

Entwicklung und Anwendung
quantenchemischer Verfahren zur
Berechnung des Ladungstransports in
Molekülbrücken

Inauguraldissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von
Alexander Schnurpfeil
aus Euskirchen

Köln 2006

Berichterstatter: Prof. Dr. M. Dolg
Prof. Dr. U. K. Deiters

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. U. Ruschewitz

Tag der mündlichen Prüfung: 10.07.2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Teil	5
2.1	Das Vielteilchenproblem	5
2.2	Die Hartree-Fock-Näherung	7
2.2.1	Die Hartree-Fock-Gleichungen	7
2.3	Die Roothaan-Gleichungen	9
2.4	Die SCF-Methode	11
2.5	Zeitunabhängige Störungstheorie	14
2.5.1	Allgemeine und Møller-Plesset-Störungstheorie	14
2.5.2	Störungstheorie auf der Grundlage der Bloch-Gleichung	18
2.5.3	Anwendung der Störungstheorie auf <i>open-shell</i> -Systeme	21
2.6	Zeitabhängige Störungstheorie	25
2.7	Die Green's-Funktion	29
2.7.1	Einführung und Lösungsansätze	29
2.7.2	Störungstheoretische Betrachtung	35
2.7.3	Vergleich mit der quantenchemischen Vorgehensweise	37
2.8	Die Landauer-Theorie	39
2.8.1	Die Streumatrix und die Fisher-Lee-Gleichung	39
2.8.2	Die Green's-Funktion offener Systeme in der Partitionierungstheorie	41
2.8.3	Die Landauer-Beziehung und die Breitband-Näherung	42
2.9	Die Keldysh-Theorie	46
2.9.1	Die Nichtgleichgewichts-Green's-Funktion nach Keldysh	46
2.9.2	Die Strom-Spannungs-Charakteristik	48
2.9.3	Der Zwei-Teilchen-Propagator	49
2.10	Ein semiempirischer Ansatz	55
2.11	Ein Modell zur Berechnung von T in Molekülketten	60
2.11.1	Die Modellkette ohne Kopplung	61

2.11.2	Kopplung der Modellkette an die Elektroden	65
2.11.3	Der Transmissionskoeffizient für die Modellkette	67
2.12	Das Inkrementenschema	68
3	Organisation der Rechenabläufe	71
3.1	Verfahren I für die <i>ab initio</i> -Rechnungen mit RESORT	72
3.2	Verfahren II für die <i>ab initio</i> -Rechnungen mit INCREMENTS	73
4	Ergebnisse und Diskussion	77
4.1	Ergebnisse der Berechnung molekularer Brücken mit <i>m</i> -Dithiolbenzen und <i>p</i> -Dithiolbenzen	78
4.1.1	<i>m</i> -Dithiolbenzen	79
4.1.2	<i>p</i> -Dithiolbenzen	83
4.2	Ergebnisse der Berechnung molekularer Brücken mit Dithiopolyenen	85
4.3	Ergebnisse zu <i>trans</i> -4,4'-Dithiolstilben und <i>trans</i> -Azobenzen-4,4'-di- thiol	96
4.4	Ergebnisse zum Ladungstransport in Dithiolethin mithilfe der Keldysh- Theorie	111
4.5	Ergebnisse zum Ladungstransport in <i>p</i> -Dithiolbenzen unter Anwen- dung der Keldysh-Theorie	115
5	Zusammenfassung und Ausblick	121
A	Zweite Quantisierung	125
B	Teilchen-Loch-Formalismus und Normalenform	127
C	Feldoperatoren	131
D	Bild-Transformationen	135
D.1	Das Schrödinger-Bild	136
D.2	Das Heisenberg-Bild	137
D.3	Das Dirac-Bild	138
	Literaturverzeichnis	149
	Kurzzusammenfassung	155
	Abstract	157
	Danksagung	159

Liste der Teilpublikationen	161
Erklärung	163
Lebenslauf	165

Kapitel 1

Einleitung

Die Nanowissenschaften zählen aktuell zu den bedeutendsten Wissenschaftsbereichen, die Physiker, Chemiker, Biologen und Ingenieure gleichermaßen in theoretischer und experimenteller Hinsicht interessieren. Dieser Umstand macht sich in einer Fülle von Publikationen, sowohl in Form von Fachartikeln als auch von Lehrbüchern, bemerkbar [1–7].

Neben dem Versuch, Systeme zu verwirklichen, die unter den Begriff *molekulare Motoren* oder *molekulare Maschinen* fallen [8, 9], besteht u.a. eine weitere wichtige Bestrebung darin, die Fabrikation von Schaltern und Transistoren auf molekularer Ebene zu realisieren [10, 11]. Hier knüpft die vorliegende Arbeit an, indem sie versucht, die Ladungstransportmechanismen in solchen Systemen zu untersuchen und Rechnungen anzustellen, deren Ergebnisse in einigen Punkten mit experimentellen Daten verglichen werden können. Es werden so genannte molekulare Brücken untersucht; hierbei handelt es sich um einzelne Moleküle, die über funktionelle Gruppen an Elektroden gekoppelt sind. Deren Ladungstransportphänomene, die u.a. von der elektronischen und geometrischen Struktur abhängen, sind ebenfalls Gegenstand der aktuellen Forschung [12–20]. Im Gegensatz zu molekularen Schaltern ist die Herstellung von molekularen Brücken, die in gewisser Weise als Vorläufer eines solchen Schalters angesehen werden können, gelungen [21]. Solche Systeme werden z.B. nach der „mechanically controlled break junction“ (MCB)-Methode gebaut, wobei man einen dünnen Draht in einer Lösung des interessierenden Transportmoleküls bis zu seinem Bruch auseinanderzieht. Die zwei Teile des gebrochenen Drahtes, der oftmals aus Gold gefertigt ist, dienen nun als Elektroden für ein Molekül, das sich aus der Lösung zwischen diese Drähte einlagert. Es ist leicht nachzuvollziehen, dass ein solches Unterfangen höchste Anforderungen an den Experimentator und gleichermaßen an den experimentellen Aufbau stellt, denn der Abstand der beiden Drahhälften muss dem Ausmaß des Transportmoleküls entsprechen. Leider kann nicht sichergestellt werden, ob tatsächlich das gewünschte System realisiert wird. Denn es ist durchaus denkbar,

dass sich das Molekül in einer unerwünschten Art und Weise zwischen den Elektroden anlagert. Zudem kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich mehrere Moleküle zwischen den Elektroden befinden. Aus diesen Gründen gestaltet sich die Interpretation der Messdaten solcher Systeme, wie z.B. die Strom-Spannungs-Charakteristik, teilweise sehr schwierig. In dieser Arbeit werden die Landauer-Theorie und die Keldysh-Theorie zur Berechnung der Ladungstransporteigenschaften herangezogen. Die Landauer-Theorie überwiegt hierbei in der Anwendung. Bei ihr handelt es sich um eine Gleichgewichtstheorie, deren Grundlagen in der Streutheorie zu finden sind. Als wesentliche Größe liefert diese Theorie den Transmissionskoeffizienten T , der Wahrscheinlichkeitsaussagen über die Propagation eines Elektrons durch eine molekulare Brücke macht. Da es sich bei T um eine Wahrscheinlichkeitsgröße handelt, ist diese einheitenlos.

Die Keldysh-Theorie ist in ihren Ausführungen aufwändiger, da es sich bei ihr um eine Ungleichgewichts-Theorie handelt. Die Komplexität schlägt sich auch in der Größe der untersuchten Systeme nieder, die kleiner ausfallen als jene Systeme, die mithilfe der Landauer-Theorie untersucht werden. Der Vorteil der Keldysh-Theorie besteht vor allem in der Möglichkeit, die Strom-Spannungs-Charakteristik explizit auszurechnen. Die Betrachtung geht somit über Wahrscheinlichkeitsaussagen hinaus und liefert eine physikalische Messgröße, nämlich den Strom bei einer angelegten Spannung, so dass Vergleiche mit experimentellen Werten möglich werden.

Die *ab initio*-Berechnung an solchen Systemen stellt einen enormen rechnerischen Aufwand dar, weshalb in dieser Arbeit hierfür ein Inkrementenschema benutzt wird. Unter Verwendung von lokalisierten Orbitalen ist es dann möglich, beliebige Partitionierungen im Ortsraum des zu untersuchenden Systems vorzunehmen. Die durchgeführten *ab initio*-Berechnungen basieren auf Wellenfunktionsmethoden, die somit eine systematische Verbesserung der Ergebnisse beispielsweise durch Variation des Basissatzes oder Verwendung verschiedener störungstheoretischer Näherungen zulassen, wobei eine höhere Genauigkeit mit einem Anstieg des numerischen Aufwands einhergeht. Leider werden ab einer bestimmten Systemgröße dem Wellenfunktionsansatz durch unzureichende Hardwareressourcen und einen enormen Zeitaufwand die Grenzen aufgezeigt. Um dennoch Aussagen über die Ladungstransporteigenschaften von größeren Molekülbrücken machen zu können, wird im Rahmen dieser Arbeit ein Modellansatz entwickelt und angewendet, der sich für die Untersuchung des Ladungstransports in kettenartigen Strukturen eignet. Zudem wird ein auf der Extended-Hückel-Theorie basierender Ansatz vorgestellt, der sich prinzipiell auf verschiedenste Systeme mit beliebigen Ausmaßen anwenden lässt. Allerdings resultieren aus solchen Ansätzen auch Schwächen bei der Beschreibung des Ladungstransports, auf die an geeigneter Stelle näher eingegangen wird.

In der Literatur finden sich auch Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Ansätze, die zur Be-

rechnung von Ladungstransporteigenschaften in Molekülbrücken herangezogen werden. Diese liefern leider — vermutlich aufgrund der Local Density Approximation (LDA) — Ergebnisse, die weit von den experimentellen Resultaten entfernt liegen. Außerdem hängen die erhaltenen Ergebnisse stark vom verwendeten Funktional ab [12, 22, 23].

Der Theorieteil dieser Arbeit beginnt mit der Darlegung des Vielteilchenproblems (Abschnitt 2.1) und geht dann zum Hartree-Fock-Formalismus über (Abschnitt 2.2), da diese Methode ausgiebig Anwendung findet. Sie dient als Ausgangspunkt aller *ab initio*-Rechnungen dieser Arbeit.

Darauf folgt ein Abschnitt sowohl über die zeitunabhängige (Abschnitt 2.5) als auch über die zeitabhängige Störungstheorie (Abschnitt 2.6), deren Grundlagen dann im Green's-Funktionen-Formalismus münden (Abschnitt 2.7). Die Green's-Funktion und gleichermaßen die Selbstenergie liefern die Kerngrößen zur Berechnung der Ladungstransporteigenschaften. Außerdem wird der Zusammenhang zwischen der zeitunabhängigen Störungstheorie, basierend auf der Bloch-Gleichung, der zeitabhängigen Störungstheorie und dem Green's-Funktionen-Formalismus herausgearbeitet.

Die nächsten beiden Abschnitte 2.8 und 2.9 gehen dann auf die Landauer- und die Keldysh-Theorie ein, welche die Berechnung der Ladungstransporteigenschaften konkret ermöglichen.

Abschnitt 2.10 gibt einen Überblick zum verwendeten Extended-Hückel-Ansatz und seine Implementierung im Programm EHGREENS, welches zur Berechnung des Ladungstransports in molekularen Brücken herangezogen wird.

Hierauf folgt die Beschreibung eines Modellansatzes zur Berechnung des Ladungstransports in kettenartigen molekularen Strukturen nach der Landauer-Theorie in Abschnitt 2.11.

Der Theorieteil schließt mit einer kurzen Beschreibung des für die *ab initio*-Rechnungen verwendeten Inkrementenschemas (Abschnitt 2.12). Kapitel 3 zeigt die Grundlagen der Vorgehensweise bei den Rechnungen, die einen beträchtlichen Teil der Arbeit ausmachen.

Hierauf folgen eine systematische Darlegung und Diskussion über die erhaltenen Ergebnisse in Kapitel 4.

Der Hauptteil dieser Arbeit endet mit einer Zusammenfassung in Kapitel 5 und gibt einen Ausblick darauf, welche Systeme mit den vorgestellten Ansätzen weiterhin berechnet werden könnten, und macht konkrete Vorschläge dazu, wie diese Ansätze durch Modifikation zukünftig die Berechnung größerer Systeme ermöglichen und weitere Einblicke in die Ladungstransportmechanismen molekularer Brücken liefern könnten.

Kapitel 2

Theoretischer Teil

2.1 Das Vielteilchenproblem

Das Hauptaugenmerk in der Quantenmechanik und Quantenchemie liegt auf der Lösung der Schrödinger-Gleichung, die prinzipiell alle physikalischen Eigenschaften und deren Messgrößen eines quantenmechanischen Systems in sich birgt. Leider ist diese fundamentale Gleichung nicht geschlossen lösbar, was dazu führte, dass seit deren Entdeckung, oder vielmehr deren Postulierung, enorme Bemühungen unternommen wurden, um sie zumindest näherungsweise mit hinreichender Genauigkeit im Hinblick auf die interessierenden Größen numerisch zu lösen. Als Leitfaden zur Einführung dieser Problematik und zur Formulierung des Hartree-Fock-Formalismus (HF) dient hier im Wesentlichen das Buch von A. Szabo und N. S. Ostlund [24].

Die Schrödinger-Gleichung lautet in ihrer zeitunabhängigen Form

$$\hat{H}\Lambda = E\Lambda. \quad (2.1)$$

Es handelt sich um eine Eigenwertgleichung, wobei \hat{H} für den Hamilton-Operator steht, Λ die Zustandsfunktion des Systems beschreibt und E die Eigenwerte, hier also die Energieeigenwerte des Systems, darstellt. In ausgeschriebener Form lautet der Hamilton-Operator für N Elektronen und M Kerne in atomaren Einheiten:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M-1} \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.2)$$

M_A kennzeichnet das Verhältnis der Masse des Kerns A zur Masse eines Elektrons und Z_A repräsentiert die Kernladung von A . Der erste Term beschreibt die kinetische

Energie der Elektronen, der zweite Term entsprechend die kinetische Energie der Kerne. Die verbleibenden Terme beschreiben die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Elektron und Kern, Elektron und Elektron und Kern und Kern. Damit diese Gleichung für ein Vielteilchensystem zumindest approximativ in vertretbarer Zeit gelöst werden kann, werden einige Näherungen eingeführt, wobei die Born-Oppenheimer-Näherung die wichtigste darstellt. Sie macht von der Tatsache Gebrauch, dass die Kerne wesentlich schwerer sind als die Elektronen und somit als annähernd ruhend betrachtet werden können. Die Bewegung der Elektronen wird also von der Bewegung der Kerne getrennt. Diese Kerne stellen somit das Gerüst dar, um das sich die Elektronen bewegen. Damit entfällt die kinetische Energie der Kerne. Was bleibt, ist ein konstantes Abstoßungspotenzial zwischen den Kernen. Mit diesen Näherungen reduziert sich der allgemeine Hamilton-Operator auf den sog. elektronischen Hamilton-Operator:

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.3)$$

Damit vereinfacht sich die Schrödinger-Gleichung zu:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}. \quad (2.4)$$

Der Index „*el*“ wird fortan weggelassen. Das Hauptproblem besteht nun in der Berechnung eines Vielteilchensystems. Der Weg zum Erfolg führt hierbei über die Verwendung von Slater-Determinanten, die das Pauli-Prinzip berücksichtigen. Die Elemente der Slater-Determinante sind die Ein-Teilchen-Spinorbitale $\chi_i(\mathbf{x}_N)$, die neben der Ortsabhängigkeit zusätzlich den Spin der jeweiligen Elektronen berücksichtigen. So lässt sich die Wellenfunktion eines N -Elektronensystems folgendermaßen formulieren:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.5)$$

2.2 Die Hartree-Fock-Näherung

Ausgangspunkt für die Näherungslösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung ist nun die oben beschriebene Slater-Determinante als N -Elektronen-Wellenfunktion, die in verkürzter Schreibweise folgende Form für den Grundzustand annimmt:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_N\rangle. \quad (2.6)$$

Nach dem Variationsprinzip ergibt sich die niedrigste Energie, die man durch die genäherte Wellenfunktion erhalten kann, zu:

$$E_0 = \langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle. \quad (2.7)$$

Die so berechnete Energie stellt — auch das besagt das Variationsprinzip [25] — eine obere Schranke der wahren Energie dar. Eine dazu äquivalente Aussage wäre somit: Die optimalen Spinorbitale für die Wellenfunktion sind diejenigen, welche die Energie des betrachteten Systems minimieren. Konkret ergibt sich die Grundzustandsenergie innerhalb der HF-Näherung zu:

$$E_0 = \sum_a \langle a|\hat{h}|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab||ab\rangle = \sum_a \langle a|\hat{h}|a\rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} (\langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle). \quad (2.8)$$

Hierbei beschreiben a und b besetzte Orbitale und \hat{h} ist der Ein-Elektron-Hamilton-Operator, der die kinetische Energie der einzelnen Elektronen sowie ihre Wechselwirkungen mit den verschiedenen Kernen im System berücksichtigt (s. die ersten beiden Terme in Gl. 2.3). Der erste Term der zweiten Summe stellt die Coulomb-Integrale, der zweite Term die Austauschintegrale dar.

2.2.1 Die Hartree-Fock-Gleichungen

Bei der Ableitung der HF-Prozedur ergibt sich ein Satz von Gleichungen, die HF-Gleichungen genannt werden. In Analogie zur Schrödinger-Gleichung handelt es sich hierbei um Eigenwertgleichungen. Im Folgenden schreiben wir statt \mathbf{x}_i (s. Gl. 2.5) nur (i) . Durch

$$\left[\hat{h}(1) + \sum_b \hat{J}_b(1) - \sum_b \hat{K}_b(1) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1), \quad (2.9)$$

mit

$$\left[\hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1) \right] \chi_a(1) = 0 \quad (2.10)$$

und der Definition des Fock-Operators

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_b \left(\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) \right) \quad (2.11)$$

können die HF-Gleichungen in die allgemeine Form

$$\hat{f}|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle \quad (2.12)$$

umgeschrieben werden. $|\chi_a\rangle$ beschreibt die sog. kanonischen Orbitale. Der Fock-Operator $\hat{f}(1)$ ist die Summe der Operatoren $\hat{h}(1)$ und eines effektiven Ein-Elektron-Potenzialoperators, der die Bezeichnung *HF-Potenzial* $\hat{v}^{HF}(1)$ trägt:

$$\hat{v}^{HF}(1) = \sum_b \left(\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) \right). \quad (2.13)$$

Durch Lösen der HF-Gleichungen ergibt sich die in Gl. 2.8 wiedergegebene Energie für den Grundzustand. Da der Fock-Operator der HF-Eigenwertgleichung wiederum selbst von den Spinorbitalen abhängt, können die Gleichungen nur iterativ mit dem Self-Consistent-Field (SCF)-Verfahren gelöst werden. Der wesentliche Vorteil der HF-Näherung besteht in der Tatsache, dass das N -Teilchen-Problem in ein N -Ein-Teilchen-Problem umgedeutet wird, wobei die Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch ein gemittelttes Potenzial, nämlich durch das HF-Potenzial, berücksichtigt wird.

Die kanonischen Molekülorbitale (MO's) sind delokalisiert. Da jedoch im Rahmen dieser Arbeit bei der *ab initio*-Berechnung der Selbstenergie und des Transmissionskoeffizienten ein Inkrementenschema verwendet wird (s. Abschnitt 2.12) ist es vorteilhaft, auf lokalisierte Orbitale zurückzugreifen. Zu diesem Zweck transformiert man die zuvor erhaltenen kanonischen Orbitale, so dass ihre Delokalisierung weitestgehend aufgehoben wird. Dies geschieht durch eine geeignete Lineartransformation von n besetzten kanonischen MO's [27]. In der Literatur sind verschiedene Verfahren beschrieben, wie z.B. das von C. Edmiston und K. Ruedenberg [28] sowie jenes von J. Pipek und G. Mezey [29], welche auf effiziente Weise Orbitale lokalisieren. Die Methode von J. Pipek und G. Mezey ist im Quantenchemie-Programm MOLPRO [30]

implementiert und wurde für die Lokalisierungen der Orbitale in dieser Arbeit verwendet.

2.3 Die Roothaan-Gleichungen

Um die HF-Gleichungen der Berechnung mit einem Computer zugänglich zu machen, werden sie in ein Matrix-Eigenwert-Problem umgeformt, da sich Matrizen mit dem Computer bequem handhaben lassen. Die prinzipielle Vorgehensweise wird anhand von *restricted closed-shell*-Systemen beschrieben. Hierbei finden jeweils immer zwei Elektronen in einem Orbital Platz. Aufgrund des Pauli-Prinzips unterscheiden sie sich durch ihren Spin. Die Spinanteile der Spinfunktionen können aus den Gleichungen herausintegriert werden, so dass man räumliche Orbitale ohne Spinanteil erhält. Daher erscheinen im Folgenden die Elektronenkoordinaten nicht mehr als \mathbf{x}_i (s. Gl. 2.5), sondern nur noch als räumlicher Anteil \vec{r}_i . Diese können vom Computer dann weiterverarbeitet werden. Für *closed-shell*-Systeme nehmen die HF-Gleichungen dann folgende Gestalt an:

$$\hat{f}(\vec{r}_1)\psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}_1). \quad (2.14)$$

Hier kennzeichnet $\psi_i(\vec{r}_1)$ ein Raumorbital ohne Spinanteil. Damit der Computer diese Eigenwertgleichungen lösen kann, werden die Raumorbitale mit einem Satz von Basisfunktionen $\{\phi_\mu(\vec{r}) | \mu = 1, 2, \dots, K\}$ in eine Reihe entwickelt:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_\mu(\vec{r}) \quad i = 1, 2, \dots, K. \quad (2.15)$$

K kennzeichnet die Anzahl der verwendeten Basisfunktionen. Zur exakten Beschreibung der Raumorbitale müsste man einen vollständigen Basissatz verwenden, der sich praktisch nicht handhaben lässt. Man umgeht dieses Problem, indem man einige Funktionen mit Bedacht auswählt, die das jeweilige Orbital beschreiben sollen. Setzt man nun die Reihe in die HF-Gleichungen ein und definiert auf folgende Weise die Überlappungs-Matrix und die Fock-Matrix:

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) \quad (2.16)$$

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \hat{f}(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1), \quad (2.17)$$

so erhält man die sog. Roothaan-Gleichungen,

$$\sum_\nu F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_\nu S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad i = 1, 2, \dots, K, \quad (2.18)$$

welche sich in der Matrixdarstellung durch eine einzelne Matrixgleichung darstellen lassen:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon. \quad (2.19)$$

\mathbf{C} stellt die Koeffizientenmatrix der Entwicklungskoeffizienten dar, wobei die Spalten dieser Matrix die Eigenvektoren repräsentieren, und ε ist eine Diagonalmatrix mit den Energieeigenwerten der jeweiligen Zustände als Diagonalelemente. \mathbf{F} ist die Matrixdarstellung des Fock-Operators. Seine Matrixelemente haben unter Berücksichtigung des verwendeten Basissatzes $\{\phi_\mu\}$ die Form:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) f(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) \\ &= \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \hat{h}(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) + \sum_a^{N/2} \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \left[2\hat{J}_a(\vec{r}_1) - \hat{K}_a(\vec{r}_1) \right] \phi_\nu(\vec{r}_1) \\ &= H_{\mu\nu}^{Kern} + \sum_a^{N/2} (2(\mu\nu|aa) - (\mu a|a\nu)). \end{aligned} \quad (2.20)$$

Die runde Klammerung bei den Zwei-Elektronen-Integralen deutet darauf hin, dass auf der linken Seite in der Klammerung die Basisfunktionen für das Elektron 1 aufgeführt sind, wobei die komplex-konjugierte Funktion links steht, also zuerst auftaucht. Rechts sind die Basisfunktionen von Elektron 2 nach gleichem Prinzip aufgeführt. Diese Schreibweise bezeichnet man als Chemiker-Notation. Die Kern-Hamilton-Matrix lässt sich weiter in einen kinetischen Teil für die Elektronen und einen Potenzialteil, resultierend aus den Kern-Elektron-Wechselwirkungen, unterteilen:

$$H_{\mu\nu}^{Kern} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nucl} \quad (2.21)$$

mit

$$\begin{aligned}
 T_{\mu\nu} &= \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_1}^2 \right] \phi_\nu(\vec{r}_1) \\
 V_{\mu\nu}^{nucl} &= \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \left[-\sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} \right] \phi_\nu(\vec{r}_1).
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

Entwickelt man nun die Orbitale der Summe aus Gl. 2.20 in einen Basissatz, so erhält man:

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu}^{Kern} + \sum_a \sum_{\lambda\sigma}^{N/2} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)] \\
 &= H_{\mu\nu}^{Kern} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right] \\
 &= H_{\mu\nu}^{Kern} + G_{\mu\nu}.
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

$G_{\mu\nu}$ ist der Zwei-Elektronen-Anteil der Fock-Matrix und $P_{\lambda\sigma}$ stellt die Dichtematrix dar:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^*. \tag{2.24}$$

Damit wären alle Elemente der Roothaan-Matrixgleichung beschrieben. Durch geeignete Diagonalisierungsmethoden kann diese dann gelöst werden.

2.4 Die SCF-Methode

Bei den HF-Gleichungen handelt es sich um inhomogene Differenzialgleichungen, da der Fock-Operator selbst von den zu bestimmenden Eigenfunktionen abhängt. Die Gleichungen müssen iterativ gelöst werden. Hierzu benötigt man einen Startwert für die Eigenfunktionen, die dann in den Fock-Operator eingesetzt werden. Oft geht man so vor, dass man die Ausgangsfunktionen zunächst semiempirisch bestimmt, z.B mit

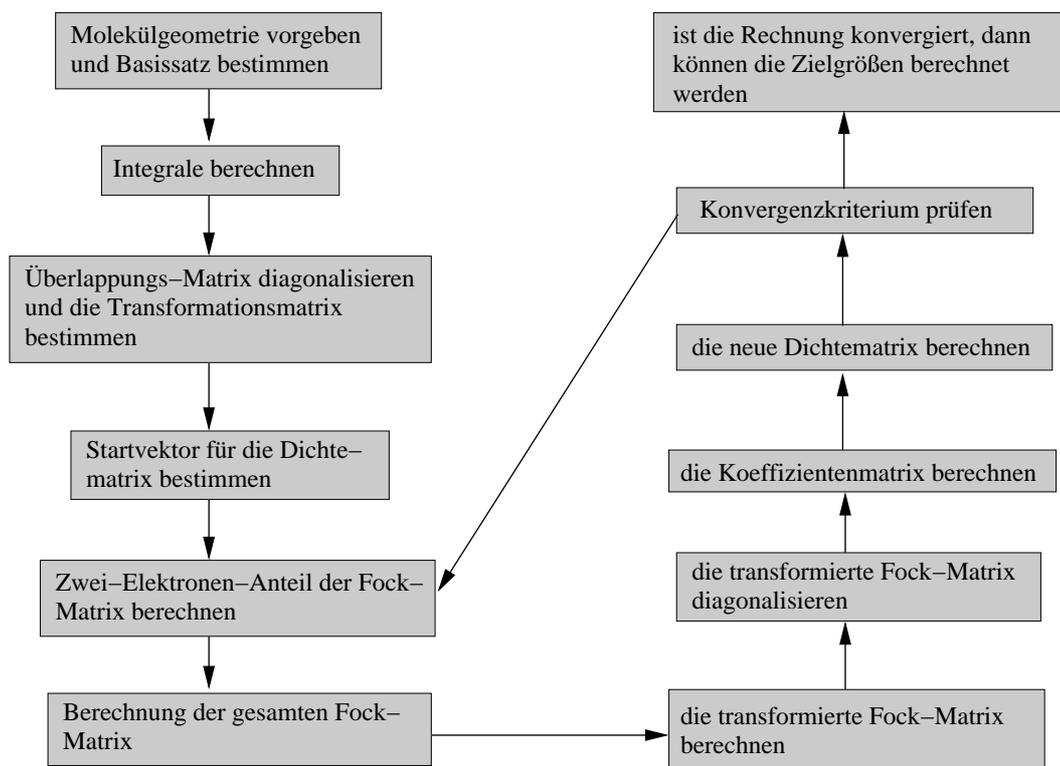


Abbildung 2.1: Die einzelnen Schritte der SCF-Rechnung zusammengefasst in einem Fließdiagramm. Details werden im Text diskutiert.

einer Extended-Hückel-Theorie (EHT)-Rechnung, und diese dann für die HF-Rechnung verwendet. Die Gleichungen werden dann so lange iteriert, bis sich die Energiewerte von einem Iterationsschritt zum nächsten bis auf einen vordefinierten Wert, der als Abbruchkriterium für die Prozedur dient, nicht mehr ändern. Das Fließdiagramm in Abb. 2.1 führt die einzelnen Schritte dieser SCF-Prozedur auf [24].

