



Universität Hamburg

DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG

Bachelorarbeit

Vergleich der statischen und der Kondo-Korrelation anhand von Hybridisierungsfunktionen

Rasmus Curt Raschke

Studiengang: Nanowissenschaften

Angestrebter Abschluss: Bachelor of Science

Matr.-Nr.: 7404348

Erstgutachter: Prof. Dr. Carmen Herrmann

Zweitgutachter: Dr. Michael Deffner

Zusammenfassung

Zunächst wird ein intuitiver Überblick über die theoretisch-physikalischen Aspekte des Kondo-Effektes gegeben. Angefangen bei dichtefunktionaltheoretischen Ansätzen für Kondo-Systeme über P. W. Andersons Modell für magnetische Verunreinigungen bis hin zum renormalisierten Kondo-Modell von J. R. Schrieffer und P. A. Wolff sowie dessen numerische Implementierung mittels des Computerprogramms HYDRA werden die wichtigsten Größen und Näherungen hergeleitet. Um die theoretische Physik in diesem Bereich mit der theoretischen Chemie zu vergleichen, wird ebenso auf die Theorie von D. R. Hartree und W. A. Fock sowie auf das Konzept entropischer Korrelationsmaße eingegangen. Durch eine Analyse der Kondo-ähnlichen Eigenschaften des Wasserstoffmoleküls mit diesen Methoden soll ein Einblick in die Korrespondenz physikalischer und chemischer Sprachkonventionen erhalten werden, insbesondere hinsichtlich des Korrelationsbegriffs. Die Analyse der Hybridisierungsfunktion des Wasserstoffmoleküls weist auf dessen Eignung als Modellsystem für die Untersuchung des Kondo-Effektes hin. Ein Vergleich der Hybridisierung mit der fraktionalen Orbitaldichte führt zu einem tieferen Verständnis der statischen und der Kondo-Korrelation. Darüber hinaus kann eine beispielhafte Anwendung der Hybridisierungsfunktion im Rahmen der Ligandenfeldtheorie illustriert werden. Zur Prüfung der qualitativen und quantitativen Gültigkeit eingesetzter Berechnungsmethoden werden darüber hinaus zwei experimentell etablierte Kondo-Systeme theoretisch untersucht, das Polychlortriphenylmethyl-Radikal und das Blatter-Radikal. Da für organische Radikale das Auffinden des Verunreinigungsniveaus im Kondo-System nicht trivial ist, gilt der Fokus insbesondere der Verlässlichkeit einer vor kurzem eingeführten Überlapp-Methode. Dies ist auch aus Sicht der Grundlagenforschung von Interesse, da die Kondo-Theorie zunächst von im Kristallgitter lokalisierten, metallischen Verunreinigungen ausgeht, nicht von stark delokalisierten Adsorbatzuständen organischer Radikale. Des Weiteren erlaubt die theoretische Berechnung der Kondo-Temperatur durch Vergleich mit experimentell etablierten Werten eine quantitative Beurteilung der angewandten Methoden. Zusätzlich können Informationen über die Größenabhängigkeit bestimmter Eigenschaften durch eine Variation der Systemgröße erhalten werden.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
1. Einleitung	1
2. Theoretischer Hintergrund	2
2.1 Elektronenstrukturtheorie	2
2.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung	2
2.1.2 Das Hohenberg-Kohn-Theorem	2
2.1.3 Kohn-Sham-Ansatz	5
2.1.4 Spinkontamination und gebrochene Symmetrie	7
2.1.5 Hartree-Fock-Theorie	8
2.2 Fraktionale Orbitaldichte als statisches Korrelationsmaß	10
2.3 Kondo-Korrelation und Hybridisierungs-Dekomposition	13
2.3.1 Der atomare Grenzfall	14
2.3.2 Der Resonanz-Grenzfall	14
2.3.3 Die Spektralfunktion als Indikator des Kondo-Übergangs	17
2.3.4 Die Schrieffer-Wolff-Renormalisierung und das Kondo-Modell	19
2.3.5 Hybridisierungs-Dekomposition mit HYDRA	24
3. Das Wasserstoffmolekül als Modellsystem für Korrelationseffekte	28
3.1 Methodologie	28
3.2 Resultate und Vergleich	29
4. Hybridisierungs-Dekomposition organischer Radikale	38
4.1 Polychlortriphenylmethyl-Radikal	38
4.1.1 Methodologie	38
4.1.2 Resultate und Diskussion	40
4.2 Blatter-Radikal	46
4.2.1 Methodologie	46
4.2.2 Resultate und Diskussion	47
5. Fazit	50
Addendum	51
A Python-Code zur Berechnung der Hybridisierungsfunktion, der Spektralfunktion und der Orbitalenergien des Wasserstoffmoleküls	51
B Zusätzliche Daten	54
Danksagung	55
Literaturverzeichnis	56

1. Einleitung

Das im Jahr 1934 entdeckte Minimum im Tieftemperaturverlauf des elektrischen Widerstands verunreinigter Metalle stellte die Physik viele Jahre vor große Herausforderungen.[1] Nachdem es J. Kondo gelungen war, eine erste theoretische Erklärung für das Phänomen zu entwickeln, ist dieses als Kondo-Effekt in die Annalen der Physik eingegangen.[2, 3] Die Arbeiten P. W. Andersons führten zum Anderson-Modell, das durch die Schrieffer-Wolff-Renormalisierung in das Kondo-Modell überführt werden konnte.[4–7] Die numerische Wilson-Renormalisierungsgruppe behob schlussendlich das Kondo-Problem, das in einer logarithmischen Divergenz des elektrischen Widerstands bei Kondos ursprünglichem, perturbativem Ansatz bestand.[8–10] Durch den Beweis des Theorems von Hohenberg und Kohn sowie der darauf folgenden Etablierung der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie als Werkzeug zur computergestützten Berechnung der Elektronenstruktur von Festkörpern gelang es erstmals, Andersons Modell durch Simulationen auf größere Systeme anzuwenden.[11–14] Mittels Programmen wie HYDRA[15, 16] ist dadurch eine effiziente Analyse der für den Kondo-Effekt wesentlichen Eigenschaften ermöglicht worden.

Währenddessen stieg das wirtschaftliche und gesellschaftliche Interesse an immer kleineren elektronischen Bauteilen stetig, sodass beispielsweise spintronische Bauelemente, die neben der Ladung des Elektrons den Spinfreiheitsgrad zur Informationsübermittlung und -speicherung nutzen, in der Chemie und Physik zunehmend an Bedeutung gewannen.[17–19] Die Untersuchung von stabilen, organischen Radikalen mit modernen Methoden wie Rastertunnelmikroskopie und Einzel-Molekül-Bruchkontakten offenbarte, dass diese nicht nur die spintronisch wünschenswerten Eigenschaften aufweisen, sondern oftmals auch den Kondo-Effekt zeigen.[20–30] Dank Fortschritten auf dem Gebiet der Dichtefunktionaltheorie wurde es ermöglicht, die elektronische Struktur solcher offenschaliger Systeme mit gebrochener Spinsymmetrie effizient zu berechnen.[31–33] Entsprechend naheliegend war der Versuch, die für Metalle entwickelte Kondo-Theorie auch auf derartige Systeme anzuwenden.[34] Die Frage, die dabei bleibt, ist, wie gut sich für Metalle etablierte Berechnungsmethoden und Programme auf derartige Systeme anwenden lassen.

Darüber hinaus ist es durch entropische Maße und Dichtefunktionaltheorie bei endlicher Temperatur möglich geworden, abstrakte Begriffe der theoretischen Chemie zu definieren, zu quantifizieren und so mit der physikalisch motivierten Kondo-Theorie zu vergleichen, um auf diese Art ein besseres Verständnis für moderne Kondo-Systeme zu erhalten.[35–39]

Ziel dieser Arbeit ist es, den Zusammenhang zwischen statischer Korrelation und Kondo-Eigenschaften formal am Beispiel des Wasserstoffmoleküls zu analysieren und darauf aufbauend die Kondo-Eigenschaften experimentell untersuchter organischer Radikale mit dichtefunktionaltheoretischen Methoden zu berechnen und zu untersuchen.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1. Elektronenstrukturtheorie

2.1.1. Die Born-Oppenheimer-Näherung

Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist eine ab-initio-Methode, um das N -Elektronen-Problem zu lösen.[40] Dieses besteht darin, eine Lösung der Schrödingergleichung für ein System aus K positiv geladenen Atomkernen mit Koordinaten $(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_K)$ und N negativ geladenen Elektronen mit Koordinaten $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ zu finden. Der allgemeine Hamilton-Operator eines solchen Systems hat die Form

$$\hat{H}_{\text{ges}} = \hat{T}_{\text{k}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_K) + \hat{T}_{\text{e}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \hat{V}_{\text{kk}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_K) + \hat{V}_{\text{ee}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \hat{V}_{\text{ke}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_K, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.1)$$

mit dem Gesamt-Hamilton-Operator $\hat{H}_{\text{ges}}$, dem kinetischen Energie-Operator der Kerne $\hat{T}_{\text{k}}$ und dem der Elektronen $\hat{T}_{\text{e}}$, dem potentiellen Energie-Operator der Kern-Kern-Abstoßung $\hat{V}_{\text{kk}}$, der Elektron-Elektron-Abstoßung $\hat{V}_{\text{ee}}$ sowie der Kern-Elektron-Wechselwirkung $\hat{V}_{\text{ke}}$. [41] Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung wird angenommen, dass sich die Elektronen deutlich schneller als die Kerne bewegen. Gilt das Interesse dem elektronischen Problem, kann somit die kinetische Energie der Kerne vernachlässigt und die potentielle Energie der Kern-Kern-Abstoßung als konstant angenommen werden.[42] Daraus folgt die elektronische Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{\text{e}} |\Psi_{\text{e}}(\mathbf{R}_0; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\rangle = E_{\text{e}} |\Psi_{\text{e}}(\mathbf{R}_0; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\rangle \quad (2.2)$$

mit dem elektronischen Hamilton-Operator

$$\hat{H}_{\text{e}} = \hat{T}_{\text{e}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \hat{V}_{\text{ee}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{R}_0; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.3)$$

dem externen Kern-Elektron-Wechselwirkungspotential $\hat{V}_{\text{ext}}$, der elektronischen Wellenfunktion $|\Psi_{\text{e}}(\mathbf{R}_0; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\rangle$ und der elektronischen Energie E_{e} . Die gesamte Gleichung hängt lediglich parametrisch von den fixierten Kernkoordinaten $\mathbf{R}_0 = (\mathbf{R}_{01}, \dots, \mathbf{R}_{0K})$ ab.[43]

2.1.2. Das Hohenberg-Kohn-Theorem

Die grundlegende Idee der Dichtefunktionaltheorie ist, dass aus der Grundzustands-Elektronendichte $n_0(\mathbf{r})$ alle elektronischen Eigenschaften des Systems abgeleitet werden können, sodass das Finden von dieser äquivalent zu einer Lösung der Gleichung 2.2 ist.[40] Eine Rechtfertigung für diese Annahme liefert das Theorem von Hohenberg und Kohn.

Gesucht ist zunächst eine Möglichkeit, eindeutig einem externen Potential v_{ext} eine Grundzustandsdichte n_0 zuzuordnen. Dazu wird die Menge der multiplikativen, externen Potentiale, die zu einem Grundzustand gehören, betrachtet:

$$\mathcal{V} := \{v_{\text{ext}} \mid v_{\text{ext}} = v_{\text{ext}}[|\Psi_0\rangle], v_{\text{ext}} \text{ ist multiplikativer Operator}\}. \quad (2.4)$$

Für $v, v' \in \mathcal{V}$ sei eine Äquivalenzrelation $\sim$ definiert, sodass $v \sim v' \Leftrightarrow \exists \lambda \in \mathbb{R} : v = \lambda + v'$ gilt. Damit wird der Quotientenraum $V := \mathcal{V} / \sim$ gebildet, in dem alle Potentiale, die sich nur um eine additive Konstante unterscheiden, miteinander identifiziert werden. Auf analoge Art wird eine solche Menge für die Grundzustandswellenfunktionen konstruiert:

$$\mathcal{G} := \{|\Psi_0\rangle \mid \exists v \in \mathcal{V} : |\Psi_0\rangle = |\Psi_0[v]\rangle\} \quad (2.5)$$

$$\forall |\Psi_0\rangle, |\Psi'_0\rangle \in \mathcal{G} : |\Psi_0\rangle \sim_* |\Psi'_0\rangle \Leftrightarrow \exists \mu \in \mathbb{C} : |\Psi_0\rangle = \mu |\Psi'_0\rangle \quad (2.6)$$

$$G := \mathcal{G} / \sim_*. \quad (2.7)$$

Zuletzt wird noch die Menge der Grundzustandsdichten

$$N := \{n_0 \mid \exists |\Psi_0\rangle \in G : n_0(\mathbf{r}) = \langle \Psi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle\} \quad (2.8)$$

benötigt. Nach Konstruktion existieren surjektive Funktionen $\alpha : V \rightarrow G$ und $\beta : G \rightarrow N$. Das Hohenberg-Kohn-Theorem garantiert, dass diese Funktionen auch injektiv sind, sodass das folgende Diagramm kommutiert:[11, 44]

$$\begin{array}{ccc} V & \xrightarrow{\alpha} & G \\ \beta \circ \alpha \downarrow & \swarrow \beta & \\ N & & \end{array}$$

Damit gilt, dass das Errechnen einer Grundzustandsdichte $|\Psi_0\rangle$ zu gegebenem externen Potential v_{ext} äquivalent zur Berechnung der zugehörigen Grundzustandsdichte n_0 ist. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.1 beispielhaft dargestellt.

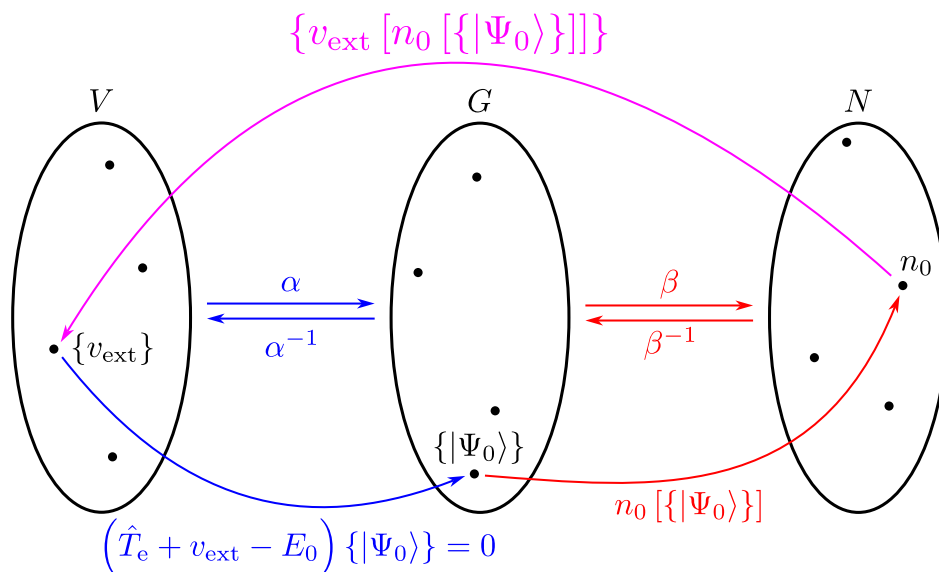


Abbildung 2.1: Eine beispielhafte Visualisierung des Hohenberg-Kohn-Theorems. Jeder Äquivalenzklasse $\{\psi_{\text{ext}}\} \in V$ von externen Potentialen wird durch Lösen der elektronischen Schrödingergleichung (Realisierung von α) eine Äquivalenzklasse $\{|\Phi_0\rangle\} \in G$ von Grundzustandswellenfunktionen zugeordnet. Dieser Äquivalenzklasse wird wiederum eine Grundzustandsdichte $n_0 \in N$ durch einen Funktionalzusammenhang (Realisierung von β) zugeordnet. Die Bijektivität von α und β garantiert, dass deren Inverse existiert, sodass der Grundzustandsdichte n_0 eindeutig durch die Verkettung $\alpha^{-1} \circ \beta^{-1}$ die Äquivalenzklasse $\{\psi_{\text{ext}}[n_0[\{|\Phi_0\rangle]\}]\} \equiv \{\psi_{\text{ext}}\}$ zugeordnet werden kann, die den Startpunkt zu Beginn der Überlegung darstellte.

Besonders wichtig ist das Korollar, dass alle Observable damit als Funktional der Grundzustandsdichte geschrieben werden können:

$$O[n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | \hat{O} | \Psi_0[n_0] \rangle. \quad (2.9)$$

Eine weitere zentrale Folgerung der Bijektivität ist, dass das Energiefunktional

$$\begin{aligned} E : N &\rightarrow \mathbb{R} \\ n_0 &\mapsto E[n_0] := \langle \Psi_0[n_0] | \hat{H}_e | \Psi_0[n_0] \rangle \end{aligned} \quad (2.10)$$

wohldefiniert ist. Durch das Variationsprinzip von Rayleigh und Ritz genügt es außerdem einem Minimumsprinzip:[13, 14] Sei $n_0 \in N$ die Grundzustandsdichte, die zu einer Äquivalenzklasse externer Potentiale $v_{\text{ext}} \in V$ gehört, und sei $n'_0 \in N$ mit $n_0 \neq n'_0$ beliebig. Dann gilt folgende Äquivalenz:

$$E_0 < E[n'_0] \Leftrightarrow E_0 = \min_{n_0 \in N} E[n_0]. \quad (2.11)$$

Also minimiert die zu v_{ext} gehörige Grundzustandsdichte das mit v_{ext} assoziierte Energiefunktional.

Das Theorem gilt in dieser starken Form nur für nicht-entartete Zustände und externe Potentiale, die aus einer Lösung der Schrödingergleichung resultieren. Für entartete Zustände kann eine schwächere Form mit dem Levy-Lieb-Funktional bewiesen werden.[45, 46] Für allgemeine Dichten n ist die Frage, ob ein zugehöriges externes Potential existiert, nicht trivial, und als Problem der v -Darstellbarkeit bekannt.[47]

2.1.3. Kohn-Sham-Ansatz

Das Hohenberg-Kohn-Theorem resultiert nicht in einem allgemeinen Ansatz zur Berechnung der Grundzustandsdichte aus einer allgemeinen Dichte n . [41] Eine weit verbreitete Möglichkeit dazu ist die Methode von Kohn und Sham.[12]

Bei dieser Methode wird zunächst ein nicht-wechselwirkendes N -Teilchen-Referenzsystem betrachtet, das Kohn-Sham-System (KS-System). Die Annahme ist, dass dieses System für ein geeignetes externes Kohn-Sham-Potential v_{KS} die gleiche Grundzustandsdichte wie das wechselwirkende System hat. Der Hamilton-Operator des Systems ist gegeben durch

$$\hat{H}_{\text{KS}} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{KS}}, \quad (2.12)$$

wobei

$$\hat{V}_{\text{KS}} = \int d\mathbf{r} \, n(\mathbf{r}) v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

der Operator der potentiellen Energie des KS-Systems und $n(\mathbf{r})$ die Elektronendichte mit der elektrischen Ladung e ist. Für den Grundzustand $|\Phi_0\rangle$ wird eine einzige Slater-Determinante angesetzt:

$$\langle \mathbf{r}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1 \sigma_1) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_1 \sigma_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N \sigma_N) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N \sigma_N) \end{pmatrix}, \quad (2.14)$$

wobei ϕ_i , $i \in \{1, \dots, N\}$ Einteilchenorbitale sind.[48–50] Die Grundzustandsdichte lässt sich daraus direkt mittels

$$n_0^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}} \sum_{i=1}^N \Theta_i |\phi_i(\mathbf{r}\sigma)|^2 \quad (2.15)$$

berechnen. Am absoluten Nullpunkt, $T = 0$ K, ist die Gewichtungsfunktion Θ_i eine Heaviside-Distribution

$$\Theta_i \equiv \Theta_i(\epsilon_F - \epsilon_i) = \begin{cases} 1 & \text{für } \epsilon_F \geq \epsilon_i \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.16)$$

mit der Fermi-Energie ϵ_F und der Einteilchen-Energie ϵ_i des i -ten Orbitals.[51] Werden hingegen Temperaturen $T > 0$ K betrachtet, so muss die Fermi-Dirac-Distribution

$$\Theta_i \equiv \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\epsilon_i - \mu}{k_B T}\right)}, \quad (2.17)$$

verwendet werden, wobei μ das chemische Potential und k_B die Boltzmann-Konstante ist.[49, 52] Dieser Zusammenhang ist essentiell zur Durchführung der Finite-Temperatur-Dichtefunktionaltheorie (FT-DFT).[38, 53] Das Hohenberg-Kohn-Theorem aus 2.1.2 gilt insbesondere im Fall $w \equiv 0$, sodass sowohl der Funktionalzusammenhang von $|\Phi_0\rangle$ und n_0 als auch das Minimumsprinzip für das KS-System gelten, woraus direkt $|\Phi_0\rangle = |\Phi[n_0^{\text{KS}}]\rangle$ folgt. Das entsprechende Kohn-Sham-Energiefunktional E_{KS} ist in dieser Basis durch

$$E_{\text{KS}}[n] = \langle \Phi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{\text{KS}} | \Phi_0 \rangle \quad (2.18)$$

gegeben. Unter der Annahme, dass eine Dichte n einem entsprechenden Zustand $|\Phi[n]\rangle$ zugeordnet werden kann, lässt sich das kinetische-Energie-Funktional definieren als

$$T_{\text{KS}}[n] := \langle \Phi[n] | \hat{T} | \Phi[n] \rangle = \sum_{i=1}^N \Theta_i \sum_{\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}} \int d\mathbf{r} \phi_i^*[n](\mathbf{r}\sigma) \frac{(-i\hbar \nabla)^2}{2m} \phi_i[n](\mathbf{r}\sigma). \quad (2.19)$$

mit der imaginären Einheit i , dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum $\hbar$, dem Nabla-Operator $\nabla = \frac{d}{d\mathbf{r}}$ und der Elektronenmasse m . Weiterhin werden das Hartree-Funktional

$$E_H[n] := \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}'), \quad (2.20)$$

das externe-Potential-Funktional

$$E_{\text{ext}}[n] := \int d\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

und das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{\text{xc}}[n]$ definiert, sodass sich das wechselwirkende Energiefunktional als

$$E[n] = T_{\text{KS}}[n] + E_H[n] + E_{\text{ext}}[n] + E_{\text{xc}}[n] \quad (2.22)$$

schreiben lässt.[41, 54, 55] Der Austausch-Korrelations-Term enthält dabei alle (kinetischen und potentiellen) Energiebeiträge aus Vielteilchen-Effekten, die nicht in den anderen Energiefunktionalen enthalten sind. Dieser Term ist nicht exakt bestimmbar und muss genähert

werden. In der Praxis geschieht dies durch die Wahl geeigneter Modellannahmen, aus denen sich ein Austausch-Korrelations-Funktional konstruieren lässt.[56] Es sei angemerkt, dass das Hartree-Funktional explizit die Selbstwechselwirkung der Elektronen miteinbezieht. Um das gesuchte Kohn-Sham-Potential zu finden, muss das Energiefunktional minimiert werden, also

$$\left. \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n=n_0} = 0 \quad (2.23)$$

gelten. Diese Bedingung führt zu folgendem Ausdruck für v_{KS} :

$$v_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}[n_0](\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}[n_0](\mathbf{r}), \quad (2.24)$$

wobei $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ das externe Potential des wechselwirkenden Systems,

$$v_{\text{H}}[n](\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') \quad (2.25)$$

das Hartree-Potential und

$$v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.26)$$

das Austausch-Korrelations-Potential ist.[54] Da das Kohn-Sham-Potential damit notwendigerweise selbst ein Dichtefunktional sein muss, kann diese Gleichung nur selbstkonsistent ausgehend von einer Startdichte $n^{(1)}(\mathbf{r})$ gelöst werden.[56]

