

ENTWICKLUNG EINES SEMI-EMPIRISCHEN POTENTIALS FÜR DIE
MOLEKULARDYNAMISCHE SIMULATION VON NANOSTRUKTUREN

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Volker Kuhlmann
geb. am: 5.September 1975

Gutachter:

1. Ulrich Gösele
2. Ralf Wehrspohn
3. Christian Elsässer

Halle(Saale), 6. Oktober 2006

Tag der Verteidigung: 16. April 2007

urn:nbn:de:gbv:3-000011795

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000011795>]

Für Claudia

Danksagung

Diese Arbeit wurde am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle angefertigt. Ich möchte mich bei Herrn Prof. U. Gösele und Herrn Dr. K. Scheerschmidt für diese Möglichkeit bedanken, sowie für ihre Geduld, die sie mir als Betreuer bis zum Schluss entgegengebracht haben. Für seine stete Diskussionsbereitschaft gebührt Herrn Dr. K. Scheerschmidt dabei besonderer Dank. Für zahlreiche Diskussionen über Probleme der Festkörperphysik möchte ich mich außerdem bei Herrn Dr. M. Taillefer bedanken und bei Herrn Dr. D. Conrad für die überaus hilfreichen Manuskripte und Diskussionen zum BOP-Potential. Nicht zuletzt gilt mein Dank auch Herrn Dr. F. Müller und Herrn U. Schmidt, die mich bei der Bewältigung diverser Computerprobleme immer hilfreich unterstützten, sowie den Mitarbeitern der Verwaltung, die meinen Aufenthalt am Institut angenehmen und reibungslos gestalteten.

Bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern, deren Zuversicht mich immer wieder angetrieben hat, sowie insbesondere bei meiner lieben Claudia, die mich auf meinem immer länger werdenden Weg begleitet hat, ohne dabei die Geduld zu verlieren. Mil beijos e muito obrigado, querida!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Modellierung von Festkörpern	4
1.1.1	Dichtefunktionaltheorie	5
1.1.2	<i>Tight-Binding</i> -Modell	8
1.1.3	<i>Bond-Order</i> -Potential	12
1.2	Methode der Molekulardynamik	15
1.2.1	Elastische Konstanten	16
1.2.2	Randbedingungen	19
1.2.3	Thermostat	20
1.2.4	Barostat	21
1.3	Grundlagen des <i>Bond-Order</i> -Potentials	24
1.3.1	Zustandsdichte und Greenfunktion	24
1.3.2	Rekursionsmethode	25
1.3.3	Lanczos-Transformation	26
1.3.4	Momentenentwicklung	27
2	<i>Bond-Order</i>-Potential BOP4⁺	32
2.1	Hybridbasis	32
2.2	Zweite Momente	38
2.3	Vierte Momente	42
2.3.1	2x2-Beiträge	42
2.3.2	1x4-Beiträge	45
2.3.3	<i>On-site</i> -Beiträge	53
2.4	π -Bindungsordnung	54
2.5	Parameter des BOP4 ⁺ -Potentials	58
2.5.1	Repulsive Energie	58
2.5.2	Skalierung der <i>Tight-Binding</i> -Parameter	59
2.5.3	Zentrieren der Skalierungsfunktion	60
2.5.4	Promotionsenergie	61
2.5.5	Energieerhaltung begrenzter Potentiale	67
2.5.6	Potentialparameter für Kohlenstoff	70

3	Anwendungsbeispiele	75
3.1	Rekonstruktion der Silizium(001)-Oberfläche	75
3.2	Mono-Leerstelle in Silizium	79
3.3	Grenzflächen von Silizium- <i>Wafern</i>	82
3.4	Versetzungsdipol	85
3.5	Relaxation eines Quantenpunktes	87
	Zusammenfassung	89
A	Darstellung der Delta-Distribution	92
B	Potentialparameter für weitere Elemente	94
B.1	Silizium	94
B.2	Germanium	96
B.3	Wasserstoff	96
C	Alternative Darstellung der Winkelfunktion	99
D	Parameteroptimierung	101
D.1	Konjugierte Gradienten	102
D.2	<i>Simulated Annealing</i>	102
	Literaturverzeichnis	105

Kapitel 1

Einleitung

In dieser Arbeit wird ein semi-empirisches Potential vorgestellt, das interatomare Wechselwirkungen kovalent gebundener Systeme, wie z.B. Si, Ge oder C beschreibt. Nach der Einführung der theoretischen Methoden werden im Hauptteil das Potential und seine Erweiterungen abgeleitet. Im Anschluss daran wird das Potential benutzt, um strukturelle Stabilität und Relaxationsvorgänge von Nanostrukturen mittels Molekulardynamik Simulation (MD) zu untersuchen. Das Potential zeichnet sich durch seine Transferabilität aus und kann deshalb Systeme beschreiben, die durch atomare Umordnungen gekennzeichnet sind, wie sie z.B. beim *Wafer-Bonden* beobachtet werden. Außerdem beschreibt das Potential neben einkomponentigen Systemen auch Heterostrukturen und kann deshalb zur Simulation von Quantenpunkten auf und in Fremdsubstraten verwendet werden.

Wissenschaftliche Erkenntnis ist durch das Zusammenspiel von Theorie und Experiment gekennzeichnet. Dabei stellt die Theorie Zusammenhänge und Mechanismen in Form von mathematischen Gleichungen zur Verfügung, mit Hilfe derer die experimentellen Ergebnisse erklärt werden können. Für die einfachsten Systeme können die sie beschreibenden Gleichungen exakt analytisch gelöst werden und die theoretischen Aussagen können mit denen des Experiments verglichen werden. In der Regel jedoch sind die experimentell untersuchten Systeme zu komplex, als dass sie theoretisch exakt behandelt werden könnten. Mit der Computersimulation hat man die Möglichkeit, die Vielzahl der Gleichungen eines komplexen Systems, welches das experimentell untersuchte System beliebig gut beschreibt, numerisch zu lösen.

Bei der klassischen MD werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen auf atomarer Ebene numerisch gelöst, um so die Dynamik von mikroskopischen Strukturen zu simulieren. Die MD hilft dabei, Ergebnisse realer Experimente zu interpretieren oder die Gültigkeit theoretischer Modelle zu testen und hat sich in der Physik, Chemie, Pharmazie, Biologie und anderen Wissenschaften als wichtiges Werkzeug etabliert. Die Tatsache, dass atomare Strukturen heute dem Experiment direkt zugänglich sind und untersucht werden können, stellt einen besonderen Reiz der MD dar, denn Verständnis von atomaren Vorgängen und schließlich deren Kontrolle ist nicht zuletzt von enormem wirtschaftlichen Interesse, was die geradezu revolutionären Auswirkungen der Mikroelektronik auf die Gesellschaft in den vergangenen Jahrzehnten verdeutlicht.

Trotz noch immer exponentiell anwachsender Leistungsfähigkeit der zur Verfügung stehenden Rechentechnik sind quantenmechanische Berechnungen auf Systeme von einigen Hundert bis Tausend Atomen beschränkt. Um dennoch Systeme mit mehreren Millionen Atomen simulieren zu können, werden bei der klassischen MD die den atomaren Kräften zugrundeliegenden quantenmechanischen Gesetze vernachlässigt und ersatzweise empirische Potentiale angenommen. Damit können die Wechselwirkungen zwischen den Atomen in einem Bruchteil der Zeit berechnet werden. Dazu werden im Unterabschnitt 1.2 die Methode der Molekulardynamik sowie Simulationsstrategien erläutert. Die vollständige Abstraktion der elektronischen Freiheitsgrade bei solchen empirischen Potentialen bedeutet aber zugleich einen Verlust an Vorhersagekraft. Entscheidend für die Güte der von der MD getroffenen Aussagen ist deshalb die Wahl des interatomaren Potentials. Der Vergleich von empirischen Potentialen mit parameterfreien Ab-initio-Techniken im Unterabschnitt 1.1 dient dem Verständnis der nachfolgenden Bemühungen um bessere Potentiale.

Für die Simulation kovalent gebundener Materialien verwenden wir deshalb das semi-empirische *Bond-Order-Potential* (BOP4). Es wurde 1989 von David Pettifor [1] eingeführt und stellt eine Möglichkeit dar, die interatomaren Kräfte im Rahmen der *Tight-Binding*-Näherung (TB) auf die quantenmechanischen Gleichungen, die das Verhalten der Elektronen bestimmen, zurückzuführen, ohne diese jedoch explizit zu lösen. Die quantenmechanische Motivation, d.h. die Aufschlüsselung der Bindungsenergie in ihre elektronischen Anteile, stellt den Vorteil gegenüber anderen Potentialen rein empirischer Form dar. Die elektronische Bindungsordnung wird dabei näherungsweise aus dem Kettenbruch der Greenschen Funktion abgeleitet, der im Unterschied zu BOP2 nicht nach der zweiten sondern erst nach der vierten Ordnung abgebrochen wird. Werden anders als im BOP4 auch π -Bindungen zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt [2], so entsteht durch die Torsionsterme eine zusätzliche Steifigkeit. Die relative Stärke dieser neuen Terme im Vergleich zu den reinen σ -Termen hängt direkt vom Verhältnis der π - und σ -Bindungsintegrale zueinander ab und ist in der Diamantstruktur mit 48% für Silizium größer als für Kohlenstoff mit 5%. Mit den ebenfalls erweiterten *On-site*-Termen und der modifizierten Promotionsenergie beschreibt das BOP4⁺ Bindungsenergien besser als das BOP4. Im 2. Kapitel werden die analytische Form des semi-empirischen *Bond-Order*-Potentials sowie dessen Erweiterungen abgeleitet. Die wesentlichen Schritte hierbei sind

- Transformation und Reduktion der atomaren Basisätze des *Tight-Binding*-Modells im Abschnitt 2.1 in eine analytisch einfach diagonalisierbare Form, wobei die im Abschnitt 1.3 bereitgestellten Methoden der Rekursion und der Lanczos-Transformation Anwendung finden.
- Berechnung der zweiten und vierten Momente mit der in Abschnitt 2.2 und 2.3 beschriebenen Momentenmethode.
- Berechnung der π -Beiträge zum vierten Moment und Abschätzung der Größenordnungen aller Terme im Abschnitt 2.3.2.

Anders als Ab-initio-Methoden sind empirische Potentiale durch eine Vielzahl von Parametern bestimmt, die durch die angewandten Näherungsschritte auftreten. Die

Parameter müssen darüber hinaus für jedes einzelne Element individuell angefitet werden. Um aus der Menge der möglichen Parametersätze einen Satz herauszufinden, der ein Potential mit gewünschten Eigenschaften erzeugt, wurde mit dem Metropolis-Algorithmus eine automatische Fit-Prozedur implementiert, die im Anhang erläutert wird. Dort finden sich auch die Parametersätze für weitere Elemente. Die Anwendung der Fitprozedur auf das entwickelte BOP4⁺-Potential ist im Abschnitt 2.5.6 für Kohlenstoff-Wechselwirkungen dargestellt.

Im 3. und letzten Kapitel sollen einige Modellsysteme simuliert werden. Zunächst wird das *Bond-Order*-Potential an perfekten Strukturen, sowie Oberflächen und einfachen Defekten getestet. Diese Strukturen jedoch sind die Basis, auf der die Potentialparameter angefitet wurden und verdeutlichen lediglich die Qualität des Fits. Die eingangs erwähnten Vorteile des *Bond-Order*-Potentials gegenüber anderen empirischen Potentialen sollen schließlich bei der Relaxation von Quantenpunkten oder der Erzeugung wohldefinierter Grenzflächen beim *Wafer-Bonden* demonstriert werden.

1.1 Modellierung von Festkörpern

Ein Festkörper besteht aus einer Vielzahl von miteinander wechselwirkenden Elektronen und Atomkernen, die den Gesetzen der Quantenmechanik unterliegen. Um die Gesamtenergie einer gegebenen atomaren Struktur zu berechnen, muss prinzipiell die Schrödingergleichung gelöst werden, was für Systeme von mehr als zwei Teilchen nicht rigoros, d.h. analytisch exakt möglich ist.

Zunächst ist man versucht, die Atome als Massenpunkte ohne elektronische Struktur zu betrachten und ihre Wechselwirkung klassisch (ohne Kenntnisse der Quantenmechanik) zu beschreiben. Für Edelgase wurde diese Annahme mit dem Lennard-Jones-Potential durchaus von Erfolg gekrönt. Die Besonderheit besteht darin, dass die Gesamtenergie eine Summe von strikt paarweisen Energien ist, was der Erfahrung von der klassischen Wechselwirkung makroskopischer Körper entspricht. Solche Zweikörper-Potentiale sind jedoch bestenfalls gute Näherungen, denn zur Beschreibung der elastischen Eigenschaften vieler Festkörper sind sie nicht in der Lage.

So genannte Mehrkörper-Potentiale versuchen daraufhin, Bindungswinkel zwischen mehreren Atomen in die Bindungsenergie zu integrieren, um so die in den Festkörpern vorgefundenen Bindungswinkel empirisch zu beschreiben. Der Einfluss der verschiedenen Winkel und Abstände wird dabei durch eine Vielzahl von Parametern kontrolliert. Zur Simulation von Silizium gibt es eine Reihe solcher Potentiale [3], von denen hier nur das von Tersoff [4, 5] erwähnt sein soll, da es in einer besonderen Beziehung zum *Bond-Order*-Potential steht. Das Tersoff-Potential beschreibt die kohäsive Energie eines Systems als Summe von repulsiver und attraktiver Energie, die exponentiell mit dem Abstand zwischen den beiden wechselwirkenden Atomen abfallen,

$$U_{coh}^{ij} = f_c(r_{ij})[Ae^{-\lambda r_{ij}} - B\Theta_{ij}e^{-\mu r_{ij}}]. \quad (1.1)$$

Die Bindungsordnung Θ_{ij} jedoch hängt hier nicht nur vom Abstand der Atome i und j ab, sondern zusätzlich auch von den Abständen und Winkeln zwischen den unmittelbar benachbarten Atomen. Die rein empirische Winkelfunktion trägt in ihrer Form den Bindungsverhältnissen von Silizium in der Diamantstruktur Rechnung, um die beobachteten Tetraederwinkel möglichst genau wiederzugeben. Es zeigt sich im Nachhinein, dass diese Form interessanterweise der des *Bond-Order*-Potentials mit zwei Momenten sehr ähnlich ist. Ob und wie solche (semi-)empirischen Potentiale transferabel sind –also sich auch auf Strukturen übertragen lassen, auf die sie nicht zugeschnitten wurden– ist ungewiss, denn sie ignorieren die elektronische Struktur, die für die Energie verantwortlich ist und die Kräfte zwischen den Atomen vermittelt. Um elektronische Aspekte in ein empirisches Potential zu integrieren, wird das semi-empirische BOP4⁺-Potential aus den ersten vier Momenten der elektronischen Zustandsdichte konstruiert und stellt insofern eine Verbesserung gegenüber dem Tersoff-Potential dar.

Ab-initio-Methoden versuchen, die Energie im Rahmen der Quantenmechanik direkt aus der Anordnung der Atome zu bestimmen. Die Atome werden lediglich durch die Kernladungszahl und die Zahl der Elektronen spezifiziert und die daraus resultierenden physikalischen Eigenschaften des simulierten Systems haben vorhersagenden Charakter, während sie bei empirischen Potentialen von der gewählten Parametrisierung abhängen und angefitet werden müssen. Zur Beschreibung von Molekülen und

Festkörpern haben sich die Hartree-Fock-Methode (HF) und die Dichtefunktionaltheorie (DFT) etabliert. Der damit verbundene Rechenaufwand übersteigt den von empirischen Potentialen um mehrere Größenordnungen. Empirische Potentiale versagen oft bei der Beschreibung von Kristalldefekten. Da diese jedoch nur einen Bruchteil der Atome des Werkstoffs betreffen, besteht großes Interesse an Multiskalen-Modellen, die Ab-initio-Rechnungen, empirische Potentiale und Kontinuumsmodelle miteinander verbinden [6], um Werkstoffe über mehrere Größen- und Längenskalen hinweg zu simulieren. Gleichzeitig ist man natürlich bestrebt, die Transferabilität von empirischen Potentialen zu verbessern. Einen Schritt in diese Richtung ist das *Tight-Binding*-Modell [7, 8, 9], in dem die elektronischen Vorgänge parametrisiert werden.

1.1.1 Dichtefunktionaltheorie

Um das Vielteilchen-Problem zu vereinfachen, haben Born und Oppenheimer 1927 vorgeschlagen [10, 11], die Bewegung von Elektronen und Atomkernen aufgrund des großen Massenunterschieds (und der damit verbundenen viel kürzeren Relaxationszeit der Elektronen) zu entkoppeln. In dieser so genannten adiabatischen Näherung wird die Bewegung der Kerne von der Bewegung der Elektronen nicht beeinflusst, sodass diese den Kernen instantan “im Grundzustand” folgen. Die nun rein elektronische Vielteilchen-Wellenfunktion Ψ erfüllt die nicht-relativistische Schrödingergleichung,

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi^{(n)} = \epsilon^{(n)}\Psi^{(n)}, \quad (1.2)$$

in die die Kernpositionen lediglich als Parameter einfließen. Der Hamilton-Operator besteht dabei aus der kinetischen Energie der Elektronen, deren Wechselwirkung untereinander und ihrer Energie im durch die Kerne erzeugten externen Potential,

$$\hat{\mathcal{H}} \equiv \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{j>i}^N \frac{1}{\vec{r}_{ij}} + V_{ext}(\vec{r}_i) \right].$$

Die Grundzustandsenergie wird eindeutig durch das äußere Potential bestimmt und kann durch Variation der Vielteilchen-Wellenfunktion gefunden werden [12, 13, 14], genauer durch Variation der Parameter, mit denen die Wellenfunktion in einer bestimmten Basis dargestellt werden muss. Prinzipiell sind alle $3N$ elektronischen Koordinaten unabhängig voneinander zu parametrisieren. Selbst wenn dafür bereits drei Parameter pro Koordinate genügen, wächst die Zahl der zu optimierenden Parameter $M = 3^{3N}$ exponentiell [15], sodass nur kleine Moleküle betrachtet werden können. In der Dichtefunktionaltheorie hingegen wird zur Minimierung der Energie die Elektronendichte als Funktional von nur drei Ortskoordinaten variiert, wodurch wesentlich größere Systeme behandelt werden können.

Mit dem Grundzustand bestimmt das äußere Potential auch die elektronische Dichte $\rho(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|^2$ eindeutig. Das Hohenberg-Kohn-Theorem [16] besagt nun, dass das äußere Potential umgekehrt auch ein (bis auf eine Konstante) eindeutiges Funktional dieser Dichte ist. Bei gegebener Dichte ist dann der Hamilton-Operator vollständig bekannt und somit auch die Vielelektronen-Eigenzustände. Letztlich kann auch die Grundzustandsenergie als Funktional der Dichte geschrieben werden und setzt sich

aus der Energie der Elektronen im äußeren Potential zusammen sowie der kinetischen Energie der wechselwirkenden Elektronen und der Elektronenwechselwirkung selbst,

$$E[\rho] = \int V_{ext}\rho(\vec{r})d\vec{r} + T[\rho] + E_{ee}[\rho]. \quad (1.3)$$

Das Theorem besagt weiterhin, dass das Dichtefunktional $E[\rho]$ dem Variationsprinzip genügt und für die exakte Grundzustandsdichte minimal ist. Damit ist es möglich, die Grundzustandsenergie durch Variation der Elektronendichte zu finden. Kohn und Sham haben vorgeschlagen, die Einflüsse von Teilchenaustausch und Korrelationseffekten als Korrektur $E_{xc}[\rho]$ von der kinetischen- und der Wechselwirkungsenergie zu separieren,

$$T[\rho] + E_{ee}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho].$$

$T_s[\rho]$ ist das Funktional der kinetischen Energie eines “fiktiven” Systems nicht-wechselwirkender Elektronen, welches dieselbe Dichte $\rho(\vec{r})$ erzeugt wie die wechselwirkenden Elektronen und

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'$$

die klassische Coulomb-Energie (a. Hartree-Energie). Unter Anwendung des Variationsprinzips für die Elektronendichte auf das Hohenberg-Kohn-Funktional (1.3) erhält man die Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right]\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (1.4)$$

für Einteilchen-Zustände $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2$ in einem effektiven Kohn-Sham-Potential,

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}),$$

mit $V_{xc}(\vec{r}) = \delta E_{xc}[\rho]/\delta\rho(\vec{r})$ als Austausch-Korrelations-Potential. Diese sind nun selbstkonsistent zu lösen, da das effektive Potential von der Elektronendichte abhängt, diese aber ihrerseits über die Eigenzustände vom effektiven Potential. Durch Separation der Austausch-Wechselwirkung wurde das Vielteilchen-Problem auf die Lösung von Einteilchen-Gleichungen reduziert: aus dem System wechselwirkender Elektronen in einem externen Potential V_{ext} wird ein System nicht-wechselwirkender Elektronen im effektiven Potential V_{eff} (*Mean-Field*-Näherung). Bis zu diesem Punkt beschreibt die DFT das System exakt, die Schwierigkeit besteht nun in der Definition der Austausch-Korrelationsfunktion. In der Praxis existieren dafür mehrere Näherungen. In der einfachsten, der lokalen Dichte-Näherung (LDA) nimmt man an, dass die Austausch-Korrelationsenergie für jeden Punkt $\vec{r}$ des Systems der Dichte $\rho(\vec{r})$ genauso groß ist wie die eines homogenen Elektronengases derselben Elektronendichte $\rho(\vec{r})$, die durch Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen in guter Näherung bekannt ist[17].

Um die Einteilchen-Schrödingergleichung (1.4) numerisch zu lösen, wird diese gewöhnlich in eine Eigenwertgleichung umgewandelt. Dazu wird der (unbekannte) Eigenzustand $|n\rangle$ nach Zuständen μ einer kompletten Basis entwickelt,

$$|n\rangle = \sum_{\mu} C_{\mu}^n |\mu\rangle. \quad (1.5)$$

Die Projektion auf einen beliebigen Zustand ν dieser Basis liefert die Schrödingergleichung in Komponentenform mit $\hat{S}$ und $\hat{H}$ als Überlapp- und Hamilton-Matrizen,

$$\sum_{\mu} H_{\nu\mu} C_{\mu}^n = \epsilon^{(n)} \sum_{\mu} S_{\nu\mu} C_{\mu}^n.$$

Die Projektionen auf alle Basiszustände liefern ein homogenes Gleichungssystem zur Bestimmung der im Koeffizientenvektor C^n zusammengefassten Entwicklungskoeffizienten $\{C_{\mu}^n\}$ in Matrixform,

$$[\hat{H} - \epsilon^{(n)} \hat{S}] C^n = 0. \quad (1.6)$$

Die Lösung dieser Gleichung nach den Eigenvektoren und -werten läuft auf die Diagonalisierung der Matrix hinaus - ein Vorgang, dessen Aufwand mit der dritten Potenz der Zahl der Basiszustände wächst. Deshalb ist man bemüht, die Basis nur so groß wie nötig zu wählen (minimale Basis). Bis auf die Normierung und Vollständigkeit sind an die verwendete Basis keine Forderungen gestellt.

In der Praxis können dazu orthogonale, ebene Wellen als Eigenfunktionen des Impulsoperators genommen werden. Dadurch vereinfacht sich die Überlappmatrix zur Einheitsmatrix. Die Entwicklung beliebiger Funktionen nach ebenen Wellen ist als Fouriertransformation bekannt und es gibt dafür schnelle Algorithmen (FFT). Um die Basis zu beschränken, kann man die Konvergenz der Eigenenergien untersuchen und gegebenenfalls auf Wellen oberhalb einer Abschneide-Energie E_c verzichten. Da die Wellenfunktionen der Elektronen in Kernnähe besonders stark oszillieren, benötigt man zu deren Beschreibung sehr viele ebene Wellen. Die chemische Bindung wird jedoch kaum von diesen Rumpf-Elektronen beeinflusst, sodass das dadurch generierte Potential "eingefroren" und zusammen mit dem Potential des Kerns in guter Näherung als externes Potential aufgefasst werden kann (*Frozen Core*). Dieses wird dann durch ein möglichst weiches Pseudopotential ersetzt, welches eine möglichst weiche Pseudo-Wellenfunktion ergibt, die mit wenig ebenen Wellen beschrieben werden kann.

Neben der Impulsdarstellung in ebenen Wellen kann auch eine Basis gewählt werden, die aus den Eigenzuständen der isolierten Atome besteht. Im Bestreben die Basis zu minimieren, kann man sich hier oft auf die Valenz-Zustände beschränken (und eventuell einige angeregte Zustände), während die Kernelektronen wieder mit dem Potential des Kerns zusammengefasst werden. Die Ortsdarstellung birgt zwei Vorteile in sich. Zum einen beziffern die Entwicklungskoeffizienten den Anteil der einzelnen atomaren Orbitale an der Eigenfunktion. Die sich daraus ergebenden Elemente der Dichtematrix können als Bindungsordnung interpretiert werden und geben Aufschluss über den Charakter der Bindung. Zum anderen fallen mit den atomaren Eigenfunktionen auch die Elemente der Überlapp- und Hamilton-Matrix schnell mit zunehmendem Abstand ab. Zur Diagonalisierung solcher spärlich besetzten Matrizen existieren besonders effiziente Algorithmen, die lediglich mit der Anzahl N der Basiszustände skalieren – so genannte $\mathcal{O}(N)$ -Methoden. Die Zerlegung der Eigenzustände in lokale Basiszustände bedeutet letztlich auch, dass relevante physikalische Größen, wie etwa die Elektronendichte, auch nur von der lokalen Umgebung abhängen – eine Voraussetzung für die LDA [18, 19].

Um die zu einer atomaren Konfiguration gehörende elektronische Grundzustandsdichte zu finden, muss das Dichtefunktional (1.3) iterativ minimiert werden, wobei

für jede Iteration die generalisierte Matrix-Eigenwertgleichung zu lösen ist. Die Elemente der Überlapp- und der Hamilton-Matrix sind als Integrale definiert. Um deren explizite Auswertung zu vermeiden, geht man im empirischen *Tight-Binding*-Modell einen Näherungsschritt weiter und ersetzt die Integrale durch analytische Funktionen, die an die Eigenwerte der (iterierten) Grundzustandsdichte angefitet werden. Eine transferable Funktion und Parametrisierung zu finden stellt das Hauptproblem des *Tight-Binding*-Modells dar¹. Als Grundlage des *Bond-Order*-Potentials ist der *Tight-Binding*-Formalismus von zentraler Bedeutung und soll im Folgenden näher erläutert werden².

1.1.2 *Tight-Binding*-Modell

Betrachtet man ein aus vielen voneinander isolierten Atomen bestehendes System, so findet man für jedes dieser Atome eine Anzahl von Eigenzuständen für die Elektronen, die denen des atomaren Wasserstoff ähneln. In der Projektion auf den Ortsraum werden diese auch als Orbitale bezeichnet. Werden nun die Atome zu einem Festkörper zusammengeführt, so ergeben sich neue molekulare³ Eigenzustände für die Elektronen.

Der Festkörper als Vielteilchen-System wird wie in Gl. (1.2) durch den Hamilton-Operator

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle \epsilon^{(n)} \langle n|$$

beschrieben und kann sich in einem der Eigenzustände $\{|n\rangle\}$ der Energie $\epsilon^{(n)}$ befinden

$$\hat{\mathcal{H}} |n\rangle = \epsilon^{(n)} |n\rangle. \quad (1.7)$$

Durch Multiplikation der Gl. (1.7) von links mit $\langle \vec{r} |$ projiziert man die abstrakten Eigenzustände und den Hamilton-Operator auf den Ortsraum und erhält die Schrödingersche Wellengleichung in konkreter Ortsdarstellung (vgl. Gl. (1.2)).

$$\mathcal{H} \Psi^{(n)}(\vec{r}) = \epsilon^{(n)} \Psi^{(n)}(\vec{r}). \quad (1.8)$$

Für jede Konfiguration der Atomkerne findet man eine Reihe von Eigenzuständen $\epsilon^{(n)}$, von denen jeweils nur der Grundzustand betrachtet werden soll. Wie in Gl. (1.4) schlägt man bei der *Mean-Field*-Näherung die elektronischen Austausch- und Korrelationseffekte der Wechselwirkung zwischen Elektron und Kernen hinzu. Dadurch verbleibt neben dem effektiven Einteilchen-Potential nur noch die kinetischen Energie nicht-wechselwirkender Teilchen im Hamilton-Operator,

$$\hat{H}_i \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i),$$

¹s.a. Ab-initio-*Tight-Binding* in [9]

²mehr dazu findet man beispielsweise in [7, 20, 21]

³“Festkörper” und “Molekül” beschreiben in diesem Zusammenhang dasselbe materielle Gebilde, traditionell jedoch werden ausgehend vom einfachsten diatomaren Molekül elektronische Zustände im Festkörper als Molekülorbitale bezeichnet.

der als Summe von Einteilchen-Hamilton-Operatoren darstellbar ist,

$$\left(\sum_i \hat{H}_i\right)\Psi(\vec{r}) = \epsilon\Psi(\vec{r}).$$

Die Schrödingergleichung ist damit separabel und vereinfacht sich zur Bestimmungsgleichung für Einteilchen-Zustände ψ mit den Einteilchen-Energien $\epsilon^{(n)}$

$$\hat{H}_i\psi^{(n)}(\vec{r}) = \epsilon^{(n)}\psi^{(n)}(\vec{r}). \quad (1.9)$$

Die numerischen Lösung führt wie in Gl. (1.6) wieder über die generalisierte Matrix-Eigenwertgleichung. Als vollständige Basis für die molekularen Eigenzustände wählt man die atomaren Eigenzustände $\{|i\alpha\rangle\}$ der einzelnen, voneinander isolierten Atome i mit den bekannten orbitalen Quantenzahlen $\alpha \in \{s, p, d, \dots\}$,

$$|n\rangle = \sum_{i\alpha} |i\alpha\rangle \overbrace{\langle i\alpha|n\rangle}^{C_{i\alpha}^{(n)}}. \quad (1.10)$$

Die atomaren Basisfunktionen sind jedoch nicht unbedingt orthogonal. Mit einer Löwdin-Transformation [22],

$$\phi_{i\alpha} = \sum_{i'\alpha'} S_{i\alpha i'\alpha'}^{-1/2} \Phi_{i'\alpha'},$$

kann man jedoch eine orthogonale Basis erzeugen, in der sich die Überlapp-Matrix zur Einheitsmatrix vereinfacht⁴. Die orthogonalen Basisfunktionen $\phi_{i,\alpha}$ sind von größerer Ausdehnung als die nicht-orthogonalen atomaren Basisfunktionen $\Phi_{i,\alpha}$, haben aber ansonsten die gleichen Symmetrie-Eigenschaften und deshalb auch dieselbe Indizierung. Da die Überlapp-Matrix von der atomaren Konfiguration abhängt, muss auch die orthogonale Basis streng genommen für jede Konfiguration erneut berechnet werden. Die Diagonalisierung der parametrisierten Hamilton-Matrix liefert deshalb auch nur exakte Werte für die gefittete Referenzstruktur. Ohne spezielle Funktionen für die räumlichen Ausdehnungen der Basisfunktionen anzunehmen, werden die auch als Übergangsintegrale zwischen diesen Funktionen bezeichneten Elemente der Hamilton-Matrix im *Tight-Binding*-Modell einfach durch eine Funktion des Abstands beschrieben,

$$\langle i\alpha | \hat{H} | j\beta \rangle = \int \Phi_{i\alpha}(\hat{T}_s + \hat{V}_{eff})\Phi_{j\beta}d\vec{r} = V_{i\alpha,j\beta}.$$

Eigentlich hängt diese Funktion auch von den Positionen der umgebenden Atome ab, die zum effektiven Potential V_{eff} beitragen. Da das effektive Potential ohnehin nicht eindeutig definiert ist, werden die Dreizentren-Integrale vernachlässigt. Durch geeignete Wahl der Zweizentren-Integrale kann dieser Fehler⁵ kompensiert werden. So wie die

⁴Implikationen dieser Abstraktion sowie das Vorgehen bei nicht-orthogonaler Basis sind umfassend im Buch von Mike Finnis [21] dargestellt.

⁵Für *d*-Band Metalle macht dieser Anteil etwa 10% der gesamten Wechselwirkung aus [23, 21].

orthogonalen Basisfunktionen hängen auch die orthogonalen *Tight-Binding*-Überlapp-Integrale von der Umgebung ab. Diese zusätzliche Abhängigkeit kann mit einer Abschirmfunktion [24, 25, 26, 27] beschrieben werden, ist von uns aber nicht implementiert. Wang et al. [28] demonstrieren, wie die elastischen Konstanten sowie Energiekurven von verschiedenen kristallinen Strukturen mit einer solchen Abschirmung wesentlich besser an experimentelle Daten, bzw. an LDA-Rechnungen gefittet werden können.

Weiterhin werden Zustände, auf die aufgrund der im System zur Verfügung stehenden Energie nicht (oder nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit) zugegriffen werden kann, auch nicht berücksichtigt (minimale Basis). Bei Atomen im Grundzustand sind deshalb nur die Valenzelektronen von Interesse, da der Beitrag von Elektronen aus tieferen Schalen zur Energie konstant ist und somit keine inter-atomaren Kräfte erzeugen wird.

Die drei Basissätze sowie die für Basiswechsel benötigten Projektionen sind also:

$$|i\alpha\rangle - \text{atomare Basis, d.h. Orbital } \alpha \text{ am Atom } i \quad (1.11a)$$

$$|n\rangle - \text{molekulare Eigenbasis} \quad (1.11b)$$

$$|\vec{r}\rangle - \text{Basis des Ortsraums} \quad (1.11c)$$

$$\langle \vec{r} | i\alpha \rangle = \Phi_{i\alpha}(\vec{r}) - \text{atomarer Zustand in Ortsdarstellung} \quad (1.11d)$$

$$\langle \vec{r} | n \rangle = \psi^{(n)}(\vec{r}) - \text{Eigenzustand in Ortsdarstellung} \quad (1.11e)$$

$$\langle i\alpha | n \rangle = C_{i\alpha}^{(n)} - \text{Eigenzustand projiziert auf atomare Basis} \quad (1.11f)$$

Nimmt man wie Slater und Koster [29] an, dass die atomaren Basiszustände linear überlagern (LCAO), so können alle Übergangsintegrale zwischen s - und p -Zuständen zweier Atome mittels vier fundamentaler Übergangsintegrale, symbolisch abgekürzt als $V_{ss\sigma}, V_{sp\sigma}, V_{pp\pi}, V_{pp\sigma}$, ausgedrückt werden (s. Tabelle 1.1). Erweiterungen auf d -, f -, g - und h -Übergangsintegrale findet man in [29]. Dabei kennzeichnen die Skalarprodukte $\vec{r}_{ij} \cdot \vec{e}_x = \cos(\phi) \|\vec{r}_{ij}\| \cdot \|\vec{e}_x\|$ zwischen der Verbindungsachse der Atome $\vec{r}_{ij}$ und den Quantisierungsachsen $\vec{e}_x$ die Orientierung der Zustände zueinander und definieren die Richtungskosinusse $l = x/r$, $m = y/r$, $n = z/r$ über z.B.

$$l = \cos(\phi_x) = \vec{e}_x \frac{\vec{r}_{ij}}{|\vec{r}_{ij}|} = x/r. \quad (1.12)$$

Ganz anschaulich (s. z.B. [30, S.116, S.184 und Abb. 6.5c]) kann z.B. der $|p\rangle$ -Zustand in einen bzgl. der Verbindungsachse $\vec{r}_{ij}$ senkrechten (p_π -) und einen parallelen (p_σ -) Anteil zerlegt werden. Die Symmetrie der Basisfunktionen (s. Abbildung 1.1) bedingt, dass Übergangsintegrale zwischen Zuständen mit unterschiedlichen Magnetquantenzahlen identisch verschwinden. Für den Übergang von einem $|p\rangle$ -Zustand in einen $|s\rangle$ -Zustand verbleibt deshalb nur die parallele Komponente,

$$\langle s | \mathcal{H} | p_x \rangle = l \langle p_\sigma | \mathcal{H} | s \rangle = l V_{sp\sigma}. \quad (1.13)$$

$V_{s,s}$	$V_{ss\sigma}$
V_{s,p_x}	$lV_{sp\sigma}$
V_{s,p_y}	$mV_{sp\sigma}$
V_{s,p_z}	$nV_{sp\sigma}$
V_{p_x,p_x}	$l^2V_{pp\sigma} + (1 - l^2)V_{pp\pi}$
V_{p_y,p_y}	$m^2V_{pp\sigma} + (1 - m^2)V_{pp\pi}$
V_{p_z,p_z}	$n^2V_{pp\sigma} + (1 - n^2)V_{pp\pi}$
V_{p_x,p_y}	$lmV_{pp\sigma} - lmV_{pp\pi}$
V_{p_x,p_z}	$lnV_{pp\sigma} - lnV_{pp\pi}$
V_{p_y,p_z}	$mnV_{pp\sigma} - mnV_{pp\pi}$

Tabelle 1.1: Zerlegung der Übergangsintegrale zwischen s - und p -Basiszuständen benachbarter Atome in fundamentale 2-Zentren Integrale in der *Tight-Binding*-Näherung

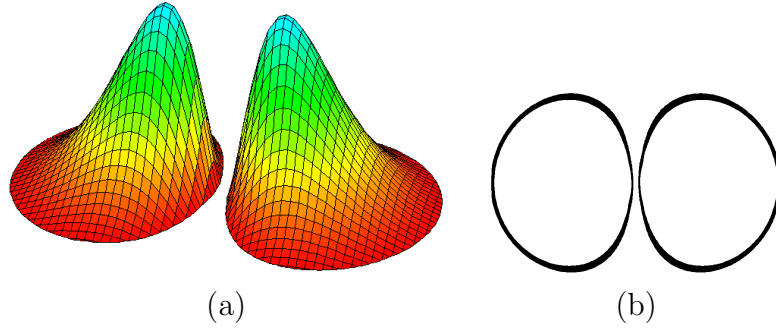


Abbildung 1.1: Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\Psi^2|$ zum atomaren Basiszustand $|p\rangle$ als Höhenprofil einer Schnittebene (a) und schematische Darstellung (b)

Alle anderen Übergangsintegrale können nach diesem Schema in Komponenten mit gleichen Magnetquantenzahlen zerlegt werden.

Um den Einfluss der bei der Bildung eines Moleküls aus einzelnen, freien Atomen entstehenden elektronischen Bindungen auf die Energie des Systems zu ermitteln, muss die Energie ε der Elektronen in den atomaren Zuständen $\{|i\alpha\rangle\}$ von der Energie ϵ der Elektronen in den Molekülzuständen $\{|n\rangle\}$ abgezogen werden. Die atomaren Zustände sind mit jeweils $N_{i\alpha}$ Elektronen besetzt, während die Molekülzustände mit zwei Elektronen voll besetzt sind. Zur Bindungsenergie⁶ des Moleküls zählt schließlich eine paarweise repulsive Energie, welche neben der Coulombschen Abstoßung der Atom-Rümpfe auch die Pauli-Abstoßung der Elektronen enthält. Außerdem trägt der repulsive Term die in dieser *Tight Binding*-Näherung vernachlässigten Drei-Zentren-Integrale, welche positiv oder negativ sein können. Mit der Dichtefunktionaltheorie kann diese Unterteilung in Bandenergie und repulsive Energie streng gerechtfertigt werden (s. [7, 21]).

⁶als Minimum der Bindungsenergie des Moleküls im Gleichgewichtszustand bezeichnet die Kohäsionsenergie die zum Entfernen eines Atoms aus dem Molekül benötigte Energie und kann mit der Sublimationswärme identifiziert werden.

$$U_{coh} = U_{rep} + U_{band} - U_{atom} = 1/2 \sum_{i,j}' \phi(r_{ij}) + 2 \sum_{n(occ)} \epsilon^{(n)} - \sum_{i\alpha} N_{i\alpha} \epsilon_{i\alpha}. \quad (1.14)$$

Zur Berechnung der Bandenergie muss die Hamilton-Matrix diagonalisiert werden, bei deren Aufstellung im *Tight-Binding*-Modell eine Reihe von Näherungen gemacht wurden. Um die Effizienz weiter zu steigern, werden die Integrale häufig bereits bei Abständen zwischen ersten und zweiten Nachbarn mit *Spline*-Funktionen sanft abgeschnitten [31]. Die Hamilton-Matrix lässt sich damit zwar schneller aufstellen, die exakte Diagonalisierung skaliert jedoch immer noch mit der dritten Potenz der Zahl der Basiszustände. Um die Bandenergie zu berechnen, können wir uns mit näherungsweisen Methoden [32] begnügen, die nur linear skalieren. Eine dieser Methoden ist das *Bond-Order-Potential*, das, dem Prinzip der Lokalität folgend [18], die lokale elektronische Zustandsdichte näherungsweise aus der atomaren Umgebung bestimmt.

1.1.3 *Bond-Order-Potential*

Die Schrödingersche Zustands- oder Wellenfunktion $\psi^{(n)}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | n \rangle$ kennzeichnet die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Teilchen am Ort $\vec{r}$ aufgefunden wird, wenn es sich im Zustand n befindet. Summiert man nun die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $|\psi^{(n)}(\vec{r})|^2$ für den Ort $\vec{r}$ über alle besetzten Zustände n , so erhält man die gesamte Elektronendichte an diesem Ort,

$$\rho(\vec{r})|_{T=0} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \langle \vec{r} | n \rangle f_n \langle n | \vec{r} \rangle = 2 \sum_{n=0}^{\infty} f_n |\psi^{(n)}(\vec{r})|^2 = 2 \sum_{n(occ)} |\psi^{(n)}(\vec{r})|^2, \quad (1.15)$$

wobei die Fermi-Verteilung

$$f_F(\epsilon_n) = f_n = 1/(1 + \exp(\frac{\epsilon_n - \epsilon_F}{k_B T}))$$

bei $T = 0$ die Summe auf die besetzten Zustände unterhalb der Fermi-Energie ϵ_F reduziert. Der Faktor zwei berücksichtigt die Spin-Entartung durch doppelt besetzte Zustände.

Drückt man die Eigenzustände n durch die atomare Basis entsprechend Gl. (1.10) aus, so lautet die auf den Ort $\vec{r}$ projizierte Ladungsdichte,

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{n(occ)} \sum_{i\alpha, j\beta} \langle \vec{r} | C_{i\alpha}^{(n)} | i\alpha \rangle \langle j\beta | C_{j\beta}^{*(n)} | \vec{r} \rangle = 2 \sum_{j\beta, i\alpha} \rho_{i\alpha, j\beta} \Phi_{i\alpha}(\vec{r}) \Phi_{j\beta}^*(\vec{r}). \quad (1.16)$$

Die Elemente der Dichtematrix

$$\rho_{i\alpha, j\beta} = \sum_{n(occ)} C_{i\alpha}^{(n)} C_{j\beta}^{*(n)} \quad (1.17)$$

sind in der Entwicklung (1.16) als Projektions-Koeffizienten der Elektronendichte auf die atomare Basis $\{|i\alpha\rangle\}$ definiert und der Dichteoperator lautet

$$\hat{\rho} = \sum_n |n\rangle \langle n| = \sum_{i\alpha, j\beta} |i\alpha\rangle \rho_{i\alpha, j\beta} \langle j\beta|.$$

Die Elektronendichte am Ort $\vec{r}$ hat somit sowohl Beiträge von Elektronen in Zuständen an den Atomen $i = j$ (*on site*) als auch Beiträge von Elektronen, die Basiszustände an verschiedenen Atomen $i \neq j$ verknüpfen (*inter site*). Je größer die Summe der Produkte der Übergangskoeffizienten, desto größer die Wahrscheinlichkeit des Übergangs vom Zustand $\langle i\alpha|$ zum Zustand $|j\beta\rangle$. Als Indikator der Bindungsstärke kommt dem *Inter-site*-Beitrag deshalb eine besondere physikalische Bedeutung zu.

Die Bandenergie (1.14) ist als Summe der Eigenenergien

$$\epsilon^{(n)} = \epsilon^{(n)} \langle n|n \rangle = \langle n| \epsilon^{(n)} |n \rangle = \langle n| \hat{H} |n \rangle = \sum_{i\alpha, j\beta} C_{i\alpha}^{*(n)} H_{i\alpha, j\beta} C_{j\beta}^{(n)} \quad (1.18)$$

mit Gl. (1.7) und Gl. (1.11f) als basisunabhängige Spur darstellbar,

$$\sum_{n(occ)} \epsilon^{(n)} = Tr \hat{\rho} \hat{H}.$$

Da die Diagonalelemente der Hamilton-Matrix in der atomaren Basis $\{|i\alpha\rangle\}$ als Energien der atomaren Zustände $\{|i\alpha\rangle\}$ verstanden werden können,

$$\langle i\alpha| \hat{H} |i\alpha\rangle = H_{i\alpha, i\alpha} = \epsilon_{i\alpha}, \quad (1.19)$$

lässt sich der elektronische Beitrag zur Bindungsenergie mit den Gleichungen (1.18, 1.19) als Summe von *On-site*- und *Inter-site*-Elementen schreiben,

$$\begin{aligned} U_{band} - U_{atom} &= 2 \sum_{n(occ)} \sum_{i\alpha, j\beta} C_{i\alpha}^{*(n)} H_{i\alpha, j\beta} C_{j\beta}^{(n)} - \sum_{i\alpha} N_{i\alpha} \epsilon_{i\alpha} \\ &= 2 \underbrace{\sum'_{i,j} \sum_{\alpha, \beta} \rho_{j\beta, i\alpha} H_{i\alpha, j\beta}}_{U_{bond}} + \underbrace{\sum_{i\alpha} [2\rho_{i\alpha, i\alpha} - N_{i\alpha}] \epsilon_{i\alpha}}_{U_{prom}}, \end{aligned} \quad (1.20)$$

wobei die gestrichene Summe als exklusive Doppelsumme zu verstehen ist,

$$\sum'_{i,j} = \sum_i \sum_{j \neq i}.$$

Eingesetzt in Gl. (1.14) ergibt sich für die kohäsive Energie:

$$U_{coh} = U_{rep} + U_{bond} + U_{prom}. \quad (1.21)$$

Wegen ihrer besonderen Bedeutung als Indikator der Bindungsstärke wird das *Inter-site*-Element der Dichtematrix auch als Bindungsordnung bezeichnet und die *Inter-site*-Anteile der Bandenergie als Bindungsenergie definiert,

$$U_{bond}^{i,j} = 2 \sum_{\alpha, \beta} \Theta_{j\beta, i\alpha} H_{i\alpha, j\beta}. \quad (1.22)$$

Die Promotionsenergie vergleicht die Besetzungen der molekularen Zustände mit denen der isolierten Atome. Um lokale Ladungsneutralität (LCN) zu gewährleisten⁷, muss

⁷für Materialien mit vorwiegend kovalentem Bindungscharakter

die Zahl der Elektronen an den zum Molekül kondensierten Atomen auf die Zahl der Elektronen an den freien Atomen gebracht werden,

$$\sum_{i\alpha} [2\rho_{i\alpha,i\alpha} - N_{i\alpha}] \stackrel{!}{=} 0,$$

was in der Praxis durch iteratives Verschieben der *On-site*-Energien gegenüber der Fermi-Energie erreicht werden kann. Die Promotionsenergie wird im Abschnitt (2.5.4) näherungsweise als empirische Funktion angegeben.

Für jedes beliebige Paar benachbarter Atome $\{i, j\}$ beschreibt der mit U_{bond}^{ij} bezeichnete Term den Beitrag zur Energie, der mit Sprüngen von Elektronen zwischen diesen beiden Nachbarn verknüpft ist. Jedes Element der Hamilton-Matrix kann deshalb als Übergangsenergie interpretiert werden und wird während der Matrix-Multiplikation mit den Übergangswahrscheinlichkeiten der Dichtematrix multipliziert. Der Wahrscheinlichkeitscharakter der quantenmechanischen Aussage über den Erwartungswert der Observablen, in diesem Fall der Energie der Bindung zwischen den Atomen i und j , wird vollständig von der Dichtematrix getragen, weshalb diese auch als statistischer Operator bezeichnet wird. Ausgehend von der Gleichung (1.22) stellt das *Bond-Order-Potential* BOP4⁺ eine Möglichkeit dar, die Bindungsordnung analytisch aus den Abständen zwischen den Atomen und Bindungswinkeln zu ermitteln, um damit die Energien aller im System gefundenen Bindungen aufzusummieren. Ein für die Molekulardynamik brauchbares Potential sollte neben der Energie auch die analytische Berechnung der auf die Atome wirkenden Kräfte ermöglichen. Die Ableitung der potentiellen Energie aus Gl. (1.21) nach den Koordinaten des Atoms i lautet:

$$-\vec{F}_i = \frac{\partial U_{coh}}{\partial \vec{r}_i} = \frac{\partial U_{bond}}{\partial \vec{r}_i} + 1/2 \sum'_{ij} \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial \vec{r}_i} + \frac{\partial U_{prom}}{\partial \vec{r}_i}. \quad (1.23)$$

Diesen Ausdruck analytisch anzugeben ist nur dann sinnvoll, wenn die Bindungsenergie lokal definiert ist, d.h. der Einfluss der Ortskoordinaten des Atomes i auf Bindungen in seiner Umgebung beschränkt ist. Differentiation von U_{bond} in Gl. (1.23) ergibt die auf ein Atom wirkende Kraft für ein System im elektronischen Grundzustand:

$$\frac{\partial U_{bond}}{\partial \vec{r}_i} = 2 \sum'_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} \left[H_{i\alpha,j\beta} \frac{\partial \Theta_{j\beta,i\alpha}}{\partial \vec{r}_i} + \Theta_{j\beta,i\alpha} \frac{\partial H_{i\alpha,j\beta}}{\partial \vec{r}_i} \right]. \quad (1.24)$$

Bevor im Abschnitt 2 gezeigt wird, wie die Bindungsordnung analytisch aus den vier fundamentalen Übergangsintegralen der Tabelle 1.1 berechnet werden kann [33, 34], soll zunächst die Methode der Molekulardynamik erläutert werden.