Zunächst muss für die Rechnung ein Molekül definiert werden. Zusätzlich braucht man einen Basissatz, mit dem dann die Rechnung durchgeführt wird. Nun werden die Elemente der Überlappungs-Matrix $S_{\mu\nu}$, die Elemente der Kern-Hamilton-Matrix $H_{\mu\nu}^{Kern}$ und die Zwei-Elektronen-Integrale $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ berechnet. Eine Möglichkeit, um die Transformationsmatrix \mathbf{X} zu erhalten, geht von der Diagonalisierung der Überlappungs-Matrix \mathbf{S} aus:

$$\mathbf{X} \equiv \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{U}\mathbf{s}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{U}^\dagger \quad (2.25)$$

mit

$$\mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} = \mathbf{s} \quad (2.26)$$

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbf{1}. \quad (2.27)$$

Nun kann mit dem ersten Iterationsschritt begonnen werden, indem man eine geschätzte Dichtematrix \mathbf{P} erzeugt. Wie schon erwähnt kann dies semiempirisch geschehen, oder man nimmt die Matrix \mathbf{H}^{Kern} und setzt sie in \mathbf{P} ein. Mit \mathbf{P} können dann alle Zwei-Elektronen-Integrale ausgerechnet werden, so dass die Fock-Matrix \mathbf{F} gebildet werden kann. Mit \mathbf{X} erhält man dann die transformierte Fock-Matrix \mathbf{F}^\dagger , so dass nach

$$\mathbf{F}^\dagger \mathbf{C}^\dagger = \mathbf{C}^\dagger \boldsymbol{\varepsilon}^\dagger \quad (2.28)$$

\mathbf{C}^\dagger und $\boldsymbol{\varepsilon}^\dagger$ berechnet werden können. Hieraus ergibt sich dann die Koeffizientenmatrix \mathbf{C} , womit die neue Dichtematrix erzeugt wird. Die Schritte ab der Berechnung von \mathbf{G} werden so lange ausgeführt, bis \mathbf{P} des letzten Iterationsschrittes \mathbf{P} des vorletzten Iterationsschrittes entspricht bzw. ein vorgegebener Wert für die Energiedifferenz zwischen den letzten beiden Iterationen unterschritten wird. Nun können mit den erhaltenen Matrizen die gewünschten Größen berechnet werden, wie z.B. die Erwartungswerte und die Energie des Moleküls.

2.5 Zeitunabhängige Störungstheorie

Bei den *ab initio*-Berechnungen der korrelationskorrigierten angeregten Zustände und der Ladungstransporteigenschaften mit dem Programm GREENS von M. Albrecht [31] wurde ausgiebig von der Störungstheorie — speziell der Störungstheorie 2. Ordnung — Gebrauch gemacht, weshalb dieses Thema an dieser Stelle ausführlicher diskutiert wird. In Quantenchemieprogrammen wie z.B. MOLPRO [30] und GAUSSIAN [32] ist die zeitunabhängige Störungstheorie in Form der Møller-Plesset (MP)-Störungstheorie [33] standardmäßig implementiert. Im Abschnitt über die Green's-Funktion wird gezeigt werden, dass der zur Konstruktion der Selbstenergie — sie definiert als wesentlicher Bestandteil der Dyson-Gleichung die entsprechende Green's-Funktion — verwendete Formalismus zu einer Formel führt, die mit dem Ausdruck für die Störungstheorie 2. Ordnung (MP2) im Rahmen des MP-Formalismus korrespondiert. Deshalb werden an dieser Stelle zunächst auf konventionelle Weise die Grundzüge der allgemeinen Störungstheorie und der MP-Störungstheorie dargestellt.

2.5.1 Allgemeine und Møller-Plesset-Störungstheorie

Bei der Störungstheorie wird der Hamilton-Operator aufgeteilt in einen ungestörten Teil \hat{H}_0 , der als gelöst betrachtet wird, und in einen Störteil \hat{H}' , der den Störungsanteil beinhaltet [34]. Letzterer wird durch einen Faktor parametrisiert:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}' \\ \hat{H}_0\Phi_i &= E_i\Phi_i, \quad i = 0, 1, 2, \dots, \infty.\end{aligned}\tag{2.29}$$

λ kann Werte von 0 bis 1 annehmen. Bei $\lambda = 0$ beschreibt man also das ungestörte System und bei $\lambda = 1$ wird die Störung vollständig berücksichtigt. Die gestörte Schrödinger-Gleichung nimmt somit folgende Form an:

$$\hat{H}\Psi = W\Psi,\tag{2.30}$$

wobei W für den Energieeigenwert des gestörten Systems steht. Damit die Störung handhabbar wird und sich systematisch berechnen lässt, werden die Wellenfunktion und die Energie in eine Taylor-Reihe entwickelt:

$$\begin{aligned}\Psi &= \lambda^0\Psi_0 + \lambda^1\Psi_1 + \lambda^2\Psi_2 + \lambda^3\Psi_3 + \dots \\ W &= \lambda^0W_0 + \lambda^1W_1 + \lambda^2W_2 + \lambda^3W_3 + \dots\end{aligned}\tag{2.31}$$

Systems resultiert — ein (Gl. 2.36), um die Störbeiträge zur Energie und zur Wellenfunktion in der entsprechenden Ordnung berechnen zu können. Die folgenden Gleichungen zeigen diese Vorgehensweise für die Korrektur der Wellenfunktion zur 1. Ordnung [34]:

$$|\Psi_i\rangle = \sum_i c_i |\Phi_i\rangle \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_0|\Psi_1\rangle + \hat{H}'|\Phi_0\rangle &= E_0|\Psi_1\rangle + W_1|\Phi_0\rangle & | \cdot \langle \Phi_j | \\ \langle \Phi_j | \hat{H}_0 | \Psi_1 \rangle + \langle \Phi_j | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle &= E_0 \langle \Phi_j | \Psi_1 \rangle + W_1 \langle \Phi_j | \Phi_0 \rangle \\ \sum_i c_i \langle \Phi_j | \hat{H}_0 | \Phi_i \rangle + \langle \Phi_j | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle &= \sum_i c_i E_0 \langle \Phi_j | \Phi_i \rangle + W_1 \underbrace{\langle \Phi_j | \Phi_0 \rangle}_0 \\ c_j \langle \Phi_j | \hat{H}_0 | \Phi_j \rangle + \langle \Phi_j | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle &= c_j E_0 \\ c_j &= \frac{\langle \Phi_j | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_j}, \end{aligned} \quad (2.37)$$

so dass

$$\Psi_1 = \sum_i \frac{\langle \Phi_i | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_i} |\Phi_i\rangle, \quad \text{mit } i \neq 0. \quad (2.38)$$

Zur Ermittlung der Energien und Wellenfunktionen höherer Ordnung geht man analog vor, wobei allerdings auch die Komplexität der Störterme ansteigt, die sich in höheren Ordnungen nicht systematisch nach Störordnungen kategorisieren lassen [35]. Es kann gezeigt werden, dass die Energie bis zur Ordnung $2n+1$ berechnet werden kann, wenn die Wellenfunktion n -ter Ordnung vorliegt. In der noch zu diskutierenden zeitabhängigen Störungstheorie, welche die Grundlage für die Green's-Funktionen-Theorie bildet, führt man eine künstliche Zeitabhängigkeit ein. Über den sog. Zeitentwicklungsoperator können die Störterme dann systematisiert werden, da die Störungen nach der Zeit sortiert vorliegen. Ein sehr nützliches Werkzeug zur Untersuchung dieser zeitgeordneten Störterme stellen die Feynman-Diagramme bzw. deren Derivate, nämlich die Goldstone-Diagramme, dar. Diese *modifizierten* Feynman-Diagramme lassen sich auf zeitunabhängige Störungsentwicklungen anwenden. Ein Beispiel zu ihrer Verwendung findet man weiter unten im Abschnitt 2.5.3 zur Störungstheorie von *open-shell*-Systemen. Möchte man nun die Korrelationsenergie in Atomen und Molekülen explizit berechnen, so muss der hier vorgestellte allgemeine Formalismus natürlich spezifiziert werden. In der Praxis geht man häufig so vor, dass die HF-Grundzustandswellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ als Wellenfunktion des ungestörten Systems angesetzt wird. Berechnet man

nun auf dieser Grundlage die Elektronen-Korrelationsenergien mithilfe der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie, so ergibt sich die Møller-Plesset-Störungstheorie. Die Korrelationsenergie kann nun berechnet werden, indem man die Summe über die Elektronen m des Ein-Elektron-Fock-Operators $\hat{f}(m)$ als \hat{H}_0 ansetzt [24]:

$$\hat{H}_0 = \sum_{m=1}^n \hat{f}(m), \quad (2.39)$$

wobei

$$\hat{f}(m) = -\frac{1}{2}\nabla_m^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{m\alpha}} + \sum_{j=1}^n \left[\hat{J}_j(m) - \hat{K}_j(m) \right]. \quad (2.40)$$

α ist der Summationsindex für die Kerne, j jener für die Elektronen, \hat{J} und \hat{K} sind der Coulomb- bzw. Austausch-Operator. Unter Berücksichtigung der HF-Eigenwertgleichung

$$\hat{f}_i(m)u_i(m) = \varepsilon_i u_i(m), \quad (2.41)$$

wobei $u_i(m)$ ein Spin-Orbital repräsentiert, sind die Eigenwerte von \hat{H}_0 gegeben durch:

$$\hat{H}_0|\Phi_0\rangle = \left(\sum_{m=1}^n \varepsilon_m \right) |\Phi_0\rangle. \quad (2.42)$$

Der Störoperator ergibt sich zwanglos aus der Differenz des exakten Hamilton-Operators \hat{H} und \hat{H}_0 zu

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}_0 = \sum_l \sum_{m>l} \frac{1}{r_{ml}} - \sum_{m=1}^n \sum_{j=1}^n \left[\hat{J}_j(m) - \hat{K}_j(m) \right]. \quad (2.43)$$

Betrachtet man nun Gl. 2.35, so sieht man, dass

$$E_0 + W_1 = \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 + \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle. \quad (2.44)$$

Somit ergibt die HF-Grundzustandsenergie im Rahmen der MP-Störungstheorie die Beiträge der Störung 0. und 1. Ordnung. Abschließend wird die Störungsenergie 2. Ordnung ohne weitere Erläuterungen angegeben:

$$W_2 = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{vir} \frac{|\langle ab|r_{12}^{-1}|ij\rangle - \langle ab|r_{12}^{-1}|ji\rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (2.45)$$

$$\langle ab|r_{12}^{-1}|ij\rangle \equiv \iint u_a^*(\mathbf{x}_1)u_b^*(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}u_i(\mathbf{x}_1)u_j(\mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_1d\mathbf{x}_2.$$

Dabei sind wir von der Chemiker-Notation (s. Gl. 2.20) zur Physiker-Notation für die Zwei-Elektronen-Integrale übergegangen. i und j laufen über die virtuellen Orbitale, a und b über die besetzten. Insgesamt ergibt sich für die MP2-Energie also

$$MP2 = E_0 + W_1 + W_2$$

$$= E_{HF} + \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{vir} \frac{|\langle ab|r_{12}^{-1}|ij\rangle - \langle ab|r_{12}^{-1}|ji\rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}. \quad (2.46)$$

2.5.2 Störungstheorie auf der Grundlage der Bloch-Gleichung

Zum Ergebnis des letzten Abschnitts gelangt man auch, wenn man die Störungstheorie auf Grundlage der Bloch-Gleichung betreibt. Der Vorteil hierbei besteht vor allem darin, dass sich dieser Formalismus zum einen auf *open-shell*-Systeme anwenden lässt und zum anderen ermöglicht dieser Ansatz eine diagrammatische Behandlung der in ihrer algebraischen Struktur kompliziert gestalteten Störterme. Die Informationen sind im Wesentlichen dem Buch von I. Lindgren und J. Morrison [36] entnommen. Der Ansatz bei dieser Theorie besteht in der Einteilung des Hilbert-Raumes in einen Modellraum P und einen Korrelationsraum Q :

$$\hat{P} = \sum_{b=1}^d |\Psi_0^b\rangle\langle\Psi_0^b| \quad (2.47)$$

$$\hat{Q} = \sum_{\beta \notin P} |\beta\rangle\langle\beta|. \quad (2.48)$$

Der P -Raum beinhaltet die Modellfunktionen, also die Wellenfunktionen des ungestörten Systems. Wirkt \hat{P} auf die exakte Wellenfunktion, so erhält man die Modellfunktion. Des Weiteren wird ein Wellenoperator $\hat{\Omega}$ definiert, der die exakte Wellenfunktion liefert, wenn er auf die Modellfunktion angewendet wird:

$$|\Psi_0^a\rangle = \hat{P}|\Psi^a\rangle \quad (a = 1, 2, \dots, d) \quad (2.49)$$

$$|\Psi^a\rangle = \hat{\Omega}|\Psi_0^a\rangle \quad (a = 1, 2, \dots, d). \quad (2.50)$$

Der Wellenoperator ist für alle betrachteten Zustände gleich. Unter Benutzung dieser Operatoren kann die Bloch-Gleichung aus der Schrödinger-Gleichung abgeleitet werden [36]:

$$[\hat{\Omega}, \hat{H}_0] \hat{P} = \hat{V} \hat{\Omega} \hat{P} - \hat{\Omega} \hat{P} \hat{V} \hat{\Omega} \hat{P}. \quad (2.51)$$

Die Bloch-Gleichung gibt einen expliziten Ausdruck für den Wellenoperator $\hat{\Omega}$. Der Wellenoperator kann als folgende Reihe ausgeschrieben werden:

$$\hat{\Omega} = 1 + \hat{\Omega}^{(1)} + \hat{\Omega}^{(2)} + \dots, \quad (2.52)$$

wobei $\hat{\Omega}^{(n)}$ n Wechselwirkungen mit der Störung beinhaltet. Sortiert man nun die Störbeiträge gemäß ihrer Ordnung, so folgen aus der Bloch-Gleichung die Ausdrücke der Wellenoperatoren entsprechend ihrer Ordnung:

$$[\hat{\Omega}^{(1)}, \hat{H}_0] \hat{P} = \hat{Q} \hat{V} \hat{P} \quad (2.53)$$

$$[\hat{\Omega}^{(2)}, \hat{H}_0] \hat{P} = \hat{Q} \hat{V} \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P} - \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P} \hat{V} \hat{P} \quad (2.54)$$

$$[\hat{\Omega}^{(3)}, \hat{H}_0] \hat{P} = \hat{Q} \hat{V} \hat{\Omega}^{(2)} \hat{P} - \hat{\Omega}^{(2)} \hat{P} \hat{V} \hat{P} - \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P} \hat{V} \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}. \quad (2.55)$$

Mithilfe dieser Gleichungen ist es nun möglich, einen effektiven Hamilton-Operator zu konstruieren, der als Eigenfunktionen die Modellfunktionen besitzt, als Eigenwerte jedoch die exakten Energieeigenwerte liefert:

$$\hat{H}_{eff} \Psi_0^a = E_0 \Psi_0^a, \quad \hat{H}_{eff} = \hat{P} \hat{H} \hat{\Omega} \hat{P}. \quad (2.56)$$

Formt man die Bloch-Gleichung um zu:

$$(E_0 - \hat{H}_0) \hat{\Omega} \hat{P} = \hat{V} \hat{\Omega} \hat{P} - \hat{\Omega} \hat{P} \hat{V} \hat{\Omega} \hat{P}, \quad (2.57)$$

so lassen sich mithilfe der Definition des Auflösungs-Operators \hat{R} die für die Rechnungen benötigten algebraischen Ausdrücke für die korrigierten Wellenfunktionen und Energieeigenwerte der gewünschten Ordnung ausschreiben.

$$\hat{R} = \frac{\hat{Q}}{E_0 - \hat{H}_0} = \sum_{\beta \notin P} \frac{|\beta\rangle\langle\beta|}{E_0 - \hat{H}_0}, \quad (2.58)$$

$$\hat{R}\hat{Q} = \hat{R}. \quad (2.59)$$

Wendet man den Auflösungs-Operator auf die Bloch-Gleichung an, so ergibt sich:

$$\hat{Q}\hat{\Omega}\hat{P} = \hat{R}(\hat{V}\hat{\Omega}\hat{P} - \hat{\Omega}\hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}\hat{P}). \quad (2.60)$$

Sortiert man wieder die einzelnen Ausdrücke gemäß ihrer Ordnung, so folgen:

$$\hat{\Omega}^{(1)}\hat{P} = \hat{R}\hat{V}\hat{P} \quad (2.61)$$

$$\hat{\Omega}^{(2)}\hat{P} = \hat{R}\hat{V}\hat{R}\hat{V}\hat{P} - \hat{R}^2\hat{V}\hat{P}\hat{V}\hat{P} \quad (2.62)$$

$$\hat{\Omega}^{(3)}\hat{P} = \hat{R}\hat{V}\hat{R}\hat{V}\hat{R}\hat{V}\hat{P} - \hat{R}\hat{V}\hat{R}^2\hat{V}\hat{P}\hat{V}\hat{P} - \hat{R}^2\hat{V}\hat{R}\hat{V}\hat{P}\hat{V}\hat{P} \quad (2.63)$$

$$+ \hat{R}^3\hat{V}\hat{P}\hat{V}\hat{P}\hat{V}\hat{P} - \hat{R}^2\hat{V}\hat{P}\hat{V}\hat{R}\hat{V}\hat{P}. \quad (2.64)$$

Damit lassen sich die Wellenfunktionen der gewünschten Ordnung ausschreiben:

$$\Psi^{(1)} = \hat{\Omega}^{(1)}\hat{P} = \sum_{\beta} \frac{|\beta\rangle\langle\beta|\hat{V}|\Psi_0^a\rangle}{E_0 - \hat{H}_0} \quad (2.65)$$

$$\Psi^{(2)} = \hat{\Omega}^{(2)}\hat{P} = \sum_{\beta\gamma} \frac{|\beta\rangle\langle\beta|\hat{V}|\gamma\rangle\langle\gamma|\hat{V}|\Psi_0^a\rangle}{(E_0 - E_0^\beta)(E_0 - E_0^\gamma)} - \sum_{\alpha\beta} \frac{|\beta\rangle\langle\beta|\hat{V}|\alpha\rangle\langle\alpha|\hat{V}|\Psi_0^a\rangle}{(E_0 - E_0^\beta)^2}. \quad (2.66)$$

Will man nun die Ausdrücke für die Energiekorrekturen erhalten, so bildet man die Matrixelemente mit den entsprechenden effektiven Hamilton-Operatoren, z.B.:

$$\hat{H}_{eff}^{(1)} = \hat{P}\hat{V}\hat{P} \quad (2.67)$$

$$\hat{H}_{eff}^{(2)} = \hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}^{(1)}\hat{P} = \hat{P}\hat{V}\hat{R}\hat{V}\hat{P}. \quad (2.68)$$

Die Energieeigenwerte 1. und 2. Ordnung lauten dann:

$$E^{a(1)} = \langle \Psi_0^a | \hat{H}_{eff}^{(1)} | \Psi_0^a \rangle = \langle \Psi_0^a | \hat{V} | \Psi_0^a \rangle \quad (2.69)$$

$$E^{a(2)} = \langle \Psi_0^a | \hat{H}_{eff}^{(2)} | \Psi_0^a \rangle = \sum_{\beta \notin P} \frac{\langle \Psi_0^a | \hat{V} | \beta \rangle \langle \beta | \hat{V} | \Psi_0^a \rangle}{E_0 - E_0^\beta}. \quad (2.70)$$

Beim Auswerten dieser Ausdrücke stößt man dann wieder auf die Ergebnisse aus Gl. 2.44 und Gl. 2.45.

2.5.3 Anwendung der Störungstheorie auf *open-shell*-Systeme

Da im Rahmen dieser Arbeit angeregte Zustände berechnet werden, muss der Ansatz des letzten Abschnitts erweitert werden, so dass auch *open-shell*-Systeme von dieser Theorie erfasst werden. Die benötigten Operatoren werden hier in zweiter Quantisierung dargestellt, so dass sie sich in Normalenform darstellen lassen und die Operatorprodukte mittels des Wick-Theorems untersucht werden können. Die wesentlichen Merkmale und Notationskonventionen sind im Anhang A sowie B in knapper Form zur Orientierung aufgeführt. Im Gegensatz zum *closed-shell*-System, welches Lochzustände und Teilchenzustände beinhaltet, muss man bei *open-shell*-Systemen zusätzlich Valenzzustände berücksichtigen. Wie zuvor definiert man einen Modellraum P und einen Korrelationsraum Q . Diesmal jedoch beinhaltet der Modellraum alle Konfigurationen, die man durch die möglichen Verteilungen der Valenzelektronen über die offenen Schalen konstruieren kann.

Ermittlung des effektiven Hamilton-Operators

Wie bereits oben erwähnt, erhält man mit dem effektiven Hamilton-Operator n -ter Ordnung als Eigenwert die exakte Energie der n -ten Ordnung, wobei die Modellfunktionen die Eigenfunktionen des Operators sind. Der effektive Hamilton-Operator beinhaltet den Wellenoperator der Ordnung $n - 1$. Der Wellenoperator ist durch die Bloch-Gleichung gegeben. In der Normalenform lautet der Wellenoperator $\hat{\Omega}$:

$$\hat{\Omega} = 1 + \sum_{ij} \{a_i^\dagger a_j\} \chi_j^i + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \{a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k\} \chi_{kl}^{ij} + \dots \quad (2.71)$$

Dabei bedeuten die geschweiften Klammern, dass nur der jeweilige Anteil (Ein-Teilchen, Zwei-Teilchen) aufsummiert wird. Weiteres zur Normalenform findet sich in Ref. [36] und im Anhang B. Die Störung V kann also in Null-, Ein- und Zwei-Teilchen-Anteile aufgesplittet werden:

$$V = V_0 + V_1 + V_2 \quad (2.72)$$

$$V_0 = \sum_a \langle a | -u | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} (\langle ab | r_{12}^{-1} | ab \rangle - \langle ba | r_{12}^{-1} | ab \rangle) \quad (2.73)$$

$$V_1 = \sum_{ij} \{a_i^\dagger a_j\} \langle i | v | j \rangle \quad (2.74)$$

$$V_2 = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \{a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k\} \langle ij | r_{12}^{-1} | kl \rangle. \quad (2.75)$$

Verwendet man HF-Orbitale, so ist die Störung V_0 schon im HF-Formalismus mit inbegriffen. Es bleibt V_1 , das den Nicht-Diagonalelementen der Fock-Matrix entspricht (F_{off}) sowie die Störung V_2 , welche keine Berücksichtigung bei der HF-Rechnung erfährt.

Der effektive Hamilton-Operator 2. Ordnung ist gegeben durch:

$$\hat{H}_{eff}^{(2)} = \hat{P} \hat{V} \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}. \quad (2.76)$$

Die konkreten Ausdrücke für $\hat{H}_{eff}^{(2)}$ können mithilfe des Wick-Theorems in Form von Goldstone-Diagrammen ermittelt und dargestellt werden. Es ergibt sich eine ganze Fülle von Diagrammen, von denen die der Ein-Teilchen-Wechselwirkungen 2. Ordnung in Abb. 2.2 wiedergegeben sind.

Die den Diagrammen aus Abb. 2.2 entsprechenden algebraischen Ausdrücke lauten:

$$\begin{aligned} a) &= a_m^\dagger a_n \sum_{ars} \frac{\langle ma | r_{12}^{-1} | rs \rangle \langle rs | r_{12}^{-1} | na \rangle}{\varepsilon_n + \varepsilon_a - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \\ b) &= a_m^\dagger a_n \sum_{ars} \frac{\langle ma | r_{12}^{-1} | sr \rangle \langle rs | r_{12}^{-1} | na \rangle}{\varepsilon_n + \varepsilon_a - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \\ c) &= a_m^\dagger a_n \sum_{abr} \frac{\langle ab | r_{12}^{-1} | nr \rangle \langle mr | r_{12}^{-1} | ab \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_m} \\ d) &= a_m^\dagger a_n \sum_{abr} \frac{\langle ab | r_{12}^{-1} | nr \rangle \langle rm | r_{12}^{-1} | ab \rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_m}. \end{aligned}$$

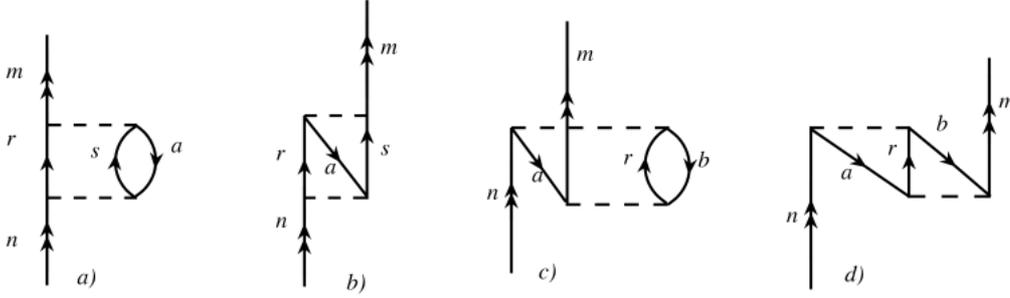


Abbildung 2.2: Ein-Teilchen-Diagramme zweiter Ordnung der Coulomb-Wechselwirkungen von $\hat{H}_{eff}^{(2)}$. Die Linien mit Doppelpfeilen repräsentieren Valenzlinien.

Im Rahmen dieser Theorie kann man das sog. *linked-diagram*-Theorem für *open-shell*-Systeme ableiten, welches die Möglichkeit bietet, den Wellenoperator $\hat{\Omega}$ mit der gewünschten Ordnung zu konstruieren. Die Gleichung für dieses Theorem lautet:

$$\left[\hat{\Omega}^{(n)}, \hat{H}_0 \right] = \left(\hat{Q}\hat{V}\hat{\Omega}^{(n-1)} - \sum_{m=1}^{n-1} \hat{\Omega}^{(n-m)} \hat{P}\hat{V}\hat{\Omega}^{(m-1)} \right)_{linked}. \quad (2.77)$$

Hierbei müssen nur *linked*-Diagramme berücksichtigt werden, da sich die *unlinked*-Diagramme zu Null aufaddieren. Der zweite Term auf der rechten Seite ergibt die *folded*-Diagramme [50]. Summiert man alle Ordnungen auf, so lässt sich das Theorem komprimiert formulieren als:

$$\left[\hat{\Omega}, \hat{H}_0 \right] = \left(\hat{Q}\hat{V}\hat{\Omega} - \chi\hat{P}\hat{V}\hat{\Omega} \right)_{linked}. \quad (2.78)$$

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Konstruktion eines effektiven Hamilton-Operators die Möglichkeit bietet, Korrelationsbeiträge der Elektronen für Grundzustände und angeregte Zustände nach der beschriebenen Weise zu erhalten, wie es für das verwendete Inkrementenschema, welches bei den *ab initio*-Rechnungen dieser Arbeit verwendet wurde, nötig ist. Die Grundkonzepte beider Theorien, die des effektiven Hamilton-Operators und die der Green's-Funktion-Theorie, welche im Abschnitt 2.7 genauer erläutert wird, ähneln sich in vielerlei Hinsicht. Die Grundkonzepte der Störungstheorie wurden hier zunächst anhand des effektiven Hamilton-Operators verdeutlicht, um den Zugang zum Green's-Funktionen-Formalismus zu erleichtern. So kann gezeigt werden, dass beispielsweise der effektive Hamilton-Operator 2. Ordnung $\hat{H}_{eff}^{(2)}$ über

$$H_{eff_{rs}}^{(2)} - F_{rs} = \Sigma_{rs}^{(2)}(\omega = \varepsilon_r) \quad (2.79)$$

mit der Selbstenergie Σ und somit mit der Green's-Funktion zusammenhängt [31].

2.6 Zeitabhängige Störungstheorie

Dieses Unterkapitel gibt nun einen groben Überblick über die zeitabhängige Störungstheorie. Basierend auf den Grundlagen dieser Theorie soll später die Verwendung des Green's-Funktionen-Formalismus gezeigt werden, der das nötige Instrumentarium zur Lösung von Problemstellungen in der zeitabhängigen Störungstheorie zur Verfügung stellt. Es wird sich zeigen, dass aus der Störungstheorie Ausdrücke hergeleitet werden können, welche die Definition einer Green's-Funktion in sich tragen. In diese Formulierungen gehen die Störungen zeitgeordnet ein und können sowohl algebraisch als auch diagrammatisch ausgewertet werden. Die Grundlagen sind hier dem Buch von E. K. U. Gross, E. Runge und O. Heinonen [35] entnommen.