2.1.4. Spinkontamination und gebrochene Symmetrie

Die Kohn-Sham-Methode führt zwar zu einer Slater-Determinanten-Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ für das nicht-wechselwirkende KS-System, macht aber keine Aussagen über die Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ des echten, wechselwirkenden Systems. Abseits von den in Abschnitt 2.1.3 eingeführten Energiefunktionalen existiert also a priori keine kanonische Vorgehensweise, Erwartungswerte anderer Observable zu bestimmen. In der Praxis wird dennoch der Erwartungswert $\langle \hat{O} \rangle$ eines Operators $\hat{O}$ oft durch die Näherung

$$\langle \hat{O} \rangle \approx \langle \Phi_0 | \hat{O} | \Phi_0 \rangle \quad (2.27)$$

berechnet, was häufig zu hinreichend exakten Werten führt.[57] Insbesondere folgt aus den Slater-Condon-Regeln, dass die Slater-Determinante immer ein Eigenwert der Spinprojektion auf die z -Achse ist:

$$\hat{S}_z |\Phi_0\rangle = \frac{1}{2} (N_\alpha - N_\beta) |\Phi_0\rangle, \quad (2.28)$$

wobei $\hat{S}_z$ die z -Komponente des Spin-Projektionsoperators und $N_{\alpha,\beta}$ die Besetzungszahl der α - respektive der β -Orbitale ist.[50, 58] Anders verhält es sich für den Erwartungswert $\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle$ des Gesamtspin-Operators $\hat{\mathbf{S}}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$, da insbesondere antiferromagnetische Zustände nicht durch eine einzelne Determinante exakt beschrieben werden können. Dies bedeutet, dass Spin-unbeschränkte Eindeterminanten-Methoden wie jene von Kohn und Sham Eigenzustände unterschiedlicher Multiplizität in die Slater-Determinante aus Gleichung 2.14 einfließen lassen, was als Spin-Kontamination bezeichnet wird. Während also für die exakte Wellenfunktion die Eigenwertgleichung

$$\hat{\mathbf{S}}^2 |\Psi\rangle = S(S+1) |\Psi\rangle \quad (2.29)$$

mit der Gesamtspinquantenzahl S immer erfüllt ist, muss dies nicht für $|\Phi_0\rangle$ gelten. Da dadurch die Spinsymmetrie des Systems gebrochen wird, heißt eine solche Determinante Gebrochene-Symmetrie-Determinante und wird im folgenden mit $|\Phi_0^{\text{GS}}\rangle$ bezeichnet.[31] Die physikalische Relevanz dieses Ansatzes besteht vor allem darin, dass die Kopplungskonstante J des Heisenberg-Dirac-van Vleck-Hamilton-Operators

$$\hat{H}_{\text{HDvV}} = -2J\hat{\mathbf{s}}_A\hat{\mathbf{s}}_B \quad (2.30)$$

mit den Gesamtspinoperatoren $\hat{\mathbf{s}}_{A,B}$ der lokalen Spinzentren A beziehungsweise B bestimmt werden kann.[48, 49, 59] Der von Noodleman hergeleitete und von Yamaguchi et al. weiterentwickelte Ansatz führt zur Gleichung

$$J = -\frac{E_{\text{MS}} - E_{\text{GS}}}{\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle_{\text{MS}} - \langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle_{\text{GS}}} \quad (2.31)$$

für die Kopplungskonstante, wobei E_{MS} die Energie und $\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle_{\text{MS}}$ der Erwartungswert des Gesamtspinoperators für eine Determinante mit maximalem Gesamtspin ist, während E_{BS} und $\langle \hat{\mathbf{S}} \rangle_{\text{GS}}$ die entsprechenden Größen für das System mit gebrochener Symmetrie sind.[31, 32, 60] Somit können Aussagen über die Kopplungsstärke und damit auch über fundamentale magnetische Eigenschaften eines solchen Zwei-Zentren-Systems auch für stark korrelierte Zustände gemacht werden.[33]

2.1.5. Hartree-Fock-Theorie

Die in der Quantenchemie etablierten Begriffe statische Korrelation und dynamische Korrelation stammen nicht aus der Dichtefunktionaltheorie, sondern aus der Hartree-Fock-Theorie (HFT), die ebenfalls herangezogen werden kann, um das N -Teilchen-Problem näherungsweise zu lösen.[55, 61]

HFT ist ebenso wie Kohn-Sham-DFT (KS-DFT) eine Eindeterminanten-Methode, sodass die Slater-Determinante aus Gleichung 2.14 als Ansatz für die Grundzustandswellenfunktion beibehalten wird, mit dem Unterschied, dass Wechselwirkungen zwischen den Teilchen nicht vollständig vernachlässigt werden.[62] Die elektronische Energie E_{HF} dieses Modells folgt aus dem Erwartungswert des elektronischen Hamilton-Operators aus Gleichung 2.3:

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}} &= \langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_0 \rangle \\ &= \sum_{\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}} \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}\sigma) \left(\frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}\sigma) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma' \in \{\uparrow, \downarrow\}} \sum_{i,j=1}^N \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \phi_i^*(\mathbf{r}\sigma) \phi_j^*(\mathbf{r}'\sigma') w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}\sigma) \phi_j(\mathbf{r}'\sigma') \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma' \in \{\uparrow, \downarrow\}} \sum_{i,j=1}^N \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \phi_i^*(\mathbf{r}\sigma) \phi_j^*(\mathbf{r}'\sigma') w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}\sigma) \phi_i(\mathbf{r}'\sigma'). \end{aligned} \quad (2.32)$$

Diese Energie soll nun hinsichtlich der Orbitale $\phi_i^*(\mathbf{r}\sigma)$ so minimiert werden, dass diese orthogonal bleiben. Dies wird durch die Einführung eines entsprechenden Lagrange-Multiplikators

realisiert.[63] Daraus resultieren die Hartree-Fock-Gleichungen

$$-\frac{(\hbar\nabla)^2}{2m}\phi_i(\mathbf{r}\sigma) + \sum_{\sigma' \in \{\uparrow, \downarrow\}} \int d\mathbf{r}' v_{\text{HF}}(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}'\sigma') \phi_i(\mathbf{r}'\sigma') = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}\sigma) \quad (2.33)$$

mit den orbitalen Energieniveaus ϵ_i und dem Hartree-Fock-Potential $v_{\text{HF}}(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}'\sigma')$. [54, 62, 64] Dieses setzt sich gemäß

$$v_{\text{HF}}(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}'\sigma') = \delta_{\sigma\sigma'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') (v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{H}}(\mathbf{r})) + v_{\text{x}}(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}'\sigma') \quad (2.34)$$

aus den schon bekannten äußeren und Hartree-Potential-Termen sowie dem neuen Austauschpotential

$$v_{\text{x}}(\mathbf{r}\sigma, \mathbf{r}'\sigma') = -w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sum_{j=1}^N \phi_j(\mathbf{r}\sigma) \phi_j^*(\mathbf{r}'\sigma') \quad (2.35)$$

zusammen. Bemerkenswert im Vergleich zu den KS-DFT-Gleichungen aus Abschnitt 2.1.3 ist, dass mit v_{x} ein Term eingeht, der in Gleichung 2.24 im nicht-trivialen Austausch-Korrelations-Potential v_{xc} enthalten wäre. Außerdem heben sich Wechselwirkungsterme in Gleichung 2.33 für gleiche Indizes $i = j$ genau gegenseitig auf, sodass auch die Selbstwechselwirkung nicht korrigiert werden muss.[43] Ebenso wie die KS-DFT-Gleichungen müssen aber auch die Hartree-Fock-Gleichungen selbstkonsistent gelöst werden, indem ein anfänglicher Ansatz $|\Phi_0^{(1)}\rangle$ für die Spinorbitale gemacht wird.[61, 62]

2.2. Fraktionale Orbitaldichte als statisches Korrelationsmaß

In Gleichung 2.33 gehen mehrere Näherungen ein, sodass HFT im Gegensatz zu DFT auch theoretisch nicht exakt ist. Einerseits entsteht ein Fehler dadurch, dass der Grundzustand durch eine einzige Slater-Determinante angenähert wird. Insbesondere, wenn zwei oder mehr verschiedene elektronische Zustände energetisch dicht beieinander liegen, ist der resultierende Grundzustand eine Linearkombination der Determinanten, die diese Zustände beschreiben. Dieser Fehler heißt statische Korrelation.[65]

Andererseits ist Gleichung 2.33 eine effektive Einteilchengleichung, sodass ein Elektron nur mit dem mittleren Feld der anderen Elektronen wechselwirkt. Dieser in Abbildung 2.2 gezeigte Sachverhalt macht HFT zu einer Molekularfeldtheorie und sorgt für eine weitere Abweichung von experimentellen Ergebnissen, die als dynamische Korrelation bezeichnet wird.[65]

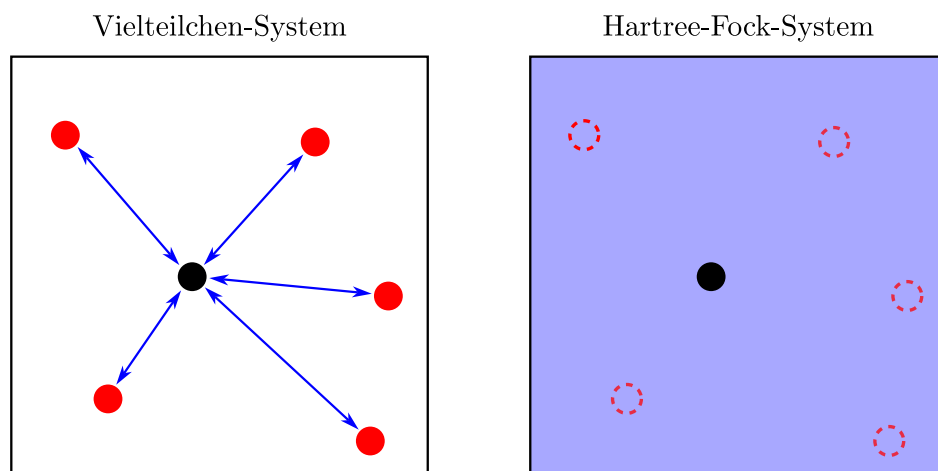


Abbildung 2.2: Im Rahmen der HFT interagiert das betrachtete Elektron (schwarz) nicht wie im echten Vielteilchen-System mit allen anderen Elektronen (rot) über die Coulomb-Wechselwirkung (blau), das links gezeigt ist. Stattdessen findet ein Übergang zu dem rechts dargestellten Hartree-Fock-System statt, in dem das betrachtete Elektron nur mit einem gemittelten Feld, dem sogenannten Molekularfeld (hellblau), wechselwirkt. Dieses System ist ein effektives Einteilchensystem.[55]

Insgesamt werden unter Korrelationseffekten also Effekte zusammengefasst, die ein echtes Vielteilchensystem von einem Hartree-Fock-System abgrenzen. Ein Maß für derartige Effekte ist also nicht nur nützlich, um die Qualität einer Berechnung der elektronischen Struktur zu beurteilen, sondern auch, um die Rolle von Vielteilcheneffekten abzuschätzen.[35] Der Kondo-Effekt gehört unter anderem zu diesen Phänomenen, die aus sogenannten stark korrelierten Elektronen erwachsen.[66] Von besonderem Interesse ist dabei die statische Korrelation, für die mehrere Maße vorgeschlagen wurden. Der Ausgangspunkt für solche Überlegungen ist der Einteilchen-Dichteoperator

$$\hat{\rho} = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i|, \quad (2.36)$$

wobei $\{|\phi_i\rangle\}$, $i \in \mathbb{N} \cup \{\infty\}$ eine vollständige Orthonormalbasis des zugrunde liegenden Einteilchen-Hilbertraums ist.[67] Die Koeffizienten $f_i \in \mathbb{R}$ sind das Gewicht, mit dem der i -te reine Zustand $|\psi_i\rangle$ in das System $|\psi\rangle$ eingeht, und werden auch als Besetzungszahlen bezeichnet.

Fundamental ist dabei die Beobachtung, dass für reine Zustände und insbesondere für nicht-wechselwirkende sowie Molekularfeld-genäherte Zustände der Dichteoperator idempotent ist, also $\hat{\rho}^2 = \text{id}$ mit der Identität id gilt. Die Idempotenz-Abweichung k -ter Ordnung

$$c_k = 1 - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (f_i)^k \quad (2.37)$$

verschwindet für eine Mischung reiner Zustände ($f_i \in \{0, 1\}$) und liefert somit nur finite Werte, wenn sogenannte fraktionale Besetzungszahlen mit $f_i \in (0, 1)$ vorliegen, also unterschiedliche Eigenzustände des Hamilton-Operators im System gemischt werden. Diese Größe ist damit ein erster Ansatz für ein Maß des Grades der statischen Korrelation.[36, 68] In erster Ordnung kann daraus eine Shannon-von Neumann-Entropie

$$s = -\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i \ln f_i \quad (2.38)$$

abgeleitet werden.[37, 69] Wird diese so angepasst, dass sie größenextensiv skaliert, resultiert die elektronische Entropie

$$S_e = k_B \sum_{i=1}^N f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln(1 - f_i), \quad (2.39)$$

die das eingangs gesuchte, physikalisch sinnvolle, absolute Korrelationsmaß darstellt.[70] FT-DFT nutzt diese Entropie, um über einen selbstkonsistenten Algorithmus eine Grundzustands-Slater-Determinante entsprechend Gleichung 2.14 zu finden, die die elektronische freie Energie

$$G_e = E_e - T S_e \quad (2.40)$$

mit der selbstkonsistenten Energie E_e und der elektronischen Temperatur T minimiert. In die so erhaltene Determinante $|\Phi_0\rangle$ fließen angeregte Zustände ein, sodass diese physikalisch statische Korrelation berücksichtigt. Die Idee von Grimme et al.[35] ist die Einführung eines statischen Korrelationsmaßes im Ortsraum, das ermöglicht, den Aufenthaltsbereich stark korrelierter Elektronen aufzulösen. Dieses Maß ist die fraktionale Orbitaldichte

$$\rho_{\text{FOD}}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}} \sum_{i=1}^N \begin{cases} (1 - f_i) |\phi_i(\mathbf{r}\sigma)|^2 & \text{für } \epsilon_i \leq \epsilon_F \\ f_i |\phi_i(\mathbf{r}\sigma)|^2 & \text{für } \epsilon_i > \epsilon_F, \end{cases} \quad (2.41)$$

in die ausschließlich Elektronen mit fraktionalen Besetzungszahlen, also korrelierte Elektronen, einfließen. Durch Integration ist auch direkt aus ρ_{FOD} ein absolutes Maß

$$\text{FOD} = \int d\mathbf{r} \rho_{\text{FOD}}(\mathbf{r}) \quad (2.42)$$

zugänglich.

2.3. Kondo-Korrelation und Hybridisierungs-Dekomposition

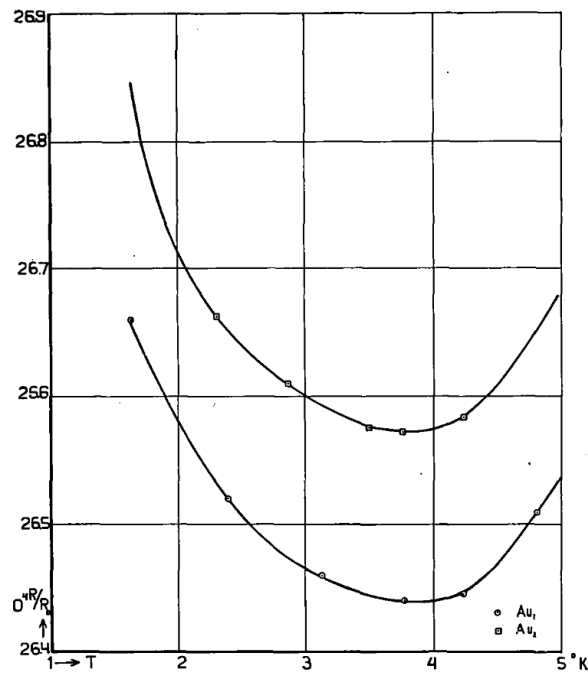


Abbildung 2.3: Im Jahr 1934 gelang es De Haas, De Boer und Van Den Berg erstmals, den Widerstand von mit anderen Metallen verunreinigtem Gold bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt zu vermessen. Zu sehen ist eine Auftragung des normierten Widerstands $\frac{R}{R_0}$ auf der y -Achse gegen die Temperatur T in Kelvin auf der x -Achse für zwei Gold-Proben Au_1 und Au_2 . Entgegen der damaligen Erwartungen zeigen beide Proben ein Widerstandsminimum bei 3.7 K. Übernommen aus Referenz [1].

Der Kondo-Effekt beschreibt ein Minimum des elektrischen Widerstands bestimmter Materialien bei tiefen Temperaturen. Wie in Abbildung 2.3 gezeigt ist, wurde dieser erstmals bei verunreinigten Übergangsmetallen beobachtet. Für solche metallischen Systeme, in denen ein isolierter Verunreinigungszustand mit einem Fermi-See wechselwirkt, hat Anderson ein überaus erfolgreiches Modell entwickelt, aus dem ein Modell für den Kondo-Effekt abgeleitet werden kann.

Das Anderson-Modell (AM) lässt sich vollständig durch den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\sigma} \left(V(\mathbf{k}) \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{\alpha}_\sigma + V^*(\mathbf{k}) \hat{\alpha}_\sigma^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \right)}_{\hat{H}_{\text{res}}} + \overbrace{E_\alpha \hat{n}_\alpha + U \hat{n}_{\alpha\uparrow} \hat{n}_{\alpha\downarrow}}^{\hat{H}_{\text{atom}}} \quad (2.43)$$

beschreiben.[4, 71] Dabei ist $\mathbf{k}$ der Impulsvektor der Bandelektren, $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ der schon bekannte Spinindex, $\epsilon_{\mathbf{k}}$ die Energie eines Bloch-Elektrons mit Impuls $\mathbf{k}$, E_α die Energie des (spinentarteten) Verunreinigungszustands, $\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}$ der Vernichtungsoperator und $\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ der Erzeugungsoperator eines Bloch-Elektrons mit Impuls $\mathbf{k}$ und Spin σ , $\hat{\alpha}_\sigma = \int d\mathbf{r} \phi_\alpha^*(\mathbf{r}, \sigma) \hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r})$ der Vernichtungsoperator und $\hat{\alpha}_\sigma^\dagger = \int d\mathbf{r} \phi_\alpha(\mathbf{r}, \sigma) \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r})$ der Erzeugungsoperator des Verunreinigungszustands mit Spin σ , $\hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} = \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}$ der Besetzungszahloperator der Bandelektren

und $\hat{n}_\alpha = \sum_\sigma \hat{\alpha}_\sigma^\dagger \hat{\alpha}_\sigma$ der Besetzungszahloperator des Verunreinigungs Zustands. Weiterhin sind $\phi_\alpha(\mathbf{r}\sigma)$ Ortsraum-Wellenfunktionen der Verunreinigung, $\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r})$ ist der Feldvernichter und $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})$ der Felderzeuger am Ort $\mathbf{r}$. Das Coulomb-Matrixelement

$$U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho_\alpha(\mathbf{r}) \rho_\alpha(\mathbf{r}') \quad (2.44)$$

mit dem Dichteoperator $\hat{\rho}_\alpha(\mathbf{r}) = |\phi_\alpha(\mathbf{r})|^2$ repräsentiert die Coulomb-Wechselwirkung, der der Magnetismus des Systems zugrunde liegt. Das Hybridisierungs-Matrixelement

$$V(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \phi_\alpha(\mathbf{r}\sigma) \quad (2.45)$$

beschreibt die Hybridisierung der Verunreinigung mit der Zustandsdichte der Bloch-Elektronen.¹ Für die Verunreinigung wird vereinfachend angenommen, dass diese aus einem einzigen Orbital besteht, sodass die möglichen Zustände durch $|\alpha\rangle \in \{|\uparrow\downarrow\rangle, |0\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ gegeben sind. Um das Verhalten der Verunreinigung zu verstehen, ist es instruktiv, zwei Grenzfälle zu betrachten: Den atomaren Grenzfall ohne Hybridisierung und den Grenzfall virtueller Bindung ohne Wechselwirkung, wie bereits in Gleichung 2.43 angedeutet ist.[71]