1.2 Methode der Molekulardynamik

Wie im vorherigen Abschnitt bereits erläutert wurde, ist das durch die Atome generierte Kraftfeld grundsätzlich quantenmechanischer Natur. In der klassischen MD werden die inter-atomaren Kräfte jedoch aus dem Gradienten eines (semi-)empirischen Potentials ermittelt. Um die Dynamik eines Systems auf atomarer Ebene zu simulieren, werden in der MD die Bewegungsgleichungen der als Massenpunkte m_i angesehenen Atome numerisch integriert,

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2},$$

wobei die auf des Atom i wirkende Kraft aus der Ortsableitung des Potentials U entsprechend Gl. (1.24) gewonnen wird. Üblicherweise wird dazu die Zeit in endlich kleine Intervalle Δt unterteilt, um mit der Geschwindigkeit, der Beschleunigung und höheren Ableitungen die Position eines jeden Atoms zum nächsten Zeitpunkt zu interpolieren. Als Integrator verwenden wir dazu einen Prediktor-Korrektor-Algorithmus [35], der Ableitungen bis zur fünften Ordnung einbezieht. Die Schrittweite des Zeitrasters hängt von der Qualität des Integrators ab, richtet sich aber hauptsächlich nach der schnellsten Schwingung im System und sollte eine Schwingungsperiode mit ungefähr zehn Integrationsschritten abdecken. Die $C-H$ -Bindung beispielsweise schwingt 10^{14} mal pro Sekunde, wodurch die Integrationsschrittweite mit 10^{-15} s festgelegt wird. Weil die Teilchenpositionen vom Integrator jedoch nur mit endlicher Genauigkeit vorhergesagt werden können, ist die Summe aus kinetischer und potentieller Energie nur näherungsweise erhalten. Will man beispielsweise ein mikrokanonisches NVE-Ensemble mit konstanter Gesamtenergie simulieren, muss dieser numerischen Drift deshalb (s. z.B. Abschnitt 2.5.5) durch eine Skalierung der Temperatur (s. Abschnitt 1.2.3) begegnet werden. Durch Skalierung der Atomkoordinaten lässt sich in ähnlicher Weise der Druck kontrollieren (s. Abschnitt 1.2.4) und ein NpT-Ensemble realisieren. Aus den so generierten Teilchenpositionen und deren Zeitableitungen können schließlich statistische Kenngrößen ermittelt werden, um zu beurteilen, wie gut die Simulation das reale System abbildet. Um unter endlichem Rechenaufwand dennoch ein System mit unendlich vielen Atomen beschreiben zu können, kann man sich eines Tricks bedienen und eine endlich kleine Zelle am Rand periodisch fortsetzen (Abschnitt 1.2.2). Neben perfekten Kristallen lassen sich durch entsprechend erzeugte Zellen auch unendlich ausgedehnte Grenz- und Oberflächen sowie Stapelstrukturen simulieren. Eine andere Möglichkeit sind elastische Randbedingungen [36, 37], mit denen die Einbettung einer Störstelle in einen perfekten Kristall simuliert werden kann. Die Molekulardynamik wird in der Literatur bereits vielfältig [38, 39, 40, 41, 42, 43] behandelt, sodass hier nur noch auf einige ausgewählte Aspekte eingegangen werden soll.

Der Aufwand für die Auswertung der empirischen Mehrkörper-Ausdrücke der potentiellen Energie ist durchaus vergleichbar mit der Berechnung der Winkel und Abstände zwischen den Atomen. Da beim BOP4-Potential der Abstand zwischen zwei Atomen bei der Berechnung von mehreren Bindungsordnungen abhängig von der Struktur viele Male benutzt wird, lohnt es sich, die Abstände aller Atome zueinander für jeden Integrationsschritt in einer Liste zu speichern. Da der Abschneideradius die Reichweite des verwendeten Potentials jedoch beschränkt, ist es besonders bei der Simulation von

vielen Atomen außerdem zweckmäßig, für jedes Atom eine Liste von Nachbarn zu erstellen, die möglicherweise mit dem Atom wechselwirken. Der Listenradius wird dabei für gewöhnlich etwas größer als der Abschneideradius gewählt. Die Nachbarliste muss erst aktualisiert werden, nachdem ein nicht in der Liste befindliches Atom diese Pufferzone durchquert⁸ hat. Um darüber hinaus auch die Aktualisierung der Nachbarlisten zu beschleunigen, kann die Simulationsbox in Zellen eingeteilt werden, deren Abmessung mit dem Listenradius übereinstimmt. Um die Nachbarliste eines Atoms zu erstellen, müssen in dieser *Linked-Cell*-Methode nur die Atome der eigenen und der 26 benachbarten Zellen betrachtet werden. Diese und weitere implementierte Optimierungen wurden bereits in der Arbeit von Timpel [44] beschrieben.

1.2.1 Elastische Konstanten

Ein wichtiges Kriterium für die Bewertung eines Potentials ist sein Vermögen, die elastischen Eigenschaften eines Festkörpers zu beschreiben. Um beispielsweise den Kompressionsmodul [45],

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = -V \frac{\partial P}{\partial V}, \quad (1.25)$$

als Änderung des Drucks (Stress) bei gleichförmiger Volumenänderung zu berechnen, werden die Achsen mit einem infinitesimal kleinen $\gamma \ll 1$ auf $(1 + \gamma)$ gestreckt,

$$V = V_0(1 + \gamma)^3. \quad (1.26)$$

Um vom partiellen Volumendifferential ∂V zum Achsendifferential $\partial \gamma$ überzugehen, folgt zunächst

$$\frac{\partial V}{\partial \gamma} = 3V_0(1 + \gamma)^2 = \frac{3V}{1 + \gamma} \quad (1.27)$$

und somit

$$\frac{\partial}{\partial V} = \frac{1 + \gamma}{3V} \frac{\partial}{\partial \gamma}. \quad (1.28)$$

Für die in Gl. (1.25) benötigte zweite partielle Volumenableitung folgt damit

$$V \frac{\partial}{\partial V} \left\{ \frac{1 + \gamma}{3V} \frac{\partial}{\partial \gamma} \right\} = -\frac{\partial}{\partial V} + 1/3 \frac{\partial}{\partial V} + \frac{(1 + \gamma)^2}{9V} \frac{\partial^2}{\partial \gamma^2} \stackrel{(\gamma \ll 1)}{=} -\frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial V} + \frac{1}{9V} \frac{\partial^2}{\partial \gamma^2}. \quad (1.29)$$

Angewandt auf die Energie, ist der Term $\frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial V}$ proportional zum Druck, $P = -\frac{\partial E}{\partial V}$. Lässt man die "inneren" Atomkoordinaten nach vollzogener Volumenänderung bei konstantem Volumen relaxieren, dann verschwindet mit den Kräften auf jedes einzelne Atom auch der "innere" Druck in Gleichung (1.29) und der Kompressionsmodul lautet einfach,

$$B = \frac{1}{9V} \frac{\partial^2 E}{\partial \gamma^2}. \quad (1.30)$$

Zur praktischen Berechnung muss nun lediglich die Energie $E(\gamma)$ als Funktion des Streckungsparameters γ angegeben werden. Die Krümmung dieser Funktion als deren

⁸im schlimmsten Fall muss man annehmen, dass das schnellste Atom den Puffer radial durchquert

zweite Ableitung lässt sich bereits mit drei Datenpunkten⁹ für drei leicht verschiedene Volumina als Differenzenquotient [46] berechnen,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \gamma^2} = \frac{E(\gamma) + E(-\gamma) - 2E(0)}{\gamma^2} + \mathcal{O}(\gamma^2).$$

Für die infinitesimale Streckung wird $\gamma = 0.002$ willkürlich angenommen. Um die Anharmonizität des Potentials exakter zu erfassen, kann man die Energiekurve auch an ein Polynom höherer Ordnung anfitten, wobei die zweite Ableitung der Energie dann dem in γ quadratischen Term des Polynoms entspricht.

Oftmals werden nur die in γ linearen Terme in Gl. (1.26) berücksichtigt. Mit

$$(1 + \gamma)^3 = 1 + 3\gamma + \mathcal{O}(\gamma^2)$$

folgt für das linearisierte Achsendifferential nunmehr

$$\frac{\partial}{\partial V} = \frac{1 + 3\gamma}{3V} \frac{\partial}{\partial \gamma}.$$

Die zweite partielle (linearisierte) Volumenableitung,

$$V \frac{\partial}{\partial V} \left\{ \frac{1 + 3\gamma}{3V} \frac{\partial}{\partial \gamma} \right\} = -\frac{\partial}{\partial V} + \frac{\partial}{\partial V} + \frac{(1 + 3\gamma)^2}{9V} \frac{\partial^2}{\partial \gamma^2} \stackrel{(\gamma \ll 1)}{=} \frac{1}{9V} \frac{\partial^2}{\partial \gamma^2}, \quad (1.31)$$

lässt den Faktor $-\frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial V}$ aus Gl. (1.29) vermissen und die damit verbundene Forderung an relaxierte Atomkoordinaten, führt aber ansonsten zum selben Ergebnis für den Kompressionsmodul.

Um das Verhalten des Kristalls bei beliebigen Verformungen zu beschreiben, ist der Kompressionsmodul unzureichend. Eine allgemeine Verformung wird von der Matrix

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2\epsilon_1 & \epsilon_6 & \epsilon_5 \\ \epsilon_6 & 2\epsilon_2 & \epsilon_4 \\ \epsilon_5 & \epsilon_4 & 2\epsilon_3 \end{pmatrix} \quad (1.32)$$

erfasst, deren unabhängige Elemente nach Symmetrieüberlegungen auf sechs reduziert werden können (Voigt-Notation). Diese Matrix transformiert die Einheitsvektoren $\{\vec{\epsilon}_x, \vec{\epsilon}_y, \vec{\epsilon}_z\}$ des Koordinatensystems zu

$$\vec{\epsilon}_i' = \hat{T} \vec{\epsilon}_i, \quad \text{wobei} \quad \hat{T} = \mathbb{1} + \hat{\epsilon}. \quad (1.33)$$

Der Punkt

$$\vec{p} = \sum_{i=1}^3 p_i \vec{\epsilon}_i$$

wird nach der Transformation im neuen Koordinatensystem $\vec{\epsilon}_i'$ durch seine alten Komponenten p_i ausgedrückt,

$$\vec{p}' = \sum_{i=1}^3 p_i \vec{\epsilon}_i' = \sum_{i=1}^3 p_i \hat{T} \vec{\epsilon}_i = \vec{s}. \quad (1.34)$$

⁹Selbst bei kleinen Abweichungen vom Gleichgewichtsabstand kann das Potential nur näherungsweise durch eine Parabel beschrieben werden, für die $E(\gamma) = E(-\gamma)$ erfüllt wäre.

Mit Bezug auf das transformierte, *schiefe* Koordinatensystem wird der Vektor $\vec{s}$ mit $s_i \equiv p_i$ eingeführt. Andererseits können auch die Komponenten p_i transformiert werden. Derselbe Punkt wird im alten Koordinatensystem $\vec{\varepsilon}_i$ zu

$$\vec{p}' = \sum_{i=1}^3 p'_i \vec{\varepsilon}_i = \sum_{i=1}^3 \hat{T}^T p_i \vec{\varepsilon}_i = \vec{r} \quad (1.35)$$

transformiert, jetzt jedoch mit Bezug zum rechtwinkligen Koordinatensystem als Vektor $\vec{r}$ geschrieben. Die Transponierte $\hat{T}^T$ geht dabei aus $\hat{T}$ durch Vertauschen von Zeilen und Spalten hervor. Die Punkte $\vec{s}$ und $\vec{r}$ bezeichnen den gleichen Punkt im Raum und ihre Komponenten¹⁰ transformieren entsprechend,

$$\underline{r} = \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix} = \hat{T}^T \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \end{pmatrix} = \hat{T}^T \underline{s} \quad \text{bzw.} \quad (\hat{T}^T)^{-1} \underline{r} = \underline{s}. \quad (1.36)$$

Nach dem Hookschen Gesetz ist die Dehnung ϵ der Spannung σ direkt proportional bei genügend kleinen, elastischen Deformationen. Umgekehrt sind die Spannungskomponenten lineare Funktionen der Dehnungskomponenten,

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^6 C_{ij} \epsilon_j. \quad (1.37)$$

Mit den Elastizitätsmoduln C_{ij} lässt sich die im Festkörper gespeicherte, elastische Energie *pro Volumen* als quadratische Funktion der Dehnung schreiben,

$$E^{elast} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \epsilon_i \epsilon_j. \quad (1.38)$$

Von den 36 elastischen Konstanten verbleiben in Kristallen mit kubischer Symmetrie lediglich C_{11} ($= C_{22} = C_{33}$) sowie C_{12} ($= C_{21} = C_{13} = C_{31} = C_{23} = C_{32}$) und C_{44} ($= C_{55} = C_{66}$). Wenn man die Dehnungsmatrix $\hat{\epsilon}$ parametrisiert und die Stärke und Richtung γ von deren Symmetrie isoliert, lassen sich die elastischen Konstanten durch geeignete Kombination der ϵ_i aus der Krümmung der Energiekurve über dem Dehnungsparameter γ ähnlich wie in Gl. (1.25) berechnen. Der Schubmodul

$$C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) = \frac{1}{3} \frac{\partial^2 E^{elast}}{\partial \gamma^2} = \frac{1}{3V} \frac{\partial^2 E}{\partial \gamma^2} \quad (1.39)$$

beispielsweise folgt mit

$$\hat{\epsilon}^t = \begin{pmatrix} \gamma & 0 & 0 \\ 0 & -\gamma/2 & 0 \\ 0 & 0 & -\gamma/2 \end{pmatrix} \quad (1.40)$$

¹⁰Die Komponenten im rechtwinkligen Koordinatensystem werden mit den Indizes $\{x, y, z\}$ ausgezeichnet.

direkt aus Gl. (1.38) und entspricht einer tetragonalen Verzerrung (Stauchung der y - und z -Achsen unter gleichzeitiger Streckung in x -Richtung) bei konstantem Volumen. Eine rhomboedrische Scherung (Dehnung entlang der Raumdiagonalen) bei konstantem Volumen

$$\epsilon^r = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \gamma & \gamma \\ \gamma & 0 & \gamma \\ \gamma & \gamma & 0 \end{pmatrix} \quad (1.41)$$

kann zur Berechnung des Schubmoduls¹¹

$$C_{44} = \frac{1}{3V} \frac{\partial^2 E}{\partial \gamma^2} \quad (1.42)$$

benutzt werden. Den Kompressionsmodul,

$$B = \frac{1}{9V} \frac{\partial^2 E}{\partial \gamma^2} = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}), \quad (1.43)$$

erhält man ebenfalls aus der homogenen Streckung aller Achsen

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \gamma & 0 & 0 \\ 0 & \gamma & 0 \\ 0 & 0 & \gamma \end{pmatrix}. \quad (1.44)$$

Mit den Konstanten C_{44} , C' und B lassen sich die elastischen Eigenschaften eines kubischen Kristalls vollständig beschreiben. Existiert für ein Element eine solche Phase kubischer Symmetrie, so können die Parameter des empirischen Potentials anhand dieser Konstanten gefittet werden.

Die Gleichung (1.43) gilt nur, wenn der Kristall nach jeder Dehnung relaxiert wird, sodass der Druck in Gl. (1.29) verschwindet (s.a. [21, Kap. 5.3.1]). Da bei den Verzerrungen für C_{44} und C' (1.41, 1.40) die orthorhombischen Einheitszellen in Parallelepipede überführt werden, bedürfen die periodischen Randbedingungen besonderer Aufmerksamkeit.

1.2.2 Randbedingungen

Aufgrund der begrenzten Rechenleistung ist es zur Zeit nicht möglich, Systeme von makroskopischer Ausdehnung auf atomarer Ebene zu beschreiben. Die Dynamik eines solchen Systems wird hauptsächlich von den Atomen im Inneren bestimmt, die den Großteil (*Bulk*) des Systems ausmachen. Bei einem endlich kleinen System jedoch können die Ränder die Dynamik zunehmend beeinflussen (*Finite-Size-Effekt*). Um diesen Einfluss zu minimieren, kann der Rand der Simulationszelle beispielsweise elastisch eingebettet oder die Zelle periodisch fortgesetzt werden. Setzt man die Simulationszelle durch Replika periodisch (in eine oder mehrere Richtungen) fort, so wird ein am Rand befindliches Atom zusätzlich mit den Randatomen der replizierten Zelle wechselwirken. Dies sind jedoch lediglich Replika von Atomen auf dem gegenüberliegenden Rand

¹¹In isotropen Materialien ist die Richtung der Verzerrung irrelevant und die Schubmoduln C' und C_{44} sind identisch.

der Simulationszelle. Sobald ein Atom den Rand überschreitet und die Zelle verlässt, erscheint es auf der gegenüberliegenden Seite der Zelle (s. z.B. [42]). Dadurch kann ein unendliches System ohne Rand simuliert werden, bei dem jedes Atom die gleichen Umgebungsbedingungen vorfindet, unabhängig davon, ob es sich in der Mitte der Zelle befindet oder an deren Rand. Ist die Zelle orthorhombisch mit den Kantenlängen $L_i \in \{L_x, L_y, L_z\}$, so lassen sich die periodischen Randbedingungen mit

$$p_{\alpha,i} = p_{\alpha,i} - \lfloor p_{\alpha,i}/L_i \rfloor S_i L_i, \quad (1.45)$$

auf die Koordinaten $p_{\alpha,i}$ des am Punkt $\vec{p}$ befindlichen Atoms α anwenden. Die Periodizität S_i ist entweder Null oder Eins für einen offenen oder periodisch angeschlossenen Rand in den drei Richtungen $i \in \{x, y, z\}$. Die Abstände $\vec{p}_{\alpha\beta}$ zwischen zwei Atomen α und β sind ebenso einfach,

$$p_{\alpha\beta,i} = p_{\alpha\beta,i} - \lfloor p_{\alpha\beta,i}/L_i \rfloor S_i L_i. \quad (1.46)$$

In den obigen Vorschriften bezeichnet $\lfloor x \rfloor$ die größte ganze Zahl, die kleiner als x ist und $\lceil x \rceil$ die zu x nächstgelegene ganze Zahl. FORTRAN bietet dafür die intrinsischen Funktionen FLOOR und NINT an, die eine Implementierung in kompakter Vektorschreibweise erlauben.

Nach der für die statische Ermittlung der Elastizitätskonstanten vorgenommenen Verformung (1.33) stehen die Einheitsvektoren des Parallelepipeds und die damit verbundenen Kanten der Simulationszelle nicht mehr notwendigerweise senkrecht aufeinander. Da der Umbruch der Atomkoordinaten am Rand nur von den Komponenten abhängt, nicht jedoch von den gewählten Einheitsvektoren, kann dieser im unverformten System mit $\vec{p}$ entsprechend (1.45) berechnet werden. Zur Berechnung der potentiellen Energie müssen die Abstände zunächst wie in (1.46) im unverformten System ermittelt werden, bevor die Komponenten $p_{\alpha\beta,i} = s_{\alpha\beta,i}$ dann wie in Gleichung (1.36) verformt werden können (s. [47]).

Die Rücktransformation von $\underline{r}$ nach $\underline{s}$ wird an den atomaren Verrückungen beim Integrieren der Bewegungsgleichungen vorgenommen. Sie ist nur dann nötig, wenn die Dynamik in einer zum Parallelepipet gedehnten Superzelle untersucht werden soll. Wir rechnen jedoch nur mit orthorhombischen Superzellen. Um einen konstanten Druck während einer MD Simulation zu gewährleisten, müssen lediglich die Komponenten der Atomkoordinaten und die Kantenlängen des rechtwinkligen Koordinatensystems skaliert werden.

In den folgenden beiden Abschnitten sollen die von uns verwendeten Methoden zur Temperatur- und Druckskalierung erläutert werden. Für umfassendere Betrachtungen verweise ich wieder auf die im Anfang dieses Abschnitts zitierte Literatur sowie [48].

1.2.3 Thermostat

Als makroskopische Größe lässt sich die Temperatur T über die kinetische Energie E_{kin} aller Teilchen berechnen, denn diese ist auf alle Freiheitsgrade N_f statistisch mit jeweils $k_B T/2$ gleichverteilt. Um die mittlere Temperatur

$$\langle T \rangle = \frac{2 \langle E_{kin} \rangle}{N_f k_B},$$

auf den gewünschten Wert T_g einzustellen, muss die kinetische Energie mit dem Faktor η skaliert werden,

$$\eta_{iso} = T_g / \langle T \rangle.$$

Wegen

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2$$

bedeutet dies für die Geschwindigkeiten eine Skalierung mit $\eta^{1/2}$. Dieser isokinetische Thermostat ändert die Geschwindigkeiten abrupt und kann die Dynamik des Systems beeinflussen, weshalb er sich für die Simulation eines kanonischen Ensembles nicht eignet. Um eine Struktur schneller ins Gleichgewicht zu bringen, ist seine Anwendung jedoch sinnvoll. Dies kann beispielsweise während der Aufwärmphase der Simulation einer “per Hand” erzeugten Struktur der Fall sein, bei der die auf einige Atome wirkenden Kräfte mitunter sehr groß¹².

Der von Berendsen [49] vorgeschlagene Thermostat sucht die sanfte Temperaturänderung beim Kontakt mit einem Wärmebad zu simulieren, um so der Dynamik eines kanonischen Ensembles besser zu entsprechen,

$$\eta_{bad} = 1 + \xi (T_g / \langle T \rangle - 1). \quad (1.47)$$

Die Stärke der Wärmekopplung wird üblicherweise mit dem Parameter $\xi = \Delta t / \tau$ bestimmt. Dieser hängt von der Integrationsschrittweite Δt und der Relaxationszeit τ ab. Wir wählen jedoch $\xi = n/N$, wobei n der aktuelle Integrationsschritt ist und N die Gesamtzahl der Integrationsschritte, während derer die Temperatur skaliert wird. Dadurch werden die Geschwindigkeiten zu Beginn der Simulation mit $\eta \approx 1$ kaum skaliert, während bei fortgeschrittener Simulation der Berendsen-Thermostat mit $\xi \rightarrow 1$ kontinuierlich in den isokinetischen übergeht, um die gewünschte Temperatur zum Ende der Simulation zu erreichen. Die Temperatur kann entsprechend Gl. (1.47) nach jedem Integrationsschritt skaliert werden oder auch nur in bestimmten Intervallen.

1.2.4 Barostat

Ähnlich wie die Temperatur soll auch der aktuelle, mittlere Druck sanft an den gewünschten Druck P_g herangeführt werden. Mit der Relaxationszeit τ beschreibt die Gleichung

$$P'_{\alpha\alpha} = \frac{1}{\tau} (P_{g,\alpha\alpha} - \langle P_{\alpha\alpha} \rangle)$$

die zeitliche Änderung P' der einzelnen Druckkomponenten $P_{\alpha\alpha}$ mit $\alpha \in \{x, y, z\}$. Da der Druck näherungsweise umgekehrt proportional zum Volumen ist, also bei dessen Vergrößerung abnimmt, kann die Druckänderung eines Systems mit der Kompressibilität κ durch Änderung des Volumens um $-\kappa P'_{\alpha\alpha} \Delta t$ realisiert werden. Die drei Komponenten der Koordinaten der Atome sowie die Kantenlängen der Simulationsbox müssen also mit dem Faktor

$$\eta_{\alpha\alpha} = 1 - \xi (P_{g,\alpha\alpha} - \langle P_{\alpha\alpha} \rangle) \quad (1.48)$$

¹²Sind diese zu groß, dann versagt der Integrator und die Struktur sollte statisch vorrelaxiert werden, etwa mit der im Anhang D.1 erläuterten Gradienten-Methode.

skaliert werden, dessen Stärke vom Parameter $\xi = \kappa\Delta t/\tau$ bestimmt wird. In der isotropen Implementierung folgt daraus der Berendsen-Barostat [49], bei dem die Koordinaten und Kantenlängen zu gleichen Teilen mit $\eta^{1/3}$ skaliert werden, um den arithmetischen Mittelwert der drei Druckkomponenten zu kontrollieren. Bei dem von uns verwendeten Thermostat (1.48) darf sich die Simulationsbox zwar verformen, bleibt jedoch immer orthorhombisch. Die Unzulänglichkeit wird offenbar, wenn dadurch die Umwandlung in eine unter Umständen energetisch günstigere triklinische Simulationsbox unterbunden wird. Um alle Komponenten des allgemeinen Drucktensors zu kontrollieren und so eine allgemeine Verformungen der Zelle zuzulassen, kann der Berendsen-Barostat mit 3×3 -Drucktensoren und einer entsprechenden Skalierungsmatrix auch anisotrop formuliert werden. Von Bedeutung ist in diesem Zusammenhang die von Parrinello und Rahman entwickelte Methode [50], bei der die Zellvektoren als eigenständige Freiheitsgrade behandelt werden, mit zusätzlichen Beiträgen zur kinetischen und potentiellen Energie. Dadurch bleibt beim Lösen der entsprechenden Bewegungsgleichungen für Atomkoordinaten und Zellvektoren nicht nur der Druck sondern auch die Enthalpie als Summe aus innerer Energie und Volumenarbeit erhalten.

Zur Berechnung des Drucks wird für gewöhnlich der Virialsatz [51, 52] in der Form

$$\left\langle \sum_i \vec{r}_i \vec{F}_i \right\rangle = -\frac{1}{2} \langle E_{kin} \rangle$$

herangezogen. Betrachtet man das Virial der auf die Gefäßwand wirkenden Kräfte als Volumenarbeit,

$$\frac{1}{3} \sum_i \vec{r}_i \vec{F}_i^{ext} = -PV,$$

so hat der instantane äußere Druck einen statischen (Virial der inneren Kräfte $\vec{F}_i^{int}$) und einen kinetischen (Bewegung der Teilchen) Anteil (s. z.B. [48, 41]),

$$P = \frac{1}{3V} \left(\sum_i \vec{r}_i \vec{F}_i^{int} + \sum_i m_i \vec{v}_i^2 / 2 \right).$$

Dieser hydrostatische Druck kann mit dem dyadischen Produkt auf die Spur des Drucktensors,

$$P = (P_{xx} + P_{yy} + P_{zz})/3,$$

zurückgeführt werden,

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_i r_{i\alpha} F_{i\beta}^{int} + \sum_i m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} \right).$$

Für periodische Strukturen ist die Auswertung des statischen Drucks als Virial nicht möglich, da dessen Wert davon abhängt, auf welcher Seite der Simulationsbox sich ein Atom nach einer infinitesimalen Verrückung befindet. In diesem Fall müssen die drei Komponenten des statischen Drucks einzeln, ähnlich wie im Abschnitt 1.2.1 beschrieben, durch Volumenskalierungen über den Differenzenquotienten

$$P_{\alpha\beta} = -\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{1}{V} \frac{\partial U}{\partial \gamma}$$

der potentiellen Energie aufwendig berechnet werden. Die x -Komponente P_{xx} des Drucks erhält man beispielsweise durch Streckung der Simulationsbox in x -Richtung mit der Dehnungsmatrix (1.33)

$$\hat{\epsilon}_x = \begin{pmatrix} \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.49)$$

Benutzt man $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$, so kann das innere Virial jedoch für Zweikörper-Potentiale mit $\vec{F}_i = \sum_{j \neq i} \vec{F}_{ij}$ und dem dritten Newtonschen Axiom in eine Form gebracht werden, die unabhängig vom Ursprung des Koordinatensystems ist,

$$\sum_i \vec{r}_i \vec{F}_i = \sum_i \sum_{j \neq i} r_i \vec{F}_{ij} = \sum_i \vec{r}_{ij} \vec{F}_{ij},$$

und somit auch für periodische Systeme konsistent ausgewertet werden kann.

1.3 Grundlagen des *Bond-Order*-Potentials

In diesem Abschnitt soll das Konzept der Zustandsdichte eingeführt werden, und es wird gezeigt, wie diese mit Hilfe der Rekursionsmethode (s. [53] und Abschnitt 1.3.2) berechnet werden kann.

1.3.1 Zustandsdichte und Greenfunktion

Die Zahl der Zustände mit einer gegebenen Energie E erhält man, indem alle Zustände mittels δ -Funktion auf die richtige Energie gefiltert und aufsummiert werden.

$$\langle k | \delta(E - \hat{H}) | l \rangle = \delta(E - \epsilon^{(k)}) \delta_{k,l}$$

Damit kann die gesamte Zustandsdichte $D(E)$ auf den atomaren Zustand $|i\alpha\rangle$ projiziert werden,

$$\begin{aligned} D(E) &= \sum_k \delta(E - \epsilon^{(k)}) = \sum_k \langle k | \delta(E - \hat{H}) | k \rangle \\ &= \sum_{k,i\alpha} \langle k | i\alpha \rangle \langle i\alpha | \delta(E - \hat{H}) | k \rangle \\ &= \sum_{i\alpha} \left(\sum_k |\langle i\alpha | k \rangle|^2 \delta(E - \epsilon^{(k)}) \right) = \sum_{i\alpha} D_{i\alpha}(E). \end{aligned} \tag{1.50}$$

Da $|\langle i\alpha | k \rangle|^2 = |C_{i\alpha}^{(k)}|^2$ die Wahrscheinlichkeit ist, mit der das sich im Eigenzustand $|k\rangle$ befindliche Elektron am Orbital $|i\alpha\rangle$ gefunden wird, ist die auf den Zustand $|i\alpha\rangle$ projizierte lokale Zustandsdichte $D_{i\alpha}(E)$ (LDOS) als die mit dieser Wahrscheinlichkeit gewichtete totale Zustandsdichte zu interpretieren.

Die Zustandsdichte kann als Spur des Zustandsdichte-Operators,

$$\hat{D}(E) = \sum_k |k\rangle \delta(E - \epsilon^{(k)}) \langle k| = \delta(E - \hat{H}) \tag{1.51}$$

betrachtet werden,

$$D(E) = \text{Tr} \hat{D}(E) = \sum_{i\alpha} D_{i\alpha}(E),$$

mit den projizierten Zustandsdichten als dessen Diagonalelementen. Die auf den Zustand $|i\alpha\rangle$ projizierte Zustandsdichte der Energie E kann über die Darstellung der δ -Distribution (s. Anhang A) mit dem Spektrum des Operators $\hat{H}$ in Verbindung gebracht werden,

$$\begin{aligned} D_{i\alpha}(E) &= \langle i\alpha | \hat{D}(E) | i\alpha \rangle = \sum_k \langle i\alpha | k \rangle \delta(E - \epsilon^{(k)}) \langle k | i\alpha \rangle = \langle i\alpha | \delta(E - \hat{H}) | i\alpha \rangle \\ &= -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \Im \{ \langle i\alpha | [E + i\eta - \hat{H}]^{-1} | i\alpha \rangle \} = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \Im \{ R_{i\alpha,i\alpha}(E + i\eta) \}. \end{aligned} \tag{1.52}$$

Für den Zustandsdichte-Operator (1.51) folgt

$$\hat{D}(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \Im \{ \hat{R}(E + i\eta) \}. \quad (1.53)$$

Der Operator $\hat{R}(E) = [E - \hat{H}]^{-1}$ wird formal als Resolvente der Matrix/des Operators $\hat{H}$ bezeichnet. Aus seinen Singularitäten ergeben sich die Eigenwerte von $\hat{H}$. Der Ausdruck $[E - \hat{H}]^{-1}$ ist im Zusammenhang mit der Lösung der Schrödingerschen Differentialgleichung in darstellungsfreier Dirac-Schreibweise auch als Greenscher Operator bekannt,

$$\hat{G}(E) = \hat{R}(E) = \sum_k |k\rangle \frac{1}{E - \epsilon^{(k)}} \langle k|, \quad (1.54)$$

und genügt der Gleichung

$$(E\hat{1} - \hat{H})\hat{G} = \hat{1}.$$

In Ortsdarstellung wird daraus die Greensche Funktion. Sie besitzt neben der Beziehung zur lokalen Zustandsdichte eine Vielzahl von Anwendungen und ist von großer Bedeutung in der Physik (s. z.B. [54]).

Die Berechnung der auf $|i\alpha\rangle$ projizierten Zustandsdichte $D_{i\alpha}(E)$ läuft somit auf die Berechnung des Diagonalelementes der Inversen einer Matrix hinaus. Verschwinden alle Elemente der Matrix außerhalb der Haupt- und Nebendiagonalen (ist diese also tridiagonal), so hat sie die vorteilhafte Eigenschaft, dass sich die Diagonalelemente ihrer Inversen mit der Rekursionsmethode (Abschnitt 1.3.2) berechnen lassen. Mittels einer rekursiven Lanczos-Transformation (Abschnitt 1.3.3 und [55]) ist es möglich, jedes quantenmechanische Problem auf das einer halbunendlichen, linearen Kette abzubilden und die Hamilton-Matrix in Tridiagonalgestalt zu transformieren. Ermittlung der Lanczos-Rekursionskoeffizienten und Benutzung derselben zur Berechnung der Inversen der Matrix gehen dabei Hand in Hand und es ist möglich, die Diagonalelemente der Resolvente (des Greenschen Operators) einer beliebigen Matrix $\hat{H}$ iterativ zu bestimmen und damit ihre Eigenwerte zu approximieren. Die rekursive Tridiagonalisierung bietet sich für große Systeme ohne Symmetrien an, die nur unter nicht vertretbarem Rechenaufwand vollständig diagonalisiert werden können.

1.3.2 Rekursionsmethode

Zur Verdeutlichung sei angenommen, wir wollten das Element $(M^{-1})_{00}$ der tridiagonalen Matrix

$$M = \begin{pmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \cdots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \cdots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \cdots \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (1.55)$$

berechnen. Bezeichnen wir die zu M gehörige Determinante mit D_0 , so kann diese entlang der Elemente der ersten Reihe entwickelt werden [56]

$$D_0 = a_0 D_1 - b_1^2 D_2.$$

Dabei ist D_n die Unterdeterminante, die aus D_0 durch Unterdrückung der ersten n Zeilen und Spalten hervorgeht. Die Inverse der Matrix M kann mit der adjunkten Matrix $M^\dagger$ berechnet werden. Als Transponierte einer Matrix von Kofaktoren (s. [57, Bd.2]) definiert, wird diese auch als Konjugiert-Transponierte bezeichnet. Für das Matrixelement $(M^{-1})_{00}$ ist der Kofaktor durch die Unterdeterminante D_1 gegeben, die ihrerseits entlang der Elemente der ersten Reihe entwickelt werden kann, denn allgemein gilt

$$D_n/D_{n+1} = a_n - \frac{b_{n+1}^2}{D_{n+1}/D_{n+2}}. \quad (1.56)$$

Setzt man diese Entwicklung sukzessiv ein, so entsteht ein Kettenbruch,

$$(M^{-1})_{00} \equiv \frac{M_{00}^\dagger}{|M|} = \frac{D_1}{D_0} = \frac{1}{a_0 - \frac{b_1^2}{D_1/D_2}} = \frac{1}{a_0 - \frac{b_1^2}{a_1 - \frac{b_2^2}{a_2 - \ddots}}}, \quad (1.57)$$

dessen Länge, d.h. Menge der Koeffizienten $\{a_n, b_n\}$, einzig durch die Größe der Matrix M beschränkt ist. Der Einfluss der Entwicklungskoeffizienten auf den Wert des Kettenbruchs nimmt jedoch mit steigenden Indizes rapide ab. Die Entwicklung kann deshalb ab einer bestimmten Stufe abgebrochen werden. Mann kann dann z.B. alle Koeffizienten a_{n+} und b_{n+} mit höheren Indizes vernachlässigen oder aber durch die letzten berechneten Koeffizienten ersetzen, $a_{n+} = a_n = a$ und $b_{n+} = b_n = b$, und das Restglied, den unendlich fortgesetzten Kettenbruch mit einheitlichen Koeffizienten, aus der Vorschrift (1.56) analytisch angeben. Nicht-Diagonalelemente der Inversen $(M^{-1})_{ij}$, wie sie für die Bindungsordnung benötigt werden, kann man ebenfalls rekursiv darstellen, indem man Kettenbrüche der benachbarten Diagonalelemente kombiniert.

1.3.3 Lanczos-Transformation

Der betrachtete *Tight-Binding*-Hamilton-Operator ist zunächst nicht tridiagonal, kann jedoch mit der erwähnten Lanczos-Transformation rekursiv in eine solche Form überführt werden.

$$\langle U_m | \hat{H} | U_n \rangle = a_n \delta_{m,n} + b_n \delta_{m,n-1} + b_{n+1} \delta_{m,n+1}. \quad (1.58)$$

Um das zu erreichen, wird ausgehend von einem beliebigen Startzustand aus der alten, atomaren Basis, $|U_0\rangle \in \{|i\alpha\rangle\}$, eine neue, orthonormale Basis $\{|U_n\rangle\}$ entwickelt, indem sukzessive jeder neue Zustand aus den bis dahin bereits entwickelten hervor geht. Da keiner dieser neuen Zustände $|U_n\rangle$ ein Eigenzustand von $\hat{H}$ ist, wirkt der Operator $\hat{H}$ auf den Zustand als Vektor im Hilbert-Raum nicht nur dehnend sondern auch drehend. Das Komplement des gedrehten und anschließend auf $|U_0\rangle$ mit $P_0 = |U_0\rangle \langle U_0|$ projizierten Zustandes

$$|u_1\rangle = (1 - P_0) \hat{H} |U_0\rangle = \hat{H} |U_0\rangle - |U_0\rangle \underbrace{\langle U_0 | \hat{H} | U_0 \rangle}_{a_0},$$

ist somit orthogonal zu $|U_0\rangle$ und ebenfalls normiert entsprechend

$$|U_1\rangle = \frac{1}{b_1} |u_1\rangle.$$

Auf ähnliche Weise werden weitere Zustände durch mehrfache Projektionen aus dem orthogonalen Komplement zur Menge der bis dahin erhaltenen Zustände herausgefiltert und normiert.

$$|u_2\rangle = (1 - P_1)(1 - P_0)\hat{H}|U_1\rangle = \hat{H}|U_1\rangle - |U_1\rangle \underbrace{\langle U_1|\hat{H}|U_1\rangle}_{a_1} - |U_0\rangle \underbrace{\langle U_0|\hat{H}|U_1\rangle}_{b_1} = b_2|U_2\rangle.$$

Dreht man nicht den zuletzt erhaltenen Zustand, sondern einen früheren, so ist der neue Zustand ein trivialer Null-Vektor,

$$|u_2\rangle = (1 - P_1)(1 - P_0)\hat{H}|U_0\rangle = 0.$$

Mit der allgemeinen Rekursionsvorschrift,

$$\hat{H}|U_n\rangle = a_n|U_n\rangle + b_n|U_{n-1}\rangle + b_{n+1}|U_{n+1}\rangle, \quad (1.59)$$

lässt sich jede beliebig besetzte Matrix also auf Tridiagonalgestalt bringen. Eingesetzt in den Kettenbruch des vorherigen Abschnitts kann man mit den Entwicklungskoeffizienten $\{a_n, b_n\}$ die Eigenwerte ausrechnen. Ob dieser Kettenbruch jedoch konvergiert und die zugehörigen Eigenwerte im Wesentlichen nur von den unmittelbaren Nachbarschaftsbeziehungen bestimmt werden, hängt sehr wohl von der Besetzung des ursprünglichen Hamilton-Operators ab. Bei einer spärlich besetzten Matrix wie der des *Tight-Binding*-Hamilton-Operators, bei der es in jeder Zeile und Spalte nur endlich viele signifikante Elemente gibt, wodurch $\sum_{i\alpha} |\langle i\alpha|\hat{H}|j\beta\rangle|$ und $\sum_{j\beta} |\langle i\alpha|\hat{H}|j\beta\rangle|$ exponentiell konvergieren, ist dies der Fall.

1.3.4 Momentenentwicklung

Die gesuchte, lokale Zustandsdichte (1.52) kann mit den in den Abschnitten 1.3.2 und 1.3.3 beschriebenen Methoden durch einen Kettenbruch (1.57) dargestellt werden. Das k -te Moment μ_{ki}^i der Zustandsdichte $D_i(E)$ bezüglich der Energie H_{ii} ,

$$\mu_k^i = \int (E - H_{ii})^k D_i(E) dE$$

kann mit $\hat{H} = \sum_l |l\rangle \epsilon^{(l)} \langle l|$ formal als geschlossener Pfad der Länge k mit Ausgangs- und Endzustand $|i\rangle$ betrachtet werden [58, 59]:

$$\begin{aligned} \mu_k^i &= \int \sum_l (E - H_{ii})^k \langle i|l\rangle \delta(E - \epsilon^{(l)}) \langle l|i\rangle dE = \sum_l \langle i|l\rangle (\epsilon^{(l)} - H_{ii})^k \langle l|i\rangle \\ &= \langle i|(\hat{H} - H_{ii})^k|i\rangle = \sum_{j_1, \dots, j_{k-1}} H_{ij_1} H_{j_1 j_2} \dots H_{j_{k-1} i}. \end{aligned} \quad (1.60)$$

Zwischen die k Faktoren $(\hat{H} - H_{ii})^k$ werden dabei jeweils komplette, orthogonale Basissätze eingefügt und mit $\langle i|\hat{H} - H_{ii}|i'\rangle = H_{ii'} - \langle i|i'\rangle H_{ii}$ entsteht eine k -gliedrige

Kette von Sprüngen zwischen orthogonalen Zuständen an jeweils benachbarten Atomen. Setzt man für den Zustand $|i\rangle = |U_0\rangle$ den Lanczos-Startzustand ein, so kann man die Momente mit (1.59) durch die Rekursionskoeffizienten ausdrücken,

$$\begin{cases} \mu_0 = \langle U_0 | U_0 \rangle = 1 \\ \mu_1 = \langle U_0 | \hat{H} | U_0 \rangle = a_0 \\ \mu_2 = a_0^2 + b_1^2 \\ \mu_3 = a_0^3 + 2a_0b_1^2 + a_1b_1^2 \\ \mu_4 = a_0^4 + 3a_0^2b_1^2 + 2a_0a_1b_1^2 + a_1^2b_1^2 + b_1^2b_2^2 + b_1^4. \end{cases} \quad (1.61)$$

Wenn zur Festlegung der Energieskala der Nullpunkt o.B.d.A. in den Schwerpunkt der Verteilung, beschrieben durch deren erstes Moment $\mu_1 = 0$ gerückt wird, folgt umgekehrt,

$$\begin{cases} b_1^2 = \mu_2 \\ a_1 = \mu_3/\mu_2 \\ b_2^2 = (\mu_4 - a_1^2b_1^2 - b_1^4)/b_1^2 \\ a_2 = (\mu_5 - 2a_1b_1^2(b_1^2 + b_2^2) - a_1^3b_1^2)/b_1^2b_2^2 \\ b_3^2 = (\mu_6 - a_1^2b_1^4 - (a_1 + a_2)b_1^2b_2^2 - b_1^2(a_1^2 + b_1^2 + b_2^2))/b_1^2b_2^2. \end{cases} \quad (1.62)$$

Die atomare Anordnung in der Umgebung der Bindung bestimmt die elektronische Zustandsdichte über deren Momente. Damit besteht die elegante Möglichkeit, den Kettenbruch direkt mit Hilfe der parametrisierten Slater-Koster-Integrale des ursprünglichen *Tight-Binding*-Hamilton-Operators auszurechnen.

Das in Gl. (1.17) definiert Element der Dichtematrix kann mit diesem Kettenbruch ebenfalls unmittelbar berechnet werden. Indem man die Summe über die besetzten Zustände zur gefilterten Summe über alle Zustände ausweitet, kann man wieder wie schon in Gl. (1.52) die Greensche Funktion einsetzen [53, Gl. (41)],

$$\rho_{i\alpha,j\beta} = \int_{-\infty}^{E_f} dE \sum_n C_{i\alpha}^{(n)*} \delta(E - \epsilon^{(n)}) C_{j\beta}^{(n)} = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \Im \int_{-\infty}^{E_f} dE G_{i\alpha,j\beta}(E + i\eta). \quad (1.63)$$

Zur Auswertung des Integrals kann man den Residuensatz heranziehen. Dehnt man das reelle Integral zum komplexen Wegintegral aus, so ist dieses vollständig durch die vom Integrationsweg umschlossenen Polstellen beschrieben. Durch das Infinitesimal $+i\eta$ verschiebt man die Polstellen von der reellen Achse in die untere Halbebene und kann so die den Polstellen c entsprechenden Residuen aufsummieren (multipliziert mit dem komplexen Maß $-2\pi i$ für Integration auf einer geschlossenen Kurve im Uhrzeigersinn, s.a. Anhang A),

$$\oint_{\gamma} f(z) dz = -2\pi i \sum_c w_c,$$

und folglich

$$\Theta_{ij}^{(n)} = 2 \sum_{n(occ)} w_n. \quad (1.64)$$

Die Genauigkeit, mit der die Bindungsordnung in Gl. (1.64) angegeben werden kann, hängt von der Anzahl der berechneten Entwicklungskoeffizienten ab. Es zeigt sich, dass der Kettenbruch zur korrekten Beschreibung von strukturellen Trends bei Übergangsmetallen [60] beim vierten Koeffizienten mit $b_4 = 0$ abgebrochen werden kann, d.h. die lokale Zustandsdichte wird durch ihre ersten sechs Momente hinreichend beschrieben. Vernachlässigt man weiterhin alle ungeraden Momente und damit alle Rekursionskoeffizienten

$$a_1 = a_2 = a_3 = 0,$$

so kann der Kettenbruch vierter Ordnung stark vereinfacht werden,

$$G_{00}^{(4)}(E) = \frac{E^3 - E(b_2^2 + b_3^2)}{E^4 - E^2(b_1^2 + b_2^2 + b_3^2) + b_1^2 b_3^2}. \quad (1.65)$$

Diese Annahme ist für Systeme mit symmetrischem Eigenspektrum nahe der Fermi-Energie exakt gerechtfertigt. Für Silizium ist dies nur näherungsweise¹³ der Fall. Werden die ungeraden Momente jedoch berücksichtigt, so ist die Berechnung der Bindungsordnung mit erheblich höherem Aufwand verbunden [61]. Für die Entwicklung bis zur vierten Ordnung lässt sich der analytische Ausdruck für die *Inter-site*-Funktion mit der Forderung vereinfachen, dass die Polstellen von G_{ij} mit denen der gemittelten *On-site*-Funktion $\frac{1}{2}(G_{ii} + G_{jj}) = G_{00}$ übereinstimmen. Wird der Kettenbruch nicht abgebrochen und werden alle Polstellen berücksichtigt, so ist diese Forderung trivial erfüllt [61].

Bei halb gefüllter Valenzschale der isolierten Atome (z.B. vier Elektronen in acht möglichen Valenzzuständen des Silizium) sind auch die bindenden und antibindenden molekularen Zustände symmetrisch, d.h. halb besetzt. Bei einem solchen halb gefüllten Spektrum sind von den vier Residuen nur die beiden Residuen niedrigerer Energie zu addieren und die Bindungsordnung lautet¹⁴

$$\Theta_{ij}^{(4Z)}(E_f = 0) = \Theta_{i\sigma,j\sigma}^{BOP} = \left\{ \frac{1 + \frac{1+\hat{b}_3^2-\hat{b}_1^2}{\hat{b}_3(\hat{b}_3+\hat{b}_1)}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\hat{b}_2}{\hat{b}_1+\hat{b}_3}\right)^2}} \right\} / \hat{b}_1. \quad (1.66)$$

Dabei symbolisiert das Hütchen die Normierung der entsprechenden Größen auf das Übergangsintegral h_{ij} der σ -Bindung (s. Gl. (2.9)). Die Zahl P_n der Pfade, die zur Berechnung des n -ten Koeffizienten b_n berücksichtigt werden müssen, steigt exponentiell mit n an

$$P_n = c^n.$$

Werden bei einer Tetraederstruktur nur die vier ersten Nachbarn betrachtet ($c = 4$), so ist $P_n = \{4, 16, 64\}$ für die ersten drei Koeffizienten. Um den Koeffizienten b_3 nicht explizit ausrechnen zu müssen, könnte er zunächst durch $b_3 = b_1$ genähert werden. Mit

¹³Die Symmetrie des Spektrums lässt sich anhand der Eigenwerte leicht überprüfen, die mittels exakter Diagonalisierung der *Tight-Binding*-Matrix berechnet werden können.

¹⁴zur Lösung der Gleichung vierter Ordnung in E s. [61, 62]

$\hat{\mu}_{4\sigma} = \hat{b}_1^2 \hat{b}_2^2 + \hat{b}_1^4$ würde dann ein einfacher Ausdruck für die Bindungsordnung (1.66) folgen

$$\Theta_{ij}^{(4S)} = \frac{\hat{b}_1^2 + \hat{\mu}_{4\sigma}}{\sqrt{3\hat{b}_1^4 + \hat{\mu}_{4\sigma}}} 1/\hat{b}_1^3. \quad (1.67)$$

In besserer Näherung wird der Koeffizient $\hat{b}_3$ durch die Pfade $\Phi_{2\sigma}$ und $\Phi_{4\sigma}$ ausgedrückt,

$$\hat{b}_1 \hat{b}_3 = \sqrt{\Delta \Phi_{4\sigma} + \Phi_{2\sigma}^i \Phi_{2\sigma}^j},$$

wobei

$$\Delta \Phi_{4\sigma} = \frac{\Phi_{4\sigma} - \frac{1}{2}(\Phi_{2\sigma}^i + \Phi_{2\sigma}^j)}{\Phi_{2\sigma}},$$

und

$$\Phi_{n\sigma} = \frac{1}{2}(\Phi_{n\sigma}^i + \Phi_{n\sigma}^j),$$

sowie

$$\mu_{4\sigma} = \frac{1}{2}(\mu_{4\sigma}^i + \mu_{4\sigma}^j),$$

und

$$\hat{\mu}_{4\sigma}^i = \Phi_{4\sigma}^i + R_{4\sigma} + \hat{h}_{ij}^4 + \hat{h}_{ij}^2(2\Phi_{2\sigma}^i + \Phi_{2\sigma}^j)$$

verwendet wurden. Damit wird

$$\hat{b}_2^2 \hat{b}_1^2 = \hat{\mu}_{4\sigma} - \hat{\mu}_{2\sigma}^2 = \Phi_{4\sigma} + \Phi_{2\sigma} + R_{4\sigma} - \Phi_{2\sigma}^2, \quad (1.68)$$

und die Bindungsordnung (1.66) lässt sich wie folgt schreiben:

$$\Theta_{i\sigma,j\sigma}^{(BOP)} = \left[1 + \frac{2\Phi_{2\sigma} + R_{4\sigma}^{ij} + \tilde{\Phi}_{2\sigma}^i \tilde{\Phi}_{2\sigma}^j (2 + \Delta \tilde{\Phi}_{4\sigma})}{(1 + \Delta \tilde{\Phi}_{4\sigma})^2} \right]^{-1/2}. \quad (1.69)$$

Der Interferenzterm für Sprünge über die Nachbarn $k(i)$ und $k'(j)$ lautet

$$R_{4\sigma}^{ij} = \sum_{\substack{k(i) \neq j, k' \\ k'(j) \neq i, k}} g_{\sigma}(\theta_{jik}) g_{\sigma}(\theta_{ikk'}) g_{\sigma}(\theta_{jk'k}) g_{\sigma}(\theta_{ijk'}) \hat{h}_{ik} \hat{h}_{kk'} \hat{h}_{k'j}, \quad (1.70)$$

wobei die auf die Bindungsstärke i - j normierten Bindungsintegrale $\hat{h}_{ik} = h_{ik}/h_{ij}$ und die Winkelfunktion,

$$g_{\sigma}(\theta_{jik}) = g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik}) = \frac{1 + \tilde{p}_i \mathcal{C}_{jik}}{1 + \tilde{p}_i}.$$

wieder wie später in Gl (2.9) und Gl. (2.28) vereinbart sind. Außerdem ist

$$\tilde{\Phi}_{2\sigma}^i \tilde{\Phi}_{2\sigma}^j = \Phi_{2\sigma}^i \Phi_{2\sigma}^j / (\hat{b}_1 \hat{b}_3),$$

$$\Delta \tilde{\Phi}_{4\sigma} = \Delta \Phi_{4\sigma} / (\hat{b}_1 \hat{b}_3).$$

Die von Pettifor vorgeschlagene Form (1.69) für die Bindungsordnung ist jedoch nur eine Näherung, abgeleitet aus dem Bestreben, den für offene Strukturen (z.B. fcc-Gitter) wichtigen Ringterm R_4 zu berücksichtigen. Ist das Normierungsintegral h_{ij} größer als die anderen Bindungsintegrale des Ringterms, dann ist dieser kleiner als die anderen Beiträge im Zähler der Wurzel (1.69) (s.a. [33, Tab. 1]). Man kann sich jedoch leicht davon überzeugen, dass der Zähler für sehr kleine Normierungsintegrale h_{ij} um mehrere Größenordnungen vom Ringterm R_4 dominiert wird. Dann nämlich ist $R_4 \sim 1/h_{ij}^3$ und die Wurzel $\hat{b}_1\hat{b}_3 \sim 1/h_{ij}^2$ wird von $\Phi_{2\sigma}^i\Phi_{2\sigma}^j \sim 1/h_{ij}^4$ dominiert während $\Delta\Phi_{4\sigma} \sim 1/h_{ij}^2$. Dadurch ist $\Delta\tilde{\Phi}_{4\sigma}$ unabhängig von h_{ij} und $\tilde{\Phi}_{2\sigma}^i\tilde{\Phi}_{2\sigma}^j \sim 1/h_{ij}^2$. Ist darüber hinaus das Produkt der Winkelfunktionen g_σ in der Gleichung (1.70) negativ durch ungünstige Kombination der vier Winkel¹⁵, so wird der Ausdruck unter der Wurzel negativ und die Bindungsordnung als reelle Größe unbestimmt. In unserer Implementierung berechnen wir die Bindungsordnung entsprechend Gleichung (1.69) deshalb ohne den Ringterm. Um die Ringterme dennoch zu erfassen, müsste die Bindungsordnung laut Gleichung (1.66) mit exaktem Koeffizienten b_3 , d.h. mit Sprüngen zu drittnächsten Nachbarn für die sechsten Momente μ_6 , sehr aufwendig berechnet werden.