Bei der zeitabhängigen Störungstheorie geht man davon aus, dass die exakte Wellenfunktion $|\Psi_0\rangle$ über den Zeitentwicklungs-Operator aus der ungestörten Wellenfunktion $|\Phi_0\rangle$ erhalten werden kann:

$$|\Psi_0\rangle = \hat{U}(0, -\infty)|\Phi_0\rangle. \quad (2.80)$$

Ein geeigneter allgemeiner Ausdruck für \hat{U} wurde im Anhang (D.3, Gl. D.32) gegeben. Bei der Verwendung dieses Operators muss daran gedacht werden, dass er im Dirac-Bild entwickelt wurde. Der Vorteil hierbei ist, wie bereits erwähnt, die Ordnung der enthaltenen Potenziale:

$$\hat{U}(t, t') = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i/\hbar)^n}{n!} \int_{t'}^t dt_1 \int_{t'}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{t'}^{t_{n-1}} dt_n \hat{T} [\hat{v}(t_1)_I \cdots \hat{v}(t_n)_I]. \quad (2.81)$$

Der Index I kennzeichnet, dass die Operatoren im Dirac-Bild entwickelt wurden. Es wird ein Hamilton-Operator mit einer künstlichen Zeitabhängigkeit derart definiert, dass bei $t = \pm\infty$ keine Störung vorliegt. Erst bei $t = 0$ soll die Störung vollständig eingeschaltet sein. Dieser Hamilton-Operator nimmt im Schrödinger-Bild (zur Bild-Transformation s. Anhang D) die Form

$$\begin{aligned} \hat{H}_\epsilon(t)_S &\equiv \hat{H}_0 + e^{-\epsilon|t|}\hat{v}, & \text{mit } \epsilon > 0 \\ \hat{v} &= \lambda\bar{v} \end{aligned} \quad (2.82)$$

an. Der Index S kennzeichnet das Schrödinger-Bild, ϵ stellt einen justierbaren Faktor dar und λ parametrisiert die Störung. Man sieht, dass $\hat{H}_\epsilon(t)_S$ die geforderten Eigenschaften erfüllt:

$$\begin{aligned}\hat{H}_\epsilon(t \rightarrow \pm\infty) &= \hat{H}_0 \\ \hat{H}_\epsilon(t \rightarrow 0) &= \hat{H}.\end{aligned}\tag{2.83}$$

Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung nimmt bei $t = \pm\infty$ also die Form

$$i\frac{\partial|\Psi_\epsilon(t)\rangle_S}{\partial t} = \hat{H}_0|\Psi_\epsilon(t)\rangle_S\tag{2.84}$$

an, während die allgemeine Form

$$i\frac{\partial|\Psi_\epsilon(t)\rangle_S}{\partial t} = \hat{H}_\epsilon(t)|\Psi_\epsilon(t)\rangle_S\tag{2.85}$$

lautet. Die Einheiten wurden derartig gewählt, dass \hbar den Wert 1 erhält. Der Zustand aus Gl. 2.85 muss sich bei $t = -\infty$ aus dem ungestörten Zustand entwickeln:

$$\begin{aligned}|\Psi_\epsilon(t \rightarrow -\infty)\rangle_S &= \hat{U}(t \rightarrow -\infty, 0)|\Phi_0\rangle \\ &= e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)}|\Phi_0\rangle \\ &= e^{-i\hat{H}_0 t}|\Phi_0\rangle \\ &= e^{-iW_0 t}|\Phi_0\rangle.\end{aligned}\tag{2.86}$$

Die Tomonaga-Schwinger-Gleichung (Gl. D.30) stellt die Bewegungsgleichung für die Zustände im Dirac-Bild dar, so dass gilt:

$$i\frac{\partial|\Psi_\epsilon(t)\rangle_I}{\partial t} = \underbrace{e^{-\epsilon|t|}\hat{v}(t)}_{\hat{v}(t)}|\Psi_\epsilon(t)\rangle_I.\tag{2.87}$$

Für $t \rightarrow \pm\infty$ verschwindet die rechte Seite von Gl. 2.87:

$$\lim_{t \rightarrow \pm\infty} i\frac{\partial|\Psi_\epsilon(t)\rangle_I}{\partial t} = 0.\tag{2.88}$$

Daraus folgt, dass die Zustandsvektoren bei $t = \pm\infty$ zeitunabhängig sind. Unter Verwendung von Gl. 2.86 erhält man für den Zustand $|\Psi_\epsilon(t)\rangle_I$ bei $t = -\infty$:

$$\begin{aligned}
\lim_{t \rightarrow -\infty} |\Psi_\epsilon(t)\rangle_I &= \lim_{t \rightarrow -\infty} \underbrace{e^{i\hat{H}_0 t} |\Psi_\epsilon(t)\rangle_S}_{\text{Bild-Transformation}} \\
&= e^{i\hat{H}_0 t} e^{-iW_0 t} |\Phi_0\rangle \\
&= |\Phi_0\rangle.
\end{aligned} \tag{2.89}$$

Damit ergibt sich für den Zustand $|\Psi_\epsilon(t)\rangle_I$ die Lösung:

$$|\Psi_\epsilon(t)\rangle_I = \hat{U}_\epsilon(t, -\infty) |\Phi_0\rangle. \tag{2.90}$$

Bei $t = 0$ ist die Störung vollständig eingeschaltet und man erhält für den Zustand dann

$$|\Psi_\epsilon(0)\rangle_I = \hat{U}_\epsilon(0, -\infty) |\Phi_0\rangle. \tag{2.91}$$

Unter den Bedingungen des Gell-Mann-Low-Theorems [37], welches aufgrund seiner Komplexität hier nicht näher erläutert wird, geht dieser Zustand in den exakten Zustand über, wenn das Potenzial durch ϵ adiabatisch eingeschaltet wird:

$$\frac{|\Psi_0\rangle}{\langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{|\Psi_\epsilon(0)\rangle}{\langle \Phi_0 | \Psi_\epsilon(0) \rangle}. \tag{2.92}$$

Aus der Herleitung des Gell-Mann-Low-Theorems ergibt sich letztendlich ein Ausdruck, der es erlaubt, die Störreihenentwicklung nach dem Parameter λ mittels einer Green's-Funktion auszuwerten [35]:

$$\begin{aligned}
iG_{\alpha\beta}(rt, r't') &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\langle \Phi_0 | S_\epsilon | \Phi_0 \rangle} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n \\
&\quad \times e^{-\epsilon(|t_1| + \cdots + |t_n|)} \langle \Phi_0 | \hat{T} \left[\hat{v}(t_1)_I \cdots \hat{v}(t_n)_I \hat{\psi}_\alpha(rt)_I \hat{\psi}_\beta^\dagger(r't')_I \right] | \Phi_0 \rangle.
\end{aligned} \tag{2.93}$$

Die Indizes α und β stehen für den Spin und $S_\epsilon \equiv \hat{U}_\epsilon(\infty, -\infty)$. Mit Gl. 2.93 ist der Brückenschlag zwischen der zeitunabhängigen Störungstheorie und dem Green's-Funktionen-Formalismus vollzogen. Diese Gleichung liefert zudem die Verknüpfung zu den Feynman-Diagrammen. Im Unterkapitel 2.7 über die Green's-Funktion wird

gezeigt werden, wie man mithilfe der Dyson-Gleichung und damit der Selbstenergie Σ die Green's-Funktion berechnen kann. Darüber hinaus wurde im Abschnitt über den effektiven Hamilton-Operator \hat{H}_{eff} in der Störungstheorie der Zusammenhang zwischen \hat{H}_{eff} und Σ in 2. Ordnung aufgezeigt. Damit ist eine Verknüpfung der drei Theorien, nämlich der des effektiven Hamilton-Operators (erhalten aus der Bloch-Gleichung (2.51)), der zeitabhängigen Störungstheorie und der des Green's-Funktionen-Formalismus, hergestellt.

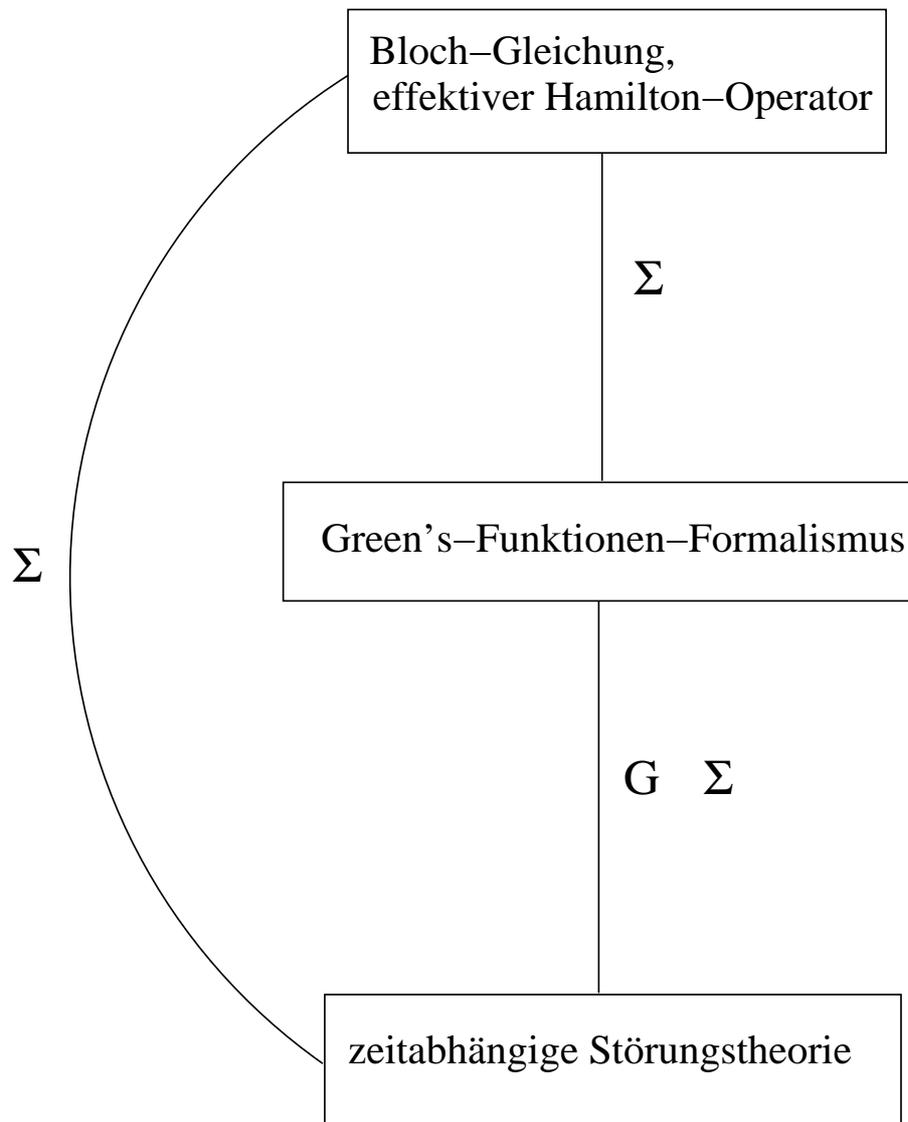


Abbildung 2.3: Zusammenhang zwischen den dargestellten Theorien.

2.7 Die Green's-Funktion

Im Rahmen dieser Arbeit sind Theorien und folglich Programme (GREENS und EH-GREENS) zum Einsatz gekommen, welche ausgiebig die Green's-Funktion — genauer gesagt die Ein-Teilchen-Green's-Funktion — zur Berechnung der interessierenden Zielgrößen verwenden. Deshalb wird an dieser Stelle dieser wichtige Aspekt, eben der Green's-Funktionen-Formalismus, der vor allem bei physikalischen Fragestellungen benutzt wird, näher erläutert. Außerdem ist anzumerken, dass sich der dargestellte Formalismus hier nur auf Fermionen bezieht. Bei Bosonen ergeben sich leichte Änderungen in den Formeln, da deren Wellenfunktion symmetrisch ist, im Gegensatz zur antisymmetrischen Wellenfunktion, die Fermionen beschreibt.

2.7.1 Einführung und Lösungsansätze

Mathematisch gesehen liefert die Green's-Funktion einen geeigneten Ansatz, um inhomogene Differenzialgleichungen zu lösen, die als Inhomogenitätsglied die Dirac-Funktion aufweisen. Als einführendes Beispiel betrachte man die Schrödinger-Gleichung eines ungebundenen Teilchens, wie man es z.B. im Buch von H. Bruus und K. Flensberg [38] findet:

$$\left[\hat{H}_0(\vec{r}) + \hat{V}(\vec{r}) \right] \Psi_E = E\Psi_E. \quad (2.94)$$

\hat{H}_0 stellt wieder den Operator des ungestörten Systems dar, dessen Eigenzustände bekannt sind, und \hat{V} behandelt die Störung. E kann in diesem Beispiel beliebige kontinuierliche Zustände annehmen, da wir ja ein ungebundenes Teilchen betrachten. Damit diese Gleichung gelöst werden kann, definiert man nun die Green's-Funktion

$$\left[E - \hat{H}_0(\vec{r}) \right] G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) = \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (2.95)$$

wobei die Randbedingung durch $G_0(\vec{r}, \vec{r}') = G_0(\vec{r}', \vec{r})$ gegeben ist. Definiert man nun die inverse Green's-Funktion G_0^{-1} als

$$G_0^{-1}(\vec{r}, E) = \left[E - \hat{H}_0(\vec{r}) \right], \quad (2.96)$$

so kann die Schrödinger-Gleichung umgeschrieben werden in

$$\left[G_0^{-1}(\vec{r}, E) - \hat{V}(\vec{r}) \right] \Psi_E = 0. \quad (2.97)$$

Damit ergibt sich die Lösung zu

$$\Psi_E(\vec{r}) = \Psi_E^0(\vec{r}) + \int d\vec{r}' G_0(\vec{r}, \vec{r}', E) \hat{V}(\vec{r}') \Psi_E(\vec{r}') \quad (2.98)$$

mit

$$\hat{H}_0 \Psi_E^0 = E_0 \Psi_E^0,$$

was durch Einsetzen in Gl. 2.97 unter Berücksichtigung der Definition von $G_0^{-1}(\vec{r}, E)$ bestätigt werden kann. Das obige Beispiel zeigt einen generellen Lösungsansatz für ein quantenmechanisches Problem mithilfe der Green's-Funktion. Was noch fehlt, ist ein konkreter Ausdruck für die Green's-Funktion. Hierzu werden nun, losgelöst vom obigen Beispiel, die Grundlagen vorgestellt. Sie sind dem Buch von E. K. U. Gross, E. Runge und O. Heinonen [35] entnommen.

Die allgemeine Definition der Ein-Teilchen-Green's-Funktion lautet:

$$iG(xt, x't') \equiv \frac{1}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \langle \Psi_0 | \hat{T} \left[\hat{\psi}(x, t)_H \hat{\psi}^\dagger(x', t')_H \right] | \psi_0 \rangle, \quad (2.99)$$

mit

$$\hat{T} \left[\hat{A}(t) \hat{B}(t') \right] = \begin{cases} \hat{A}(t) \hat{B}(t') & \text{für } t > t' \\ -\hat{B}(t') \hat{A}(t) & \text{für } t' > t. \end{cases} \quad (2.100)$$

\hat{T} ist der sog. Zeitordnungs-Operator, $\hat{\psi}^\dagger(x', t')_H$ und $\hat{\psi}(x', t')_H$ beschreiben Feldoperatoren, der Index H kennzeichnet, dass die Feldoperatoren ins Heisenberg-Bild transformiert wurden, und $\hat{A}(t)$ sowie $\hat{B}(t)$ stehen für beliebige Operatoren. Damit der Lesefluss hier nicht gestört wird, befindet sich im Anhang A ein kurzer Abriss über Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren sowie im Anhang C eine Darstellung ihrer Pendanten, den Feldoperatoren. Zusätzlich findet man im Anhang D eine Zusammenfassung über Bild-Transformationen, so dass man bei Bedarf dort die nötigen Informationen nachschlagen kann. Definiert man die Greens-Funktion mittels Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren statt mit Feldoperatoren und lässt die Ein-Teilchen-Basis unbestimmt, so lautet der Ausdruck:

$$iG(\lambda t, \lambda' t') \equiv \frac{1}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \langle \Psi_0 | \hat{T} \left[\hat{c}_\lambda(t)_H \hat{c}_{\lambda'}^\dagger(t')_H \right] | \Phi_0 \rangle. \quad (2.101)$$

Der Index λ soll eine beliebige Ein-Teilchen-Basis repräsentieren. Im Folgenden wird gezeigt, dass die Green's-Funktion sowohl im Schrödinger-Bild als auch im Heisen-

berg-Bild nur von den Zeitdifferenzen abhängt [35], was natürlich zu einer Vereinfachung der Berechnungen führt. Hierzu werden zunächst die Feldoperatoren vom Heisenberg-Bild ins Schrödinger-Bild transformiert (s. Anhang D):

$$\begin{aligned}\hat{\psi}(xt)_H &= e^{i\hat{H}t}\hat{\psi}(x)_S e^{-i\hat{H}t} \\ \hat{\psi}^\dagger(xt)_H &= e^{i\hat{H}t}\hat{\psi}^\dagger(x)_S e^{-i\hat{H}t}.\end{aligned}$$

Zur Vereinfachung werden die Einheiten wieder so gewählt, dass $\hbar = 1$. Für den Fall, dass $t' > t$ ist, ergibt sich ([35]):

$$\langle \Psi_0 | e^{i\hat{H}t} \hat{\psi}(x)_S e^{-i\hat{H}t} e^{i\hat{H}t'} \hat{\psi}^\dagger(x')_S e^{-i\hat{H}t'} | \Psi_0 \rangle.$$

Führt man nun die Stufenfunktion Θ ein, so kann die Green's-Funktion ohne \hat{T} formuliert werden und man erhält die Gleichung

$$\begin{aligned}iG(xt, x't') &= \frac{1}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \Theta(t - t') \langle \Psi_0(t)_S | \hat{\psi}(x)_S e^{-i\hat{H}(t-t')} \hat{\psi}^\dagger(x')_S | \Psi_0(t')_S \rangle \\ &\quad - \Theta(t' - t) \langle \Psi_0(t')_S | \hat{\psi}^\dagger(x')_S e^{-i\hat{H}(t'-t)} \hat{\psi}(x)_S | \Psi_0(t)_S \rangle.\end{aligned}\quad (2.102)$$

Gl. 2.102 liefert eine anschauliche Interpretation der Green's-Funktion [35]: Bei $t > t'$ wird ein zusätzliches Teilchen am Ort x' zum Grundzustand $|\Psi_0(t')\rangle$ hinzugefügt. Der so präparierte $(n+1)$ -Teilchen-Zustand propagiert nun von t' nach t unter Wirkung des Zeitentwicklungs-Operators $\hat{U}(t, t')_S = e^{-i\hat{H}(t-t')}$ (Gl. D.9) und bildet dann die Überlappung mit dem $(n+1)$ -Teilchen-Zustand $\hat{\psi}^\dagger(x')_S |\Psi_0(t)\rangle_S$. Somit liefert die Green's-Funktion die Wahrscheinlichkeits-Amplitude für die Propagation eines zusätzlichen Teilchens vom Ort x' nach x im Zeitintervall $(t - t')$. Eine analoge Interpretation lässt der Fall $t' > t$ zu. Hier wird ein $(n - 1)$ -Teilchen-Zustand erzeugt, wobei eine Loch-Propagation von t nach t' stattfindet. Diese Interpretation kann auf den allgemeinen Fall $G(\lambda t, \lambda' t')$ ausgeweitet werden. Nachdem nun eine allgemeine Formulierung der Ein-Teilchen-Green's-Funktion angegeben wurde, stellt sich die Frage, was man mit ihr berechnen kann. Im Hinblick auf quantenmechanische N -Teilchen-Systeme gibt es drei wichtige Größen zu nennen:

- den Erwartungswert eines beliebigen Ein-Teilchen-Operators,
- die Grundzustands-Energie des Systems und

- die Anregungsenergien des Systems,

wobei der letzte Punkt eine wesentliche Bedeutung für die vorliegende Arbeit hat. Damit die Green's-Funktion Energien liefert, muss sie in den Frequenzraum fouriertransformiert werden. Mithilfe der Dyson-Gleichung kann man nun die Green's-Funktion konkret berechnen:

$$\mathbf{G}(\omega) = \mathbf{G}^{(0)}(\omega) + \mathbf{G}^{(0)}(\omega)\Sigma(\omega)\mathbf{G}(\omega). \quad (2.103)$$

Nach der Fourier-Transformation beinhaltet die Dyson-Gleichung frequenzabhängige Größen. Man sieht, dass sich die Gleichung iterativ lösen lässt. Die Selbstenergie Σ beinhaltet die Korrelationseffekte des zu betrachtenden Systems. Um die weitere Rechnung praktikabel zu machen, wird die Dyson-Gleichung umgeformt. Hierzu wird Gl. 2.103 von links mit $(\mathbf{G}^{(0)}(\omega))^{-1}$ multipliziert und anschließend nach $\mathbf{G}(\omega)$ aufgelöst:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}(\omega) &= \mathbf{G}^{(0)}(\omega) + \mathbf{G}^{(0)}(\omega)\Sigma(\omega)\mathbf{G}(\omega) \quad | \times (\mathbf{G}^{(0)}(\omega))^{-1} \\ (\mathbf{G}^{(0)}(\omega))^{-1}\mathbf{G}(\omega) &= \mathbf{1} + \Sigma(\omega)\mathbf{G}(\omega) \\ (\mathbf{G}^{(0)}(\omega))^{-1}\mathbf{G}(\omega) - \Sigma(\omega)\mathbf{G}(\omega) &= \mathbf{1} \\ \left[(\mathbf{G}^{(0)}(\omega))^{-1} - \Sigma(\omega) \right] \mathbf{G}(\omega) &= \mathbf{1} \\ \mathbf{G}(\omega) &= \frac{\mathbf{1}}{(\mathbf{G}^{(0)}(\omega))^{-1} - \Sigma(\omega)}. \end{aligned} \quad (2.104)$$

Die ω -Abhängigkeit der Selbstenergie ist dafür verantwortlich, dass sich die Korrelationsrechnungen normalerweise als sehr aufwändig erweisen, da für jeden Wert von ω die Dyson-Gleichung gelöst werden muss. Dies bedeutet: Zu jedem ω muss die Selbstenergie berechnet werden, d.h. für jedes ω sind, wie sich weiter unten zeigen wird, sehr große Matrizen zu diagonalisieren. Dieses Problem führt zu einem hohen Rechenaufwand. Glücklicherweise wurde von Albrecht [39] gezeigt, dass es möglich ist, die Selbstenergie auf sehr genaue Weise frequenzunabhängig zu berechnen. Diese Methode macht sich das GREENS-Programm zu Nutze.

Nach diesem kurzen Einstieg in die Theorie kommen wir nun zu der konkreten Anwendung, wie sie für diese Arbeit vollzogen wurde. Es wurde bereits angedeutet, dass die korrelierten angeregten Zustände und damit die Selbstenergien die maßgeblichen Zielgrößen darstellen. Im Abschnitt 2.8 wird gezeigt, wie man aus dieser Selbstenergie

über die Green's-Funktion dann den Transmissionskoeffizienten berechnen kann. Die Frage lautet nun, wie man die Selbstenergie konkret berechnet. In unserem speziellen Fall beinhaltet $(\mathbf{G}^{(0)}(\omega))^{-1}$ aus Gl. 2.104 die HF-Energien:

$$\mathbf{G}(\omega) = \frac{1}{\omega - \omega_{HF} - \Sigma(\omega) + i\delta}. \quad (2.105)$$

Man sieht, dass die Dyson-Gleichung bei den korrelierten Zuständen Polstellen besitzt, oder anders formuliert: Möchte man die korrelierten Zustände des Systems berechnen, so suche man die Polstellen der Dyson-Gleichung [40]. Der Term $i\delta$ resultiert aus einem Grenzwertprozess [35] und wird am Ende der Rechnung gleich null gesetzt. δ ist hierbei eine infinitesimal kleine Zahl. Zunächst wird der Hilbert-Raum in einen Modellraum P , der die HF-Orbitale beinhaltet, und in einen Korrelationsraum Q eingeteilt. Der P -Raum besteht nun aus allen $(N + 1)$ -Teilchen-HF-Determinanten $|\eta\rangle$ und der Q -Raum beinhaltet alle Einfach-Anregungen auf $|\eta\rangle$. Die Berechnung der besetzten Zustände geschieht in analoger Weise, nur mit dem Unterschied, dass hierbei der Modellraum P alle $(N - 1)$ -Teilchen-HF-Determinanten beinhaltet. Im Folgenden wird jedoch nur die generelle Vorgehensweise für die Berechnung der virtuellen Zustände aufgeführt:

$$|\eta\rangle = \hat{c}_n^\dagger |\Phi_{HF}\rangle, \quad |\alpha\rangle = \hat{c}_r^\dagger \hat{c}_a |\eta\rangle \quad (2.106)$$

$$\hat{P} = \sum_{\eta} |\eta\rangle \langle \eta|, \quad \hat{Q} = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|. \quad (2.107)$$

Der Index n wird zur Beschreibung für lokalisierte Orbitale verwendet, r, s, t, \dots kennzeichnen virtuelle Orbitale und a, b, c, \dots stehen für besetzte Orbitale. Die Einführung lokalisierter Orbitale ist wesentlich für das später in den Rechnungen verwendete Inkrementenschema. Zur Konstruktion der Selbstenergie wurde auf das Verfahren von M. Albrecht und J. Igarashi [31] zurückgegriffen: Hierbei wird der Hamilton-Operator eingeteilt in den Hamilton-Operator nullter Ordnung \hat{H}_0 und in einen Störoperator \hat{V} :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2.108)$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=j} F_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \quad (2.109)$$

$$\hat{V} = \sum_{ijkl} V_{ijkl} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_k - \sum_{ij} \sum_l^{occ} (V_{lilj} - V_{lijl}) \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j + \sum_{i \neq j} F_{ij} \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j. \quad (2.110)$$

Hier wurde für die Zwei-Elektronen-Integrale die Darstellung V_{ijkl} nach I. Lindgren und J. Morrison [36] gewählt. F_{ij} stellt die Matrixdarstellung des Fock-Operators dar und \hat{W} beinhaltet die Zwei-Teilchen-Anteile der Coulomb-Wechselwirkungen. Nach Albrecht *et al.* [31, 41, 42] ergibt sich die Selbstenergie zu:

$$\Sigma_{nm}^{(r)}(\omega) = \sum_{rsa;r's'a'} \Gamma(rs; na) [\omega - \mathbf{H}^R + i\delta]_{rsa;r's'a'}^{-1} \Gamma(r's'; ma'), \quad (2.111)$$

wobei

$$\begin{aligned} [\mathbf{H}^R]_{rsa;r's'a'} &= \langle rsa | H - E_0 | r's'a' \rangle \\ &= \Gamma(rs; r's') \delta_{aa'} - F_{aa'} (\delta_{ss'} \delta_{rr'} - \delta_{rs'} \delta_{sr'}) \\ &\quad - \Gamma(sa'; s'a) \delta_{rr'} + F_{rr'} \delta_{aa'} \delta_{ss'} \\ &\quad - \Gamma(ra'; r'a) \delta_{ss'} + F_{ss'} \delta_{aa'} \delta_{rr'} \\ &\quad + \Gamma(ra'; s'a) \delta_{sr'} - F_{sr'} \delta_{aa'} \delta_{rs'} \\ &\quad + \Gamma(sa'; r'a) \delta_{rs'} - F_{rs'} \delta_{aa'} \delta_{r's} \end{aligned} \quad (2.112)$$

und

$$|r, s, a\rangle = \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_a |\Phi_{HF}\rangle \quad (2.113)$$

$$\Gamma(rs; na) = V_{rsna} - V_{rsan}. \quad (2.114)$$

Die Indizes n und m stehen hierbei für besetzte oder virtuelle Orbitale. Die Kennzeichnungen R bei \mathbf{H}^R und r bei $\Sigma_{nm}^{(r)}$ geben an, dass es sich um den retardierten Teil der Selbstenergie handelt, der aus der Betrachtung der $(n+1)$ -Teilchen-Zustände resultiert. Sähe man sich den Formalismus für die $(n-1)$ -Teilchen-Zustände an, so ergäbe sich der avancierte (A) Anteil der Selbstenergie. Diagonalisiert man nun \mathbf{H}^R , so erhält man die Eigenvektoren \vec{S}^R und die dazugehörigen Eigenwerte λ^R :

$$\Sigma_{nm}^{(r)}(\omega) = \sum_{rsa;r's'a'} \Gamma(rs; na) \sum_q \vec{S}_{rsa;q}^R \frac{1}{\omega - \lambda_q^R + i\delta} \sum_q \vec{S}_{q;r's'a'}^R \Gamma(r's'; ma') \quad (2.115)$$

Diese Darstellung der Selbstenergie lässt sich mit diagrammatischen Entwicklungen [35] in Einklang bringen. Die gesamte Selbstenergie setzt sich nun näherungsweise aus den retardierten und avancierten Beiträgen zusammen:

$$\Sigma_{rs} = \Sigma_{rs}^R + \Sigma_{rs}^A. \quad (2.116)$$

Ebenso setzt sich die Gesamt-Green's-Funktion aus dem retardierten Teil und dem avancierten Teil zusammen:

$$G_{rs} = G_{rs}^R + G_{rs}^A. \quad (2.117)$$

2.7.2 Störungstheoretische Betrachtung

Der vorherige Abschnitt hat gezeigt, dass die Genauigkeit der Selbstenergie auf die in \mathbf{H}^R und \mathbf{H}^A berücksichtigten Beiträge zurückzuführen ist. Würden \mathbf{H}^R und \mathbf{H}^A theoretisch alle Störbeiträge beinhalten und diagonalisierte man sie, so erhielte man die exakte Selbstenergie des Systems. Praktisch ist dieses Ergebnis bekanntlich nicht zu erhalten. Bei den weiteren Betrachtungen erfolgt der Vereinfachung halber wieder nur eine Beschränkung auf den retardierten Teil. Es zeigt sich, dass \mathbf{H}^R sehr schnell enorme Ausmaße annimmt, da alle einfach angeregten $(n + 1)$ -Determinanten darin enthalten sind. Selbst bei Anwendung eines Inkrementenschemas stellt \mathbf{H}^R für die einzelnen Inkremente eine sehr große Matrix dar. Passten die Matrizen zur Diagonalisierung in den Hauptspeicher des Computers, wären ihre Größen trotzdem derartig, dass die Diagonalisierung hinsichtlich der in dieser Arbeit untersuchten molekularen Brücken zu viel Zeit in Anspruch nähme. Deshalb wurden nur die Diagonalelemente von \mathbf{H}^R betrachtet. Für den retardierten Teil bedeutet dies:

$$\Sigma_{nm}^R(\omega) \approx \sum_{rsa} \Gamma(rs; na) \frac{1}{(\omega - \lambda_{rsa}^R + i\delta)} \Gamma(rs; ma). \quad (2.118)$$

Wertet man Gl. 2.112 unter dieser Annahme aus, so erhält man für λ_{rsa}^R :

$$\begin{aligned} \lambda_{rsa}^R &= F_{rr} + F_{ss} - F_{aa} + \Gamma(rs; rs) - \Gamma(ra; ra) - \Gamma(sa; sa) \\ &= \epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_a + J_{rs} - K_{rs} \\ &\quad - J_{ra} + K_{ra} - J_{sa} + K_{sa}. \end{aligned} \quad (2.119)$$

Reduziert man λ_{rsa}^R nun weiter auf die Fock-Matrix-Elemente, so bleibt:

$$\lambda_{rsa}^R = \epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_a. \quad (2.120)$$

Setzt man dieses Resultat in Gl. 2.118 ein, so erhält man für die Selbstenergie:

$$\Sigma_{nm}^{(R)}(\omega) \approx \sum_{rsa} \Gamma(rs; na) \frac{1}{(\omega + \epsilon_a - \epsilon_r - \epsilon_s)} \Gamma(rs; ma). \quad (2.121)$$

Spezifiziert man nun ω in Gl. 2.121 beispielsweise durch die Energie ϵ_n des Orbitals n , so ergibt sich der aus der Møller-Plesset-Störungstheorie bekannte Ausdruck für die Störung 2. Ordnung (s. Gl. 2.46):

$$\Sigma_{nm}^{(R)}(\omega) \approx \sum_{rsa} \Gamma(rs; na) \frac{1}{(\epsilon_n + \epsilon_a - \epsilon_r - \epsilon_s)} \Gamma(rs; ma). \quad (2.122)$$

Damit sind wir am Ziel der Betrachtungen. Es sind alle Informationen zusammengetragen, die nötig sind, allgemein die Selbstenergie störungstheoretisch zu berechnen. Speziell wurden die Ausdrücke für eine störungstheoretische Berechnung 2. Ordnung hergeleitet, wie sie in dieser Arbeit für die Korrelationskorrekturen der angeregten Zustände und zur Berechnung des Transmissionskoeffizienten verwendet wurden. Der obige Ansatz erweist sich als recht elegant, da die Werte für die Selbstenergie je nach Anforderung systematisch verbessert werden können. Möchte man Genauigkeiten über MP2 hinaus erhalten, so könnte man Gl. 2.119 in die Berechnung der Selbstenergie einfließen lassen, so dass mehr Korrekturen berücksichtigt werden. Geht man von einer diagrammatischen Herangehensweise aus, so könnte man sich überlegen, welche Diagramme zusätzlich, neben den bei MP2 implementierten Diagrammen, von Interesse sein könnten. Die im Programm GREENS implementierten Diagramme sind in Abb. 2.4 dargestellt. Man sieht, dass diese Diagramme für den retardierten Anteil der Selbstenergie Zwei-Teilchen-ein-Loch-Zustände repräsentieren und für den avancierten Teil Zwei-Loch-ein-Teilchen-Zustände, wie es auch gefordert ist (s. ggf. Anhang B). Möchte man die Ergebnisse durch Zweifach-Anregungen verbessern, so reicht die Ein-Teilchen-Green's-Funktion nicht mehr aus, sondern es muss dann eine Zwei-Teilchen-Green's-Funktion angesetzt werden, was die Angelegenheit entsprechend verkompliziert. Ein geeignetes Verfahren auf der Basis von *diagonal dressing* wurde von Albrecht vorgestellt [41]. Das exakte Ergebnis für die Selbstenergie erhält man durch die Diagonalisierung der gesamten Matrix \mathbf{H} , was sich aufgrund ihrer Dimension, wie bereits erwähnt, als ein sehr aufwändiges und nur schwer zu realisierendes Unterfangen gestaltet. Es soll hier nicht der Eindruck erweckt werden, dass der angewendete Formalismus wesentliche Vereinfachungen im Vergleich zu anderen

Methoden darstellt, sondern die erbrachte Systematik steht hier im Vordergrund. Der gewählte Weg stellt nur eine mögliche Variante dar, mit der die angeregten Zustände korrelationskorrigiert berechnet werden können. Im folgenden Abschnitt wird kurz die „klassische“ Variante erläutert. Die dortige Herangehensweise soll die oben beschriebene für den Leser plausibel machen und die Analogien zwischen den Verfahren aufzeigen.