2.3.1. Der atomare Grenzfall

Der atomare Grenzfall wird durch den atomaren Hamilton-Operator

$$\hat{H}_{\text{atom}} = E_\alpha \hat{n}_\alpha + U \hat{n}_{\alpha\uparrow} \hat{n}_{\alpha\downarrow} \quad (2.46)$$

beschrieben, der aus Gleichung 2.43 als Teil des Anderson-Modells hervorgeht. Die Coulomb-Wechselwirkung sei hierbei repulsiv, sodass $U > 0$ gelte. Zur Verfügung stehen somit die atomaren Energieniveaus. Diese gliedern sich in die nicht-magnetischen Niveaus $|\uparrow\downarrow\rangle$ mit Energie $E_2 = 2E_\alpha + U$ und $|0\rangle$ mit Energie $E_0 = 0$ sowie die magnetischen Niveaus $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$, jeweils mit Energie $E_1 = E_\alpha$. Um aus den magnetischen Zuständen ein Elektron zu entfernen, muss die Energie $-E_\alpha$ aufgebracht werden, für das Hinzufügen eines Elektrons fällt hingegen eine Energie $U + E_\alpha$ an. Im Bereich

$$\frac{U}{2} > \left| E_\alpha + \frac{U}{2} \right| \quad (2.47)$$

ist der Grundzustand also das Kramers-Dublett.[72, 73] Durch dieses lokale magnetische Moment kann der Kondo-Effekt zustande kommen.²

2.3.2. Der Resonanz-Grenzfall

Der Hamilton-Operator des Resonanz-Grenzfalls hat die Form

$$\hat{H}_{\text{res}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \left(V(\mathbf{k}) \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{\alpha}_\sigma + V^*(\mathbf{k}) \hat{\alpha}_\sigma^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \right) \quad (2.48)$$

¹Dieser Term folgt aus der Rayleigh-Ritz-Störungstheorie in 1. Ordnung.[13, 14]

²In Systemen mit negativem U bilden sich Isospin-Systeme, die den Ladungs-Kondo-Effekt zeigen.[74]

und ist, ebenso wie der atomare Hamilton-Operator, ein Teil von Gleichung 2.43. Dieser Sonderfall beschreibt die Situation, in der das Elektron der Verunreinigung frei in die elektronischen Bänder tunneln kann, sodass eine Hybridisierung mit den Bloch-Wellen stattfindet. Dies erzeugt eine Resonanz in der Zustandsdichte $\rho(\epsilon) = \sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega - \epsilon_{\mathbf{k}})$, die von der Hybridisierungsstärke $|V(\mathbf{k})|^2$ abhängt. Die Breite Δ dieser Resonanz ist gemäß Fermis Goldener Regel durch

$$\Delta = \pi \sum_{\mathbf{k}} |V(\mathbf{k})|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - E_{\alpha}) \quad (2.49)$$

gegeben. Daher ist es sinnvoll, für beliebige Energien ϵ des Verunreinigungsniveaus die Hybridisierungsfunktion

$$\Delta(\epsilon) = \pi \sum_{\mathbf{k}} |V(\mathbf{k})|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon) \quad (2.50)$$

zu definieren, die anschaulich der Zustandsdichte der Bandelektren gewichtet mit der Hybridisierungsstärke entspricht.[75, 76] Durch geschickte Integration über die komplexe Matsubara-Zeitachse und Anwendung des Residuensatzes kann die Hybridisierungsfunktion in ihre Frequenzdarstellung

$$\Delta(\omega) = \int \frac{d\epsilon}{\pi} \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon) \frac{|V(\mathbf{k})|^2}{\omega - \epsilon \pm i\delta} \quad (2.51)$$

überführt werden, wobei ω eine Frequenz mit der Dimension einer Energie und δ die Dirac-Distribution darstellt.[51, 71, 77] Die imaginäre Verschiebung $\pm i\delta$ mit beliebig kleinem δ muss eingeführt werden, um die Konvergenz der Integration über die komplexe Ebene zu sichern. Für eine feste Resonanz $\Delta(\epsilon) \equiv \Delta$ ist der Verunreinigungs-Propagator durch

$$G_{\alpha}(\omega - i\delta) = \frac{1}{\omega - E_{\alpha} - i\Delta} \quad (2.52)$$

gegeben, sodass daraus die Zustandsdichte

$$\rho_{\alpha}(\omega) = \frac{1}{\pi} \Im(G_{\alpha}(\omega - i\delta)) = \frac{\Delta}{(\omega - E_{\alpha})^2 + \Delta^2} \quad (2.53)$$

abgeleitet werden kann, wobei $\Im$ den Imaginärteil darstellt.[16] Im Grenzfall des freien Verunreinigungs-Elektrons ist die Zustandsdichte also eine Lorentz-Kurve mit einem Maximum bei $\omega = E_{\alpha}$. Durch die freie Hybridisierung in das Kontinuum des Bandes entsteht ein Streuzentrum für Bandelektren, was schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt ist.

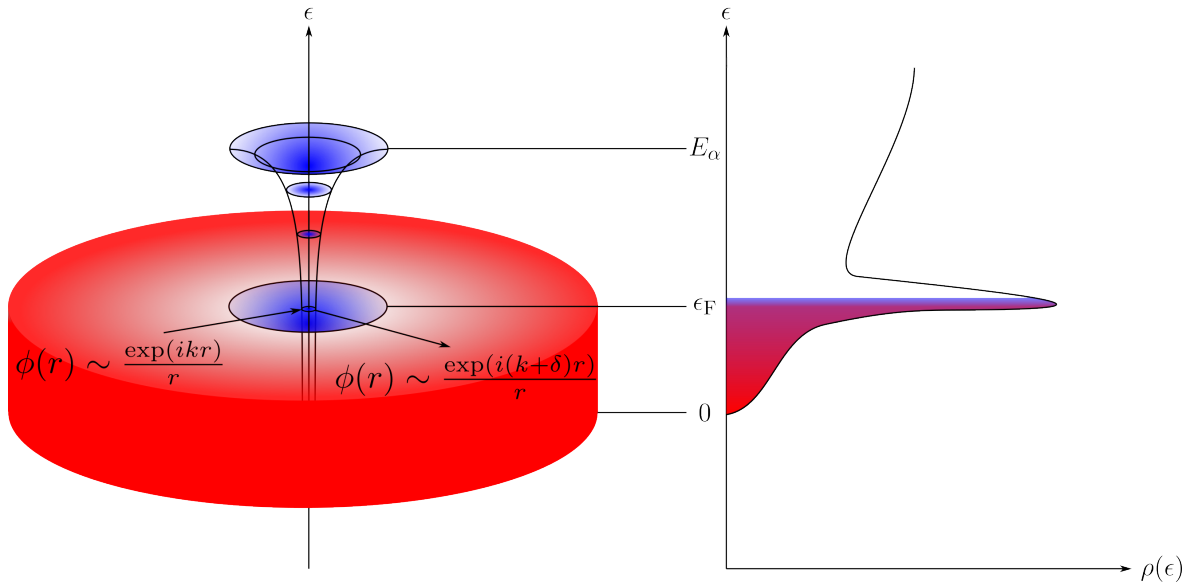


Abbildung 2.4: Links ist der gefüllte Fermi-See (rot) zu sehen, in den ein Verunreinigungszustand der Energie E_α mit einem hyperbolischen Potential (blau) im Koordinatenursprung eingebettet ist. Die Bloch-Wellen werden durch eine radialsymmetrische Kugelwelle abgeschätzt, die lediglich vom Betrag r des Radius abhängt. Ein einlaufendes Elektron $\phi(r)$ wird an der Verunreinigung gestreut, sodass das auslaufende Elektron $\phi'(r)$ gemäß der Summenregel von Friedel einen Phasenfaktor δ aufnimmt.[78] Diese Interferenz limitiert die Lebensdauer der Bandlelektronen. Auf der rechten Seite ist die Zustandsdichte $\rho(\epsilon)$ des Fermi-Sees mit charakteristischer Resonanz bei der Fermi-Energie ϵ_F zu sehen. Die Graphik wurde inspiriert durch Referenz [71].

Aus dieser Betrachtung zeigt sich, dass das Auftreten des Kondo-Effektes durch die Konkurrenz von Hybridisierung und Coulomb-Wechselwirkung bestimmt ist. Der kritische Coulomb-Term U_{krit} , ab dem der Kondo-Effekt auftreten kann, lässt sich im Rahmen der Molekularfeldnäherung als

$$U_{\text{krit}} \sim \pi \Delta \quad (2.54)$$

abschätzen.[4] In einem Bereich um $\frac{U}{\pi \Delta} > 1$ können, abhängig von der Temperatur, sowohl Hybridisierung als auch lokale Momente das System dominieren. Da Δ und U materialspezifisch sind, eröffnet dies einen ersten Erklärungsansatz für die Frage, warum nicht alle Metalle, die mit magnetischen Ionen verunreinigt wurden, den Kondo-Effekt experimentell zeigen.

2.3.3. Die Spektralfunktion als Indikator des Kondo-Übergangs

Weiterhin von Interesse ist die Temperaturabhängigkeit des Kondo-Effektes. Der entscheidende Prozess ist dabei das Tunneln der Elektronen zwischen dem Verunreinigungsorbital und den kontinuierlichen Bandzuständen:

$$e_{\uparrow}^- + |\downarrow\rangle \leftrightarrow e_{\downarrow}^- |\uparrow\rangle, \quad (2.55)$$

wobei e_{σ}^- Bandlelektronen mit Spin σ sind. Dies spiegelt die Streuung der Leitungselektronen an der Verunreinigung wider, wodurch der elektrische Widerstand ansteigt. Entsprechend

definiert die Tunnelrate τ^{-1} die Kondo-Temperatur

$$T_K = \frac{\hbar}{k_B \tau}, \quad (2.56)$$

die für verschwindende Tunnelraten gegen den absoluten Nullpunkt strebt und für hohe Tunnelraten experimentell erreichbare Temperaturwerte annimmt. Bei einer Widerstands-Temperatur-Messung ist also ein Minimum bei T_K zu erwarten, da an diesem Punkt die Kondo-Streuung stärker als die Streuung an Phononen wird.

Eine Größe, die den Übergang zwischen den Temperaturbereichen anschaulich darstellt, ist die Spektralfunktion der Verunreinigung

$$A_\alpha(\omega) = \frac{1}{\pi} \Im(G_\alpha(\omega + i\delta)) = \begin{cases} \sum_n |\langle n | \alpha_\sigma^\dagger | \phi_0 \rangle|^2 \delta(\omega - (\epsilon_n - \epsilon_0)) & \text{für } \omega > 0 \\ \sum_n |\langle n | \alpha_\sigma | \phi_0 \rangle|^2 \delta(\omega - (\epsilon_0 - \epsilon_n)) & \text{für } \omega < 0, \end{cases} \quad (2.57)$$

wobei $\{|n\rangle\}$, $n \in \mathbb{N} \cup \{\infty\}$ angeregte Zustände des Fermi-Sees mit Energien ϵ_n sind. Der Zustand $|\phi_0\rangle$ ist der Grundzustand des Fermi-Sees mit der Energie ϵ_0 . Im Rahmen der Theorie der Fermi-Flüssigkeiten lässt sich die Spektralfunktion so interpretieren, dass sie die Zustandsdichte aus 2.53 widerspiegelt, wenn der vollständige Vielteilchen-Hamilton-Operator des AM berücksichtigt wird.[79] Das heißt effektiv, dass durch den eingeführten magnetischen Zustand neue Anregungen im Kontinuum des Fermi-Sees möglich werden, nämlich die Spin-Fluktuation aus Gleichung 2.55 sowie die Valenzfluktuationen

$$\begin{aligned} |\uparrow, \downarrow\rangle &\rightarrow |0\rangle + e_{\uparrow, \downarrow}^- \\ e_{\uparrow, \downarrow}^- + |\downarrow, \uparrow\rangle &\rightarrow |\uparrow \downarrow\rangle. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Die Valenzfluktuationen stellen die asymptotische Freiheit der lokalen Momente dar, sodass für $T > T_K$ die Streuung an der Verunreinigung vernachlässigbar klein wird. In Abbildung 2.5 ist gezeigt, dass die Spektralfunktion entsprechend drei Resonanzen aufweist, wie experimentelle Ergebnisse belegen.[80] Der Kondo-Effekt ist also einerseits vom materialspezifischen Verhältnis der Coulomb-Wechselwirkung und der Hybridisierung abhängig, andererseits aber auch von der Temperatur, ab der Valenzfluktuationen dominieren. Da die Spektralfunktion gemäß

$$\int_{\mathbb{R}} d\omega A_\alpha(\omega) = 1 \quad (2.59)$$

normiert ist und $A(0) \neq 0$ im Rahmen der adiabatischen Näherung gelten muss, verschwindet die Kondo-Resonanz nie vollständig.[81, 82] Ist allerdings Ω die Fläche unter der Kondo-Resonanz und $\frac{1}{\Delta}$ die Höhe, so gilt die Abschätzung $\Omega \Delta \sim T_K$. [71] Wird der Coulomb-Term also sehr groß, verlagert sich das Spektralgewicht stark zu den Valenzfluktuations-Resonanzen, sodass die Kondo-Temperatur unterhalb des experimentell zugänglichen Bereichs liegt, wie auch in Abbildung 2.5 erkennbar ist.

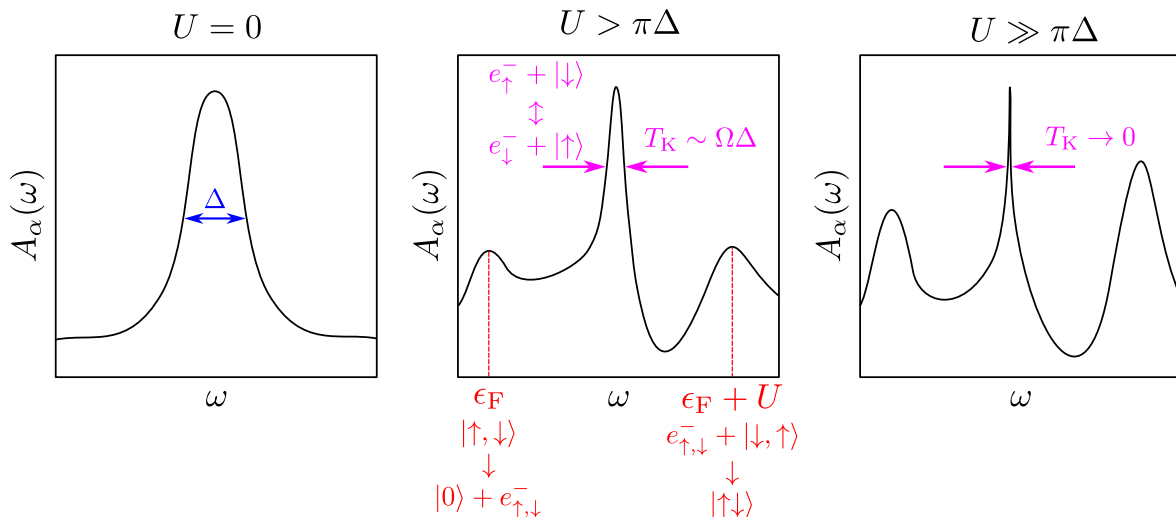


Abbildung 2.5: Zu sehen ist eine Skizze der Spektralfunktion $A_\alpha(\omega)$ der Verunreinigung, abhängig von der Frequenz ω , die weiterhin die Dimension einer Energie hat. Für den Fall $U = 0$ aus Abschnitt 2.3.2 zeigt sich das Resultat aus Gleichung 2.53, wobei die Breite der Resonanz durch die Hybridisierung Δ gegeben ist (blau). Im Bereich $U > \pi\Delta$ spalten die Resonanzen in die Spinfuktuationen (hellblau), auch (Abrikosov-Suhl-)Kondo-Resonanz, und die Valenzfluktuationen (rot) auf, wobei die Kondo-Temperatur bestimmt ist durch die Breite der Kondo-Resonanz.[83, 84] In diesem Bereich verhält sich die Verunreinigung oberhalb T_K wie ein lokales Moment, während sie unterhalb stark mit den Bandlelektronen hybridisiert. Steigt die Coulomb-Wechselwirkung zu stark auf $U \gg \pi\Delta$ an, wird die Breite der Spinfuktuations-Resonanz so gering, dass die Kondo-Temperatur sich zu unerreichbar tiefen Temperaturen verschiebt.

2.3.4. Die Schrieffer-Wolff-Renormalisierung und das Kondo-Modell

Für den Kondo-Effekt ist allein die Spinfuktuations aus Gleichung 2.55 relevant.[71] Um derartige Wechselwirkungen im Bereich niedriger Temperaturen zu verstehen, ist es nicht notwendig, die hochenergetischen Valenzfluktuationen miteinzubeziehen. Die Renormalisierungsgruppe ist ein Ansatz, bei dem die für den Tieftemperaturbereich relevanten Parameter der vollständigen Theorie extrahiert und in einem effektiven Hamilton-Operator subsumiert werden.[9, 85] Für das AM-Modell haben Schrieffer und Wolff eine Methode gefunden, sämtliche Valenzfluktuationen aus dem AM zu entfernen und nur noch die relevanten Spinfuktuationen in einem Hamilton-Operator zusammenzufassen, der als Kondo-Modell bezeichnet wird.[7] Dies ist an der Auswirkung auf die Spektralfunktion aus Gleichung 2.57 in Abbildung 2.6 illustriert.

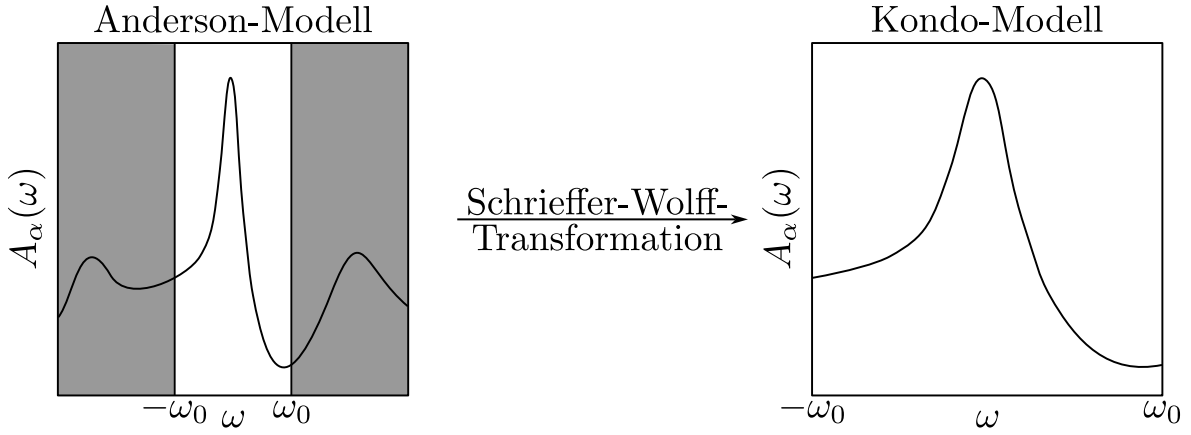


Abbildung 2.6: Links ist die Spektralfunktion aus Abschnitt 2.3.3 in dem für den Kondo-Effekt relevanten Bereich dargestellt. Die Schrieffer-Wolff-Transformation entfernt hochenergetische Valenzfluktuationen jenseits der Grenze $\pm\omega_0$ aus dem Hamilton-Operator, sodass die renormierte Spektralfunktion, die rechts dargestellt ist, nur noch die Kondo-Resonanz zeigt.[71]

Unter Einführung eines Kopplungsparameters $\lambda \in [0, 1]$ wird der AM-Hamilton-Operator dazu gemäß

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{\text{TT}} & 0 \\ 0 & \hat{H}_{\text{HT}} \end{pmatrix} + \lambda \hat{\mathcal{V}} \quad (2.60)$$

aufgeteilt, wobei $\hat{H}_{\text{TT}}$ der Tieftemperatur-Hamilton-Operator der Spinfluktuationen, $\hat{H}_{\text{HT}}$ der Hochtemperatur-Hamilton-Operator der Valenzfluktuationen und $\hat{\mathcal{V}}$ der Hybridisierungsterm

$$\hat{\mathcal{V}} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \left(V(\mathbf{k}) \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{\alpha}_\sigma + V^*(\mathbf{k}) \hat{\alpha}_\sigma^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \right) = \begin{pmatrix} 0 & V^\dagger \\ V & 0 \end{pmatrix} \quad (2.61)$$

ist. Die Schrieffer-Wolff-Transformation ist eine Unitärtransformation U , die den Hamilton-Operator aus Gleichung 2.60 wieder in die Blockdiagonalgestalt

$$U \hat{H} U^\dagger = \begin{pmatrix} \hat{H}_{\text{K}} & 0 \\ 0 & \hat{H}' \end{pmatrix} \quad (2.62)$$

überführt. Der Operator $\hat{H}_{\text{K}}$ repräsentiert die Tieftemperaturphysik des Systems. Das Ergebnis der Transformation ist das Kondo-Modell

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{K}} &= \sum_{\mathbf{k}\mu} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\mu}^\dagger c_{\mathbf{k}\mu} + J \underbrace{\left(\sum_{\mu, \nu} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \hat{c}_{\mathbf{k}\mu}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\mu\nu} \hat{c}_{\mathbf{k}'\nu} \right)}_{\hat{\mathbf{s}}} \underbrace{\left(\sum_{\beta, \gamma} \frac{1}{2} \alpha_\beta^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\beta\gamma} \alpha_\gamma \right)}_{\hat{\mathbf{S}}} \\ &= \sum_{\mathbf{k}\mu} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\mu}^\dagger c_{\mathbf{k}\mu} + J \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \end{aligned} \quad (2.63)$$

wobei $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ der Pauli-Vektor in der jeweiligen Spin-Basis mit den Pauli-Matrizen $\{\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z\}$ ist. Die Spinindizes $\mu, \nu, \beta, \gamma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ wurden umbenannt, um Verwechslungen zu vermeiden. Der Spin-Operator $\hat{\mathbf{s}}$ repräsentiert die lokale Spindichte der Bandelekttronen,

der Spin-Operator $\hat{S}$ den Spin der Verunreinigung. Zentral in der Gleichung ist die Kondo-Kopplungskonstante

$$J = V^*V \left(\frac{1}{E_\alpha + U} - \frac{1}{E_\alpha} \right), \quad (2.64)$$

wobei die $\mathbf{k}$ -Abhängigkeit von V vernachlässigt wird.[7] Für ein symmetrisches Elektronenband mit $E_\alpha \in [-\frac{U}{2}, \frac{U}{2}]$ folgt aus diesem Modell für die Kondo-Temperatur:

$$T_K = \frac{\sqrt{U\Delta}}{2k_B} \exp\left(\frac{\pi E_\alpha(U + E_\alpha)}{U\Delta}\right). \quad (2.65)$$