Zusammen mit den im nächsten Kapitel ausführlich abgeleiteten Sprüngen $\Phi_{2\sigma}$ und $\Phi_{4\sigma}$ ist die Bindungsordnung $\Theta_{i\sigma,j\sigma}^{BOP}$ explizit bestimmbar. Die darin enthaltenen Winkelabhängigkeiten folgen direkt aus den Winkelbeziehungen der Slater-Koster-Integrale, was einen entscheidenden konzeptionellen Vorteil gegenüber anderen empirischen Potentialen darstellt.

¹⁵Entsprechend Gl. (2.28) ist die Funktion $g_\sigma \equiv g_{\sigma,\sigma}$ kleiner null bei Winkeln $\theta > \arccos(-1/\tilde{p}) \approx 130^\circ$ (für Silizium mit $\tilde{p} \approx 1.57$). Damit wäre ein Trapez mit $g_{\sigma,\sigma}(\theta_{ikk'})$ als einziger negativer Winkelfunktion und den Atomen k und k' als kürzerer und i und j als längerer der zueinander parallelen Seiten als Beispiel einer solchen Kombination vorstellbar.

Kapitel 2

Bond-Order-Potential BOP4⁺

Der von David Pettifor [1] im Jahre 1989 eingeführte *Bond-Order*-Formalismus stellt eine Möglichkeit dar, die inter-atomaren Kräfte näherungsweise aus der lokalen elektronischen Zustandsdichte abzuleiten. Diese Methode verknüpft die Topologie, d.h. Anordnung der Atome der unmittelbaren Umgebung, mit den Momenten der lokalen elektronischen Zustandsdichte und hängt linear von der Systemgröße ab ($\mathcal{O}(N)$). In diesem Kapitel wird gezeigt, wie aus der lokalen Topologie ein analytisches Mehrkörper-Potential abgeleitet werden kann. Die von Pettifor [33] vernachlässigten π -Korrekturen zum vierten Moment erweisen sich jedoch als signifikant. Ihre Einbeziehung sowie die Abschätzung von Größe und Einfluss werden im Folgenden dargestellt.

2.1 Hybridbasis

Im Abschnitt 1.1.2 wurde gezeigt, dass die Bindungsenergie als Spur berechnet werden kann. In diesem Abschnitt wird mit der *Tight-Binding*-Näherung aus der Spur ein semi-empirisches Potential abgeleitet. Durch geschickten Basiswechsel und Näherung einiger Slater-Koster-Integrale führt dies zum reduzierten *Tight-Binding*-Modell [34], dass es ermöglicht, die Bindungsenergie als lineare Funktion einer skalaren σ - und einer skalaren π -Bindungsordnung zu schreiben.

In der atomaren Basis mit beliebig gewählten Quantisierungsachsen, d.h. beliebiger, aber für alle Atome gleicher Orientierung der p_x - p_y - und p_z -Zustände, ist die auf die Bindung i - j bezogene Untermatrix beliebig besetzt. Die Hamilton-Matrixelemente sind die von Slater und Koster ausgewerteten Integrale aus der Tabelle 1.1. Jedes Matrixelement wird für eine im Gleichgewicht befindliche Struktur an die Bandstrukturdaten angefügt und bezeichnet somit den Wert des Integrals im Gleichgewichtsabstand. Die Abstandsabhängigkeit jedes dieser auf einen Fitparameter reduzierten Zweizentren-Integrale muss also in Form einer physikalisch motivierten Funktion $s(r)$ hinzugefügt werden. Für die Molekulardynamik, mit der ja gerade strukturelle Veränderungen, d.h. Nichtgleichgewichtsabstände, beschrieben werden sollen, ist die Form und Parametrisierung der Abstandsabhängigkeit der *Tight-Binding*-Integrale von zentraler Bedeutung und wird näher im Unterabschnitt (2.5.2) behandelt.

Für ein einkomponentiges System mit $V_{pz,s} = -V_{s,pz}$ lautet die Untermatrix¹

$$\hat{H}_{i,j} = \begin{pmatrix} & |js\rangle & |jp_z\rangle & |jp_y\rangle & |jp_x\rangle \\ \begin{matrix} |is\rangle \\ |ip_z\rangle \\ |ip_y\rangle \\ |ip_x\rangle \end{matrix} & \begin{matrix} V_{ss} & V_{s,pz} & V_{s,p_y} & V_{s,p_x} \\ -V_{s,pz} & V_{pz,pz} & V_{pz,p_y} & V_{pz,p_x} \\ -V_{s,p_y} & V_{p_y,pz} & V_{p_y,p_y} & V_{p_y,p_x} \\ -V_{s,p_x} & V_{p_x,pz} & V_{p_x,p_y} & V_{p_x,p_x} \end{matrix} \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

Der besseren Übersichtlichkeit halber werden die fundamentalen Slater-Koster-Übergangsintegrale zwischen Zuständen an den Atomen i und j folgendermaßen abgekürzt:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{ij} &= V_{ss\sigma,ij}; & \mathcal{P}_{ij} &= V_{pp\sigma,ij}; & \tilde{p}_{ij} &= \mathcal{P}_{ij}/|\mathcal{S}_{ij}| \\ \sigma_{ij} &= V_{sp\sigma,ij}; & \pi_{ij} &= V_{pp\pi,ij}; & \tilde{\pi}_{ij} &= \pi_{ij}/\mathcal{S}_{ij}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Wählt man die z -Koordinate als Quantisierungsachse für die Ausrichtung aller Basiszustände entlang der Bindungsachse $\vec{R}_{ij}$ zwischen den Atomen i und j , so kann die Anzahl der Matrixelemente erheblich reduziert werden, denn dann verschwinden entsprechend der Tabelle 1.1 und Gleichung (1.12) die Richtungskosinusse l und m identisch und es gilt $n = \cos(0) = 1$. Der Unterblock $\hat{H}_{i,j}$ (2.1) für ein einkomponentiges System zerfällt in einen 2×2 - σ - und einen π -Block.

$$\hat{H}_{i,j} = \begin{pmatrix} & |js\rangle & |jp_z\rangle & |jp_y\rangle & |jp_x\rangle \\ \begin{matrix} |is\rangle \\ |ip_z\rangle \\ |ip_y\rangle \\ |ip_x\rangle \end{matrix} & \begin{matrix} \mathcal{S}_{ij} & \sigma_{ij} & 0 & 0 \\ -\sigma_{ij} & \mathcal{P}_{ij} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \pi_{ij} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \pi_{ij} \end{matrix} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{i,j}^\sigma & \emptyset \\ \emptyset & \hat{H}_{i,j}^\pi \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Die vormals zehn Summanden der Spur in Gl. (1.22) wurden auf sechs reduziert. Im Allgemeinen können die Atome i, j unterschiedlichen Typs μ, ν sein. Sofern die Spezies nicht explizit indiziert sind, werden sie vom Atomindex mitgetragen. Anders als bei einkomponentigen Systemen ändert sich bei mehrkomponentigen Systemen nach Indexvertauschung nicht mehr nur das Vorzeichen des Integrals, sondern vielmehr gilt $-\sigma_{ij} \equiv -(sp\sigma)_{ij} \neq (ps\sigma)_{ij} \equiv \sigma_{ji}$ und die σ - und π -Spurbeiträge zur Bindungsenergie können folgendermaßen geschrieben werden:

$$\begin{aligned} U_{\sigma bond}^{i,j} &= 2Tr \begin{pmatrix} \mathcal{S}_{ij} & \sigma_{ij} \\ \sigma_{ji} & \mathcal{P}_{ij} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Theta_{js,is} & \Theta_{js,iz} \\ \Theta_{jz,is} & \Theta_{jz,iz} \end{pmatrix}, \\ U_{\pi bond}^{i,j} &= 2Tr \begin{pmatrix} \pi_{ij} & 0 \\ 0 & \pi_{ij} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Theta_{jx,ix} & \Theta_{jx,iy} \\ \Theta_{jy,ix} & \Theta_{jy,iy} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Um die Auswertung der mit dem σ -Block verbundenen Spur weiter zu vereinfachen, ist es üblich, Hybridzustände einzuführen. Dabei werden die Zustände $\{|is\rangle, |iz\rangle\}$ im durch den Faktor $\tilde{p}_i$ bestimmten Verhältnis linear kombiniert,

¹Wie von Slater und Koster in ihrer Arbeit bemerkt, hat Vertauschen der Indizes keinen Einfluss auf den Wert des Integrals, wenn die Summe der Paritäten der beiden durch die Indizes beschriebenen Zustände gerade ist. Ist die Summe ungerade, so ändert sich das Vorzeichen des Integrals. In diesem Sinne ist z.B. $\langle is | H | jz \rangle = -\langle iz | H | js \rangle$.

$$\begin{cases} |i\sigma\rangle &= \{ |is\rangle + \sqrt{\tilde{p}_i} |iz\rangle \} / \sqrt{1 + \tilde{p}_i} \\ |i\sigma_0\rangle &= \{ \sqrt{\tilde{p}_i} |is\rangle - |iz\rangle \} / \sqrt{1 + \tilde{p}_i} \\ |j\sigma\rangle &= \{ |js\rangle - \sqrt{\tilde{p}_j} |jz\rangle \} / \sqrt{1 + \tilde{p}_j} \\ |j\sigma_0\rangle &= \{ \sqrt{\tilde{p}_j} |js\rangle + |jz\rangle \} / \sqrt{1 + \tilde{p}_j}. \end{cases} \quad (2.5)$$

Das Hybridisierungsverhältnis

$$\tilde{p}_i = \tilde{p}_{ij}^{\mu\mu} = \mathcal{P}_{ij}^{\mu\mu} / |\mathcal{S}_{ij}^{\mu\mu}|$$

ist durch Übergangsintegrale des jeweiligen einkomponentigen Systems der Spezies des Atoms i gegeben und kann als dimensionsloser Parameter zum Fitten des Potentials verwendet werden. Da die Spezies μ durch den Index i mit getragen wird, ist die Angabe der Indizes j und μ redundant und Größen mit nur einem Index sind in diesem Sinne zu verstehen.

Die Linearkombination $|i\sigma\rangle$ wird als bindender Hybridzustand bezeichnet, da die Phase der in Richtung des Atoms j weisende Keule des $|iz\rangle$ -Zustandes (s. Abb. 2.1) mit der des $|is\rangle$ -Zustandes übereinstimmt. In der Abbildung 2.2 ist zu sehen, wie die Wellenfunktion des Hybridzustandes durch die unterschiedlichen Phasen der Ausgangswellenfunktionen entsteht. Je größer die Hauptquantenzahl der Zustände (hier drei für Silizium), desto öfter ändert sich die Phase der Wellenfunktionen. Bei der Konstruktion der Hybridzustände sind aber nur die Phasen mit der größten räumlichen Ausdehnung von Interesse. Phasen mit geringerem radialen Abstand haben zwar eine größere Amplitude, überlappen aber bei der Ausbildung von Bindungen kaum oder gar nicht (s. Abb. 2.3).

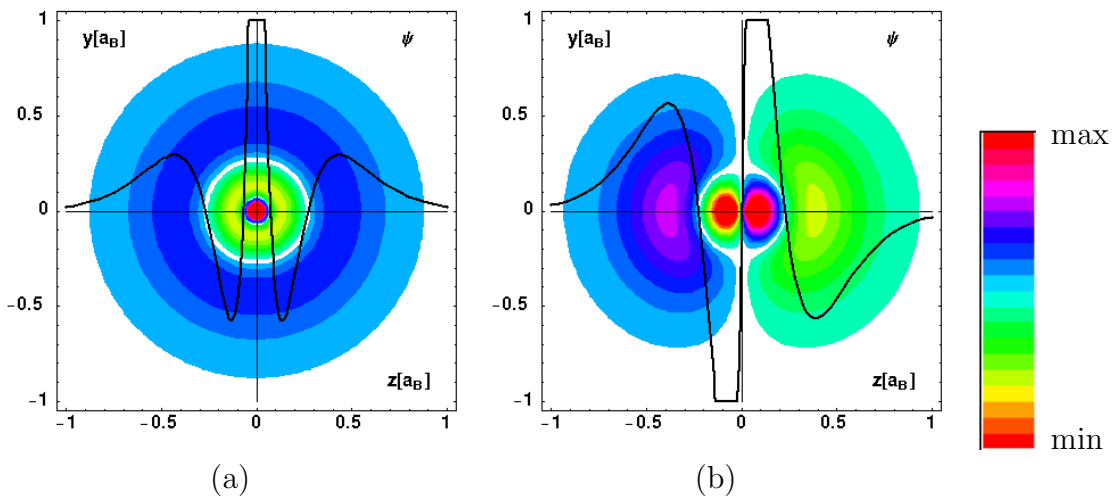


Abbildung 2.1: Graphische Darstellung der atomaren $|s\rangle$ - und $|p\rangle$ -Wellenfunktionen (a) und (b) mit Hauptquantenzahl $n = 3$ als Kontur (Schnitt durch z -Achse) und Profil ($x = y = 0$). In den blauen Bereichen ist die Phase positiv und in den grünen negativ. (a_B : Bohrscher Radius)

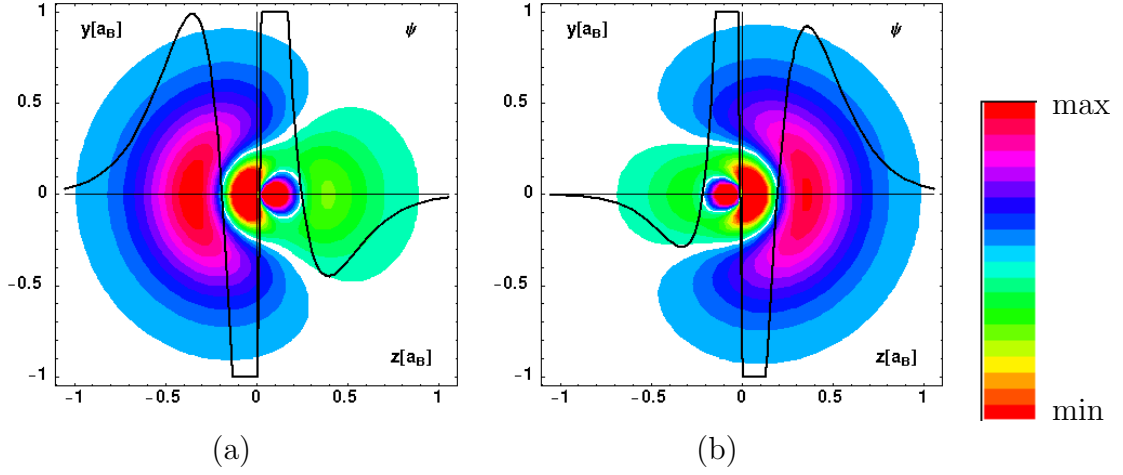


Abbildung 2.2: Aus den atomaren Basisfunktionen können bindende $|\sigma\rangle$ (a) und nicht-bindende $|\sigma_0\rangle$ (b) Hybride konstruiert werden.

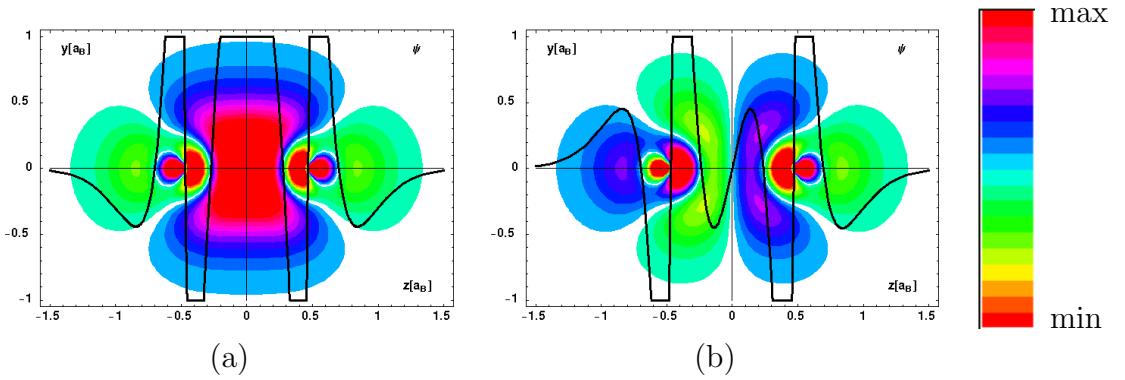


Abbildung 2.3: Durch gleichphasige Überlappung (a) der bindenden Hybridzustände $|\sigma\rangle$ wird die Bindung verstärkt (bindend), wohingegen gegenphasige Überlappung (b) die Bindung schwächt (antibindend).

Der Hybridzustand am Atom j wird dementsprechend so aufgebaut, dass sich auch dort die $|js\rangle$ - und die $|jz\rangle$ -Wellenfunktionen in Phase, also konstruktiv überlagern. Das die Bindungsenergie beschreibende Integral ist dann negativ (bindend), wenn die beteiligten Wellenfunktionen möglichst konstruktiv überlappen, da das im Hamilton-Operator enthaltene Potential bereits negativ ist. Die Abbildung 2.3 zeigt, wie die beiden bindenden Hybridzustände gegenphasig oder gleichphasig überlagert werden können. Das Kopplungsintegral über gegenphasige, bindende Hybrid-Wellenfunktionen ist positiv und deshalb antibindend. Die Wellenfunktion des nichtbindenden Zustands $|i\sigma_0\rangle$ (bzw. $|j\sigma_0\rangle$) ist im für atomare Bindungen relevanten Bereich zwischen den Atomen i und j durch gegenphasige Überlagerung fast vollständig ausgelöscht. Dementsprechend sind verglichen mit dem Kopplungsintegral der bindenden Hybride die Kopplungsintegrale über nichtbindende Hybride sehr klein und werden in der *Bond-Orbital-Näherung* (s. z.B. [63]) vernachlässigt. Schließlich werden in der reduzierten *Tight-Binding-Näherung* [34] die Mischübergänge zwischen s - und p -Zuständen an benach-

barten Atomen unterschiedlicher Spezies μ und ν aus den jeweils reinen s - oder p -Übergängen geometrisch gemittelt ([64, 34]):

$$\mathcal{S}_{ij}^{\mu\nu} = -\sqrt{|\mathcal{S}_i||\mathcal{S}_j|} = -\sqrt{\mathcal{S}_{ij}^{\mu\mu}\mathcal{S}_{ij}^{\nu\nu}}, \quad (2.6)$$

sowie,

$$\begin{cases} \mathcal{P}_{ij}^{\mu\nu} = \sqrt{\mathcal{P}_i\mathcal{P}_j} & = |\mathcal{S}_{ij}^{\mu\nu}|\sqrt{\tilde{p}_i\tilde{p}_j} \\ \sigma_{ij}^{\mu\nu} = \sqrt{|\mathcal{S}_i||\mathcal{P}_j} + \delta_{ij} & = |\mathcal{S}_{ij}^{\mu\nu}|\sqrt{\tilde{p}_j} + \delta_{ij} \\ \sigma_{ji}^{\nu\mu} = -\sqrt{|\mathcal{S}_j||\mathcal{P}_i} - \delta_{ji} & = -|\mathcal{S}_{ij}^{\mu\nu}|\sqrt{\tilde{p}_i} - \delta_{ji}. \end{cases} \quad (2.7)$$

Der durch die geometrische Mittelung eingeführte Fehler ist für Silizium beispielsweise $\sigma - \sqrt{|\mathcal{S}||\mathcal{P}|} = 0.68$ eV (s. Gl. (2.13)). Für den Fall $\delta_{ij} = \delta_{ji} = 0$ folgt

$$\sigma_{ij}\sigma_{ji} = \mathcal{S}_{ij}\mathcal{P}_{ij}. \quad (2.8)$$

Damit findet man für das Matrixelement des Übergangs zwischen den Hybridzuständen $|i\sigma\rangle$ und $|j\sigma\rangle$,

$$\begin{aligned} h_{ij} &= \langle i\sigma | \hat{H}_{ij} | j\sigma \rangle = \frac{\mathcal{S}_{ij} - \sqrt{\tilde{p}_j}\sigma_{ij} + \sqrt{\tilde{p}_i}\sigma_{ji} - \sqrt{\tilde{p}_i\tilde{p}_j}\mathcal{P}_{ij}}{\sqrt{(1+\tilde{p}_i)(1+\tilde{p}_j)}} \\ &= \mathcal{S}_{ij}\sqrt{(1+\tilde{p}_i)(1+\tilde{p}_j)} - \frac{\delta_{ij}\sqrt{\tilde{p}_j} + \delta_{ji}\sqrt{\tilde{p}_i}}{\sqrt{(1+\tilde{p}_i)(1+\tilde{p}_j)}}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Wird die Störung δ in erster Ordnung vernachlässigt, dann verschwinden die anderen Elemente der ij -Untermatrix (2.3) entsprechend (s.a. [65, Gl. (11)]),

$$\hat{H}_{i,j} = \begin{pmatrix} & |j\sigma\rangle & |j\sigma_0\rangle & |jp_y\rangle & |jp_x\rangle \\ \begin{matrix} |i\sigma\rangle \\ |i\sigma_0\rangle \\ |ip_y\rangle \\ |ip_x\rangle \end{matrix} & \begin{matrix} h_{ij} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \pi_{ij} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \pi_{ij} \end{matrix} \end{pmatrix}. \quad (2.10)$$

Anstatt mit vier verschiedenen Bindungsordnungen wie in Gl. (2.4) können die Bindungsenergien mit σ -Charakter durch nunmehr eine einzige σ -Bindungsordnung beschrieben werden und mit

$$\Theta_{ji,\pi} = \Theta_{jx,ix} + \Theta_{jy,iy},$$

folgt

$$U_{bond,ij} = 2h_{ij}\Theta_{j\sigma,i\sigma} + 2\pi_{ij}\Theta_{ji,\pi}. \quad (2.11)$$

Für die Bindungsenergie muss lediglich die Bindungsordnung der bindenden Hybridzustände ermittelt werden (s.a. [64, Gl. (65)]). Die vier unabhängigen *Tight-Binding*-Parameter des σ -Blocks $\{\mathcal{S}_{ij}, \mathcal{P}_{ij}, \sigma_{ij}, \sigma_{ji}\}$ lassen sich durch die drei unabhängigen, reduzierten *Tight-Binding*-Parameter $\{h_{ij}, \tilde{p}_i, \tilde{p}_j\}$ darstellen [34],

$$\frac{|h_{ij}|}{\sqrt{(1+\tilde{p}_i)(1+\tilde{p}_j)}} \times \begin{cases} -1 & = \mathcal{S}_{ij}^{\mu\nu} \\ \sqrt{\tilde{p}_i\tilde{p}_j} & = \mathcal{P}_{ij}^{\mu\nu} \\ \sqrt{\tilde{p}_j} & = \sigma_{ij}^{\mu\nu} \\ -\sqrt{\tilde{p}_i} & = \sigma_{ji}^{\nu\mu}. \end{cases} \quad (2.12)$$

Nimmt man nun weiterhin an, dass dieselbe Skalierungsfunktion $s(r)$ mit den gleichen Parametern für alle *Tight-Binding*-Integrale einer Spezies verwendet werden kann, dann ist der das Hybridisierungsverhältnis beschreibende reduzierte *Tight Binding*-Parameter $\tilde{p}_i = \mathcal{P}_{ij}^{\mu\mu} / \mathcal{S}_{ij}^{\mu\mu}$ eine abstandsunabhängige Konstante und charakterisiert die betrachtete Spezies μ des Atoms i .

Im Allgemeinen wird die reduzierte Bindungsenergie (2.11) mit dem geometrisch gemittelten σ -Integral von der konventionellen Bindungsenergie (2.4) abweichen. Für Silizium in der Diamant-Struktur [66] wird das σ -Integral von der geometrischen Mittelung um etwa 30% überschätzt

$$\begin{aligned} \mathcal{S} &= -1.9375 \text{ eV} & \sigma &= 1.745 \text{ eV} \\ \mathcal{P} &= 3.050 \text{ eV} & \sqrt{|\mathcal{S}|\mathcal{P}} &= 2.431 \text{ eV} \\ \pi &= -1.075 \text{ eV}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Die Bindungsenergie für Silizium in der Diamantstruktur wird dadurch jedoch nur um weniger als 10% überschätzt. Der Einfluss der geometrischen Mittelung auf die σ -Bindungsenergie ist also viel geringer und kann kompensiert werden, indem alle *Tight-Binding*-Parameter des σ -Blocks entsprechend auf der Energieskala verschoben werden. Das Hybridisierungsverhältnis $\tilde{p} = \mathcal{P}/|\mathcal{S}|$ bleibt von dieser Skalierung unberührt und es ändert sich lediglich der reduzierte Parameter $h_{ij} = h_{ij}^{\mu\mu}$. Obwohl dieser dann auch direkt als Fitparameter interpretiert werden könnte (s. [67]), werden wir die reduzierte *Tight Binding*-Bindungsenergie mit einem separaten Skalierungsparameter anfitzen, der im Kapitel 2.5.6 mit dem Symbol ξ bezeichnet wird.

Bei den Inter-Spezies-*Tight-Binding*-Parametern geht man analog vor. Zwar sind diese zunächst wieder als geometrische Mittel der entsprechenden Intra-Spezies-Parameter festgelegt, jedoch wird man den reduzierten Parameter $h_{ij} = h_{ij}^{\mu\nu}$ wieder skalieren müssen, um so die gleiche Bindungsenergie für eine Referenzstruktur zu erhalten wie mit den konventionellen Parametern. Die Hybridisierungsverhältnisse sind unverändert die der einzelnen Spezies. Die Abstandsabhängigkeit der *Tight Binding*-Parameter zwischen verschiedenen Spezies μ und ν wird mit einem eigenen Satz von Skalierungsparametern beschrieben, da bei einer geometrischen Mittelung der Wechselwirkungsbe- reich von der Intra-Spezies-Skalierungsfunktion mit dem kleinsten Abschneideradius begrenzt würde (s.a. Abschnitt 2.5).

Würde der durch die geometrische Mittelung eingeführten Fehler als Störung betrachtet, dann müsste der σ -Block der ij -Untermatrix $\hat{H}_{i,j}^{0,\sigma}$ aus Gl. (2.10) durch den Störungsterm ergänzt werden:

$$\hat{H}_{i,j}^{1,\sigma}(\delta) = \begin{pmatrix} -\delta_{ji}\sqrt{\tilde{p}_i} - \delta_{ij}\sqrt{\tilde{p}_j} & \delta_{ij} - \delta_{ji}\sqrt{\tilde{p}_i\tilde{p}_j} \\ \delta_{ji} - \delta_{ij}\sqrt{\tilde{p}_i\tilde{p}_j} & -\delta_{ji}\sqrt{\tilde{p}_i} - \delta_{ij}\sqrt{\tilde{p}_j} \end{pmatrix} / \sqrt{(1 + \tilde{p}_i)(1 + \tilde{p}_j)}. \quad (2.14)$$

Die Inter-Spezies-Integrale der π -Bindungen $\pi_{ij}^{\mu\nu}$ werden in den folgenden Ableitungen mit einem separaten Satz von Parametern (Gleichgewichtswert des Integrals und Parameter der Skalierungsfunktion) beschrieben und behalten die Indizes der beiden beteiligten Atome. Falls jedoch kein separater Parametersatz vorliegt, kann das π -Integral –ähnlich wie der reduzierte Parameter $h_{ij}^{\mu\nu}$ über $\mathcal{S}_{ij}^{\mu\nu}$ in Gl. (2.9)– aus den

Bindungsintegralen der einzelnen Spezies gemittelt werden.

$$\pi_{ij}^{\mu\nu} = -\sqrt{|\pi_i||\pi_j|} = -|\mathcal{S}_{ij}^{\mu\nu}| \sqrt{\tilde{\pi}_i \tilde{\pi}_j} \quad (2.15)$$

Durch die Wahl der z -Achse als i - j -Verbindungsachse sind alle Winkelabhängigkeiten aus den Matrixelementen der i - j -Untermatrix des Hamilton-Operators $\hat{H}_{ij}$ (vgl. Gl. (2.1) und (2.3)) verschwunden. In allen anderen Untermatrizen sind die Bindungswinkel weiterhin vorhanden. Damit ist die Winkelabhängigkeit der Bindungsenergie (vgl. Gl. (1.22) und (2.11)) ausschließlich in der Bindungsordnung enthalten.

Die *On-site*-Untermatrix ist in der neuen Hybridbasis nicht länger diagonal,

$$\hat{H}_{i,i} = \left(\begin{array}{c|cccc} & |is\rangle & |ip_z\rangle & |ip_y\rangle & |ip_x\rangle \\ \hline |is\rangle & E_s & 0 & 0 & 0 \\ |ip_z\rangle & 0 & E_p & 0 & 0 \\ |ip_y\rangle & 0 & 0 & E_p & 0 \\ |ip_x\rangle & 0 & 0 & 0 & E_p \end{array} \right), \quad (2.16)$$

sondern transformiert zu

$$\hat{H}_{i,i} = \left(\begin{array}{c|cccc} & |i\sigma\rangle & |i\sigma_0\rangle & |ip_y\rangle & |ip_x\rangle \\ \hline |i\sigma\rangle & \frac{E_s + \tilde{p}_i E_p}{1 + \tilde{p}_i} & \frac{\sqrt{\tilde{p}_i}(E_s - E_p)}{1 + \tilde{p}_i} & 0 & 0 \\ |i\sigma_0\rangle & \frac{\sqrt{\tilde{p}_i}(E_s - E_p)}{1 + \tilde{p}_i} & \frac{\tilde{p}_i E_s + E_p}{1 + \tilde{p}_i} & 0 & 0 \\ |ip_y\rangle & 0 & 0 & E_p & 0 \\ |ip_x\rangle & 0 & 0 & 0 & E_p \end{array} \right). \quad (2.17)$$

2.2 Zweite Momente

Um nach Gleichung (2.11) die Bindungsenergie ausrechnen zu können, muss die Bindungsordnung $\Theta_{i\alpha,j\beta}$ ermittelt werden. Die Bindungsordnung kann nach Potenzen des Hamilton-Operators rekursiv entwickelt werden und in niedrigster, zweiter Ordnung ([53, Gln. (55) und (64)]) lautet diese,

$$\Theta_{i\alpha,j\beta} = \left[\frac{\mu_{2\alpha}^i + \mu_{2\beta}^j}{2 \langle i\alpha | \hat{H} | j\beta \rangle^2} \right]^{-1/2} \quad (2.18)$$

Für die σ -Bindungsordnung lautet der Nenner in Gl. (2.18) entsprechen Gl. (2.10)

$$\langle i\sigma | \hat{H} | j\sigma \rangle^2 = h_{i\sigma}^{j\sigma} h_{j\sigma}^{i\sigma} = h_{ij}^2. \quad (2.19)$$

Wie in Gl. (1.60) drücken wir das zweite Moment der lokalen Zustandsdichte $D_{i\alpha}$ als Summe über alle möglichen Pfade der Länge zwei in der Umgebung des Atoms i aus. Dazu wird zunächst ein vollständiger Basissatz $\mathbb{1} = \sum_{k\alpha} |k\alpha\rangle \langle k\alpha|$ eingeschoben, der alle Zustände $\alpha \in \{s, p_x, p_y, p_z\}$ aller Atom k des Systems umfasst. Mit

$$\langle i\alpha | \hat{H} | j\beta \rangle = h_{i\alpha}^{j\beta}$$

für das Matricelement des Hamilton-Operators folgt

$$\begin{aligned} \mu_{2\sigma}^i = \langle i\sigma | \hat{H}^2 | i\sigma \rangle &= \langle i\sigma | \hat{H} \mathbb{1} \hat{H} | i\sigma \rangle = \underbrace{h_{i\sigma}^{i\sigma} h_{i\sigma}^{i\sigma} + h_{i\sigma}^{i\sigma_0} h_{i\sigma_0}^{i\sigma}}_{\Delta E_i^2} + h_{i\sigma}^{j\sigma} h_{j\sigma}^{i\sigma} \\ &+ \underbrace{\sum_{k(i) \neq j} h_{i\sigma}^{ks} h_{ks}^{i\sigma} + h_{i\sigma}^{kx} h_{kx}^{i\sigma} + h_{i\sigma}^{ky} h_{ky}^{i\sigma} + h_{i\sigma}^{kz} h_{kz}^{i\sigma}}_{g_{i\sigma}^2}, \quad (2.20) \end{aligned}$$

denn die Sprünge zu den Zuständen $|j\sigma_0\rangle$, $|jp_x\rangle$ und $|jp_y\rangle$ verschwinden. Zusammen mit den ungeraden Momenten verschwinden auch die *On-site*-Hybridenergien $h_{i\sigma}^{i\sigma}$ und von

$$\Delta E_i^2 = \frac{1}{(1 + \tilde{p}_i)^2} [(E_{is} + \tilde{p}_i E_{ip})^2 + \tilde{p}_i (E_{is} - E_{ip})^2] = \frac{E_{is}^2 + \tilde{p}_i E_{ip}^2}{1 + \tilde{p}_i}$$

verbleibt nur der auf die Bindung h_{ij} normierte Kopplungsterm zwischen bindendem und antibindendem Hybridzustand

$$\hat{\delta}_i^2 = \frac{\Delta E_i^2}{h_{ij}^2} = \frac{\tilde{p}_i}{(1 + \tilde{p}_i)^2} \frac{\delta_i^2}{h_{ij}^2}, \quad (2.21)$$

der proportional zur Energieaufspaltung $\delta_i = E_{ip} - E_{is}$ zwischen *s*- und *p*-Zustand ist. Während die *x*- und *y*-Achsen weiterhin beliebig bleiben, wird die *z*-Achse entlang der *i-j*-Verbindungsachse festgelegt. Diese Wahl lässt nicht nur eine Anzahl von Matricelementen in Gl. (2.3) verschwinden, sondern bedeutet weiterhin, dass der Winkel zwischen den drei Atomen *i, j* und *k* allein durch den $\vec{e}_z$ -Richtungskosinus

$$n = \vec{e}_z \frac{\vec{R}_{ik}}{|\vec{R}_{ik}|} = \cos(\theta_{jik}) = \mathcal{C}_{jik}$$

gegeben ist. Es soll deshalb nicht überraschen, dass zwar anfänglich alle Richtungskosinus in die Rechnung eingehen werden, das Endergebnis jedoch lediglich durch den Richtungskosinus *n* bestimmt sein wird.

Um die Winkelfunktion $g_{i\sigma}^2$ aus Gl. (2.20) zu berechnen, müssen Sprünge zu Zuständen an anderen Nachbarn $k(i)$ mit den Gleichungen (2.5) und (2.1) ausgewertet werden. Da die Sprünge zu den drei Zuständen eines Nachbarn sich lediglich durch verschiedene Richtungskosinus unterscheiden, wird mit der geschweiften Klammer eine neue, kompakte Schreibweise eingeführt, in der jeder Zeile ein Sprung zum Zustand $|kx\rangle$, $|ky\rangle$ bzw. $|kz\rangle$ des Atoms $k(i) \neq j$ zugeordnet wird. Um alle möglichen Pfade zu betrachten, müssen die Zustände $|is\rangle$ und $|iz\rangle$ der Anfangs- und Endhybridzustände $|i\sigma\rangle$ unabhängig voneinander gewählt werden. Da erster und zweiter Sprung von identischer Struktur sind, folgt

$$\begin{aligned} g_{i\sigma}^2|_{x+y+z} &= h_{i\sigma}^{kx} h_{kx}^{i\sigma} + h_{i\sigma}^{ky} h_{ky}^{i\sigma} + h_{i\sigma}^{kz} h_{kz}^{i\sigma} \\ &= \frac{1}{1 + \tilde{p}_i} \left(\left\{ \begin{smallmatrix} l \\ m \\ n \end{smallmatrix} \right\} \sigma_{ik} + \left\{ \begin{smallmatrix} l_n \\ mn \\ n^2 \end{smallmatrix} \right\} \sqrt{\tilde{p}_i} \mathcal{P}_{ik} - \left\{ \begin{smallmatrix} l_n \\ mn \\ n^2-1 \end{smallmatrix} \right\} \sqrt{\tilde{p}_i} \pi_{ik} \right)^2. \quad (2.22) \end{aligned}$$

Die reinen σ -Beiträge ergeben mit $\mathcal{P}_{ik}^{\mu\kappa} = \sqrt{\tilde{p}_i} \sigma_{ik}^{\mu\kappa}$ aus Gl. (2.7)

$$g_{i\sigma}^2|_{x+y+z,\sigma} = \frac{\sigma_{ik}^2}{1 + \tilde{p}_i} (1 + n \tilde{p}_i)^2, \quad (2.23)$$

denn im kartesischen Koordinatensystem genügen die drei Richtungskosinusse der i - k -Verbindungsachse bzgl. der Quantisierungsachsen laut Gl. (1.12) dem Satz des Pythagoras in drei Dimensionen

$$l^2 + m^2 + n^2 = \frac{x^2 + y^2 + z^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}^2} = 1. \quad (2.24)$$

Die π -Beiträge in Gl. (2.22) verschwinden bis auf

$$g_{i\sigma}^2|_{\pi} = \frac{1 - n^2}{1 + \tilde{p}_i} \tilde{p}_i \pi_{ik}^2. \quad (2.25)$$

Mit

$$g_{i\sigma}^2|_s = h_{i\sigma}^{ks} h_{ks}^{i\sigma} = \frac{1}{1 + \tilde{p}_i} \left[\mathcal{S}_{ik} + \sqrt{\tilde{p}_i} n \sigma_{ki} \right]^2 = \frac{\mathcal{S}_{ik}^2}{1 + \tilde{p}_i} [1 + n \tilde{p}_i]^2 \quad (2.26)$$

kann nun der Ausdruck für die Winkelfunktion $g_{\sigma}^2(\theta_{jik})$ aus Gl. (2.20) zusammengesetzt werden:

$$g_{\sigma}^2(\theta_{jik}) = \frac{\mathcal{S}_{ik}^2 + \sigma_{ik}^2}{1 + \tilde{p}_i} (1 + n \tilde{p}_i)^2 + \frac{1 - n^2}{1 + \tilde{p}_i} \tilde{p}_i \pi_{ik}^2. \quad (2.27)$$

Schreibt man jetzt noch $\sigma_{ik}^2 + \mathcal{S}_{ik}^2 = \mathcal{S}_{ik}^2 (1 + \tilde{p}_k) = h_{ik}^2 / (1 + \tilde{p}_i)$ und trennt den abstandsabhängigen Faktor h_{ik}^2 ab, dann erhält man eine dimensionslose Funktion, welche nur vom Winkel θ_{jik} sowie den Verhältnissen einiger Slater-Koster-Integrale, nicht jedoch von den Abständen zwischen den Atomen i , j und k abhängt (s.a. [65] und [34, Gl. (34)]),

$$g_{\sigma}^2(\theta_{jik}) = \frac{(1 + \mathcal{C}_{jik} \tilde{p}_i)^2}{(1 + \tilde{p}_i)^2} + \frac{(1 - \mathcal{C}_{jik}^2) \tilde{p}_i \tilde{\pi}_{ik}^2}{(1 + \tilde{p}_i)^2 (1 + \tilde{p}_k)} = g_{\sigma,\sigma}^2(\theta_{jik}) + g_{\sigma,\pi}^2(\theta_{jik}). \quad (2.28)$$

Die Winkelfunktion $g_{\sigma}^2(\theta_{jik})$ ist durch null und eins beschränkt,

$$0 \leq g_{\sigma}^2(\theta_{jik}) \leq 1.$$

Mit der gefundenen Winkelfunktion und dem normierten Bindungsintegral $\hat{h}_{ik} = h_{ik}/h_{ij}$ erhält man einen recht einfachen Ausdruck für das zweite Moment:

$$\hat{\mu}_{2\sigma}^i = 1 + \Phi_{2\sigma}^i, \quad (2.29)$$

mit

$$\Phi_{2\sigma}^i = \hat{\delta}_i^2 + \sum_{k(i) \neq j} g_{\sigma}^2(\theta_{jik}) \hat{h}_{ik}^2.$$

Die Bindungsordnung lautet damit

$$\Theta_{i\sigma,j\sigma} = \left(1 + \frac{1}{2} (\Phi_{2\sigma}^i + \Phi_{2\sigma}^j) \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (2.30)$$

Es ist aufschlussreich, für Silizium konkrete Werte aus Gl. (2.13) einzusetzen, um den π -Term abzuschätzen und dessen Maximalwerte mit dem des σ -Terms zu vergleichen. Der π -Beitrag in Gl. (2.28) wird mit dem Faktor $\tilde{p}\tilde{\pi}^2/(1+\tilde{p}) \approx 0.18$ skaliert. Außerdem ist der σ -Beitrag gegenüber dem π -Beitrag um eins versetzt und schwankt mit einer 1.57 mal größeren Amplitude. Effektiv ist der π -Beitrag also fast zwei Größenordnungen kleiner ($0.18/2.57^2 \approx 0.027$) als der σ -Beitrag und ändert am prinzipiellen Verhalten der Winkelfunktion kaum etwas. Da sich der Einfluss des π -Beitrags auf die Energie der σ -Bindung nur im Prozentbereich bewegt, ändert sich auch die mit bestimmten Bindungswinkeln zwischen Atomen verbundene Energie nur unwesentlich. Interessanter jedoch als die absolute Bindungsordnung ist für die Berechnung der Dynamik dessen Gradient. Der π -Beitrag dominiert zwar zwischen 120° und 140° betragsmäßig die Winkelfunktion, stellt aber verglichen mit dem σ -Beitrag eher eine Konstante dar. In der Praxis und so auch in unserer Implementierung wird der π -Beitrag deshalb zugunsten eines kompakteren Ausdrucks vernachlässigt. Die Graphik 2.4 verdeutlicht diese Näherung und der Ausschnitt zeigt, dass nur die gesamte Winkelfunktion überall von Null verschieden ist, während der reine σ -Beitrag bei einem bestimmten Winkel verschwindet.

Conrad und Scheerschmidt [68] haben bereits aus dem zweiten Moment² erfolgreich ein empirisches Potential für kovalente Materialien entwickelt. Um jedoch strukturelle Eigenschaften zuverlässig vorhersagen zu können, muss zumindest das vierte Moment berücksichtigt werden, denn erst damit kann die Form der Zustandsdichte beschrieben werden [60].

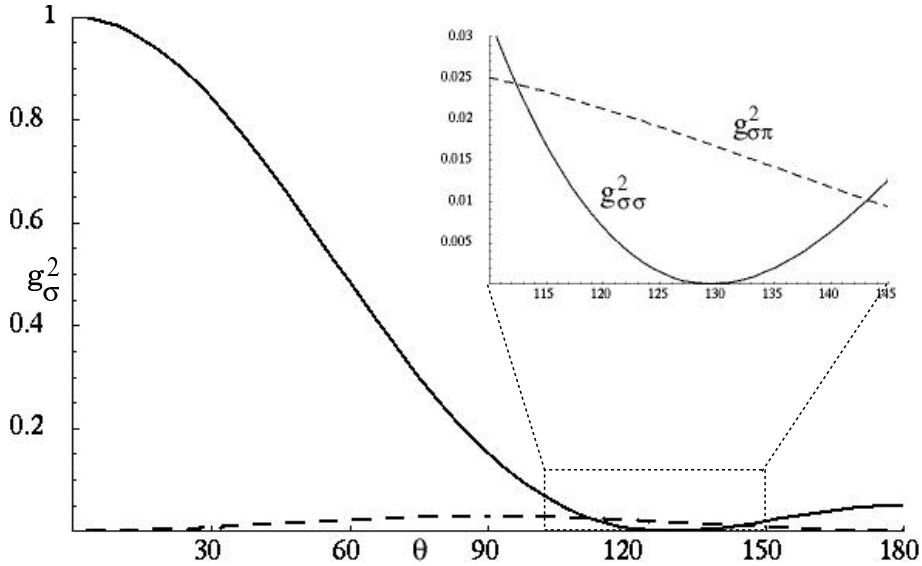


Abbildung 2.4: Abhängigkeit der Winkelfunktion $g_\sigma^2(\theta_{jik})$ vom Bindungswinkel: Der σ -Beitrag ist über weite Bereiche dominant. Bei großen Bindungswinkeln zwischen 120° und 140° bestimmt der π -Beitrag zwar den Betrag der Winkelfunktion, nicht jedoch deren für die Kräfte relevanten Anstieg.

²mit der Winkelfunktion in einer anderen Darstellung; s.a. [69] und im Anhang C

2.3 Vierte Momente

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie man die σ -Bindungsordnung durch Auswerten der Pfade über die elektronischen Zustände benachbarter Atome erhält. Während die π -Terme zum zweiten Moment nur etwa 3% beitrugen und vernachlässigt werden konnten, wird die vollständige Auswertung der vierten Momente zeigen, dass die π -Terme dort vergleichbar große Beiträge liefern wie die reinen σ -Terme. Wir gehen damit über die Näherung von [70] hinaus und –nach Abschätzung der Terme– auch über die Originalarbeit von [62].

Zur Berechnung der vierten Momente μ_4 ist es notwendig, alle möglichen Übergangsterme der Länge vier zusammenzuzählen. Wie bei der Auswertung der zweiten Momente werden vollständige Basissätze eingeschoben,

$$\mu_{4\sigma}^i = \langle i\sigma | \hat{H}^4 | i\sigma \rangle = \langle i\sigma | \hat{H} \mathbf{1} \hat{H} \mathbf{1} \hat{H} | i\sigma \rangle \quad (2.31)$$

2.3.1 2x2-Beiträge der Form $i \rightarrow k(i) \rightarrow i \rightarrow k'(i) \rightarrow i$

Zunächst wird der Sprung vom Zustand $|i\sigma\rangle$ zu zwei seiner Nachbarn $k(i)$ und $k'(i)$ ausgewertet:

$$\begin{aligned} \mu_{i\sigma}^{(4)} \Big|_{2 \times 2} &= \sum_{k(i), k'(i)} \sum_{\gamma, \epsilon, \delta} h_{i\sigma}^{k\gamma} h_{k\gamma}^{i\delta} h_{i\delta}^{k'\epsilon} h_{k'\epsilon}^{i\sigma} = \sum_{k(i), k'(i)} \sum_{\gamma, \epsilon} \underbrace{h_{i\sigma}^{k\gamma} h_{k\gamma}^{i\sigma} h_{i\sigma}^{k'\epsilon} h_{k'\epsilon}^{i\sigma}}_{A4} \\ &\quad + \underbrace{h_{i\sigma}^{k\gamma} h_{k\gamma}^{i\sigma_0} h_{i\sigma_0}^{k'\epsilon} h_{k'\epsilon}^{i\sigma}}_{B4} + \underbrace{h_{i\sigma}^{k\gamma} h_{k\gamma}^{ix} h_{i\sigma}^{k'\epsilon} h_{k'\epsilon}^{i\sigma}}_{C4} + \underbrace{h_{i\sigma}^{k\gamma} h_{k\gamma}^{iy} h_{i\sigma}^{k'\epsilon} h_{k'\epsilon}^{i\sigma}}_{D4} \end{aligned} \quad (2.32)$$

Alle Terme in Gl. (2.32) sind laut Tabelle 1.1 symmetrisch und der zweite Doppelsprung geht jeweils aus dem ersten durch Ersetzen der Atomindizes ($k \rightarrow k'$) hervor. Der erste Term wurde bereits für $\mu^{(2)}$ in Gl. (2.28) angegeben und lautet

$$A4 = h_{ik}^2 h_{ik'}^2 g_\sigma^2(\theta_{jik}) g_\sigma^2(\theta_{jik'}). \quad (2.33)$$

Die π -Terme sind wieder fast zwei Größenordnungen kleiner (2.7%). Den Term $B4$ findet man analog zu Gl. (2.28), indem man die Summation über $\gamma \in \{s, p_x, p_y, p_z\}$ separat betrachtet. Mit den Gleichungen (2.7) erhält man

$$\begin{aligned} B4|_{s,k} &= h_{i\sigma}^{ks} h_{ks}^{i\sigma_0} = \frac{1}{1 + \tilde{p}_i} \left[\mathcal{S}_{ik} + n \sqrt{\tilde{p}_i} \sigma_{ki} \right] \left[\sqrt{\tilde{p}_i} \mathcal{S}_{ik} - n \sigma_{ki} \right] \\ &= \frac{\mathcal{S}_{ik}^2 \sqrt{\tilde{p}_i}}{1 + \tilde{p}_i} [1 + n \tilde{p}_i] [1 - n]. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Für Sprünge zu x - y - und z -Zuständen am Nachbarn $k(i)$ werden die reinen σ -Beiträge und die π -Beiträge getrennt gesammelt,

$$B4|_{x+y+z,k} = h_{i\sigma}^{kx} h_{kx}^{i\sigma_0} + h_{i\sigma}^{ky} h_{ky}^{i\sigma_0} + h_{i\sigma}^{kz} h_{kz}^{i\sigma_0} = \frac{1}{1 + \tilde{p}_i} \times \quad (2.35)$$

$$\begin{aligned} &\left[\left\{ \frac{l}{m} \right\} \sigma_{ik} + \left\{ \frac{ln}{mn} \right\} \sqrt{\tilde{p}_i} \mathcal{P}_{ik} - \left\{ \frac{ln}{n^2-1} \right\} \sqrt{\tilde{p}_i} \pi_{ik} \right] \times \\ &\left[\left\{ \frac{l}{m} \right\} \sqrt{\tilde{p}_i} \sigma_{ik} - \left\{ \frac{ln}{mn} \right\} \mathcal{P}_{ik} + \left\{ \frac{ln}{n^2-1} \right\} \pi_{ik} \right] \end{aligned} \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned}
 B4|_{x+y+z,k,\sigma} &= \frac{1}{1+\tilde{p}_i} \left[-n\sigma_{ik}\mathcal{P}_{ik} + \sigma_{ik}^2\sqrt{\tilde{p}_i} + n\tilde{p}_i\mathcal{P}_{ik}\sigma_{ik} - n^2\mathcal{P}_{ik}^2\sqrt{\tilde{p}_i} \right] \\
 &= \frac{\sigma_{ik}^2}{1+\tilde{p}_i} \left[-n\sqrt{\tilde{p}_i} + \sqrt{\tilde{p}_i} + n\tilde{p}_i\sqrt{\tilde{p}_i} - n^2\tilde{p}_i\sqrt{\tilde{p}_i} \right] \\
 &= \frac{\sigma_{ik}^2\sqrt{\tilde{p}_i}}{1+\tilde{p}_i} [1+n\tilde{p}_i][1-n],
 \end{aligned} \tag{2.37}$$

und die π -Beiträge verschwinden bis auf

$$B4|_{x+y+z,k,\pi} = -\frac{(1-n^2)\pi_{ik}^2\sqrt{\tilde{p}_i}}{1+\tilde{p}_i} = -h_{ik}^2 \frac{g_{\sigma,\pi}^2(\theta_{jik})}{\sqrt{\tilde{p}_i}}. \tag{2.38}$$

Die Gleichungen (2.37), (2.38) und (2.34) ergeben als Zwischenergebnis für $B4$

$$B4 = h_{ik}^2 h_{ik'}^2 \left[\frac{g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik})\sqrt{\tilde{p}_i}(1-n)}{1+\tilde{p}_i} - \frac{g_{\sigma,\pi}^2(\theta_{jik})}{\sqrt{\tilde{p}_i}} \right] \times [k \rightarrow k'] \tag{2.39}$$

Der Sprung zum Nachbarn $k'(i)$ ist von identischer Struktur und geht aus dem Ausdruck in eckigen Klammern durch Ersetzen des entsprechenden Winkels hervor. Dies soll durch $[k \rightarrow k']$ angedeutet werden. Vergleicht man wieder die Größenordnungen der σ -Terme von 0.21 und der π -Terme von 0.027, so erkennt man, dass die π -Terme bereits etwa 13% beisteuern.