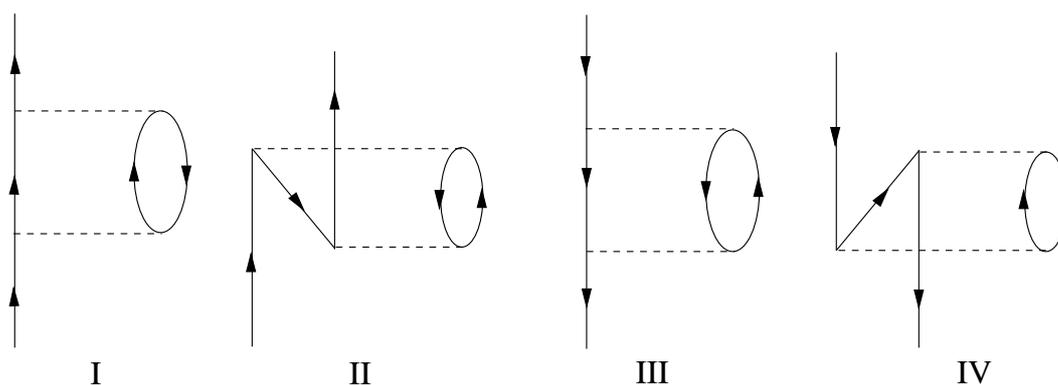


Abbildung 2.4: Die im Programm GREENS resultierenden Diagramme für die MP2-Rechnung. Diagramm I und II gehören zu Σ^R , Diagramm III und IV zu Σ^A .

2.7.3 Vergleich mit der quantenchemischen Vorgehensweise

Der letzte Abschnitt 2.7.2 zeigt eine sehr nützliche Möglichkeit, angeregte Zustände korrelationskorrigiert zu berechnen. Vorteilhaft ist vor allem die Möglichkeit, die Ergebnisse je nach Bedarf systematisch zu verbessern. Außerdem ist die Green's-Funktionen-Methode größenkonsistent, was bei der im Folgenden beschriebenen Prozedur leider nicht der Fall ist. Betrachten wir nun zur Veranschaulichung einen alternativen Weg, nach dem sich die besetzten und virtuellen Zustände korreliert berechnen lassen. Zur Verkürzung werden wieder nur die $(n + 1)$ -Teilchen-Zustände berücksichtigt. Teilt man abermals den Hilbert-Raum in der in den Gln. 2.106 und 2.107 dargestellten Art und Weise auf, so ergibt sich folgende Hamilton-Matrix:

$$\mathbf{H}_{ges}^R = \begin{pmatrix} H_{PP} \equiv F & H_{PQ} \equiv V \\ H_{QP} \equiv V^\dagger & H_{QQ} \equiv H^R \end{pmatrix} \quad (2.123)$$

Diagonalisiert man diese Matrix, so hat man das erwünschte Ergebnis. H_{PP} beinhaltet die unkorrelierten Zustände, während H_{PQ} und H_{QP} den Raum der Zwei-Teilchen-ein-Loch-Zustände aufspannen. Um einen Vergleich mit den Größen aus den Abschnitten 2.7.1 und 2.7.2 zu erleichtern, wurden diese in Gl. 2.123 zur Identifizierung der einzelnen Blöcke in der Matrix nochmals aufgeführt. Wirft man nun einen Blick auf die Selbstenergie aus Gl. 2.111, so sieht man, wie die vier definierten Blöcke der Hamilton-Matrix \mathbf{H}_{ges}^R in die Selbstenergie eingehen:

$$\Sigma_{\eta\sigma}^R(\omega) = \sum_{tua,t'u'a'} (tu||\eta a) \left(\frac{1}{\omega - H^R + i\delta} \right)_{tua,t'u'a'} (t'u'||\sigma a'), \quad (2.124)$$

wobei

$$\begin{aligned} V^\dagger &= (t'u'||\sigma a') \\ V &= (tu||\eta a) \\ H_{\eta sa, \eta' s' a'}^R &= \langle \eta sa | H - E_0 | \eta' s' a' \rangle. \end{aligned}$$

Man kann also schließen, dass die Diagonalisierung der gesamten Matrix \mathbf{H}_{ges}^R im Formalismus aus Abschnitt 2.7.1 reduziert wird auf die Notwendigkeit, \mathbf{H}^R zu diagonalisieren. Die Beiträge von V und V^\dagger sind effektiv in Σ^R enthalten. Anschaulich formuliert könnte man sagen, dass der vorgestellte Formalismus eine Möglichkeit darstellt, die „vollständige“ Matrix \mathbf{H}_{ges}^R zu diagonalisieren. Die Überlegungen, welche hier für die $(n + 1)$ -Teilchen-Zustände angestellt wurden, gelten analog auch für die $(n - 1)$ -Teilchen-Zustände.

2.8 Die Landauer-Theorie

Die Landauer-Theorie erlaubt es, von der Green's-Funktion ausgehend Aussagen über den Ladungstransport zu gewinnen. Speziell der Transmissionskoeffizient einer Molekülbrücke, quantenmechanisch die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ladungsträger von einer Elektrode über die Molekülbrücke hinweg zur anderen Elektrode gelangt, lässt sich aus der Green's-Funktion ableiten. Dieser Zusammenhang ist in der Literatur bekannt, soll aber wegen der Relevanz für diese Arbeit hier noch einmal anschaulich dargestellt werden. Im Wesentlichen wird die Beschreibung von Datta nachvollzogen [43], die hier an die quantenchemischen Verhältnisse der Molekülbrücke angepasst wurde.

2.8.1 Die Streumatrix und die Fisher-Lee-Gleichung

Die Streumatrix S_{qp} bewirkt den Übergang des Zustandes \vec{a} eines Systems am Ort p auf einen Ort q in Form des Zustandes \vec{b} :

$$\vec{b} = S_{qp}\vec{a}. \quad (2.125)$$

Dabei werden die einzelnen Komponenten der Zustandsvektoren \vec{a} und \vec{b} als Gewichte der beteiligten Streumoden, welche im System zur Verfügung stehen, aufgefasst.

In diesem speziellen Sinne verkörpert die Streumatrix die Reaktion eines Systems am Ort q auf eine Störung am Ort p . Diese Beschreibung eröffnet den Zusammenhang zwischen der Streumatrix und der Green's Funktion. Letztere wurde ja bereits eingeführt als ein Propagator zwischen verschiedenen Zuständen des Systems. Die Definition (s. Gl. 2.101)

$$G_{nm}(t) = -i\langle \hat{T}[\hat{c}_n(0)\hat{c}_m^\dagger(t)] \rangle \quad (2.126)$$

betrachtet die Propagation eines Teilchens, welches zum Zeitpunkt t im Zustand (Orbital) m vorliegt und in einem Zustand (in einem Orbital) n im Verlaufe des Zeitintervalls $0 - t$. Dies gilt ungeachtet des Zeitordnungs-Operators \hat{T} . Die Informationen über die Dynamik des Systems sind dabei vollständig in der Green's-Funktion enthalten. Durch eine Fourier-Transformation in den Frequenzraum verliert die Green's-Funktion ihre Zeitabhängigkeit. Der Zusammenhang zwischen Streumatrix und Green's-Funktion soll in folgendem Modell dargestellt werden.

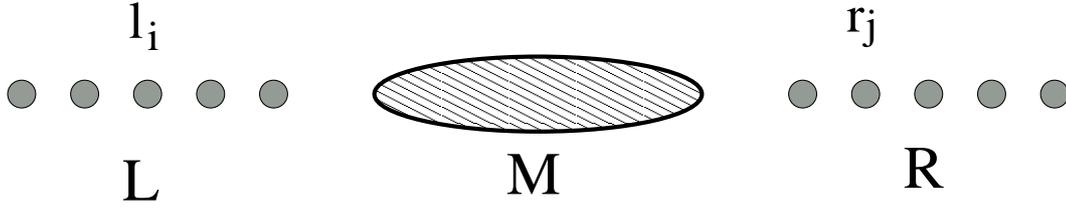


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer Molekülbrücke.

Das System aus Elektroden und Molekülleiter wird in die gängigen drei Bereiche linke Elektrode L , zentraler Bereich M und rechte Elektrode R zerlegt. Die Elektroden werden zur vereinfachten Darstellung in diesem Kapitel, aber auch zur Vorbereitung eines Tight-Binding-Ansatzes in Kombination mit späteren *ab initio*-Rechnungen als einatomige Ketten abgebildet. Jede Atomposition auf der linken Seite wird mit l_i angegeben, auf der rechten Seite mit r_j . Gäbe es links wie rechts nur jeweils einen Zustand L bzw. R , so wäre der Zusammenhang zwischen Streumatrix und Green's-Funktion

$$\mathbf{S}_{\text{RL}} \sim \mathbf{G}_{\text{RL}}. \quad (2.127)$$

Bei Matrixelementen der Streumatrix werden die Indizes so angegeben, dass der Ladungstransport vom zweiten zum ersten Index verläuft, in (2.127) also von der linken zur rechten Elektrode. Tatsächlich aber gibt es in der linken Elektrode unendlich viele Zustände. Im Tight-Binding-Ansatz wird jedem Ort l_i ein Orbital als Basis zugeordnet, aus dem sich ein Satz von Bloch-artigen Orbitalen χ_m ergibt, welche jeweils eine Wahrscheinlichkeitsamplitude für das Vorhandensein eines Ladungsträgers darstellen. Am Ort l_i beträgt diese Amplitude $\chi_m(l_i)$ im Eigenzustand m der Elektrode. Da alle Zustände zum Ladungstransport beitragen können, besteht der Zusammenhang (2.127) in der erweiterten Form

$$\mathbf{S}_{\text{RL}} \sim \sum_{m \in L} \sum_{n \in R} \sum_{i \in L} \sum_{j \in R} \chi_n(r_j) G_{r_j, l_i} \chi_m(l_i). \quad (2.128)$$

Dies ist die sog. Fisher-Lee-Beziehung [44]. Die folgende Interpretation erlaubt ein intuitives Verständnis dieser Gleichung wie folgt: Auf der linken Seite befindet sich am Ort l_i in der Mode χ_m ein Ladungsträger, der vermöge des Propagators G_{r_j, l_i} mit der Wahrscheinlichkeitsamplitude $\chi_n(r_j)$ am Ort r_j in die Mode χ_m findet. Zum Schluss wird über alle Orte und alle Moden summiert. Für ein einzelnes Streumatrixelement definieren wir noch zweckmäßig:

$$s_{mn} \sim \sum_{i \in L} \sum_{j \in R} \chi_n(r_j) G_{r_j, l_i} \chi_m(l_i). \quad (2.129)$$

2.8.2 Die Green's-Funktion offener Systeme in der Partitionierungstheorie

Vor dem nächsten Schritt wird hier die Green's Funktion gemäß der Partitionierungstheorie in drei Raumbereiche geteilt. Dies sind zweckmäßiger Weise genau die in Abb. 2.5 dargestellten Elektroden L und R sowie der Zentralbereich M . Die Dyson-Gleichung der Green's-Funktion lautet dann:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{G}_{LL} & \mathbf{G}_{LM} & \mathbf{G}_{LR} \\ \mathbf{G}_{ML} & \mathbf{G}_{MM} & \mathbf{G}_{MR} \\ \mathbf{G}_{RL} & \mathbf{G}_{RM} & \mathbf{G}_{RR} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E\mathbf{1} - \mathbf{H}_{LL} & -\mathbf{H}_{LM} & \mathbf{0} \\ -\mathbf{H}_{ML} & E\mathbf{1} - \mathbf{H}_{MM} & -\mathbf{H}_{MR} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{H}_{RM} & E\mathbf{1} - \mathbf{H}_{RR} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix}.$$

Hierbei wurde angenommen, dass linke und rechte Elektrode nicht miteinander in Wechselwirkung stehen, also $\mathbf{H}_{LR} = \mathbf{H}_{RL} = \mathbf{0}$. Eine Auswertung dieses Gleichungssystems für die mittlere Zeile der Green's-Matrix mit den drei Spalten der Hamilton-Matrix ergibt nach mehreren Schritten:

$$\mathbf{G}_{MM} = \left[\mathbf{G}_{MM}^0{}^{-1} - \mathbf{H}_{ML} \mathbf{G}_{LL}^0 \mathbf{H}_{LM} - \mathbf{H}_{MR} \mathbf{G}_{RR}^0 \mathbf{H}_{RM} \right]^{-1}, \quad (2.130)$$

wobei die Green's-Funktionen

$$\mathbf{G}_{MM}^0 = [E\mathbf{1} - \mathbf{H}_{MM}]^{-1} \quad (2.131)$$

$$\mathbf{G}_{LL}^0 = [E\mathbf{1} - \mathbf{H}_{LL}]^{-1} \quad (2.132)$$

$$\mathbf{G}_{RR}^0 = [E\mathbf{1} - \mathbf{H}_{RR}]^{-1} \quad (2.133)$$

die Propagatoren in den Teilsystemen darstellen, die sich für jedes Teilsystem getrennt ohne Wechselwirkung zum Rest des Systems ergäben, daher die Kennzeichnung 0 . Zudem wurde die Einheitsmatrix $\mathbf{1}$ eingeführt.

Die Darstellung (2.130) ist deshalb hilfreich, weil sie das Gesamtproblem mit den Teilbereichen L , M und R darauf abbildet, nur für den endlichen Zentralbereich M

eine effektive Green's-Funktion \mathbf{G}_{MM} zu errechnen, die aber sämtliche Wechselwirkungen mit den unendlich ausgedehnten Elektroden L und R vollständig in sich trägt. Dies wird erreicht, indem zur Inversen des Propagators für den getrennten Abschnitt M ohne Wechselwirkungen, \mathbf{G}_{MM}^0 , noch zwei Ergänzungen bezüglich der linken und rechten Elektrode addiert werden, die als Selbstenergien Σ_L und Σ_R aufgefasst werden können:

$$\begin{aligned}\Sigma_L &= \mathbf{H}_{ML} \mathbf{G}_{LL}^0 \mathbf{H}_{LM} \\ \Sigma_R &= \mathbf{H}_{MR} \mathbf{G}_{RR}^0 \mathbf{H}_{RM}.\end{aligned}\quad (2.134)$$

Damit folgt aus Gl. (2.130) die Darstellung

$$\mathbf{G}_{MM} = \left[\mathbf{G}_{MM}^0 - \Sigma_{ML} - \Sigma_{MR} \right]^{-1}.\quad (2.135)$$

Das unendliche Problem ist damit auf ein endliches für den alleine interessierenden Zentralbereich M gefaltet worden. So lassen sich nun zweckmäßige Näherungen in Form von geeigneten Darstellungen dieser Selbstenergien diskutieren.

2.8.3 Die Landauer-Beziehung und die Breitband-Näherung

In diesem Kapitel soll die Landauer-Formel für den Ladungstransport in der Form, wie sie für die konkreten Rechnungen benötigt wird, hergeleitet werden. Danach ergibt sich für den Transmissionskoeffizienten T , welcher die Wahrscheinlichkeit beschreibt, dass ein Ladungsträger von links nach rechts über die Molekülbrücke hinweggelangt, die Darstellung

$$T = \text{Sp} \{ \Gamma_L \mathbf{G} \Gamma_R \mathbf{G}^\dagger \},\quad (2.136)$$

$$\Gamma_\alpha = i[\Sigma_\alpha - \Sigma_\alpha^\dagger],\quad (2.137)$$

$$\alpha = L, R,\quad (2.138)$$

wobei Sp die Spur bedeutet und aus den in Gl. (2.134) definierten Selbstenergiematrizen der Elektroden die sog. Linienbreiten-Funktionen Γ_L und Γ_R eingeführt werden.

Der Beweis startet mit der Standardformel

$$T = T_{\text{RL}} = \sum_{m \in \text{L}} \sum_{n \in \text{R}} |s_{mn}|^2. \quad (2.139)$$

Einsetzen der Fisher-Lee-Beziehung (2.128, 2.129) ergibt:

$$T \sim \sum_{m \in \text{L}} \sum_{n \in \text{R}} \sum_{i \in \text{L}} \sum_{j \in \text{R}} \sum_{i' \in \text{L}} \sum_{j' \in \text{R}} \chi_n(r_j) G_{r_j, l_i} \chi_m(l_i) \chi_n(r_{j'}) G_{r_{j'}, l_{i'}}^* \chi_m(l_{i'}). \quad (2.140)$$

Wir nutzen nun aus (s. Ref. [43]), dass im Tight-Binding-Modell eine Berechnung der Selbstenergien für die Elektroden direkt die Beziehung

$$\Sigma_{\text{L},ij} \sim \sum_{m \in \text{L}} \chi_m(l_i) e^{ik_m a} \chi_m(l_j), \quad (2.141)$$

liefert, wobei k_m der reziproke Wellenvektor der Mode m ist und a die Gitterkonstante der Elektrode bezeichnet. Ferner machen wir uns zu Nutze, dass wir ebenfalls im Rahmen der Tight-Binding-Näherung für Gl. (2.129) genauer schreiben können (s. Ref. [43]):

$$s_{mn} \sim \sqrt{\nu_m \nu_n} \sum_{i \in \text{L}} \sum_{j \in \text{R}} \chi_n(r_j) G_{r_j, l_i} \chi_m(l_i), \quad (2.142)$$

wobei wir hier die Geschwindigkeit ν_m der Bloch-Welle m eingeführt haben, die sich quantenmechanisch berechnet zu:

$$\hbar \nu_m = 2at \sin(k_m a). \quad (2.143)$$

Hierbei ist t wie üblich der Hopping-Parameter aus der Tight-Binding-Näherung und a der Gitterabstand in den Elektroden.

Aus der Definition der Linienbreiten-Funktion (2.137) ergibt sich damit sofort mit (2.141):

$$\Gamma_{L,ij} = i [\Sigma_{L,ij} - \Sigma_{L,ij}^*] \quad (2.144)$$

$$\sim i \left[\sum_{m \in L} \chi_m(l_i) (e^{ik_m a} - e^{-ik_m a}) \chi_m(l_j), \right] \quad (2.145)$$

$$\sim i \left[\sum_{m \in L} \chi_m(l_i) \sin(k_m a) \chi_m(l_j), \right] \quad (2.146)$$

$$\sim \sum_{m \in L} \chi_m(l_i) \nu_m \chi_m(l_j). \quad (2.147)$$

Ein Vergleich mit der Fisher-Lee-Beziehung im Tight-Binding-Fall (2.142):

$$\begin{aligned} T &\sim \sum_{m \in L} \sum_{n \in R} \nu_m \nu_n \\ &\times \sum_{i \in L} \sum_{j \in R} \sum_{i' \in L} \sum_{j' \in R} \chi_n(r_j) G_{r_j, l_i} \chi_m(l_i) \chi_n(r_{j'}) G_{r_{j'}, l_{i'}}^\dagger \chi_m(l_{i'}) \end{aligned} \quad (2.148)$$

führt direkt auf

$$T \sim \text{Sp} \{ \Gamma_L \mathbf{G} \Gamma_R \mathbf{G}^\dagger \}. \quad (2.149)$$

Die Gleichsetzung in Gl. (2.136) lässt sich auch herleiten, ist aber für die Zwecke dieser Arbeit nicht nötig, da der Transmissionskoeffizient immer nur relativ zu Vergleichsrechnungen herangezogen wird.

Damit steht Gl. (2.136) als Grundgleichung für die Berechnungen zum Ladungstransport im Rahmen der Landauer-Theorie zur Verfügung. Dabei geht implizit die Annahme ein, dass die Verwendung der Green's-Funktion aus der Gleichgewichtstheorie statthaft ist. Dies gilt strenggenommen nur bei einer angelegten Spannung von 0 Volt zwischen den Elektroden. Bei endlicher Spannung ist das System nicht im Gleichgewicht und es müsste eine Nicht-Gleichgewichts-Green's-Funktion berechnet werden. Dies wird im folgenden Kapitel dargestellt. Im Rahmen der Landauer-Theorie jedoch kann T nur bei 0 Volt, also quasi beim Moment des Einsetzens der Strom-Spannungs-Charakteristik, angegeben werden. Dieser Umstand wird auch als Null-Volt-Näherung bezeichnet [45]. Wie bereits erwähnt ist die Faltung (2.135) besonders geeignet, um Näherungen einzuführen. Im Rahmen der Landauer-Theorie werden in dieser Arbeit

Rechnungen diskutiert, bei denen der Fokus auf einer *ab initio*-Beschreibung des Zentralbereichs M der Molekülbrücke liegt. Der Teil G_{MM}^0 in Gl. (2.135) wird dabei mithilfe des quantenchemischen Programmpaketes GREENS [31] in vollständiger *ab initio*-Weise errechnet. Dagegen sollen die Einflüsse der Kontakte durch Σ_L und Σ_R möglichst einfach mit berücksichtigt werden. Dies erfolgt hier im Rahmen der Breitband-Näherung, die besonders für Goldelektroden mit Sulfidbrücken geeignet ist. Die damit betrachteten Systeme bestehen aus zwei Goldelektroden, zwischen die ein organisches Molekül gebracht wird, welches mit terminalen Schwefelatomen kovalent an die Elektroden bindet. Die Einflüsse der Goldelektroden lassen sich in einer einfachen Betrachtung auf den Schwefel beschränkt diskutieren. Infolge der kovalenten Bindung werden die Schwefelorbitale des Moleküls im Wesentlichen kontinuierlich hybridisiert, da quasi unendlich viele Goldatome vorhanden sind. Diese Hybridisierung lässt sich unkompliziert mit einem externen Kopplungsparameter δ parametrisieren. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Goldelektroden im gesamten Energiebereich um die HOMO-LUMO-Energielücke des Moleküls Zustände anbieten, was der Fall ist, falls die Leitungsbänder entsprechend breit sind. Daraus resultiert die Bezeichnung Breitband-Näherung [12]. Technisch wird so vorgegangen, dass in der Selbstenergie-Matrix Σ_L an der Stelle der Orbitale, die mit dem linken Schwefelatom verknüpft sind, ein imaginärer Kopplungsparameter δ eingesetzt wird, also:

$$\Sigma_L = \begin{pmatrix} S_L & C & H & S_R \\ S_L & i\delta \mathbf{1} & 0 & 0 & 0 \\ C & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H & 0 & 0 & 0 & 0 \\ S_R & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.150)$$

Wiederum repräsentiert $\mathbf{1}$ dabei die Einheitsmatrix in geeigneter Dimension.

2.9 Die Keldysh-Theorie

Die Keldysh-Theorie ermöglicht die Berechnung einer Green's-Funktion für ein System, das sich im Ungleichgewicht befindet (Non-Equilibrium Green's-Function, NEGF). Hierzu muss die im Gleichgewichtsfalle übliche Beschreibung des Stromes mit den Funktionen $G^{(r)}$ und $G^{(a)}$ (retardierte und avancierte Green's-Funktionen) noch um den Propagator $G^<$ (lesser-Green's-Funktion) erweitert werden. Dies wird in Abschnitt 2.9.1 hergeleitet. Die sich dann ergebende Formel für den Strom durch eine Molekülbrücke wird im Abschnitt 2.9.2 kurz vorgestellt.

2.9.1 Die Nichtgleichgewichts-Green's-Funktion nach Keldysh

Der Kerngedanke zur Behandlung von Ungleichgewichts-Situationen nach Keldysh besteht in der besonderen Behandlung der Wirkung eines Reservoirs. Ungleichgewichts-Situationen treten dann auf, wenn ein System nicht mehr isoliert betrachtet wird, sondern nur noch Teil eines (unendlich großen) Gesamtsystems ist. Das betrachtete Teilsystem kann dann so beschrieben werden, dass es an ein Reservoir angekoppelt ist. Nach Keldysh ist in einem solchen Fall die Historie des Teilsystems relevant für den gegenwärtigen Zustand. Dies steht im Gegensatz zu quantenmechanischen Systemen im Gleichgewicht. Durch die Ankopplung an das Reservoir kann das Verhalten des Teilsystems zu einem früheren Zeitpunkt zwischengespeichert werden und zum gegenwärtigen Zeitpunkt aus dem Reservoir auf das Teilsystem zurückwirken. Um dies in eine Theorie einzubinden, reicht es aus, die Zeitintegration aus der zeitabhängigen Störungstheorie, aus der die Gleichgewichts-Green's-Funktion hergeleitet wurde, zu erweitern. Statt der Integration entlang einer reellen Zeitachse im Intervall $(-\infty, \infty)$ wird auf einer komplex erweiterten Zeitachse gemäß Abb. 2.6 um die reelle Zeitachse herum entlang $(-\infty, 0)$ (oberer Ast) und $(0, -\infty)$ (unterer Ast) integriert.