Diese Gleichung ist als Haldane-Gleichung bekannt und setzt die Bedingung $|E_\alpha| \gg \Delta$ voraus.[86] Gleichung 2.63 zeigt, dass das Kondo-Modell eine einfache lokale Spinwechselwirkung zwischen Band und Verunreinigung beschreibt. Der perturbative Lösungsansatz in dritter Ordnung von Kondo selbst kann nur bis zur Kondo-Temperatur aufrechterhalten werden. Unterhalb divergiert der daraus bestimmte Widerstand logarithmisch.[2] Eine vollständige Lösung des Modells ist Wilson durch die sogenannte numerische Renormierungsgruppe gelungen, die auch die Divergenz des Widerstandes korrigiert.[8–10] Ebenso löst der Ansatz von Bethe das Modell.[87, 88] Für ein heuristisches Verständnis ist der ebenfalls divergente, aber einfachere Ansatz Andersons allerdings ausreichend. Seine von ihm als Skalierung des armen Mannes bezeichnete Technik besteht darin, das Verhalten der Kopplungskonstante $J \equiv J(\omega_0)$ aus Gleichung 2.64 zu betrachten, wenn nach und nach Bandzustände hoher Energie aus dem System eliminiert werden. Das Resultat ist in Abbildung 2.7 zu sehen.[89]

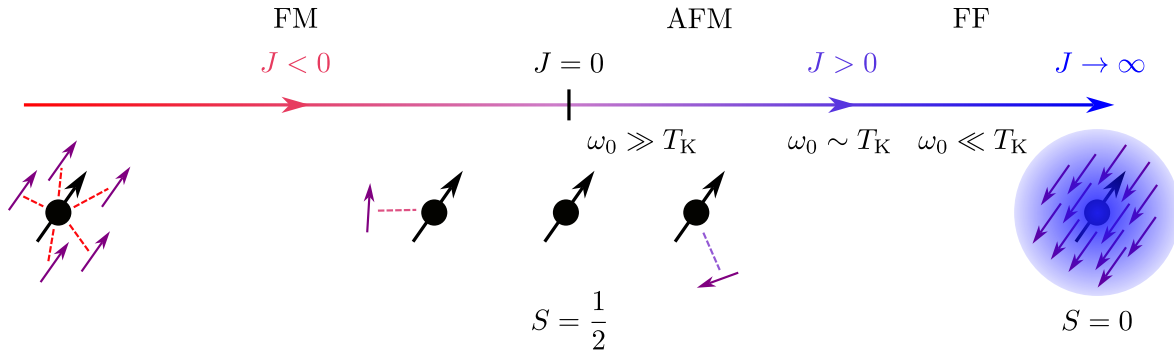


Abbildung 2.7: Gezeigt ist der sogenannte Renormierungsfluss der Kopplungskonstante J für Andersons Skalierung. Das lokale Moment ist durch einen großen schwarzen Pfeil, die itineranten Elektronen durch kleine, lilafarbene Pfeile dargestellt. Die Kopplungskonstante J fließt für ferromagnetische Wechselwirkung (FM, rot) von $J < 0$ ausgehend bei tiefen Temperaturen zu einem Fixpunkt bei $J = 0$, wird also vollständig durch Spinfluktuationen bei Elimination hochenergetischer Wechselwirkungen abgeschirmt. Ausgehend von antiferromagnetischer Wechselwirkung (AFM, blau) fließt J von $J > 0$ hin zu einem Fixpunkt bei $J \rightarrow \infty$. Im Bereich $\omega_0 \gg T_K$ wechselwirken itinerante Elektronen nur schwach mit dem lokalen Moment. Ab $\omega_0 \sim T_K$ kondensiert das System zunehmend zu einer Fermi-Flüssigkeit (FF) und schirmt das lokale Moment bei $J \rightarrow \infty$ vollständig ab.[6] Die Graphik wurde durch Referenz [71] inspiriert.

In der Sprache der theoretischen Chemie wird diese Fermi-Flüssigkeit durch einen offenschaligen Singulett-Zustand mit Gesamtspin $S = 0$ assoziiert.[66] Im Kontext der Abschirmung des Ferromagnetismus kann umgekehrt davon gesprochen werden, dass die antiferromagnetische Wechselwirkung anti-abgeschirmt wird. Die unphysikalische Divergenz von J zeigt, dass Andersons Ansatz im Bereich unterhalb T_K keine verlässlichen Vorhersagen für Messgrößen liefern kann.

2.3.5. Hybridisierungs-Dekomposition mit HYDRA

In der Quantenchemie ist es üblich, anstelle von Bloch-Funktionen für Bandelektren und orbitalen Zuständen für die Verunreinigung für alle Zustände eine Slater-Determinante aus Einteilchenorbitalen gemäß Gleichung 2.14 anzusetzen, die dann beispielsweise mit KS-DFT optimiert wird.[79] Das Computerprogramm HYDRA[15, 16] ermöglicht, aus einer solchen Determinante die Hybridisierungsfunktion aus Gleichung 2.51 zu berechnen. Dazu müssen die relevanten Größen auf eine endliche Ortsraumbasis beschränkt werden. Außerdem ist HYDRA auch auf Systeme anwendbar, in denen die Verunreinigung über einen Liganden an das Metall wie in Abbildung 2.8 adsorbiert ist.

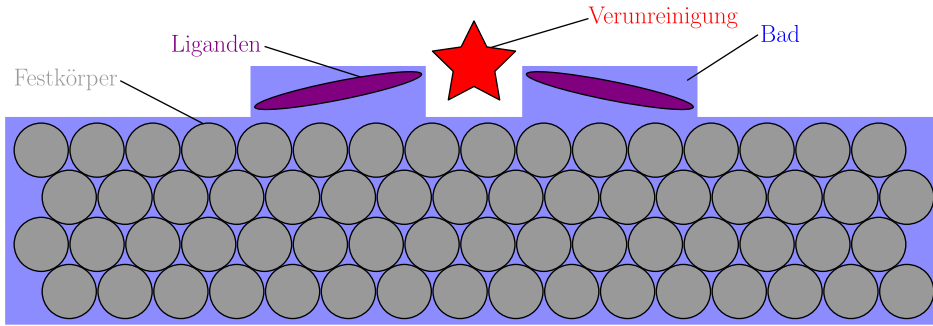


Abbildung 2.8: Zu sehen ist eine schematische Darstellung eines Festkörpers (grau), an den eine Verunreinigung (rot) mit Liganden (lila) adsorbiert ist. Unter der vereinfachenden Annahme, dass die Verunreinigung nur stark korrelierte Orbitale beinhaltet, besteht das Bad (blau) aus den Orbitalen des Festkörpers und der Liganden. Die Graphik wurde durch Referenz [16] inspiriert.

In diesem Fall werden die Bandzustände der vorigen Abschnitte um die Ligandenzustände erweitert und bilden zusammen das Bad. Die stark korrelierten Zustände der Verunreinigung bleiben bestehen, schwach korrelierte Anteile der Verunreinigungsorbitale gehen aber in das Bad über. Das AM aus Gleichung 2.43 nimmt, bezogen auf eine Slater-Determinante, die folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}} \sum_i \epsilon_i \hat{n}_{i\sigma} + \sum_{\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}} \sum_{i, \alpha} \left(V_{i\alpha} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{v}_{\alpha\sigma} + V_{i\alpha}^* \hat{v}_{\alpha\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma} \right) \\ & + \sum_{\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}} \sum_{\alpha} E_{\alpha} \hat{v}_{\alpha\sigma}^\dagger \hat{v}_{\alpha\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma' \in \{\uparrow, \downarrow\}} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} U_{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{v}_{\alpha\sigma}^\dagger \hat{v}_{\beta\sigma'}^\dagger \hat{v}_{\gamma\sigma} \hat{v}_{\delta\sigma'} \end{aligned} \quad (2.66)$$

wobei ϵ_i die Energie des i -ten Badorbitals, E_{α} die Energie des α -ten Verunreinigungsorbitals, $\hat{c}^\dagger$ und $\hat{c}$ die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der Badorbitale, $\hat{v}^\dagger$ und $\hat{v}$ die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der Verunreinigungsorbitale und $\hat{n} = \hat{c}^\dagger \hat{c}$ der Besetzungszahloperator der Badorbitale ist. Es gilt $\alpha, \beta, \gamma, \delta \in \{1, \dots, M\}$ für M Verunreinigungsorbitale und $i \in \{1, \dots, N\}$ für N Badorbitale. Das Bad lässt sich in K Festkörperorbitale und L Ligandenorbitale unterteilen, mit $K + L = N$. Das Hybridisierungs-Matrixelement ist in der Ortsbasis durch

$$V_{i\alpha} = \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}\sigma') V(\mathbf{r}) \phi_{\alpha}(\mathbf{r}\sigma) \quad (2.67)$$

gegeben, wobei $\sigma, \sigma' \in \{\uparrow, \downarrow\}$ Spinindizes sind. Das Coulomb-Matrixelement nimmt die Form

$$U_{\alpha\beta\gamma\delta} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \phi_{\alpha}^*(\mathbf{r}\sigma) \phi_{\beta}^*(\mathbf{r}'\sigma') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_{\gamma}(\mathbf{r}\sigma) \phi_{\delta}(\mathbf{r}'\sigma'). \quad (2.68)$$

gemäß Slater an.[90] Die Hybridisierungsfunktion aus Gleichung 2.51 hat im Orbitalformalismus die Gestalt von Matrixelementen, gegeben durch

$$\Delta_{\alpha\beta}(\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{V_{i\alpha} V_{i\beta}^*}{\omega + i\eta - \epsilon_i}, \quad (2.69)$$

wobei η die schon bekannte infinitesimale Verschiebung und ω die Frequenz darstellt.[91, 92] Für Elektronenstrukturrechnungen werden die Orbitale gemäß

$$\phi_j = \sum_{a=1}^n C_{aj} |a\rangle \quad (2.70)$$

in n nicht-orthogonalen, atomzentrierten Basisfunktionen $\{|a\rangle\}$ mit Entwicklungskoeffizienten C_{aj} entwickelt. Durch eine Löwdin-Orthogonalisierung gemäß

$$|a'\rangle = \sum_{b=1}^n S_{ab}^{-\frac{1}{2}} |b\rangle \quad (2.71)$$

mit den Löwdin-Matrixelementen $S_{ab}^{-\frac{1}{2}} = \langle a | S^{-\frac{1}{2}} | b \rangle$ der Löwdin-Matrix $S^{-\frac{1}{2}}$ wird eine orthogonale Basis $\{|a'\rangle\}$ erhalten.[93, 94] Mit dieser Transformation wird die Matrixdarstellung des Hamilton-Operators aus der Berechnung der elektronischen Struktur gemäß

$$\hat{H}' = S^{-\frac{1}{2}} \hat{H} S^{-\frac{1}{2}} \quad (2.72)$$

in die neue Basis $\{|a'\rangle\}$ überführt. Diese Matrix wird mit einer Transformation T entsprechend

$$\hat{H}'' = T^\dagger \hat{H}' T \quad (2.73)$$

in den N Badorbitalen und den M Verunreinigungsorbitalen blockdiagonalisiert, wie in Abbildung 2.9 dargestellt ist.

$$\hat{H}'' = \begin{pmatrix} \text{Bad} & \text{Kopplung} \\ \begin{array}{ccc|ccc} \epsilon_1 & \cdots & 0 & V_{1(N+1)} & \cdots & V_{1(N+M)} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \epsilon_N & V_{N(N+1)} & \cdots & V_{N(N+M)} \\ \hline V_{(N+1)1} & \cdots & V_{(N+1)N} & \epsilon_{N+1} & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{(M+N)1} & \cdots & V_{(M+N)N} & 0 & \cdots & \epsilon_{N+M} \end{array} \end{pmatrix}$$

Kopplung Verunreinigung

Abbildung 2.9: Gezeigt ist die allgemeine Gestalt des blockdiagonalisierten Hamilton-Operators $\hat{H}''$. Der blaue Block ist diagonal und enthält die Eigenenergien der Badorbitale. Der rote Block ist ebenfalls diagonal und enthält die stark korrelierten Verunreinigungsorbitale. Beide Diagonalblöcke müssen nicht die gleiche Größe aufweisen. Die beiden pinkfarbenen Blöcke sind nicht diagonal und enthalten die Hybridisierungsmatrixelemente aus Gleichung 2.68, die die Kopplung zwischen Bad- und Verunreinigungszuständen vermitteln.[16, 79]

Dadurch kann die Hybridisierungsfunktion aufgeteilt werden:

$$\Delta_{kl}(\omega) = \Delta_{kl}^{\text{fk}}(\omega) + \Delta_{kl}^{\text{lig}}(\omega) + \Delta_{kl}^{\text{kor}}(\omega). \quad (2.74)$$

Dabei repräsentiert

$$\Delta_{kl}^{\text{fk}}(\omega) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^K \frac{c_{ji}^2 V_{ik} V_{il}^*}{\omega + i\eta - \epsilon_i} \quad (2.75)$$

die Hybridisierung des Festkörpers mit den Koeffizienten $c_{ji} = T_{ji}$ der Bad-Blockdiagonalisierung,

$$\Delta_{kl}^{\text{lig}}(\omega) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=K+1}^N \frac{c_{ji}^2 V_{ik} V_{il}^*}{\omega + i\eta - \epsilon_i} \quad (2.76)$$

die Hybridisierung der Liganden und

$$\Delta_{kl}^{\text{kor}}(\omega) = \sum_{i=1}^N \sum_{\nu=N+1}^{N+M} \frac{c_{\nu i}^2 V_{ik} V_{il}^*}{\omega + i\eta - \epsilon_i} \quad (2.77)$$

die Hybridisierung der stark korrelierten Verunreinigung mit den Koeffizienten $c_{\nu i} = T_{\nu i}$ der Verunreinigungs-Blockdiagonalisierung. Die Indizes $k, l \in \{1, \dots, N + M\}$ beziehen sich auf die neue Hamilton-Matrix $\hat{H}''$. Die Kondo-Temperatur kann daraus mit einer angepassten Version der Haldane-Gleichung 2.65 für einen einzelnen Verunreinigungszustand entsprechend

$$T_k = \frac{\sqrt{\Gamma U}}{2k_B} \exp\left(\frac{\pi\epsilon(\epsilon + U)}{\Gamma U}\right) \quad (2.78)$$

bestimmt werden, wobei Γ die Kondo-Resonanzbreite

$$\Gamma = -\Im(\Delta_{kk}(0)) \quad (2.79)$$

und $\epsilon \in [-\frac{U}{2}, \frac{U}{2}]$ die Energie des Verunreinigungszustandes relativ zum Fermi-Niveau für ein symmetrisches AM ist. Die Gleichung ist nur für $|\epsilon| \gg \Gamma$ gültig.[3, 86, 95] Des Weiteren ermöglicht die Hybridisierungsfunktion, wie in den vorherigen Abschnitten erörtert, einen Einblick in die Physik des betrachteten Systems. Eine andere Methode zur Berechnung dieser Funktion durch lokale Green-Funktionen ist in Abschnitt 3.1 erläutert.[79]

3. Das Wasserstoffmolekül als Modellsystem für Korrelationseffekte

Ziel dieses Teils der vorliegenden Arbeit ist es, zunächst den Zusammenhang zwischen statischer Korrelation und Kondo-Eigenschaften zu verstehen. Dabei wird auf Dissertation von M. P. Bahlke[79] zurückgegriffen, der das Wasserstoffmolekül als Modellsystem für den Kondo-Effekt heranzog.

Damit das Wasserstoffmolekül als Kondo-System entsprechend Abschnitt 2.3.5 aufgefasst werden kann, wird eines der beiden Atome als Verunreinigung und das andere als Bad betrachtet.

3.1. Methodologie

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurde der damals berechnete Gleichgewichtsabstand $d_{\text{GG}} = 0.75 \text{ \AA}$ beibehalten und keine Geometrieoptimierung durchgeführt.[79] Die Berechnung der elektronischen Struktur erfolgte mit KS-DFT[11, 12], dem Funktional BP86[96] und dem Basissatz STO-3G[97] mit Gaussian[98] bei einer selbstkonsistenten Konvergenzgrenze von 10^{-6} Hartree für verschiedene Bindungsabstände

$$d(x) = d_{\text{GG}} + x, \quad (3.80)$$

mit der Auslenkung x aus dem Gleichgewicht. Sämtliche Berechnungen wurden zweimal durchgeführt, einmal mit geschlossenschaliger KS-DFT und einmal mit gebrochener Symmetrie entsprechend Abschnitt 2.1.4. Aus der Ausgabe des Programms ging direkt der Erwartungswert des Gesamtspins $\langle \hat{S}^2 \rangle$ hervor. Aufgrund der bereits bestehenden Implementierung wurde die FOD-Analyse gemäß Abschnitt 2.2 mit dem Programm Orca[35, 99–104] durchgeführt. Die dazu notwendige FT-DFT-Berechnung ist ebenfalls in Orca implementiert.³ Da HYDRA[15, 16] nicht für derart kleine Systeme, in denen keine echten Blockmatrizen auftreten, adaptiert ist, wurde ein Programm zu diesem Zweck geschrieben, das in Addendum A zu finden ist. Der verwendete Algorithmus, der aus der Arbeit von Bahlke[79] angepasst wurde, soll im Folgenden erörtert werden:

Die Hamilton-Matrix des Systems ist von der Form

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_0 & V \\ V & \epsilon_0 \end{pmatrix} \quad (3.81)$$

mit der lokalen Energie ϵ_0 und dem Hybridisierungs-Matrixelement V . Aus der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$(\epsilon_n - \hat{H}) |n\rangle = 0 \quad (3.82)$$

³Um sicherzustellen, dass die so errechnete Elektronenstruktur vergleichbar mit jener aus der geschlossenschaligen DFT-Berechnung ist, müssen die Energien für jeden Bindungsabstand verglichen werden. Dies ist in Addendum B zu finden.

mit den STO-3G-Basiszuständen $|n\rangle \in \{|1\rangle, |2\rangle\}$ und der Eigenenergie ϵ_n des n -ten Zustands lässt sich die sogenannte Green-Funktion

$$G_\delta(\epsilon) = \left(\epsilon - \hat{H} \pm i\delta \right)^{-1} = \frac{1}{(\epsilon - \epsilon_0 \pm i\delta)^2 - V^2} \begin{pmatrix} \epsilon - \epsilon_0 \pm i\delta & V \\ V & \epsilon - \epsilon_0 \pm i\delta \end{pmatrix} \quad (3.83)$$

errechnen, die im Kontext von Abschnitt 2.3.2 als Propagator in Gleichung 2.52 vorkam. Die infinitesimale Verschiebung δ ist notwendig, um Divergenzen zu vermeiden. Für numerische Berechnungen wurde der endliche Wert $\delta = 0.1$ eV gewählt, während für analytische Argumentationen die echte Green-Funktion $G(\epsilon) = \lim_{\delta \rightarrow 0} G_\delta(\epsilon)$ verwendet werden muss. Die Nützlichkeit der Funktion liegt darin begründet, dass sie auf dem gesamten Spektrum des Hamilton-Operators divergiert, sodass dessen Eigenwerte leicht abgelesen werden können.[105] Für eine endliche Verschiebung zeigt sich an diesen Stellen stattdessen extremales Verhalten. Die Diagonalelemente von $G_\delta(\epsilon)$ definieren die lokalen Green-Funktionen $g_i(\epsilon)$ sowie die ungestörten lokalen Green-Funktionen $g_i^0(\epsilon)$. Letztere wurden aus $g_i(\epsilon)$ für den Fall $V = 0$ erhalten, repräsentieren also das nicht-wechselwirkende System. Die Hybridisierungsfunktion folgt daraus gemäß

$$\Delta_i(\epsilon) = V^2 g_i^0(\epsilon) = \frac{V^2}{\epsilon - \epsilon_0 + i\delta}, \quad (3.84)$$

wobei ein positives Vorzeichen für $i\delta$ gewählt wurde. Da das System symmetrisch ist, hat die Wahl von $j \in \{1, 2\}$ keine Auswirkung. Aus der lokalen Green-Funktion

$$g_i(\epsilon) = \frac{1}{g_i^0(\epsilon) - \Delta_i(\epsilon) + i\delta} \quad (3.85)$$

wird die Spektralfunktion

$$A_i(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{I}(g_i(\epsilon)) \quad (3.86)$$

errechnet, analog zu Gleichung 2.53 für ein wechselwirkendes System. Aus der analytischen Diagonalisierung von $\hat{H}$ folgen die Eigenenergien

$$\begin{aligned} \epsilon_+ &= \epsilon_0 - V \\ \epsilon_- &= \epsilon_0 + V \end{aligned} \quad (3.87)$$

zu den beiden Eigenzuständen

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \frac{|1\rangle + |2\rangle}{\sqrt{2}} \\ |-\rangle &= \frac{|1\rangle - |2\rangle}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (3.88)$$

3.2. Resultate und Vergleich

Wie in Abschnitt 2.1.4 erläutert, weicht der Erwartungswert $\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle$ des Gesamtspinoperators $\hat{\mathbf{S}}^2$ für Determinanten mit gebrochener Symmetrie vom idealen Wert $2S + 1$ mit der Gesamtquantenzahl S ab. Daher kann $\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle$ als Indikator für den Grad der Spinsymmetriebrechung genutzt werden. Für einen optimalen Bindungsabstand im Wasserstoffmolekül sollte keine

Spinsymmetriebrechung erfolgen, also $\langle \hat{S}^2 \rangle = 0$ gelten. Je weiter die Atome voneinander entfernt werden, desto stärker sind die atomaren Spins an den Wasserstoffatomen lokalisiert, sodass $\langle \hat{S}^2 \rangle \rightarrow 1$ für $x \rightarrow \infty$ zu erwarten ist. Das tatsächliche Verhalten von $\langle \hat{S}^2 \rangle$ ist in Abbildung 3.10 zusammen mit den bindenden und antibindenden Energien zu sehen.