Für die Summanden $C4$ und $D4$ der Gleichung (2.32) gilt,

$$C4|_{s,k} = h_{is}^{ks} h_{ks}^{ix} = \frac{l\sigma_{ki}}{\sqrt{1+\tilde{p}_i}} (\mathcal{S}_{ik} + \sqrt{\tilde{p}_i} n\sigma_{ki}) = l\sigma_{ki} \mathcal{S}_{ik} g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik}) \sqrt{1+\tilde{p}_i},$$

$$\begin{aligned}
 C4|_{x+y+z,k} &= \sum_{\gamma \in \{x,y,z\}} h_{i\sigma}^{k\gamma} h_{k\gamma}^{ix} = \frac{1}{\sqrt{1+\tilde{p}_i}} \times \\
 &\left[\left\{ \frac{l}{n} \right\} \sigma_{ik} + \left\{ \frac{ln}{n^2} \right\} \sqrt{\tilde{p}_i} \mathcal{P}_{ik} - \left\{ \frac{ln}{n^2} \right\} \sqrt{\tilde{p}_i} \pi_{ik} \right] \left[\left\{ \frac{l^2}{ln} \right\} \mathcal{P}_{ik} - \left\{ \frac{l^2-1}{ln} \right\} \pi_{ik} \right] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{1+\tilde{p}_i}} \left(l\sigma_{ik}\mathcal{P}_{ik} + ln\mathcal{P}_{ik}^2\sqrt{\tilde{p}_i} - ln\pi_{ik}^2\sqrt{\tilde{p}_i} \right) \\
 &= l\sigma_{ik}\mathcal{P}_{ik}g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik})\sqrt{1+\tilde{p}_i} - \frac{ln\pi_{ik}^2\sqrt{\tilde{p}_i}}{\sqrt{1+\tilde{p}_i}}.
 \end{aligned}$$

Benutzt man für den Sprung zum gestrichenen Nachbarn k' gestrichene Richtungskosinusse, d.h.

$$\left\{ \frac{l}{n} \right\} = \left\{ \frac{l}{n} \right\}_k \quad \text{und} \quad \left\{ \frac{l'}{n'} \right\} = \left\{ \frac{l}{n} \right\}_{k'},$$

so lautet der komplette $C4$ -Sprung

$$C4 = ll' h_{ik}^2 h_{ik'}^2 \frac{\tilde{p}_i}{1+\tilde{p}_i} \left[g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik}) - \frac{n\tilde{\pi}_{ik}^2}{(1+\tilde{p}_i)(1+\tilde{p}_k)} \right] \times [k \rightarrow k']. \tag{2.40}$$

Der Vorfaktor des ansonsten identischen Summanden $D4$ für den Sprung zum $|iy\rangle$ -Zustand lautet mm' . Addiert man $C4$ und $D4$, so kann der Vorfaktor umgeschrieben werden, denn mit der Definition der Kosinusse l, m und n bezüglich des zwischen den Atomen k, k' und i eingeschlossenen Winkels $\theta_{kik'}$ gilt

$$\frac{\vec{r}_{ik}}{|\vec{r}_{ik}|} \frac{\vec{r}_{ik'}}{|\vec{r}_{ik'}|} = \begin{pmatrix} l \\ m \\ n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l \\ m \\ n \end{pmatrix}' = \cos(\theta_{kik'}) = \mathcal{C}_{kik'} = ll' + mm' + nn', \quad (2.41)$$

und deshalb ist

$$C4 + D4 = h_{ik}^2 h_{ik'}^2 \frac{\tilde{p}_i}{1 + \tilde{p}_i} (\mathcal{C}_{kik'} - nn') \times \left[g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik}) - \frac{n\tilde{\pi}_{ik}^2}{(1 + \tilde{p}_i)(1 + \tilde{p}_k)} \right] \times [k \rightarrow k']. \quad (2.42)$$

Wir vergleichen wieder die π - und σ -Beiträge in der eckigen Klammer,

$$\frac{1}{1 + \tilde{p}} \left[1 + n \left(\tilde{p} - \frac{\tilde{\pi}^2}{1 + \tilde{p}} \right) \right]$$

und können mit der Abschätzung³

$$\tilde{\pi}^2 \ll \tilde{p}(1 + \tilde{p}),$$

die π -Beiträge vernachlässigen.

Ohne π -Terme in den Gleichungen (2.33, 2.39, 2.42) lässt sich der 2×2 -Beitrag zum vierten Moment entsprechend der Gleichung (2.32) vereinfachen.

$$B4|_{\sigma,\sigma} = \frac{h_{ik}^2 h_{ik'}^2 g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik}) g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik'})}{(1 + \tilde{p}_i)^2} \tilde{p}_i (1 - n)(1 - n') \quad (2.43)$$

Die Summanden $A4$ und $B4$ werden nun wie folgt zusammen gefasst:

$$\begin{aligned} A4|_{\sigma} + B4|_{\sigma} &= \frac{h_{ik}^2 h_{ik'}^2 g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik}) g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik'})}{(1 + \tilde{p}_{ij})^2} \\ &\times \left\{ (1 + n\tilde{p}_i)(1 + n'\tilde{p}_i) + (\sqrt{\tilde{p}_i} - n\sqrt{\tilde{p}_i})(\sqrt{\tilde{p}_i} - n'\sqrt{\tilde{p}_i}) \right\} \\ &= h_{ik}^2 h_{ik'}^2 \frac{g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik}) g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik'})}{1 + \tilde{p}_i} (1 + nn'\tilde{p}_i), \end{aligned} \quad (2.44)$$

und mit

$$C4|_{\sigma} + D4|_{\sigma} = h_{ik}^2 h_{ik'}^2 \frac{g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik}) g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik'})}{1 + \tilde{p}_i} (\mathcal{C}_{kik'} - nn') \tilde{p}_i \quad (2.45)$$

findet man (s.a. [33, Gl. (11)])

$$\mu_{4\sigma}^i|_{2 \times 2} = \sum_{k(i), k'(i) \neq j} h_{ik}^2 h_{ik'}^2 g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik}) g_{\sigma,\sigma}(\theta_{kik'}) g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik'}). \quad (2.46)$$

³Fehler bei Silizium: $\approx 7\%$

Für die spezielle Wahl von $k' = k$ ist $g_{\sigma,\sigma}(\theta_{kik'}) = 1$ und somit

$$\mu_{4\sigma}^i|_{2 \times 2} = \sum_{k(i) \neq j} h_{ik}^4 g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik})^2. \quad (2.47)$$

Verglichen mit den 3% im Ausdruck für das zweite Moment (2.28) tragen die π -Terme in den Ausdrücken für $A4, B4, C4 + D4$ bereits 2.7%, 13% bzw. 7% zum 2×2 -Moment bei. Da die Ausdrücke in den Gln. (2.33, 2.39, 2.42) verglichen mit Gl. (2.46) unter wesentlich größerem Aufwand berechnet werden müssten, werden sie im Folgenden auch von uns vernachlässigt.

2.3.2 1x4-Beiträge der Form $i \rightarrow k(i) \rightarrow k'(k) \rightarrow k(i) \rightarrow i$

Der Sprung vom Zustand $|i\sigma\rangle$ zu seinem übernächsten Nachbarn $k'(k)$ via $k(i)$ folgt ebenso. Es bietet sich an, die Summe nach einbezogenen Zuständen am Atom k zu unterteilen. Auf dem Hin- und dem Rückweg stehen jeweils die vier Zustände $|k_s\rangle, |k_x\rangle, |k_y\rangle$ sowie $|k_z\rangle$ zur Verfügung und es müssen alle 16 Kombinationen ausgewertet werden.

$$\mu_{4\sigma}^i|_{1 \times 4} = \sum_{k(i), k'(k)} \sum_{\gamma, \delta, \epsilon} h_{i\sigma}^{k\gamma} h_{k'\epsilon}^{k'\epsilon} h_{k'\epsilon}^{k\delta} h_{k\delta}^{i\sigma} = \sum_{k(i), k'(k)} \sum_{\epsilon} \left(\sum_{\gamma, \delta} \{k_s\} + \{k_{xyz}\} \right) \quad (2.48)$$

Der Term $\{k_s\}$ summiert all diejenigen Pfade, die mindestens einmal über den Zustand $|k_s(i)\rangle$ laufen. Im Term $\{k_{xyz}\}$ sind die Sprünge über die restlichen Zustände am Atom $k(i)$ enthalten. Das Ergebnis ist sehr kompakt, da sich die Winkelabhängigkeiten der p -Zustände wie schon in den vorherigen Abschnitten elegant auflösen.

$$\begin{aligned} h_{i\sigma}^{ks} h_{ks}^{i\sigma} &= \frac{1}{1 + \tilde{p}_i} \left(\mathcal{S}_{ik} + n \sqrt{\tilde{p}_i} \sigma_{ki} \right)^2 = \frac{(1 + n \tilde{p}_i)^2}{1 + \tilde{p}_i} \mathcal{S}_{ik}^2 = h_{ik}^2 \frac{g_{\sigma,\sigma}^2(\theta_{jik})}{1 + \tilde{p}_k}, \\ \sum_{\epsilon \in \{s, x, y, z\}} h_{ks}^{k'\epsilon} h_{k'\epsilon}^{ks} &= \mathcal{S}_{kk'}^2 + \sigma_{kk'}^2 = \frac{h_{kk'}^2}{1 + \tilde{p}_k} \\ \sum_{\epsilon \in \{s, x, y, z\}} h_{ks}^{k'\epsilon} h_{k'\epsilon}^{ks} h_{i\sigma}^{ks} h_{ks}^{i\sigma} &= \frac{h_{ik}^2 h_{kk'}^2}{(1 + \tilde{p}_k)^2} g_{\sigma,\sigma}^2(\theta_{jik}) \end{aligned} \quad (2.49)$$

Der Mischterm mit einem $|k_s\rangle$ - und einem $|k_\alpha\rangle$ -Zustand mit $\alpha \in \{x, y, z\}$ ergibt

$$\begin{aligned} h_{i\sigma}^{ks} h_{k\alpha}^{i\sigma} &= \frac{(1 + n \tilde{p}_i)^2}{1 + \tilde{p}_i} \mathcal{S}_{ik} \sigma_{ik} \left\{ \frac{l}{m} \right\}_n - \frac{(1 + n \tilde{p}_i)}{1 + \tilde{p}_i} \mathcal{S}_{ik} \pi_{ik} \sqrt{\tilde{p}_i} \left\{ \frac{ln}{mn} \right\}_{n^2-1} \\ &= -\frac{h_{ik}^2}{1 + \tilde{p}_k} \left(g_{\sigma,\sigma}^2(\theta_{jik}) \sqrt{\tilde{p}_k} \left\{ \frac{l}{m} \right\}_n + g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik}) \frac{\tilde{\pi}_{ik} \sqrt{\tilde{p}_i}}{1 + \tilde{p}_i} \left\{ \frac{ln}{mn} \right\}_{n^2-1} \right). \end{aligned}$$

Bei der nächsten Summe verschwinden die π -Terme:

$$\sum_{\epsilon \in \{s, x, y, z\}} h_{ks}^{k'\epsilon} h_{k'\epsilon}^{k\alpha} = (\mathcal{S}_{kk'} \sigma_{k'k} + \mathcal{P}_{kk'} \sigma_{kk'}) \left\{ \frac{l}{m} \right\}_n' = \frac{h_{kk'}^2}{1 + \tilde{p}_k} \sqrt{\tilde{p}_k} \left\{ \frac{l}{m} \right\}_n'.$$

Beachtet man, dass sich die Vorzeichen der Richtungskosinusse gemäß

$$\left\{ \begin{smallmatrix} l \\ m \\ n \end{smallmatrix} \right\}_{ki} = - \left\{ \begin{smallmatrix} l \\ m \\ n \end{smallmatrix} \right\}_{ik} = \left\{ \begin{smallmatrix} \bar{l} \\ \bar{m} \\ \bar{n} \end{smallmatrix} \right\}_{ik}$$

ändern, also

$$- \left\{ \begin{smallmatrix} l_n \\ m_n \\ n^2-1 \end{smallmatrix} \right\} = \left\{ \begin{smallmatrix} \bar{l}_n \\ \bar{m}_n \\ \bar{n}n+1 \end{smallmatrix} \right\}$$

gilt, dann lassen sich die σ - und π -Beiträge mit Gl. (2.41) vereinfachen zu:

$$\sum_{\epsilon \in \{s,x,y,z\}} \sum_{\delta \in \{x,y,z\}} h_{ks}^{k'\epsilon} h_{k'\epsilon}^{k\delta} h_{i\sigma}^{ks} h_{k\delta}^{i\sigma} \Big|_{\sigma} = 2 \frac{h_{ik}^2 h_{kk'}^2}{(1 + \tilde{p}_k)^2} g_{\sigma,\sigma}^2(\theta_{jik}) \tilde{p}_k \mathcal{C}_{ikk'}, \quad (2.50)$$

$$\sum_{\epsilon \in \{s,x,y,z\}} \sum_{\delta \in \{x,y,z\}} h_{ks}^{k'\epsilon} h_{k'\epsilon}^{k\delta} h_{i\sigma}^{ks} h_{k\delta}^{i\sigma} \Big|_{\pi} = 2 \frac{h_{ik}^2 h_{kk'}^2}{(1 + \tilde{p}_k)^2} g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik}) \tilde{\pi}_{ik} \frac{\sqrt{\tilde{p}_i \tilde{p}_k}}{1 + \tilde{p}_i} (n \mathcal{C}_{ikk'} + n'). \quad (2.51)$$

Der Faktor zwei entsteht durch Permutation der Zustände am Atom k , da einerseits in der hier verwendeten Abzählung der $|k_s\rangle$ -Zustand zwar beim Hinsprung gewählt wurde, es aber genauso gut der Rücksprungs hätte sein können, und andererseits für die Übergangsintegrale $h_{i\alpha}^{j\beta} = h_{j\beta}^{i\alpha}$ gilt. Jetzt sind noch die Terme ohne $|k_s\rangle$ -Anteile, d.h. $|k_\alpha\rangle$ mit $\alpha \in \{x, y, z\}$ hinzuzufügen:

$$\begin{aligned} h_{i\sigma}^{k\alpha} h_{k\alpha}^{i\sigma} &= \frac{1}{1 + \tilde{p}_i} \left(\sigma_{ik} \left\{ \begin{smallmatrix} l \\ m \\ n \end{smallmatrix} \right\} + \sqrt{\tilde{p}_i} \mathcal{P}_{ik} \left\{ \begin{smallmatrix} l_n \\ m_n \\ n^2 \end{smallmatrix} \right\} - \sqrt{\tilde{p}_i} \pi_{ik} \left\{ \begin{smallmatrix} l_n \\ m_n \\ n^2-1 \end{smallmatrix} \right\} \right)^2 \\ &= g_{\sigma,\sigma}^2(\theta_{jik}) (1 + \tilde{p}_i) \sigma_{ik}^2 \left\{ \begin{smallmatrix} l^2 \\ m^2 \\ n^2 \end{smallmatrix} \right\} \\ &\quad + \frac{\tilde{p}_i \pi_{ik}^2}{1 + \tilde{p}_i} \left\{ \begin{smallmatrix} l^2 n^2 \\ m^2 n^2 \\ (n^2-1)^2 \end{smallmatrix} \right\} - 2 \sqrt{\tilde{p}_i} \pi_{ik} \sigma_{ik} g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik}) \left\{ \begin{smallmatrix} l^2 n \\ m^2 n \\ (n^2-1)n \end{smallmatrix} \right\} \\ &= \frac{h_{ik}^2}{1 + \tilde{p}_k} \left[\mathfrak{a} \left\{ \begin{smallmatrix} l^2 \\ m^2 \\ n^2 \end{smallmatrix} \right\} + \mathfrak{b} \left\{ \begin{smallmatrix} l^2 n^2 \\ m^2 n^2 \\ (n^2-1)^2 \end{smallmatrix} \right\} + 2\mathfrak{c} \left\{ \begin{smallmatrix} l^2 n \\ m^2 n \\ (n^2-1)n \end{smallmatrix} \right\} \right]. \end{aligned}$$

Dabei werden folgende Ersetzungen verwendet:

$$\begin{cases} \mathfrak{a} = \tilde{p}_k g_{\sigma,\sigma}^2(\theta_{jik}) \\ \mathfrak{b} = \frac{\tilde{\pi}_{ik}^2 \tilde{p}_i}{(1 + \tilde{p}_i)^2} \\ \mathfrak{c} = \frac{\tilde{\pi}_{ik} \sqrt{\tilde{p}_k \tilde{p}_i}}{1 + \tilde{p}_i} g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik}) \\ \mathfrak{d} = \tilde{p}_k \\ \mathfrak{e} = \frac{\tilde{\pi}_{kk'}^2}{1 + \tilde{p}_{k'}}. \end{cases} \quad (2.52)$$

Für den $|k_x\rangle$ -Beitrag zum zweiten Sprung erhält man

$$\begin{aligned}
\sum_{\epsilon \in \{s,x,y,z\}} h_{kx}^{k'\epsilon} h_{k'\epsilon}^{kx} &= (l' \sigma_{k'k})^2 + \left(\mathcal{P}_{kk'} \left\{ \begin{smallmatrix} l'^2 \\ l'm' \\ l'n' \end{smallmatrix} \right\} - \pi_{kk'} \left\{ \begin{smallmatrix} l'^2-1 \\ l'm' \\ l'n' \end{smallmatrix} \right\} \right)^2 \\
&= l'^2 (\sigma_{k'k}^2 + \mathcal{P}_{kk'}^2) + \pi_{kk'}^2 \left\{ \begin{smallmatrix} l'^2-1 \\ l'm' \\ l'n' \end{smallmatrix} \right\}^2 - 2\pi_{kk'} \mathcal{P}_{kk'} \left\{ \begin{smallmatrix} l'^2(l'^2-1) \\ l'^2 m'^2 \\ l'^2 n'^2 \end{smallmatrix} \right\} \\
&= \frac{h_{kk'}^2}{1 + \tilde{p}_k} (\mathfrak{d} l'^2 + \mathfrak{e} (1 - l'^2)),
\end{aligned}$$

und insgesamt

$$\sum_{\epsilon \in \{s,x,y,z\}} h_{k\alpha}^{k'\epsilon} h_{k'\epsilon}^{k\alpha} = \frac{h_{kk'}^2}{1 + \tilde{p}_k} \left(\mathfrak{d} \left\{ \begin{smallmatrix} l'^2 \\ m'^2 \\ n'^2 \end{smallmatrix} \right\} + \mathfrak{e} \left(\begin{smallmatrix} 1-l'^2 \\ 1-m'^2 \\ 1-n'^2 \end{smallmatrix} \right) \right).$$

Die drei ungemischten Pfade,

$$P_{\alpha,\alpha} = \sum_{\epsilon \in \{s,x,y,z\}} h_{i\sigma}^{k\alpha} h_{k\alpha}^{k'\epsilon} h_{k'\epsilon}^{k\alpha} h_{k\alpha}^{i\sigma}, \quad (2.53)$$

lauten damit

$$\begin{cases} P_{x,x} = \frac{h_{ik}^2 h_{kk'}^2}{(1+\tilde{p}_k)^2} [\mathfrak{a} l^2 + \mathfrak{b} l^2 n^2 + 2\mathfrak{c} l^2 n] [\mathfrak{d} l'^2 + \mathfrak{e} (1 - l'^2)] \\ P_{y,y} = \frac{h_{ik}^2 h_{kk'}^2}{(1+\tilde{p}_k)^2} [\mathfrak{a} m^2 + \mathfrak{b} m^2 n^2 + 2\mathfrak{c} m^2 n] [\mathfrak{d} m'^2 + \mathfrak{e} (1 - m'^2)] \\ P_{z,z} = \frac{h_{ik}^2 h_{kk'}^2}{(1+\tilde{p}_k)^2} [\mathfrak{a} n^2 + \mathfrak{b} (n^2 n^2 - 2n^2 + 1) + 2\mathfrak{c} (n^2 n - n)] [\mathfrak{d} n'^2 + \mathfrak{e} (1 - n'^2)]. \end{cases} \quad (2.54)$$

Der Mischterm mit einem $|k_x\rangle$ - und einem $|k_y\rangle$ -Zustand setzt sich aus

$$\begin{aligned}
h_{i\sigma}^{kx} h_{ky}^{i\sigma} &= \frac{1}{1 + \tilde{p}_i} \left[l \sigma_{ik} + \sqrt{\tilde{p}_i} \ln(\mathcal{P}_{ik} - \pi_{ik}) \right] \left[m \sigma_{ik} + \sqrt{\tilde{p}_i} m n (\mathcal{P}_{ik} - \pi_{ik}) \right] \\
&= \sigma_{ik}^2 g_{\sigma,\sigma}^2(\theta_{jik}) (1 + \tilde{p}_i) l m \\
&\quad + \frac{\tilde{p}_i \pi_{ik}^2}{1 + \tilde{p}_i} l m n^2 - 2g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik}) \sigma_{ik} \pi_{ik} \sqrt{\tilde{p}_i} l m n \\
&= \frac{h_{ik}^2}{1 + \tilde{p}_k} [\mathfrak{a} l m + \mathfrak{b} l m n^2 + 2\mathfrak{c} l m n]
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
\sum_{\epsilon \in \{s,x,y,z\}} h_{kx}^{k'\epsilon} h_{k'\epsilon}^{ky} &= l' m' \sigma_{k'k}^2 + \left(\mathcal{P}_{kk'} \left\{ \begin{smallmatrix} l'^2 \\ l'm' \\ l'n' \end{smallmatrix} \right\} - \pi_{kk'} \left\{ \begin{smallmatrix} l'^2-1 \\ l'm' \\ l'n' \end{smallmatrix} \right\} \right) \left(\mathcal{P}_{kk'} \left\{ \begin{smallmatrix} l'm' \\ m'^2 \\ m'n' \end{smallmatrix} \right\} - \pi_{kk'} \left\{ \begin{smallmatrix} l'm' \\ m'^2-1 \\ m'n' \end{smallmatrix} \right\} \right) \\
&= (\sigma_{k'k}^2 + \mathcal{P}_{kk'}^2) l' m' - \pi_{kk'}^2 l' m' \\
&= \frac{h_{kk'}^2}{1 + \tilde{p}_k} [\mathfrak{d} l' m' - \mathfrak{e} l' m']
\end{aligned}$$

zusammen.

Ganz analog findet man den Mischterm mit einem $|k_z\rangle$ - und einem $|k_\alpha\rangle$ -Zustand, wobei $|k_\alpha\rangle$ beide Zustände $\{|k_x\rangle, |k_y\rangle\}$ umfasst,

$$\begin{aligned} h_{i\sigma}^{k\alpha} h_{kz}^{i\sigma} &= \frac{1}{1 + \tilde{p}_i} \left[\left\{ \begin{matrix} l \\ m \end{matrix} \right\} \sigma_{ik} + \sqrt{\tilde{p}_i} \left\{ \begin{matrix} ln \\ mn \end{matrix} \right\} (\mathcal{P}_{ik} - \pi_{ik}) \right] \left[n\sigma_{ik} + \sqrt{\tilde{p}_i} (\mathcal{P}_{ik} n^2 - \pi_{ik} (n^2 - 1)) \right] \\ &= \frac{h_{ik}^2}{1 + \tilde{p}_k} \left[\mathfrak{a} \left\{ \begin{matrix} ln \\ mn \end{matrix} \right\} + \mathfrak{b} \left\{ \begin{matrix} ln(n^2-1) \\ mn(n^2-1) \end{matrix} \right\} + \mathfrak{c} (2 \left\{ \begin{matrix} ln^2 \\ mn^2 \end{matrix} \right\} - \left\{ \begin{matrix} l \\ m \end{matrix} \right\}) \right], \end{aligned}$$

und

$$\sum_{\epsilon \in \{s, x, y, z\}} h_{k\alpha}^{k'\epsilon} h_{k'\epsilon}^{kz} = \frac{h_{kk'}^2}{1 + \tilde{p}_k} \left[\mathfrak{d} \left\{ \begin{matrix} l'n' \\ m'n' \end{matrix} \right\} - \mathfrak{e} \left\{ \begin{matrix} l'n' \\ m'n' \end{matrix} \right\} \right].$$

Die gemischten Pfade sind damit:

$$\begin{cases} P_{x,y} = 2 \frac{h_{ik}^2 h_{kk'}^2}{(1 + \tilde{p}_k)^2} [\mathfrak{a}lm + \mathfrak{b}lmn^2 + 2\mathfrak{c}lmn][\mathfrak{d}l'm' - \mathfrak{e}l'm'] \\ P_{x,z} = 2 \frac{h_{ik}^2 h_{kk'}^2}{(1 + \tilde{p}_k)^2} [\mathfrak{a}ln + \mathfrak{b}(lmn^2 - ln) + \mathfrak{c}(2ln^2 - l)][\mathfrak{d}l'n' - \mathfrak{e}l'n'] \\ P_{y,z} = 2 \frac{h_{ik}^2 h_{kk'}^2}{(1 + \tilde{p}_k)^2} [\mathfrak{a}mn + \mathfrak{b}(mnn^2 - mn) + \mathfrak{c}(2mn^2 - m)][\mathfrak{d}m'n' - \mathfrak{e}m'n']. \end{cases} \quad (2.55)$$

Man kann erkennen, dass alle Pfade $P_{\alpha,\beta}$, die hin- und zurück über den Zustand $\alpha, \beta \in \{x, y, z\}$ laufen, in ähnlicher Weise darstellbar sind,

$$P_{\alpha,\alpha} = \sum_{\epsilon \in \{s, x, y, z\}} h_{i\sigma}^{k\alpha} h_{k\alpha}^{k'\epsilon} h_{k'\epsilon}^{k\beta} h_{k\beta}^{i\sigma} = \frac{h_{ik}^2 h_{kk'}^2}{(1 + \tilde{p}_k)^2} [\mathfrak{A} + \mathfrak{B} + \mathfrak{C}][\mathfrak{D} + \mathfrak{E}], \quad (2.56)$$

wobei die kleinen Frakturbuchstaben und Richtungskosinus in großen Frakturbuchstaben zusammengefasst wurden. Um die Produkte aus den Gleichungen in (2.54-2.55) aufzusummieren, werden die Koeffizienten gesammelt. Zu beachten ist, dass sich die Vorzeichen einiger Richtungskosinus ändern, wenn der Kosinus $\mathcal{C}_{ikk'}$ des zwischen den Achsen $k - i$ und $k - k'$ eingeschlossenen Winkels $\theta_{ikk'}$ mit

$$2(l'lmm' + ll'nn' + mm'nn') + (l'^2l^2 + m'^2m^2 + n'^2n^2) = (l'l + m'm + n'n)^2 = \mathcal{C}_{ikk'}^2$$

eingesetzt wird.

Definiert man nun den Torsionswinkel ϕ wie in der Abbildung 2.5 dargestellt als Öffnungswinkel zwischen der Ebene (j, i, k) und der Ebene (i, k, k') (s.a. [39, Gl. C.15]),

$$n' + n\mathcal{C}_{ikk'} = \mathcal{C}_{ij,kk'} + \mathcal{C}_{jik}\mathcal{C}_{ikk'} = \cos \phi_{jikk'} \sin \theta_{jik} \sin \theta_{ikk'}, \quad (2.57)$$

so lassen sich die Produkte mit der Torsionsfunktion,

$$g_\Delta(\phi_{jikk'}) = \frac{\tilde{\pi}_{ik} \sqrt{\tilde{p}_i \tilde{p}_k}}{(1 + \tilde{p}_i)(1 + \tilde{p}_k)} \cos \phi_{jikk'} \sin \theta_{jik} \sin \theta_{ikk'} \quad (2.58)$$

zu

$$\begin{cases} \mathfrak{A}\mathfrak{D} = \tilde{p}_k^2 g_{\sigma,\sigma}^2(\theta_{jik}) \mathcal{C}_{ikk'}^2 \\ \mathfrak{B}\mathfrak{D} = g_\Delta^2(\phi_{jikk'}) (1 + \tilde{p}_k)^2 \\ \mathfrak{B}\mathfrak{E} = \frac{1 + \tilde{p}_k}{1 + \tilde{p}_{k'}} \tilde{\pi}_{kk'}^2 g_{\sigma,\pi}^2(\theta_{ikk'}) (1 - \cos^2 \phi_{jikk'} \sin^2 \theta_{ikk'}) \\ \mathfrak{A}\mathfrak{E} = g_{\sigma,\sigma}^2(\theta_{jik}) g_{\sigma,\pi}^2(\theta_{ikk'}) (1 + \tilde{p}_k)^2 \end{cases} \quad (2.59)$$

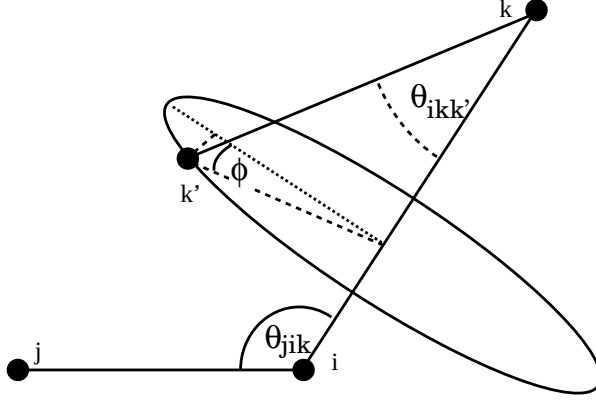


Abbildung 2.5: Zur Veranschaulichung wird das Atom k' bei unverändertem Winkel $\theta_{ikk'}$ auf einem Kegelmantel um die Achse $\vec{r}_{ki}$ herumgeführt. Der Präzessionswinkel ϕ wird erst durch die π -Beiträge berücksichtigt.

und

$$\mathfrak{C}(\mathfrak{D} + \mathfrak{E}) = 2g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik}) \left[\tilde{p}_k - \frac{\tilde{\pi}_{kk'}^2}{1 + \tilde{p}_{k'}} \right] (1 + \tilde{p}_k) \mathcal{C}_{ikk'} g_{\Delta}(\phi_{jikk'}) \quad (2.60)$$

vereinfachen. Setzt man in Gleichung (2.51) die Torsionsfunktion $g_{\Delta}(\phi_{jikk'})$ ein, so folgt

$$\frac{h_{ik}^2 h_{kk'}^2}{(1 + \tilde{p}_k)^2} \mathfrak{B}\mathfrak{D} + (2.51) = h_{ik}^2 h_{kk'}^2 \left[2 \frac{g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik})}{1 + \tilde{p}_k} + g_{\Delta}(\phi_{jikk'}) \right] g_{\Delta}(\phi_{jikk'}). \quad (2.61)$$

Mit der bereits in Gl. (2.42) verwendeten Abschätzung,

$$\tilde{\pi}^2 \ll \tilde{p}(1 + \tilde{p}),$$

vernachlässigen wir den quadratischen π -Term in der eckigen Klammer in Gl. (2.60). Nun können die Gln. (2.60) und (2.61) als π -Beiträge zum vierten Moment aufsummiert werden:

$$\mu_{4\sigma,\pi}^i|_{1 \times 4} = \sum_{k(i) \neq j} \sum_{k'(k) \neq i,j} h_{ik}^2 h_{kk'}^2 [2g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik}) g_{\sigma,\sigma}(\theta_{ikk'}) g_{\Delta}(\phi_{jikk'}) + g_{\Delta}^2(\phi_{jikk'})]. \quad (2.62)$$

Traditionell wird der π -Beitrag (2.62) vernachlässigt und in der von Pettifor verwendeten Form (s. z.B. [64],[34]) werden lediglich der $\mathfrak{A}\mathfrak{D}$ -Term und die Gleichungen (2.49,2.50) aufsummiert,

$$\begin{aligned} \mu_{4\sigma,\pi}^i|_{1 \times 4} &= \sum_{k(i) \neq j} \sum_{k'(k) \neq i,j} \frac{h_{ik}^2 h_{kk'}^2}{(1 + \tilde{p}_k)^2} g_{\sigma,\sigma}^2(\theta_{jik}) (\tilde{p}_k^2 \mathcal{C}_{ikk'}^2 + 2\tilde{p}_k \mathcal{C}_{ikk'} + 1) \\ &= \sum_{k(i) \neq j} \sum_{k'(k) \neq i,j} h_{ik}^2 h_{kk'}^2 g_{\sigma,\sigma}^2(\theta_{jik}) g_{\sigma,\sigma}^2(\theta_{ikk'}). \end{aligned} \quad (2.63)$$

Die Größenordnungen der einzelnen Beiträge der Gleichungen (2.62,2.63) sollen wieder verglichen werden. Der Torsionswinkel aus Gl. (2.57) kann Werte zwischen Null und π annehmen und für Silizium folgt aus Gl. (2.58)

$$g_{\Delta} \leq \frac{\tilde{\pi}\tilde{p}}{(1 + \tilde{p})^2} \approx 0.1318.$$

Mit den auf eins normierten σ -Winkelfunktionen ist der π -Beitrag von

$$2 \times 0.1318 + 0.1318^2 \approx 0.28$$

bereits vergleichbar. Weil aber die Torsionsfunktion proportional zu den Sinussen der Bindungswinkel ist und mit den Winkelfunktionen $g_{\sigma,\sigma}(\theta)$ multipliziert wird, die ihrerseits proportional zu den Kosinussen sind, wird die tatsächliche Größenordnung des π -Beitrags auf etwa 0.11 reduziert. Diese Abschätzung ist jedoch irrelevant, da der σ -Beitrag nur dann maximal ist, wenn alle Atome mit $\theta_{jik} = \theta_{ikk'} = 0$ auf einer Linie liegen - einer unrealistischen Konfiguration, sofern die Wechselwirkung auf nächste Nachbarn beschränkt wird.

Deshalb werden die π - und σ -Beiträge in der Abb. 2.6 für den Tetraederwinkel $\cos \theta_{jik} = -1/3$ der Diamantstruktur verglichen. Der in Abb. 2.7 dargestellte Schnitt bei $\cos \theta_{ikk'} = -1/3$ fixiert darüber hinaus auch den Bindungswinkel des dritt-nächsten Nachbarn. Die Werte des π -Beitrags der im kubischen Diamant möglichen Torsionswinkel 180° und $\pm 60^\circ$ unterscheiden sich jedoch kaum. Neben der kubischen Diamantphase existiert Kohlenstoff auch in einer hexagonalen Diamantphase⁴ mit identischen Bindungswinkeln aber unterschiedlichen Torsionswinkeln, d.h. Verdrehung der benachbarten Tetraeder gegeneinander (s. Abb. 2.8). Da sich die Torsionswinkel jedoch in beiden Phasen um jeweils 120° unterscheiden, ist die Summe der jeweiligen π -Korrekturen (2.62) und damit die potentielle Energie der beiden Phasen identisch. Beachtet man, dass die Torsionsfunktion (2.58) proportional zu ϕ ist und separiert quadratische und lineare Anteile aus Gl. (2.62), so lässt sich die Summe der π -Korrekturen unter Anwendung des Additionstheorems vereinfachen,

$$\begin{cases} \cos(\phi) + \cos(\phi + 120^\circ) + \cos(\phi - 120^\circ) = 0 \\ \cos^2(\phi) + \cos^2(\phi + 120^\circ) + \cos^2(\phi - 120^\circ) = 3/2, \end{cases}$$

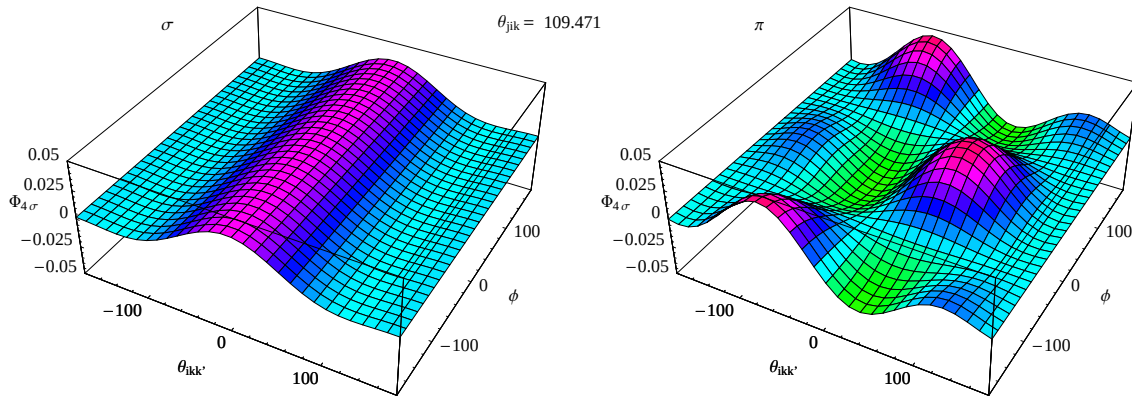


Abbildung 2.6: Vergleich des π -Beitrags aus Gl. (2.62) (rechts) mit dem σ -Beitrag aus Gl. (2.63) (links) zum normierten, vierten Moment $\Phi_{4\sigma}$ für Silizium beim Tetraederwinkel von $\cos \theta_{jik} = -1/3$. Anders als der reine σ -Beitrag hängt der π -Beitrag zusätzlich vom Torsionswinkel ϕ ab.

⁴Diese nach Kathleen Lonsdale (1903-1971) benannte allotrope Modifikation namens Lonsdalite wurde in der Natur ausschließlich in Meteoritenkratern entdeckt.

und ist offensichtlich unabhängig von der durch ϕ bestimmten Verdrehung der Tetraeder gegeneinander, obwohl der Beitrag der planaren 0° Konfiguration zum vierten Moment etwa drei mal größer ist als jeder der Beiträge der kubischen Phase (s. Tab. 2.1). Die Terme $\mathfrak{A}\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{B}\mathfrak{E}$ sind mit 0.027 und 0.026 weiterhin vernachlässigbar klein.

Während der reine σ -Beitrag nur vom Winkel θ_{jik} zwischen den Verbindungsachsen $\vec{r}_{ij}$ und $\vec{r}_{ik}$ abhängt, wird die π -Korrektur zusätzlich von n' bestimmt, also dem Öffnungswinkel $\theta_{ij,kk'}$ zwischen der $\vec{r}_{kk'}$ -Verbindungsachse und der durch $\vec{r}_{ij}$ definierten z -Achse. Das bedeutet, dass bei konstantem Winkel $\theta_{ikk'}$ zwischen den Verbindungsachsen $\vec{r}_{ki}$ und $\vec{r}_{kk'}$ das Atom k' auf einem Kegelmantel um $\vec{r}_{ki}$ herumwandern kann, ohne dass dies vom vierten Moment der Form (2.63) erfasst würde. Der Torsionswinkel ϕ aus Gleichung (2.57) kann als Präzessionswinkel dieser in Abbildung 2.5 dargestellten Abrollbewegung betrachtet werden und erzeugt eine Steifigkeit bei Verdrehung des Moleküls. Bei konstantem Winkel θ_{jik} kann die π -Korrektur zum vierten Moment veranschaulicht werden. Die Abb. 2.6 zeigt die Abhängigkeit des normierten, vierten Momentes $\Phi_{4\sigma} = \mu_{4\sigma}/h_{ij}^4$ vom Winkel $\theta_{ikk'}$ einerseits und dem Torsionswinkel ϕ andererseits bei konstantem Winkel θ_{jik} . Alle Beiträge zu $\Phi_{4\sigma}$ sind in Gleichung (2.67a-2.67d) zusammengefasst, zuvor sollen jedoch im nächsten Abschnitt die *On-site*-Terme untersucht werden.

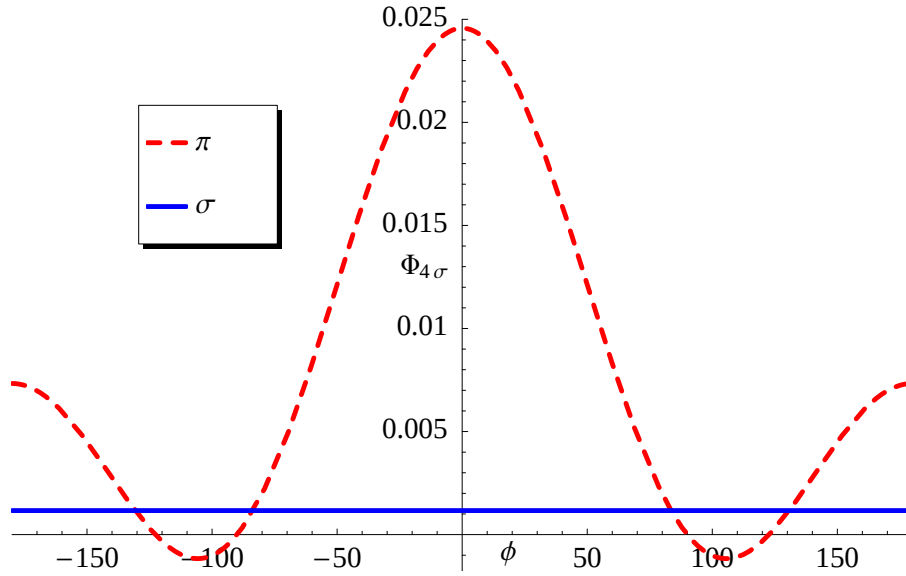


Abbildung 2.7: Schnitt aus Abb. 2.6 bei $\cos \theta_{ikk'} = -1/3$: Beide Bindungswinkel sind festgelegt, jedoch kann der übernächste Nachbar k' bei konstantem Bindungswinkel um die Achse $\vec{r}_{ki}$ herumwandern.

kubisch		hexagonal	
ϕ	$\mu_{1 \times 4, \pi}$	ϕ	$\mu_{1 \times 4, \pi}$
60	0.00829	120	-0.00032
-60	0.00829	-120	-0.00032
180	0.00733	0	0.02456
Summe	0.02392		0.02392

Tabelle 2.1: Vergleich der π -Beiträge aus Gl. (2.62) zur σ -Bindungsordnung für Silizium in hexagonaler und kubischer Diamantphase mit $\tilde{p} = 1.574$ und $\xi = 0.927548$. Die Summe der π -Beiträge ist etwa sechs mal größer als die der σ -Beiträge von 0.00349 aus Gl. (2.63) mit jeweils $\mu_{1 \times 4, \sigma} = 0.001164$

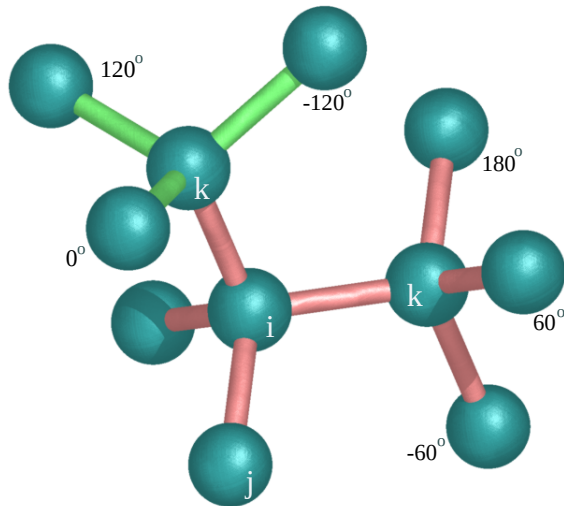


Abbildung 2.8: Torsionswinkel im Diamant: zusätzlich zu den 60°- und 180°-Winkeln der kubischen Phase (rote Bindungen) treten im hexagonalen Diamant auch 0° und 120° auf (grüne Bindungen).

2.3.3 *On-site*-Beiträge

Zusätzlich zu den oben abgeleiteten Termen (2.46, 2.62, 2.63) müssen auch Sprünge zu Zuständen $\{|i\sigma\rangle, |i\sigma_0\rangle\}$ am Atom i betrachtet werden. Der *On-site*-Term ohne Nachbarn lautet:

$$\begin{aligned} h_{ij}^4 \Phi_{4\sigma}^i &= (h_{i\sigma}^{i\sigma^2} + h_{i\sigma}^{i\sigma_0^2})(h_{i\sigma}^{i\sigma^2} + h_{i\sigma}^{i\sigma_0^2}) + h_{i\sigma}^{i\sigma_0^2}(h_{i\sigma}^{i\sigma^2} + h_{i\sigma}^{i\sigma_0^2} + 2h_{i\sigma}^{i\sigma}h_{i\sigma_0}^{i\sigma_0}) \\ &= \Delta E_i^4 + \frac{\tilde{p}_i}{(1 + \tilde{p}_i)^2} (E_{is} - E_{ip})^2 (E_{is} + E_{ip})^2. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Der Term für einen Sprung hin und zurück zum Nachbarn $k(i)$ und zwei *On-site*-Sprünge ergibt

$$\begin{aligned} \Phi_{4\sigma}^i &= 2\hat{E}_{i\sigma}\hat{E}_{j\sigma} + \hat{E}_{i\sigma}^2 + \sum_{k(i) \neq j} \hat{h}_{ik}^2 \hat{\delta}_i^2 \tilde{p}_i \left[\frac{1 - C_{jik}}{1 + \tilde{p}_i} \right]^2 \\ &\quad + \sum_{k(i) \neq j} \hat{h}_{ik}^2 g_{\sigma}^2(\theta_{jik}) \left\{ 2\hat{E}_{i\sigma}\hat{E}_{k\sigma} + \hat{E}_{i\sigma}^2 + 2\Delta\hat{E}_i^2 + \Delta\hat{E}_k^2 \right\}. \end{aligned} \quad (2.65)$$

Die erste Summe entspricht Sprüngen vom antibindenden Hybridzustand $|i\sigma_0\rangle$ zu den Nachbarn $k(i)$. Der Summand $k(i) = j$ aus der zweiten Summe ist separat aufgeführt, denn $g_{\sigma}^2(\theta_{jij})\hat{h}_{ij}^2 = 1$ und die Beiträge $2\Delta\hat{E}_i^2 + \Delta\hat{E}_j^2$ sind in Gl. (2.30) bereits als Teil von $\Phi_{2\sigma}^i$ erfasst, wenn die Bindungsordnung in Gl. (1.68) aus den Pfaden Φ_2 und Φ_4 zusammengesetzt wird.

Wie bereits erwähnt wurde, verschwinden die *On-site*-Energien von symmetrischen Eigenspektren und entsprechende Terme tragen deshalb nicht zu Φ_2 und Φ_4 bei. Für diesen Fall können die *On-site*-Beiträge (2.64) und (2.65) zum vierten Moment vereinfacht zusammengefasst werden:

$$\Phi_{4\sigma}^i = \hat{\delta}_i^4 + \sum_{k(i) \neq j} \hat{h}_{ik}^2 \left\{ g_{\sigma,\sigma}^2(\theta_{jik})(2\hat{\delta}_i^2 + \hat{\delta}_k^2) + \tilde{p}_i \hat{\delta}_i^2 \frac{(1 - C_{jik})^2}{(1 + \tilde{p}_i)^2} \right\}. \quad (2.66)$$

Dabei wurde $\Delta\hat{E}^2 = \hat{\delta}^2$ aus Gl. (2.21) eingesetzt und die π -Beiträge der Winkelfunktion vernachlässigt, d.h. $g_{\sigma}^2(\theta_{jik}) \equiv g_{\sigma,\sigma}^2(\theta_{jik})$ gesetzt. In der von Pettifor vorgeschlagenen Form werden alle Mischterme zwischen $\hat{\delta}^2$ und $\hat{h}^2$ vernachlässigt. Der *On-site*-Beitrag ist dann jedoch unabhängig von Bindungsverhältnissen und fließt getrennt von Φ_4 und Φ_2 in die Bindungsordnung ein (s. [33, Gl. (9)]). Die Summe in Gleichung (2.66) trägt der besonders starken Überlappung des von der Bindung i - j weg gerichteten, antibindenden Hybridzustandes $|i\sigma_0\rangle$ mit Nachbarn Rechnung, deren Bindungswinkel größer als 90° sind (z.B. in tetragonalen Strukturen, s. Tab. 2.2).

Die alten und neuen Beiträge zum vierten Moment sind in den Gleichungen (2.67a) und (2.67b) bzw. (2.67c) und (2.67d) zusammengefasst und in der Tabelle 2.3 für die Diamantstrukturen von Kohlenstoff bzw. Silizium verglichen. Wie man der Tabelle 2.4 entnehmen kann, stimmt die Bindungsordnung durch die neuen Beiträge zum vierten Moment besser mit exakten *Tight-Binding*-Werten überein.