Bei den beiden Zeitargumenten in der Green's-Funktion muss dann notiert werden, auf welchem Ast diese Zeiten jeweils liegen, so dass sich statt einer Green's-Funktion eine Matrix aus 2×2 Green's-Funktionen ergibt:

$$\mathbf{G}(t_1, t_2) = \begin{pmatrix} G_{1,1}(t_1, t_2), & G_{1,2}(t_1, t_2) \\ G_{2,1}(t_1, t_2), & G_{2,2}(t_1, t_2) \end{pmatrix}.$$

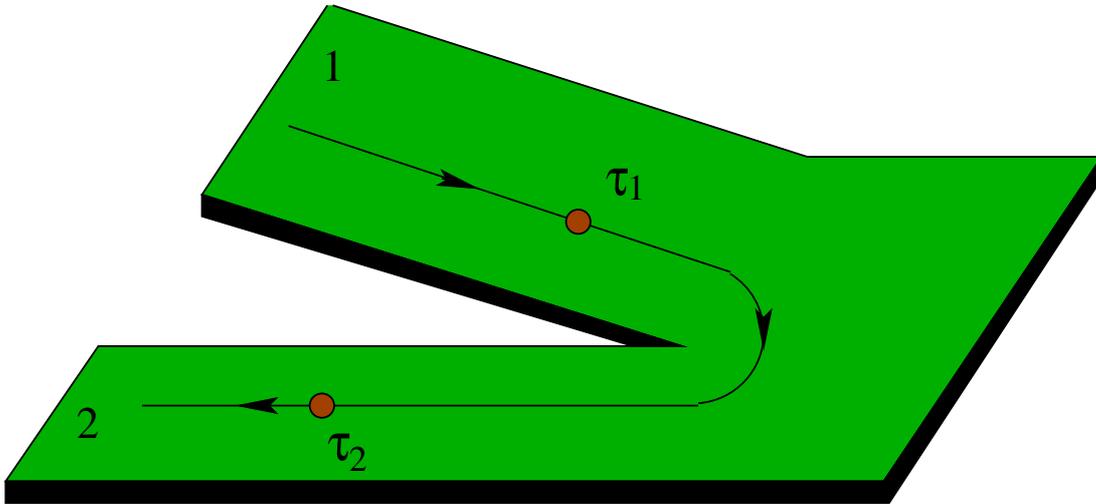


Abbildung 2.6: Zeitintegration nach Keldysh auf der komplex erweiterten Zeitebene.

Wie Rammer und Smith in einer Übersicht gezeigt haben [46], lässt sich diese Gruppe von Funktionen zurückformulieren auf die konventionellen retardierten und avancierten Green's-Funktionen $G^{(r)}$ und $G^{(a)}$ sowie die lesser-Green's-Funktion $G^<$, welche definiert ist als:

$$G_{mn}^<(t_1, t_2) = i \langle \hat{c}_m^\dagger(t_1) \hat{c}_n(t_2) \rangle, \quad (2.151)$$

wobei im Gegensatz zur Definition der Green's-Funktion G der Zeitordnungs-Operator fehlt. Damit ist aber $G^<$ eine reine Elektronen-Korrelations-Funktion. Diese Beobachtung veranlasst Datta [43] zu der etwas anschaulicheren Beschreibung der Erweiterung des Green's-Funktionen-Formalismus wie folgt: Zusätzlich zu den Propagatoren $G^{(r)}$ und $G^{(a)}$ werden noch die reinen Elektronen- oder Loch-Korrelations-Funktionen $G^<$ bzw. $G^>$ sowie deren Selbstenergien $\Sigma^<$ und $\Sigma^>$ benötigt, welche das Entstehen und Verschwinden von Ladungsträgern infolge der Ankopplung an die Elektroden beschreiben. Die beiden neu eingeführten Selbstenergien beziehen sich also auf die Quellterme zur Entstehung von Elektronen und Löchern als Ladungsträger.

2.9.2 Die Strom-Spannungs-Charakteristik

Aus den Betrachtungen des vorherigen Abschnitts lässt sich eine Beziehung für den Strom herleiten, die hier nur kurz vorgestellt und diskutiert werden soll. (Für eine erschöpfende Herleitung s. Ref. [46, 47]). Demnach ist der Strom J durch eine Molekülbrücke gegeben durch:

$$J = \frac{ie}{\hbar} \int \frac{d\epsilon}{2\pi} [f_L(\epsilon) - f_R(\epsilon)] \cdot \Gamma_L(\epsilon) [\Gamma_L(\epsilon) + \Gamma_R(\epsilon)]^{-1} \Gamma_R(\epsilon) \cdot [\mathbf{G}^{(r)}(\epsilon) - \mathbf{G}^{(a)}(\epsilon)]. \quad (2.152)$$

Wiederum wurden Linienbreiten-Funktionen Γ_L und Γ_R für die linke und rechte Elektrode eingeführt. Im Rahmen einer Tight-Binding-Beschreibung (s. Abschnitt 2.8.3) für die Elektroden haben diese die Form:

$$\Gamma_{\alpha;mn}(\epsilon) = H_{m\chi}^\alpha H_{\chi n}^\alpha 2\pi \sum_k \cos^2(k) \cdot \delta(\epsilon - \epsilon_{k,\alpha}), \quad \alpha = L, R. \quad (2.153)$$

Dabei steht α entweder für die linke (L) oder rechte (R) Elektrode. Die Anbindung der Tight-Binding-Bloch-Orbitale χ an die Zustände m im zentralen Molekül wird durch die Kopplungs-Matrix $H_{m\chi}^\alpha$ berücksichtigt. Letztere kann *ab initio* ausgerechnet werden. Die Energien $\epsilon_{k,\alpha}$ bezeichnen die Tight-Binding-Energiezustände in der Elektrode α :

$$\epsilon_{k,\alpha} = -2t\cos(k) + eV_\alpha, \quad (2.154)$$

wobei an dieser Stelle explizit das extern angelegte Potenzial V_α an der Elektrode α eingeht. Hierdurch wird der Strom J zu einer Funktion dieser Potenziale. Für die konkreten Rechnungen wird folgende Konvention benutzt:

$$V_L = 0 \quad (2.155)$$

$$V_R =: V, \quad (2.156)$$

wobei V die extern angelegte Spannungsdifferenz zwischen den beiden Elektroden ist. Schließlich wurden die Fermi-Funktionen in den Elektroden eingeführt gemäß:

$$f_\alpha(\epsilon) = \Theta(\epsilon - D - eV_\alpha)\Theta(\mu_F + eV_\alpha - \epsilon). \quad (2.157)$$

Diese Stufen-Funktionen beschreiben in einfacher Näherung, welche Zustände in den Elektrodenbändern bei der Energie ϵ zur Verfügung stehen. Das chemische Potenzial μ_F wird dabei als durch eine Vorspannung neutralisiert angenommen ($\mu_F = 0$). Damit beschreibt die Fermi-Funktion lediglich ein gleichmäßig besetztes Band mit der Breite D , welches gemäß der Spannungsdifferenz V noch verschoben wurde.

Die Bedeutung von Gl. (2.152) ergibt sich damit weitgehend anschaulich: Die Propagatoren $\mathbf{G}^{(r)}$ und $-\mathbf{G}^{(a)}$ beschreiben die Propagation von Elektronen bzw. Löchern, die Linienbreiten-Funktionen die Ankopplung an die Elektroden zur Linken und Rechten, und die Fermi-Funktionen geben an, inwieweit entsprechende energetische Zustände in den Elektroden überhaupt vorhanden sind.

Neben der Berechnung der Elemente der Kopplungs-Matrizen $H_{m\chi}^\alpha$ konzentriert sich diese Arbeit im Wesentlichen auf die *ab initio*-Berechnung der Green's-Funktionen $\mathbf{G}^{(r)}$ und $-\mathbf{G}^{(a)}$. Dabei ist zu berücksichtigen, dass neben den internen elektronischen Korrelationen im zentralen Bereich (zentrales Molekül) auch noch die Linienbreiten-Funktionen eingehen müssen. Eigentlich ist ein iteratives Schema notwendig (s. Ref. [43], Abb. 8.5.2), um beiden Einflüssen gerecht zu werden. Da dies aber im Rahmen einer *ab initio*-Behandlung sehr aufwändig werden würde, folgt diese Arbeit hauptsächlich der Näherung der „Einmal-Iteration“ aus Ref. [47, 48]. Dabei ergibt sich:

$$G_{mn}^{(r)}(\epsilon) = [\epsilon \mathbf{1} - \mathbf{F} - \Sigma(\epsilon) + i\Gamma(\epsilon)/2]_{mn}^{-1}. \quad (2.158)$$

Der *ab initio*-Beitrag bezieht sich hier, wie zuvor auch bei Anwendung der Landauer-Theorie, auf die möglichst genaue Berechnung der internen elektronischen Korrelationen in der Molekülbrücke, die durch Σ eingehen.

2.9.3 Der Zwei-Teilchen-Propagator

Um die Rolle der Zwei-Teilchen-Propagatoren zu untersuchen, wird auf die Bewegungsgleichungen für die Green's-Funktionen zurückgegriffen, wobei der Vorgehensweise von Jauho entsprochen wird, der den Formalismus für einen Orbitalzustand

— auch „Quantendot“ genannt — aufgezeigt hat [47]. Im ursprünglichen Modell-Hamilton-Operator wurde die Doppelbesetzung eines Quantendots berücksichtigt, in dieser Arbeit wird sie jedoch für die meisten Zwecke vernachlässigt, da zweifach negativ geladene Moleküle in den meisten Fällen aufgrund energetischer Aspekte eher instabil wären und somit in den hiesigen Rechnungen nur eine untergeordnete Rolle spielen würden [49]. Die Frage ist nun, wie man Teile der Zwei-Teilchen-Green's-Funktion in die Rechnungen mit einfließen lässt, ohne die vollständige Zwei-Teilchen-Green's-Funktion ausrechnen zu müssen. Für den Modell-Fall wurde dies erreicht, indem die Zwei-Teilchen-Green's-Funktion $g^{(2)}$ im Rahmen des Bewegungsgleichungsbildes (\equiv EOM: Equation Of Motion) untersucht wurde. Die grundlegenden Ideen sind hier aufgeführt (s. [47]). Für den Fall des Quantendots ergibt sich für die Green's-Funktion g :

$$g(t-t') = -i \left\langle \hat{T}[\hat{d}(t)\hat{d}^\dagger(t')] \right\rangle \quad (2.159)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} g(t-t') = \delta(t-t') + \epsilon g(t-t') + U g^{(2)}(t-t') \quad (2.160)$$

$$(\omega - \epsilon)g(\omega) = 1 + U g^{(2)}(\omega). \quad (2.161)$$

d^\dagger erzeugt ein Teilchen im Quantendot. In der letzten Zeile wurde in den Frequenzraum transformiert. Die Gleichung für $g^{(2)}$, welche den Parameter U zur Simulation der Doppelbesetzung des Quantendots beinhaltet, ergibt sich aus:

$$g^{(2)}(t-t') = -i \left\langle \hat{T}[\hat{d}(t)\hat{n}(t)\hat{d}^\dagger(t')] \right\rangle \quad (2.162)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} g^{(2)}(t-t') = \delta(t-t') \langle n \rangle + \epsilon g^{(2)}(t-t') + U g^{(2)}(t-t') \quad (2.163)$$

$$(\omega - \epsilon - U)g^{(2)}(\omega) = \langle n \rangle, \quad (2.164)$$

wobei $\hat{n}(t) = \hat{d}(t)^\dagger \hat{d}(t)$ und die gewinkelten Klammern den Erwartungswert mit der exakten Zustandsfunktion kennzeichnen. Damit sich der Formalismus vereinfacht, werden Spin-Indizes nicht ausgewiesen.

Dieser Formalismus wurde auf Moleküle ausgeweitet und im Programm KELDYSH implementiert. Dabei wurde so vorgegangen, dass Besetzungen zweier beliebiger virtueller Orbitale zugelassen sind, so dass der energetische Aufwand bei der Doppelbesetzung, der ursprünglich durch U parametrisiert wurde, nun explizit durch *ab initio*-Rechnungen der zweiten Elektronen-Affinität berücksichtigt wird. Hierzu finden sich Berechnungen in Abschnitt 4.5, wo dann auch auf die Fehlerabschätzung eingegangen wird.

Zunächst müssen Ausdrücke für die Ein- und Zwei-Teilchen-Green's-Funktion gefunden werden. Man startet mit dem Hamilton-Operator, der aus lokalisierten Orbitalen konstruiert wird:

$$\hat{H} = \sum_{ij} F_{ij} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} (ij|kl) \{ \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_l \hat{c}_k \}, \quad (2.165)$$

wobei die geschweiften Klammern in Gl. 2.165 die Normalenform der Operatoren kennzeichnet gemäß der Notationskonvention aus dem Anhang B. Die Elemente $(ij|kl)$ stehen für die Zwei-Teilchen-Integrale und F_{ij} sind die Fock-Matrixelemente. Die Bewegungsgleichung für die Green's-Funktion im Falle eines $(N+1)$ -Teilchen-Zustandes lautet dann:

$$i \frac{\partial}{\partial t} G_{rs}(t-t') = \delta(t-t') \langle \hat{c}_r(t) \hat{c}_s^\dagger(t') + \hat{c}_s^\dagger(t') \hat{c}_r(t) \rangle + \quad (2.166)$$

$$\langle \hat{T} \left[\left[\hat{c}_r(t), \hat{H} \right] \hat{c}_s^\dagger(t') \right] \rangle. \quad (2.167)$$

Hierbei wurde die quantenmechanische Relation (D.28) für die Bewegungsgleichung von Operatoren benutzt. Der Kommutator in (2.167) führt zu zwei Summen, nämlich

$$\left[\hat{c}_r, \sum_{w,x} F_{wx} \hat{c}_w^\dagger \hat{c}_x \right] = \sum_x F_{rx} \hat{c}_x \quad (2.168)$$

und

$$\left[\hat{c}_r, \sum_{wxyz} (wx|yz) \hat{c}_w^\dagger \hat{c}_x^\dagger \hat{c}_z \hat{c}_y \right] = \sum_{xyz} ((xr|yz) - (rx|yz)) \hat{c}_y \hat{c}_x^\dagger \hat{c}_z - \quad (2.169)$$

$$\sum_z \left(\sum_x ((xr|xz) - (rx|xz)) \right) \hat{c}_z.$$

Setzt man diese Ergebnisse in Gl. 2.167 ein, so erhält man:

$$i \frac{\partial}{\partial t} G_{rs}(t-t') = \delta_{rs} \delta(t-t') \langle \{ \hat{c}_r(t), \hat{c}_s^\dagger(t') \} \rangle +$$

$$\sum_x \bar{F}_{rx} i G_{xs}(t-t') + \frac{1}{2} \sum_{xzy} (xr||yz) i G_{yxzs}^{(2)}(t-t'), \quad (2.170)$$

wobei die Anti-Kommutator-Beziehung $\{a, b\} = ab + ba$ und die Abkürzung $(xr||yz) := (xr|yz) - (rx|yz)$ Verwendung finden. Die Zwei-Teilchen-Green's-Funktion

$$G_{yxzs}^{(2)}(t - t') := -i \left\langle \hat{T} \left[\hat{c}_y(t) \hat{c}_x^\dagger(t) \hat{c}_z(t) \hat{c}_s^\dagger(t') \right] \right\rangle \quad (2.171)$$

taucht im ersten Term auf der rechten Seite von Gl. 2.169 auf und koppelt die Bewegungsgleichung der Ein-Teilchen-Green's-Funktion mit jener der Zwei-Teilchen-Green's-Funktion. Eine weitere Ein-Teilchen-Green's-Funktion wird vom zweiten Term der rechten Seite aus Gl. 2.169 erzeugt. Dieser Teil wird zur Vereinfachung in \bar{F} aufgenommen:

$$\bar{F}_{rx} := F_{rx} - \frac{1}{2} \sum_z (zr||zx). \quad (2.172)$$

Für die Zwei-Teilchen-Green's-Funktion suchen wir nun eine Näherung und benutzen hierzu die entsprechende Bewegungsgleichung:

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} G_{yxzs}^{(2)}(t - t') &= \delta(t - t') \left\langle \{ \hat{c}_y(t) \hat{c}_x^\dagger(t) \hat{c}_z(t), \hat{c}_s^\dagger(t') \} \right\rangle + \quad (2.173) \\ & i \left\langle \hat{T} \left[\left[\hat{c}_y(t), \hat{H} \right] \hat{c}_x^\dagger(t) \hat{c}_z(t) \hat{c}_s^\dagger(t') \right] \right\rangle + \\ & i \left\langle \hat{T} \left[\hat{c}_y(t) \left[\hat{c}_x^\dagger(t), \hat{H} \right] \hat{c}_z(t) \hat{c}_s^\dagger(t') \right] \right\rangle + \\ & i \left\langle \hat{T} \left[\hat{c}_y(t) \hat{c}_x^\dagger(t) \left[\hat{c}_z(t), \hat{H} \right] \hat{c}_s^\dagger(t') \right] \right\rangle. \end{aligned}$$

Die Kommutatoren können wieder mithilfe der Gln. 2.168 und 2.169 ausgewertet werden. Zur weiteren Vereinfachung werden Green's-Funktionen höherer Ordnung vernachlässigt. Wertet man Gl. 2.172 aus, erhält man Gleichungen der Form:

$$\omega G_{rs}(\omega) = \delta_{rs} + \sum_{\zeta} \bar{F}_{r\zeta} G_{\zeta s}(\omega) + \frac{1}{2} \sum_{y'x'z'} \mathcal{U}_{r;y'x'z'} G_{y'x'z';s}^{(2)}(\omega) \quad (2.174)$$

$$\omega G_{yxz;s}^{(2)}(\omega) = \mathcal{N}_{yxz;s} + \sum_{y'x'z'} \mathcal{M}_{yxz;y'x'z'} G_{y'x'z';s}^{(2)}(\omega). \quad (2.175)$$

In unserem Manuskript Ref. [51] wurde gezeigt, dass alle Größen auf die Fock-Matrix und die Standard-Zwei-Elektronen-Integrale zurückgeführt werden können, so dass

sich schließlich bei geeigneter Zusammenfassung von je drei Indizes zu einem Summenindex die Matrix-Gleichung

$$\mathbf{G}(\omega) = [\omega \mathbf{1} - \bar{\mathbf{F}}]^{-1} \left(\mathbf{1} + \frac{1}{2} \mathcal{U} \left[\omega \mathbf{1} - \mathcal{F} - \frac{1}{2} \mathcal{V} \right]^{-1} \mathcal{N} \right) \quad (2.176)$$

ergibt. \mathcal{U} , \mathcal{F} und \mathcal{V} werden hier nicht angegeben (s. Ref. [51]), da sie nach den folgenden Vereinfachungen wieder wegfallen (s. Gln. 2.179 und 2.180). $\mathbf{1}$ stellt die Einheitsmatrix mit der passenden Dimension dar. Das Abschneiden der Bewegungsgleichungs-Entwicklung ist notwendig, da anderenfalls die exakte Grundzustands-Wellenfunktion des Systems berechnet werden müsste, was aufgrund der Komplexität real nicht zu bewerkstelligen wäre. Als wichtige Näherung werden nur die Diagonalelemente der Matrix \mathcal{N} betrachtet:

$$\mathcal{N}_{y_x z_s} \approx \delta_{y_s} \delta_{x_s} \delta_{z_s} \langle n_s \rangle. \quad (2.177)$$

Hier muss also die mittlere Besetzungszahl pro Energiezustand berechnet werden, was in der Behandlung von Dithiolethin [49] und bei der Behandlung des Quantendots [48] beschrieben wurde.

Um das System, nämlich das Molekül im Zentrum, versehen mit zwei zusätzlichen Elektronen, berechnen zu können, wurden die Indizes der Zwei-Teilchen-Green's-Funktion derartig modifiziert, dass

$$G_{y'x'z';s}^{(2)}(\omega) \approx \delta_{z's} \delta_{y'x'} G_{x'x';s;s}^{(2)}(\omega). \quad (2.178)$$

Anschaulich bedeutet dies, dass wir zwei zusätzliche Elektronen in den Orbitalen s und x' betrachten. Daraus ergeben sich einige Vereinfachungen [51] und man erhält nun für die Bewegungsgleichungen:

$$\omega G_{rs}(\omega) = \delta_{rs} + \sum_{\zeta} \bar{F}_{r\zeta} G_{\zeta s}(\omega) + \sum_{s'} U_{rs'}^{(s)} G_{s's';s}^{(2)}(\omega) \quad (2.179)$$

$$\omega G_{s's';s}^{(2)}(\omega) = \delta_{rs} \langle n_s \rangle + F_{ss} G_{rrs;s}^{(2)}(\omega) + \sum_{s'} \bar{U}_{rs'}^{(s)} G_{s's';s}^{(2)}(\omega). \quad (2.180)$$

Ebenfalls in Ref. [51] wurde gezeigt, dass sich dieser Ansatz für den Fall des simplen Quantendots in der Tat auf die von Yang *et al.* vorgestellten Gleichungen reduziert. In Ref. [51] findet man zudem die genaue Darstellung von \bar{F} , U und \bar{U} .

Im Interesse einer gestrafften Darstellung beschränkt sich dieser Teil nun auf die endgültige Strom-Spannungs-Formel, die einer Erweiterung von Gl. (2.152) entspricht:

$$J = \frac{e}{\hbar} \sum_{ss'\bar{s}\bar{s}} \int \frac{d\epsilon}{2\pi} [f_L(\epsilon) - f_R(\epsilon)] \cdot \Gamma_{ss'}^L(\epsilon) [\mathbf{\Gamma}^L(\epsilon) + \mathbf{\Gamma}^R(\epsilon)]_{s'\bar{s}}^{-1} \Gamma_{\bar{s}\bar{s}}^R(\epsilon) \cdot \sum_{\vartheta} \left[\omega \mathbf{1} - \hat{\mathbf{F}} - \Sigma(\epsilon) + \frac{i}{2} \mathbf{\Gamma}(\epsilon) \right]_{\hat{s}\vartheta}^{-1} \Gamma_{\vartheta s}^{-1}(\epsilon) \left[1 + \langle n_s \rangle \sum_{\tau} U_{\hat{s}\tau} Y_{\tau s}^{-1}(\epsilon) \right]. \quad (2.181)$$

Ein Vergleich mit der ursprünglichen Gl. (2.152) erlaubt die Feststellung, dass der Faktor

$$\left[1 + \langle n_s \rangle \sum_{\tau} U_{\hat{s}\tau} Y_{\tau s}^{-1}(\epsilon) \right] \quad (2.182)$$

geeignet ist, um eine Abschätzung für den Zwei-Teilchen-Anteil zu erhalten. Zu den Ein-Teilchen-Effekten, die in Gl. 2.182 durch 1 repräsentiert sind, werden die aus dem Zwei-Teilchen-Propagator resultierenden Effekte hinzugefügt als

$$\langle n_s \rangle \sum_{\tau} U_{\hat{s}\tau} Y_{\tau s}^{-1}(\epsilon). \quad (2.183)$$

Die genaue Form von $Y_{\tau s}^{-1}(\epsilon)$ kann ebenfalls Ref. [51] entnommen werden.

2.10 Ein semiempirischer Ansatz

Möchte man den Ladungstransport in großen Molekülen wie z.B. Polyphenylen mit mehr als vier Benzenringen untersuchen, dann wird die Berechnung mit wellenfunktionsbasierten *ab initio*-Methoden sehr langwierig. Zudem stößt man bei größeren Basissätzen wie etwa cc-pVDZ an die Hardwaregrenzen. Diese limitierenden Faktoren geben Anlass zu der Überlegung, wie man zumindest mit einem semiempirischen Ansatz die Trends des Elektronentransportverhaltens in solchen großen Systemen befriedigend untersuchen kann. Hierzu wurde im Rahmen dieser Arbeit das Quantenchemieprogramm EHGREENS geschrieben, welches den aus der Landauer-Theorie resultierenden Transmissionskoeffizienten auf Grundlage der Extended-Hückel (EH)-Methode berechnet. Diese Theorie — vorgeschlagen und erstmals angewandt von R. Hoffmann [52] — hat sich vor allem bei der Berechnung der Energieeigenwerte und MO-Koeffizienten von organischen Molekülen bewährt, so dass die Idee naheliegt, einen solchen Ansatz bei molekularen Brücken, die ja ebenfalls ein organisches System als Transportmedium für die Elektronen benutzen, zu wählen. Als Ausgangspunkt dient die geläufige Eigenwertgleichung in der Matrixdarstellung (s. 2.19):

$$\mathbf{H}_{EH}\mathbf{C} = \epsilon\mathbf{S}\mathbf{C}. \quad (2.184)$$

\mathbf{H}_{EH} stellt in diesem Zusammenhang die Extended-Hückel-Matrix dar. \mathbf{C} beinhaltet die Eigenvektoren und \mathbf{S} die Überlappungs-Matrix. ϵ führt die Energieeigenwerte auf ihrer Diagonalen. Die EH-Methode beruht auf folgenden Grundlagen [27]:

Bei den Rechnungen werden nur die Valenzelektronen berücksichtigt, d.h. die MO's werden als Linearkombination der Valenz-AO's beschrieben:

$$\psi_i = \sum_{k=1}^n c_{ik}\chi^k \quad (i = 1, \dots, n). \quad (2.185)$$

Die Atomorbitale werden durch Slater-Funktionen repräsentiert. Die Überlappungs-Integrale

$$S_{kl} = \int \chi_k \chi_l dV \quad (2.186)$$

werden nicht genähert, sondern regulär berechnet. Die Hamilton-Matrix wird bei der EH-Methode parametrisiert. Hierbei werden die Diagonalelemente

$$H_{kk} = \int \chi_k \hat{H} \chi_k dV \quad (2.187)$$

Tabelle 2.1: Die Tabelle führt die verwendeten Parameter zur Konstruktion der EH-Diagonalmatrixelemente auf; n_s und n_p spezifizieren die Hauptquantenzahl der Atomorbitale, H_{ss} und H_{pp} die negativen Werte der Ionisationspotenziale in eV, die als experimentelle Daten in der Literatur vorliegen.

	n_s	H_{ss}	n_p	H_{pp}
H	1	-13.60		
C	2	-21.40	2	-11.40
N	2	-26.00	2	-13.40
O	2	-32.30	2	-14.80
F	2	-40.00	2	-18.10
P	3	-18.60	3	-14.00
S	3	-20.00	3	-13.30
Cl	3	-26.30	3	-14.20

nicht explizit berechnet, sondern durch den negativen Wert der Ionisierungsenergie I_k des Elektrons aus dem Atomorbital χ_k ersetzt. Diese Vorgehensweise motiviert sich aus dem Koopmans-Theorem [25]. Die im Programm verwendeten Ionisierungsenergien sind in Tab. 2.1 (entnommen aus [27]) aufgeführt. Für die Nichtdiagonalelemente macht man sich die Tatsache zu Nutze, dass H_{kl} betragsmäßig dann groß ist, wenn die entsprechende Überlappung S_{kl} groß ist. Diese Proportionalität nutzt man zur Erstellung diverser empirischer Formeln für die Nichtdiagonalelemente. Die am weitesten verbreitete Formel stellt wohl die sog. Wolfsberg-Helmholtz-Formel dar:

$$H_{kl} = k \frac{H_{kk} + H_{ll}}{2} S_{kl}. \quad (2.188)$$

Hierbei beschreibt k einen frei wählbaren Parameter, für den in der Literatur oftmals ein Wert von 1.75 angenommen wird. Das gewichtete Mittel wird ebenfalls als Parameter für die Nichtdiagonalelemente häufig verwendet:

$$H_{kl} = [k - (k - 1) \square^2] \frac{(1 + \square) H_{kk} + (1 - \square) H_{ll}}{2} S_{kl}, \quad (2.189)$$

$$\square = \frac{H_{kk} - H_{ll}}{H_{kk} + H_{ll}}.$$

Beide Formeln wurden implementiert und können wahlweise aufgerufen werden. Um die Überlappungs-Integrale zu berechnen, werden bei EHGREENS nicht Slater-Funktionen verwendet, sondern es wird eine STO-3G-Basis und somit ein Fit der Slater-Funktion durch eine Summe von drei Gaußfunktionen — also kontrahierte Gaußfunktionen — benutzt. Die Wahl von Gaußfunktionen hat den Vorteil, dass die resultierenden Integrale in einer für den Computer geeigneten, systematischen Weise mit guter Performance berechnet werden können. Für die Gaußfunktionen wird die kartesische Darstellung verwendet [53]:

$$\phi_{\mu}(\vec{r}) = N \sum_{i=0}^n a_i x^{l_i} y^{m_i} z^{n_i} e^{-\alpha_i r^2}, \quad (2.190)$$

wobei $l + m + n$ den Bahndrehimpuls der Funktion bzw. des Orbitals beschreibt. So handelt es sich beispielsweise bei einer Gaußfunktion mit $l + m + n = 0$ um ein s-Orbital. l , m und n nehmen ganzzahlige positive Werte an. Der Orbital-Exponent α ergibt sich aus dem Funktionenfit genauso wie der Kontraktionskoeffizient a . r beinhaltet die Position der Funktion. N ist der Normierungsfaktor, der die Überlappungs-Integrale auf 1 normiert:

$$\int \phi_{\mu}^*(\vec{r}) \phi_{\mu}(\vec{r}) d\vec{r} = 1. \quad (2.191)$$

Somit handelt es sich bei den Überlappungs-Integralen unter Benutzung kontrahierter Gaußfunktionen mit beliebigen Bahndrehimpulsen um Integrale der Form:

$$\int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d\vec{r} = N^2 \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n a_i a_j \int \left[x^{l_i+l_j} y^{m_i+m_j} z^{n_i+n_j} e^{-\alpha_i r^2} e^{-\alpha_j r^2} \right] d\vec{r}. \quad (2.192)$$