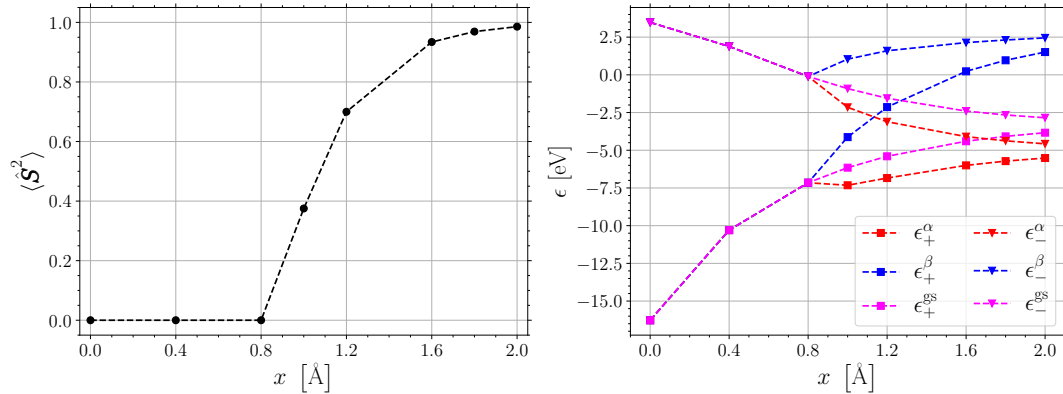


Abbildung 3.10: Links ist der Gesamtspinerwartungswert $\langle \hat{S}^2 \rangle$ gegen die Auslenkung x in Å aus dem Gleichgewichtsabstand aufgetragen. Deutlich erkennbar ist ein Sprung bei $x > 0.8$ Å auf finite Werte. Rechts ist die Energie ϵ in eV gegen die Auslenkung x in Å aufgetragen. Dabei steht der Index + für den bindenden und der Index – für den antibindenden Eigenzustand, analog zu Gleichung 3.87. Der Index gs repräsentiert die geschlossenschalige DFT-Berechnung, die Indizes α und β repräsentieren die Spinorbitale der DFT-Berechnung mit gebrochener Spinsymmetrie. Auffällig ist hier ebenso das Divergieren der geschlossenschaligen und symmetriebrochenen Energien für $x > 0.8$ Å sowie die angedeutete Konvergenz der bindenden und antibindenden Energien für große Auslenkungen.

Aus den Erwartungswerten des Gesamtspins kann geschlussfolgert werden, dass für $x > 0.8$ Å die Berechnung zu einer Determinante mit gebrochener Symmetrie konvergiert. Dies steht im Kontrast zu den Resultaten von Bahlke[79], die bereits für $x > 0.4$ Å eine Symmetriebrechung aufweisen. Grund dafür könnten numerische Abweichungen in der selbstkonsistenten Berechnung der Determinante sein, durch die der Algorithmus ein anderes lokales Minimum gefunden hat. Insgesamt zeigt dies aber, dass ein offenschaliger, symmetriebrochener Zustand mit der Methode der vergrößerten Bindungsabstände erreicht werden konnte. Die Eigenenergien untermauern diese Schlussfolgerung, da die bindenden und antibindenden Energien für $x \leq 0.8$ Å identisch für die geschlossenschalige und die symmetriebrochene DFT-Berechnung sind, danach aber voneinander abweichen. Das Annähern von bindenden und antibindenden Energien für große Auslenkungen ist zu erwarten, da im Grenzfall $x \rightarrow \infty$ keine Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen mehr existiert und somit auch keine Aufspaltung in bindende und antibindende Eigenzustände erfolgt.[43]

Der Verlauf der Hybridisierungsfunktionen der Verunreinigung ist in Abbildung 3.11 dargestellt.

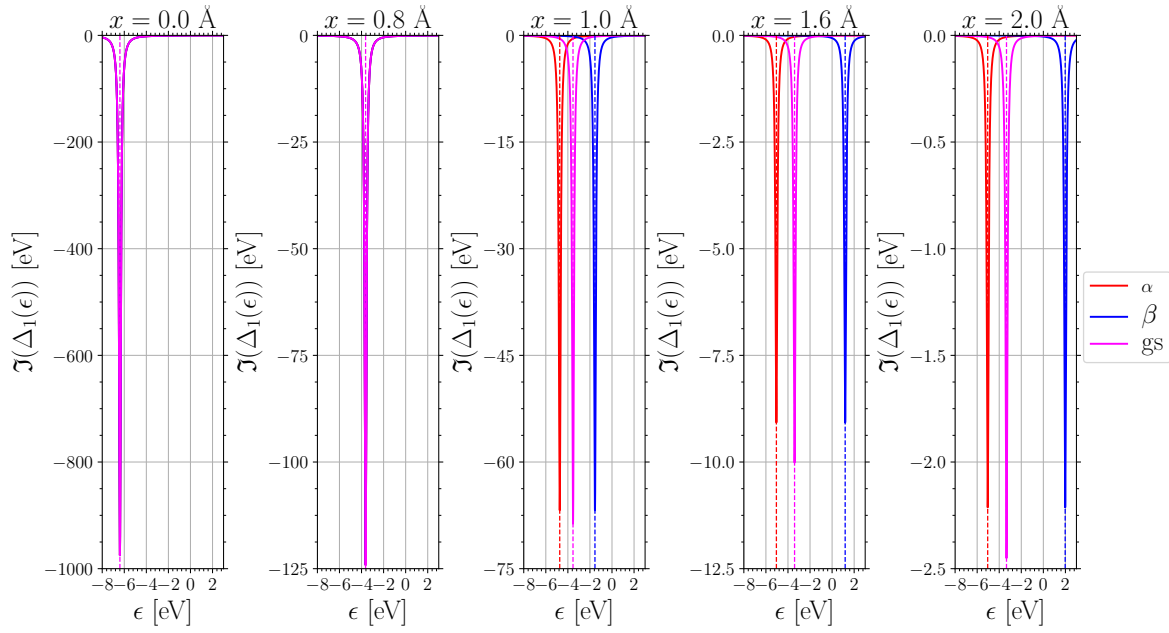


Abbildung 3.11: Zu sehen ist eine Auftragung des Imaginärteils der Hybridisierungsfunktion $\Delta_1(\epsilon)$ in eV der Verunreinigung gegen die Energie ϵ in eV bei verschiedenen Auslenkungen x . Die ungestörten Bad-Eigenenergien ϵ_0 sind für die jeweiligen Berechnungen durch gestrichelte Linien dargestellt. Für $x > 0.8 \text{ \AA}$ ist zu sehen, dass die Hybridisierungsfunktion der geschlossenschaligen Lösung, indiziert durch gs, von der Hybridisierungsfunktion der Spinorbitale mit gebrochener Symmetrie, indiziert durch α und β , abweicht. Der absolute Wert des Imaginärteils der Hybridisierungsfunktion sinkt außerdem mit zunehmendem Bindungsabstand. Darüber hinaus ändert sich der energetische Abstand der Maxima der Hybridisierung ebenso, wobei diese immer mit kleiner numerischer Abweichung bei den Bad-Eigenenergien liegen.

Erkennbar ist, dass der qualitative, aber auch der quantitative Verlauf der Hybridisierungsfunktion von Bahlke[79] reproduziert werden konnte, mit Ausnahme der schon erwähnten Konvergenz zur geschlossenschaligen Determinante für $x \leq 0.8 \text{ \AA}$. Das Aufspalten der Hybridisierungsfunktion ist in Einklang mit den vorigen Beobachtungen. Die mit der Auslenkung abnehmende Hybridisierungsstärke spiegelt das in Abschnitt 2.3.3 dargelegte Konkurrieren von Hybridisierung und Coulomb-Wechselwirkung wider. Für geringe Auslenkungen ist die Hybridisierung sehr stark, für große Auslenkungen hingegen schwach. Für ein diatomares System mit nur zwei Zuständen ist die Fermi-Energie gegeben durch

$$\epsilon_F = \epsilon_{\text{HOMO}} + \frac{\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}}{2} = \epsilon_+ + \frac{\epsilon_- - \epsilon_+}{2} = \epsilon_0, \quad (3.89)$$

wobei ϵ_{HOMO} die Energie des höchsten besetzten und ϵ_{LUMO} die Energie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals ist. Die Hybridisierungsfunktion weist also, wie erwartet, ein Maximum bei der Fermi-Energie des jeweiligen Bades auf, die durch die symmetrische Aufspaltung der Atomorbitale in Molekülorbitale auch gleichzeitig die ungestörte Eigenenergie ϵ_0 darstellt. Dies bestätigt die Interpretation der Hybridisierungsfunktion im Rahmen der Ligandenfeldtheorie an einem stark vereinfachten System, wie auch in der folgenden Abbildung 3.12 zu sehen ist.

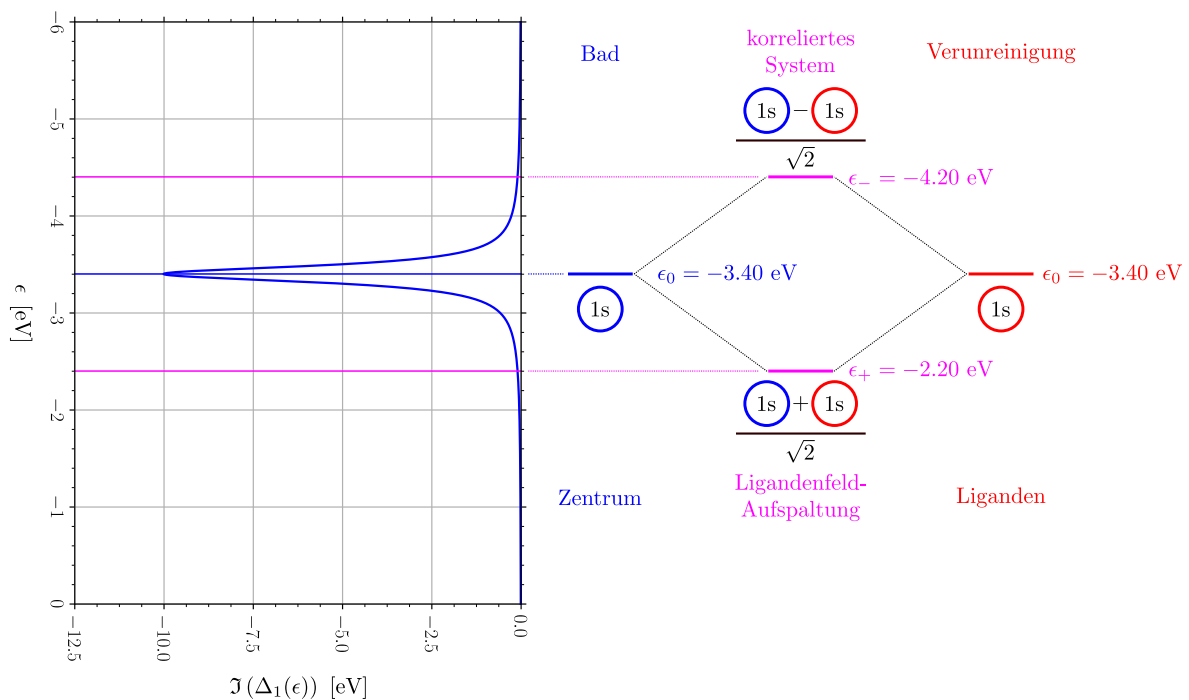


Abbildung 3.12: Links ist eine Auftragung des Imaginärteils der Hybridisierungsfunktion $\Delta_1(\epsilon)$ in eV gegen die Energie ϵ in eV für die geschlossenschalige DFT-Berechnung bei einer Auslenkung von $x = 1.6$ Å zu sehen. Die ungestörte Eigenenergie ϵ_0 ist durch eine blaue Linie gekennzeichnet, die bindende und antibindende Eigenenergie $\epsilon_{\pm}$ durch magentafarbene Linien. Auf der rechten Seite ist das Molekülorbital-Diagramm des Wasserstoffmoleküls mit den Eigenzuständen aus Gleichung 3.88 zu sehen, die aus den 1s-Orbitalen beziehungsweise den STO-3G-Basiszuständen des Wasserstoffs hervorgehen.

Daraus wird ein Zusammenhang der physikalischen Theorie korrelierter Systeme und der Ligandenfeldtheorie der Chemie deutlich: Im Kontext solcher Modellsysteme stellt ein 1s-Orbital das Bad respektive das Zentrum des Komplexes dar, während das andere 1s-Orbital die Position der Verunreinigung respektive der Liganden einnimmt. Durch die Wechselwirkung mit dem hier sehr einfachen Ligandenfeld spalten die Orbitale des Zentrums auf, sodass zwei neue Zustände entstehen, der bindende Zustand $|+\rangle$ und der antibindende Zustand $|-\rangle$. [79, 106] Die Hybridisierungsfunktion könnte somit nicht nur als Werkzeug dienen, um zu erkennen, welche elektronischen Zustände des Bades tatsächlich mit einer Verunreinigung hybridisieren, sondern auch, um die Ligandenfeld-Aufspaltung nach den elektronischen Zuständen des Koordinationszentrums aufzulösen. Dafür sind allerdings weitere Berechnungen an tatsächlichen Metall-Ligand-Koordinationsverbindungen notwendig, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen.

Um zu zeigen, dass die relevanten physikalischen Eigenschaften des Systems, die aus der Spektralfunktion folgen, bereits durch die Berechnung der Hybridisierungsfunktion erhalten wurden, ist das 1. Diagonalelement der Spektralfunktion in Abbildung 3.13 zu sehen.

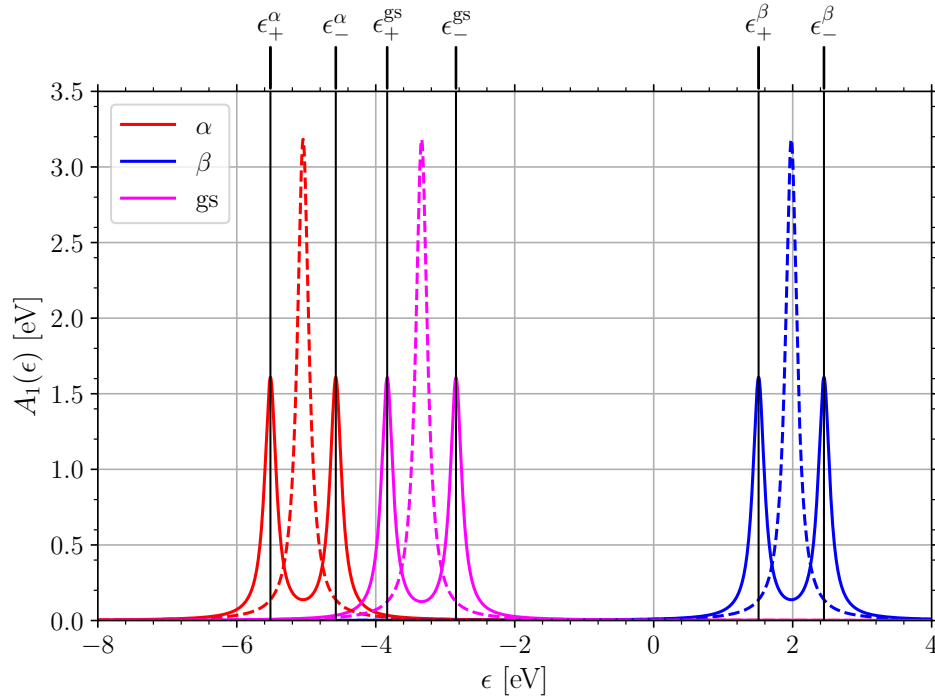


Abbildung 3.13: Dargestellt ist eine Auftragung des 1. Diagonalelements $A_1(\epsilon)$ der Hybridisierungsfunktion in eV gegen die Energie ϵ in eV für das geschlossenschalige (gs) und das symmetriebrochene (α , β) System bei voller Auslenkung $x = 2.0$ Å. Durchgezogene Linien repräsentieren eine finite Hybridisierung ($V \neq 0$), gestrichelte Linien stehen für das nicht-wechselwirkende System ($V = 0$). Das 1. Diagonalelement der Spektralfunktion ist äquivalent zur lokalen Zustandsdichte von einem der beiden Atome.[107] Erkennbar ist die symmetrische Aufspaltung der nicht-wechselwirkenden lokalen Zustandsdichte zu zwei Maxima mit jeweils halber Höhe im Vergleich zum ursprünglichen Maximum, wenn die Atome wechselwirken. Diese neuen Maxima liegen bei den Eigenenergien $\epsilon_{\pm}$ der bindenden und antibindenden Zustände.

Die Auftragungen lassen sich so interpretieren, dass die Zustandsdichte von einem isolierten Atomorbital übergeht zu den bindenden und antibindenden Zuständen, die durch Wechselwirkung der Atome zustande kommen. Im Vergleich zur Hybridisierungsfunktion sind so aber keine neuen Informationen leichter zugänglich, da die Eigenenergien der Molekülorbitale bereits direkt aus der Ausgabe des benutzten Quantenchemie-Programms erhalten werden können. Ein Vorteil in der Berechnung der Spektralfunktion besteht lediglich in ihrer direkten realen Messbarkeit, während die Hybridisierungsfunktion experimentell vor allem indirekt durch Vorhersage der Kondo-Temperatur validiert wird. Die charakteristische Kondo-Resonanz in der Spektralfunktion tritt doppelt auf, da dem korrelierten System zwei Zustände, ein bindender und ein antibindender, zur Verfügung stehen, im Gegensatz zu den in Abschnitt 2.3.3 getroffenen Annahmen.

Zuletzt soll eine Einsicht darin gewonnen werden, inwiefern der physikalische Begriff stark korrelierter Systeme mit dem chemischen Begriff der statischen Korrelation verwandt ist. Da sowohl die fraktionale Orbitaldichte (FOD) aus Abschnitt 2.2 als auch der schon betrachtete Gesamtspinerwartungswert ein Maß für die statische Korrelation dienen, liegt es nahe, diese mit der Hybridisierungsfunktion zu vergleichen. Dazu wurde eine Normierung des Gesamtspin-Erwartungswertes, der fraktionalen Orbitaldichte und der Minima $\mathcal{J}(\Delta_{\min}^{\text{gs}})$ der

geschlossenschaligen Hybridisierungsfunktionen gemäß

$$\begin{aligned}\widetilde{\text{FOD}}(x) &= \frac{\text{FOD}(x)}{\max \text{FOD}(x)} \\ \langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle(x) &= \frac{\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle(x)}{\max \langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle(x)} \\ \mathfrak{I}(\Delta_{\min}^{\text{gs}}) &= \frac{|\mathfrak{I}(\Delta_{\min}^{\text{gs}})(x)|}{\max |\mathfrak{I}(\Delta_{\min}^{\text{gs}})(x)|}\end{aligned}\tag{3.90}$$

durchgeführt, wobei $\widetilde{\text{FOD}}$, $\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle$ und $\mathfrak{I}(\Delta_{\min}^{\text{gs}})$ die jeweiligen normierten Größen und max das Maximum unter allen eingesetzten Werten der Auslenkung x darstellen. Das Resultat ist in Abbildung 3.14 dargestellt, wobei der reziproke Imaginärteil der Hybridisierung aufgetragen wurde, damit die Vorzeichen der Steigung bei allen drei Graphen übereinstimmen.

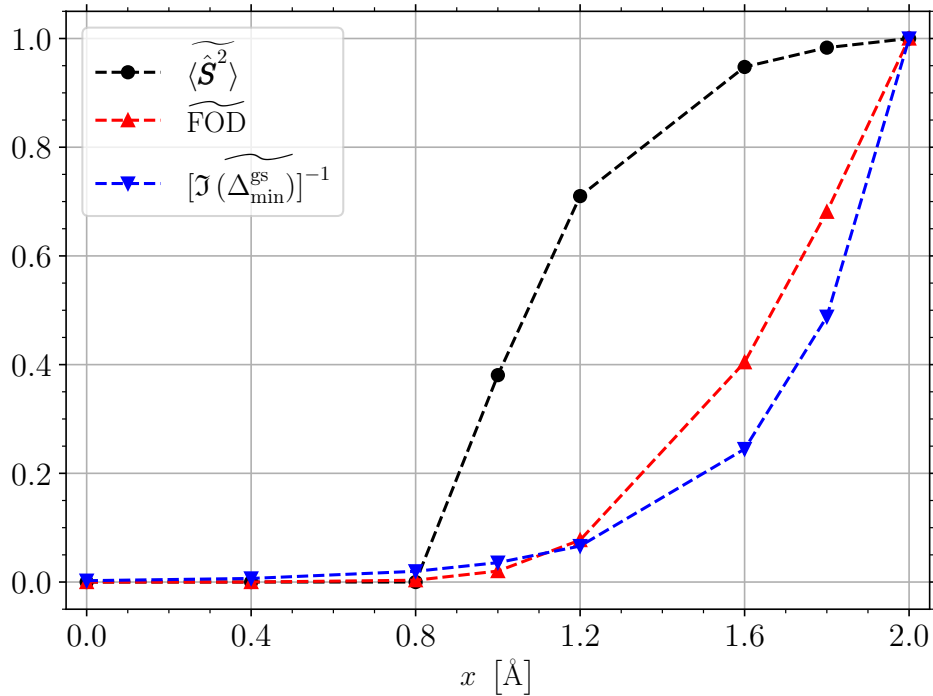


Abbildung 3.14: Abgebildet ist eine Auftragung des normierten Gesamtspin-Erwartungswertes $\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle$, der normierten fraktionalen Orbitaldichte $\widetilde{\text{FOD}}$ und des normierten, reziproken Imaginärteils der Hybridisierungsmaxima $\mathfrak{I}(\Delta_{\min}^{\text{gs}})$ gegen den Abstand x in Å. Sowohl der Gesamtspin-Erwartungswert als auch die FOD zeigen einen starken Anstieg ab $x = 0.8 \text{ Å}$. Erkennbar ist, dass die normierte fraktionale Orbitaldichte im Gegensatz zum Gesamtspin-Erwartungswert im betrachteten Bereich nicht gegen einen Grenzwert zu konvergieren scheint. Die Hybridisierung zeigt ein analoges Verhalten zur FOD.

Da die fraktionale Orbitaldichte von Grimme et al.[35, 39] bereits als Maß für statische Korrelation für mehrere Systeme etabliert werden konnte, wird diese als Richtwert im folgenden Vergleich herangezogen. Der Gesamtspin-Erwartungswert zeigt ein ähnliches Verhalten wie die fraktionale Orbitaldichte, ist aber nach oben beschränkt. Die aus Gleichung 2.42 abgeleitete Orbitaldichte divergiert hingegen für $x \rightarrow \infty$, wenn die Orbitale normiert sind. Die statische

Korrelation kann also, unter Umständen mit geeigneten Referenzwerten, auch mit dem Erwartungswert des Gesamtspins quantifiziert werden. Ein entscheidender Vorteil der fraktionalen Orbitaldichte ist hierbei aber, dass diese aus geschlossenschaligen FT-DFT-Berechnungen bestimmt wird, die unter Umständen weniger Rechenleistung benötigen als Berechnungen mit gebrochener Symmetrie. Höchst interessant ist in diesem Zusammenhang der Verlauf des Imaginärteils der Hybridisierungsmaxima. Dieser verhält sich mit steigender Auslenkung analog zur FOD mit einer Kosinusähnlichkeit von 98.5 %. Dies legt nahe, dass der Kondo-Effekt, der bei zu starker Hybridisierung nicht mehr gemessen werden kann, eng mit der statischen Korrelation zusammenhängt. Darüber hinaus stellt sich der Imaginärteil der Hybridisierungsmaxima als vielversprechendes statisches Korrelationsmaß dar, da dieser, im Gegensatz zur FOD, aus DFT-Berechnungen am absoluten Nullpunkt erhalten werden kann. Insofern die Rechenzeit von HYDRA zusammen mit einer geschlossenschaligen DFT-Berechnung geringer als die der FT-DFT-Berechnung ist, wäre diese Methode effizienter. Dies müsste aber an größeren Systemen nachgewiesen werden, was über die Zielsetzung dieser Arbeit hinausgeht.