Phase	Näherung	$\Phi_{2\sigma}$	$\Phi_{4\sigma}$	Θ_{σ}^{BOP2}	Θ_{σ}^{BOP4}	Θ_{σ}^{TB}
Diamant	BOP4 ⁺	0.564	1.163	0.800	0.840	0.866
	BOP4	0.564	0.364	0.800	0.771	0.902
	BOP4S	0.102	0.151	0.952	0.976	0.978
Graphit	BOP4 ⁺	0.404	0.647	0.844	0.877	0.886
	BOP4	0.404	0.168	0.844	0.775	0.882
	BOP4S	0.014	0.015	0.993	0.997	0.997

Tabelle 2.2: Vergleich verschiedener Näherungen für die σ -Bindungsordnung von Silizium mit $\tilde{p} = 1.574$: Die Werte des vereinfachten BOPS-Ausdrucks (mit $\delta = 0$ und $V_{pp\pi} = 0$) beschreiben die Bindungsordnung des idealisierten Systems sehr genau ([60, Gl. (68) und Tab. 6]). Für das realistischere System mit $\delta = 6.45$ eV wird die Bindungsordnung vom BOP4-Potential (ohne Terme höherer Ordnung in $\Phi_{2\sigma}$ sowie ohne Mischterme der *On-site*-Korrekturen und mit $V_{pp\pi} = 0$, [60, Tab. 7]) jedoch unterschätzt. Das reduzierte Bindungsintegral h_{ij} ist 5.0398 für Graphit und 4.6266 für Diamant (s. Anhang B.1).

$$\Phi_{4\sigma}^i = \sum_{k(i), k'(i) \neq j} \hat{h}_{ik}^2 \hat{h}_{ik'}^2 g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik}) g_{\sigma,\sigma}(\theta_{ik'k'}) g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik'}) \quad (2.67a)$$

$$+ \sum_{k(i) \neq j} \sum_{k'(k) \neq i, j} \hat{h}_{ik}^2 \hat{h}_{kk'}^2 g_{\sigma,\sigma}^2(\theta_{jik}) g_{\sigma,\sigma}^2(\theta_{ik'k'}) + \sum_{k(i) \neq j} \hat{h}_{ik}^4 g_{\sigma,\sigma}^2(\theta_{jik}) \quad (2.67b)$$

$$+ \sum_{k(i) \neq j} \sum_{k'(k) \neq i, j} \hat{h}_{ik}^2 \hat{h}_{kk'}^2 \{2g_{\sigma,\sigma}(\theta_{jik}) g_{\sigma,\sigma}(\theta_{ik'k'}) g_{\Delta}(\phi_{jik'k'}) + g_{\Delta}^2(\phi_{jik'k'})\} \quad (2.67c)$$

$$+ \sum_{k(i) \neq j} \hat{h}_{ik}^2 \left\{ g_{\sigma,\sigma}^2(\theta_{jik}) (2\hat{\delta}_i^2 + \hat{\delta}_k^2) + \tilde{p}_i \hat{\delta}_i^2 \frac{(1 - \mathcal{C}_{jik})^2}{(1 + \tilde{p}_i)^2} \right\} + \hat{\delta}_i^4 \quad (2.67d)$$

2.4 π -Bindungsordnung

Die σ -Bindungsordnung $\Theta_{j\sigma,i\sigma}$ wird mittels der zuvor eingeführten π -Korrektur des vierten Momentes zusätzlich über π -Bindungen vom Torsionswinkel abhängig. Eine ähnliche Steifigkeit kann durch die π -Bindungsordnung $\Theta_{ji,\pi}$ beschrieben werden [61, 34]. Wie im vorigen Abschnitt gezeigt, hängt die σ -Bindungsordnung nur vom Richtungskosinus bzgl. der z -Quantisierungsachse des Koordinatensystems ab und alle Richtungskosinus bzgl. der x - und y -Quantisierungsachsen verschwinden. Für die π -Bindungsordnungen $\Theta_{jx,ix}$ und $\Theta_{jy,iy}$ hingegen ist dies nicht der Fall, sodass diese von der konkreten Wahl der x - und y -Quantisierungsachsen abhängen. Um dies zu vermeiden, können die skalaren Startzustände kombiniert,

$$|\pi_x\rangle = 1/\sqrt{2}(|ix\rangle + \sqrt{-1}|jx\rangle), \quad |\pi_y\rangle = 1/\sqrt{2}(|iy\rangle + \sqrt{-1}|jy\rangle),$$

und zu einem Vektor zusammengefasst werden,

$$|U_o\rangle = (|\pi_x\rangle, |\pi_y\rangle).$$

	Kohlenstoff	Silizium
δ	6.7	6.45
h_{ij}	10.016	4.6266
$\tilde{p}$	1.1	1.5738
$\tilde{\pi}$	0.325	0.598
(2.67a)	0.165	0.038
2. Term in (2.67b)	0.273	0.102
2. Term in (2.67d)	0.012	0.213
1. Term in (2.67b)	0.074	0.010
(2.67c)	0.023	0.072
1. Term in (2.67d)	0.239	0.727

Tabelle 2.3: Vergleich der einzelnen Beiträge der Gl. (2.67) zum vierten Moment für Silizium und Kohlenstoff in der Diamantstruktur: Ist wie beim Silizium die Energiedifferenz δ der atomaren Zustände größer als die mit dem Sprung zum benachbarten σ -Hybridzustand assoziierte Energie h_{ij} , dann wird das vierte Moment vom ersten *On-site*-Term der Gl. (2.67d) dominiert. Während die π -Korrektur (2.67c) im Silizium noch 48% der reinen σ -Beiträge ausmacht, ist sie im Kohlenstoff aufgrund der größeren Differenz zwischen dem π - und σ -Bindungsintegral mit 4.5% eher marginal.

Dann treten an die Stelle der skalaren Lanczos-Rekursionskoeffizienten a_n und b_n in Gl. (1.59) 2×2 -Matrizen $\mathcal{A}_n$ und $\mathcal{B}_n$ [71, 72] in,

$$\hat{H} |U_n\rangle = |U_n\rangle \mathcal{A}_n + |U_{n-1}\rangle \mathcal{B}_n^\dagger + |U_{n+1}\rangle \mathcal{B}_{n+1}. \quad (2.68)$$

Die Lanczos-Zustände werden wieder wie üblich durch wiederholtes Anwenden der bisherigen Zustände auf den Hamilton-Operator aus dem Zustandsraum herausgefiltert. Zum Integrieren der Greenschen Funktion müssen wieder deren Polstellen ermittelt werden. Nimmt man an, dass die ungeraden Momente verschwinden (s. Gl. (1.65) in Abschnitt 1.3.4), und damit ebenfalls die $\mathcal{A}_n$, so lautet die Greensche Funktion in der Darstellung als Kettenbruch mit $\mathcal{B}_n = 0 \ \forall \ n > 1$

$$G_{00}(E) = [EI - \mathcal{B}_1^\dagger \mathcal{B}_1 / E]^{-1} = \frac{E \begin{pmatrix} E^2 - b_{yy}^2 & b_{xy}^2 \\ b_{yx}^2 & E^2 - b_{xx}^2 \end{pmatrix}}{(E^2 - b_{xx}^2)(E^2 - b_{yy}^2) - b_{xy}^4},$$

wobei $I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ die Einheitsmatrix ist und

$$\mathcal{B}_1^\dagger \mathcal{B}_1 = (U_0 | \hat{H}^2 | U_0) = \begin{pmatrix} b_{xx}^2 & b_{xy}^2 \\ b_{yx}^2 & b_{yy}^2 \end{pmatrix}.$$

Die Polstellen sind die Nullstellen der Gleichung vierten Grades im Nenner,

$$E_{1,2,3,4} = \pm \sqrt{1/2(b_{xx}^2 + b_{yy}^2) \pm \sqrt{1/4(b_{xx}^2 - b_{yy}^2)^2 + b_{xy}^4}}$$

system	Θ_σ	U_{prom}/eV	U_{tot}/eV
	<i>BOP4</i>	<i>BOP4</i>	<i>BOP4</i>
	<i>BOP4</i> ⁺	<i>BOP4</i> ⁺	<i>BOP4</i> ⁺
	<i>TB</i>	<i>TB</i>	<i>TB</i>
Diamant	0.921	5.376	−8.513
	0.904	5.355	−7.780
	0.912	5.356	−7.250
Graphit	0.975	5.648	−8.809
	0.959	5.880	−8.214
	0.957	5.631	−7.395
C_5^{dia}	0.972	4.668	−1.785
	0.932	3.326	−2.493
	0.890	2.15	−3.000
C_4^{dia}	0.979	4.890	−1.913
	0.935	3.339	−2.439
	0.907	2.282	−3.475
C_3^{dia}	0.988	5.133	−1.557
	0.936	5.013	−1.709
	0.917	2.309	−3.773
Dimer	1.000	5.946	−1.913
	0.936	4.980	−1.740
	0.936	4.352	−2.549

Tabelle 2.4: Vergleich der Bindungsordnungen und -energien einiger Kohlenstoffsysteme mit exakten *Tight-Binding*-Werten (zur Promotionsenergie s. 2.5.4)

und offensichtlich symmetrisch bzgl. der Wahl der Quantisierungsachsen x und y . Drückt man die Matrixelemente

$$b_{xx}^2 = \langle \pi_x | \hat{H}^2 | \pi_x \rangle, \quad b_{yy}^2 = \langle \pi_y | \hat{H}^2 | \pi_y \rangle, \quad b_{xy}^2 = \langle \pi_x | \hat{H}^2 | \pi_y \rangle = b_{yx}^2$$

explizit durch Übergangsintegrale und Richtungskosinus aus, so verschwinden letztlich alle Richtungskosinus bzgl. der Quantisierungsachsen x und y ,

$$1 + \Phi_{2\pi} = \frac{1}{2}(\hat{b}_{xx}^2 + \hat{b}_{yy}^2) = 1 + \frac{1}{2} \sum_{k(i) \neq j} \left[\sin^2 \theta_{jik} \hat{\beta}_{ik}^2 + 2\hat{\pi}_{ik}^2 \right] + \frac{[i \leftrightarrow j]}{2}, \quad (2.69)$$

und

$$\begin{aligned} \Phi_{4\pi} = \hat{b}_{xy}^4 + \frac{1}{4} \left(\hat{b}_{xx}^2 - \hat{b}_{yy}^2 \right)^2 = \frac{1}{4} \left[\sum_{k(i), k'(i) \neq j} \sin^2 \theta_{jik} \sin^2 \theta_{jik'} \cos(2\phi) \hat{\beta}_{ik}^2 \hat{\beta}_{ik'}^2 \right. \\ \left. + \sum_{k(i) \neq j} \sum_{k'(j) \neq i} \sin^2 \theta_{jik} \sin^2 \theta_{ijk'} \cos(2\phi) \hat{\beta}_{ik}^2 \hat{\beta}_{jk'}^2 \right] + \frac{[i \leftrightarrow j]}{4}, \end{aligned} \quad (2.70)$$

wobei

$$\hat{\beta}_{ik}^2 = \frac{\tilde{p}_i}{1 + \tilde{p}_i} \hat{h}_{\sigma,ik}^2 - \hat{\pi}_{ik}^2.$$

Anders als bei der Berechnung der σ -Bindungsordnung in Gl. (1.66)ff kennzeichnet das Hütchen diesmal nicht die Normierung auf das Integral der σ -Hybridbindung h_{ij} sondern auf das der π -Bindung π_{ij} . Auch hier verschwindet für ein symmetrisches Spektrum die *On-site*-Energie E_p^i in Gl. (2.69). Damit kann die π -Bindungsordnung in folgender Form geschrieben werden:

$$\Theta_{ji,\pi} = \left(1 + \Phi_{2\pi} - \sqrt{\Phi_{4\pi}}\right)^{-\frac{1}{2}} + \left(1 + \Phi_{2\pi} + \sqrt{\Phi_{4\pi}}\right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (2.71)$$

Da die Bindungswinkel θ während der Simulation bereits zur Verfügung stehen, lässt sich die Berechnung des bereits in Gl. (2.57) eingeführten Torsionswinkels ϕ zwischen den beiden Ebenen (j, i, k) und (j, i, k') ,

$$\cos \phi = \cos(\phi_{jik} - \phi_{jik'}) = \frac{\mathcal{C}_{kik'} - \mathcal{C}_{jik}\mathcal{C}_{jik'}}{\sin \theta_{jik} \sin \theta_{jik'}}, \quad (2.72)$$

auch in Gl. (2.70) vereinfachen. Mit $\cos(2\phi) = 2\cos^2 \phi - 1$ folgt schließlich

$$\sin^2 \theta_{jik} \sin^2 \theta_{jik'} \cos(2\phi) = 2(\mathcal{C}_{kik'} - \mathcal{C}_{jik}\mathcal{C}_{jik'})^2 - \sin^2 \theta_{jik} \sin^2 \theta_{jik'}.$$

Zu beachten ist, dass die Bindungswinkel zu den Nachbarn k und k' auf den gleichen Vektor $\vec{r}_{ij}$ bezogen werden müssen, weshalb für den Mischterm mit jeweils einem Nachbarn am Atom i und j (zweite Summe in Gl. (2.70)) der Kosinus eines der Winkel das Vorzeichen ändert.

Für die σ - und π -Bindungsordnung stehen mit den Gln. (2.46, 2.47, 2.66, 2.67a-2.67d) in Gl. (1.69) und den Gln. (2.69, 2.70) in Gl. (2.71) nunmehr Ausdrücke zur Verfügung, die nur von den Zweizentren-Integralen $\{(ss\sigma), (pp\sigma), (pp\pi)\}$ der *Tight-Binding*-Hamilton-Matrix als Parameter, sowie den Winkeln zwischen den Bindungen abhängen. Bevor mit diesem analytischen *Bond-Order*-Potential einige Beispielsysteme simuliert werden können, sollen im nächsten Abschnitt die Potentialparameter diskutiert werden.

2.5 Parameter des BOP4⁺-Potentials

Durch die im vorherigen Abschnitt abgeleiteten Näherungen können die σ - und π -Bindungsordnungen prinzipiell von den exakten *Tight Binding*-Bindungsordnungen abweichen. Um die Bindungsenergien in Gl. 1.22 zu fitten, müssen nicht nur die der Näherung zugrundeliegenden Abstandsabhängigkeiten der Slater-Koster-Integrale prinzipiell modifiziert werden, sondern auch Parameter eingeführt werden, die im *Tight-Binding*-Model nicht definiert sind. Deren geeignete Festlegung sowie die Parametrisierung der repulsiven und Promotionsenergie als verbleibender Beiträge zur kohäsiven Energie 1.21 wird nachfolgend beschrieben.

2.5.1 Repulsive Energie

Die repulsive Energie aus Gl. (1.14) beinhaltet sowohl Pauli-Abstoßung der überlappenden elektronischen Zustände als auch Coulombsche Abstoßung der Ionenrümpfe bei geringen Abständen. Erstere bewirkt, dass die Abstoßung eines Atoms von seinen Nachbarn nicht paarweise isoliert betrachtet werden kann, sondern dass sich diese vielmehr gegenseitig abschwächen oder verstärken. Dies wird durch eine so genannte Einbettungsfunktion [73] realisiert:

$$F^{embed}(x) = \sum_{i=1}^N A_i x^i = x(A_1 + x(A_2 + x(A_3 + xA_4 + \dots))), \quad (2.73)$$

$$U_{rep} = \sum_i F \left(\sum_{j(i)} \phi(r_{ij}) \right) \quad (2.74)$$

Die Einbettungsfunktion kann als Taylor-Entwicklung einer speziellen Exponentialfunktion für kleine Argumente $x \rightarrow 0$ angesehen werden. Üblicherweise wird auf eine Entwicklung vierter Ordnung zurückgegriffen, deren Koeffizienten A_1 bis A_4 für alle Elemente die aus [74, Tabelle I] angegebenen Werte annehmen:

$$\begin{cases} A_1 &= 0.572115 \\ A_2 &= -1.789634 \times 10^{-3} \\ A_3 &= 2.353922 \times 10^{-5} \\ A_4 &= -1.242511 \times 10^{-7} \\ A_5 &= 2.746000 \times 10^{-9}. \end{cases} \quad (2.75)$$

Die Entwicklung ist zwar viel schneller zu berechnen als die Exponentialfunktion selbst, jedoch wirken die Terme höherer Ordnung für große Argumente (kleine Abstände) nicht korrigierend, sondern vielmehr bestimmend. Für die Entwicklung bis zur vierten Ordnung wächst die Einbettungsfunktion dann nicht monoton (wie die Exponentialfunktion), sondern kann sogar negativ werden. Dann wird aus der Abstoßung eine Anziehung und das System kollabiert. Um dem vorzubeugen, kann ein letzter, positiver Koeffizient A_5 eingeführt werden, der diese Entwicklung für große Argumente korrigiert (vgl. dazu Abb. 2.9).

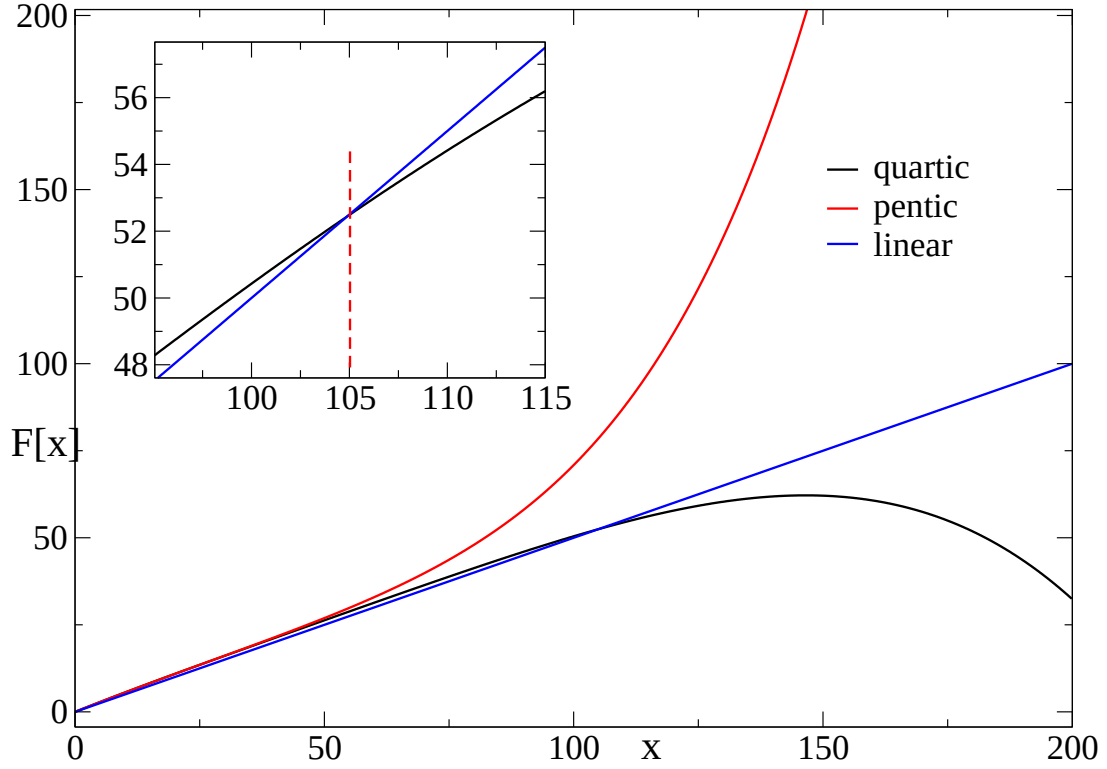


Abbildung 2.9: Die Einbettungsfunktion vierter Ordnung ist bei großen Argumenten (kleinen Abständen/vielen Nachbarn) unbrauchbar und kann durch einen fünften Koeffizienten korrigiert werden. Ab $x = 105$ wird die Funktion jedoch durch die lineare Funktion $x/2$ ersetzt.

Abgesehen davon sind jedoch für sehr kleine atomare Abstände sowohl repulsive als auch attraktive Energie des zugrunde liegenden *Tight-Binding*-Modells ohnehin nicht mehr wohl definiert und die Schrittweite der Integration der Bewegungsgleichungen muss nicht zuletzt deshalb klein genug gewählt werden. In unserer Implementierung ersetzen wir die Einbettungsfunktion vierter Ordnung für Argumente jenseits von $x = 105$ durch die lineare Funktion $f[x] = x/2$. Da teilweise elektronischen Ursprungs, wird die Abstandsabhängigkeit der Repulsion mit derselben Skalierungsfunktion $s(r)$ beschrieben, wie sie für die *Tight-Binding*-Integrale benutzt und im nächsten Abschnitt vorgestellt wird.

2.5.2 Skalierung der *Tight-Binding*-Parameter

Die Abstandsabhängigkeit der *Tight-Binding*-Integrale für Übergänge zwischen Basiszuständen an verschiedenen Atomen leitet sich aus den radialen Lösungen der beteiligten wasserstoffähnlichen Basiszustände ab. Frauenheim et al. [75, 76, 77] versuchen, diese Abstandsabhängigkeit für einen isolierten Dimer direkt aus Ab-initio-Rechnungen zu bestimmen. Goodwin, Skinner und Pettifor [78] haben mit der GSP-Funktion,

$$s(r) = \left(\frac{r_0}{r}\right)^{n_a} \exp \left\{ n_b \left[\left(\frac{r_0}{r_{cut}}\right)^{n_c} - \left(\frac{r}{r_{cut}}\right)^{n_c} \right] \right\}, \quad (2.76)$$

jedoch eine analytische Form vorgeschlagen, die einfacher zu berechnen ist und sich somit besser für die Molekulardynamik eignet. Entsprechend

$$V_{i\alpha,j\beta}(r) = V_{i\alpha,j\beta,0}s(r) \quad \text{und} \quad \phi(r) = \phi_0s(r) \quad (2.77)$$

skalieren die *Tight-Binding*-Integrale (mit den Skalierungsparametern $\{r_0, n_a, n_b, n_c\}$) sowie die Repulsion (mit den Skalierungsparametern $\{d_0, m_a, m_b, m_c\}$). Die *Tight-Binding*-Integrale $V_{i\alpha,j\beta,0}$ werden gewöhnlich für eine Referenzstruktur (z.B. kubisches Diamant für Kohlenstoff oder Silizium) an die Bandstruktur angefügt. Ist $r_0 = d_0 = R$ der atomare Gleichgewichtsabstand der Referenzstruktur, so gilt $s(r_0) = s(R) = 1$ und die kohäsive Energie hängt als Summe von Band- und Repulsionsenergie dann nur noch von ϕ_0 ab. Mit den Skalierungsparametern $\{n_a, m_a, n_c, m_c\}$ schließlich kann die Krümmung der Energiekurve angefügt werden (z.B. an elastische Konstanten), ohne den Fit der Kohäsionsenergie zu beeinträchtigen.

2.5.3 Zentrieren der Skalierungsfunktion

Existierende *Tight-Binding*-Parametrisierungen, die wir für das BOP4⁺-Potential nur leicht abändern zu müssen hoffen, sind oft nicht auf R zentriert, weshalb die Gleichgewichtswerte von repulsiver und attraktiver Energie nun ebenfalls von den Skalierungsparametern beeinflusst werden. Gleichgewichtswerte und Krümmung der Bindungsenergie müssten dann simultan mittels der elektronischen und Skalierungsparameter gefittet werden - eine ungleich schwierigere Aufgabe. Das lässt sich jedoch vermeiden, indem man die Skalierungsfunktion $s^{fit}(r)$ auf R zentriert, wobei der Versatz mit dem Zentrierungsfaktor $Z = s^{ref}(R)$ kompensiert werden muss (s. Abb. 2.10). Für die zentrierte Skalierungsfunktion $s^{Zfit}(r) = Z s^{fit}(r)$ gilt dann bei beliebigen Skalierungsparametern mit $s^{fit}(R) = 1$ im Allgemeinen,

$$s^{Zfit}(R) = s^{ref}(R),$$

und bei identischen Skalierungsparametern im Besonderen,

$$s^{Zfit}(r) = s^{ref}(r).$$

Der Index der Skalierungsfunktion bezieht sich auf die zugrunde liegende Parametrisierung. Dabei steht *ref* für (zum späteren Fitten ungeeigneten) Parameter aus der Literatur mit beliebiger Zentrierung r_0 und *fit* für (zum späteren Fitten geeigneten) Parameter mit Zentrierung auf $r_0 = R$.

Weil die Bindungsordnung im analytischen BOP4⁺-Potential nur approximiert wird, muss neben dem Gleichgewichtswert auch der Anstieg der attraktiven Energie im Allgemeinen nachgefittet werden. Die Promotionsenergie kann mit einem Parameter κ_i ebenfalls nur approximativ angegeben werden und hängt ihrerseits von den Bindungsintegralen ab. Mit der Zentrierung der Skalierungsfunktion lassen sich die Gleichgewichtsparameter κ_i und ξ_{ij} von den Skalierungsparametern entkoppeln und die Fitprozedur wesentlich vereinfachen.

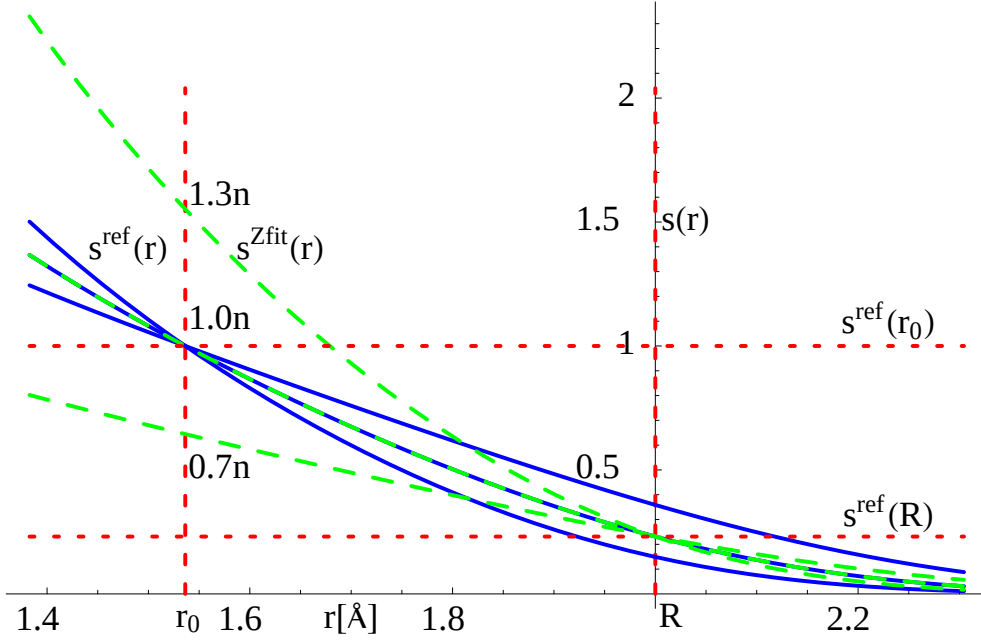


Abbildung 2.10: Die auf $r_0 = 1.53$ zentrierten Skalierungsfunktionen $s^{ref}(r)$ (blaue Linien) mit verschiedenen Parametern $n = \{0.7 n_0, n_0, 1.3 n_0\}$ schneiden sich alle im Pivotpunkt r_0 . Der Pivotpunkt der zentrierten Funktion $s^{Zfit}(r)$ (grüne, gestrichelte Linien) ist der experimentell ermittelte Gleichgewichtsabstand $R = 2.0$, wodurch die Gleichgewichtswerte der *Tight-Binding*-Integrale und der repulsiven Funktion von den Skalierungsparametern entkoppeln. Für identische Skalierungsparameter ($n = n_0$) sind auch die Skalierungsfunktionen $s^{ref}(r)$ und $s^{Zfit}(r)$ identisch.

2.5.4 Promotionsenergie

Um in einem *sp*-valenten Atom ein Elektron vom *s*-Zustand in einen *p*-Zustand zu befördern, bedarf es der Promotionsenergie $\delta = E_p - E_s$. Atome in diesem Zustand sind in der Lage, zusätzliche *s*- und *p*-Bindungen zu benachbarten Atomen auszubilden, deren Bindungsenergie h_{ik} (s. Gl. (2.9)) die zur Promotion eines Elektrons benötigte Energie weit übersteigen kann. Das Verhältnis aus investierter und gewonnener Energie bestimmt, mit welcher Wahrscheinlichkeit, d.h. zu welchem Anteil, ein Elektron promoviert wird. Andererseits ergibt sich die Promotionsenergie direkt aus dem Unterschied der Besetzungen ΔN_s des *s*-Zustands eines isolierten Atoms und der Projektion aller im Molekül gebildeten elektronischen Eigenzustände auf selbigen Zustand. Dies setzt jedoch voraus, dass wir die besetzten Eigenzustände des Moleküls kennen, wozu wir die Hamilton-Matrix explizit diagonalisieren müssten.

Für einen einfach handhabbaren analytischen Ausdruck müssen wir versuchen, die Promotionsenergie näherungsweise aus den zur Verfügung stehenden *Tight-Binding*-Integralen und Bindungsordnungen abzuleiten, deren Berechnung uns ohne exakte Diagonalisierung bereits gelungen ist. Pettifor et al. [61, 34] haben einen solchen vereinfachten Ausdruck für Kohlenwasserstoffe angegeben, indem sie den Besetzungsunter-

schied ΔN_s für die Moleküle CH_3 und CH_4 abschätzten,

$$\frac{1}{\delta_i} U_{prom}^i = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + y_i}} \quad \text{mit} \quad y_i = \frac{1}{\delta_i^2} \sum_{k(i)} A_{ik} h_{ik}^2. \quad (2.78)$$

Dieser Ausdruck wird über alle Atome i summiert und mit dem bindungsabhängigen⁵ Parameter A_{ik} gefittet. Er hängt darüber hinaus nur von den Bindungsintegralen h_{ik} und der Energiedifferenz δ_i ab. Für die meisten betrachteten Kohlenwasserstoffe und reine Kohlenstoffe wie Graphit und Diamant erhält man mit

$$A_{CC} = A_{CH} = 10/z_i \quad (2.79)$$

exzellente Werte im Vergleich zu exakten *Tight-Binding*-Promotionsenergien. Die Promotionsenergie wird mit einem Parameter angefitet, der nicht mehr von den Bindungstypen abhängt, sondern lediglich von der betrachteten Spezies (ähnlich wie die Koeffizienten der repulsiven Einbettungsfunktion). Zusätzliche, vom Bindungstyp abhängende Parameter vermögen den Fit der Promotionsenergie nur unwesentlich zu verbessern. Die Form (2.79) hängt jedoch von der über die z_i Nachbarn gemittelten Bindungsenergie ab. Wenn benachbarte Atome k in den durch den Abschneideradius begrenzten Wechselwirkungsbereich vom Atom i eintreten oder ihn verlassen tragen sie nur einen unwesentlichen Teil zur Summe der Übergangsintegrale h_{ik} bei, der Normierungsfaktor z_i jedoch springt um eins, wodurch Unstetigkeiten in der Promotionsenergie entstehen (s. Abb. 2.11). Dieses Problem kann zwar abgemildert werden, indem man die Zahl der Nachbarn mit einer weiteren, sanften Abschneidefunktion kontinuierlich ändert (z.B. [79, Gl. (14)]), jedoch bleiben immer noch Unstetigkeiten in den aus der Energie abgeleiteten Größen, wie z.B. dem Kompressionsmodul (siehe Abb. 2.12). Beim Anfiten der elastischen Konstanten durch Skalierung des Kristalls kann dies zu unerwarteten Schwierigkeiten führen.

Problematischer an der in Gl. (2.78) verwendeten mittleren Bindungsenergie ist jedoch, dass sie die Promotionsenergie einiger (in [61] nicht betrachteter) Systeme nur ungenügend beschreibt. Für einen isolierten Tetraeder etwa mit Bindungswinkeln und -abständen aus der Diamantstruktur ist die Promotionsenergie des zentralen Atoms C_5^z mit Bindungen zu vier identisch angeordneten Nachbarn (mit 5.39 eV) viel größer als die jedes der vier Atome C_5^e an den Ecken des Tetraeders mit jeweils nur einer Bindung zum zentralen Atom (von 1.34 eV). Die mittlere Bindungsenergie ist jedoch an allen Atomen gleich und somit auch die daraus abgeleitete Promotionsenergie aus Gl. (2.78).

Wir versuchen nun, einen in dieser Hinsicht besseren Ausdruck für die Promotionsenergie zu finden. Um den Anteil an tatsächlich promovierten Elektronen zu ermitteln, vergleichen wir wie oben erwähnt die investierte Energie δ für die vollständige Promotion von einer s^2p^2 - in eine sp^3 -Konfiguration mit dem Unterschied ΔE der Bindungsenergien der jeweiligen Konfigurationen. Dabei ist es unerheblich, ob die Bindungsenergie durch Bindungen mit einem oder mehreren benachbarten Atomen gewonnen wurde. So, wie dieser Unterschied auch vom Promotionszustand der benachbarten Atome abhängt, müssen die für deren Promotion benötigten Energien der investierten Energie zugeschlagen werden. Unter diesem Gesichtspunkt kann y_i aus Gl. (2.78) deshalb als

⁵d.h. abhängig von der Spezies des an i gebundenen Atoms k

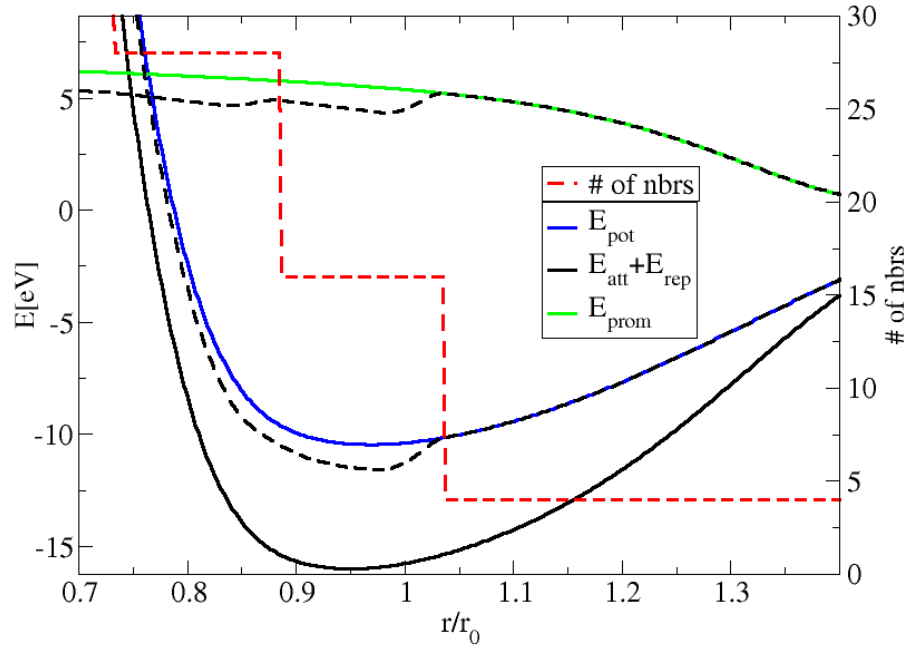


Abbildung 2.11: Promotionsenergie in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten bezogen auf den Gleichgewichtsabstand r_0 : Stufen treten auf, wenn sich die Koordinationszahl z aus Gl. (2.79) mit neuen Schalen von Nachbaratomen während der Gitterskalierung ändert.

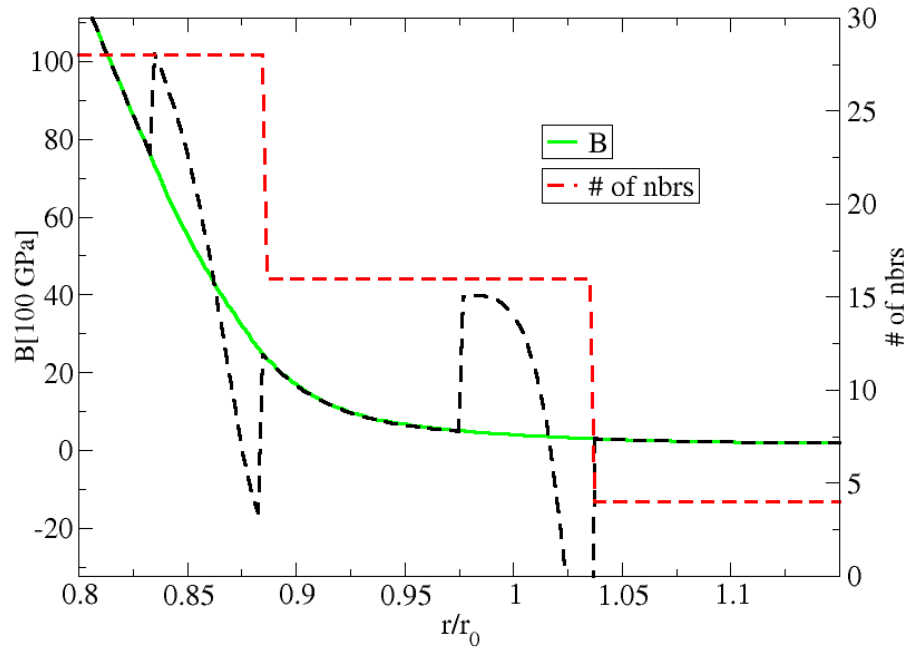


Abbildung 2.12: Aus der Energie unter Volumenänderung abgeleiteter Kompressionsmodul: Die gestrichelte Linie weist an den Stufen der Energie (vgl. Abb. 2.11) Unstetigkeiten auf, die durch die Normierung der Promotionenergie entstehen und die Fitprozedur verkomplizieren.

eine Möglichkeit betrachtet werden, die Energiebilanz zu erfassen. In der Tabelle 2.5 wird sie mit anderen Möglichkeiten verglichen, die nicht von der Koordinationszahl abhängen.

Die Moleküle C_4 und C_3 entstehen aus dem isolierten Kohlenstofftetraeder, nachdem ein bzw. zwei Eckatome C_5^e vom zentralen Atom C_5^z entfernt wurden und C_2 ist der Dimer mit Atomen im Gleichgewichtsabstand. Analog wurden CH_3 , CH_2 und CH aus Methan durch Entfernen von Wasserstoffatomen erzeugt. Ohne einen konkreten funktionellen Zusammenhang herzustellen, kann man der Abbildung 2.13 bereits entnehmen, dass die über die gemittelte Bindungsenergie $\langle h_\sigma^2 \rangle = \sum \frac{h_z^2}{z}$ definierte Energiebilanz y nicht eindeutig auf Promotionsverhältnisse $U_{prom}/\delta < 0.7$ abgebildet werden kann. Oberhalb dieses Wertes beschreibt die Funktion (2.78,2.79) die exakten *Tight-Binding*-Werte jedoch sehr gut⁶. In [61] wird bereits darauf hingewiesen, dass der Dimer besonders schlecht beschrieben wird. Benutzt man jedoch neben der σ - auch die π -Bindungsenergien (letztere sind besonders beim Dimer und beim C_2H_2 -Molekül stark ausgeprägt) in der Energiebilanz $y = \sum_{k(i)} (U_{ik,\sigma} + U_{ik,\pi})/\delta_i$, dann wird der Dimer wesentlich besser erfasst. Da die Promotionsenergie betragsmäßig viel kleiner als die Bindungsenergie ist, sollte der Aufwand für die Berechnung der Energien und Kräfte dadurch nicht wesentlich vergrößert werden. Wir müssen uns deshalb auf die Bindungsintegrale beschränken, denn bei der Berechnung der Kräfte mit der Kettenregel wären wir gezwungen, die Bindungsordnung für jede Bindung erneut zu berechnen. Für eine

	h_σ^{CC}	U_σ^{CC}	h_π^{CC}	U_π^{CC}	h_σ^{CH}	U_σ^{CH}	$\sum \frac{h_\sigma^2}{\delta^2}$	$\sum \frac{U_\sigma + U_\pi}{\delta}$	$\sum \frac{h_\sigma^2}{z\delta^2}$	U_{prom}^{TB}/δ
$C_2H_2^*$	19.24	37.96	2.98	11.91	9.82	19.50	10.39	10.35	5.20	0.884
C_{gra}^*	12.70	24.33	1.97	2.35	0	0	10.79	11.95	3.60	0.840
$C_2H_4^*$	14.86	28.87	2.30	5.24	9.12	17.73	8.63	10.39	2.88	0.813
C_5^z	10.02	17.82	1.55	1.32	0	0	8.94	11.43	2.23	0.804
C_{dia}^*	10.02	18.27	1.55	0.64	0	0	8.94	11.29	2.23	0.800
$C_2H_6^*$	10.11	18.89	1.56	0.65	8.92	17.08	7.60	10.57	1.90	0.782
CH_4^*	0	0	0	0	8.96	17.22	7.15	10.28	1.79	0.777
C_4^z	10.02	18.16	1.55	2.35	0	0	6.70	9.18	2.23	0.760
CH_3	0	0	0	0	8.96	17.22	5.36	7.71	1.79	0.712
C_2^*	17.84	33.41	2.76	11.05	0	0	7.09	6.64	7.09	0.649
C_3^z	10.02	18.36	1.55	3.86	0	0	4.47	6.63	2.23	0.628
CH_2	0	0	0	0	8.96	17.17	3.57	5.12	1.79	0.397
C_{fcc}	2.54	1.60	0.39	0.06	0	0	1.73	2.99	0.14	0.203
C_3^e	10.02	18.36	1.55	3.86	0	0	2.23	3.32	2.23	0.203
C_4^e	10.02	18.16	1.55	2.35	0	0	2.23	3.06	2.23	0.201
C_5^e	10.02	17.82	1.55	1.32	0	0	2.23	2.86	2.23	0.200
CH	0	0	0	0	8.96	17.09	1.79	2.55	1.79	0.193

Tabelle 2.5: Promotionsenergien einiger Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffsysteme; Die in [61] betrachteten Systeme sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet.

⁶Man beachte, dass y_i aus Gl. (2.78) im Gegensatz zu der in [34, Gln. (49,50)] benutzten Definition eine quadratische Funktion ist.

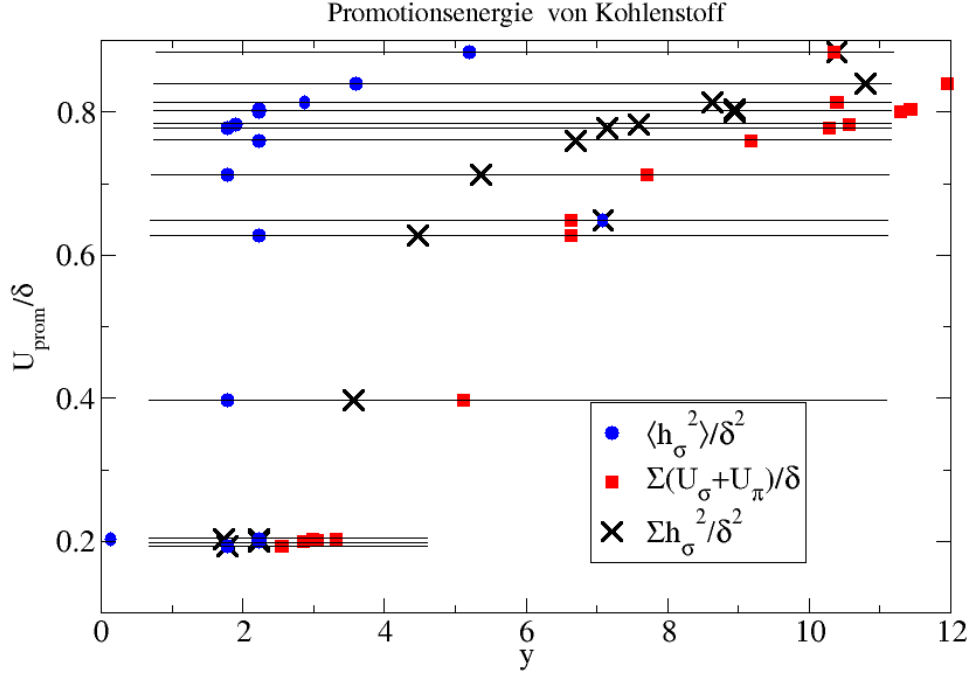


Abbildung 2.13: der unterschiedlichen Energiebilanzen y_i auf die Promotionsverhältnisse einiger Kohlenstoffsysteme entsprechend Tab. 2.5 (horizontale Linien)

koordinationsunabhängige Energiebilanz kann die investierte Energie aus der Summe der σ -Bindungsintegrale berechnet werden,

$$\frac{1}{\delta_i} U_{prom}^i = 1 - \frac{1}{1 + y_i} \quad \text{mit} \quad y_i = \frac{\kappa_i}{\delta_i^2} \sum_{k(i)} h_{ik}^2. \quad (2.80)$$

Für den Dimer scheint sich dadurch zwar nichts zu ändern, aber die anderen Kohlenstoffatome mit geringen Promotionsenergien lassen sich damit wesentlich besser auf eine monotone Funktion abbilden. Die Gl. (2.80) stellt einen Versuch dar, diese Abbildung funktional zu erfassen. In Abb. 2.14 werden diese Promotionsfunktion (schwarze Kreuze) und die koordinationsabhängige Funktion (2.78, 2.79) (rote, schräge Kreuze) mit den exakten *Tight-Binding*-Promotionsenergien (blaue Punkte und rote Kreise) verglichen. Die Promotionsenergie kann von der koordinationsunabhängigen Funktion insbesondere für Systeme im ungesättigten Bereich mit offenen Bindungen ($U_{prom}/\delta < 0.7$) wesentlich besser beschrieben werden. Sie wird durch den nur von der Spezies des Atoms i unabhängigen Parameter angefitet, der für Kohlenstoff hier den Wert $\kappa^C = 0.25$ annimmt.

Die Abb. 2.14 ist für einen Vergleich der Promotionsfunktionen nur bedingt geeignet. Um zu bewerten, welche Funktion die Promotionsenergie am besten beschreibt, sind diese in Abb. 2.15 und 2.16 gegen die *Tight-Binding*-Werte aufgetragen, wie sie durch exakte Diagonalisierung⁷ ermittelt wurden.

⁷selbst-konsistentes *Tight Binding* am Γ -Punkt $k = \{0, 0, 0\}$ (OXON-Programm)

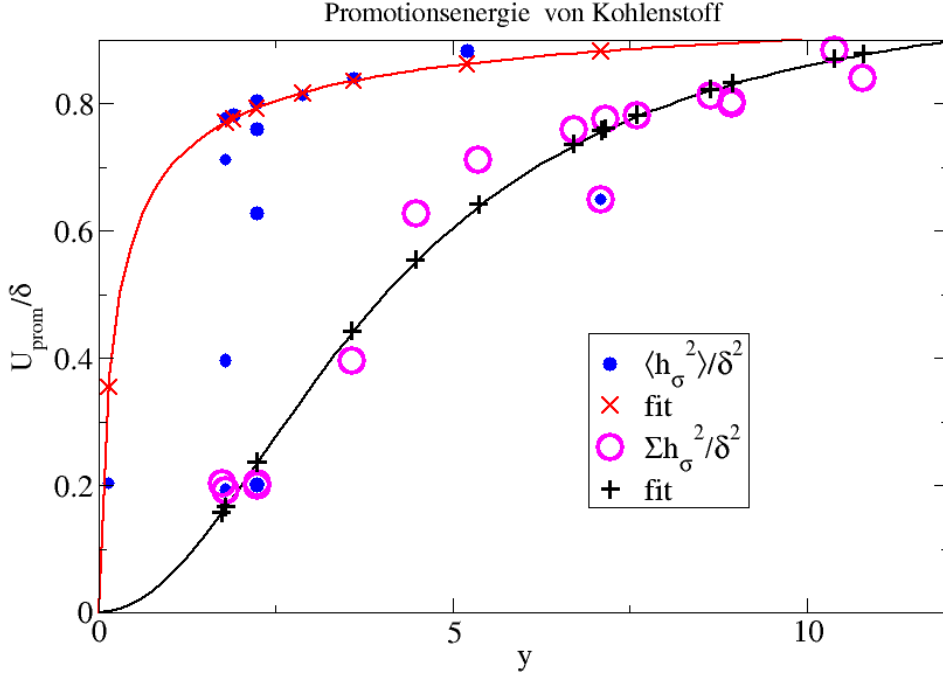


Abbildung 2.14: Promotionsverhältnisse für Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Energiebilanz: exakte *Tight-Binding*-Werte (●,○) und Fitfunktionen (×,+) kleinster quadratischer Abweichungen entsprechend (2.78,2.80).

Von allen untersuchten Promotionsfunktionen stellt die “linear4”-Funktion den besten Kompromiss dar, die aus der Gl. 2.78 hervorgeht, wenn die Energiebilanz entsprechend

$$y_i = \frac{\kappa_i}{4\delta_i^2} \sum_{k(i)} h_{ik}^2. \quad (2.81)$$

auf die Bindungszahl vier der Referenzstruktur normiert wird. Die quadratische Funktion (2.80) überschätzt den Anstieg der Promotionsenergie und damit den Kompressionsmodul für die Diamantstruktur während die “linearN”-Funktion aus Gl. (2.78,2.79) unterkoordinierte Atome (insbesondere den isolierten Dimer) nur ungenügend beschreibt. Desweiteren ist die “linearN”-Funktion nicht in der Lage, den Trend der Promotionsenergie des zentralen Tetraederatoms C_4^z , C_3^z und C_2^z mit jeweils vier, drei bzw. zwei benachbarten Atomen zu erfassen.