(Die folgenden Erläuterungen zur Auswertung der Überlappungs-Integrale sind dem im Web frei zugänglichen Manuskript von J. T. Fermann und E. F. Valeev [54] entnommen.) Damit diese Integrale systematisch berechnet werden können, nutzt man das *Gaussian Product*-Theorem, welches erlaubt, Produkte von Gaußfunktionen mit beliebigen Drehimpulsen in die Form

$$\begin{aligned}
G_1(\vec{r}, \alpha_1, \vec{A}, l_1, m_1, n_1) G_2(\vec{r}, \alpha_2, \vec{B}, l_2, m_2, n_2) &= e^{-\frac{\alpha_1 \alpha_2 (\vec{A}\vec{B})}{\gamma}} \\
&\times \left[\sum_{i=0}^{l_1+l_2} f_i(l_1, l_2, \vec{P}\vec{A}_x, \vec{P}\vec{B}_x) x_P^i e^{-\gamma x_P^2} \right] \\
&\times \left[\sum_{j=0}^{m_1+m_2} f_j(m_1, m_2, \vec{P}\vec{A}_y, \vec{P}\vec{B}_y) y_P^j e^{-\gamma y_P^2} \right] \\
&\times \left[\sum_{k=0}^{n_1+n_2} f_k(n_1, n_2, \vec{P}\vec{A}_z, \vec{P}\vec{B}_z) z_P^k e^{-\gamma z_P^2} \right]
\end{aligned} \tag{2.193}$$

zu bringen. Hierbei bedeuten

$$\begin{aligned}
G_1(\vec{r}, \alpha_1, \vec{A}, l_1, m_1, n_1) &= x_A^{l_1} y_A^{m_1} z_A^{n_1} e^{-\alpha_1 r_A^2}, \quad \text{mit } \vec{r}_A = \vec{r} - \vec{A} \\
G_2(\vec{r}, \alpha_2, \vec{B}, l_2, m_2, n_2) &= x_B^{l_2} y_B^{m_2} z_B^{n_2} e^{-\alpha_2 r_B^2}, \quad \text{mit } \vec{r}_B = \vec{r} - \vec{B} \\
f_k &= \sum_{q=\max(-k, k-2l_2)}^{\min(k, 2l_1-k)} \binom{l_1}{i} \binom{l_2}{j} (\vec{P}\vec{A})_x^{l_1-i} (\vec{P}\vec{B})_x^{l_2-j} \\
\gamma &= \alpha_1 + \alpha_2 \\
\vec{P} &= \frac{\alpha_1 \vec{A} + \alpha_2 \vec{B}}{\gamma} \\
\vec{A}\vec{B} &= (\vec{A} - \vec{B}),
\end{aligned}$$

wobei die Summe in Zwischenschritten durchlaufen wird. Nun hat man alle Gleichungen beisammen, die notwendig sind, um das Überlappungs-Integral primitiver Gaußfunktionen mit beliebigem Drehimpuls zu berechnen. Die finale Gleichung lautet:

$$S_{12} = e^{-\frac{\alpha_1 \alpha_2 (\vec{A}\vec{B})^2}{\gamma}} I_x I_y I_z \tag{2.194}$$

mit

$$I_x = \sum_{i=0}^{(l_1+l_2)} f_i(l_1, l_2, \vec{P}\vec{A}_x, \vec{P}\vec{B}_x) \int_{-\infty}^{\infty} x_P^i e^{-\gamma x_P^2} dx. \tag{2.195}$$

Gl. 2.195 kann weiter vereinfacht werden, da das Integral null ergibt, wenn i einen ungeraden Wert annimmt:

$$I_x = \sum_{i=0}^{(l_1+l_2)/2} f_{2i} \left(l_1, l_2, \overrightarrow{P}\overrightarrow{A}_x, \overrightarrow{P}\overrightarrow{B}_x \right) \frac{(2i-1)!!}{(2\gamma)^i} \left(\frac{\pi}{\gamma} \right)^{1/2}. \quad (2.196)$$

Das Überlappungs-Integral kontrahierter Gaußfunktionen ist somit gerade die Summe der Überlappungs-Integrale der primitiven Gaußfunktionen. Die Lösung des Eigenwertproblems aus Gl. 2.184 — d.h. die Diagonalisierung von \mathbf{H}_{EH} — liefert die Energieeigenwerte und die Eigenvektoren, und somit die MO-Koeffizienten. Als nächstes soll nun der Transmissionskoeffizient berechnet werden. Um den Lesefluss nicht durch Suchen im Text zu stören, werden hier die relevanten Formeln nochmals aufgeführt. Zur Konstruktion der Greens-Funktion in der Matrix-Darstellung wird nun die EH-Matrix herangezogen:

$$\mathbf{G}_{EH} = [\omega_{EH} - \mathbf{H}_{EH} - \Sigma_L - \Sigma_R]^{-1}. \quad (2.197)$$

Die vorkommenden Größen wie z.B. Σ_L und Σ_R wurden bereits im Abschnitt 2.8 über die Landauer-Theorie beschrieben. Die Matrix ω_{EH} trägt die Fermi-Energie auf ihren Diagonalelementen, also jene Energie, bei der die Elektronentransmission berechnet werden soll. Hier wird als Näherung die *HOMO-LUMO*-Mitte aus der EH-Rechnung eingesetzt. Der Transmissionskoeffizient T berechnet sich nun aus

$$T = Tr \left(\Gamma_L \mathbf{G}_{EH} \Gamma_R \mathbf{G}_{EH}^\dagger \right). \quad (2.198)$$

Die Größen Γ_L und Γ_R wurden ebenfalls im Abschnitt über die Landauer-Theorie erklärt. In einem Vergleich der semiempirisch berechneten Trends des Elektronentransports in molekularen Brücken mit denen aus *ab initio*-Rechnungen wird im Kapitel zu den Ergebnissen zeigen, dass dieser semiempirische Ansatz gerechtfertigt ist.

2.11 Ein Modell zur Berechnung von T in Molekülketten

Im Ergebnisteil dieser Arbeit werden u.a. die Ladungstransporteigenschaften in molekularen Brücken diskutiert, die als Transportmedium Dithiolpolyene mit variierender Kettenlänge aufweisen. Um die *ab initio*-Ergebnisse hierbei zu untermauern und um ein Modell als Werkzeug an der Hand zu haben, welches generell solche kettenartigen Molekülstrukturen zu beschreiben vermag, wurde ein Modell konstruiert, welches zwar in seinen Näherungen drastisch wirkt, aber dennoch erfolgreich die Trends reproduziert, welche aus den *ab initio*-Rechnungen für die Dithiolpolyene resultieren [55]. Abb. 2.7 illustriert die zu Grunde gelegte Modellkette und gibt Aufschluss über die eingeführten Parameter.

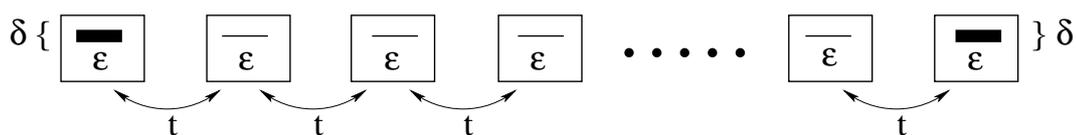


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der verwendeten Modellkette. Jede Einheit der Kette — jeweils dargestellt durch ein Rechteck — besitzt ein Niveau mit der Energie ε . Die Propagation eines Elektrons von einem Niveau zum nächsten wird durch das Hopping-Integral t beschrieben. Die Niveaus der terminalen Einheiten werden durch einen Kopplungsfaktor δ aufgeweitet.

Die Kette beinhaltet $n := \eta - 2$ identische Einheiten $U_i, i \in \{2, 3, \dots, \eta - 1\}$, wobei jede Einheit ein virtuelles Orbital mit der Energie ε beiträgt. Am linken und rechten Ende der Kette wird jeweils eine Einheit angehängt, die ein durch einen Kopplungsfaktor δ aufgeweitetes Niveau besitzt und sich somit von den übrigen Einheiten unterscheidet. Diese Aufweitung der Niveaus soll die Kopplung zu Elektroden — oder generell ausgedrückt zu einem Reservoir — über die terminalen Einheiten simulieren, wie es aus der Breitband-Näherung bekannt ist (vergl. Abschnitt 2.8.3, insbes. Gl. 2.150). Die Kette besteht somit aus insgesamt η Einheiten. Im Falle eines Dithiolpolyen-Moleküls entsprächen die Dithiol-Gruppen den terminalen Einheiten der Modellkette und die $HC=CH$ Einheiten des Polyens würden durch die übrigen Einheiten des Modells repräsentiert werden. Des Weiteren wird ein Tight-Binding-Modell angenommen, so dass Wechselwirkungen zum einen nur zwischen unmittelbar benachbarten Einheiten stattfinden und zum anderen diese Wechselwirkungen jeweils durch das Hopping-Integral t beschrieben werden.

2.11.1 Die Modellkette ohne Kopplung

Zunächst wird eine Kette angenommen, die keine Kopplung zu einem Reservoir aufweist. Die Green's-Funktion

$$\mathbf{G}(\omega) = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & \cdots & g_{1\eta} \\ g_{21} & g_{22} & \cdots & g_{2\eta} \\ \vdots & & & \\ g_{\eta 1} & g_{\eta 2} & \cdots & g_{\eta\eta} \end{pmatrix}, \quad (2.199)$$

welche dieses System beschreibt, muss der Dyson-Gleichung

$$\begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & \cdots & g_{1\eta} \\ g_{21} & g_{22} & \cdots & g_{2\eta} \\ \vdots & & & \\ g_{\eta 1} & g_{\eta 2} & \cdots & g_{\eta\eta} \end{pmatrix} (-t) \begin{pmatrix} \frac{\omega - \epsilon_d}{-t} & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & \frac{\omega - \epsilon_d}{-t} & 1 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \frac{\omega - \epsilon_d}{-t} & \cdots & 0 \\ \vdots & & & & \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \frac{\omega - \epsilon_d}{-t} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & & \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix} \quad (2.200)$$

genügen, wobei die mittlere Matrix $(E - H)$ die Hamilton-Matrix H des Systems enthält. Damit die Gleichungen leichter lesbar werden, wird der Parameter t in die Green's-Funktion eingearbeitet ($\tilde{g}_{ij} \rightarrow -tg_{ij}$) sowie die Abkürzung $\Omega := \frac{\omega - \epsilon_d}{-t}$ eingeführt:

$$\begin{pmatrix} \tilde{g}_{11} & \tilde{g}_{12} & \cdots & \tilde{g}_{1\eta} \\ \tilde{g}_{21} & \tilde{g}_{22} & \cdots & \tilde{g}_{2\eta} \\ \vdots & & & \\ \tilde{g}_{\eta 1} & \tilde{g}_{\eta 2} & \cdots & \tilde{g}_{\eta\eta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Omega & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & \Omega & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \Omega & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & & & \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & \Omega \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & & \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix}.$$

Schreibt man nun diese Matrix-Gleichung für die erste Zeile aus, so erhält man folgendes Gleichungssystem

$$\tilde{g}_{11}\Omega + \tilde{g}_{12} = 1 \quad (2.201)$$

$$\tilde{g}_{11} + \tilde{g}_{12}\Omega + \tilde{g}_{13} = 0 \quad (2.202)$$

$$\tilde{g}_{12} + \tilde{g}_{13}\Omega + \tilde{g}_{14} = 0 \quad (2.203)$$

$$\vdots$$

$$\tilde{g}_{1,\eta-1} + \tilde{g}_{1,\eta}\Omega = 0,$$

welches umgeschrieben werden kann zu

$$\tilde{g}_{10} + \tilde{g}_{11}\Omega + \tilde{g}_{12} = 0 \quad (2.204)$$

$$\tilde{g}_{11} + \tilde{g}_{12}\Omega + \tilde{g}_{13} = 0 \quad (2.205)$$

$$\tilde{g}_{12} + \tilde{g}_{13}\Omega + \tilde{g}_{14} = 0 \quad (2.206)$$

$$\vdots$$

$$\tilde{g}_{1,\eta-1} + \tilde{g}_{1,\eta}\Omega + \tilde{g}_{1,\eta+1} = 0 \quad (2.207)$$

mit den Konventionen:

$$\tilde{g}_{10} := -1, \quad (2.208)$$

$$\tilde{g}_{1,\eta+1} := 0, \quad (2.209)$$

so dass alle Gleichungen die analoge Form

$$\tilde{g}_{1,j-1} + \tilde{g}_{1,j}\Omega + \tilde{g}_{1,j+1} = 0, \quad j \in \{1, 2, \dots, \eta\} \quad (2.210)$$

aufweisen. Dies führt zur Rekursionsformel

$$\tilde{g}_{1,j+1} = -\tilde{g}_{1,j}\Omega - \tilde{g}_{1,j-1} \quad (2.211)$$

bzw.

$$\tilde{g}_{1,\eta+1} = -\Omega\tilde{g}_{1,\eta} - \tilde{g}_{1,\eta-1}. \quad (2.212)$$

Wendet man nun die Rekursionsformel aus Gl. 2.211 auf $\tilde{g}_{1,\eta}$ an, so ergibt sich

$$\tilde{g}_{1,\eta+1} = (\Omega^2 - 1) \tilde{g}_{1,\eta-1} + \Omega \tilde{g}_{1,\eta-2}. \quad (2.213)$$

Iteriert man weiter, so erhält man

$$\tilde{g}_{1,\eta+1} = -\Omega (\Omega^2 - 2) \tilde{g}_{1,\eta-2} - (\Omega^2 - 1) \tilde{g}_{1,\eta-3} \quad (2.214)$$

$$= (\Omega^4 - 3\Omega^2 + 1) \tilde{g}_{1,\eta-3} + \Omega (\Omega^2 - 2) \tilde{g}_{1,\eta-4}. \quad (2.215)$$

Ein allgemeiner Ausdruck hierfür lautet

$$\tilde{g}_{1,\eta+1} = \kappa_j \tilde{g}_{1,\eta-j} - \kappa_{j-1} \tilde{g}_{1,\eta-j-1}, \quad (2.216)$$

wobei die κ -Polynome eingeführt wurden:

$$\begin{aligned} \kappa_j &:= (-1)^{j+1} \left[\Omega^{j+1} - j\Omega^{j-1} + (j-2)\Omega^{j-3} - (j-4)\Omega^{j-5} \dots \right. \\ &\quad \left. \dots \begin{cases} (-1)^{\frac{j}{2}} 2\Omega & \text{für } j \text{ gerade} \\ (-1)^{\frac{j+1}{2}} & \text{für } j \text{ ungerade} \end{cases} \right] \\ &= (-1)^{j+1} \left[\Omega^{j+1} + \sum_{l=1}^L (-1)^l (j-2l+2) \Omega^{j-2l+1} \right], \quad (2.217) \\ & \quad j+1 =: 2L+r, \quad r \in [0,1] \\ & \quad \Leftrightarrow L = \frac{(j+1) - \text{mod}(j+1,2)}{2}. \end{aligned}$$

Hierbei wurde $j+1$ mittels L definiert. r beschreibt ein Restglied, welches aus $\text{mod}(m,n)$ resultiert. Wählt man nun $j = \eta - 1$ in Gl. 2.216, so erhält man

$$\underbrace{\tilde{g}_{1,\eta+1}}_0 = \kappa_{\eta-1} \tilde{g}_{1,1} - \kappa_{\eta-2} \underbrace{\tilde{g}_{1,0}}_1, \quad (2.218)$$

was umgeformt werden kann zu

$$\tilde{g}_{1,1} = -\frac{\kappa_{\eta-2}}{\kappa_{\eta-1}}. \quad (2.219)$$

Unter Verwendung von Gl. 2.211 berechnen sich die übrigen Elemente der ersten Zeile der Green's-Funktions-Matrix $\tilde{g}_{1,m}$ zu

$$\tilde{g}_{1,2} = -\Omega \frac{\kappa_{\eta-2}}{\kappa_{\eta-1}} + 1, \quad (2.220)$$

$$\tilde{g}_{1,m} = \kappa_{m-2} \frac{-\kappa_{\eta-2}}{\kappa_{\eta-1}} + \kappa_{m-3}. \quad (2.221)$$

In analoger Vorgehensweise erhält man die restlichen Elemente der Green's-Funktions-Matrix. So nimmt beispielsweise das Gleichungssystem 2.204–2.207 die Form

$$\tilde{g}_{21}\Omega + \tilde{g}_{22} = 0 \quad (2.222)$$

$$\tilde{g}_{21} + \tilde{g}_{22}\Omega + \tilde{g}_{23} = 1 \quad (2.223)$$

$$\tilde{g}_{22} + \tilde{g}_{23}\Omega + \tilde{g}_{24} = 0 \quad (2.224)$$

$$\vdots$$

$$\tilde{g}_{2,\eta-1} + \tilde{g}_{2,\eta}\Omega + \tilde{g}_{2,\eta+1} = 0, \quad (2.225)$$

an, wobei wieder die Konvention

$$\tilde{g}_{2,\eta+1} := 0 \quad (2.226)$$

verwendet wird. Um die gleiche Struktur wie im Fall $\tilde{g}_{1,m}$ zu erhalten, wird Gl. 2.223 umgeschrieben:

$$\bar{g}_{21} + \tilde{g}_{22}\Omega + \tilde{g}_{23} = 0 \quad (2.227)$$

$$\bar{g}_{21} := \tilde{g}_{21} - 1, \quad (2.228)$$

so dass Gl. 2.222 umgeschrieben werden kann zu

$$\bar{g}_{20} + \bar{g}_{21}\Omega + \tilde{g}_{22} = 0, \quad (2.229)$$

$$\bar{g}_{20} := \Omega = -\kappa_0. \quad (2.230)$$

Das Gleichungssystem 2.222–2.225 kann nun in analoger Weise gelöst werden wie das Gleichungssystem 2.204–2.207. Diese Rechnung kann ebenso für alle Zeilen j

fortgesetzt werden, um die Elemente $\tilde{g}_{j,m}$ der Green's-Funktions-Matrix zu erhalten. Die Lösungen lauten:

$$\begin{aligned}\bar{g}_{j,m} &= \kappa_{j-2} \tilde{g}_{1,m} & (2.231) \\ \tilde{g}_{j,m} &= \bar{g}_{j,m}, & m \geq j \\ \tilde{g}_{j,m} &= \bar{g}_{j,m} + \kappa_{j-m-2}, & m \leq j.\end{aligned}$$

Mit der Definition

$$\kappa_k := 0, \quad k \leq -2 \quad (2.232)$$

erhält man schließlich die allgemeine Lösung:

$$\tilde{g}_{j,m} = \kappa_{j-2} \left[\kappa_{m-2} \frac{-\kappa_{\eta-2}}{\kappa_{\eta-1}} + \kappa_{m-3} \right] + \kappa_{j-m-2}. \quad (2.233)$$

Nimmt man beispielsweise eine Kette mit $\eta = 3$ an, so erhält man für Gl. 2.200 unter Berücksichtigung von Gl. 2.233 und der expliziten Form der κ -Polynome (Gln. 2.217, 2.232):

$$\frac{1}{\Omega^2 - 2} \begin{pmatrix} \frac{\Omega^2-1}{\Omega} & -1 & \frac{1}{\Omega} \\ -1 & \Omega & -1 \\ \frac{1}{\Omega} & -1 & \frac{\Omega^2-1}{\Omega} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Omega & 1 & 0 \\ 1 & \Omega & 1 \\ 0 & 1 & \Omega \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \checkmark, \quad (2.234)$$

was zeigt, dass der Formalismus richtig arbeitet.

2.11.2 Kopplung der Modellkette an die Elektroden

Modifiziert man nun das oben beschriebene System dahingehend, dass die Elektroden gemäß der Breitband-Näherung und der Landauer-Theorie berücksichtigt werden, so ergibt sich für den Hamilton-Operator:

$$\mathbf{H} := \begin{pmatrix} \Omega & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & \Omega & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & & \\ \cdots & 0 & 0 & 1 & \Omega \end{pmatrix} \rightarrow \tilde{\mathbf{H}} := \begin{pmatrix} \tilde{\Omega} & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & \Omega & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & & \\ \cdots & 0 & 0 & 1 & \tilde{\Omega} \end{pmatrix}, \quad (2.235)$$

wobei die Abkürzung

$$\tilde{\Omega} := \Omega + i \frac{\delta}{-t} \quad (2.236)$$

verwendet wird. Abermals beschreibt δ hierbei den externen Kopplungsfaktor. Die Elemente der Green's-Funktions-Matrix können wieder nach dem oben beschriebenen Formalismus berechnet werden. Die finalen Gleichungen ergeben sich zu

$$\tilde{g}_{j,m} = \kappa_{j-2} \tilde{g}_{1,m} + \kappa_{j-m-2} \quad (2.237)$$

$$\tilde{g}_{1,1} = -\frac{\hat{\kappa}_{\eta-2}}{\bar{\kappa}_{\eta-1}} \quad (2.238)$$

$$\tilde{g}_{1,m} = -\frac{\hat{\kappa}_{\eta-2}}{\bar{\kappa}_{\eta-1}} \bar{\kappa}_{m-2} + \kappa_{m-3}, \quad 2 \leq m \leq \eta - 1 \quad (2.239)$$

$$\tilde{g}_{1,\eta} = -\frac{1}{\tilde{\Omega}} \left(-\frac{\hat{\kappa}_{\eta-2}}{\bar{\kappa}_{\eta-1}} \bar{\kappa}_{\eta-3} + \kappa_{\eta-4} \right), \quad (2.240)$$

wobei die Abkürzungen

$$\bar{\kappa}_j := \kappa_j - i\delta\kappa_{j-1} \quad (2.241)$$

$$\hat{\kappa}_j := \frac{1}{\tilde{\Omega}} \kappa_{j-2} - \frac{i}{\delta} \kappa_j \quad (2.242)$$

$$\bar{\bar{\kappa}}_j := \frac{1}{\tilde{\Omega}} \bar{\kappa}_{j-2} - \frac{i}{\delta} \bar{\kappa}_j \quad (2.243)$$

verwendet werden.

2.11.3 Der Transmissionskoeffizient für die Modellkette

Nachdem nun die Green's-Funktions-Matrix für die Modellkette berechnet wurde, ergibt die Landauer-Theorie für den Transmissionskoeffizienten nach Auswertung der Gl. 2.136 unter Berücksichtigung von Gl. 2.235 und Gl. 2.150:

$$T = 4\delta^2 |\tilde{g}_{1,\eta}|^2 \quad (2.244)$$

Aus Gl. 2.240 und unter Beachtung, dass \tilde{g} den Parameter t beinhaltet, berechnet sich $|\tilde{g}_{1,\eta}|^2$ zu:

$$\begin{aligned} |\tilde{g}_{1,\eta}|^2 &= t^2 \frac{[(\kappa_{\eta-3}\Theta + \kappa_{\eta-4} + \delta\Gamma\kappa_{\eta-4})\Omega + \delta(\Gamma\kappa_{\eta-3} - \delta\Theta)\kappa_{\eta-4}]^2}{(\Omega^2 + \delta^2)^2}, \quad (2.245) \\ \Theta &= -\frac{\delta^2(\kappa_{\eta-4} + \kappa_{\eta-2})(\kappa_{\eta-1} + \kappa_{\eta-3} - \Omega\kappa_{\eta-2}) - \Omega\kappa_{\eta-2}(\delta^2\kappa_{\eta-4} - \delta\kappa_{\eta-2} + \Omega\kappa_{\eta-1})}{\delta^2(\kappa_{\eta-1} + \kappa_{\eta-3} - \Omega\kappa_{\eta-2})^2 + (\delta^2\kappa_{\eta-4} - \delta\kappa_{\eta-2} + \Omega\kappa_{\eta-1})^2}, \\ \Gamma &= \frac{\Omega\delta\kappa_{\eta-2}(\kappa_{\eta-1} + \kappa_{\eta-3} - \Omega\kappa_{\eta-2}) - \delta(\kappa_{\eta-4} + \kappa_{\eta-2})(\delta^2\kappa_{\eta-4} - \delta\kappa_{\eta-2} + \Omega\kappa_{\eta-1})}{\delta^2(\kappa_{\eta-1} + \kappa_{\eta-3} - \Omega\kappa_{\eta-2})^2 + (\delta^2\kappa_{\eta-4} - \delta\kappa_{\eta-2} + \Omega\kappa_{\eta-1})^2}. \end{aligned}$$

Wie bereits erwähnt wird dieses Modell bei der Diskussion der Ergebnisse über die Dithiolpolyene Anwendung finden.

2.12 Das Inkrementenschema

Bei der *ab initio*-Berechnung der korrelationskorrigierten HOMO-LUMO-Lücke und des Transmissionskoeffizienten T wird ein Inkrementenschema verwendet. Dies hat mehrere Vorteile: Es können Moleküle, die sich aufgrund ihrer Größe einer *ad hoc*-Berechnung, d.h. einer Berechnung des gesamten Systems in einem Schritt, entziehen, mit Hilfe des Inkrementenschemas trotzdem berechnet werden. So kann gleichzeitig untersucht werden, welche Bereiche eines Moleküls, die dann entsprechenden Inkrementen zugeordnet werden, große Beiträge zur gesuchten Zielgröße, wie eben beispielsweise zum Transmissionskoeffizienten, liefern. Im Übrigen stellt sich die Frage, ob eine entsprechende „Beschneidung“ des Korrelationsraumes im Hinblick auf die korrelationskorrigierte HOMO-LUMO-Lücke oder T in den Inkrementen-Rechnungen immer noch zuverlässige Ergebnisse liefert oder ob diese Vorgehensweise zu fehlerhaften Resultaten führt. Diese Fragestellung wird im Ergebnisteil dieser Arbeit noch ausgiebig diskutiert werden. Zur Veranschaulichung wird das Inkrementenschema anhand des *m*-Dithiolbenzol-Moleküls erklärt. Eine mögliche Einteilung des Systems wird in Abb. 2.8 dargestellt.

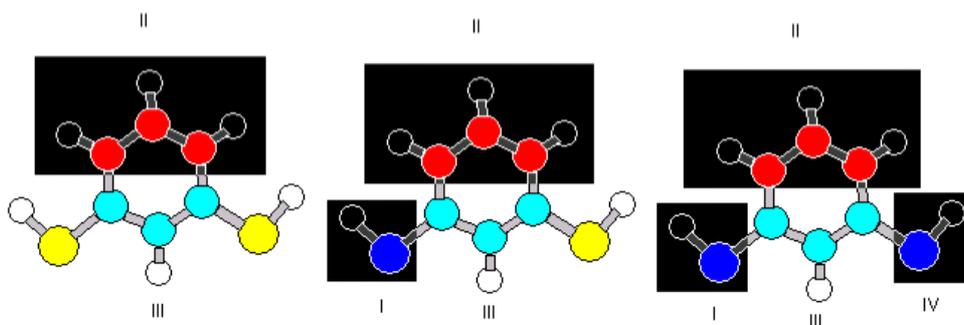


Abbildung 2.8: Beispiel für ein Inkrementenschema des Moleküls *m*-Dithiolbenzol. Das Molekül ist in vier Regionen unterteilt, die mit den römischen Ziffern I, II, III und IV bezeichnet sind.

Die Aufteilung des Moleküls in die entsprechenden Teilbereiche unterliegt keinen festen Regeln und bleibt somit völlig im Ermessen des Anwenders. Dieser entscheidet für jedes lokalisierte Orbital, welchem Bereich es zuzuordnen ist. Es werden keine Orbitale oder Bindungen gesplittet. Die inkrementelle Beschreibung einer Zielgröße kann nun damit beginnen, dass man Anregungen nur in einem Teilbereich des Moleküls zulässt, wie es links in Abb. 2.8 angedeutet ist. Es wird also nur der schwarz unterlegte

und mit II gekennzeichnete Bereich als Korrelationsraum zugelassen. Dies bedeutet, dass beispielsweise bei der Berechnung der Selbstenergie Σ sich die Indizes von Σ auf diesen Raum beschränken (Gl. 2.111). Einzelne Bereiche werden fortan als Ein-Ort-Domäne (EOD) bezeichnet. Das aus einer EOD resultierende Ein-Ort-Inkrement wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit mit S (Single) abgekürzt. Das Ergebnis der darauf basierten Inkrementenrechnung liefert den Beitrag zur Zielgröße dieser Ein-Ort-Domäne II. Die Bereiche I, III und IV kommen ebenfalls als EOD in Betracht. Beinhaltet eine EOD das gesamte Molekül, so wird das entsprechende Inkrement mit M (gesamtes Molekül) bezeichnet. Als nächstes kann untersucht werden, wie groß der Beitrag einer Zwei-Ort-Domäne (ZOD) — bestehend aus zwei EOD — ist, indem man zwei Bereiche für die Rechnung zugleich zulässt, wie es das mittlere Bild von Abb. 2.8 zeigt. Die aus den ZOD resultierenden Zwei-Ort-Inkmente werden fortan durch D (Double) gekennzeichnet. Insgesamt ergeben sich sechs Kombinationen der ZOD für das betrachtete Beispiel, wobei die jeweiligen Kombinationen noch weiter spezifiziert werden können: Liegen die EOD, welche eine ZOD bilden sollen, in unmittelbarer Nachbarschaft, so wird dieser Umstand durch den Buchstaben n (nächster Nachbar) gekennzeichnet. Das entsprechende Zwei-Ort-Inkrement wird entsprechend durch nD gekennzeichnet. Stellen zwei EOD, welche eine ZOD bilden sollen, übernächste Nachbarn dar, so kennzeichnet man das korrespondierende Inkrement durch nnD . Die übrigen Benennungen ergeben sich analog. Die nächste Erweiterung besteht in der Berücksichtigung der Drei-Ort-Domänen (DOD). Sie sind die Voraussetzung für die Drei-Ort-Inkmente T (Triple), so wie es das rechte Bild der Abb. 2.8 zeigt. Liegt der Inkrementenrechnung eine Vier-Ort-Domäne (VOD) zu Grunde, so entspricht das Ergebnis dem exakten Beitrag im Rahmen der angewendeten Theorie für die Berechnung der Zielgröße. Das Inkrementenschema erlaubt also eine Reihenentwicklung für die Beiträge, so wie es die folgenden Gleichungen wiedergeben:

$$\Delta T^I = T^I \quad (2.246)$$

$$\Delta T^{I,II} = T^{I,II} - \Delta T^I - \Delta T^{II} \quad (2.247)$$

$$\begin{aligned} \Delta T^{I,II,IV} = & T^{I,II,IV} - \Delta T^{I,II} - \Delta T^{I,IV} - \\ & \Delta T^{II,IV} - \Delta T^I - \Delta T^{II} - \Delta T^{IV} \end{aligned} \quad (2.248)$$

$$\begin{aligned}
 T = & \sum_{A=I}^{IV} \Delta T^{A,+} \\
 & \sum_{A>B=I}^{IV} \Delta T^{A,B,+} \\
 & \sum_{A>B>C=I}^{IV} \Delta T^{A,B,C,+} \\
 & \dots
 \end{aligned}
 \tag{2.249}$$

T (\equiv Target) steht für irgendeine Zielgröße, wie z.B. die Selbstenergie, die inkrementell berechnet werden kann [31, 41, 42]. Die ΔT mit den Kennzeichnungen I, II, III usw. stehen für die aus den entsprechenden Domänen resultierenden Inkremente. Gl. 2.246 repräsentiert den Beitrag der EOD I. Der Beitrag der ZOD, zusammengesetzt aus I und II, wird in Gl. 2.247 wiedergegeben. Hierbei ist zu beachten, dass man die Beiträge der Inkremente, welche aus den verwendeten EOD resultieren, vom Beitrag des Inkrements — resultierend aus der entsprechenden ZOD — subtrahiert, damit man den „reinen“ Beitrag der Größe $\Delta T^{I,II}$ erhält. Analoge Berücksichtigungen sind natürlich auch für Inkremente höherer Ordnung wie beispielweise zu dem aus der Gl. 2.248 zu machen. Zusammenfassend erhält man eine Reihe, die alle möglichen Inkrement-Kombinationen beinhaltet (Gl. 2.249). Die vollständige Reihe liefert den exakten Beitrag für die entsprechende Zielgröße. Gewünscht ist natürlich, dass man diese Reihe ab einer gewissen Ordnung abbrechen kann und trotzdem adäquate Ergebnisse erhält.