4. Hybridisierungs-Dekomposition organischer Radikale

Da HYDRA[15, 16] mit natürlichen Einheiten rechnet, gilt ab hier $\hbar = 1$ und damit $\epsilon = \omega$.

4.1. Polychlortriphenylmethyl-Radikal

4.1.1. Methodologie

Die Geometrie des Polychlortriphenylmethyl-Radikals (PTM) und seiner mit Wasserstoff reduzierten Variante Polychlortriphenylmethyl-Wasserstoff (PTH) wurde mit Projektor-augmentierten Wellen-Potentialen (PAW-Potentialen)[108] bei einer Konvergenzgrenze von 10^{-4} Hartree mit VASP[109–111] optimiert. Die resultierenden Molekülstrukturen sind in Abbildung 4.15 zu sehen.

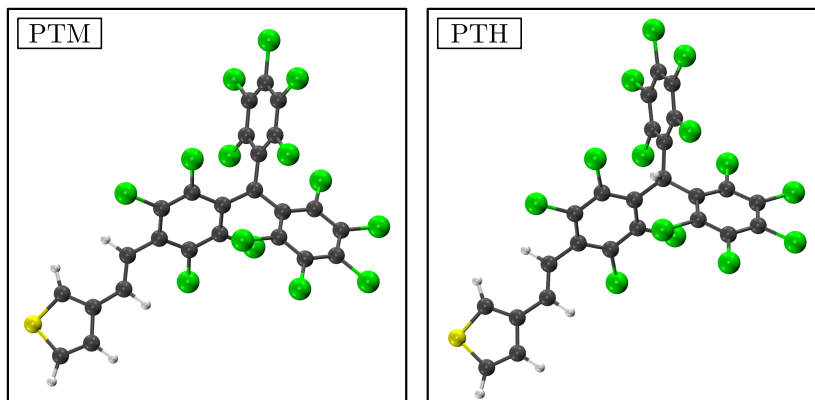


Abbildung 4.15: Abgebildet sind die optimierten Molekülgeometrien des isolierten Polychlortriphenylmethyl-Radikals (PTM) und seiner reduzierten Variante (PTH). Kohlenstoffatome sind grau, Wasserstoffatome weiß, Chloratome grün und Schwefelatome gelb dargestellt.

Um die Adsorbatsysteme zu erzeugen, wurden die optimierten PTM- und PTH-Strukturen auf Gold(111) aufgebracht und erneut mit VASP[108–111] unter periodischen Randbedingungen optimiert, wobei die Goldatome fixiert blieben. Da die Menge an Goldatomen für eine Berechnung der elektronischen Struktur in der gegebenen Zeit zu hoch ist, wurden Pyramidenstümpfe variierender Größe durch gezieltes Entfernen von Goldatomen konstruiert und auf periodische Randbedingungen verzichtet, wie in Abbildung 4.16 dargestellt ist.

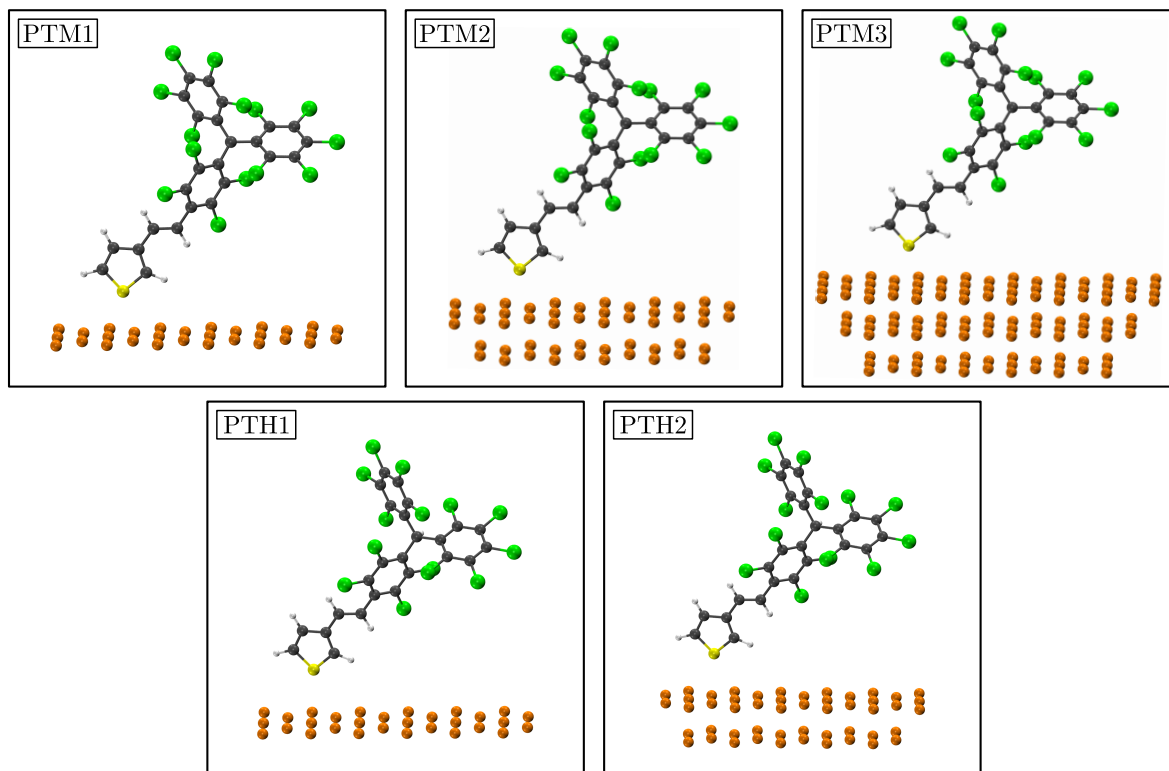


Abbildung 4.16: Dargestellt sind die optimierten Molekülstrukturen von PTM und PTH auf einem Gold-Pyramidenstumpf variabler Größe. Die Monolagensysteme beinhalten 30, die Bilagensysteme 50 und das Trilagensystem 120 Goldatome. Goldatome sind orange, Kohlenstoffatome grau, Wasserstoffatome weiß, Chloratome grün und Schwefelatome gelb eingefärbt.

Die elektronische Struktur der isolierten Moleküle und Adsorbate wurde mit KS-DFT[11, 12], dem Funktional PBE[112–115] und dem Basissatz LANL2DZ[116–118] mit Turbomole[119–122] bei einer selbstkonsistenten Konvergenzgrenze von 10^{-6} Hartree berechnet. Für ein PTH-Trilagen-Adsorbat konnte keine Konvergenz der Berechnung im gegebenen Zeitraum erzielt werden. Aus der elektronischen Struktur wurde die Hybridisierungsfunktion mittels einer Python-Implementierung[123] von HYDRA[15, 16] ermittelt, die die Blockdiagonalisierung aus Abschnitt 2.3.5 realisiert. Als Verunreinigungsorbital wurde das energetisch höchste, besetzte Orbital von PTM respektive PTH ausgewählt. Da HYDRA[15, 16] den Index des Verunreinigungsorbitals im Adsorbatsystem benötigt, musste dieses zunächst bestimmt werden, indem errechnet wurde, welches Orbital $|\phi_i\rangle$ des Adsorbatsystems den maximalen Überlapp

$$O = \max_i \langle \phi_i | \psi \rangle \quad (4.91)$$

mit dem höchsten besetzten Orbital $|\psi\rangle$ des isolierten Systems aufweist.[123] Sämtliche Molekül- und Orbitaldarstellungen wurden mit MultiWfn[124, 125] und VMD[126, 127] bei einem Isooberflächenwert von 0.02 erstellt.

4.1.2. Resultate und Diskussion

Das höchste besetzte Orbital des isolierten PTMs und PTHs ist in Abbildung 4.17 zu sehen.

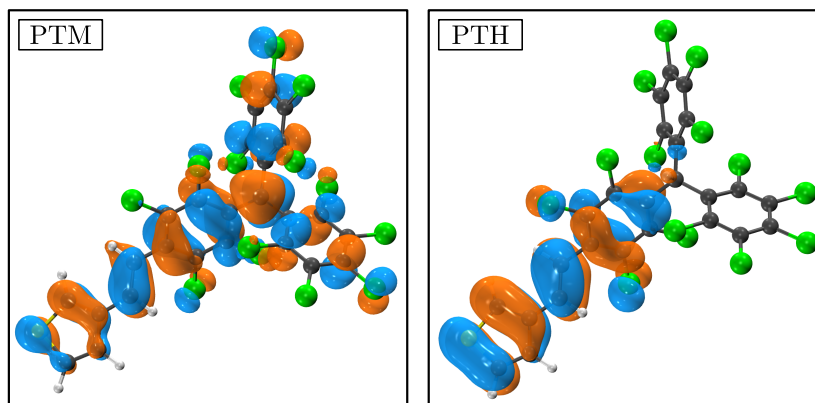


Abbildung 4.17: Dargestellt sind die höchsten besetzten Orbitale von PTM und PTH, die das Verunreinigungs-niveau bilden. Das Vorzeichen der Wellenfunktion ist farblich gekennzeichnet. Bemerkenswert ist die Delokalisierung des radikalischen Elektrons des PTM-Moleküls, die zu dessen Stabilität beiträgt. Für PTH hingegen ist das höchste Orbital doppelt besetzt.

Die in Bezug auf das PTM-Orbital berechnete Hybridisierungsfunktion der Adsorbatstrukturen ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Das PTM1-System zeigt ein Hybridisierungsminimum am Fermi-Niveau mit geringem, aber erkennbarem Ligandenanteil. Da der Kondo-Effekt durch Leitfähigkeitsmessungen an Einzel-Molekül-Bruchkontakten nachgewiesen wurde, entspricht dies den Erwartungen.[22, 26] Das PTM2-System hingegen weist keine nennenswerte Hybridisierung am Fermi-Niveau auf, obwohl eine Bilage einem idealen Festkörper ähnlicher ist als eine Monolage. Eine mögliche Erklärung kann allerdings aus der Darstellung des Verunreinigungsorbitals erhalten werden, das trotz des errechneten Überlappmaximums nur eine geringe visuelle Ähnlichkeit mit dem Orbital aus Abbildung 4.17 aufweist. Dies deutet auf eventuelle Probleme mit dieser Methode, das Verunreinigungs-niveau zu finden, hin. Das größte System, PTM3, zeigt unerwarteterweise ebenfalls keine nennenswerte Hybridisierung bei der Fermi-Energie, jedoch ein charakteristisches Minimum bei -4.63 eV, weswegen alle weiteren Berechnungen für beide Hybridisierungswerte durchgeführt wurden. Sollte eine gute quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen aus dem verschobenen Minimum erhalten werden, so repräsentiert dieses tatsächlich die Kondo-Resonanz.

Im Vergleich dazu sind in Abbildung 4.19 die Imaginärteile der Hybridisierungsfunktionen und die Verunreinigungs-niveaus der PTH-Adsorbate dargestellt.

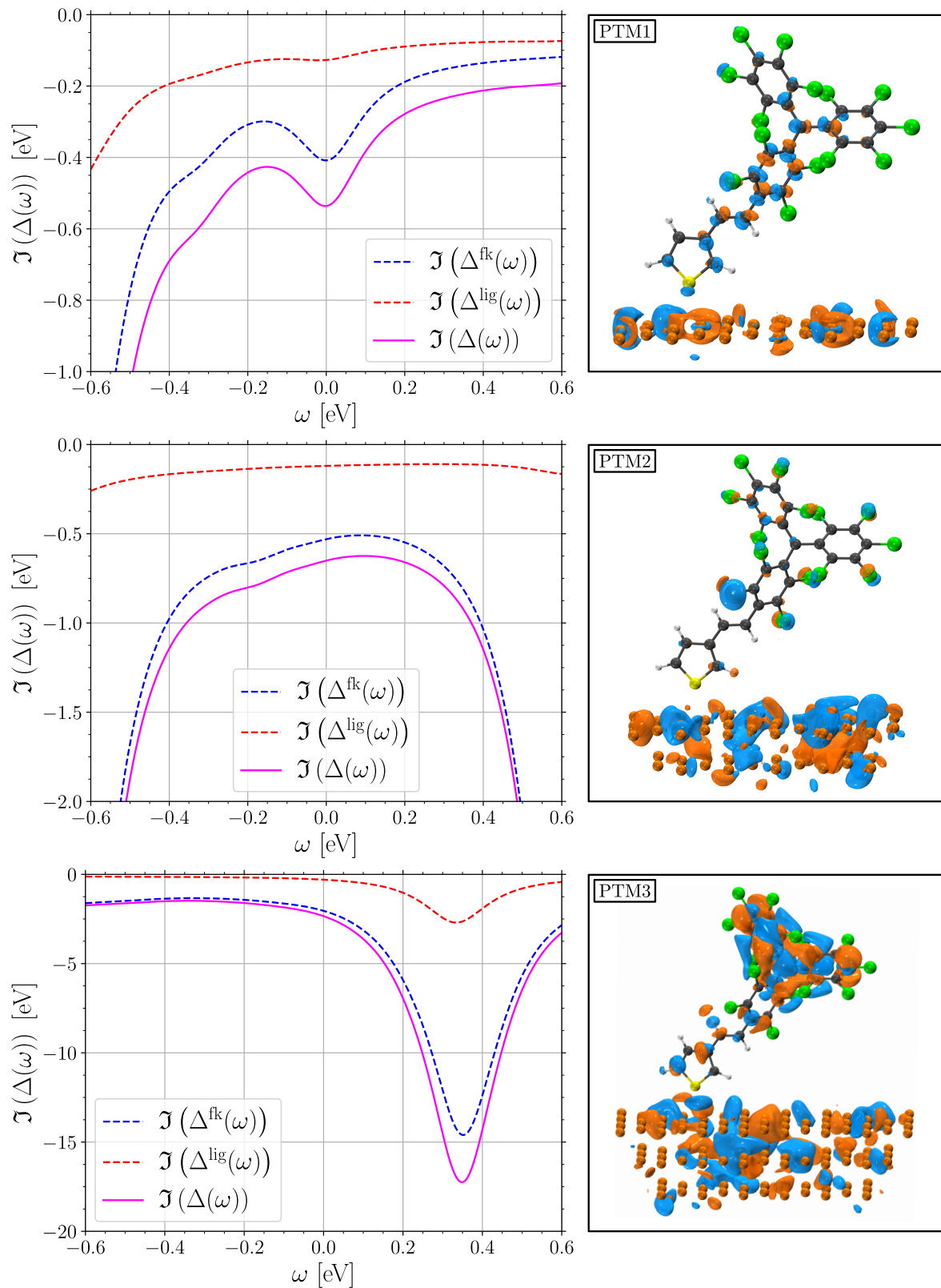


Abbildung 4.18: Links ist der Imaginärteil der Hybridisierungsfunktion des Festkörpers $\Delta^{\text{fk}}(\omega)$, des Liganden $\Delta^{\text{lig}}(\omega)$ und des gesamten Systems $\Delta(\omega)$ in eV gegen die Frequenz ω in eV aufgetragen. Rechts ist das mit der Überlappmethode gefundene Verunreinigungsorbital dargestellt. Die Frequenz des höchsten besetzten Orbitals des jeweiligen Adsorbatsystems wurde auf $\omega = 0$ eV gesetzt.

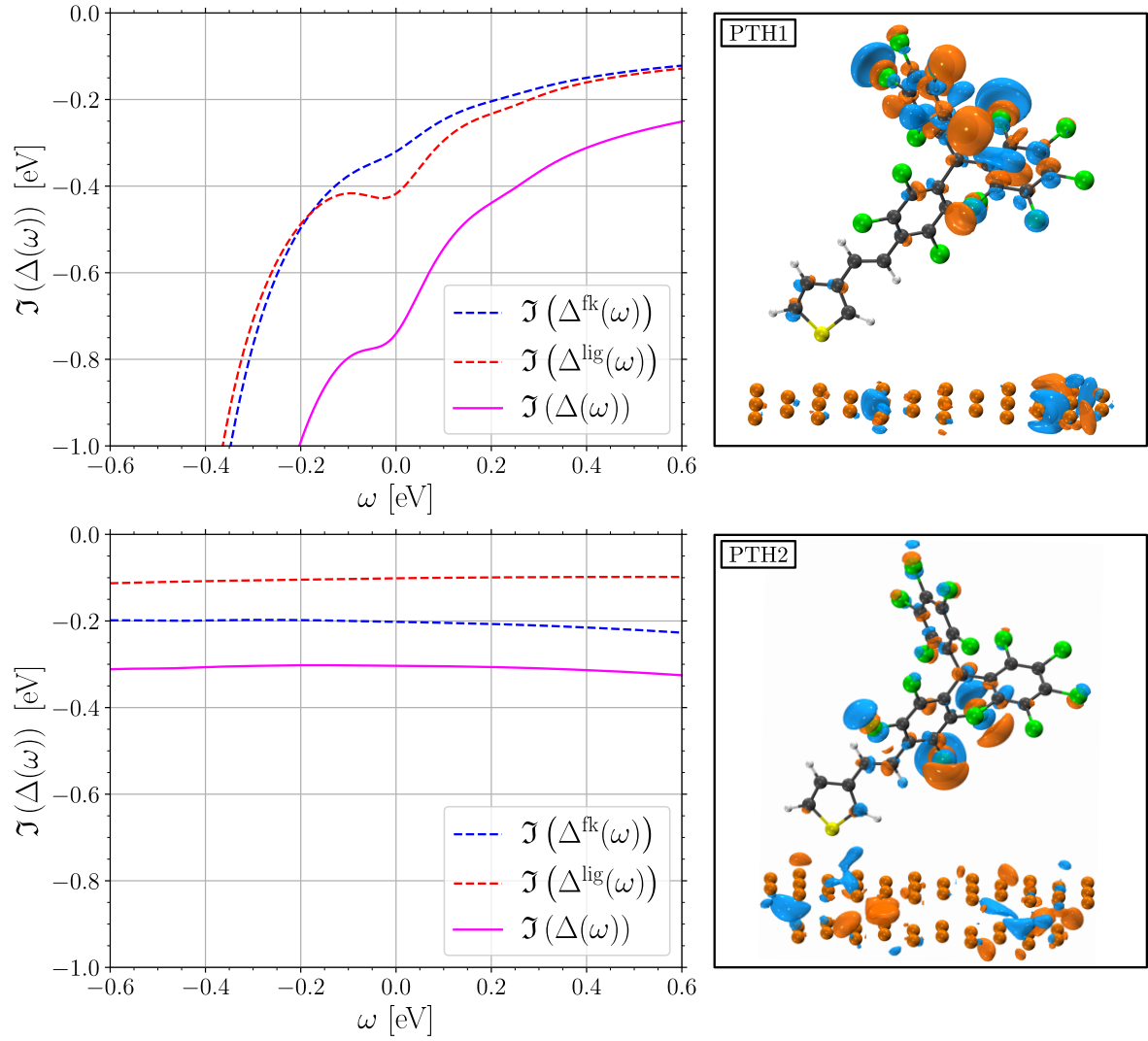


Abbildung 4.19: Links ist der Imaginärteil der Hybridisierungsfunktion des Festkörpers $\Delta^{\text{fk}}(\omega)$, des Liganden $\Delta^{\text{lig}}(\omega)$ und des gesamten Systems $\Delta(\omega)$ in eV gegen die Frequenz ω in eV für die PTH-Adsorbate aufgetragen. Rechts ist das mit der Überlappmethode gefundene Verunreinigungsorbital dargestellt. Die Frequenz des höchsten besetzten Orbitals des jeweiligen Adsorbatsystems wurde auch hier auf $\omega = 0$ eV gesetzt.

Da für PTH experimentell kein Kondo-Effekt nachgewiesen werden konnte, ist das Hybridisierungsminimum am Fermi-Niveau von PTH1 überraschend, während das System PTH2 den Erwartungen entspricht.[26] Ursächlich könnte sein, dass eine Monolage von Goldatomen in diesem Fall ein Artefakt erzeugt, da es einem echten Festkörper mit periodischen Randbedingungen nicht ähnlich genug ist.

Die Kondo-Resonanzbreite wurde gemäß Gleichung 2.79 errechnet, woraus die Verhältnisse

$$\chi^{\text{fk}} = \frac{\Gamma^{\text{fk}}}{\Gamma} \cdot 100 \% \quad (4.92)$$

der Festkörperresonanz Γ^{fk} und

$$\chi^{\text{lig}} = \frac{\Gamma^{\text{lig}}}{\Gamma} \cdot 100 \% \quad (4.93)$$

der Ligandenresonanz Γ^{lig} zur Gesamtresonanz Γ ermittelt wurden. Die Resultate sind in Tabelle 4.1 zu sehen.

System	Γ [eV]	Γ^{fk} [eV]	Γ^{lig} [eV]	χ^{fk}	χ^{lig}
PTM1	0.536	0.408	0.127	76 %	24 %
PTM2	0.651	0.531	0.120	82 %	18 %
PTM3	2.34	2.04	0.297	87 %	13 %
PTM3*	17.3	14.6	2.70	84 %	16 %
PTH1	0.303	0.202	0.101	67 %	33 %
PTH2	0.248	0.127	0.122	51 %	49 %

Tabelle 4.1: Aufgelistet sind die Resonanzbreiten des Gesamtsystems Γ , des Festkörpers Γ^{fk} und des Liganden Γ^{lig} in eV für die verschiedenen betrachteten Systeme. Für PTM3* wurden die Werte am Minimum ausgewertet. Weiterhin sind die Verhältnisse der Hybridisierung des Festkörpers zum Gesamtsystem χ^{fk} und der des Liganden zum Gesamtsystem χ^{lig} angegeben.