Die für die Promotionsenergie benötigte Energiebilanz hängt von den Bindungsintegralen h ab. Da die Skalierungsfunktion im Allgemeinen im Gleichgewichtsabstand R nicht gleich eins ist, sondern für $r_0 \neq R$ von den Skalierungsparametern, insbesondere n , abhängt, würde beim Anfitzen der Bindungsenergie zugleich die Promotionsenergie beeinträchtigt. Um die Fitprozedur zu vereinfachen, wird dieser Faktor von der Energiebilanz (2.81) separiert,

$$\frac{1}{\delta_i} U_{prom}^i = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\kappa_i}{4\delta_i^2} \sum_{k(i)} h_{ik}^2 / \Delta_{ik}^2}} \quad \text{mit} \quad \Delta_{ik} = s(R_{ik}) \xi_{ik}. \quad (2.82)$$

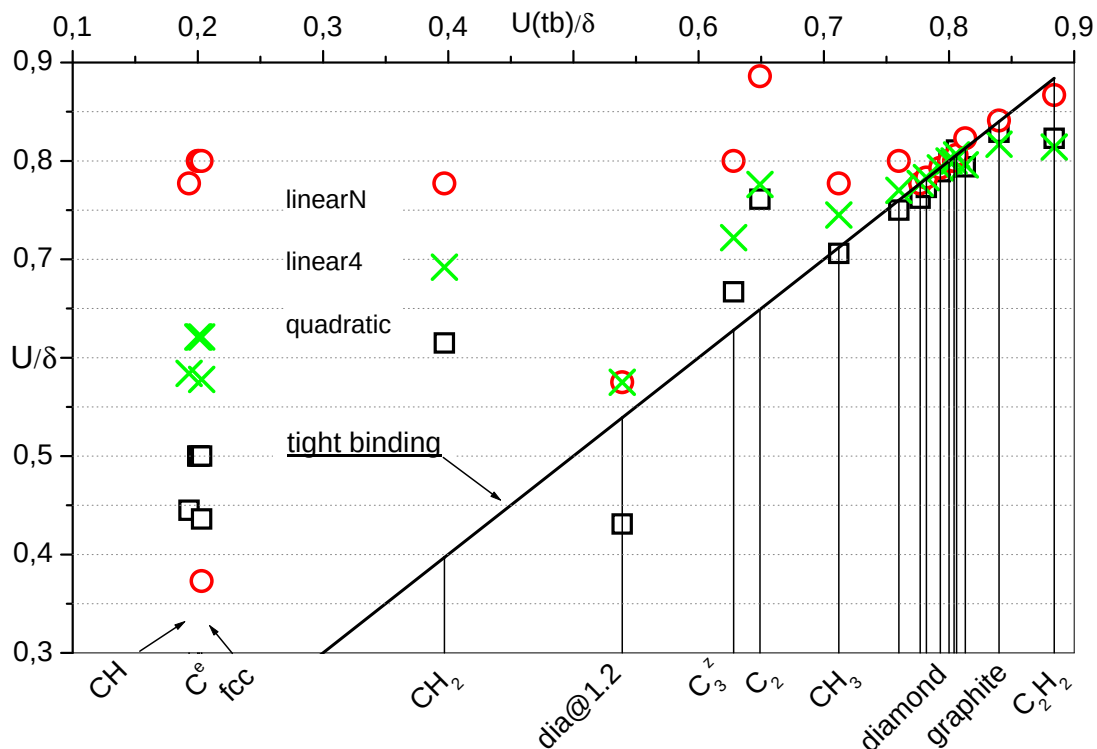


Abbildung 2.15: Vergleich von koordinationsabhängiger (“linearN”), koordinations-unabhängiger (“linear4”) (Gl. (2.82)) und quadratischer (2.80) Promotionsfunktion U mit exakten *Tight-Binding*-Werten $U(tb)$: offensichtlich wird die Promotionsenergie von unterkoordinierten Atomen mit freien Bindungen von “linearN” am schlechtesten beschrieben.

Unabhängig von der gewählten Parametrisierung für $s(r)$ kann die Promotionsenergie im Gleichgewichtsabstand mit einem Parameter κ angefitet werden, denn dort ist $h_{ik}(R_{ik})/\Delta_{ik} = h_{ik,0} s(R_{ik}) \xi_{ik}/\Delta_{ik} = h_{ik,0}$ konstant. Verwendet man allerdings die auf R_{ik} zentrierte Skalierungsfunktion (s. Abschnitt 2.5.3) in

$$\Delta_{ik} = s^{Zfit}(R_{ik}) \xi_{ik} = s^{ref}(R_{ik}) \xi_{ik},$$

so ist der Zentrierungsfaktor $s(R_{ik}) = s^{ref}(R_{ik})$ als Skalierungsfunktion mit den Referenzparametern am Gleichgewichtsabstand ohnehin unabhängig von den gefitteten Skalierungsparametern.

2.5.5 Energieerhaltung reichweitenbegrenzter Potentiale

Um die Bewegungsgleichungen zu integrieren, verwenden wir den in der Einleitung erwähnten Nordsieck-Algorithmus. Dieser Gear-Algorithmus fünfter Ordnung extrapoliert die neuen Teilchenpositionen unter Benutzung der ersten fünf Zeitableitungen. Je größer die wirkenden Kräfte sind, desto schlechter ist die Energie erhalten. Dies

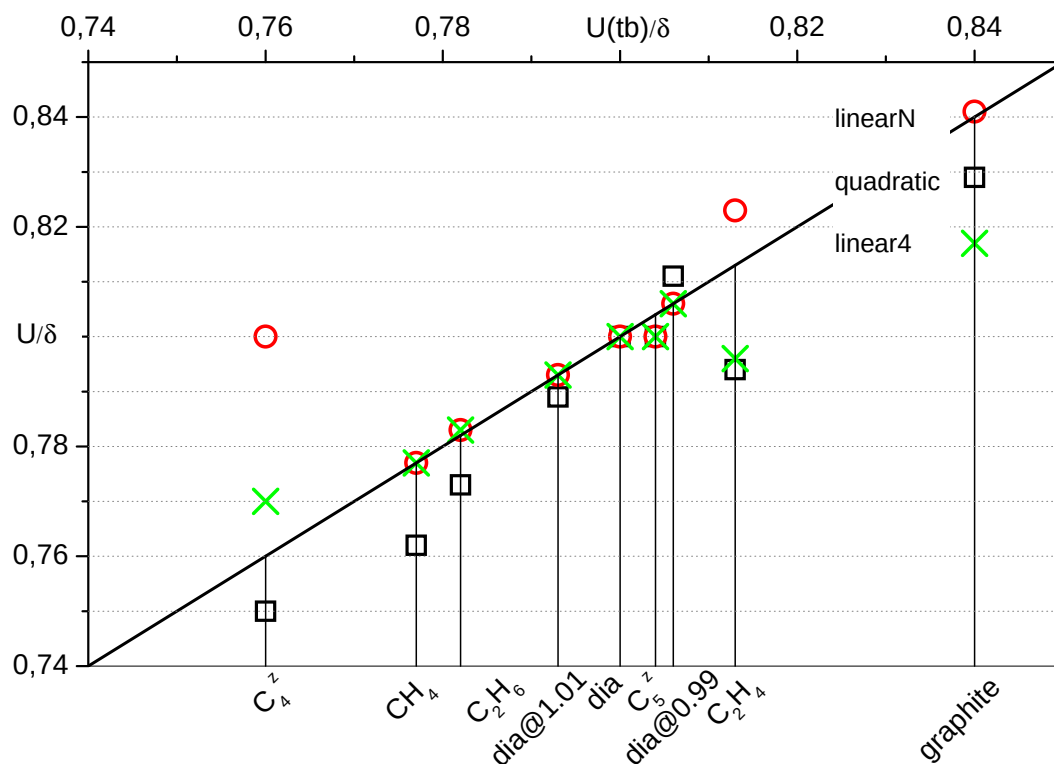


Abbildung 2.16: Vergrößerter Bereich aus Abb. 2.15: in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes für die Diamantstruktur (dia , $dia@0.99$ und $dia@1.01$) überschätzt die quadratische Funktion den Anstieg der Promotionsenergie und erfordert somit ein Nachfitten der für die Krümmung der Bindungsenergie verantwortlichen Skalierungsparameter der *Tight-Binding*-Integrale und Repulsionsfunktion.

ist jedoch ein prinzipielles Problem, da eben nur die ersten fünf Ableitungen in der Gear-Entwicklung berücksichtigt werden. Eine weitere Verkleinerung der Integrations-schrittweite verbessert die Energieerhaltung da nur unwesentlich.

Wichtiger ist in diesem Zusammenhang die Wahl der Abschneidefunktion, mit deren Hilfe die Wechselwirkung auf kleine Abstände (nächste Nachbarn) beschränkt wird. In dem Grenzbereich $r_{on} \leq r \leq r_{off}$ soll die GSP-Funktion (2.76) möglichst sanft, d.h. stetig und glatt, abgeschnitten werden. Sie wird in diesem Bereich durch ein Polynom n -ten Grades interpoliert, dessen Koeffizienten durch die Randbedingungen festgelegt sind (*Clamped Spline*).

In der Molekulardynamik wird häufig ein Polynom dritter Ordnung (*Cubic Spline*) verwendet,

$$s_c(r) = \begin{cases} s(r) & (r < r_{on}) \\ s_0 + s_1 \Delta + s_2 \Delta^2 + s_3 \Delta^3 & (r_{on} \leq r \leq r_{off}) \\ 0 & (r_{off} < r), \end{cases} \quad \text{mit } \Delta = r - r_{on} \quad (2.83)$$

mit den Randbedingungen

$$\begin{aligned}
 s_c(r_{on}) &= s(r_{on}) \\
 s'_c(r_{on}) &= s'(r_{on}) \\
 s_c(r_{off}) &= 0 \\
 s'_c(r_{off}) &= 0.
 \end{aligned}
 \tag{2.84}$$

Die zweiten und höheren Ableitungen an den Stützstellen bleiben indes unbestimmt. Da die ursprüngliche GSP-Funktion $s(r)$ nur positiv definiert ist, werden die notorisch überschwingenden Polynome –wo negativ– abgeschnitten. Die Abb. (2.17) zeigen den Verlauf der attraktiven Energie eines Dimers und die dazu gehörige Kraft, die für Polynome höherer Ordnungen stark überschwingt.

Polynome höherer (als dritter) Ordnung garantieren Stetigkeit für höhere (als der ersten) Ableitungen. Da der Gear-Algorithmus diese Ableitungen benutzt, um die Teilchenpositionen zu extrapolieren, ist die Energie an den Stützstellen für Polynome mit stetigen höheren Ableitungen besser erhalten. Die Abb. 2.18 zeigt, wie die Gesamtenergie eines isolierten Dimers an den Stützstellen springt. Erst wenn die ersten vier Ortsableitungen beim Polynom elften Grades stetig sind, können die an den Stützstellen auftretenden Energieschwankungen mit denen verglichen werden, wie sie der Gear-Algorithmus bei großen Kräften (d.h. kleinen Dimerabständen) ohnehin zeigt. Die Abb. 2.19 verdeutlichen, dass der Grad des Interpolationspolynoms über einen längeren Zeitraum betrachtet am Trend der Gesamtenergie nichts ändert. Je höher der Grad ist, desto kleiner sind die Sprünge an den Stützstellen und desto kleiner ist die Amplitude der Schwebung mit Sprüngen des Gear-Algorithmus bei kleinen Dimer-Abständen. Beim Polynom elften Grades schließlich schwankt die Energie nur noch an den Stützstellen ohne zu springen, und die Schwebung verschwindet.

Der Knick der Kraft (und der damit verbundene Sprung der Gesamtenergie während der Integration der Bewegungsgleichungen) an der Stützstelle des Polynoms dritten

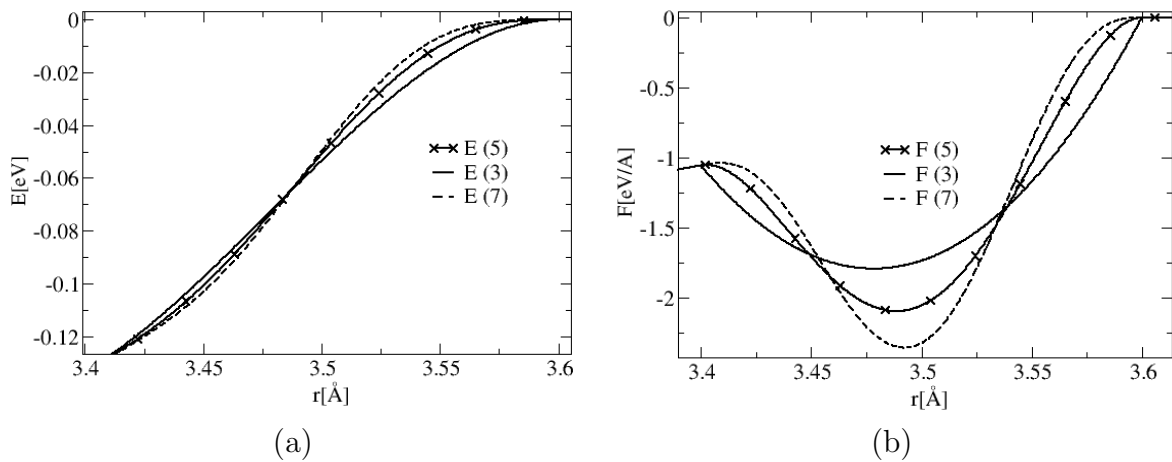


Abbildung 2.17: Verlauf von attraktiver Energie (a) und Kraft (b) im Bereich der Abschneidefunktion: Polynome höherer Ordnung garantieren zwar glatte höhere Ableitungen (Kräfte), neigen dabei jedoch zum Überschwingen

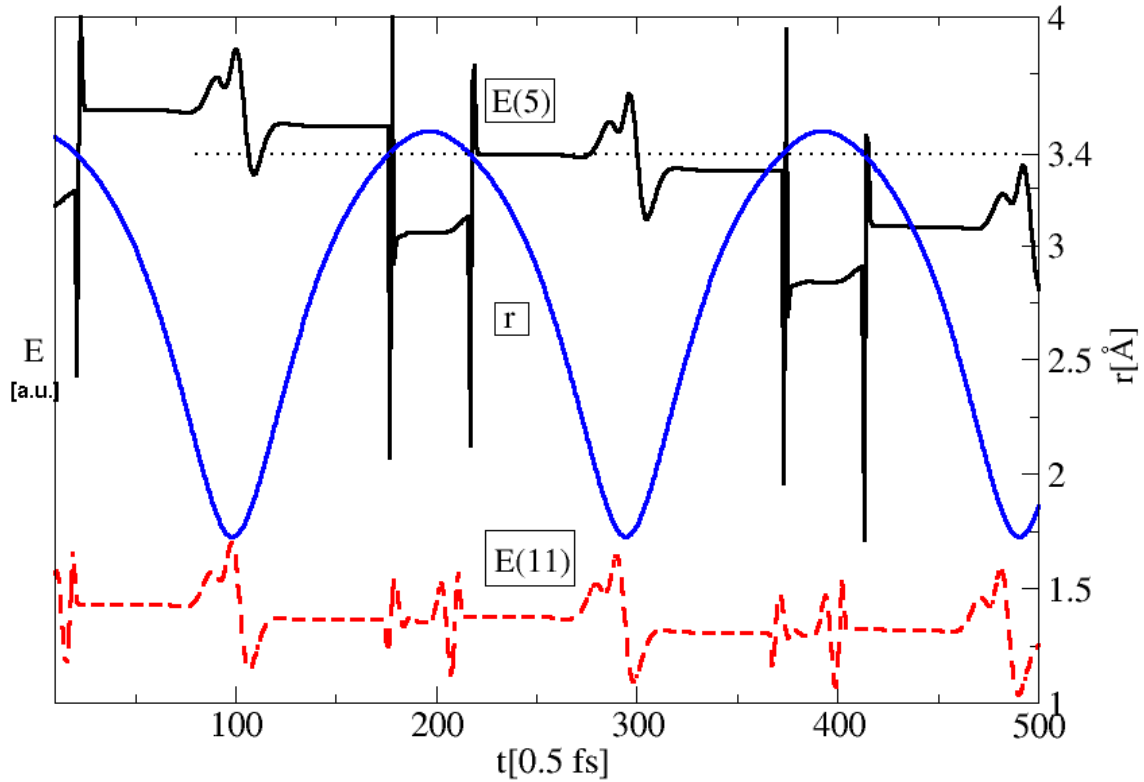


Abbildung 2.18: Energieerhaltung eines schwingenden Dimers: Bei kleinen Abständen (blaue Linie) sind die Kräfte am größten. Naturgemäß ist dort die Gesamtenergie am schlechtesten erhalten (z.B. bei Index 100, $t = 50$ fs). Ein- und Austritt aus dem mittels Polynom interpolierten Bereich bei 3.4 Å sind mit der gepunkteten Linie gekennzeichnet. Die Energieschwankungen an den Stützstellen (z.B. bei Index 200, $t = 100$ fs) des Polynoms fünften Grades (schwarze Linie) sind jedoch größer und erst bei Verwendung des Polynoms elften Grades (rote Linie) vergleichbar.

Grades beeinflusst die Bewegungstrajektorien der Atome, was beim extrem einfachen, isoliert schwingenden Dimer noch überschaubar ist. Bei komplizierteren Systemen mit mehreren dutzend oder tausend Atomen kann dies jedoch nicht absehbare Auswirkungen haben. Es ist deshalb ratsam, die Energiesprünge möglichst zu unterdrücken. Beim Vergleich der Polynome dritten und fünften Grades in (2.19) erkennt man, dass die Energiesprünge an den Stützstellen erheblich reduziert werden. Andererseits schwingen höhere Polynome siebten oder gar elften Grades stärker über, erzeugen im Abschneidebereich größere Kräfte und sind nicht zuletzt aufwendiger zu berechnen. Als guter Kompromiss wird deshalb ein Polynom fünften Grades zum Abschneiden der GSP-Funktion verwendet.

2.5.6 Potentialparameter für Kohlenstoff

In diesem Abschnitt soll am Beispiel des Kohlenstoff die Fitprozedur erläutert werden. Für Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen stellt die Parametrisierung des kon-

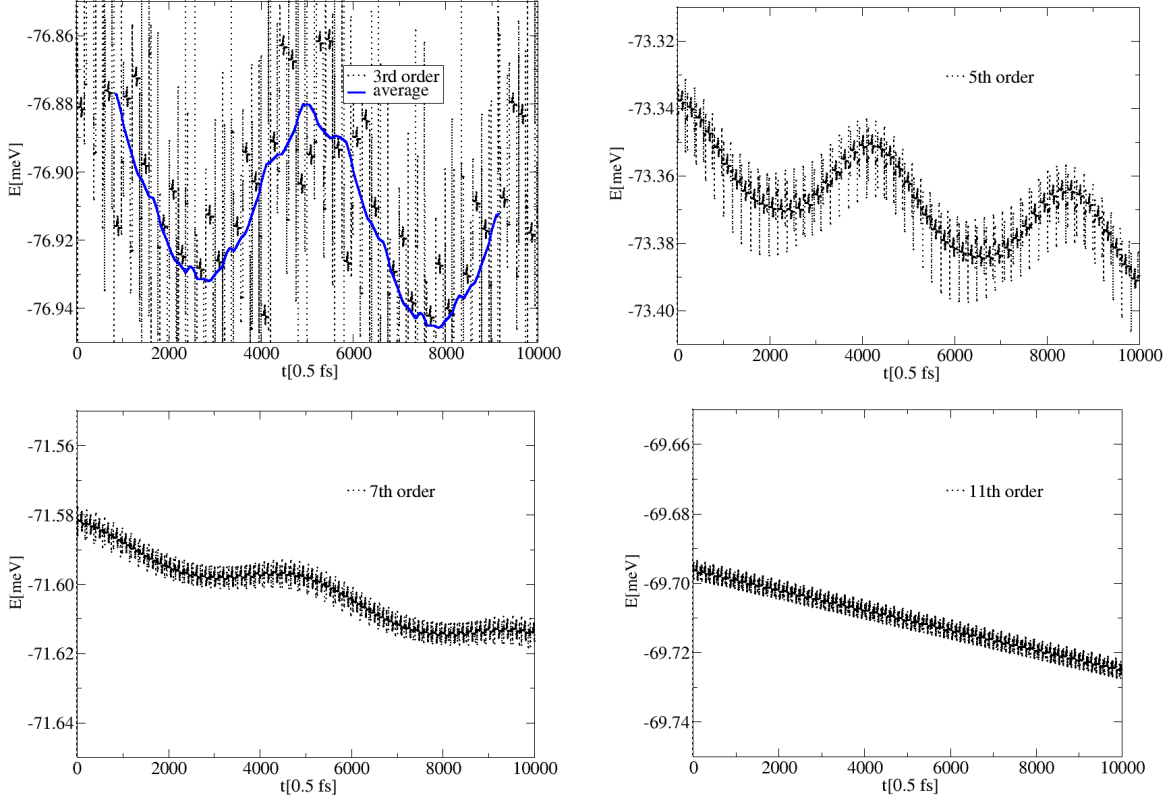


Abbildung 2.19: Energieerhaltung eines schwingenden Dimers für verschiedene Abschnidepolynome: Je mehr glatte Ableitungen durch das Interpolationspolynom an den Stützstellen garantiert werden, desto weniger springt dort der Gear-Algorithmus. Die durch die Überlagerung der Sprünge an den Stützstellen und der Schwankungen der Energie bei kleinen Abständen erzeugte Schwebung verschwindet erst beim Polynom elften Grades.

ventionellen *Tight-Binding*-Modells von Xu et al. [73] den Ausgangspunkt dar. Als *On-site*-Energien übernehmen wir

$$E_s^C = -2.990 \text{ eV} \quad \text{und} \quad E_p^C = 3.710 \text{ eV}.$$

Die Parameter der GSP-Skalierungsfunktionen aus Gl. (2.76) nebst der Spline-Parameter (Abschnitt 2.5.5) sind in Tabelle 2.6 aufgelistet.

Da die *Tight-Binding*-Integrale zwischen übernächsten Nachbarn bereits auf weniger als 5% des Wertes im Gleichgewichtsabstand gefallen sind, beschränken wir die Wechselwirkung auf nächste Nachbarn und wählen

$$r_{off} = d_{off} = 2.4 \text{ \AA} \quad \text{bzw.} \quad r_{on} = 2.25 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad d_{on} = 2.37 \text{ \AA}.$$

Wie von Oleinik et al. [67] vorgeschlagen, vergleichen wir zuerst die Bindungsenergien von reduziertem und konventionellem *Tight-Binding*-Modell. Als Gitterkonstante $a = 3.5343433 \text{ \AA}$ wählen wir zunächst den Abstand minimaler potentieller Energie und fitten die dortige Bindungsenergie $U_{bond}^{TB} = -19.17 \text{ eV}$, berechnet mittels direkter Diagonalisierung des konventionellen *Tight-Binding*-Modells einer aus 216 Atomen

n	n_c	r_0	r_{cut}	r_{on}	r_{off}
2.00	6.50	1.5363	2.18	2.45	2.60
m	m_c	d_0	d_{cut}	d_{on}	d_{off}
3.303	8.6655	1.64	2.1052	2.57	2.60

Tabelle 2.6: GSP- und Splineparameter der Skalierungsfunktion für C-C-Bindungen aus [73]; hierbei sind $\{m_a=m_b=m, n_a=n_b=n, n_c, m_c\}$ dimensionslos, und r bzw. d in Å angegeben

bestehenden, periodisch fortgesetzten Superzelle am Γ -Punkt $k = \{0, 0, 0\}$ durch Verschieben der Bindungsintegrale des σ -Blocks (s. Abschnitt 2.1) aus Tabelle 2.7 mit dem Parameter $\xi = 0.9552$. Die direkte Diagonalisierung liefert darüber hinaus auch den Referenzwert für die Promotionsenergie $E_{prom}^{TB} = 5.3877$ eV. Die im BOP4⁺ implementierte, analytische Promotionsenergie (2.82) wird mit dem Parameter $\kappa_C = 10.2$ auf $U_{prom}^{BOP4} = 5.387$ eV angefitet, wobei die *Tight Binding*-Gitterkonstante den Gleichgewichtsabstand $R = 1.5304$ impliziert. Zusammen mit der repulsiven Energie $U_{rep}^{TB} = U_{rep}^{BOP4} = 25.698$ eV ergibt sich daraus die kohäsive Energie $U_{coh}^{BOP} = 7.254$ eV verglichen mit $U_{coh}^{TB} = 7.253$ eV.

Um neben der Gitterkonstante und der Kohäsionsenergie auch die elastischen Eigenschaften anzufitten, werden die GSP-Skalierungsfunktionen auf den experimentell [80, 81, 82] ermittelten Gleichgewichtsabstand von $r_0 = d_0 = R = 1.5441233$ Å zentriert. Die Zentrierungsfaktoren ergeben sich aus den Werten der nichtzentrierten repulsiven bzw. attraktiven GSP-Funktion zu $Z_{rep} = s_{rep}(R) = 1.423735$ und $Z_{att} = s_{att}(R) = 0.983147$. Nun lösen wir uns von den Referenzwerten des *Tight-Binding*-Modells und fitten die Kohäsionsenergie am experimentellen Gitterabstand mit dem repulsiven Parameter $\phi_0 = 8.1232$ stattdessen an den experimentellen Referenzwert [80] von $U_{coh}^{exp} = -7.349$ eV. Damit sind alle Gleichgewichtsparameter bestimmt.

Mit den Skalierungsparametern n und m kann nun das Minimum der potentiellen Energie in den experimentellen Gleichgewichtsabstand $r = R$ gelegt und der Kompressionsmodul $B^{exp} = 4.42$ Mbar gefittet werden. Dafür bemühen wir den im Anhang D.1 erläuterten Suchalgorithmus mit konjugierten Gradienten. Gegebenenfalls müssen wir jedoch auf die stochastische Metropolis-Suche zurückgreifen, da der Erfolg der deterministischen Gradientenmethode empfindlich von den gewählten Anfangswerten abhängt. Wir bestimmen $B^{BOP4} = 4.42$ Mbar mit den Wichtungen $W_a = 1000$ für die Gitterkonstante und $W_B = 1$ für den Kompressionsmodul und erhalten $n_a = n_b = 1.721083$ und $m_a = m_b = 3.003247$.

Die Fitprozedur für einen Bindungstyp lässt sich folgendermaßen zusammenfassen:

$V_{ss\sigma} = \mathcal{S}$	$V_{pp\sigma} = \mathcal{P}$	$V_{pp\pi} = \pi$	$V_{sp\sigma}$	ϕ_0
-5.00	5.50	-1.55	4.70	8.1855

Tabelle 2.7: *Tight-Binding*- und Repulsionsparameter für C-C-Bindungen in eV aus [73] (s. Gl. (2.2))

- Ausgangspunkt ist ein Satz konventioneller *Tight-Binding*-Parameter, bestehend aus *On-site*-Energien E_s, E_p , Gleichgewichtsparametern $V_{ss\sigma}, V_{sp\sigma}, V_{pp\sigma}, V_{pp\pi}, \phi_0$, sowie den Skalierungsparametern n_a, n_c, m_a, m_c und $r_0, d_0, r_c, d_c, r_{on}, d_{on}, r_{off}$. Mit $r_{off} = d_{off}$ schneiden wir das Potential willkürlich zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn sanft ab.
- Durch direkte Diagonalisierung des konventionellen *Tight-Binding*-Modells finden wir die Gleichgewichtsgitterkonstante. Wir verschieben die Bindungsintegrale mittels ξ (s. Abschnitt 2.1) um die Bindungsenergie U_{bond} anzufitten.
- Die Promotionsenergie wird lediglich mit einem Parameter κ pro Atomtyp gefittet (s. Gl. (2.82)). Da die Promotionsenergie auch für einkomponentige Systeme definiert sein muss, wird der Promotionsparameter an einer einkomponentigen Referenzstruktur bestimmt.
- Um den nun folgenden Fit der Skalierungsparameter von den Gleichgewichtsparametern zu entkoppeln, zentrieren wir die Skalierungsfunktion mit dem Wert der Skalierungsfunktion am experimentellen Gleichgewichtsabstand R als Zentrierungsfaktor und benutzen nunmehr $r_0 = d_0 = R$.
- Gegebenenfalls fitten wir mit dem repulsiven Parameter ϕ_0 die experimentelle Kohäsionsenergie.
- Mit den Skalierungsparametern $n_a = n_b$ und $m_a = m_b$ fitten wir schließlich die elastischen Eigenschaften, etwa über den Kompressionsmodul.
- Falls der Fit nicht zufriedenstellend ist, lassen sich mit $n_b \neq n_a$ und $m_b \neq m_a$ zwei weitere Freiheitsgrade einführen.

Nun soll getestet werden, ob die vorliegende Parametrisierung (Tab. 2.8) außer den explizit gefitteten Eigenschaften (Fitbasis) auch noch weitere Eigenschaften (Testbasis) beschreibt. Im Unterschied zu *Tight-Binding*-Rechnungen ist die Diamantstruktur um $\Delta E = E_{coh}^\diamond - E_{coh}^{gra} = 0.29\text{eV}$ stabiler als die Graphitstruktur mit Atomen im Gleichgewichtsabstand von $1.457\text{\AA}$. Diese Diskrepanz kann auch auf die um 0.2eV unterschätzte Promotionenergie zurückgeführt werden (s. Abb. 2.16). In der Tabelle 2.9 sind die entsprechenden Werte des BOP4⁺ mit experimentellen und *Tight-Binding*-Werten verglichen. Die *Tight-Binding*-Rechnungen für zwei verschiedenen Abschneideradien zeigen außerdem, dass die Übergangsintegrale zu übernächsten Nachbarn (bei $r_{2NN} = a_0/\sqrt{2} > 2.4\text{\AA} = r_c$) die Energien und elastischen Eigenschaften nur unwesentlich beeinflussen und deshalb für unsere Anwendungen vernachlässigt werden können. Die Potentialparameter für weitere Elemente sind im Anhang B aufgeführt.

ξ	$n_a = n_b$	Z_{att}	r_0	r_{on}	r_{off}
0.9552	1.721083	0.983147	1.54412	2.25	2.40
ϕ_0	$m_a = m_b$	Z_{rep}	d_0	d_{on}	d_{off}
8.1232	3.003247	1.423735	1.54412	2.37	2.40

Tabelle 2.8: Fit- und Potentialparameter des BOP4⁺ für C-C-Bindungen; Der Promotionsparameter ist speziesabhängig und beträgt für Kohlenstoff $\kappa_C = 10.2$.

Modell	B	C_{44}^0	C'	a_0	E_{coh}°	ΔE
TB ^a	4.56	4.75	3.11	3.555	—	—
TB	4.62	5.53	3.13	3.534	7.253	0.019
[†] TB	4.38	5.18	2.91	3.534	7.253	0.019
[†] BOP4 ⁺	4.42*	5.34	2.16	3.566*	7.349*	−0.290
Exp.	4.42 ^c	5.76 ^c	4.75 ^c	3.566 ^b	7.349 ^b	0.025 ^b

[†] Abschneideradius $r_c = 2.4$ Å

^aReferenz [73]

^bReferenz [81, 80]

^cReferenz [83]

Tabelle 2.9: Eigenschaften des BOP4⁺ verglichen mit Werten aus direkter Diagonalisierung (TB) und dem Experiment. Explizit gefittete Werte sind mit einem * gekennzeichnet. (B, C', C_{44} sind in MBar, Energien in eV und Abstände in Å angegeben)

Kapitel 3

Anwendungsbeispiele

In den ersten beiden Abschnitten dieses Kapitels werden mit dem Potential einfache Modellsysteme untersucht, deren Eigenschaften mit exakteren Methoden verglichen werden können. Im Anschluss daran sollen praktische Anwendungsbeispiele mit dem Potential simuliert werden, die sich einer solchen Verifizierung aufgrund der Anzahl der zu simulierenden Atome entziehen. Neben der Grenzfläche im Abschnitt 3.3 sind dies der Versetzungsdipol und der freistehende Quantenpunkte (*Quantum-Dot*: QD) in den Abschnitten 3.5 und 3.4. Darüberhinaus wurden auch eingebettete QDs und Grenzflächen mit weiteren Kipp- bzw. Drehwinkeln berechnet. Die Ergebnisse dieser Rechnungen konnten jedoch noch nicht abschließend beurteilt werden.

3.1 Rekonstruktion der Silizium(001)-Oberfläche

Die Silizium(001)-Oberfläche ist von besonderer Bedeutung für die Halbleitertechnologie. Nach anfänglichen Kontroversen bei der Deutung experimenteller Befunde [84, 85] besteht nun Konsens über die genaue atomare und elektronische Struktur der Oberfläche, gestützt durch ausführliche theoretischer Studien [86, 87, 88]. In Dichtefunktionalrechnungen rekonstruieren die Oberflächen und bilden Dimere, um so die Zahl der freien Bindungen von ursprünglich zwei auf dann eine pro Atom zu reduzieren. Verglichen mit der idealen $p(1 \times 1)$ -Oberfläche bedeutet die Rekonstruktion in eine symmetrische $p(2 \times 1)$ -Oberfläche einen Energiegewinn von 1.86 eV pro Dimer [88]. Um weitere 0.12 eV verringert sich die Energie pro Dimer, wenn diese asymmetrisch verkippen (*Buckling*). Die $p(2 \times 2)$ - und die $c(4 \times 2)$ -Oberflächen, bei der die Dimere entlang der Dimerkette abwechselnd verkippen, sind um weitere 0.05 eV stabiler [86] und damit die energetisch günstigsten Rekonstruktionen (s. Abb. 3.1).

Die Verkipfung der Dimere ist eine Besonderheit der Silizium(001)-Oberfläche, die bei der ansonsten ähnlichen Kohlenstoff(001)-Oberfläche nicht beobachtet wird. Die Ursache liegt in der elektronischen Struktur der Siliziumatome, deren $3p$ -Elektronen nur sehr viel schwächere π -Bindungen ausbilden können als die $2p$ -Elektronen des Kohlenstoffs. Die π -Bindung jedoch stabilisiert die symmetrische Rekonstruktion und verhindert ein Verkippen. Der Vorteil des *Bond-Order-Potentials* besteht nun gerade darin, die Stärke der π - bzw. σ -Bindungen explizit zu beziffern, was die Untersuchung der

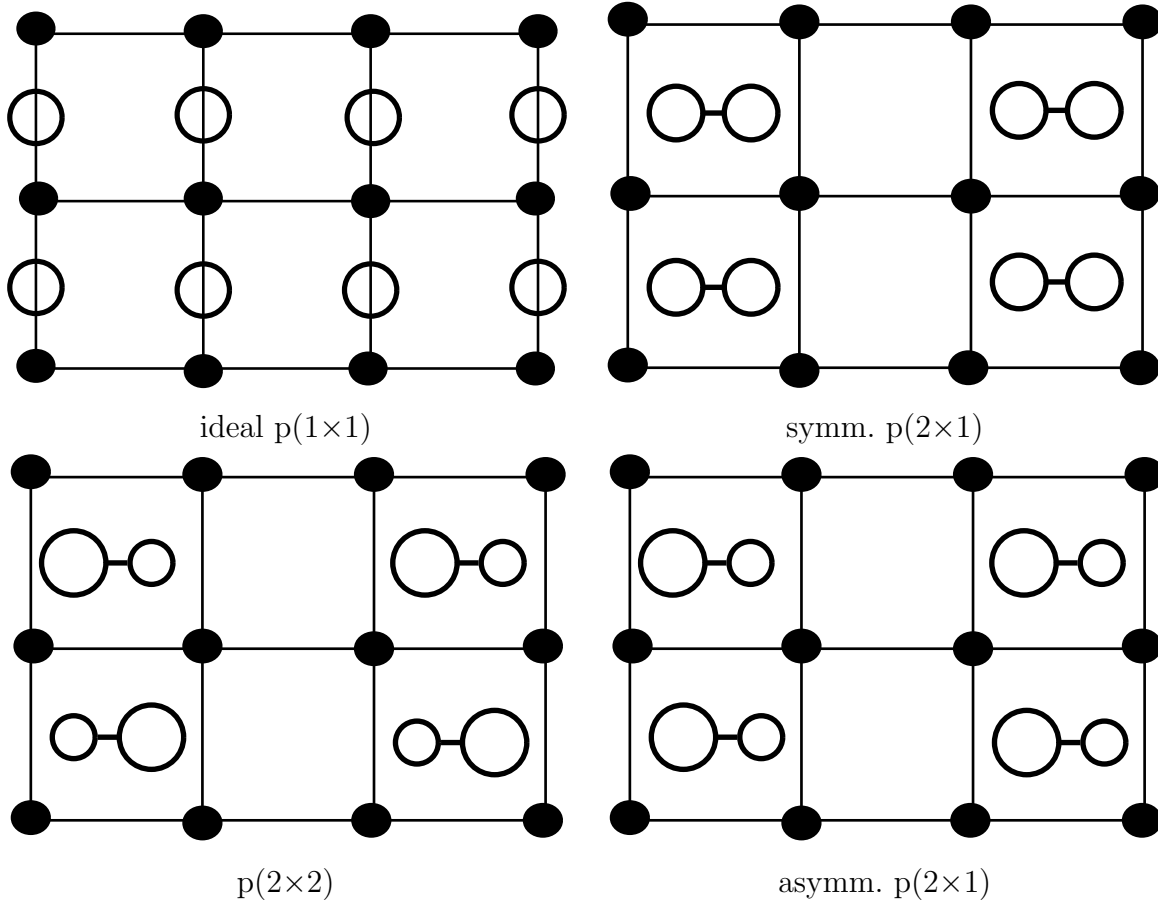


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der untersuchten Rekonstruktionen der Silizium(001)-Oberfläche: die schwarz gefüllten Kreise stellen die Atome der zweiten Atomenebene dar, die weißen Kreise die der obersten Ebene; eines der Atome jedes verkippten Dimers tritt aus der Oberfläche hervor und ist größer dargestellt, das andere entsprechend kleiner.

Oberflächenrekonstruktion besonders interessant macht. Obwohl die Dichtefunktionalrechnungen genauere Ergebnisse liefern, geht diese physikalische Transparenz¹ jedoch verloren.

Für unsere Rechnungen wird eine $4 \times 4 \times 1$ -Superzelle mit 128 Atomen untersucht, die in der x - und y -Richtung periodisch fortsetzt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 3.1 zusammengestellt und mit Literaturwerten verglichen. Um den Übergang zum perfekten Kristall darzustellen, sind die 32 Atome der untersten der vier Atomlagen fixiert. Die Relaxation der Oberflächenatome beeinflusst auch die darunterliegenden [87, 89] Atome, die teilweise stark von ihren ursprünglichen Positionen verschoben werden. Die von den Rekonstruktionen der (001)-Oberfläche gebildete Energiefläche weist eine Vielzahl von Minima auf [90]. Da die von uns verwendete quasi-statische Relaxation mit konjugierten Gradienten immer nur in der nächstgelegenen Konfiguration minima-

¹Die Bindungsordnungen sind implizit in den Wellenfunktionen enthalten und müssen im Nachhinein aus deren Projektionen berechnet werden.

Modell	$\Delta E_{p(2 \times 1)}$	$\Delta E_{p(2 \times 2)}$	$r_{p(2 \times 1)}$	$r_{p(2 \times 2)}$
LDA	-1.86	-0.170	2.230	—
TB	-0.85	-0.236	2.430	2.438
red.TB	-1.95	-0.457	2.645	2.661
BOP4 ⁺	-2.30	-0.014	2.440	2.416
T3	-1.52	—	2.365	—
SW	-1.80	—	2.404	—

Tabelle 3.1: Relative Energiegewinne und Dimerabstände der Rekonstruktionen der Silizium(001)-Oberfläche: Der Energiegewinn $\Delta E_{p(2 \times 1)}$ bezieht sich auf die Energie der idealen (1×1) -Oberfläche und $\Delta E_{p(2 \times 2)}$ auf die Energie der $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion. Energien sind in eV pro Dimer angegeben und Abstände in Å, Werte für das Stillinger-Weber und das Tersoff-Potential aus [3] entnommen.

ler Energie landet, ist die Wahl der Startkonfiguration von Bedeutung. So ist bereits die ideale $p(1 \times 1)$ -Oberfläche metastabil und die Relaxation verkürzt lediglich die zwei Bindungen der Oberflächenatome zur darunterliegenden Atomschicht. Nach entsprechender Vorbereitung der Oberfläche rekonstruiert diese mit dem BOP4⁺-Potential zu $p(2 \times 1)$ unter einem Energiegewinn von 2.304 eV pro symmetrischem Dimer. Die asymmetrisch verkippte $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion ist nicht stabil und relaxiert zur symmetrischen Rekonstruktion. Die $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion ist zwar auch mit dem BOP4⁺-Potential energetisch minimal, jedoch nur um insignifikante -0.014 eV günstiger als die symmetrische $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion. Außerdem kann die $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion nicht durch statisches Relaxieren von der $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion ausgehend erreicht werden, sondern nur von der $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion, wie sie durch exakte Lösung der reduzierten *Tight-Binding*-Matrix erhalten werden kann (s. unten und Abb. 3.2b). Das BOP4-Potential ohne *On-site*-Terme und π -Korrekturen relaxiert ausgehend von der $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion des BOP4⁺-Potentials wieder zurück in die symmetrische $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion.

Um die zwei wesentlichen Näherungen des Potentials –Reduzierung der *Tight-Binding*-Parameter und Berechnung der σ - bzw. π -Bindungsordnung mit nur sechs bzw. vier Momenten– zu untersuchen, wurden die Oberflächen-Rekonstruktionen mit exakter Diagonalisierung der Hamilton-Matrix am Γ -Punkt in konventioneller (s. Tab. B.2) und reduzierter (s. Tab. B.3) Parametrisierung berechnet. Während beide Parametrisierungen in ähnliche symmetrische $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktionen relaxieren (s. Abb. 3.2), zeigt die konventionelle Parametrisierung zwei verschiedene $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktionen. Die Rekonstruktion mit geringerer Verschiebung der Atome der unteren Schichten (Abb. 3.2a) ist um 0.236 eV stabiler als die $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion und um 0.031 eV stabiler als die zweite Rekonstruktion (Abb. 3.2b). Interessanterweise ist die erste $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion mit reduzierten Parametern nicht stabil und relaxiert sofort in die zweite $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion mit einem Energiegewinn von 0.457 eV gegenüber der symmetrisch dimerisierten $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion. Werden alle drei unteren Atomlagen fixiert, so findet man zwar für beide *Tight-Binding*-Parametrisierungen wie auch für das BOP4⁺-Potential die $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion mit symmetrischen Dimeren, diese verkippen jedoch nur noch für das *Tight-Binding*-Modell mit konventionellen Para-

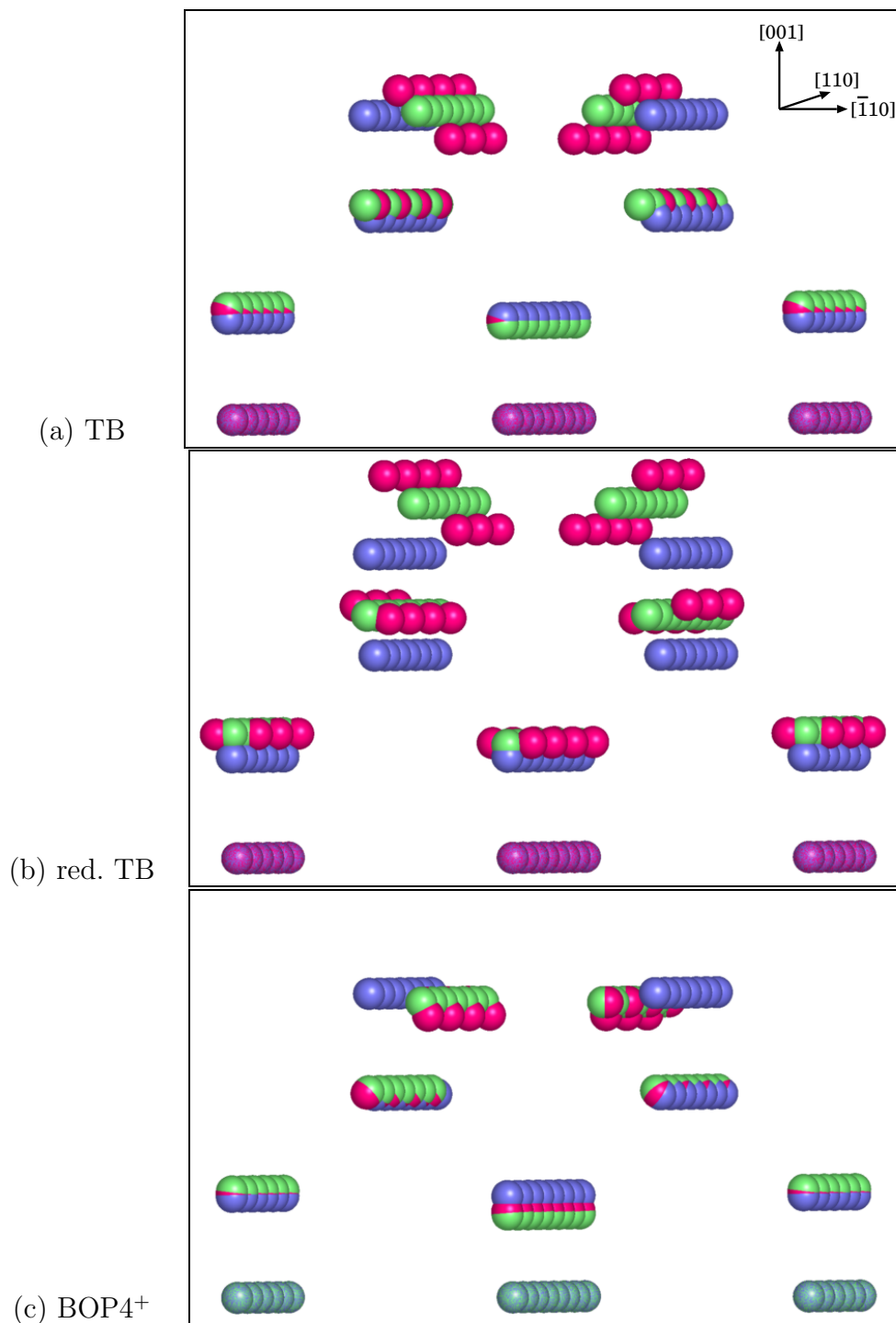


Abbildung 3.2: Dimer-Ketten entlang der $[110]$ -Richtung auf der Silizium(001)-Oberfläche: Superposition der idealen (1×1) -, symmetrischen $p(2 \times 1)$ - und der verkipp-ten $p(2 \times 2)$ -Rekonstruktion mit den Atomen in den jeweiligen Farben Blau, Grün und Rot, berechnet mit exaktem *Tight Binding*(a), reduziertem *Tight Binding*(b) und dem BOP4⁺-Potential (c).

metern. Die Bindungsordnungen eines Dimers der symmetrischen $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion sind in der Tabelle 3.2 gegenübergestellt. Durch die Reduzierung der *Tight Binding*-Parameter wird die σ -Bindungsenergie zwar zugunsten einer Verkipfung erhöht, die π -Bindungsordnung wird dann jedoch vom BOP4⁺-Potential überschätzt. Entscheidend jedoch ist schließlich das Verhältnis aus σ - und π -Bindungsenergie.

3.2 Mono-Leerstelle in Silizium

Als einfachster Punktdefekt in einem Halbleiter ist die neutrale Mono-Leerstelle in Silizium eingehend mit Ab-initio-Methoden untersucht worden [91, 92, 93, 94]. Aufgrund der komplizierten Wechselwirkung zwischen elektronischer und ionischer Struktur hängen die Voraussagen von Dichtefunktionalrechnungen über die mit der Leerstelle assoziierte Energie E_{vac} stark von der Größe der verwendeten Superzelle [93] sowie der Wahl der k -Punkte und der Abschnideenergie der ebenen Wellen ab [94] und liegen zwischen 2 und 4 eV. Watkins [95] und Dannefaer [96] haben für die Leerstellenenergie von Silizium einen experimentellen Wert von 3.6 ± 0.2 eV angegeben. Ist N die Zahl der Atome in der Superzelle und sind E_{N-1} und E_N die potentiellen Energien der Superzelle mit und ohne Leerstelle, dann definiert man die mit der Leerstellen assoziierte Energie als

$$E_{vac} = E_{N-1} - \frac{N-1}{N} E_N. \quad (3.1)$$

Ob sich die Atome während der Relaxation von der Leerstelle weg oder zu ihr hin bewegen hängt überraschenderweise ebenfalls sensibel von den erwähnten Parametern ab. Die vier die Leerstelle unmittelbar umgebenden Atome $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4$ bilden ein Tetraeder (s. Abb. 3.3) mit dem Volumen

$$V = \frac{1}{6} |\vec{r}_{12} \cdot (\vec{r}_{13} \times \vec{r}_{14})|,$$

dessen Änderung $\Delta V = V^{rel}/V^0 - 1$ negativ ist, wenn die Atome in Richtung der Leerstelle relaxieren. Einerseits sagen Rechnungen im Rahmen der LDA- und GGA-Näherung eine negative Volumenänderung um 41.4% vorher [93, 91, 97]. Andererseits werden die Bandlücken von Halbleitern und Isolatoren bekannterweise von LDA-Rechnungen

	Θ_σ	Θ_π	$\sum U_\sigma$	$\sum U_\pi$	$\sum U_\sigma / \sum U_\pi$
TB	—	0.310	−6.018	−0.596	10.097
red.TB	0.786	0.314	−6.636	−0.615	10.790
BOP4 ⁺	0.784	0.377	−6.618	−0.739	8.955
BOP4	0.758	0.377	−6.396	−0.739	8.655

Tabelle 3.2: Bindungsordnungen eines Dimers der Silizium(001)-Oberfläche in der symmetrischen $p(2 \times 1)$ -Rekonstruktion: Die σ -Bindungsordnung wird durch die Reduzierung der *Tight-Binding*-Parameter verstärkt und die π -Bindungsordnung in der Näherung mit vier Momenten überschätzt. Je größer das Verhältnis aus der Energie der σ - und der π -Bindungen, desto stärker neigen die Dimere zum verkippen. (s.a. Abb. 3.2b)

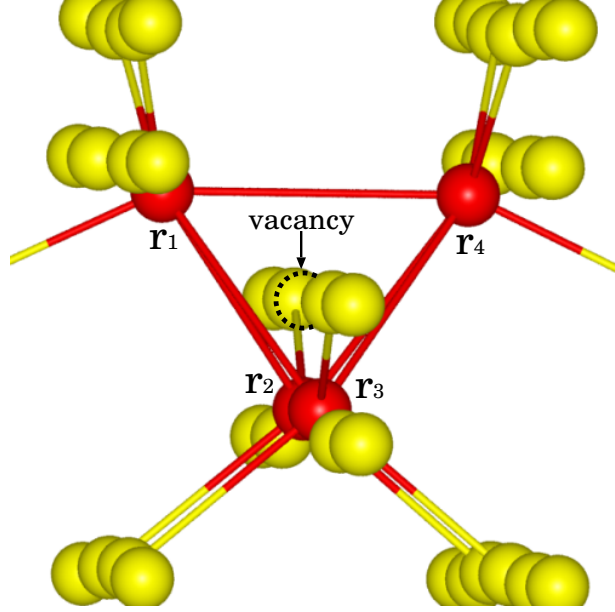


Abbildung 3.3: Leerstelle in Silizium: der gestrichelte Kreis deutet das Atom an, welches entfernt wurde, um die Leerstelle zu erzeugen. Infolge der Relaxation der rot eingefärbten nächsten Nachbarn verschieben sich auch die weiter entfernten Atome.

unterschätzt [98, 99, 71, 100], was bei Silizium unter anderem zu einer zu kleinen Gitterkonstante (5.39 Å verglichen mit experimentellen 5.43 Å) führt. Diese Schwäche wird in der *Screened-Exchange-LDA*-Näherung (sX-LDA) [101, 92] behoben, in der die Einteilchen-Gleichung ein abgeschirmtes, nicht-lokales Austauschpotential enthält [102, 103]

$$v^{sx}(r, r') = - \sum_{j=1}^N \phi_j(r) e^{-k_{TF}|r-r'|} \phi_j^*(r') \frac{1}{|r-r'|} \quad (3.2)$$

Im Rahmen der sX-LDA-Näherung wird dann eine positive Volumenänderung, d.h. Bewegung der Atome von der Leerstelle weg, vorhergesagt, was nach Lento [101] keine einfache Konsequenz der korrigierten Gitterkonstanten sein kann, da die Atome unter LDA und GGA mit experimentellen Gitterkonstanten nach wie vor zur Leerstelle hin relaxieren. Eine positive Volumenänderung wurde auch von Greenfunktion-Rechnungen gefunden [104, 105]. Durch ihre hohe Mobilität (Diffusionsrate) entziehen sich die Leerstellen leider der direkten Beobachtung, was einen Vergleich mit dem Experiment erschwert. Einige Experimente [106, 107, 108] implizieren indirekt eine positive Volumenänderung von drei bis sechs Prozent.