Kapitel 3

Organisation der Rechenabläufe

Nachdem die theoretischen Konzepte im Kapitel 2 vorgestellt wurden, wird nun ein Blick auf die praktische Vorgehensweise bei den Rechnungen geworfen. Die Organisation der Rechenabläufe stellt eine mit Schwierigkeiten verbundene Aufgabe dar, da mit vielen verschiedenen Programmen — sowohl kommerziellen Quantenchemieprogrammen wie MOLPRO [30], TURBOMOLE [58] und MOLCAS [59] als auch selbst entwickelten Programmen wie GREENS von M. Albrecht [31] und EHGREENS — gearbeitet wird. Die verwendeten Programme verhalten sich meist inkompatibel zueinander, d.h. es ist nicht ohne weiteres möglich, benötigte Informationen aus einem Programm zu erhalten und diese von einem anderen Programm bearbeiten zu lassen, da beispielsweise für gewöhnlich die geforderte Struktur der Eingabe-Dateien nicht von vornherein gegeben ist. Eine wesentliche Herausforderung besteht zum einen nun darin, die verwendeten Programme über entsprechende Schnittstellen miteinander kommunizieren zu lassen, und zum anderen die in großen Mengen anfallenden Einzelrechnungen mittels Skripten zu automatisieren. Der zuletzt genannte Punkt vermeidet unnötige Fehler, welche bei einer Präparation der nötigen Eingabe-Dateien „per Hand“ resultieren könnten, sind es doch Hunderte an der Zahl. Zudem liefert die Automatisierung dieser Prozesse natürlich in einem Bruchteil der sonst nötigen Zeit die gewünschten Eingabedaten. Die Kommunikation zwischen den einzelnen Programmen erfordert sowohl die Modifikation einiger Subroutinen der Software als auch selbst geschriebene Programme, welche die Daten eines Programms entsprechend zu verarbeiten wissen und in eine für das folgende Programm verständliche Art und Weise konvertieren. Konkretisierungen hierzu folgen an geeigneter Stelle bei der Diskussion der Methoden.

3.1 Verfahren I für die *ab initio*-Rechnungen mit RESORT

Zunächst wird jene Methode vorgestellt, die zur Berechnung der Selbstenergie und der Ladungstransporteigenschaften von m- und p-Dithiolbenzen entwickelt wurde [56]. Hierfür dient zur Veranschaulichung die Abb. 3.1.

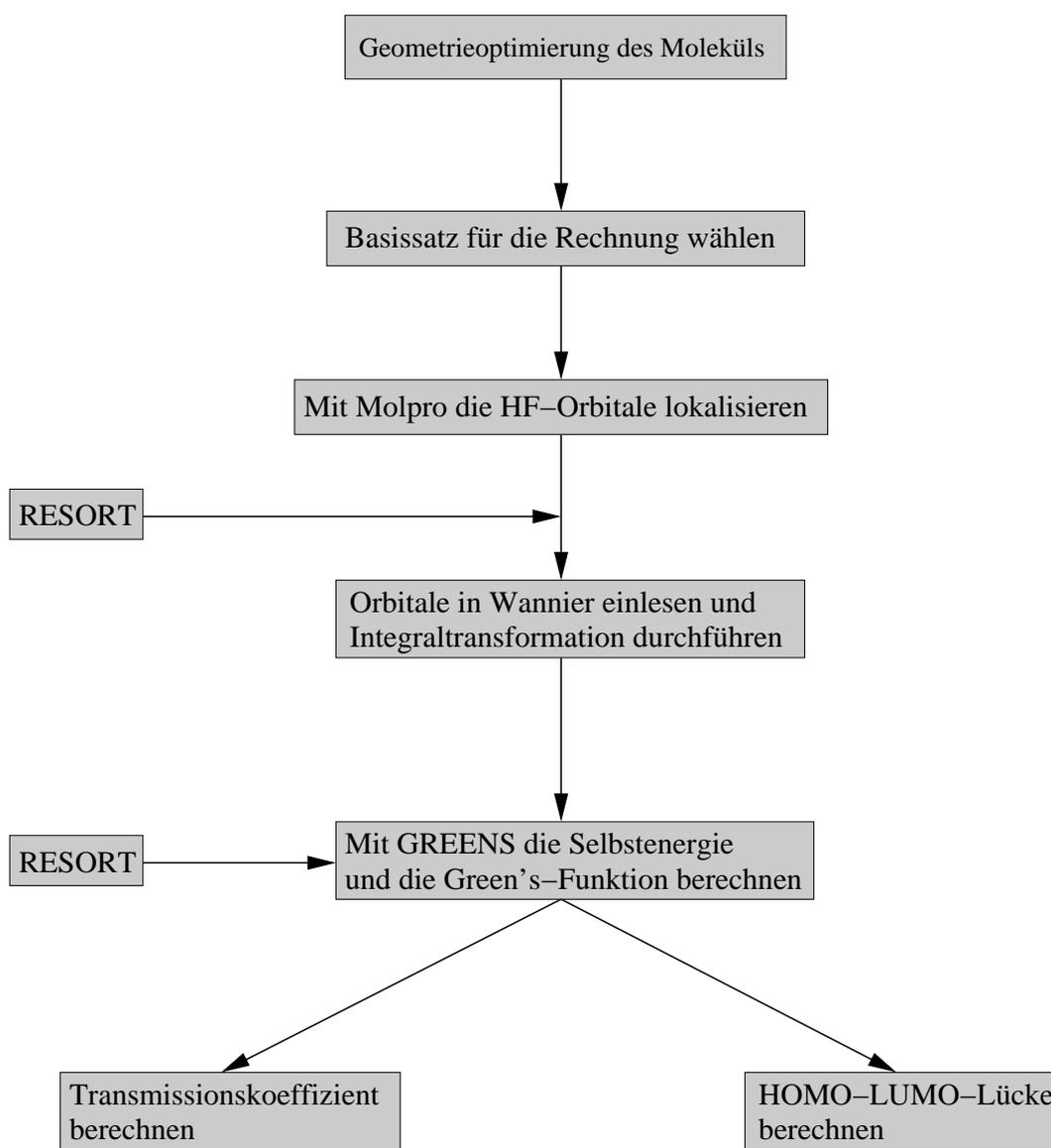


Abbildung 3.1: Fließdiagramm zur Beschreibung der einzelnen Arbeitsschritte. Details werden im Text erläutert.

Zuerst werden die Moleküle mit der semiempirischen Austin Model 1 (AM1)-Methode von M. J. S. Dewar et al. [57], welche u.a. in GAUSSIAN 98 [32] implementiert ist, geometrioptimiert. Da es sich um organische Moleküle handelt, liefert die AM1-Rechnung bezüglich der Geometrioptimierung befriedigende Ergebnisse, zumal es nicht auf genaue Bindungslängen und Bindungswinkel ankommt, wenn man Trends in den Ladungstransporteigenschaften mit der Landauer-Theorie untersuchen möchte. Für die Testrechnungen wird ein VDZ (Valence-Double-Zeta)-Basissatz ohne Polarisations-Funktionen verwendet und für die Hauptrechnung ein cc-pVDZ-Basissatz zu Grunde gelegt. Es folgt die Lokalisierung der HF-Orbitale nach dem Pipek-Mezey-Verfahren [29], welches z.B. in MOLPRO [30] implementiert vorliegt. Die durch MOLPRO erhaltenen lokalisierten Orbitale werden anschließend von dem Programm WANNIER von Shukla et al. [77] für die Integral-Transformation benötigt. Als Schnittstelle dient hierbei das im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelte Programm RESORT, welches die MOLPRO-Ergebnisse, also die lokalisierten besetzten und kanonischen virtuellen Orbitale, einliest und die entsprechenden Eingabedateien für WANNIER generiert. Nach der Integraltransformation können die von WANNIER erzeugten Daten von GREENS zur inkrementellen Berechnung der Selbstenergie und des Transmissionskoeffizienten weiterverarbeitet werden. Da es sich bei m- und p-Dithiolbenzen um überschaubare Moleküle handelt, bereitet die Partitionierung dieser Systeme, also die Einteilung der lokalisierten Orbitale in die entsprechenden Domänen für die Inkrementenrechnung „per Hand“, wenig Aufwand. Für größere Systeme wie z.B. Dithiopolyene — diese werden noch eingehend diskutiert werden — muss der Schritt der Partitionierung der Moleküle für die anstehenden Inkrementenrechnungen automatisiert werden. Die Inkrementenrechnungen zur Korrelationskorrektur der HOMO-LUMO-Lücken γ sowie zum Transmissionskoeffizienten T werden dann über geeignete Skripte gesteuert und automatisiert. Damit wird der Eingriff des Anwenders in die organisierten Abläufe der Rechnungen minimiert und somit sehr viel Zeit eingespart, unnötige Fehler werden vermieden.

3.2 Verfahren II für die *ab initio*-Rechnungen mit INCREMENTS

Es hat sich gezeigt, dass sich Verfahren I als unpraktisch erweist, wenn man viele Systeme mit größeren Ausmaßen als Benzen-Derivate untersuchen möchte. So ist

es, wie bereits erwähnt, sehr zeitaufwändig, die Partitionierung des zu betrachtenden Systems ohne Programm zu bewerkstelligen, so dass im Rahmen dieser Arbeit das Programm INCREMENTS programmiert wurde, welches auf Grundlage der Atomkoordinaten und der Ladungsschwerpunkte der lokalisierten MO's eine zuverlässige, benutzerdefinierte Partitionierung beliebiger Moleküle für die Inkrementenrechnungen in kürzester Zeit ermöglicht. Zudem wird für die Integraltransformation zukünftig nicht mehr auf das Programm WANNIER zurückgegriffen, da es sich hierbei um ein Festkörper-Programm handelt. Um die Integraltransformation auch für Moleküle, wie es ja hier gefordert ist, durchführen zu können, musste in WANNIER eine Einheitszelle angenommen werden, die mit dem zu untersuchenden Molekül gefüllt wurde. Die Nachbarschaft zu angrenzenden Elementarzellen wurde auf eine unendlich große Weite eingestellt. Unter diesen Bedingungen ist WANNIER in der Lage, die Integraltransformation allein für das Molekül in der Elementarzelle auszuführen. Diese Manipulationen stellen einen Schwachpunkt im Verfahren dar und es galt, dieses Problem zu beheben. Zu diesem Zwecke wurde das Quantenchemieprogramm MOLCAS herangezogen, wobei zwei Routinen umprogrammiert werden mussten, damit eine Kompatibilität zu GREENS geschaffen werden konnte. Das Verfahren II wird im Fließdiagramm in Abb. 3.2 vorgestellt.

Der Rechengang startet mit der Geometrieoptimierung der interessierenden Moleküle. Im folgenden Schritt muss wieder ein Basissatz für die Berechnung von γ und T gewählt werden, dann startet die Lokalisierung der Orbitale nach Pipek-Mezey mithilfe des Programms MOLPRO. Bevor die Integraltransformation mit MOLCAS laufen kann, muss aus den Ergebnissen der MOLPRO-Rechnung eine für MOLCAS lesbare Eingabedatei geschaffen werden. Hierzu wurde eigens das Konvertierungsprogramm INPORB geschrieben, welches dieses Problem löst. Zudem liefert INPORB weitere nötige Eingabedateien für das Programm GREENS (s. Abb. 3.2). Nach der Integraltransformation stehen nun alle Informationen zur Berechnung von γ und T bereit. Die Partitionierung der Moleküle wird vom oben erwähnten Programm INCREMENTS bewerkstelligt. Die einzelnen Inkrementenrechnungen sind abermals über entsprechende Skripte, analog zu den in Abschnitt 3.1 genannten, organisiert. Das hier vorgestellte Verfahren wurde zur Berechnung von Dithiopolyenen, Stilben und Azobenzen sowie einigen ihrer Derivate verwendet.

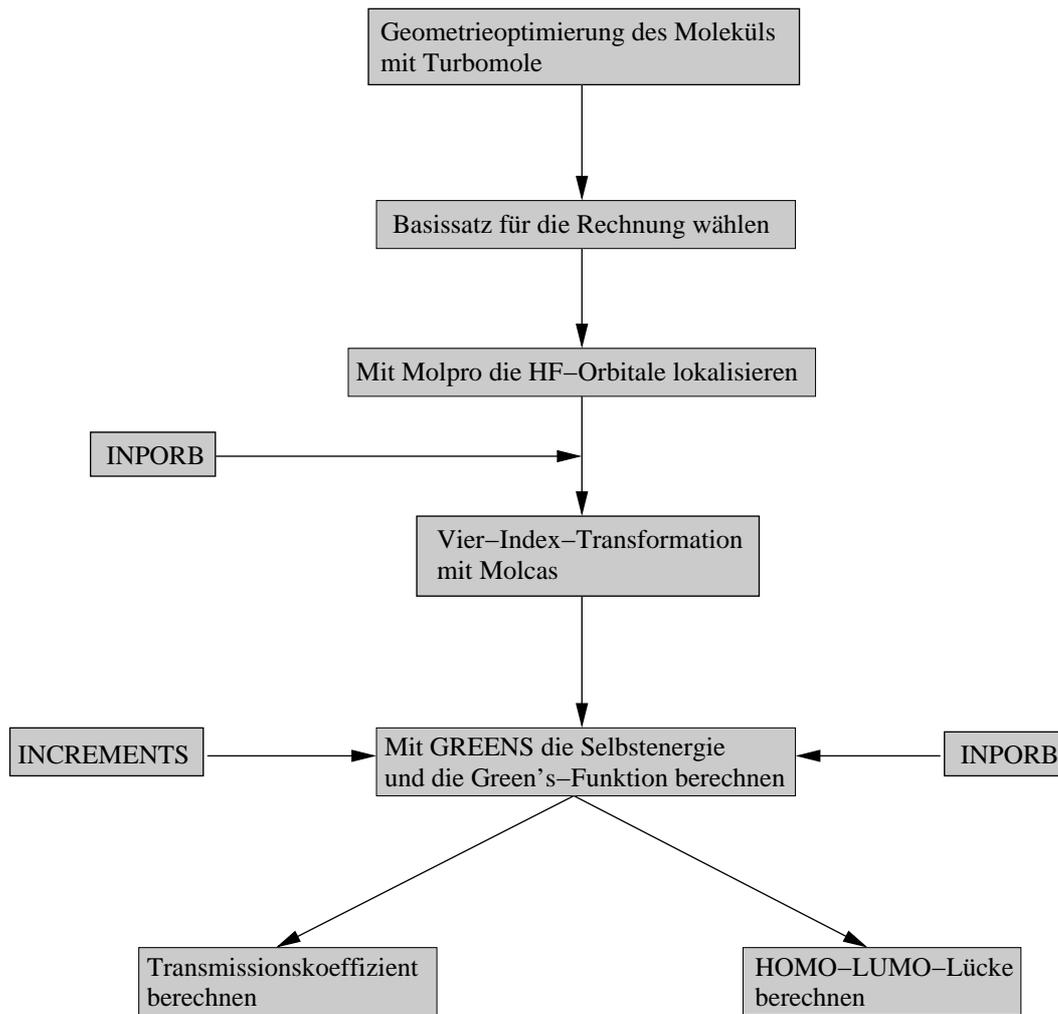


Abbildung 3.2: Fließdiagramm zur Beschreibung der einzelnen Arbeitsschritte des Verfahrens II. Details finden sich im Text.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel sind nun, nachdem die Theorie sowie die methodische Vorgehensweise in den vorherigen Kapiteln dargestellt wurden, die erhaltenen Ergebnisse aufgeführt. Begonnen wird mit den Resultaten zum Ladungstransport in molekularen Brücken, welche als Transportmedium *m*-Dithiolbenzen bzw. *p*-Dithiolbenzen zwischen den Elektroden tragen. Anschließend werden die gewonnenen Erkenntnisse zu den Dithiopolyenen diskutiert. Als dritte Molekülgruppe werden *trans*-4,4'-Dithiostilben und *trans*-Azobenzen-4,4'-dithiol sowie einige ihrer Derivate untersucht. Bei den genannten Verbindungen wird der Ladungstransport mithilfe der Landauer-Theorie berechnet, wobei angenommen wird, dass sich das zu betrachtende System zu allen Zeitpunkten im Gleichgewicht befindet, es wird also eine Gleichgewichts-Green's-Funktion zu Grunde gelegt. Nach diesem Diskussionsteil folgen Ergebnisse, die aus einer Ungleichgewichts-Theorie nach dem Keldysh-Formalismus für die Green's-Funktion resultieren. Während die Landauer-Theorie auf statistischen Überlegungen, genauer formuliert auf der Streutheorie basiert — man erhält also eine statistische Größe für den Ladungstransport in der molekularen Brücke —, liefert die Keldysh-Theorie Informationen über den Ladungstransport aufgrund von dynamischen Überlegungen. In dieser Arbeit werden hierzu Ergebnisse zu molekularen Brücken mit Dithiolethin und *p*-Dithiolbenzen als jeweiligem Transportmolekül vorgestellt. Die Benennung der Moleküle in den Molekülbrücken erfolgt stets so, wie es auch der eines einzelnen ungebundenen Moleküls entsprechen würde wohlwissend, dass die Wasserstoffatome der Thiolgruppen durch die Kopplung an die Elektroden in den Molekülbrücken nicht vorhanden sind und somit die Benennung des Transportmoleküls nach den Nomenklaturkonventionen der organischen Chemie nicht exakt ist. Dennoch sind die Bezeichnungen eindeutig und konsistent.

4.1 Ergebnisse der Berechnung molekularer Brücken mit *m*-Dithiolbenzen und *p*-Dithiolbenzen

Die Struktur dieser Moleküle wird mit der AM1-Methode von M. J. S. Dewar et al. [57] geometrieoptimiert. Zur Berechnung der Selbstenergie Σ , des Korrelationsbeitrags zur HOMO-LUMO-Lücke γ , definiert als $\gamma = (LUMO - HOMO)_{HF} - (LUMO - HOMO)_{korreliert}$, sowie des Transmissionskoeffizienten T findet das Verfahren I aus Abschnitt 3.1 Anwendung. Für die Rechnungen wird ein cc-pVDZ-Basissatz zu Grunde gelegt. Dieser wird zukünftig zu Gunsten einer verkürzten Schreibweise mit „Basis A“ gekennzeichnet. Für Testrechnungen wird ein kleinerer VDZ-Basissatz verwendet, der keine Polarisationsfunktionen beinhaltet. Dieser Basissatz wird von nun an durch „Basis B“ gekennzeichnet. Σ und die Green's-Funktion der bloßen Moleküle ohne Anbindung an die Elektroden werden mit GREENS unter Verwendung verschiedener Methoden unterschiedlicher Genauigkeit mittels des in Abschnitt 2.12 vorgestellten Inkrementenschemas berechnet. Die erhaltene Green's-Funktion wird dann in den Landauer-Formalismus eingearbeitet und mithilfe der Breitband-Näherung berechnet man schließlich T . Bei der molekularen Brücke werden aus Gold gefertigte Elektroden angenommen, an welche die S-Atome des Transportmoleküls koppeln. Gold eignet sich besonders als Elektrodenmaterial, da es eine relativ hohe Affinität zu Schwefel aufweist und die so beschaffene Brücke ein realistisches System darstellt. Abb. 4.1 veranschaulicht nochmals das betrachtete System. Die *ab initio*-Rechnungen zu *m*- und *p*-Dithiolbenzen beginnen mit der Lokalisierung der besetzten Orbitale nach der Methode von Pipek und Mezey [29], so dass eine Partitionierung der Systeme im Ortsraum möglich wird. Der kanonisch virtuelle Raum wird vollständig in die Rechnungen mit einbezogen.

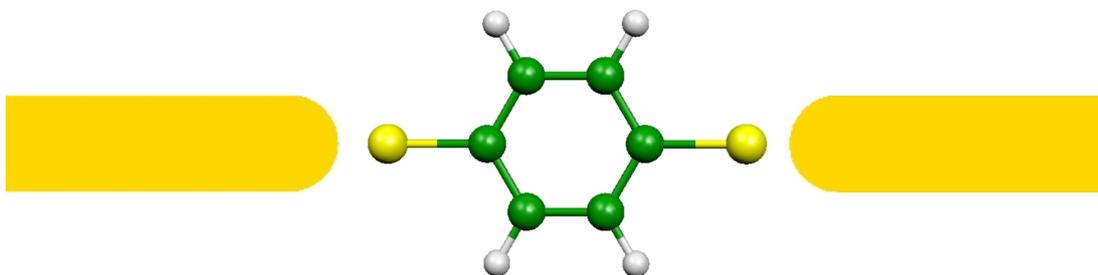


Abbildung 4.1: Skizze einer molekularen Brücke mit *p*-Dithiolbenzen. Die S-Atome koppeln links und rechts jeweils an eine Elektrode, wobei hier Gold als Elektrodenmaterial angenommen wird.

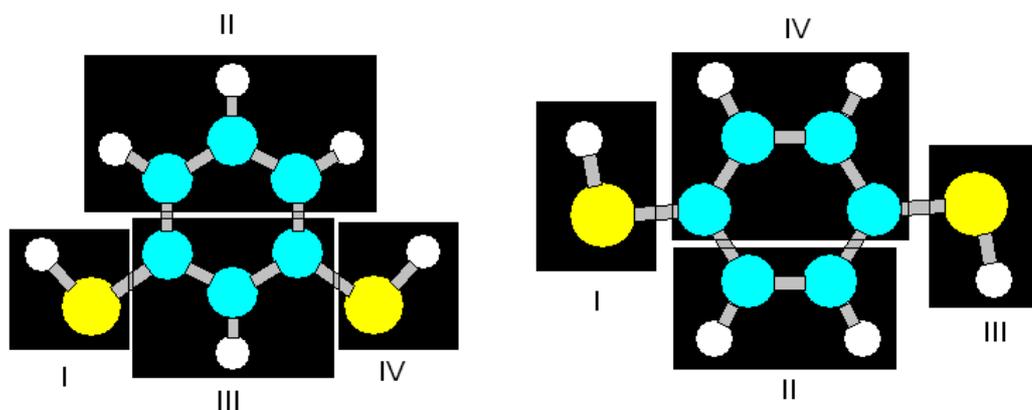


Abbildung 4.2: Die Abbildung zeigt die Partitionierung von *m*- und *p*-Dithiolbenzen, wie sie für die Berechnungen verwendet wird. Beide Systeme sind in vier Domänen eingeteilt, die durch I, II, III und IV gekennzeichnet sind.

4.1.1 *m*-Dithiolbenzen

Das verwendete Inkrementenschema überlässt die Einteilung des Moleküls dem Anwender. Die Einteilung kann, so wie es in Abb. 4.2 gezeigt ist, nach chemischen und symmetrischen Gesichtspunkten erfolgen.

Bei *m*-Dithiolbenzen beinhalten die Domänen I und IV die Thiolgruppen, während die Domänen II und III zusammengenommen den Benzenring des Moleküls ergeben. Physikalisch betrachtet erscheint es nicht sinnvoll, den Benzenring und damit das π -System verschiedenen Domänen für die Berechnung von Σ — und somit von γ und T — zuzuordnen, was sich später auch zeigen wird. T wird stets an der Fermi-Kante berechnet, welche in der Mitte der HOMO-LUMO-Lücke angenommen wird. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 4.1 zusammengefasst [56].

Für die Berechnungen findet zunächst Basis B Anwendung. Der externe Koppelungsparameter δ wird auf 3 eV gesetzt. Das Molekül wird für das Inkrementenschema in die vier Bereiche I, II, III und IV eingeteilt, so wie es in Abb. 4.2 gezeigt ist. Die dritte Zeile in Tab. 4.1 führt die Ergebnisse, wenn nur alle S — die Nomenklaturkonventionen zu den Domänen und Inkrementen sind im Abschnitt 2.12 beschrieben — in der Inkrementenrechnung berücksichtigt werden. Die Korrektur der HOMO-LUMO-Lücke beträgt 2.414 eV, wenn man die Korrelationen mit MP2 berechnet. Dieses Ergebnis kann verbessert werden, wenn man als Nächstes die nD in die Rechnung mit einfließen lässt. Wirft man einen Blick auf die letzten beiden Einträge der zweiten Spalte, so sieht man, dass bei Berücksichtigung aller S und D fast der gesamte Korre-

Tabelle 4.1: Korrektur zur HOMO-LUMO-Lücke γ für *m*-Dithiolbenzen (Spalten 2–4). Die Werte sind in eV angegeben. γ_{diag} kennzeichnet die Korrektur, die man bei der Diagonalisierung von \mathbf{H}^R (Gl. 2.112) und \mathbf{H}^A erhält. Die letzte Spalte zeigt die berechneten Werte von T auf MP2-Niveau an der Fermi-Kante. Die Kopplung an die Elektroden wird mit einem Wert von 3 eV für den Kopplungsparameter δ berücksichtigt. Näheres zur Benennung der Inkremente findet sich im Abschnitt 2.12.

Inkrement:	γ_{MP2}	γ_{EN2}	γ_{diag}	T_{MP2}
HF (HOMO-LUMO-Lücke: 12.019 eV)				0.108
alle S	2.414	2.789	3.900	0.176
alle S + nD	2.773	—	—	—
alle S + D	2.919	3.436	—	0.179
vollständiger Korrelationsbeitrag M	2.921	3.439	4.636	0.179

tionsbeitrag erhalten wird. Das Ergebnis kann weiterhin verbessert werden, indem man über MP2 hinausgeht. Dazu betrachtet man für \mathbf{H}^R nicht nur die Fock-Matrixelemente (Gl. 2.120 in Gl. 2.118), sondern nimmt Gl. 2.119 in \mathbf{H}^R auf. Analog geht man für \mathbf{H}^A vor. Dieser Ansatz steht in Analogie zur Epstein-Nesbet-Störungstheorie 2. Ordnung (EN2). Ein Blick in die dritte Spalte von Tab. 4.1 zeigt, dass der Trend, der hierbei für die Korrelationsbeiträge erhalten wird, dem aus den MP2-Rechnungen entspricht. Unter Aufnahme aller *S* und *D* erhält man nahezu den gesamten Korrelationsbeitrag im Rahmen dieser Theorie. Natürlich ist dabei der Beitrag etwas höher als bei MP2, da durch Gl. 2.119 auch Coulomb- und Austauschbeiträge in \mathbf{H}^R enthalten sind. Diagonalisiert man die gesamte Matrix \mathbf{H}^R , so erhält man die in Spalte vier wiedergegebenen Werte. Die Ergebnisse zeigen deutlich die lokalen Eigenschaften der Korrelationsbeiträge, da die *S* bei weitem den Hauptteil der Korrelationen ausmachen. Der restliche Beitrag kann durch die *D* gewonnen werden. Analoge Beobachtungen macht man im Hinblick auf T , so wie es die letzte Spalte in Tab. 4.1 zeigt. Da es ausreicht, für γ und T die *S* und *D* zu betrachten, kann der numerische Aufwand bei den Rechnungen enorm reduziert werden. Um die Hauptbeiträge möglichst exakt zu erhalten, könnten gemäß dieser Analyse die *S* durch vollständige Diagonalisierung von \mathbf{H}^R der jeweiligen Inkremente in den Rechnungen berücksichtigt werden, während man die *D* störungstheoretisch behandelt.