Zu sehen ist, dass der prozentuale Anteil der Festkörperhybridisierung bei einer steigenden Anzahl von Goldatomen im Falle des PTM-Adsorbats zunimmt, aber für das PTH-Adsorbat abzunehmen scheint. Da für das PTH-System nur zwei Datenpunkte zur Verfügung stehen und das Monolagensystem in der Hybridisierung eine unerwartete Anomalie zeigt, ist eine aussagekräftige Schlussfolgerung nicht möglich. Für das PTM-System gilt dies mit nur einem Datenpunkt mehr ebenso, sodass weitere Untersuchungen zukünftig folgen sollten, um die Größenabhängigkeit besser zu verstehen. Das strenge Wachstum des Festkörperanteils für das PTM-System ist allerdings ein erstes Indiz für einen allgemeinen Zusammenhang. Aus den Resonanzbreiten kann die Kondo-Temperatur gemäß der Haldane-Gleichung 2.78 bestimmt werden, wobei für ein symmetrisches AM die Bandbreite des Verunreinigungs-niveaus durch $\epsilon \in [-\frac{U}{2}, \frac{U}{2}]$ gegeben ist. Der Coulomb-Term U ist aus den durchgeführten Rechnungen nicht zugänglich, sodass die Kondo-Temperatur für einen Bereich von $U \in (0 \text{ eV}, 10 \text{ eV}]$ in Abbildung 4.20 dargestellt ist.

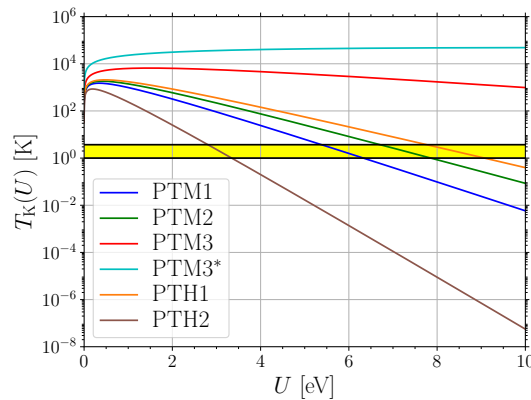


Abbildung 4.20: Aufgetragen ist die Kondo-Temperatur $T_K(U)$ in K gegen den Coulomb-Term U in eV, bestimmt gemäß Gleichung 2.78 für sämtliche Adsorbatsysteme. Die Werte wurden am Minimum $\epsilon = -\frac{U}{2}$ berechnet, das einer einfachen Besetzung des Verunreinigungs-niveaus entspricht.[128] Der gelb hinterlegte Bereich stellt experimentell gemessene Kondo-Temperaturen für PTM-Gold-Kontakte dar.

Experimentell wurde die Kondo-Temperatur von vergleichbaren PTM-Gold-Elektroden auf den Bereich $T_K \in [1 \text{ K}, 3.7 \text{ K}]$ eingeschränkt.[22, 26] Theoretische Berechnungen des Coulomb-Terms ergeben für diese Systeme einen Wert von ungefähr 1 eV.[128] Bei den hier untersuchten Adsorbaten fällt auf, dass die Kondo-Temperaturen von PTM3 und PTM3* unphysikalisch hoch sind. Dies ist keine Überraschung, da die Annahme $|\epsilon| \gg \Gamma$ hier nicht erfüllt ist und die Haldane-Gleichung damit keine Aussagekraft hat. Das nicht mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmende Hybridisierungsminimum von PTH1 schlägt sich auch hier durch eine qualitativ zu hohe Kondo-Temperatur nieder, da diese die des Kondo-Systems PTM1 übertrifft. Die Kondo-Temperatur von PTM2 liegt zwar auch vergleichsweise niedrig, was aber aufgrund des fehlenden Minimums zu erwarten war. Qualitativ dem Experiment entsprechend verhalten sich die Systeme PTM1 und PTH2, wobei der Coulomb-Term für beide im optimalen Temperaturbereich zu hoch ist. Eine mögliche Ursache dafür könnte ein zu kleiner Basissatz sein, da in den Referenzen der deutlich größere Basissatz def2-TZVP verwendet wurde.[128] Auch sind die in den Referenzen untersuchten Systeme nicht vollkommen identisch mit den hier betrachteten, insbesondere wurden hier deutlich weniger Goldatome verwendet, um die Rechnungen zu beschleunigen. Dagegen spricht wiederum, dass die Werte nicht besser, sondern schlechter mit zunehmender Systemgröße werden. Dies deutet auf ein fundamentaleres Problem mit der Berechnung der Hybridisierungsfunktion hin, in Einklang mit der fehlenden Hybridisierung von PTM2 und der Verschiebung bei PTM3. Die Methode, das Verunreinigungs-niveau durch den maximalen Überlapp zu bestimmen, sollte daher zweifelsohne eingehender auf ihre Gültigkeit untersucht werden. Darüber hinaus hängt der absolute Wert des Minimums von der infinitesimalen Verschiebung δ ab, weshalb eine eingehendere Analyse dieses zunächst aus technischen Gründen eingeführten Parameters hinsichtlich seiner Auswirkungen auf physikalische Messgrößen sinnvoll wäre.

4.2. Blatter-Radikal

4.2.1. Methodologie

Aus Referenz [29] wurde eine in Abbildung 4.21 gezeigte, optimierte Molekülstruktur des Blatter-Radikals mit und ohne Gold-Elektroden erhalten.

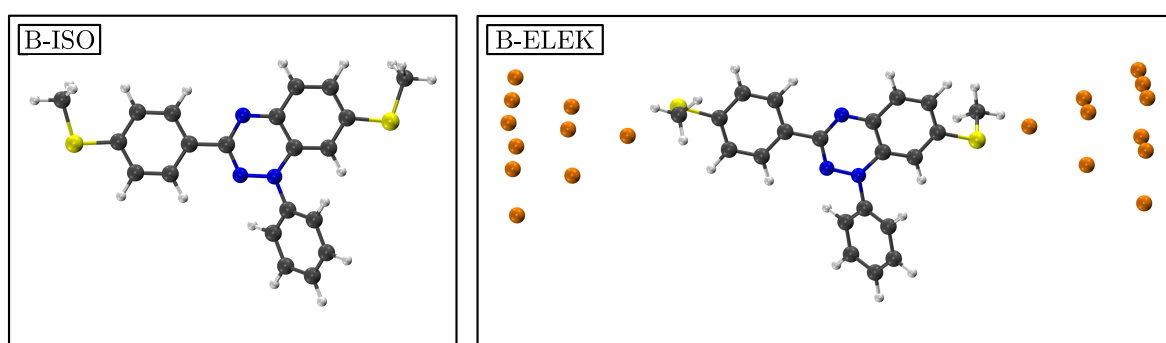


Abbildung 4.21: Zu sehen sind die optimierten Molekülstrukturen des isolierten Blatter-Moleküls B-ISO und der Blatter-Elektrode B-ELEK. Kohlenstoffatome sind grau, Wasserstoffatome weiß, Stickstoffatome blau, Schwefelatome gelb und Goldatome orange dargestellt.

Die elektronische Struktur beider Systeme wurde mit KS-DFT[11, 12], dem Funktional

B3LYP[129–132] und dem Basissatz def2-TZVP[133, 134] mit Turbomole[119–122] bei einer selbstkonsistenten Konvergenzgrenze von $1 \cdot 10^{-7}$ Hartree berechnet. Daraus wurde analog zu Abschnitt 4.1.1 die Hybridisierungsfunktion errechnet.[123] Auch hier wurden alle Graphiken mit MultiWfn[124, 125] und VMD[126, 127] bei einem Isooberflächenwert von 0.2 erstellt.

4.2.2. Resultate und Diskussion

Das aus der Elektronenstrukturrechnung erhaltene, höchste besetzte Orbital von B-ISO und das B-ELEK-Orbital, welches mit diesem den größten Überlapp aufweist, ist in Abbildung 4.22 dargestellt, zusammen mit dem Imaginärteil der entsprechenden Hybridisierungsfunktion.

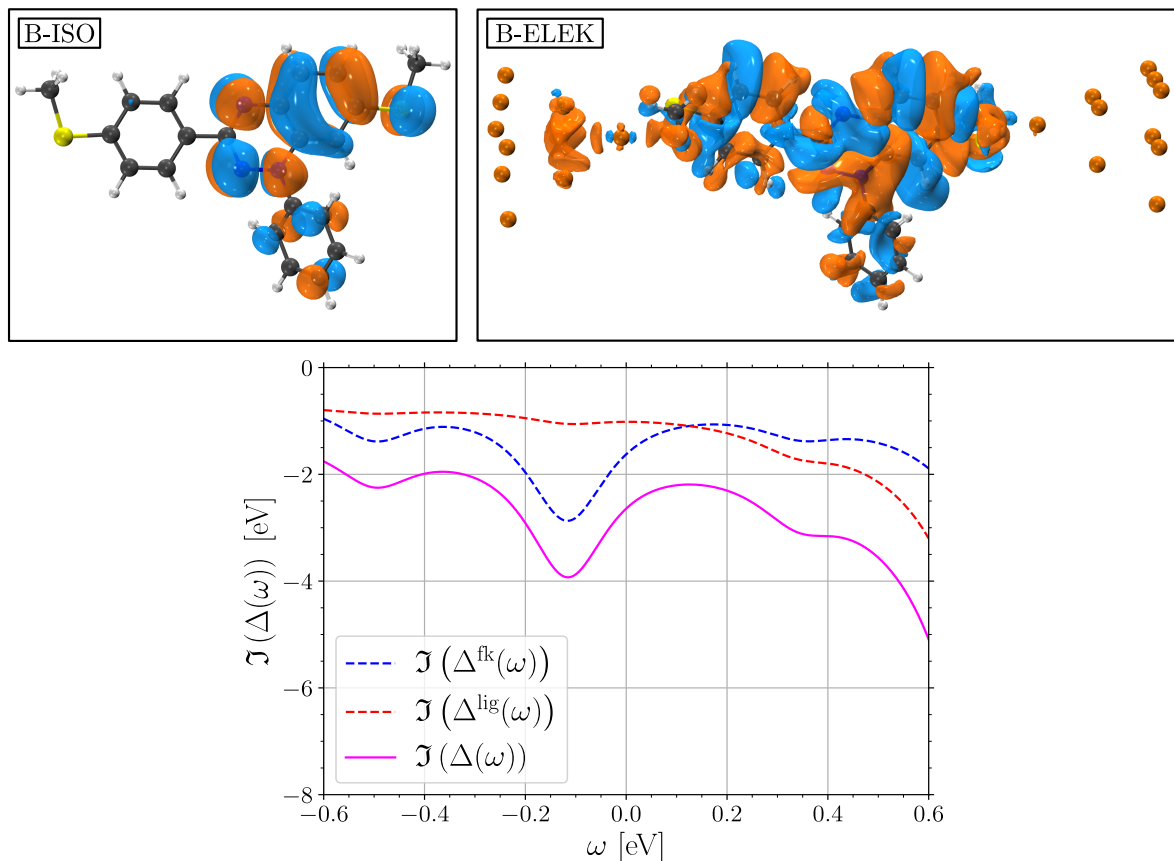


Abbildung 4.22: Oben links ist das einfach besetzte, energetisch höchste Orbital des B-ISO-Systems zu sehen. Oben rechts erkennbar ist das Orbital im B-ELEK-System, das den größten Überlapp mit dem B-ISO-Orbital aufweist. Unten ist der Imaginärteil der zu diesem Orbital gehörigen Hybridisierungsfunktion des Gesamtsystems $\Delta(\omega)$, des Festkörpers $\Delta^{\text{fk}}(\omega)$ und der Liganden $\Delta^{\text{lig}}(\omega)$ in eV gegen die Frequenz ω in eV aufgetragen. Die Energien wurden gegen das höchste besetzte Orbital von B-ELEK verschoben, sodass $\epsilon_F = 0$ eV gilt. Auffällig ist ein lokales Minimum im Imaginärteil der Hybridisierungsfunktion im negativen Frequenzbereich.

Da der Kondo-Effekt experimentell sowohl durch rastertunnelmikroskopische Methoden für das Blatter-Radikal auf einer Goldoberfläche als auch durch Leitfähigkeitsmessungen an einem Einzel-Molekül-Bruchkontakt nachgewiesen werden konnte, sollte der Imaginärteil der Hybridisierungsfunktion ein charakteristisches Minimum am Fermi-Niveau aufweisen.[28, 29]

Dieses zeigt allerdings eine leichte Verschiebung in den negativen Frequenzbereich, sodass hier, analog zum PTH3-System, sämtliche Werte an beiden Stellen bestimmt wurden, wie Tabelle 4.2 zu entnehmen ist.

System	Γ [eV]	Γ^{fk} [eV]	Γ^{lig} [eV]	χ^{fk}	χ^{lig}
B-ELEK	2.64	1.62	1.02	61 %	39 %
B-ELEK*	3.93	2.87	1.06	73 %	27 %

Tabelle 4.2: Tabelliert sind die Resonanzbreiten des Gesamtsystems Γ , des Festkörpers Γ^{fk} und des Liganden Γ^{lig} in eV sowie der Festkörperanteil χ^{fk} und der Ligandenanteil χ^{lig} . Für das System B-ELEK wurden die Größen am Fermi-Niveau $\omega = 0$ eV ausgewertet, für B-ELEK* am lokalen Minimum bei $\omega = -0.11$ eV.

Es zeigt sich, dass der Festkörper- und Ligandenanteil vergleichbar mit dem des PTM1-System ist, was in Anbetracht der ähnlichen Anzahl an Goldatomen ein weiteres Indiz für die Größenabhängigkeit der Hybridisierungsanteile darstellt und die Notwendigkeit einer tiefgreifenderen Untersuchung noch einmal unterstreicht. Mit experimentellen Messwerten wurde der Coulomb-Term auf den Bereich $U \in [1.2 \text{ eV}, 1.4 \text{ eV}]$ eingegrenzt.[29] Die Kondo-Temperatur kann in diesem Fall aber nicht mit der Haldane-Gleichung 2.78 bestimmt werden, da die Grundvoraussetzung $|\epsilon| \gg \Gamma$ für das symmetrische AM mit $\epsilon \in [-\frac{U}{2}, \frac{U}{2}]$ nicht erfüllt ist. Da die Resonanzbreite von B-ELEK jedoch niedriger ist als die von B-ELEK*, weist dies darauf hin, dass eine Auswertung der Größen am Fermi-Niveau im Einklang mit den Resultaten des PTM3/PTM3*-Systems zu besseren Resultaten führt, auch, wenn das charakteristische Minimum leicht gegenüber dem Fermi-Niveau verschoben ist. Die zu hohen Resonanzbreiten könnten vor allem auf den Konvergenzparameter δ zurückzuführen sein.

5. Fazit

Die Analyse des Wasserstoffmoleküls als Kondo-Modellsystem hat ergeben, dass wahrscheinlich eine tiefere Beziehung zwischen der statischen Korrelation der Chemie und der Hybridisierungsfunktion der Physik besteht, da der Verlauf etablierter statischer Korrelationsmaße große Gemeinsamkeiten mit dem der Hybridisierungsminima aufweist. Eine allgemeine, geschlossen analytische Äquivalenz der beiden Größen konnte allerdings nicht gefunden werden. Darüber hinaus ergab sich eine Bestätigung der Korrespondenz von Kondo- und Ligandenfeldtheorie, die bereits für größere Systeme nachgewiesen wurde.[79] Die Hybridisierungsfunktion könnte außerdem in diesem Kontext zu einem tieferen Verständnis komplexchemischer Eigenschaften beitragen. Insgesamt hat sich gezeigt, dass das Wasserstoffmolekül ein geeignetes Modellsystem für den Kondo-Effekt darstellt, dessen Wert vor allem in seiner Simplizität und der daraus entstehenden Übersichtlichkeit und Intuitivität liegt.

Die Analyse des PTM/PTH-Adsorbatsystems zeigte Abweichungen von sowohl experimentellen als auch theoretischen Resultaten.[128] Qualitativ korrekte Größen konnten allerdings für das Monolagensystem von PTM und das Bilagensystem von PTH bestimmt werden, was darauf hindeutet, dass auch für geringe Systemgrößen Vielteilchen- und Festkörpereffekte effizient simuliert werden können. Insgesamt überschätzt die verwendete Theorie allerdings die Kondo-Temperaturen für die qualitativ korrekten Systeme um eine Größenordnung, sodass vor allem eine nähere Analyse des Konvergenzparameters δ durchgeführt werden sollte. Selbiges gilt für die Bestimmung des Verunreinigungsniveaus mittels der Überlappmethode, deren Verlässlichkeit eingehender zu untersuchen ist.

Für das experimentell als Kondo-System etablierte Blatter-Radikal konnte lediglich ein verschobenes Minimum im Imaginärteil der Hybridisierungsfunktion beobachtet werden.[28, 29] Die zu hohe berechnete Resonanzbreite lässt sich auch hier durch den Einfluss von δ erklären. In Einklang mit den Resultaten des PTM3-Systems zeigt sich, dass eine der Theorie entsprechende Auswertung der Größen am Fermi-Niveau zu vergleichsweise besseren Ergebnissen führt als eine Auswertung an dem Fermi-Niveau benachbarten Minima.

Ausgehend von diesen Resultaten ist zukünftig zunächst die Untersuchung der Überlappmethode sowie der Auswirkung des Parameters δ sinnvoll, um die Genauigkeit der Kondo-Temperatur zu erhöhen. Hinsichtlich der statischen Korrelationsmaße stellt sich vor allem die Frage, ob für das Wasserstoffmolekül beobachtete Zusammenhänge auch für komplexere Systeme gefunden und damit verallgemeinert werden können.

Addendum

A. Python-Code zur Berechnung der Hybridisierungsfunktion, der Spektralfunktion und der Orbitalenergien des Wassermoleküls

```
1 #####
2 # Universitaet Hamburg
3 # Rasmus Curt Raschke
4 # 11.08.2024
5 #####
6
7
8 import numpy as np
9 import numpy.linalg as la
10 import matplotlib.pyplot as plt
11 import matplotlib.ticker as ticker
12
13 ###
14 # Parameter fuer Darstellungen:
15 params = {'text.usetex' : True,
16          'font.size' : 16,
17          'font.family' : 'lmodern',
18          }
19 plt.rc('text.latex', preamble=r'\usepackage{amsmath}\usepackage{amsfonts}\
20                                     usepackage{physics}\usepackage[T1]{
21                                     fontenc}')
22
23 plt.rcParams.update(params)
24 ###
25
26 def extract(filename):
27     # Extraktion einer 2x2-Matrix aus Textdatei; filename: Pfad der Textdatei
28     mat = np.loadtxt(filename, dtype=float)
29     matrix = np.reshape(mat, (2,2))
30     return matrix # extrahierte Matrix
31
32
33 def hybridization(hamiltonian, e, offset):
34     # Berechnung der Hybridisierungsfunktion aus einer Hamiltonmatrix;
35     # hamiltonian: 2x2-Hamilton-Matrix
36     # als np.array, e: betrachteter
37     # Energiebereich in eV; offset:
38     # minimale Verschiebung
39
40     e_0 = hamiltonian[0,0] * 27.2114
41     v = hamiltonian[1,0] * 27.2114
42     G_inv = np.zeros((2,2), dtype = 'complex_')
43     G0_inv = np.zeros((2,2), dtype = 'complex_')
44     G_inv[0,0] = G_inv[1,1] = G0_inv[0,0] = G0_inv[1,1] = e-e_0+offset*1j
45     G_inv[0,1] = G_inv[1,0] = -v
```

```

38     G0_inv[0,1] = G0_inv[1,0] = 0
39     G0 = la.inv(G0_inv)
40     g0_22 = G0[0,0]
41     delta = v**2 * g0_22
42     return delta # berechnete Hybridisierungsfunktion in eV
43
44
45 def bonding(hamiltonian):
46     # Berechnung der Energie des bindenden Orbitals; hamiltonian: 2x2-
47                                     Hamilton-Matrix als np.array
48     e_0 = hamiltonian[0,0] * 27.2114
49     v = hamiltonian[1,0] * 27.2114
50     bon = e_0 - np.abs(v)
51     return bon # Energie des bindenden Orbitals in eV
52
53 def antibonding(hamiltonian):
54     # Berechnung der Energie des antibindenden Orbitals; hamiltonian: 2x2-
55                                     Hamilton-Matrix als np.array
56     e_0 = hamiltonian[0,0] * 27.2114
57     v = hamiltonian[1,0] * 27.2114
58     antib = e_0 + np.abs(v)
59     return antib # Energie des antibindenden Orbitals in eV
60
61 def spectral11(hamiltonian, e, offset):
62     # Berechnung des 1. Diagonalelements der Spektralfunktion; hamiltonian:
63                                     2x2-Hamilton-Matrix als np.array,
64                                     e: betrachteter Energiebereich in
65                                     eV; offset: minimale Verschiebung
66
67     e_0 = hamiltonian[0,0] * 27.2114
68     v = hamiltonian[1,0] * 27.2114
69     G_inv = np.zeros((2,2), dtype = 'complex_')
70     G0_inv = np.zeros((2,2), dtype = 'complex_')
71     G_inv[0,0] = G_inv[1,1] = G0_inv[0,0] = G0_inv[1,1] = e-e_0+offset*1j
72     G_inv[0,1] = G_inv[1,0] = -v
73     G0_inv[0,1] = G0_inv[1,0] = 0
74     G = la.inv(G_inv)
75     G0 = la.inv(G0_inv)
76     g_11 = G[0,0]
77     g0_11 = G0[0,0]
78     A_11 = - (1 / np.pi) * np.imag(g_11)
79     A0_11 = - (1 / np.pi) * np.imag(g0_11)
80     return A_11, A0_11 # A_11: 1. Spektralfunktions-Matrixelement fuer
81                                     endliches V, A0_11: 1.
82                                     Spektralfunktions-Matrixelement
83                                     fuer V=0
84
85 def spectral22(hamiltonian, e, offset):
86     # Berechnung des 2. Diagonalelements der Spektralfunktion; hamiltonian:
87                                     2x2-Hamilton-Matrix als np.array,
88                                     e: betrachteter Energiebereich in
89                                     eV; offset: minimale Verschiebung
90
91     e_0 = hamiltonian[0,0] * 27.2114
92     v = hamiltonian[1,0] * 27.2114