Mit dem BOP4⁺-Potential erhält man für die Energie der unrelaxierten Leerstelle $\Delta E_{vac}^0 = 7.03$ eV. Bei Relaxation bewegen sich die Atome von der Leerstelle weg in ein lokales Minimum mit $\Delta E_{vac} = 6.33$ eV und mit der Volumenänderung um +32.6%. Verschiebt man die vier in Abb. 3.3 rot eingefärbten Atome jedoch zunächst leicht in Richtung der Leerstelle, so stellt sich nach anschließender Relaxation eine Konfiguration mit einer niedrigeren Energie von $\Delta E_{vac} = 3.2$ eV ein. Durch die symmetrische Verringerung der Abstände zwischen den vier Atomen von 3.84 Å (dem Abstand übernächster Nachbarn) auf 3.02 Å ändert sich das Volumen um -28.3%. Zum Vergleich sind in der Tabelle 3.3 auch Werte aus *Tight-Binding*-Rechnungen angegeben, bei der die Hamilton-Matrix einer aus 216 Atomen bestehenden, periodischen Superzelle unter Verwendung der Parameter von Bowler et al. [32] (s.a. Tab. B.2)

am Γ -Punkt diagonalisiert wurde. Im Gegensatz zur *Bond-Order*-Näherung relaxieren die Atome bei exakter Diagonalisierung der Hamilton-Matrix spontan von den idealen Gitterplätzen in Richtung der Leerstelle. Dieser qualitative Unterschied ist jedoch weniger auf die verschiedenen Parametrisierungen zurückzuführen, als vielmehr prinzipieller Natur. Das *Bond-Order*-Potential beruht nur auf den ersten sechs Momenten der lokalen Zustandsdichte und kann deren scharfe Merkmale (s. Abb. 3.4) nur unzureichend beschreiben [109]. Weil die Energie-Hyperfläche für die Atome in der Nähe der idealen Gitterplätze sehr flach ist, können selbst geringe, durch die Näherung der Bindungsordnung bewirkte Fehler über die Richtung der auf die Atome wirkenden Kräfte entscheiden. Untersuchungen von komplexeren Punktdefekten wie der Doppelleerstelle oder gleich- bzw. fremdartiger Atome auf Zwischengitterplätzen werden anderweitig veröffentlicht.

Modell	$\Delta E^0/\text{eV}$	$\Delta E^{rel}/\text{eV}$	$\Delta V/\%$
LDA[93]	—	3.3	−41.4
TB	5.76	3.8	−46.9
BOP4 ⁺	7.03	3.2	−28.3
T3[110, 3]	4.10	3.7	+34.9
SW[3]	4.63	2.8	−56.1
Exp.[95]	—	3.6	—

Tabelle 3.3: Formationsenergien und relative Volumenänderungen der neutralen Leerstelle in Silizium: Vergleich des BOP4⁺-Potentials mit LDA- und *Tight-Binding*-Rechnungen sowie den empirischen Potentialen von Tersoff (T3) und Stillinger und Weber (SW).

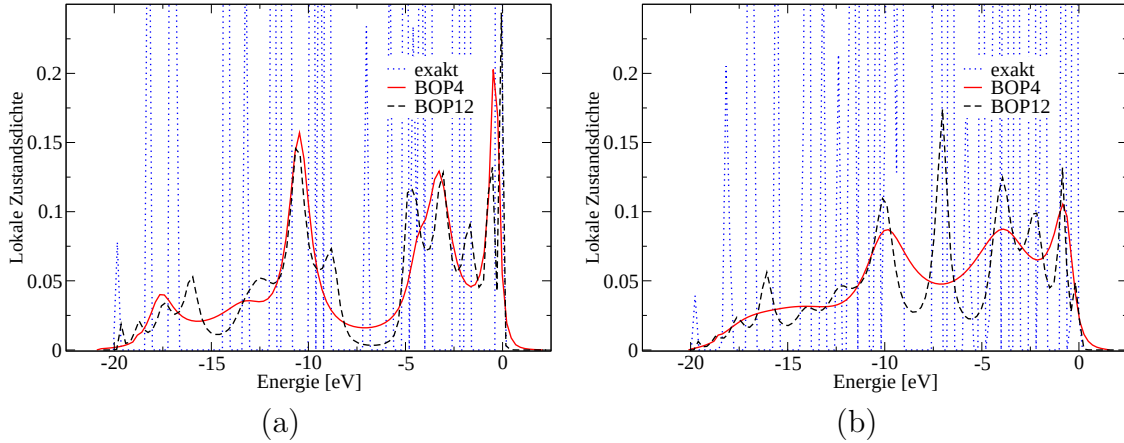


Abbildung 3.4: Lokale Zustandsdichte für perfektes Silizium (a) und nach Entfernung eines benachbarten Atoms (b): die mit zwölf Rekursionsstufen genäherte Zustandsdichte BOP12 weist deutlich schärfere Merkmale auf als BOP4. Die vermeintlich extreme Schärfe der *Tight-Binding*-Zustandsdichte ist durch die endliche Anzahl der mittels exakter Diagonalisierung bestimmten Eigenwerte des endlich kleinen Systems bedingt und glättet sich für größere Systeme und Mittelung über mehrere k -Punkte.

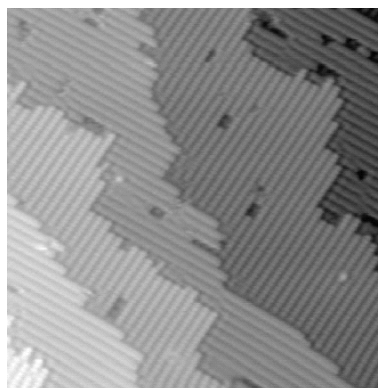
3.3 Grenzflächen von Silizium-*Wafern*

Als erste Anwendung des Potentials auf Systeme mit mehr als hunderttausend Atomen soll in diesem Abschnitt die beim *Bonden* zweier Silizium-*Wafer* entstehende Grenzfläche untersucht werden. Die polierten Oberflächen zweier *Wafer* –nur wenige 100 μm dicke Scheiben aus monokristallinem Silizium– werden dabei aneinander gebracht und binden daraufhin durch Kohäsion auf atomarer Ebene. Die besonderen mechanischen wie elektronischen Eigenschaften von derart verbundenen Materialien haben zu einer Vielzahl von Anwendungen geführt [111]. Die atomare Struktur der Grenzflächen von verbundenen Silizium-*Wafern* mit parallel zueinander ausgerichteten (001)-Oberflächen wurde bereits mit empirischen Potentialen wie auch mit *Tight-Binding*- und Ab-initio-Methoden untersucht [112, 113, 114]. Bei der speziellen Verdrehung der *Wafer* um 90° mit orthogonalen Dimerreihen, die auch als Stapelfehler betrachtet werden kann, wurde der Dreidl als besondere strukturelle Einheit identifiziert [112, 115].

Durch gezielte Verdrehung der *Wafer* gegeneinander entsteht an der Grenzfläche ein Netzwerk von Schraubenversetzungen [116], welches als vielversprechende Basis für die selbstorganisierende Formierung von Mustern biomolekularer Komplexe untersucht wird [117]. Anders als in den vorausgegangenen Abschnitten sind für die Simulation solcher Netzwerke weder Ab-initio- noch *Tight-Binding*-Vergleichsrechnungen möglich, da die betrachteten Strukturen bedingt durch die perfekte Fortsetzung der beiden *Wafer* an den periodischen Rändern aus mehreren zehn- bis hunderttausend Atomen bestehen. Durch die Verdrehung der *Wafer* ist die kleinste periodisch fortsetzbare Simulationszelle nicht die Einheitszelle sondern wird durch Gitterpunkte bestimmt, die sich bei der Projektion auf die Ebene der Grenzfläche decken (*Coincident-Site-Lattice*: CSL [118, 119]). Bei der Fertigung der *Wafer* ist es zudem unvermeidlich, dass die Oberfläche in einem bestimmten Winkel zur Netzebene des Kristallgitters steht. Durch die Terrassenstruktur der Oberflächen (Abb. 3.5) entstehen beim Verbinden der *Wafer* Stufenversetzungen. Die Auswahl der periodisch fortsetzbaren Strukturen wird durch diese zusätzliche Verkipfung weiter eingeschränkt.

Als Beispiel wird hier die Verbindung zweier aus je 67250 Atomen bestehenden Silizium-*Wafer* mit orthogonal zueinander dimerisierten (001)-Oberflächen simuliert. Die zusätzliche Verdrehung um $\theta = 2.79^\circ$ erzeugt eine so genannte $\Sigma 841$ -Zelle mit

Abbildung 3.5: (30×30)nm STM-Aufnahme einer 2×1-rekonstruierten und mit Wasserstoff terminierten Si(100)-Oberfläche [120]: deutlich erkennbar sind die atomaren Terrassen mit jeweils um 90° verdrehten Dimerreihen.



Schraubenversetzungen im Moiré-Abstand δ , der durch die Überlagerung der Silizium-Gitter in der (001)-Projektion mit $d = 0.543/\sqrt{2} = 0.384$ nm bestimmt wird (Abb. 3.6):

$$\delta = d/2/\sin(\theta/2) = 7.86 \text{ nm.} \quad (3.3)$$

Das Tersoff-Potential enthält keine Torsionswinkel und die entsprechende Verteilungsfunktion 3.8 keine derartige Information. In der Verteilung der Bindungswinkel 3.9 fallen die beiden verstärkten Nebenmaxima bei 95° und 125° auf. Dies ist die Ursache für eine größere Steifigkeit des BOP4⁺ und die daraus resultierende größere Reichweite der Verzerrung in Abb. 3.7.

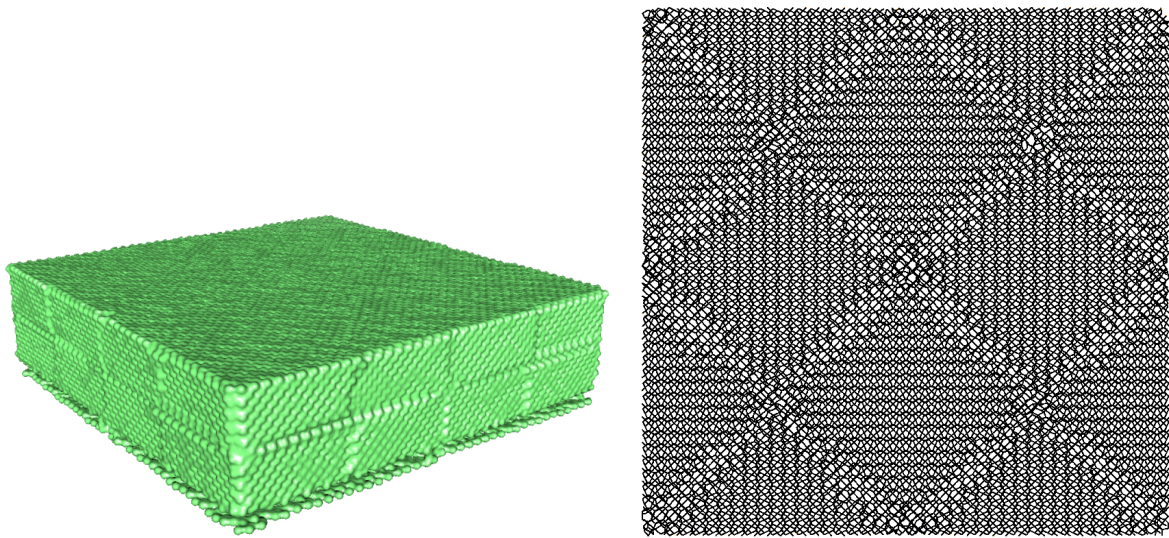


Abbildung 3.6: gebondete Silizium-*Wafer* mit orthogonal zueinander dimerisierten (001)-Oberflächen: aus der Perspektive sind die entgegengesetzten Verdrehungen der beiden *Wafer* in der Simulationsbox zu erkennen (links) und in der Projektion auf die (001)-Ebene das daraus resultierende Netzwerk von Schraubenversetzungen (rechts). Die aus 134500 Atomen bestehende Simulationszelle misst $(22.26 \times 22.26 \times 6)$ nm.

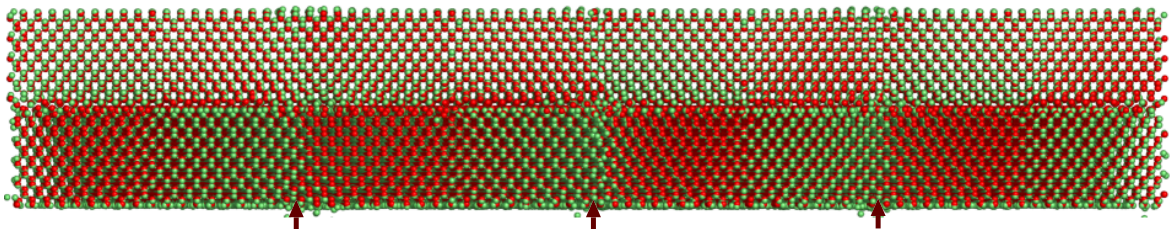


Abbildung 3.7: Blick auf die Grenzfläche entlang der bzgl. des oberen *Wafers* in $[110]+1.4^\circ$ -Richtung verlaufenden Schraubenversetzungen (rote Pfeile): Durch die Überlagerung ist deutlich zu erkennen, dass sich die Verzerrungen durch das BOP4⁺-Potential (grün) bis zur Oberfläche ausdehnen - im Unterschied zu der mit dem Tersoff-Potential relaxierten Struktur (rot).

Abbildung 3.8: Verteilung der Torsionswinkel der Atome der drei ersten Monolagen beiderseits der Grenzfläche der gebondeten Silizium- *Wafer*

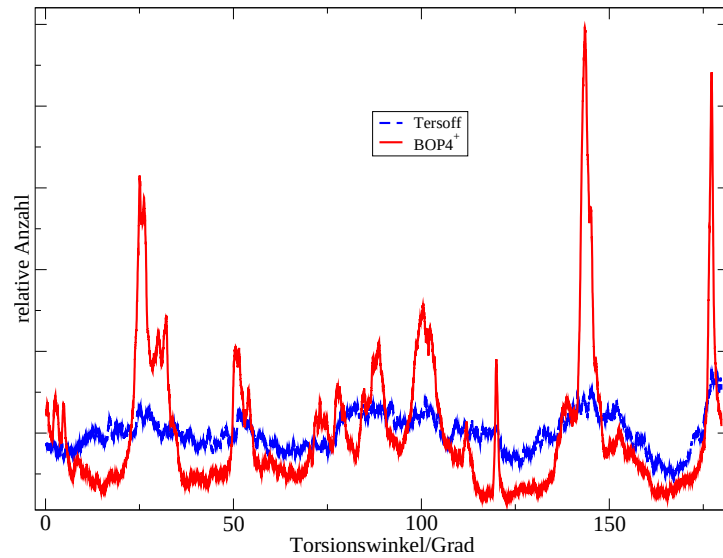


Abbildung 3.9: Verteilung der Bindungswinkel der Atome der drei ersten Monolagen beiderseits der Grenzfläche der gebondeten Silizium- *Wafer*

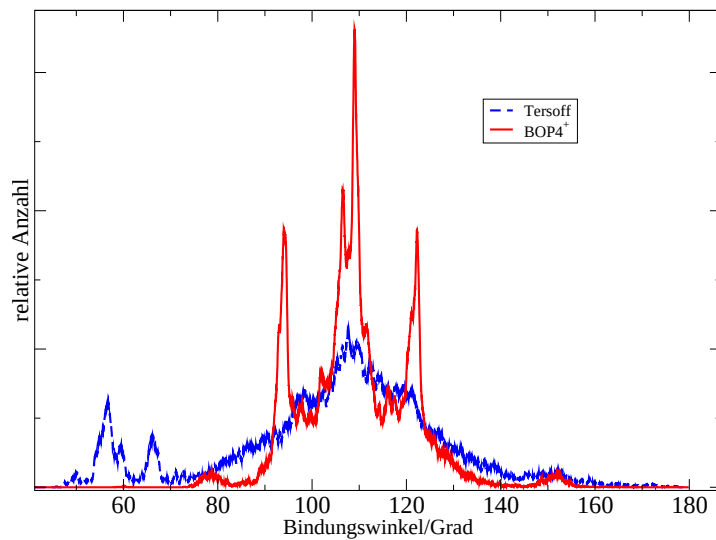
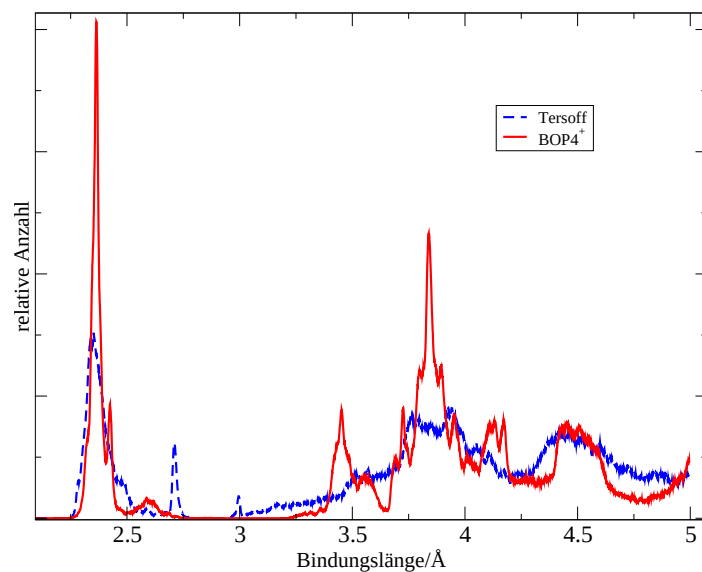


Abbildung 3.10: radiale Verteilungsfunktionen der Atome der drei ersten Monolagen beiderseits der Grenzfläche der gebondeten Silizium- *Wafer*: die stärksten Maxima liegen bei den Abständen zu nächsten (2.35 Å) und übernächsten (3.84 Å) Nachbarn



3.4 Versetzungsdipol

Versetzungen haben großen Einfluss auf mechanische wie auch elektronische Eigenschaften von Werkstoffen und sind bedeutsam für die Halbleiterindustrie[121]. Das BOP4⁺-Potential soll hier mit dem Tersoff-Potential anhand eines Dipols aus Partialversetzungen verglichen werden. Ähnliche Versetzungskonfigurationen sind beispielsweise beim *Bonden* über monoatomare Stufen von Interesse. Die aus 21296 Atomen bestehende Struktur wurde unter Anwendung elastischer Randbedingungen mit dem Tersoff-Potential [122] vor-relaxiert. Beim anschliessenden Ausheilen mit dem BOP4⁺-Potential unter Anwendung offener Randbedingungen wurde innerhalb von 80 ps bis auf 900 K geheizt. In der Abb. 3.11, die einen Ausschnitt der resultierenden Struktur entlang der in [110]-Richtung verlaufenden Partialversetzungen darstellt, sind die Versetzungskerne deutlich zu erkennen. In den Abbn. 3.12 und 3.13 sind radiale und Winkelverteilungsfunktion der relaxierten Strukturen verglichen. Während die Verschiebung der Maxima der radialen Verteilungsfunktion hauptsächlich auf die unterschiedlichen Randbedingungen zurückgeführt werden muss, bleibt die Verteilung der Bindungswinkel von einer solchen Ausdehnung der Struktur weitgehend unbeeinflusst und reflektiert die Eigenschaften des Potentials. Die mit dem BOP4⁺-Potential gleichmäßiger ausgeheilte Struktur weist weniger Nebenmaxima auf. Dadurch verschiebt sich auch das Hauptmaximum der Verteilungsfunktion der Bindungswinkel.

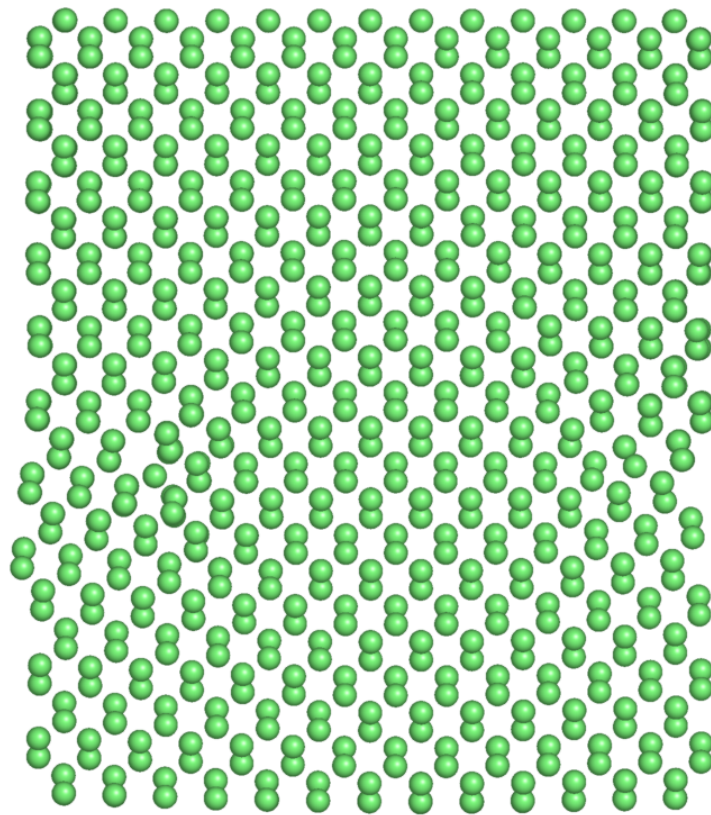


Abbildung 3.11: Blick in [110]-Richtung auf den mit dem BOP4⁺-Potential relaxierten Versetzungsdipol

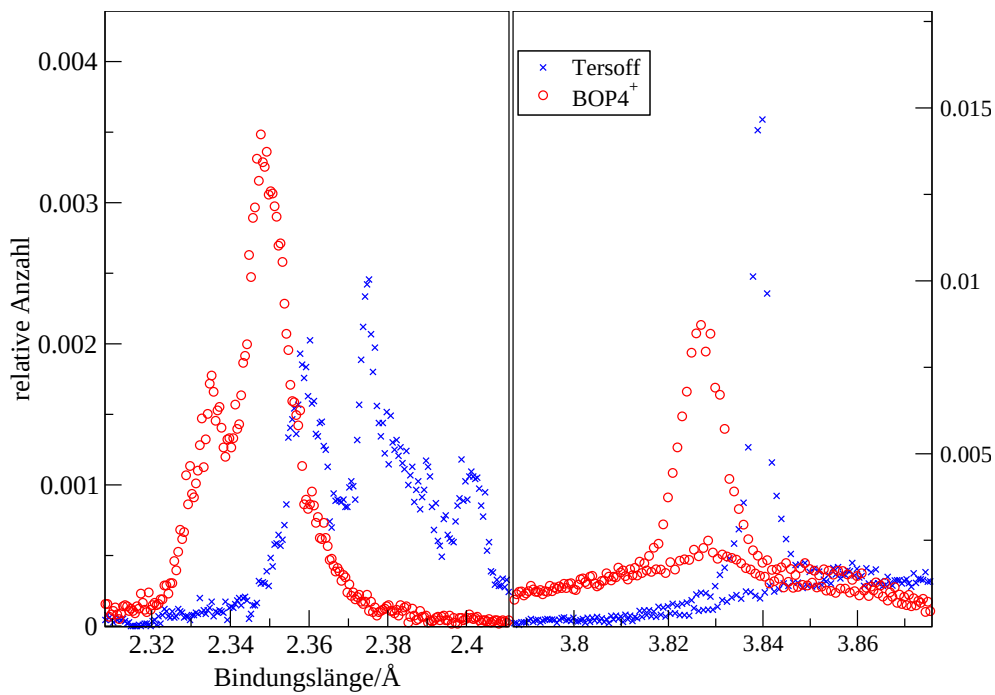


Abbildung 3.12: Radiale Verteilungsfunktion der Atome des in 3.11 abgebildeten Ausschnittes um den Versetzungsdipol.

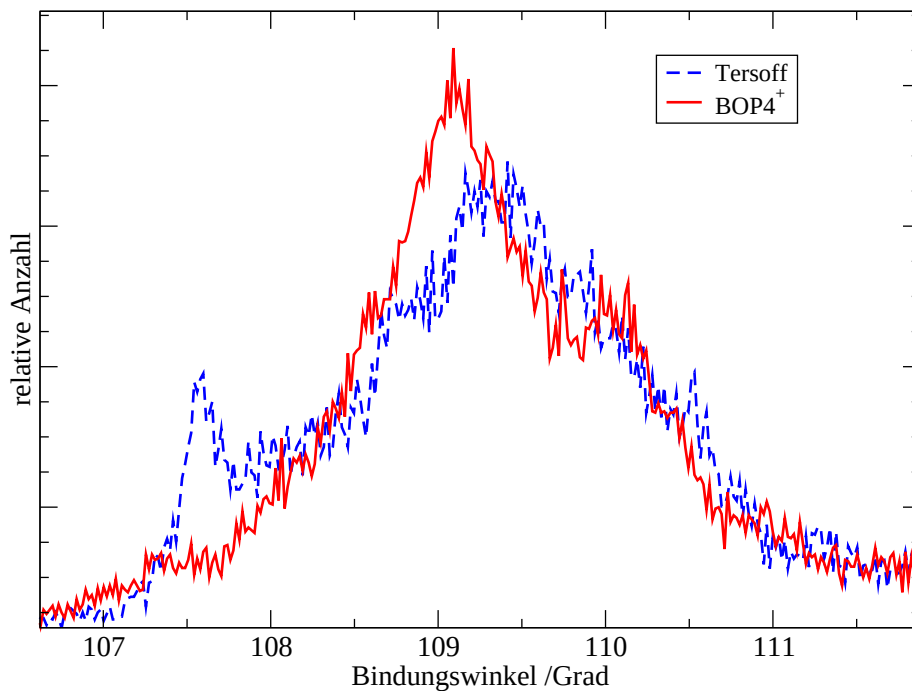


Abbildung 3.13: Verteilung der Bindungswinkel der Atome des in 3.11 abgebildeten Ausschnittes um den Versetzungsdipol.

3.5 Relaxation eines Quantenpunktes

Als letztes Beispiel soll die thermische Stabilität eines Quantenpunktes (QD) mit dem BOP4⁺-Potential untersucht werden [123]. Die Abb. 3.14 zeigt den Verlauf von potentieller und Gesamtenergie der 120 ps andauernden Relaxation eines SiGe-QD auf einem Si-Substrat. Bei diesem so genannten Ausheilen wird die Temperatur des Systems von anfänglichen 0 K stufenweise auf 900 K erhöht und anschließend wieder gesenkt. Quantenpunkt und Substrat bestehen aus 109891 Atomen, letzteres hat eine Kantenlänge von (20.5×20.5) nm. Da die Bindungslänge des Germaniums in der Diamantstruktur mit 2.45 Å etwa 0.1 Å größer ist als die des Siliziums mit 2.352 Å, dehnt sich der QD während der Relaxation aus. In den Abbn. (3.15) und (3.16) sind die aus dieser Diskrepanz resultierenden Verzerrungen gut zu erkennen, die sich weit in das Si-Substrat ausdehnen. Im Unterschied zu dem mit dem BOP4⁺-Potential relaxierten QD sind nach der Relaxation mit dem Tersoff-Potential Teile des QD amorphisiert. Die höhere thermische Stabilität ist direkt auf die bessere Beschreibung der Bindungs- und Torsionwinkel und die damit verbundene Steifigkeit zurückzuführen.

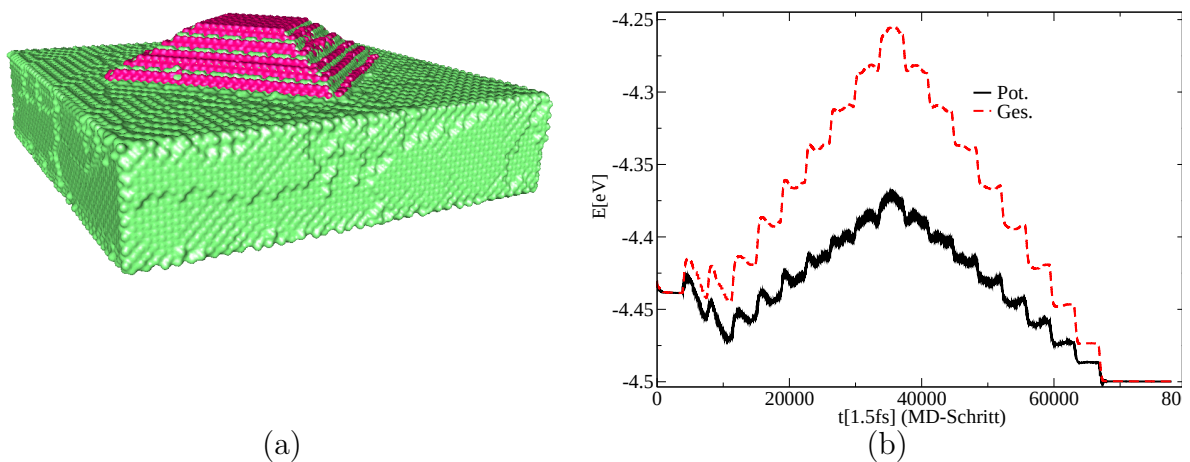


Abbildung 3.14: mit dem BOP4⁺-Potential relaxierter SiGe/Si-QD (a) und Verlauf von potentieller und Gesamtenergie (b) während des Ausheilens

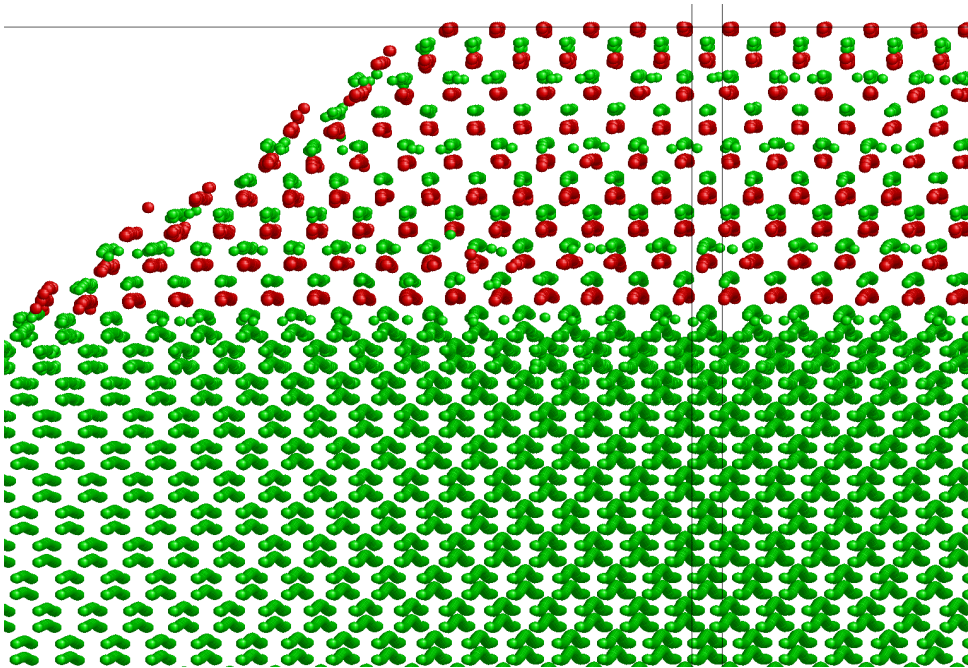


Abbildung 3.15: Blick in $[110]$ -Richtung auf den mit dem BOP4^+ -Potential relaxierten, freistehenden SiGe-QD: infolge die unterschiedlichen Gitterkonstanten von Si (grün) und Ge (rot) dehnt sich der QD aus, der aus einem reinen Si-QD durch Austauschen jeder zweiten Atomsschicht gegen Ge-Atomen erzeugt wurde. Durch die Ausdehnung des QD wird das darunterliegende Gitter des Si-Substrats verzerrt.

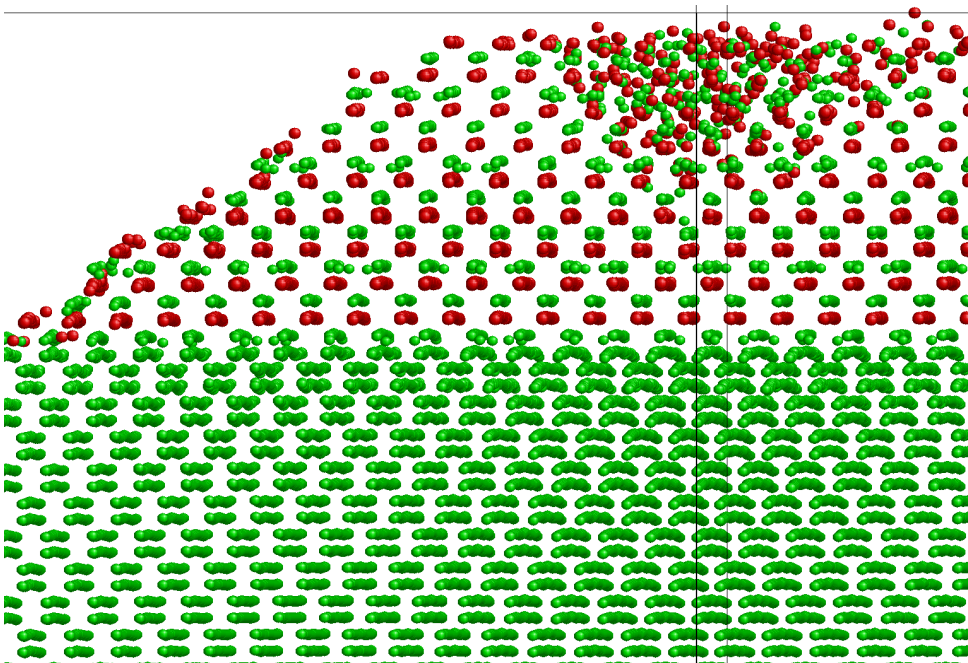


Abbildung 3.16: Blick in $[110]$ -Richtung auf den mit dem Tersoff-Potential relaxierten, freistehenden SiGe-QD: wie Abb 3.15 - die Struktur der Verzerrung unterscheidet sich jedoch von der dort dargestellten. Darüberhinaus sind Teile des QD während der Relaxation amorphisiert.

Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Weiterentwicklung des semi-empirischen *Bond-Order*-Potentials und dessen Anwendung auf die molekulardynamische Simulation von kovalent gebundenen Nanostrukturen. Die Bemühungen bei der Entwicklung semi-empirischer Potentiale richten sich immer auf die Reduzierung der elektronischen Freiheitsgrade, deren exakte Behandlung mit Ab-initio-Methoden die Größe des betrachteten Systems auf wenige hundert Atome beschränkt. Anstatt also die explizite Form der elektronischen Wellenfunktionen des aus mehreren Atomen bestehenden Systems zu suchen, werden die Wellenfunktionen der einzelnen Atome in der *Tight-Binding*-Näherung lediglich implizit betrachtet und deren Übergangsintegrale durch parametrisierte Funktionen ersetzt. Auch diese semi-empirische Methode beruht jedoch auf der Diagonalisierung der Hamilton-Matrix, weshalb sie nur für Systeme mit einigen tausend Atomen praktikabel ist.

Bei dem vorgestellten *Bond-Order*-Potential handelt es sich nun um eine Näherung dieses *Tight-Binding*-Modells derart, dass die elektronische Bindungsordnung nur aus der lokalen atomaren Konfiguration berechnet und somit auf Systeme von mehreren hunderttausend Atomen angewandt werden kann. Mit Hilfe der Lanczos-Transformation können für die Eigenwerte Näherungen angegeben werden, wenn die rekursive Diagonalisierung der *Tight-Binding*-Hamilton-Matrix nach der vierten Ordnung abgebrochen wird. Beim *Bond-Order*-Potential wird aus den analytischen Lösungen dieses Kettenbruchs ein Ausdruck für die Bindungsordnung abgeleitet, der jedoch nur unter der Annahme von weiteren Näherungen kompakt und damit für die MD-Simulation praktikabel ist. Über die Momente der lokalen elektronischen Zustandsdichte können die Entwicklungskoeffizienten dieser Transformation schließlich direkt aus den Elementen der Hamilton-Matrix bestimmt werden. Insbesondere lassen sich die Bindungsordnungen für die verschiedenen elektronischen Übergänge in eine separate σ - und eine π -Bindungsordnung aufspalten, sofern die *Tight Binding*-Basis reduziert wird.

In dieser Arbeit wurde folgendermaßen vorgegangen:

- Für die Berechnung der σ -Bindungsordnung wurden nun auch die zuvor vernachlässigten π -Bindungen zwischen benachbarten Atomen berücksichtigt. Diese π -Beiträge sind beispielsweise für Silizium in der Diamantstruktur etwa halb so groß wie die reinen σ -Beiträge zum vierten Moment, abgesehen von den *On-site*-

Beiträgen.

- Kreuzterme der *On-site*-Beiträge zum vierten Moment wurden berücksichtigt, die dann von besonderer Bedeutung sind, wenn wie für Silizium die mit einem *On-site*-Sprung assoziierte Energie größer ist als die eines Sprungs zwischen Zuständen benachbarter Atome.
- Der Ausdruck für die Promotionsenergie wurde so modifiziert, dass diese nicht explizit von der Anzahl der Nachbarn abhängt, sondern nunmehr lediglich von der Stärke aller ausgebildeten Bindungen. Durch die Glättung der Bindungsenergie verschwinden auch die Unstetigkeiten in den daraus abgeleiteten Größen, was besonders für das Anfitten der Potentialparameter von Bedeutung ist.
- Ein Fitalgorithmus wurde implementiert, der die stochastische Metropolis-Methode und die deterministische Gradientenmethode integriert um die mehrdimensionale Fitfunktion zu optimieren.

Die Voraussagen des Potentials wurden für verschiedene Elemente und Strukturen untersucht und stehen in guter Übereinstimmung mit Ab-initio-Rechnungen und dem Experiment. Insbesondere wurden die Rekonstruktionen der Silizium(001)-Oberfläche untersucht. Mit dem BOP4⁺-Potential konnte eine p(2×2)-Rekonstruktion mit asymmetrisch verkippten Dimeren gefunden werden. Diese wird erst durch die Korrekturen um 0.014 eV gegenüber der symmetrischen p(2×1)-Rekonstruktion stabilisiert und konnte mit dem BOP4-Potential nicht beobachtet werden.

Trotz der erzielten Erfolge mit dem vielversprechenden BOP4⁺-Potential sind während der Arbeit auch dessen Grenzen hervorgetreten. Die naheliegendsten Verbesserungen sind im Folgenden aufgeführt:

- Orthogonalität der *Tight-Binding*-Basis: Aus der Überlappmatrix kann durch Rekursion eine Abschirmfunktion für die orthogonalen Zweizentren-*Tight-Binding*-Integrale berechnet werden [26, 124, 34]. Dadurch würde beispielsweise das Integral der π -Bindung eines Silizium-Dimers korrigiert, welches ohne Abschirmung um den Faktor zwei überschätzt wird.
- Abschätzung der Promotionsenergie unter Zuhilfenahme der σ - und π -Bindungsordnung: Wie im Abschnitt 2.5.4 angedeutet, lässt sich dadurch die Promotionsenergie v.a. von Systemen mit starken π -Bindungen verbessern.
- Reduktion der *Tight-Binding*-Basis: Diese überschätzt die σ -Bindungsordnung von Oberflächendimeren und ist damit entscheidend für die Art der Si(001)-Oberflächen-Rekonstruktion (s. Abschnitt 3.1). Mit der im Abschnitt 2.1 angedeuteten Störungsmatrix könnte das reduzierte σ -Bindungsintegral korrigiert werden.
- Entwicklung der π -Bindungsordnung: mit einem Kettenbruch höherer als erster Ordnung.

- Ungerade Momente: Werden diese nur in der Nähe von Defekten berücksichtigt, beeinflösse das lediglich einen Bruchteil aller Bindungen im System. In diesem Zusammenhang haben Drautz et al. [125] eine Methode angegeben, die aus der Bindungsordnung des idealen, halb besetzten Bandes auch Bindungsordnungen mit davon abweichenden Besetzungen zu extrapolieren erlaubt.

Das vorgestellte Potential gestattet, nanoskopische Modelle mit mehreren hunderttausend Atomen auf einem üblichen Desktop-Computer zu simulieren. Als Beispiele dafür wurden der Versetzungsdipol, die thermische Stabilität eines freistehenden SiGe-Quantenpunktes und die beim Verbinden zweier gegeneinander verdrehter Silizium-*Wafer* entstehende Grenzfläche untersucht. Um letztere Simulationen mit dem Experiment vergleichen zu können, sind jedoch aufgrund der Randbedingungen größere Strukturen mit Millionen von Atomen erforderlich. Solche Systeme werden z.Zt. untersucht, wobei bereits konkrete Ergebnisse erzielt wurden [126].

Anhang A

Darstellung der Delta-Distribution

Die δ -Distribution kann formal als Grenzwert ausgedrückt werden:

$$\delta(x) = \mp \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \Im \left\{ \frac{1}{x \pm i\eta} \right\}. \quad (\text{A.1})$$

Um das zu zeigen, sei das Integral $I = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x-x_0} dx$ zu lösen. Dieses existiert jedoch nur, wenn man die Singularität $x = x_0$ ausschließt und unter I den sogenannten Cauchyschen Hauptwert (*Valor principalis*) versteht,

$$I_P = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x-x_0} dx = \lim_{r \rightarrow 0} \left(\int_{-\infty}^{-r} + \int_r^{\infty} \right) \frac{f(x)}{x-x_0} dx. \quad (\text{A.2})$$

Sei $\frac{f(z)}{z-z_0}$ die analytische Fortsetzung des Kernels, so lässt sich das Linienintegral I zu einer geschlossenen Kontur I_C ausdehnen, dessen Wert durch die Residuen der eingeschlossenen Singularitäten bestimmt ist. Dazu umgehen wir die Singularität auf einem Halbkreis $\int_r$ mit dem infinitesimal kleinen Radius r und schließen die Kurve in der unteren Halbebene auf einem Halbkreis $\int_J$ mit dem Radius R :

$$\oint_C \frac{f(z)}{z-z_0} dz = \left(P \int_{-\infty}^{\infty} + \lim_{r \rightarrow 0} \int_r + \lim_{R \rightarrow \infty} \int_J \right) \frac{f(z)}{z-z_0} dz. \quad (\text{A.3})$$

Der Beitrag des großen Halbkreises $\int_J$ verschwindet nach Jordans Lemma. Umfahren wir die Singularität mit $\Im(z) \geq 0$ infinitesimal in der oberen Halbebene $\int_{r \geq}$, so lässt sich das mittlere Integral mit $\lim_{r \rightarrow 0} f(z) = f(z_0)$ in Polarkoordinaten mit $z-z_0 = re^{i\varphi}$ und $dz = ire^{i\varphi} d\varphi$ auswerten:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \int_{d \geq} \frac{f(z)}{z-z_0} dz = i \int_{\pi}^0 f(z_0) d\varphi = -\pi i f(z_0).$$

Die Kontur umschließt die Polstelle und das Integral (A.3) wird nach der Cauchyschen Integralformel (Residuensatz) einfach durch den Funktionswert $f(z_0)$ (multipliziert mit dem komplexen Maß $-2\pi i$ für Umrundung des Pols im Uhrzeigersinn) gegeben:

$$\oint_C \frac{f(z)}{z-z_0} dz = -2\pi i \text{Res}_{z_0} \left[\frac{f(z)}{z-z_0} \right] = -2\pi i f(z_0) = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(z)}{z-z_0} dz - \pi i f(z_0). \quad (\text{A.4})$$

Umfahren wir jedoch die Singularität mit $\Im(z) \leq 0$ infinitesimal in der unteren Halbebene $\int_{d\leq}$, so folgt

$$\lim_{r \rightarrow 0} \int_{d\leq} \frac{f(z)}{z - z_0} dz = i \int_{-\pi}^0 f(z_0) d\varphi = +\pi i f(z_0).$$

Die Kontur indes ist polfrei und das Integral (A.3) verschwindet:

$$\oint_C \frac{f(z)}{z - z_0} dz = 0 = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(z)}{z - z_0} dz + \pi i f(z_0). \quad (\text{A.5})$$

Der Hauptwert des gesuchten Integrals ist wegunabhängig $I = I_P = \pi i f(x_0)$.

Eine andere Möglichkeit die Polstelle zu umgehen besteht darin, sie um η infinitesimal in die untere Halbebene zu schieben, um so das Teilintegral entlang der reellen Achse entsprechend Gl. (A.4) auszuwerten:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(z)}{z - z_0 + i\eta} dz = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(z)}{z - z_0} dz - \pi i f(z_0) = -2\pi i f(z_0). \quad (\text{A.6})$$

In die obere Halbebene verschoben, liegt die Polstelle außerhalb der Kontur und wie in Gl. (A.5) verschwindet das Integral:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(z)}{z - z_0 - i\eta} dz = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(z)}{z - z_0} dz + \pi i f(z_0) = 0. \quad (\text{A.7})$$

Die Formel von Sokhotsky-Plemely [54] fasst die Gleichungen (A.6) und (A.7) zusammen:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(z)}{z - z_0 \pm i\eta} dz = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(z)}{z - z_0} dz \mp i\pi f(z_0). \quad (\text{A.8})$$

Formal kann diese Gleichung auch als Wirkung auf das reelle Integral einer beliebigen Funktion angesehen werden,

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{f(z)}{z - z_0 \pm i\eta} = P \frac{f(z)}{z - z_0} \mp i\pi \delta(z - z_0). \quad (\text{A.9})$$

Wählt man $f(x) = 1$, so verschwindet das Hauptwertintegral $P \int_{-\infty}^{\infty} dx/x = 0$ in der Gl. (A.8) schließlich und wir erhalten den behaupteten Ausdruck (A.1) für die δ -Distribution.

Durch diese Darstellung lässt sich der Zustandsdichteoperator (s. Abschnitt 1.3.1) mit dem Greenschen Operator ausdrücken. Bei der Auswertung des Integrals über die Greensche Funktion in Abschnitt 1.3.4 werden wir uns wiederum des Residuensatzes bedienen können, wobei sich die Polstellen dann aus den Lösungen des Kettenbruchs ergeben. Konsistenterweise wählen wir also von den (mathematisch identischen) Darstellungen der δ -Distribution in Gl. (A.1) diejenige, die den Pol in die Integrationskontur hineinschiebt, d.h.

$$\delta(x) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \Im \left\{ \frac{1}{x + i\eta} \right\}. \quad (\text{A.10})$$

Anhang B

Potentialparameter für weitere Elemente

B.1 Silizium

Für Silizium wurden in der Vergangenheit verschiedene *Tight-Binding*-Parametrisierungen entwickelt [127, 128, 78, 129, 130, 131]. Die von Bowler et al. [130] vorgeschlagene Parametrisierung wurde speziell für die Untersuchung von Si(100)-Oberflächen optimiert und bietet sich deshalb für unsere Anwendungen an. Sie verwendet neben den *On-site*-Energien

$$E_s^{Si} = -12.20 \text{ eV} \quad \text{und} \quad E_p^{Si} = -5.75 \text{ eV},$$

auch die Slater-Koster-Integrale aus [128] (s. Tab. B.1), benutzt aber für die Abstandsabhängigkeit die GSP-Funktion entsprechend der Tabelle B.2, um so Transferabilität zu anderen als tetragonalen Strukturen zu verbessern.

Für die Diamantstruktur mit der experimentellen Gitterkonstante von $a_0 = 5.429 \text{ \AA}$ fitten wir zunächst wieder die Bindungsenergie mit $\xi = 0.8657$ auf $E_{bond} = 8.133 \text{ eV}$ und die Promotionsenergie mit $\kappa = 5.79$ auf $E_{prom} = 3.397 \text{ eV}$ an, bevor die GSP-Funktionen mit $Z_{att} = 0.99915$ und $Z_{rep} = 0.99799$ auf die experimentelle Bindungslänge $R = 2.350826 \text{ \AA}$ zentriert werden. Der experimentelle Wert der Kohäsionsenergie (4.63 eV) wird in dieser Parametrisierung jedoch überschätzt (5.28 eV), was wir mit $\phi_0 = 3.75$ entsprechend korrigieren. Leider ergibt sich für die Kohäsionsenergie der β -Sn-Phase jedoch mit den so gefitteten Parametern ein Wert, der kleiner ist, als die Energie der Diamantstruktur. Wir sind gezwungen, die Energiedifferenz zwischen der Diamant- und der β -Sn-Phase sowie dessen Gleichgewichtsvolumen in die Fitbasis aufzunehmen und die Gleichgewichts- und Skalierungsparameter müssen simultan gefittet werden. Die BOP4⁺-Parameter sind in der Tabelle B.3 zusammengefasst und die Fit-Ergebnisse in den Tabellen B.4 und B.5. Der Schubmodul wird von *Tight-Binding*-Modellen mit einer minimalen Basis nur ungenügend beschrieben [85], und so auch vom BOP4⁺-Potential.

Die mit DFT-Rechnungen [81] bestimmte Instabilität der Graphitphase gegenüber der Diamantphase wird von der verwendeten *Tight-Binding*-Parametrisierung als auch von BOP4⁺ erfasst. Die Werte der β -Sn-Phase wurden mit dem experimentellen Achsenverhältnis $c/a = 0.5516$ berechnet. Bei der hypothetischen Graphit-Phase hingegen

$V_{ss\sigma}$	$V_{pp\sigma}$	$V_{pp\pi}$	$V_{sp\sigma}$	ϕ_0
-1.938	3.050	-1.075	1.745	3.44566

Tabelle B.1: *Tight-Binding*-Parameter für Si-Si-Bindungen in eV (aus [128])

n	n_c	r_0	r_{cut}	r_{on}	r_{off}
1.9771	6.8702	2.35	3.8661	3.300	3.700
m	m_c	d_0	d_{cut}	d_{on}	d_{off}
4.7104	7.0531	2.35	3.8521	3.300	3.700

Tabelle B.2: Parameter der Skalierungsfunktionen für Si-Si-Bindungen aus [130]; hierbei sind $\{m_a=m_b=m, n_a=n_b=n, n_c, m_c\}$ dimensionslos, und r bzw. d in Å angegeben

ξ	$n_a = n_b$	n_c
0.927548	1.642565	7.067494
ϕ_0	$m_a = m_b$	m_c
4.09119	3.895511	7.254549

Tabelle B.3: Fitparameter des BOP4⁺-Potentials für Si-Si-Bindungen, bestimmt für Diamant ($a_0 = 5.429$ Å); Der Promotionsparameter ist speziesabhängig und beträgt für Silizium $\kappa_{Si} = 5.79$. Da die Gleichgewichtsparameter ξ und ϕ_0 simultan mit den Skalierungsparametern gefittet werden müssen, können die Skalierungsfunktionen der Einfachheit halber mit $Z_{att} = Z_{rep} = 1$ auf $r_0 = d_0 = 2.3508$ Å zentriert werden.

