequences. The case of SCF iteration. *Chemical Physics Letters*, 73(2):393–398, 1980.
- [73] Stefan Bluegel. Density functional theory in practice. Technical Report A7, Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2007.
- [74] George F. Bertsch M.A.L. Marques, Alberto Castro und Angel Rubio. octopus: a first-principles tool for excited electron-ion dynamics. *Comput. Phys. Commun.*, 151:60–78, 2003.
- [75] R. Nieminen M. Manninen und P. Hautojaervi. Electrons and positrons in metal vacancies. *Phys. Rev. B*, 12(10):4012–4022, 1975.
- [76] M. Wand, A. Schindlmayr, T. Meier und J. Foerstner. Simulation of the ultrafast nonlinear optical response of metal slabs. *Phys. Status Solidi B*, 248:887–891, 2011.
- [77] Alberto Castro, Miguel A. L. Marques und Angel Rubio. Propagators for the time-dependent Kohn-Sham equations. *The Journal of Chemical Physics*, 121(8): 3425–3433, 2004.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [78] Michael A. Celia und William G. Gray. *Numerical Methods for Differential Equations*. Prentice Hall, 1992. Fundamental Concepts for Scientific and Engineering Applications.
- [79] Wolfgang Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 5/1: Quantenmechanik - Grundlagen*. Springer Verlag, 2004.
- [80] Wilhelm Magnus. On the exponential solution of differential equations for a linear operator. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, 7(4):649–673, 1954. ISSN 1097-0312.
- [81] S. Blanes, F. Casas, J.A. Oteo und J. Ros. The magnus expansion and some of its applications. *Physics Reports*, 470(5–6):151 – 238, 2009. ISSN 0370-1573.
- [82] R. Ward. Numerical computation of the matrix exponential with accuracy estimate. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 14(4):600–610, 1977.
- [83] C. Moler und C. Van Loan. Nineteen dubious ways to compute the exponential of a matrix, twenty-five years later. *SIAM Review*, 45(1):3–49, 2003.
- [84] William George Horner. A new method of solving numerical equations of all orders, by continuous approximation. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1:308–335, 1819.
- [85] C. W. Clenshaw. A note on the summation of Chebyshev series. *Math. Comp.*, 9: 118–120, 1955.
- [86] R. Kosloff H. Tal-Ezer. An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation. *J. Chem. Phys.*, 81(9):3967–3971, 1984.
- [87] J. C. Light Tae Jun Park. Unitary quantum time evolution by iterative Lanczos reduction. *J. Chem. Phys.*, 85(10):5870–5876, 1986.
- [88] M.D Feit, J.A Fleck Jr. und A Steiger. Solution of the Schrödinger equation by a spectral method. *Journal of Computational Physics*, 47(3):412 – 433, 1982. ISSN 0021-9991.
- [89] Osamu Sugino und Yoshiyuki Miyamoto. Density-functional approach to electron dynamics: Stable simulation under a self-consistent field. *Phys. Rev. B*, 59(4): 2579–2586, 1999.
- [90] Masuo Suzuki und Takashi Yamauchi. Convergence of unitary and complex decompositions of exponential operators. *Journal of Mathematical Physics*, 34(10): 4892–4897, 1993.
- [91] H. Akima. A new method of interpolation and smooth curve fitting based on local procedures. *J. Assoc. Comput. Math.*, 17:589–602, 1970.
- [92] Gerhard Wanner Ernst Hairer, Christian Lubich. *Geometric Numerical Integration: Structure-Preserving Algorithms for Ordinary Differential Equations*. Springer, 2006.

- [93] E.W. Cheney und D. Kincaid. *Numerical Mathematics and Computing*. International student edition. Brooks/Cole, 2008. ISBN 9780495114758.
- [94] Randall J. Leveque. *Finite Volume Methods for Hyperbolic Problems*. Cambridge University Press, 2002.
- [95] J.H. Ferziger und M. Perić. *Computational Methods for Fluid Dynamics*. Springer London, Limited, 2002. ISBN 9783540420743.
- [96] Alexander Kurganov und Eitan Tadmor. New high-resolution central schemes for nonlinear conservation laws and convection–diffusion equations. *Journal of Computational Physics*, 160:241–282, 2000.
- [97] Luigi Genovese, Thierry Deutsch, Alexey Neelov, Stefan Goedecker und Gregory Beylkin. Efficient solution of poisson’s equation with free boundary conditions. *The Journal of Chemical Physics*, 125(7):074105, 2006.
- [98] Bronstein, Semendjajew, Musiol und Mühlig. *Taschenbuch der Mathematik*. Harri Deutsch, 5th edition, 2001.
- [99] O. L. Brill und B. Goodman. Causality in the Coulomb gauge. *American Journal of Physics*, 35(9):832–837, 1967.
- [100] R. W. Alexander M. A. Ordal, R. J. Bell und M. R. Query. Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V, and W. *Appl. Opt.*, 24:4493–4499, 1985.