```



```

83     G_inv = np.zeros((2,2), dtype = 'complex_')
84     G0_inv = np.zeros((2,2), dtype = 'complex_')
85     G_inv[0,0] = G_inv[1,1] = G0_inv[0,0] = G0_inv[1,1] = e-e_0+offset*1j
86     G_inv[0,1] = G_inv[1,0] = -v
87     G0_inv[0,1] = G0_inv[1,0] = 0
88     G = la.inv(G_inv)
89     G0 = la.inv(G0_inv)
90     g_22 = G[1,1]
91     g0_22 = G0[1,1]
92     A_22 = - (1 / np.pi) * np.imag(g_22)
93     A0_22 = - (1 / np.pi) * np.imag(g0_22)
94     return A_22, A0_22 # A_22: 2. Spektralfunktions-Matrixelement fuer
                        # endliches V, A0_22: 2.
                        # Spektralfunktions-Matrixelement
                        # fuer V=0
95
96
97 def main(path, e, offset):
98     # Berechnung und Darstellung des Imaginarteils der
                        # Hybridisierungsfunktion; path:
                        # Dateipfad zur 2x2-Hamilton-Matrix,
                        # e: betrachteter Energiebereich in
                        # eV; offset: minimale Verschiebung
99
100    hamiltonian = extract(path)
101    print(hamiltonian)
102    delta = np.zeros(len(e), dtype=np.float64)
103    for i in range(len(e)):
104        delta[i] = np.imag(hybridization(hamiltonian, e[i], offset))
105    print("Das Maximum des Imaginarteils der Hybridisierungsfunktion liegt
                        bei", e[np.argmin(delta)], "eV und
                        hat einen Betrag von", np.abs(
                        delta.min()), "eV.")
106
107    fig, ax = plt.subplots(layout="constrained", dpi=200)
108    ax.plot(e, delta)
109    ax.set_xlabel(r'$\epsilon \setminus [\text{eV}]$')
110    ax.set_ylabel(r'$\mathfrak{I} \setminus (\Delta_1(\epsilon)) \setminus [\text{eV}]$')
111    ax.set_xlim([e.min(), e.max()])
112    ax.set_ylim([delta.min() - 50, delta.max()])
113    ax.xaxis.set_major_locator(ticker.MultipleLocator(2))
114    ax.xaxis.set_minor_locator(ticker.MultipleLocator(0.4))
115    ax.yaxis.set_major_locator(ticker.MultipleLocator(100))
116    ax.yaxis.set_minor_locator(ticker.MultipleLocator(20))
117    ax.tick_params(which='both', top=True, right=True)
118    ax.grid(True)
119    plt.show()
120
121 #Anwendungsbeispiel:
122 main("./hydra/d00/closed/hamiltonian", np.linspace(-10, 10, 10000), 0.1)

```

B. Zusätzliche Daten

x [Å]	ϵ_+^{g09} [eV]	ϵ_-^{g09} [eV]	ϵ_+^{orca} [eV]	ϵ_-^{orca} [eV]	$\Delta\epsilon_+$ [eV]	$\Delta\epsilon_-^*$ [eV]
0.0	-16.270	3.4772	-9.8426	10.035	6.4274	0.1304
0.4	-10.295	1.8829	-7.2864	3.2073	3.0086	1.6842
0.8	-7.1548	-0.1083	-5.7762	-0.1395	1.3786	1.4098
1.0	-6.1549	-0.9136	-5.2310	-1.1069	0.9239	1.1172
1.2	-5.4016	-1.5532	-4.7866	-1.7803	0.6150	0.8424
1.6	-4.4031	-2.4017	-4.1367	-2.5665	0.2664	0.4312
1.8	-4.0787	-2.6616	-3.9058	-2.7854	0.1729	0.2967
2.0	-3.8355	-2.8455	-3.7241	-2.9342	0.1114	0.2001

Tabelle 3: Die Tabelle zeigt die bindenden ϵ_+ und antibindenden ϵ_- Eigenenergien in eV für verschiedene Auslenkungen x in Å eines Wasserstoffmoleküls aus dem Gleichgewichtszustand $d_{\text{GG}} = 0.75$ Å, berechnet mit den Programmen Gaussian (g09) und Orca (orca). Da der Energienullpunkt beider Programme voneinander abweicht, wurde zunächst die Energiedifferenz $\Delta\epsilon_+ = \epsilon_+^{\text{orca}} - \epsilon_+^{\text{g09}}$ berechnet. Daraus folgte dann die tatsächliche Energieabweichung $\Delta\epsilon_-^* = (\epsilon_-^{\text{orca}} - \Delta\epsilon_+) - \epsilon_-^{\text{g09}}$. Diese ist vor allem für mittlere Auslenkungen vergleichsweise hoch, sodass die Rechnungen in Zukunft am besten mit dem gleichen Programm ausgeführt werden sollten.

Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Professor Doktor Carmen Herrmann und Doktor Michael Deffner, die diese Arbeit möglich gemacht haben und mich währenddessen kontinuierlich unterstützten.

Ebenso danke ich Michaela Schneeberger für ihre Mitbetreuung und große Hilfsbereitschaft. Darüber hinaus danke ich Doktor Marc Philipp Bahlke, dessen umfangreiche Arbeiten zum Kondo-Effekt das Fundament all meiner Resultate bilden, sowie Doktor Sumit Naskar, dessen Erfahrung im Umgang mit den in dieser Arbeit angewandten Programmen für mich stets eine unentbehrliche Hilfe war. Außerdem danke ich Karen Schäfer, deren Arbeiten zum Blatter-Radikal in dieser Arbeit Anwendung fanden, und dem HPC-Team für die Bereitstellung des in dieser Arbeit eingesetzten Hochleistungsrechenzentrums Hummel.

Abschließend möchte ich meiner Mutter danken, die mir dieses Studium überhaupt erst ermöglicht hat, sowie meinen Freundinnen und Freunden, die mir stets zur Seite standen.

Literaturverzeichnis

- [1] W. de Haas, J. de Boer, G. van den Berg, *Physica* **1934**, *1*, 1115–1124.
- [2] J. Kondo, *Progress of Theoretical Physics* **1964**, *32*, 37–49.
- [3] L. Kouwenhoven, L. Glazman, *Physics World* **2001**, *14*, 33–38.
- [4] P. W. Anderson, *Physical Review* **1961**, *124*, 41–53.
- [5] P. W. Anderson, G. Yuval, *Physical Review Letters* **1969**, *23*, 89–92.
- [6] P. W. Anderson, G. Yuval, D. R. Hamann, *Physical Review B* **1970**, *1*, 4464–4473.
- [7] J. R. Schrieffer, P. A. Wolff, *Physical Review* **1966**, *149*, 491–492.
- [8] K. G. Wilson, *Physical Review B* **1971**, *4*, 3174–3183.
- [9] K. G. Wilson, *Reviews of Modern Physics* **1975**, *47*, 773–840.
- [10] H. Krishnamurthy, J. Wilkins, K. Wilson, *Physical Review B* **1980**, *21*, 1003–1043.
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review* **1964**, *136*, B864–B871.
- [12] W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [13] *The theory of sound*, 2d ed. rev. and enl, (Hrsg.: J. W. S. Rayleigh, R. B. Lindsay), Bibliographical footnotes. Bibliography: v. 1, pages xxx-xxxii. - Print version record, Dover, New York, **2011**, 2 S.
- [14] W. Ritz, *Journal für die reine und angewandte Mathematik* **1909**, *1909*, 1–61.
- [15] M. P. Bahlke, M. Schneeberger, C. Herrmann, HYDRA, <https://github.com/molspintron/HYDRA.git>, **2021**.
- [16] M. P. Bahlke, M. Schneeberger, C. Herrmann, *The Journal of Chemical Physics* **2021**, *154*, DOI 10.1063/5.0045640.
- [17] S. A. Chambers, *Materials Today* **2002**, *5*, 34–39.
- [18] A. Fert, *Reviews of Modern Physics* **2008**, *80*, 1517–1530.
- [19] E. Y. Vedmedenko, R. K. Kawakami, D. D. Sheka, P. Gambardella, A. Kirilyuk, A. Hirohata, C. Binek, O. Chubykalo-Fesenko, S. Sanvito, B. J. Kirby, J. Grollier, K. Everschor-Sitte, T. Kampfrath, C.-Y. You, A. Berger, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2020**, *53*, 453001.
- [20] C. Arantes, E. T. Chernick, M. Gruber, M. L. M. Rocco, T. Chassé, R. R. Tykwinski, M. B. Casu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 3289–3294.

- [21] F. Bejarano, I. J. Olavarria-Contreras, A. Droghetti, I. Rungger, A. Rudnev, D. Gutiérrez, M. Mas-Torrent, J. Veciana, H. S. J. van der Zant, C. Rovira, E. Burzuri, N. Crivillers, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 1691–1696.
- [22] R. Frisenda, R. Gaudenzi, C. Franco, M. Mas-Torrent, C. Rovira, J. Veciana, I. Alcon, S. T. Bromley, E. Burzurí, H. S. J. van der Zant, *Nano Letters* **2015**, *15*, 3109–3114.
- [23] R. Hayakawa, M. A. Karimi, J. Wolf, T. Huhn, M. S. Zöllner, C. Herrmann, E. Scheer, *Nano Letters* **2016**, *16*, 4960–4967.
- [24] J. Liu, H. Isshiki, K. Katoh, T. Morita, K. Breedlove, Brian, M. Yamashita, T. Komeda, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *135*, 651–658.
- [25] J. Z. Low, G. Kladnik, L. L. Patera, S. Sokolov, G. Lovat, E. Kumarasamy, J. Repp, L. M. Campos, D. Cvetko, A. Morgante, L. Venkataraman, *Nano Letters* **2019**, *19*, 2543–2548.
- [26] G. Mitra, J. Z. Low, S. Wei, K. R. Francisco, M. Deffner, C. Herrmann, L. M. Campos, E. Scheer, *Nano Letters* **2022**, *22*, 5773–5779.
- [27] S. Müllegger, M. Rashidi, M. Fattinger, R. Koch, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 5718–5721.
- [28] L. L. Patera, S. Sokolov, J. Z. Low, L. M. Campos, L. Venkataraman, J. Repp, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58*, 11063–11067.
- [29] G. Mitra, J. Zheng, K. Schaefer, M. Deffner, J. Z. Low, L. M. Campos, C. Herrmann, T. A. Costi, E. Scheer, Singlet-Triplet Kondo Effect in Blatter Radical Molecular Junctions: Zero-bias Anomalies and Magnetoresistance, **2024**.
- [30] Y.-h. Zhang, S. Kahle, T. Herden, C. Stroh, M. Mayor, U. Schlickum, M. Ternes, P. Wahl, K. Kern, *Nature Communications* **2013**, *4*, DOI 10.1038/ncomms3110.
- [31] L. Noodleman, *The Journal of Chemical Physics* **1981**, *74*, 5737–5743.
- [32] K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno in *Applied Quantum Chemistry*, Springer Netherlands, **1986**, S. 155–184.
- [33] F. Neese, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, *65*, 781–785.
- [34] M. P. Bahlke, P. Wahl, L. Diekhöner, C. Herrmann, *Journal of Applied Physics* **2019**, *125*, DOI 10.1063/1.5079518.
- [35] S. Grimme, A. Hansen, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 12308–12313.
- [36] P. Ziesche, *International Journal of Quantum Chemistry* **1995**, *56*, 363–369.
- [37] C. E. Shannon, *Bell System Technical Journal* **1948**, *27*, 379–423.
- [38] U. Gupta, A. Rajagopal, *Physics Reports* **1982**, *87*, 259–311.
- [39] C. A. Bauer, A. Hansen, S. Grimme, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 6150–6164.

- [40] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *140*, DOI 10.1063/1.4869598.
- [41] E. Engel, R. M. Dreizler, *Density Functional Theory: An Advanced Course*, Springer Berlin Heidelberg, **2011**.
- [42] M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **1927**, *389*, 457–484.
- [43] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle: Eine Einführung*, Springer Fachmedien Wiesbaden, **2015**.
- [44] P. E. Lammert, *Journal of Mathematical Physics* **2018**, *59*, DOI 10.1063/1.5034215.
- [45] M. Levy, *International Journal of Quantum Chemistry* **2010**, *110*, 3140–3144.
- [46] E. H. Lieb, *International Journal of Quantum Chemistry* **1983**, *24*, 243–277.
- [47] H. Englisch, R. Englisch, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **1983**, *121*, 253–268.
- [48] W. Heisenberg, *Zeitschrift für Physik* **1926**, *38*, 411–426.
- [49] P. A. M. Dirac, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1926**, *112*, 661–677.
- [50] J. C. Slater, *Physical Review* **1929**, *34*, 1293–1322.
- [51] *NIST handbook of mathematical functions*, (Hrsg.: F. W. J. Olver, D. W. Lozier, R. F. Boisvert, C. W. Clark), Neubearbeitung von: Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables / M. Abramowitz and I.A. Stegun, editors (1964), Cambridge University Press, Cambridge, **2010**, 951 S.
- [52] A. Zannoni, On the Quantization of the Monoatomic Ideal Gas, **1999**.
- [53] N. D. Mermin, *Physical Review* **1965**, *137*, A1441–A1443.
- [54] D. R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1928**, *24*, 111–132.
- [55] H. Bruus, *Many-body quantum theory in condensed matter physics, An introduction*, Corrected version, (Hrsg.: K. Flensberg), Oxford University Press, Oxford, **2016**, 437 S.
- [56] P. M. Gill, P. von Rague Schleyer, *J. Chem. Phys* **1994**, *100*, 5066–5075.
- [57] M. Reiher, *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 97–124.
- [58] E. U. Condon, *Physical Review* **1930**, *36*, 1121–1133.
- [59] J. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Clarendon Press, **1932**.
- [60] T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *Chemical Physics Letters* **2000**, *319*, 223–230.
- [61] A. Szabo, *Modern quantum chemistry, Introduction to advanced electronic structure theory*, (Hrsg.: N. S. Ostlund), This Dover edition, first published in 1996, is an unabridged, unaltered republication of the “First Edition, Revised,” originally published

- by the McGraw-Hill Publishing Company, New York, 1989. The original edition was published by the Macmillan Publishing Company, New York, 1982., Dover Publications, Inc., Mineola, New York, **2012**, 1466 S.
- [62] J. C. Slater, *Physical Review* **1928**, *32*, 339–348.
- [63] J.-L. Lagrange, *Mécanique Analytique, Volumes 1-2...* Creative Media Partners, LLC, **2022**.
- [64] V. Fock, *Zeitschrift für Physik* **1930**, *61*, 126–148.
- [65] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular electronic-structure theory*, Repr., Includes bibliographical references and index, Wiley, Chichester, **2004**, 908 S.
- [66] P. Fulde in *Springer Series in Solid-State Sciences*, Springer Berlin Heidelberg, **1993**, S. 267–307.
- [67] J. v. Neumann, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen Mathematisch-Physikalische Klasse* **1927**, *1927*, 245–272.
- [68] *Information, New questions to a multidisciplinary concept ; [with 21 tables]*, 1. ed., (Hrsg.: K. Kornwachs), Literaturangaben, Akademie Verl., Berlin, **1996**, 360 S.
- [69] J. V. Neumann, *Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik*, 2nd ed., Description based on publisher supplied metadata and other sources., Springer Berlin / Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1996**, 1270 S.
- [70] P. Gersdorf, W. John, J. P. Perdew, P. Ziesche, *International Journal of Quantum Chemistry* **1997**, *61*, 935–941.
- [71] P. Coleman, *Introduction to Many-Body Physics*, Cambridge University Press, **2015**.
- [72] H. A. Kramers, *Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences* **1930**, *33*, 959–972.
- [73] P. Alonso, J. Martínez, *Journal of Magnetic Resonance* **2015**, *255*, 1–14.
- [74] T.-F. Fang, A.-M. Guo, H.-T. Lu, H.-G. Luo, Q.-F. Sun, *Physical Review B* **2017**, *96*, 085131.
- [75] P. A. M. Dirac, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1927**, *114*, 243–265.
- [76] E. Fermi, *Nuclear physics*, Rev. ed., reprint, Univ. of Chicago Press, Chicago [u.a.], **1974**, 248 S.
- [77] T. Matsubara, *Progress of Theoretical Physics* **1955**, *14*, 351–378.
- [78] J. Friedel, *The London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1952**, *43*, 153–189.
- [79] M. P. Bahlke, Verfügbar unter <https://ediss.sub.uni-hamburg.de/handle/ediss/8179>, Dissertation, Universität Hamburg, **2019**.

- [80] J. W. Allen, S. -J. Oh, M. B. Maple, M. S. Torikachvili, *Physical Review B* **1983**, *28*, 5347–5349.
- [81] D. C. Langreth, *Physical Review* **1966**, *150*, 516–518.
- [82] J. S. Langer, V. Ambegaokar, *Physical Review* **1961**, *121*, 1090–1092.
- [83] A. A. Abrikosov, *Physics Physique Fizika* **1965**, *2*, 5–20.
- [84] H. Suhl, *Physical Review Letters* **1967**, *19*, 735–735.
- [85] S.-k. Ma, *Reviews of Modern Physics* **1973**, *45*, 589–614.
- [86] F. D. M. Haldane, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1978**, *11*, 5015–5034.
- [87] N. Andrei, *Physical Review Letters* **1980**, *45*, 379–382.
- [88] V. Filyov, P. Wiegmann, *Physics Letters A* **1980**, *76*, 283–286.
- [89] P. W. Anderson, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1970**, *3*, 2436–2441.
- [90] J. Slater, *McGraw-Hill Book Company* **1960**, *1*.
- [91] H. Shinaoka, E. Gull, P. Werner, *Computer Physics Communications* **2017**, *215*, 128–136.
- [92] E. Gull, A. J. Millis, A. I. Lichtenstein, A. N. Rubtsov, M. Troyer, P. Werner, *Reviews of Modern Physics* **2011**, *83*, 349–404.
- [93] P.-O. Löwdin in *Advances in Quantum Chemistry*, Elsevier, **1970**, S. 185–199.
- [94] P.-O. Löwdin, *The Journal of Chemical Physics* **1950**, *18*, 365–375.
- [95] A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions*, Cambridge University Press, **1993**.
- [96] A. D. Becke, *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [97] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *The Journal of Chemical Physics* **1969**, *51*, 2657–2664.
- [98] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian09, Gaussian Inc. Wallingford CT, **2016**.
- [99] F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science* **2022**, *12*, DOI 10.1002/wcms.1606.

- [100] F. Neese, *Journal of Computational Chemistry* **2003**, *24*, 1740–1747.
- [101] F. Neese, *Journal of Computational Chemistry* **2022**, *44*, 381–396.
- [102] F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science* **2011**, *2*, 73–78.
- [103] F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science* **2017**, *8*, DOI 10.1002/wcms.1327.
- [104] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152*, DOI 10.1063/5.0004608.
- [105] R. D. Mattuck, *A guide to Feynman diagrams in the many-body problem*, Second edition, Includes bibliographical references and index, Dover Publications, New York, **1992**, 1 S.
- [106] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, (Hrsg.: J. Lewis), Includes bibliographical references and index. - Foreword in English and German. - Online resource; title from PDF title page (John Wiley, viewed Oct. 14, 2013), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, 1562 S.
- [107] M. Pourfath, Verfügbar unter <https://resolver.obvsg.at/urn:nbn:at:at-ubtuw:1-14427>, Dissertation, Technische Universität Wien, **2007**.
- [108] G. Kresse, D. Joubert, *Physical Review B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- [109] G. Kresse, J. Hafner, *Physical Review B* **1993**, *47*, 558–561.
- [110] G. Kresse, J. Furthmüller, *Physical Review B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- [111] G. Kresse, J. Furthmüller, *Computational Materials Science* **1996**, *6*, 15–50.
- [112] P. A. M. Dirac, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1929**, *123*, 714–733.
- [113] J. C. Slater, *Physical Review* **1951**, *81*, 385–390.
- [114] J. P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- [115] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [116] T. H. Dunning, P. J. Hay in *Methods of Electronic Structure Theory*, (Hrsg.: H. F. Schaefer), Modern Theoretical Chemistry, Springer, **1977**, S. 1–27.
- [117] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- [118] W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284–298.
- [119] TURBOMOLE V7.8 2023, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <https://www.turbomole.org>.
- [120] S. G. Balasubramani, G. P. Chen, S. Coriani, M. Diedenhofen, M. S. Frank, Y. J. Franzke, F. Furche, R. Grotjahn, M. E. Harding, C. Hättig, A. Hellweg, B. Helmich-Paris, C. Holzer, U. Huniar, M. Kaupp, A. Marefat Khah, S. Karbalaei Khani, T. Müller, F. Mack, B. D. Nguyen, S. M. Parker, E. Perlt, D. Rappoport, K. Reiter, S. Roy, M.

- Rückert, G. Schmitz, M. Sierka, E. Tapavicza, D. P. Tew, C. van Wüllen, V. K. Voora, F. Weigend, A. Wodzynski, J. M. Yu, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 184107.
- [121] O. Treutler, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *102*, 346–354.
- [122] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chemical Physics Letters* **1989**, *162*, 165–169.
- [123] *Universität Hamburg* **2024**.
- [124] T. Lu, F. Chen, *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *33*, 580–592.
- [125] T. Lu, F. Chen, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **2012**, *38*, 314–323.
- [126] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *Journal of Molecular Graphics* **1996**, *14*, 33–38.
- [127] J. Stone, Magisterarb., Computer Science Department, University of Missouri-Rolla, **1998**.
- [128] W. H. Appelt, A. Droghetti, L. Chioncel, M. M. Radonjić, E. Muñoz, S. Kirchner, D. Vollhardt, I. Rungger, *Nanoscale* **2018**, *10*, 17738–17750.
- [129] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [130] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B* **1988**, *37*, 785–789.
- [131] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian Journal of Physics* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [132] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [133] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [134] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit im Studiengang Nanowissenschaften selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel – insbesondere keine im Quellenverzeichnis nicht benannten Internet-Quellen – benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Ich versichere weiterhin, dass ich die Arbeit vorher nicht in einem anderen Prüfungsverfahren eingereicht habe und die eingereichte schriftliche Fassung der auf dem elektronischen Speichermedium entspricht.

Einer Veröffentlichung der vorliegenden Arbeit in der zuständigen Fachbibliothek des Fachbereichs stimme ich zu.

Hamburg, den 22.08.2024

Unterschrift: 