Modell	B/MBar	$C_{44}^0(C_{44})/\text{MBar}$	C'/MBar	$a_0/\text{Å}$	E_{coh}°/eV
TB [†]	0.998	1.099	0.362	5.429	5.99
BOP4 ⁺	0.987*	1.074(0.888)	0.294	5.429*	4.63*
Exp.	0.99 ^a	1.110 ^a (0.796)	0.509 ^a	5.429 ^b	4.63 ^c

[†] mit Koeffizienten $C_1 = 0.5, C_2 = C_3 = C_4 = 0$
für die repulsive Einbettungsfunktion

^a Referenz [132, 133]

^b Referenz [134] bei 0 K

^c Referenz [80, 135]

Tabelle B.4: Eigenschaften des BOP4⁺ verglichen mit Werten aus direkter Diagonalisierung (TB) und dem Experiment für Silizium in der Diamantstruktur. Explizit gefittete Werte sind mit einem * gekennzeichnet. C_{44}^0 ist der Schubmodul ohne Relaxierung der “inneren” Koordinaten nach Verzerrung.

wurde für dieses Verhältnis der Wert $c/a = 2.726$ angenommen, wie er für Kohlenstoff gemessen [134] wird.

B.2 Germanium

Die Parameter für Bindungen zwischen Germanium Atomen lehnen sich an die Parametrisierung von Bowler [137] an.

$$E_s^{Ge} = -13.88 \text{ eV} \quad \text{und} \quad E_p^{Ge} = -6.39 \text{ eV},$$

Die aus der Parametrisierung in Tab. B.8 folgenden Potentialeigenschaften werden in Tab. B.9 mit *Tight-Binding*- und experimentellen Werten verglichen.

B.3 Wasserstoff

Für Bindungen zwischen Wasserstoff-Atomen gibt es mehrere Parametrisierungen. Die von Lenosky et al. [141] angegebene modelliert die Abstandsabhängigkeit durch eine gestückelte Splinekurve und ist für uns deshalb nicht brauchbar. Wir übernehmen die Parametrisierungen von Davidson und Picket [142], obwohl diese nur für Wasserstoff-Atome gilt, die ihrerseits an Kohlenstoff gebunden sind. Deren Parameter sind in den Tabellen B.11 und B.12 aufgelistet.

Struktur Modell	Lonsdaleite		Graphit		β -Sn		sc		fcc	
	ΔE	V_{min}	ΔE	V_{min}	ΔE	V_{min}	ΔE	V_{min}	ΔE	V_{min}
LDA	0.016	1.003	0.71	1.75	0.27	0.76	0.35	0.79	0.57	0.72
TB [†]	0.016	0.997	1.14	1.89	0.42	0.77	0.65	0.90	0.69	0.87
BOP4 ⁺	0.000	1.000	0.68	1.91	0.25*	0.84*	0.21	0.88	0.40	0.85

Tabelle B.5: atomare Volumina V_{min} (normiert auf $V_{min}^\diamond$) und Energiedifferenzen $\Delta E (= E_{min} - E_{min}^\diamond)$ des BOP4⁺-Potentials einiger Siliziumstrukturen im Vergleich mit LDA-[135, 81, 136] und *Tight-Binding*-Rechnungen: Wie bereits im Abschnitt 2.3.2 und der Tabelle 2.1 erläutert, ist das BOP4⁺-Potential nicht in der Lage, zwischen der hexagonalen und der kubischen Diamantphase zu unterscheiden. Explizit gefittete Werte sind mit einem * gekennzeichnet.

$V_{ss\sigma}$	$V_{pp\sigma}$	$V_{pp\pi}$	$V_{sp\sigma}$	ϕ_0
-1.695	2.853	-0.823	2.366	4.014

Tabelle B.6: *Tight-Binding*-Parameter für Ge-Ge-Bindungen in eV (aus [137])

n	n_c	r_0	r_{cut}	r_{on}	r_{off}
2.353	0.000	2.447	3.50	3.200	3.820
m	m_c	d_0	d_{cut}	d_{on}	d_{off}
4.993	0.000	2.447	3.50	3.200	3.820

Tabelle B.7: Parameter der Skalierungsfunktionen für Ge-Ge-Bindungen (aus [137]); Durch die Wahl von $n_c = 0$ und $m_c = 0$ sind r_{cut} und d_{cut} beliebig; die Spline-Parameter r_{on}, r_{off} bzw. d_{on}, d_{off} schneiden die *Tight-Binding*-Integrale willkürlich zwischen ersten und zweiten Nachbarn ab. $\{m_a=m_b=m, n_a=n_b=n, n_c, m_c\}$ sind wie üblich dimensionslos, und r bzw. d in Å angegeben

ξ	$n_a = n_b$	Z_{att}	r_0
1.0683	1.82598	0.999627	2.4473878
ϕ_0	$m_a = m_b$	Z_{rep}	d_0
4.28145	4.32172	0.999209	2.4473878

Tabelle B.8: Fit- und Potentialparameter des BOP4⁺-Potentials für Ge-Ge-Bindungen, bestimmt für Diamant ($a_0 = 5.652$ Å); Der Promotionsparameter beträgt für Germanium $\kappa_{Ge} = 7.67$.

Modell	B	C_{44}	C'	a_0	E_{coh}°	$E_{coh}^{\beta\text{-tin}} - E_{coh}^\circ$
TB [†]	0.65	0.82	0.31	5.672	5.21	1.12 ^f
BOP4 ⁺	0.77 [*]	0.91	0.32	5.652 [*]	3.85 [*]	0.78
Exp.	0.77 ^a	0.67 ^d	0.40 ^d	5.652 ^b	3.85 ^c	0.25 ^e

[†] mit Koeffizienten $C_1 = 0.5, C_2 = C_3 = C_4 = 0$

für die repulsive Einbettungsfunktion

^a Referenz [138]

^b Referenz [134] bei 0 K

^c Referenz [80, 139] bei 0 K

^d Referenz [140]

^e Energie der β -tin Phase mit $c/a = 0.5512$ aus Referenz [139]

^f Superzelle bestehend aus 4x3x3 Einheitszellen mit $c = 3.2$ Å

Tabelle B.9: Eigenschaften des BOP4⁺-Potentials für Germanium-Strukturen verglichen mit Werten aus direkter Diagonalisierung (TB) und dem Experiment. Explizit gefittete Werte sind mit einem * gekennzeichnet. (B, C', C_{44} sind in MBar, Energien in eV und Abstände in Å angegeben)

n	n_c	r_0	r_{cut}	r_{on}	r_{off}
0.4495	0.7103	2.1393	0.7103	1.1	1.22
m	m_c	d_0	d_{cut}	d_{on}	d_{off}
1.020	0.8458	2.3010	0.3561	1.06	1.22

Tabelle B.10: Parameter der Skalierungsfunktionen für H-H-Bindungen [53]

$V_{ss\sigma}$	$V_{sp\sigma}$	ϕ_0
-6.523	6.811	11.4813

Tabelle B.11: *Tight-Binding*-Parameter für C-H-Bindungen [74]

n	n_c	r_0	r_{cut}	r_{on}	r_{off}
0.5663	3.1955	1.084	1.20011	1.55	1.85
m	m_c	d_0	d_{cut}	d_{on}	d_{off}
1.408	3.5077	1.084	1.5474	1.55	1.85

Tabelle B.12: Parameter der Skalierungsfunktionen für C-H-Bindungen [74]

Anhang C

Alternative Darstellung der Winkelfunktion

Benutzt man die Beziehungen

$$\sin^2(\Theta) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\cos(2\Theta) \quad \text{und} \quad \cos^2(\Theta) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\cos(2\Theta), \quad (\text{C.1})$$

so lässt sich die Winkelfunktion aus Gl. (2.20) umformen zu

$$\begin{aligned} g_\sigma^{(i)} &= 1/h_{ij} \sum_{k \neq j} \{ |\mathcal{S}_{ij}| (\mathcal{S}_{ik}^2 + \sigma_{ik}^2) + 2n\sigma_{ij}\sigma_{ik} [\mathcal{P}_{ik} - \mathcal{S}_{ik}] \\ &\quad + \mathcal{P}_{ij} [\cos^2(\Theta_{jik}) [\mathcal{P}_{ik}^2 + \sigma_{ik}^2] + \sin^2(\Theta_{jik}) \pi_{ik}^2] \} \\ &= 1/h_{ij} \sum_{k \neq j} \{ a + b \cos(\Theta_{jik}) + c \cos(2\Theta_{jik}) \}, \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

wobei

$$a = |\mathcal{S}_{ij}| [\mathcal{S}_{ik}^2 + \sigma_{ik}^2] + \frac{1}{2} \mathcal{P}_{ij} [\mathcal{P}_{ik}^2 + \sigma_{ik}^2 + \pi_{ik}^2], \quad (\text{C.3a})$$

$$b = 2\sigma_{ij}\sigma_{ik} [\mathcal{P}_{ik} - \mathcal{S}_{ik}], \quad (\text{C.3b})$$

$$c = \frac{1}{2} \mathcal{P}_{ij} [\mathcal{P}_{ik}^2 + \sigma_{ik}^2 - \pi_{ik}^2]. \quad (\text{C.3c})$$

Ein Ausdruck für $\langle j\sigma | \mathcal{H}^2 | j\sigma \rangle$ kann analog abgeleitet werden, diesmal mit den *On-site*-Energien $E_s^{(j)}$ und $E_p^{(j)}$ des Atoms j in Gl. (2.21) und entsprechender Summation über dessen Nachbarn $l \neq i$ in Gl. (C.2). Mit den Ausdrücken (2.19, 2.21, C.2) in Gl. (2.18) lässt sich die σ -Bindungsordnung schreiben als¹

$$\Theta_{i\sigma, j\sigma} = \left[1 + \frac{g_\sigma^{(i)} + g_\sigma^{(j)}}{2h^2} + \frac{\Delta E^{(i)2} + \Delta E^{(j)2}}{2h^2} \right]^{-1/2}. \quad (\text{C.4})$$

¹Siehe auch [64, Gln. (73-78)]

Werden die π -Beiträge in Gln. (C.2-C.3) vernachlässigt, dann lassen sich Koeffizienten a, b und c aus Gl. (C.2) für einkomponentige Systeme zusammenfassen (s.a. [69]):

$$\begin{aligned} \frac{a}{h_{ij}} &= \frac{1}{1+\tilde{p}} |\mathcal{S}_{ik}| [|\mathcal{S}_{ik}| + \mathcal{P}_{ik}] + 1/2 \frac{\tilde{p}}{1+\tilde{p}} \mathcal{P}_{ik} [\mathcal{P}_{ik} + |\mathcal{S}_{ik}|] \\ &= h_{ik}^2 \left[\frac{1}{(1+\tilde{p})^2} + 1/2 \frac{\tilde{p}}{(1+\tilde{p})^2} \right]. \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

Dabei wurde der Faktor $|\mathcal{S}_{ik}| + \mathcal{P}_{ik} = h_{ik}$ im letzten Schritt herausgezogen. Mit ähnlichen Rechnungen folgt für b und c schließlich

$$a = 1 - b - c \quad (\text{C.6a})$$

$$b = \frac{2\tilde{p}}{(1+\tilde{p})^2} \quad (\text{C.6b})$$

$$c = \frac{\tilde{p}^2}{2(1+\tilde{p})^2}. \quad (\text{C.6c})$$

Anhang D

Parameteroptimierung

Alle im Kapitel (2.5) zusammengetragenen Potentialparameter sind zunächst frei und unabhängig voneinander wählbar und ihr Einfluss auf das Potential ist physikalisch transparent. Der Einfluss einiger Parameter auf die simulierten, physikalischen Kenngrößen kann sogar isoliert werden. So kann die Gitterkonstante direkt durch eine Erhöhung des repulsiven Faktors ϕ_0 vergrößert werden. Dabei ist es jedoch nicht klar, wie sich infolge dieser Veränderung die elastischen Konstanten verhalten, da diese vom Gleichgewicht zwischen repulsiver und attraktiver Energie abhängen, und letztere wiederum von der GSP-Parametrisierung der *Tight-Binding*-Integrale. Bei einer geringen Anzahl von Parametern kann es mit etwas Erfahrung gelingen, den Einfluss aller Parameter zu überblicken und einen physikalisch guten Parametersatz anzugeben. Je mehr Parameter es zu bestimmen gilt, desto schwieriger gestaltet sich diese Aufgabe. Schließlich ist es vielleicht auch unmöglich, die besten Parameter “per Hand” zu bestimmen, wenn ähnlich wie bei der Suche nach einem Fixpunkt die Lösung nur iterativ gefunden werden kann. Beim BOP4-Potential müssen für jedes Element elf Parameter (abgesehen von den *Tight Binding*-Parametern, die für perfekte Strukturen bereits angefitet wurden) bestimmt werden. Um die Fit-Prozedur zu automatisieren, muss das Problem entsprechend quantifiziert werden. Dazu wird der Satz von i Parametern als Vektor $\vec{s} = \{x_i\}$ im i -dimensionalen Parameterraum betrachtet. Zu jedem Vektor $\vec{s}$ werden die relativen, quadratischen Abweichungen der simulierten Kenngrößen k von den experimentellen Kenngrößen $\hat{k}$ zur so genannten Kostenfunktion

$$E_s = E(\vec{s}) = \sum_i w_i \frac{(k_i - \hat{k}_i)^2}{\hat{k}_i^2} \quad (\text{D.1})$$

zusammengesetzt. Dadurch entsteht eine i -dimensionale Energiefläche über dem Parameterraum. Ein Parametersatz, der alle quadratischen Abweichungen weitestgehend minimiert, stellt ein Minimum auf der Energiefläche dar. Die Suche nach einem solchen Satz ist als mathematische Optimierung wegen ihrer mannigfaltigen Anwendungen zu einem wichtigen Wissenschaftszweig entwickelt. Die Suchstrategien kann man in stochastische und deterministische Methoden unterteilen.

D.1 Konjugierte Gradienten

Indem man ähnlich wie bei der Minimierung einer eindimensionalen Funktion dem lokalen Gradienten folgt, kann man sich auch dem nächstgelegenen Minimum der i -dimensionalen Funktion E_s durch sukzessive Linienminimierung annähern. Bei jeder Minimierung wird die Funktion $E(\vec{s} + \lambda h)$ entlang Richtung h_n durch Variation eines skalaren Parameters λ minimiert. Der Endpunkt $\vec{s}_{n+1} = \vec{s}_n + \lambda h_n$ wird zum Ausgangspunkt einer nächsten Minimierung bis man sich dem lokalen Minimum bis auf $E(\vec{s}_{n+1}) - E(\vec{s}_n) < \epsilon$ genähert hat. Bei der *Steepest-Descent*-Methode wird die Minimierungsrichtung $h_n = g_n$ durch den lokalen Gradienten der Energiefläche am jeweiligen Startpunkt $\vec{s}_n$ bestimmt. Für die Optimierung der Potentialparameter wurde hier jedoch die Methode der konjugierten Gradienten von Polak und Ribiere verwendet, bei der die Minimierungsrichtungen neben dem lokalen Gradienten auch von der vorherigen Minimierungsrichtung mit der Trägheit γ gemäß

$$\begin{cases} h_{n+1} = g_{n+1} + \gamma_n h_n \\ g_{n+1} = -\nabla E(\vec{s}_{n+1}) \\ \gamma_n = (g_{n+1} g_n) g_{n+1} / (g_n g_n) \end{cases} \quad (\text{D.2})$$

abhängen. Mehr zu dieser und anderen deterministischen Methoden (*Downhill-Simplex*, *Variable Metric*, ...) findet man z.B. in [143, 144]

Bei einem allgemeinen Optimierungsproblem gibt es viele Minima, und die deterministischen Methoden bleiben abhängig von der Wahl des Startvektors sämtlich immer im nächstgelegenen, lokalen Minimum hängen.

Im Gegensatz dazu werden die Parametersätze $\vec{s}$ bei stochastischen Methoden zufällig ausgewählt. Der Suchalgorithmus kann ein lokales Minimum verlassen und die Energiefläche nach anderen, möglicherweise besseren, Minima absuchen. In Anlehnung an Prozesse in der Natur wurden verschiedene stochastische Optimierungsstrategien entwickelt, einige davon sollen kurz erwähnt werden. Die *Particle-Swarm*-Methode beispielsweise lehnt sich an das Verhalten von Vögeln auf der Suche nach Futter an. Jedes Mitglied des Schwarms wird als Agent bezeichnet und überfliegt den Parameterraum auf der Suche nach einem Minimum. Das Verhalten jedes einzelnen Agenten, d.h. Wechsel von Richtung und Geschwindigkeit, wird dabei von zwei Attraktoren bestimmt, dem bisher besten selbst angesteuerten Satz und dem bisher besten angesteuerten Satz aller Agenten. Bei evolutionären und genetischen Algorithmen werden einzelne oder mehrere Parameter in Anlehnung an genetische Mutations- und *Crossover*-Vorgänge während der Vererbung zwischen guten Agenten ausgetauscht, um in der neuen Generation Agenten mit besser angepassten Parametern zu erhalten.

D.2 Simulated Annealing

Wird ein Metall aus der Schmelze heraus langsam genug abgekühlt, so arrangieren sich die Atome in einer Konfiguration minimaler Energie. Mit dieser Strategie versucht man beim *Simulated Annealing* (simulierte Abkühlung) ein Optimierungsproblem zu

lösen, wobei nunmehr abstrakte Optimierungsparameter an Stelle der Atomkoordinaten treten. Die Methode ist leicht zu implementieren und wird deshalb hier zum automatischen Fitten der Potentialparameter benutzt. Eine ganze Reihe von Optimierungsproblemen, bei denen die Punkte auf der Energiefläche nicht von diskreten oder kontinuierlichen Parametern abhängen, sondern vielmehr kombinatorischer Natur sind, lassen sich ausschließlich mit solchen stochastischen Methoden behandeln. Ein prominentes kombinatorisches Problem ist das des Handelsreisenden, der durch geschickte Routenplanung seine Wegstrecke zu minimieren sucht. Die Methode des *Simulated Annealing* wurde 1983 von Kirkpatrick et al. [145] eingeführt, um die Verdrahtung von Transistoren auf einem integrierten Schaltkreis zu optimieren, d.h. mit der Drahtlänge die Produktionskosten und Wärmeentwicklung des Chip zu verringern. Ihm zugrunde liegt der Metropolis-Monte-Carlo-Algorithmus, der von Metropolis et al. [146] zur Berechnung statistischer Mittelwerte eingesetzt wurde.

Um den Mittelwert einer Größe A zu berechnen, muss diese über alle möglichen Mikrozustände S_i summiert werden. Entsprechend der Boltzmann-Verteilung wird jeder Mikrozustand mit einer Wahrscheinlichkeit $P_i = \frac{1}{Z}e^{-E_i/T}$ aufgefunden und dementsprechend gewichtet (hierbei sei $k_B = 1$),

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i A_i e^{-E_i/T}.$$

Um nicht alle Mikrozustände aufsummieren zu müssen, kann man die Größe beim *Simple Sampling* (einfache Stichprobe) auch über eine repräsentative Untermenge von zufällig ausgewählten Systemzuständen näherungsweise mitteln. Die Mehrzahl der so ausgewählten Zustände jedoch tragen kaum zum Mittelwert bei, da sie durch den Boltzmann-Faktor $e^{-E_i/T}$ exponentiell unterdrückt werden. Außerdem setzt die Berechnung der einzelnen Wahrscheinlichkeiten P_i die Kenntnis der Zustandssumme $Z = \sum_i e^{-E_i/T}$ voraus. Anstatt die Zustände rein zufällig auszuwählen und dann mit P_i zu wichten, werden sie beim *Importance-Sampling* (gewichtete Stichprobe) mit der Wahrscheinlichkeit P_i ausgewählt und dann unabhängig von der Energie gleichermaßen gewichtet. Dazu werden bei der Metropolis-Methode die Zustände nacheinander generiert (Markov-Prozess) und die Wahrscheinlichkeit, mit der der Zustand s_i in den neuen Zustand s_j wechselt, ist einfach der Quotient der Einzelwahrscheinlichkeiten, hängt also nur noch von der Energiedifferenz $\Delta E = E_j - E_i$ ab.

$$W(s_i \rightarrow s_j) = \begin{cases} 1 & \Delta E < 0 \\ e^{-\Delta E/T} & \Delta E > 0 \end{cases}$$

Der Mittelwert $\langle A \rangle$ ist dann einfach das arithmetische Mittel der Messgrößen A_i in den ausgewählten Zuständen s_i .

Die Wahrscheinlichkeit, dass sich der Markov-Prozess zu Zuständen höherer Energie bewegt, nimmt mit der Temperatur T zu. Dieses Verhalten wird beim *Simulated Annealing* ausgenutzt, indem die Temperatur schrittweise gesenkt und Übergänge zu Zuständen höherer Energie immer unwahrscheinlicher werden. Die Markov-Kette endet schließlich in einem Zustand minimaler Energie. Um dieses Prinzip nun auf die Minimierung einer beliebigen Funktion anzuwenden, muss diese Funktion nur noch mit der

Energie identifiziert und die nunmehr abstrakte Temperatur stufenweise gesenkt werden. Bei jeder Temperatur wird eine neue Markov-Kette mit dem Zustand niedrigster bisher gefundener Energie gestartet.

Dabei kann es jedoch gefährlich sein, nur einen Agenten stufenweise abzukühlen. Ein zufällig am Rand eines tiefen Minimums gespeicherter Agent könnte eine höhere Energie haben als ein Agent vom Boden eines schlechteren Minimums und die Optimierung würde bei der nächsttieferen Temperatur aus dem schlechten Minimum starten. Deshalb werden die zehn besten Agenten jeder Temperatur in separaten Prozessen einzeln abgekühlt. Damit die Bestenliste nicht von Agenten aus tiefen, schmale Minima überbevölkert wird, werden außerdem nur solche Agenten in die Bestenliste aufgenommen, deren Abstand zu allen bereits aufgenommenen Agenten im Parameterraum einen temperaturabhängigen Grenzwert überschreitet.

Eine effektive und schnelle Möglichkeit besteht letztlich darin, die stochastische mit einer deterministischen Minimierung zu kombinieren. Die zehn besten Agenten werden dabei lediglich einmal abgekühlt und danach mit der Methode der konjugierten Gradienten verfeinert, wodurch die Kostenfunktion noch einmal um mehrere Größenordnungen sinken kann. Der große Vorteil beim *Simulated Annealing*, die Parametersätze nämlich rein zufällig auszuwählen um dadurch lokale Minima wieder verlassen zu können, ist zugleich sein Nachteil. Der Algorithmus steuert bisweilen Parametersätze an, die physikalisch sinnlose Potentiale liefern und einige Parametersätze werden durch dieses "blinde Suchen" unweigerlich mehrmals ausgewählt und ausgewertet.

Literaturverzeichnis

- [1] PETTIFOR, D.G.: *New Many-Body Potential for the Bond Order*. Phys. Rev. Lett., 63(22):2480, 1989.
- [2] KUHLMANN, V. und K. SCHEERSCHMIDT: *Improved σ Bond Expression for an analytic Bond Order Potential*. submitted, 2006.
- [3] BALAMANE, H., T. HALICIOGLU und W.A. TILLER: *Comparative study of silicon empirical interatomic potentials*. Phys. Rev. B, 46(4):2250, 1992.
- [4] TERSOFF, J.: *New Empirical Model for the Structural Properties of Silicon*. Phys. Rev. Lett., 56(6):632, 1986.
- [5] TERSOFF, J.: *Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties*. Phys. Rev. B, 38(14):9902, 1988.
- [6] ELSÄSSER, C. und P. GUMBSCH: *Risse und Grenzflächen im Computer: Ab-initio Simulation von Eigenschaften kristalliner Werkstoffe*. Physik J., (1):23, 2005.
- [7] SUTTON, A.P., M.W. FINNIS, D.G. PETTIFOR und Y. OHTA: *The tight-binding bond model*. J. Phys. C: Solid State Phys., 21:35, 1988.
- [8] GORINGE, C.M., D. R. BOWLER und E. HERNÁNDEZ: *Tight-Binding Modelling of Materials*. Rep. Prog. Phys., 60:1447, 1997.
- [9] HORSFIELD, A.P. und A.M. BRATOVSKY: *Ab initio tight binding*. J. Phys.: Condens. Matter, 12(2):R1, 2000.
- [10] BORN, M. und R. OPPENHEIMER: *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Ann. Phys., 84(20):457, 1927.
- [11] ZIMAN, J.M.: *Prinzipien der Festkörperphysik*, Kapitel 6.11. Akademie-Verlag Berlin, 1972.
- [12] HARTREE, D.R.: *The Wave Mechanics of an Atom with a non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods; Part II. Some Results and Discussions; Part*

III. Term Values and Intensities in Series in Optical Spectra. Proc. Cambr. Phil. Soc., 24:89,111,426, 1928.

- [13] FOCK, V.: *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems.* Z. f. Physik, 61:126, 1930.
- [14] ROOHTAAN, C.C.J.: *New developments in molecular orbital theory.* Rev. Mod. Phys., 23(2):69, 1951.
- [15] KOHN, W.: *Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals.* Rev. Mod. Phys., 71(5):1253, 1999.
- [16] HOHENBERG, P. und W. KOHN: *Inhomogeneous electron gas.* Phys. Rev., 136:B864, 1964.
- [17] CEPERLEY, D.M. und B.J. ALDER: *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method.* Phys. Rev. Lett., 45:566, 1980.
- [18] ORDEJÓN, P.: *Order-N tight binding methods for electronic-structure and molecular dynamics.* Comp. Mat. Sci., 12:157, 1998.
- [19] KOHN, W.: *Density Functional and Density Matrix Method Scaling Linearly with the Number of Atoms.* Phys. Rev. Lett., 76:3168, 1996.
- [20] ASHCROFT, N.W. und N.D. MERMIN: *Solid State Physics.* Saunders College Publishing, 1976.
- [21] FINNIS, M.: *Interatomic Forces in Condensed Matter.* Oxford Materials, 2003.
- [22] LÖWDIN, P.O.: *On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals.* J. Chem. Phys, 18(3):365, 1950.
- [23] PETTIFOR, D.G.: *Theory of energy bands and related properties of 4d transition metals. I. Band parameters and their volume dependence.* J. Phys. F: Met. Phys, 7:613, 1977.
- [24] HAAS, H., C.Z. WANG, M. FÄHNLE, C. ELSÄSSER und K.M. HO: *Environment-dependent tight-binding model for molybdenum.* Phys. Rev. B, 57(3):1461, 1998.
- [25] TANG, M.S., C.Z. WANG, C.T. CHAN und K.M. HO: *Environment-dependent tight binding potential model.* Phys. Rev. B, 53(3):979, 1996.
- [26] NGUYEN-MANH, D., D.G. PETTIFOR und V. VITEK: *Analytic Environment-Dependent Tight-Binding Bond Integrals: Application to MoSi₂.* Phys. Rev. Lett., 85(19):4136, 2000.
- [27] NGUYEN-MANH, D., D.G. PETTIFOR, D.J.H. COCKAYNE und M. MROVEC: *Environmentally dependent bond-order potentials: New developments and application.* Bull. Mat. Sci., 26(1):43, 2003.

- [28] WANG, C.Z. und K.M. HO: *Tight-Binding Molecular Dynamics for Carbon and Application to Nanostructure Formation*. J. Comput. Theor. Nanosci., 1:3, 2004.
- [29] SLATER, J.C. und G.F. KOSTER: *Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem*. Phys. Rev., 94(6):1498, 1954.
- [30] SUTTON, A.P.: *Electronic Structure of Materials*. Oxford University Press, 1993.
- [31] REICH, S., J. MAULTZSCH und C. THOMSEN: *Tight-binding description of graphene*. Phys. Rev. B, 66:035412–1, 2002.
- [32] BOWLER, D.R., M. AOKI, C.M. GORINGE, A.P. HORSFIELD und D.G. PETTIFOR: *A comparison of linear scaling tight binding methods*. Mater. Sci. Eng., 5(3):199, 1997.
- [33] PETTIFOR, D.G. und I.I. OLEINIK: *Bounded Analytic Bond-Order Potential for σ and π Bonds*. Phys. Rev. Lett., 84(18):4124, 2000.
- [34] PETTIFOR, D.G., M.W. FINNIS, D. NGUYEN-MANH, D.A. MURDICK, X.W. ZHOU und H.N.G. WADLEY: *Analytic bond-order potentials for multicomponent systems*. Mater. Sci. Eng. A, 365:2, 2004.
- [35] GEAR, C.W.: *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1971.
- [36] DRABOLD, D.A. und S. ESTREICHER: *Theory of Defects in Semiconductors*, Band 104 der Reihe *Topics in Applied Physics*. Springer, 2006.
- [37] SCHEERSCHMIDT, K., V. KUHLMANN und A.Y. BELOV: *Relaxation of interface defects: Elastic boundary conditions and bond order potentials in empirical molecular dynamics simulations*. Poster, Prague, Czech Republic, 19.-23.7.2004. 20th General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society.
- [38] ABRAMS, C.: *Molecular Simulation*. Drexel University, Philadelphia, Department of Chemical and Biological Engineering, 2005.
- [39] ALLEN, M.P. und D.J. TILDESLEY: *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1997.
- [40] FRENKEL, D. und B. SMIT: *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, San Diego, 2002.
- [41] HAILE, J.M.: *Molecular Dynamics Simulation*. Wiley, 1992.
- [42] RAPAPORT, D.C.: *The Art Of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 1995.
- [43] HABERLAND, R., S. FRITZSCHE, G. PEINEL und K. HEINZINGER: *Molekulardynamik*. Vieweg, Braunschweig, 1995.

- [44] TIMPEL, D.H.: *Molekulardynamische Untersuchungen der atomaren Struktur nanokristalliner Silberteilchen in Gläsern*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, 1997.
- [45] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenburg Verlag/ John Wiley, 1973.
- [46] EBERLY, D.: *Derivative Approximation by Finite Difference*. Technischer Bericht, Magic Software, Inc., 2003.
- [47] SMITH, W.: *The Minimum Image Convention in Non-Cubic MD Cells*. In: *CCP5 Information Quarterly*, Nummer 30, Seite 35. 1989.
- [48] HEINZ, H., W. PAUL und K. BINDER: *Calculation of local pressure tensors in systems with many-body interactions*. Phys. Rev. E, 72:066704, 2005.
- [49] BERENDSEN, H.C.J., J.P.M. POSTMA, W.F. GUNSTEREN, A. DI NOLA und J.R. HAAK: *Molecular dynamics with coupling to an external bath*. J. Chem. Phys., 81(8):3684, 1984.
- [50] PARRINELLO, M. und A. RAHMAN: *Polymorphic transition in single crystals: A new molecular dynamics method*. J. Appl. Phys., 52(12):7182, 1981.
- [51] NOLTING, W.: *Grundkurs Theoretische Physik*. Vieweg, Braunschweig, 1997.
- [52] GREINER, W., L. NEISE und H. STÖCKER: *Thermodynamik und Statistische Physik*. Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1987.
- [53] HORSFIELD, A.P., A.M. BRATOVSKY, M. FEARN, D.G. PETTIFOR und M. AOKI: *Bond-order potentials: Theory and implementation*. Phys. Rev. B, 53(19):12694, 1996.
- [54] GASSER, W., H. HEINER und K. ELK: *Greensche Funktionen in Festkörper- und Vielteilchenphysik*. Wiley-VCH, 2001.
- [55] LANCZOS, C.: *An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators*. J. Res. Natl. Bur. Stand., 45:225, 1950.
- [56] GROSSO, G. und G.P. PARRAVICINI: *Solid State Physics*. Academic Press, 2000.
- [57] DALLMANN, H. und K.-H. ELSTER: *Einführung in die höhere Mathematik*. Gustav Fischer Verlag Jena, 1991.
- [58] CYROT-LACKMAN, F.: *On the electronic structure of liquid transitional metals*. Adv. Phys., 16(63):393, 1967.
- [59] DUCASTELLE, F.: *Modules élastiques des métaux de transition*. J. Physique, Paris, 31:1055, 1970.
- [60] PETTIFOR, D.G. und I.I. OLEYNIK: *Interatomic bond-order potentials and structural prediction*. Progr. in Mater. Sci., 49:285, 2004.

- [61] PETTIFOR, D.G. und I.I. OLEINIK: *Analytic bond-order potentials beyond Tersoff-Brenner*. Phys. Rev. B, 59(13):8487, 1999.
- [62] PETTIFOR, D.G. und I.I. OLEINIK: *Analytic bond-order potential for open and closed-packed phases*. Phys. Rev. B, 65:172103, 2002.
- [63] HARRISON, W.A.: *Elementary Electronic Structure*. World Scientific, 1999.
- [64] PETTIFOR, D.G.: *From Exact to Approximate Theory: The Tight Binding Bond Model and Many-Body Potentials*. In: *Many-Atom Interactions in Solids. Proceedings of the International Workshop*, Band 48, Seite 64. Springer Verlag, 1990.
- [65] ALINAGHIAN, P., P. GUMBSCH, A.J. SKINNER und D.G. PETTIFOR: *Bond Order Potentials: A Study of s- and sp-Valent Systems*. J. Phys.: Condens. Matter, 5(32):5795, 1993.
- [66] G.-X., QIAN und D.J. CHADI: *Si(111)-7*7 surface: energy-minimization calculation for the dimer-atom-stacking-fault model*. Phys. Rev. B, 35:1288, 1987.
- [67] OLEINIK, I.I. und D.G. PETTIFOR: *Analytic bond-order potential beyond Tersoff-Brenner. II. Application to the hydrocarbons*. Phys. Rev. B, 59(13):8500, 1999.
- [68] CONRAD, D. und K. SCHEERSCHMIDT: *Empirical bond-order potential for semiconductors*. Phys. Rev. B, 58(8):4538, 1998.
- [69] ALINAGHIAN, P., S.R. NISHITANI und D.G. PETTIFOR: *Shear constants using angularly dependent bond order potentials*. Phil. Mag. B, 69(5):889, 1994.
- [70] CONRAD, D.: *Molekuldynamische Untersuchung für Oberflächen und Grenzflächen von Halbleitern*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, 1997.
- [71] JONES, R. und M.W. LEWIS: *Electronic Charge Densities and the recursion Method*. Philos. Mag. B, 49:95, 1984.
- [72] INOUE, J und Y OHTA: *Orbital symmetrisation of the recursion method*. J. Phys. C, 20(13):1947, 1987.
- [73] XU, C.H., C.Z. WANG, C.T. CHAN und K.M. HO: *A transferable tight-binding potential for carbon*. J. Phys.: Condens. Matter, 4:6047, 1992.
- [74] HORSFIELD, A.P., P.D. GODWIN, D.G. PETTIFOR und A.P. SUTTON: *Computational materials synthesis. I. A tight binding scheme for hydrocarbons*. Phys. Rev. B., 54(22):15773, 1996.
- [75] FRAUENHEIM, T., F. WEICH, T. KÖHLER, S. UHLMANN, D. POREZAG und G. SEIFERT: *Density-functional-based construction of transferable nonorthogonal tight-binding potentials for Si and SiH*. Phys. Rev. B, 52:11492, 1995.

- [76] WIDANY, J., T. FRAUENHEIM, T. KÖHLER, M. STERNBERG, D. POREZAG, G. JUNGNICKE und G. SEIFERT: *Density-functional-based construction of transferable nonorthogonal tight-binding potentials for B, N, BN, BH, and NH*. Phys. Rev. B, 53:4443, 1996.
- [77] KLEIN, P.: *Klassische und Tight-Binding Molekulardynamik für niederenergetische Prozesse in Materialien*. Doktorarbeit, Universität Kaiserslautern, 1998.
- [78] GODWIN, L., A.J. SKINNER und D.G. PETTIFOR: *Generating Transferable Tight-Binding Parameters: Application to Silicon*. EuroPhys. Lett., 9(7):701, 1989.
- [79] BRENNER, D.W.: *Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films*. Phys. Rev. B, 42:9458, 1990.
- [80] BREWER, L. Technischer Bericht LB-3720, Lawrence Berkeley Laboratory, 1977.
- [81] YIN, M.T. und M.L. COHEN: *Structural theory of graphite and graphitic silicon*. Phys. Rev. B, 29(12):6996, 1984.
- [82] FAHY, S. und S.G. LOUIE: *High-pressure structural and electronic properties of carbon*. Phys. Rev. B, 36(6):3373, 1987.
- [83] MADELUNG, O., M. SCHULZ und H. WEISS (Herausgeber): *Semiconductores: Physics of Group IV Elements and III-V Compounds*, Band 17a der Reihe *Landolt-Börnstein New Series, Group III*. Springer Verlag Berlin, 1982.
- [84] CHADI, D.J.: *Reexamination of the Si(100) surface reconstruction*. Applied Optics, 19(23):3971, 1980.
- [85] BOWLER, D.R.: *A theoretical investigation of gas source growth of the Si(001) surface*. Doktorarbeit, Wolfson College, Trinity, 1997.
- [86] RAMSTAD, A., G. BROCKS und P.J. KELLY: *Theoretical study of the Si(100) surface reconstruction*. Phys. Rev. B, 51(20):14504, 1995.
- [87] ROBERTS, N. und R.J. NEEDS: *Total energy calculations of dimer reconstructions on the silicon (001) surface*. Surf. Sci., 236:112, 1990.
- [88] BATRA, I.P.: *Atomic structure of the Si(001)-(2x1) surface*. Phys. Rev. B, 41(8):5048, 1990.
- [89] APPELBAUM, J.A., G.A. BARAFF und D.R. HAMANN: *The Si(100) surface - further studies of the pairing model*. Phys. Rev. B, 15(4):2408, 1977.
- [90] NURMINEN, L., F. TAVAZZA, D.P. LANDAU, A. KURONEN und K. KASKI: *Comparative study of Si(001) surface structure and interatomic potentials in finite-temperature simulations*. Phys. Rev. B, 67:035405, 2003.

- [91] PROBERT, M.I.J. und M.C. PAYNE: *Improving the convergence of defect calculations in supercells: An ab initio study of the neutral silicon vacancy*. Phys. Rev. B, 67:075204, 2003.
- [92] LENTO, J.M.: *First-Principles Calculations of Native Defects in Tetrahedrally-Coordinated Isovalent Semiconductors*. Doktorarbeit, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland, 2003.
- [93] PUSKA, M.J., S. PÖYÜKKÖ, M. PESOLA und R.M. NIEMENEN: *Convergence of supercell calculations for point defects in semiconductors: Vacancy in silicon*. Phys. Rev. B, 58(3):1318, 1998.
- [94] EL-MELLOUHI, F., N. MOUSSEAU und P. ORDEJÓN: *Sampling the diffusion paths of a neutral vacancy in silicon with quantum mechanical calculations*. Phys. Rev. B, 70:205202, 2004.
- [95] WATKIN, G. und J. CORBETT: *Defects in Irradiated Silicon: Electron Paramagnetic Resonance and Electron-Nuclear Double Resonance of the Si-E Center*. Phys. Rev., 134:A1359, 1964.
- [96] DANNEFAER, S., P. MASCHER und D. KERR: *Monovacancy Formation Enthalpy in Silicon*. Phys. Rev. Lett., 56:2195, 1986.
- [97] SUGINO, O. und A. OSHIYAMA: *Microscopic mechanism of atomic diffusion in Si under pressure*. Phys. Rev. B, 46(19):12335, 1992.
- [98] PERDEW, J.P. und M. LEVY: *Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities*. Phys. Rev. Lett., 51:1884, 1983.
- [99] SHAM, L.J. und M. SCHLÜTER: *Density-Functional Theory of the Energy Gap*. Phys. Rev. Lett., 51:1888, 1983.
- [100] JONES, R.O. und O. GUNNARSSON: *The density functional formalism, its applications and prospects*. Rev. Mod. Phys., 61:689, 1989.
- [101] LENTO, J. und R. M. NIEMENEN: *Non-local screened-exchange calculations for defects in semiconductores: vacancy in silicon*. J. Phys.: Condens. Matter, 15(25):4387, 2003.
- [102] SEIDL, A., A. GÖRING, P. VOGL, J.A. MEJEWSKI und M. LEVY: *Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem*. Phys. Rev. B, 53:3764, 1996.
- [103] ENGEL, G.E.: *Linear Response and the Exchange-Correlation Hole within a Screened-Exchange Density Functional Theory*. Phys. Rev. Lett., 78:3515, 1997.
- [104] GUNNARSSON, O. JEPSEN, O. und O.K. ANDERSEN: *Self-consistent impurity calculations in the atomic-spheres approximation*. Phys. Rev. B, 27(12):7144, 1983.

- [105] SCHEFFLER, M., J.P. VIGNERON und G. BACHELET: *Total-energy gradients and lattice distortions at point defects in semiconductors*. Phys. Rev. B, 31:6541, 1985.
- [106] MÄKINEN, J., P. HAUTOJÄRVI und C. CORVEL: *Positron annihilation and the charge states of the phosphorus-vacancy pair in silicon*. J. Phys.: Condens. Matter, 4:5137, 1992.
- [107] SAMARA, G.A.: *Breathing-mode lattice relaxation associated with the vacancy and phosphorus-vacancy-pair (E-center) defect in silicon*. Phys. Rev. B, 37:8523, 1988.
- [108] SAMARA, G.A.: *Pressure dependence of deep electronic levels in semiconductors: Phosphorus-vacancy pair (or Si E center) and divacancy in silicon*. Phys. Rev. B, 39:12764, 1989.
- [109] KRESS, J.D. und A.F. VOTER: *Low order moments expansions to tight binding for interatomic potentials: Successes and failures*. Phys. Rev. B, 52(12):8766, 1995.
- [110] TERSOFF, J.: *Carbon Defects and Defect Reactions in Silicon*. Phys. Rev. Lett., 64(15):1757, 1990.
- [111] TONG, Q.Y. und U. GÖSELE: *Semiconductor Wafer Bonding: Science and Technology*. Wiley, New York, 1999.
- [112] BELOV, A.Y., D. CONRAD, K. SCHEERSCHMIDT und U. GÖSELE: *Atomic study of the (001) 90° twist grain boundary in silicon*. Philos. Mag. A., 77:55, 1998.
- [113] BELOV, A.Y., K. SCHEERSCHMIDT und U. GÖSELE: *Extended point defect structures at intersections of screw dislocations in Si: A molecular dynamics study*. Phys. Status Solidi A, 171:159, 1999.
- [114] BELOV, A.Y., R. SCHOLZ und K. SCHEERSCHMIDT: *Dissoziation of screw dislocations in (001) low-angle twist boundaries: a source of the 30° partial dislocations in silicon*. Philos. Mag. Lett, 79:531, 1999.
- [115] SCHEERSCHMIDT, K., D. CONRAD und A. BELOV: *Atomic processes at bonded Si-interfaces studied by molecular dynamics: tailoring densities and band gaps*. Comput. Mater. Sci., 24:33, 2002.
- [116] SCHEERSCHMIDT, K. und V. KUHLMANN: *Molecular dynamics investigation of bonded twist boundaries*. Interface Science, 12:157, 2004.
- [117] KITTLER, M., X. YU, O.F. VYVENKO, M. BIRKHOLZ, M. SEIFERT, W. REICHE, T. WILHELM, T. ARGUIROV, A. WOLFF, W. FRITZSCHE und M. SEIBT: *Self-organized pattern formation of biomolecules at silicon surfaces: Intended application of a dislocation network*. Mater. Sci. Eng. C, 26:902, 2006.

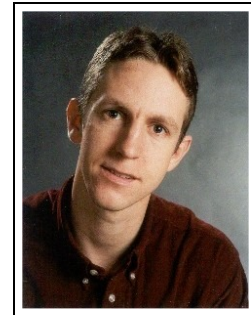
- [118] STERNBERG, M.: *The Atomic Structure of Diamond Surfaces and Interfaces*. Doktorarbeit, Universität Paderborn, 2001.
- [119] MYKURA, H.: *Grain-Boundary Structure and Kinetics*. American Society for Metals, Kapitel A Checklist of Cubic Coincidence Site Lattice Relations, Seite 445. Metals Park: Amer. Soc. Met., 1979.
- [120] HERSAM, M.C., N.P. GUISINGER und J.W. LYDING: *Atomic-level study of robustness of the Si(100)-2×1:H surface following exposure to ambient conditions*. Appl. Phys. Lett., 78(7):886, 2001.
- [121] LEONI, S.: *First principles computer modelling of defects of Ge and H on dislocations in Si*. Doktorarbeit, University of Sussex, 1999.
- [122] TERSOFF, J.: *Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multi-component systems*. Phys. Rev. B, 39(8):5566, 1989.
- [123] SCHEERSCHMIDT, K. und P. WERNER: *Characterization of structure and composition of quantum dots by transmission electron microscopy*. In: *Nano-Optoelectronics: Concepts, Physics and Devices*, Kapitel 3, Seite 67. Springer, 2002.
- [124] MROVEC, M., D. NGUYEN-MANH, D.G. PETTIFOR und V. VITEK: *Bond-order potential for molybdenum: Application to dislocation behaviour*. Phys. Rev. B, 69:094115, 2004.
- [125] DRAUTZ, R., D.A. MURDICK, D. NGUYEN-MANH, X. ZHOU, H.N.G. WADLEY und D.G. PETTIFOR: *Analytic bond-order potential for predicting structural trends across the sp-valent elements*. Phys. Rev. B, 72:144105, 2005.
- [126] WILHELM, T., V. KUHLMANN und K. SCHEERSCHMIDT: *Bonded Semiconductor Interfaces with Twist and Tilt Rotation: TEM Analysis supported by Molecular Dynamics Structure Modelling*. submitted, 2006.
- [127] CHADI, D.J. und M.L. COHEN: *Tight-Binding Calculation of the Valence Bands of Diamond and Zincblende Crystals*. Phys. Stat. Sol. (b), 68:405, 1975.
- [128] CHADI, D.J.: *Si(100) Surfaces: Atomic and electronic structures*. J. Vac. Sci. Technol., 16(5):1290, 1979.
- [129] KWON, I., R. BISWAS, C.Z. WANG, K.M. HO und C.M. SOUKOULIS: *Transferable tight binding models for silicon*. Phys. Rev. B, 49:7242, 1994.
- [130] BOWLER, D.R., M. FEARN, C. M. GORINGE, A.P. HORSFIELD und D.G. PETTIFOR: *Hydrogen Diffusion on Si(001) studied with local density approximation and tight binding*. J. Phys.: Condens. Matter, 10:3719, 1998.
- [131] LENOSKY, T.J., J.D. KRESS, I. KWON, A.F. VOTER, B. EDWARDS, D.F. RICHARDS, S. YANG und J.B. ADAMS: *Highly optimized tight-binding model for silicon*. Phys. Rev. B, 55(3):1528, 1997.

- [132] MCSKIMIN, H.J. und JR. ANDREATCH, P.: *Elastic Moduli of Silicon vs Hydrostatic Pressure at 25.0° C and -195.8° C*. J. Appl. Phys., 35:2161, 1964.
- [133] YIN, M.T. und M.L. COHEN: *Theory of lattice-dynamical properties of solids: Application to Si and Ge*. Phys. Rev. B, 26(6):3259, 1982.
- [134] DONOHUE, J.: *The structure of elements*. Wiley, New York, 1974.
- [135] YIN, M.T. und M.L. COHEN: *Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations: Application to Si and Ge*. Phys. Rev. B, 26(10):5668, 1982.
- [136] WANG, S.Q. und H.Q. YE: *First-principle study on the lonsdaleite phases of C, Si and Ge*. J. Phys.: Condens. Matter, 15:L197, 2003.
- [137] BOWLER, D.R.: *A simple, effective tight-binding parameterization for Si-Ge interactions on Si(001)*. J. Phys.: Condens. Matter, 14:4527, 2002.
- [138] MCSKIMIN, H.J. und P. ANDREATCH: *Elastic Moduli of Germanium Versus Hydrostatic Pressure at 25.0° C and -195.8° C*. J. Appl. Phys., 34:651, 1963.
- [139] YIN, M.T. und M.L. COHEN: *Microscopic Theory of the Static Structural Properties and Phase Transformation of Ge*. Solid State Comm., 38:625, 1980.
- [140] H.B.HUNTINGTON: *Solid State Physics*, Band 7, Kapitel p.274. Academic Press, New York, 1958.
- [141] LENOSKY, T.J.: *Molecular-dynamics modeling of the Hugoniot of shocked liquid deuterium*. Phys. Rev. B, 56(9):5164, 1997.
- [142] DAVIDSON, B.N. und W.E. PICKETT: *Tight-binding study of hydrogen on the C(111), C(100) and C(110) diamond surfaces*. Phys. Rev. B, 49(16):11253, 1994.
- [143] POLAK, E.: *Computational Methods in Optimization*. New York: Academic Press, 1971.
- [144] PRESS, W.H., S.A. TEUKOLSKY, W.T. VETTERLING, B.P. FLANNERY und M. METCALF: *Numerical Recipes in Fortran*. Cambridge University Press, 1992.
- [145] KIRKPATRICK, S., C.D. GELATT und M.P. VECCHI: *Optimization by simulated annealing*. Science, 220(4598):671, 1983.
- [146] METROPOLIS, M., A.W. ROSENBLUTH, M.N. ROSENBLUTH, A.H. TELLER und A. TELLER: *Equation of state calculation by fast computing machines*. J. Chem. Phys., 21(6):1087, 1953.

Lebenslauf

Angaben zur Person:

- **Vor- und Zuname:** Volker Kuhlmann
- **akademischer Grad:** Dipl.-Phys.
- **geboren am:** 5. September 1975
- **geboren in:** Schwerin
- **Familienstand:** verheiratet
- **Staatsbürgerschaft:** Deutsch
- **Anschrift:** Nettelbeckstr. 3, 24105 Kiel



Werdegang

- **Juli 1994:** Abitur am Gymnasium Brüel bei Schwerin
- **August 1994 bis Oktober 1995:** Ableistung des Zivildienstes
- **Juli 1997:** Vordiplom Physik mit Nebenfach Chemie an der Universität Rostock
- **August 1998 bis Oktober 1999:** Studium und Forschungsassistentz am Nuclear Physics Dept. der University of Georgia (USA) und Praktikum am Jefferson Lab. in Newport News, Virginia (USA)
- **Mai 2000 bis Februar 2001:** Diplomarbeit an der Universidade de São Paulo in São Carlos (Brasilien) über "Analysis of low temperatur eigenvalues of the numerical renormalization group approach to the problem of two impurities in a metal", betreut von Prof. Gerd Röpke und Prof. Luiz Nunez de Oliveira
- **29. August 2001:** Erlangung des Physikdiploms an der Universität Rostock
- **Februar 2002:** Beginn der Promotion am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst und dazu keine weiteren als die angegebenen Quellen verwendet habe. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Volker Kuhlmann

Halle(Saale), 6. Oktober 2006