Nun folgen Ergebnisse, die mit der Basis A errechnet werden. Alle betrachteten Inkremente sind hierbei durch vollständige Diagonalisierung von \mathbf{H}^R berücksichtigt. Abermals wird sich zeigen, dass Inkremente höherer Ordnung eine untergeordnete Rolle

Tabelle 4.2: Inkrementenrechnung zu γ für die HOMO-LUMO-Lücke. Die dritte Zeile gibt die Ergebnisse unter Berücksichtigung aller *S* wieder, die vierte Zeile präsentiert die Ergebnisse, die unter Berücksichtigung aller *S* und *D* erhalten werden. Die Werte sind in eV wiedergegeben.

Inkrement	Verengung der Lücke	Δ
HF	HF-Lücke = 11.619	
S	5.712	5.712
S+D	7.423	1.711

spielen. Zunächst wird γ diskutiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.2 wiedergegeben. Die *S* geben wieder den Hauptanteil zur Korrelationskorrektur der HOMO-LUMO-Lücke. Dieser verengt sich von 11.619 eV auf 5.712 eV. Berücksichtigt man zusätzlich alle *D*, so erhält man eine Korrektur mit 7.423 eV für die HOMO-LUMO-Lücke. Die *D* bringen also einen Beitrag von 1.711 eV. Diese Rechnungen erfolgen ohne Kopplung zu den Goldelektroden.

Die Landauer-Theorie ermöglicht die Berechnung von *T*, wenn die Kopplung in die Rechnungen eingebracht wird. Abb. 4.3 zeigt die Ergebnisse. Hier ist *T* in Abhängigkeit von δ berechnet. Das System erfährt eine Änderung der Kopplungsverhältnisse der *S*-Atome an die Elektroden. Die Änderung von δ kann anschaulich als eine Veränderung der Geometrie und der Bindungsverhältnisse in der Kopplungsregion aufgefasst werden. So kann man annehmen, dass mit steigenden Werten von δ eine Verringerung der Bindungslänge zwischen Elektrode und dem *S*-Atom einhergeht. Um eine Anknüpfung an realistischere Beschreibungen zu schaffen, wurde eine Testrechnung mit MOLPRO durchgeführt, bei der die Gold-Schwefel-Kopplung für eine kovalente Bindung von *Au* und *S* mit einer Länge von 2.38 Å [60] durchgeführt wurde. Für die Kopplungsintegrale ergaben sich Werte zwischen 4 und 5 eV [56].

Die HF-Ergebnisse sind in Abb. 4.3 durch die gestrichelte Kurve wiedergegeben. Sobald die Kopplung einen von null verschiedenen Wert annimmt, setzt die Transmission ein und steigt zunächst monoton an. Bei einem Wert von etwa 8 eV für δ hat die Transmission ihr Maximum erreicht. Ab da fällt sie dann wieder monoton ab. Dieses Verhalten kann folgendermaßen interpretiert werden: Die Zustände am Schwefel hybridisieren mit den Zuständen der Goldatome, wenn die Kopplung eingeschaltet wird. Dieser Effekt führt zu einer Aufweitung der Zustände an der HOMO-LUMO-Lücke des Transportmoleküls, es wird also Elektronendichte in die HOMO-LUMO-Lücke transferiert, so dass eine Weiterleitung der Elektronen möglich wird. Dieser Umstand wird auch bei den Dithiopolyenen beobachtet werden und dort nochmals mittels ei-

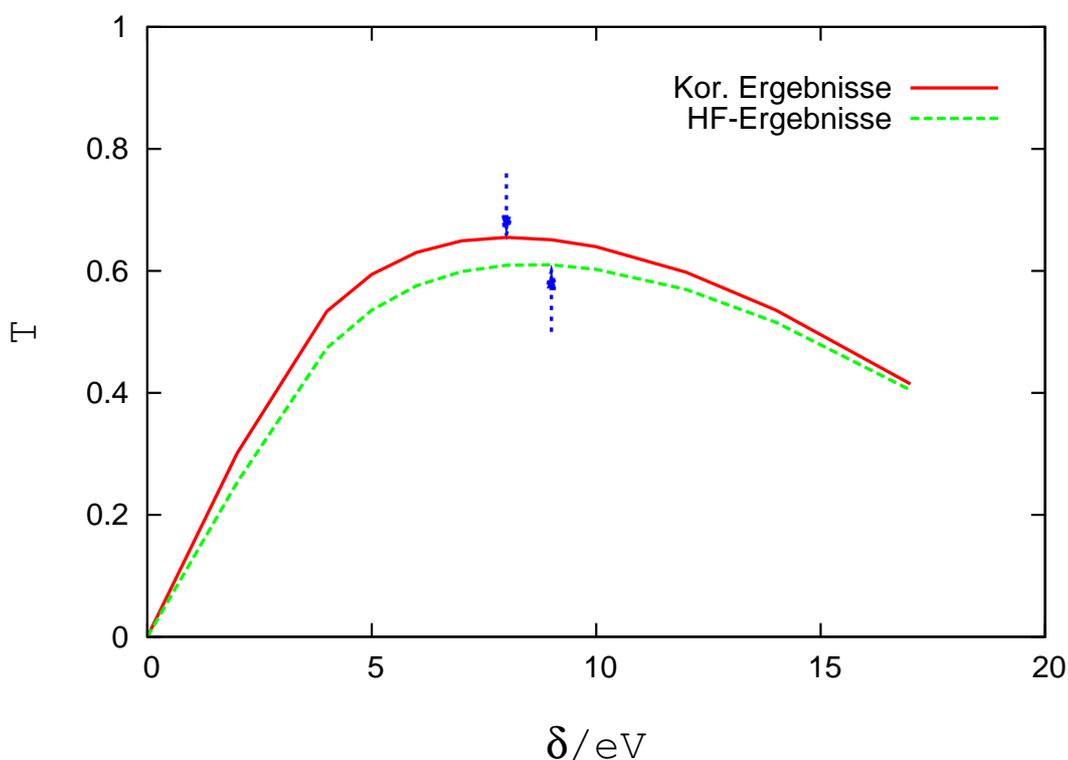


Abbildung 4.3: Der Transmissionskoeffizient T , berechnet für p -Dithiolbenzen an der Fermi-Kante in Abhängigkeit vom externen Kopplungsparameter δ . Die Graphik zeigt sowohl das HF-Ergebnis (gestrichelte Linie) als auch das korrelationskorrigierte Ergebnis (durchgezogene Linie). Die Pfeile kennzeichnen die Maxima der Kurven. Bei den Rechnungen werden alle S und D berücksichtigt.

nes Plots der Zustandsdichte aufgetragen gegen die Energie der Zustände in Abb. 4.7 verdeutlicht. Bei einer weiteren Verstärkung der Kopplung kommt es zu einer Verringerung der Elektronendichte in der HOMO-LUMO-Lücke zu Gunsten einer Erhöhung von Elektronendichte in jenen Zuständen, die weiter entfernt von der HOMO-LUMO-Lücke liegen. Dadurch vermindert sich die Leitfähigkeit des Systems, bis sie schließlich sogar auf $T = 0$ abfällt. Der gleiche Effekt zeigt sich bei den Werten, die Elektronenkorrelationen berücksichtigen. Sie sind in Abb. 4.3 durch die durchgezogene Kurve dargestellt. Die Berücksichtigung der Korrelationseffekte lässt die Transmission ansteigen und verschiebt deren Maximum zu — im Vergleich zum HF-Ergebnis — geringeren Kopplungen hin.

Als Nächstes soll das Inkrementenschema im Hinblick auf T untersucht werden. Hierzu wird T mit verschiedenen Werten von δ in Abhängigkeit der Inkrementenentwicklung berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.3 zusammengefasst. Die Rechnungen

Tabelle 4.3: Inkrementenschema für T an der Fermi-Kante mit verschiedenen Werten für die Kopplungskonstante δ . Die dritte Zeile in Tab. 4.3 gibt die korrelationskorrigierten Ergebnisse unter Verwendung aller S wieder. Die letzte Zeile zeigt die berechneten Werte unter Berücksichtigung aller S und D . Die Werte von δ sind in eV gegeben.

	$\delta = 4.0$	$\delta = 6.0$	$\delta = 10.0$
HF	0.474	0.576	0.603
S	0.526	0.624	0.635
S+D	0.534	0.631	0.640

werden für drei verschiedene Werte von δ durchgeführt. Die zweite Zeile gibt die HF-Ergebnisse wieder, Zeile drei und vier zeigen die korrelationskorrigierten Ergebnisse für T unter Berücksichtigung aller S bzw. aller S und D . Bei allen drei Werten von δ wird T durch die S nach oben hin korrigiert. Bei $\delta = 6$ eV beispielsweise beträgt die Korrektur zu T 0.048; dies entspricht einem Anstieg in T um etwa 8.0% auf den Wert 0.624. Berücksichtigt man zusätzlich neben den S noch alle D , so steigt der Beitrag zu T nur noch um den Betrag 0.007, was im Rahmen der angenommenen Näherungen vernachlässigbar ist.

4.1.2 *p*-Dithiolbenzen

Um die Rolle des π -Systems des Benzenrings bezüglich der Transmission zu untersuchen, werden neben *m*-Dithiolbenzen zusätzlich Rechnungen an *p*-Dithiolbenzen durchgeführt. Die Partitionierung des Moleküls für die Inkrementenrechnung ist in Abb. 4.2 gezeigt. Für jene wird der Benzenring in zwei asymmetrische Domänen aufgeteilt, und zwar in eine größere Domäne IV und in eine kleinere, welche in Abb. 4.2 mit II gekennzeichnet ist. Zweck hierbei ist herauszufinden, wie groß der Beitrag dieser Bereiche II und IV zu den Korrelationseffekten ist. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.4 zusammengetragen. Wieder sind es die S , die den höchsten Anteil zu den Korrelationskorrekturen beitragen, welche die auf HF-Niveau berechnete HOMO-LUMO-Lücke auf einen Wert von 6.021 eV verringern. Die Berücksichtigung der D korrigiert das Ergebnis um weitere 1.041 eV. Dieser Wert wird durch Beachtung der T (Triple = Drei-Ort-Inkrement, nicht zu verwechseln mit dem Transmissionskoeffizienten T) nur unwesentlich um einen Wert von -0.003 eV verändert. Dies zeigt, dass das Inkrementenschema für die Korrelationsbeiträge nur bis zur zweiten Ordnung, also unter

Tabelle 4.4: Inkrementenschema für T an der Fermi-Kante und γ sowohl auf HF-Niveau als auch korrelationskorrigiert. Die Werte werden bei $\delta = 2\text{eV}$ berechnet. Die dritte Zeile gibt die Werte wieder, die man unter Berücksichtigung aller S erhält. Die Zeilen 4-6 zeigen die Ergebnisse unter Verwendung einzelner D bei den Rechnungen. Zeile sieben präsentiert das Ergebnis bei Beachtung aller S und D , Zeile acht präsentiert jene Ergebnisse, die bei Beachtung aller S , D und T erhalten werden (T meint hier Drei-Ort-Inkrement, nicht zu verwechseln mit dem Transmissionskoeffizienten in Spalte 4). Δ_γ und Δ_T geben die inkrementelle Verbesserung wieder. Energiewerte sind in eV wiedergegeben.

Inkrement	Verringerung der HOMO-LUMO-Lücke γ	Δ_γ	T	Δ_T
HF	Lücke =11.309		0.274	
S	6.021	6.021	0.328	0.054
$I+II$	6.021	0.000		
$I+IV$	6.024	0.003		
$II+IV$	6.564	0.543		
S+D	7.062	1.041	0.322	-0.006
S+D+T	7.059	-0.003	0.321	-0.001

Berücksichtigung aller S und D durchgerechnet werden muss. Dies gilt auch für m -Dithiolbenzen aus Abschnitt 4.1.1. Entsprechende Schlussfolgerungen können ebenso bezüglich T getroffen werden, betrachtet man die letzte Spalte aus Tab. 4.4. Bei T kommt es schneller — wie auch bei m -Dithiolbenzen — zur Konvergenz als bei γ . Der HF-Wert ändert sich von 0.274 um einen Wert von 0.054, also um 20% auf den Wert 0.328 bei einer Inkrementenrechnung mit allen S . Die D korrigieren diesen Wert nur um -0.006 und die T (Triple) lediglich um ungefähr -0.001. Kommen wir nun zur Untersuchung der Beiträge des Benzenringes. Zu diesem Zwecke werden die Beiträge berechnet, die aus einzelnen D resultieren, welche aus Domänen zusammengesetzt sind, die die linke Thiolgruppe und einen Teil des Benzenringes bzw. beide Domänen des Benzenringes beinhalten. Die Verbesserungen der Werte von S zuzüglich der D in der Kombination $I + IV$ und $I + II$ sind vernachlässigbar; sie geben nur einen Beitrag von etwa 0.003 eV zu γ . Die Kombination von D aus beiden Domänen des Benzenrings, also die Kombination $II + IV$, liefert jedoch einen Beitrag von 0.543 eV zu γ .

Dies zeigt, dass die Berücksichtigung des gesamten Benzenringes für eine quantitative Analyse wesentlich ist. Die Ergebnisse vermitteln also, dass das Inkrementen-

schema nicht nur dahingehend nützlich ist, den numerischen Aufwand zu reduzieren, sondern es stellt zudem eine Möglichkeit dar, lokale Eigenschaften der Zielgrößen zu untersuchen.

4.2 Ergebnisse der Berechnung molekularer Brücken mit Dithiolpolyenen

Es werden molekulare Brücken untersucht, die als Transportmedium jeweils eines der Moleküle 1,2-Dithiolethen, 1,4-Dithiolbutadien, 1,6-Dithiolhexatrien bis hin zum analogen Molekül mit zehn Kohlenstoffatomen besitzen [55]. Abgesehen von 1,2-Dithiolethen spricht man hier von Polyenen. Mithilfe dieser Spezies soll der Ladungstransport, ähnlich wie bei *m*-Dithiolbenzen und *p*-Dithiolbenzen aus den Abschnitten 4.1.1 und 4.1.2, untersucht werden. Diesmal jedoch ermöglicht die Wahl der Moleküle zusätzliche Trends zu untersuchen, die aus einer sukzessiven Verlängerung des Transportmoleküls in der molekularen Brücke resultieren. Neben den angestellten *ab initio*-Rechnungen werden zusätzlich die Ergebnisse einer Modellrechnung in diesem Abschnitt präsentiert, deren theoretische Grundlagen in Abschnitt 2.11 erklärt werden. Damit sich die Schreibweise etwas vereinfacht, sind die Moleküle hier namentlich durch ihre Anzahl n der $H-C=C-H$ -Einheiten als M_n spezifiziert. So wird z.B. von jetzt an 1,2-Dithiolethen als M1 (Molekül 1) bezeichnet. Entsprechend nennt sich 1,4-Dithiolbutadien nun M2 (Molekül 2) usw. Der allgemeine Aufbau der resultierenden molekularen Brücken wird in Abb. 4.4 gezeigt.

Wie auch bei *m*- und *p*-Dithiolbenzen werden hier Goldelektroden angenommen, da diese eine Affinität zu Schwefel aufweisen und die Brücke insgesamt dann ein realistisches System darstellt. Die Moleküle werden mit der DFT-Methode mit GAUSSIAN 03 [61] geometrieoptimiert, wobei das B3LYP-Funktional und ein 6-31G(d)-Ba-

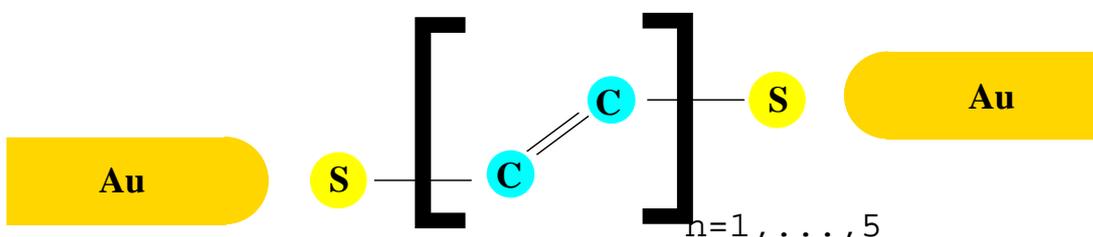


Abbildung 4.4: Darstellung untersuchter molekularer Brücken. Das jeweilige Molekül wird durch die terminalen S-Atome links und rechts an Goldelektroden gebunden. Die Wasserstoffatome der Kette werden hier nicht wiedergegeben.

sissatz Verwendung finden [63–65]. Der Rest der Prozedur, die Berechnung von γ und T , folgt dem Verfahren II aus Abschnitt 3.2, wobei die Korrelationsrechnungen alle auf MP2-Niveau durchgeführt werden. Die Partitionierung der Moleküle für die Inkrementenrechnung zeigt Abb. 4.5. Hierbei stellt jede $H-C=C-H$ -Einheit sowie jede Thiolgruppe eine Domäne für die Inkrementenrechnungen dar. Die Diskussion startet mit den Ergebnissen von γ , welche in Tab. 4.5 wiedergegeben sind.

Tab. 4.5 beginnt mit M1 und endet bei sukzessiver Zunahme von $H-C=C-H$ -Einheiten bei M5. Diese sind in der ersten Spalte wiedergegeben. Die zweite Spalte zeigt die verwendeten Inkremente für die Berechnung von γ . Die Rechnungen werden mit zwei unterschiedlichen Korrelationsräumen für die Inkrementenrechnung durchgeführt. Die dritte Spalte in Tab. 4.5 gibt die Ergebnisse wieder, die man durch Berücksichtigung des gesamten kanonischen virtuellen Raums R1 bei der Störungsrechnung erhält, wohingegen die vierte Spalte jene Ergebnisse präsentiert, welche aus einer Lokalisierung des virtuellen Raums — dieser wird von nun an durch R2 gekennzeichnet — nach Pipek und Mezey [29] erhalten werden. Hierfür kommt wieder das Quantenchemieprogramm MOLPRO zum Einsatz. In beiden Fällen — kanonisch virtueller Raum und lokalisierter virtueller Raum — wird der besetzte Raum mit der gleichen Methode lokalisiert. Bei R1 findet der gesamte virtuelle Raum bei der Berechnung des jeweiligen Inkrements Verwendung, während bei der Benutzung von R2 jene lokalisierten virtuellen Orbitale zur Berechnung des jeweiligen Inkrements Verwendung finden, die gemäß der Partitionierung des Moleküls in der gleichen Domäne liegen wie die lokalisierten besetzten Orbitale, welche eben die jeweilige Domäne ausmachen. Für die Berechnung von γ und T wird stets ein cc-pVDZ-Basissatz verwendet.

Der Unterschied bezüglich des numerischen Aufwands zwischen den beiden Methoden, also Verwendung von R1 bzw. R2, ist enorm. Während bei R1 ständig der komplette virtuelle Raum bei der Rechnung Beachtung findet, hat man bei R2 den Vorteil, dass der virtuelle Raum Schritt für Schritt durch Berücksichtigung einer ansteigenden Anzahl von Domänen für die Inkrementenrechnung in der Größe anwächst, bis der gesamte virtuelle Raum in die Rechnung einbezogen wird, falls man das gesamte Molekül als eine Domäne für die Inkrementenrechnung betrachtet (in der Tabelle durch M gekennzeichnet). Es ist einleuchtend, dass der Korrelationsbeitrag, den man beispielsweise durch ein S unter Verwendung von R1 erhält, deutlich größer ausfällt als bei Verwendung von R2, da der Korrelationsraum beim erstgenannten wesentlich größer ist. Der Einfluss der verschiedenen Korrelationsräume auf die störungstheoretischen Ergebnisse kann dadurch deutlich gemacht werden, dass man den Wert von γ für die Berechnung des gesamten Moleküls bei Berücksichtigung von R1 bzw. R2 vergleicht. Dies soll heißen, dass man die Inkrementenrechnung mit einem Inkrement M durchführt, welches aus einer Domäne resultiert, welche das gesamte Molekül beinhaltet. Bei M1 erhält man einen Wert von 1.839 eV für γ , wenn R2 verwendet wird (s. Tab.

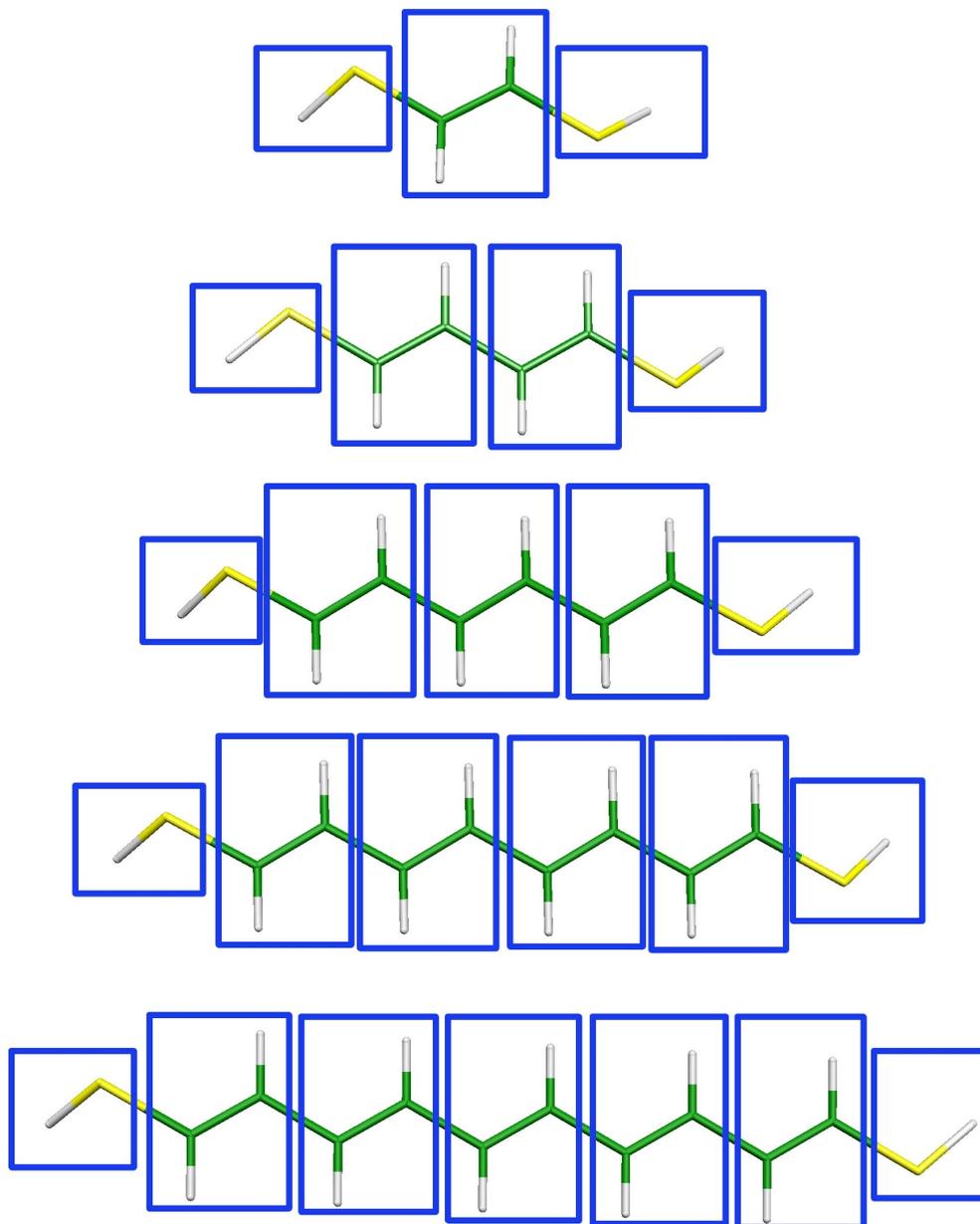


Abbildung 4.5: Die Abbildung gibt die Partitionierung der hier berechneten Systeme wieder. Die Domänen werden nach chemischen und symmetrischen Überlegungen definiert. Die Nomenklatur zu den Domänen und Inkrementen wird in Abschnitt 2.12 diskutiert.

Tabelle 4.5: Die Tabelle gibt die Korrelationskorrektur γ zur HF-HOMO-LUMO-Lücke wieder. Die erhaltenen Werte unter Benutzung von R1 und R2 (s. Text) sind in den Spalten drei und vier wiedergegeben. Die verwendeten Inkremente gibt die zweite Spalte wieder. Die berechneten Moleküle sind durch die Anzahl n ihrer H-C=C-H-Fragmente entsprechend der Abb. 4.4 gekennzeichnet und in der ersten Spalte aufgeführt. Die Notation S , nD usw. wird in Abschnitt 2.12 eingeführt. Alle Werte sind in eV angegeben.

n	Inkremente	γ mit R1	γ mit R2
1	S	2.900	1.215
	$S + nD$	3.039	1.815
	M	3.032	1.839
2	S	2.373	0.757
	$S + nD$	2.686	1.779
	$S + nD + nnD$	2.810	1.858
	$S + D$	2.827	1.866
	$S + D + nT$	2.827	2.022
	$S + D + T$	2.827	2.041
	M	2.826	2.045
3	S	2.206	0.602
	$S + nD$	2.447	1.575
	$S + nD + nnD$	2.583	1.699
	$S + nD + nnD + nnnD$	2.618	1.721
	$S + D$	2.622	1.724
	$S + D + nT$	2.626	1.902
	$S + D + T$	2.634	1.945
	M	2.639	1.972
4	S	2.104	0.519
	$S + nD$	2.298	1.449
	$S + nD + nnD$	2.440	1.600
	$S + nD + nnD + nnnD$	2.481	1.637
	$S + nD + nnD + nnnD + nnnnD$	2.491	1.644
	$S + D$	2.492	1.645
	M	2.521	1.923
5	S	2.021	0.405
	$S + nD$	2.179	1.317
	$S + nD + nnD$	2.334	1.484
	$S + nD + nnD + nnnD$	2.380	1.533
	M	2.445	1.878

4.5). Bei R1 hingegen ergibt sich für das Molekül M1 ein Wert von 3.032 eV für γ . Dieser Fehler wird zunehmend kleiner, wenn die Kettenlänge des betrachteten Moleküls steigt. Der Unterschied in γ von M1 in Abhängigkeit von R1 und R2 beträgt 1.193 eV. Diese Energiedifferenz fällt monoton auf einen Wert von 0.567 eV für M5 ab. Die Berechnungen des gesamten Moleküls sind jeweils in den Zeilen der mit M bezeichneten Inkremente aus Tab. 4.5 wiedergegeben. Dieses Verhalten zeigt den Übergang von einem Oligomer zu einem Polymer: Mit Zunahme der Länge des Oligomers werden mehr und mehr langreichweitige Anregungen durch Verwendung des gesamten virtuellen Raums mitberücksichtigt, die keinen wesentlichen Beitrag zur Korrelationskorrektur liefern. Zudem deutet die Verkleinerung der HOMO-LUMO-Lücke bei Vergrößerung der Kettenlänge des Moleküls auf einen Oligomer-Polymer-Übergang hin. Werfen wir nun einen Blick auf die Verwendung des Inkrementenschemas. Wird R1 für die Rechnungen verwendet, so zeigt Tab. 4.5, dass die Hauptbeiträge zu γ — genau wie bei *m*- und *p*-Dithiolbenzen (Abschnitt 4.1) — durch Verwendung aller S erhalten werden. Die Differenz zwischen γ bei M1 — erhalten aus S — und γ — resultierend aus der Berechnung des gesamten Moleküls — beträgt nur 0.132 eV. Im Falle von M2 beträgt diese Differenz 0.453 eV. Für die übrigen Moleküle liegen diese Werte in einem gleichen Bereich, so beträgt er für M5 0.424 eV. Im Gegensatz hierzu ist es nicht möglich, den Hauptbeitrag zu γ durch Berücksichtigung aller S zu erhalten, wenn R2 in den Rechnungen verwendet wird. So beträgt z.B. die Differenz in γ für M2 1.288 eV zwischen Berücksichtigung aller S und dem gesamten Molekül, was eine signifikante Größe darstellt.

Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass es notwendig ist, den gesamten virtuellen Raum zu verwenden, wenn man für γ vernünftige Werte erhalten will, wobei das Inkrementenschema nach wenigen Ordnungen abgebrochen werden kann. Die Orbitalvarianz der Störungstheorie führt dazu, dass man unter Verwendung von R1 bzw. R2 unterschiedliche Ergebnisse erhält. Jener Umstand wurde u.a. von P. Reinhard und J.-P. Malrieu eingehend untersucht und klargestellt [66].

Diese Tatsache veranlasst nun dazu, im Folgenden nur noch Ergebnisse zu diskutieren, die auf Verwendung von R1 basieren. Wie bereits oben erwähnt wurde, erhält man den Hauptbeitrag zu γ durch Berücksichtigung aller S . Gehen wir nun einen Schritt weiter und binden zusätzlich zu allen S alle D in die Rechnung ein, um die Ergebnisse weiter zu verbessern. Bekanntermaßen verbessert sich das Ergebnis bei Berücksichtigung einer zunehmenden Anzahl von Inkrementen. Wirft man jedoch einen Blick auf die Werte aus Tab. 4.5, so stellt man fest, dass es ausreichend ist, alle S und D in der Inkrementenrechnung zu verwenden, um befriedigende Ergebnisse zu erhalten. In einigen Fällen wird γ etwas überschätzt. Dieser Effekt haftet der Methode der Inkrementenrechnung an und wird durch Berücksichtigung von mehr und mehr Inkrementen kompensiert.

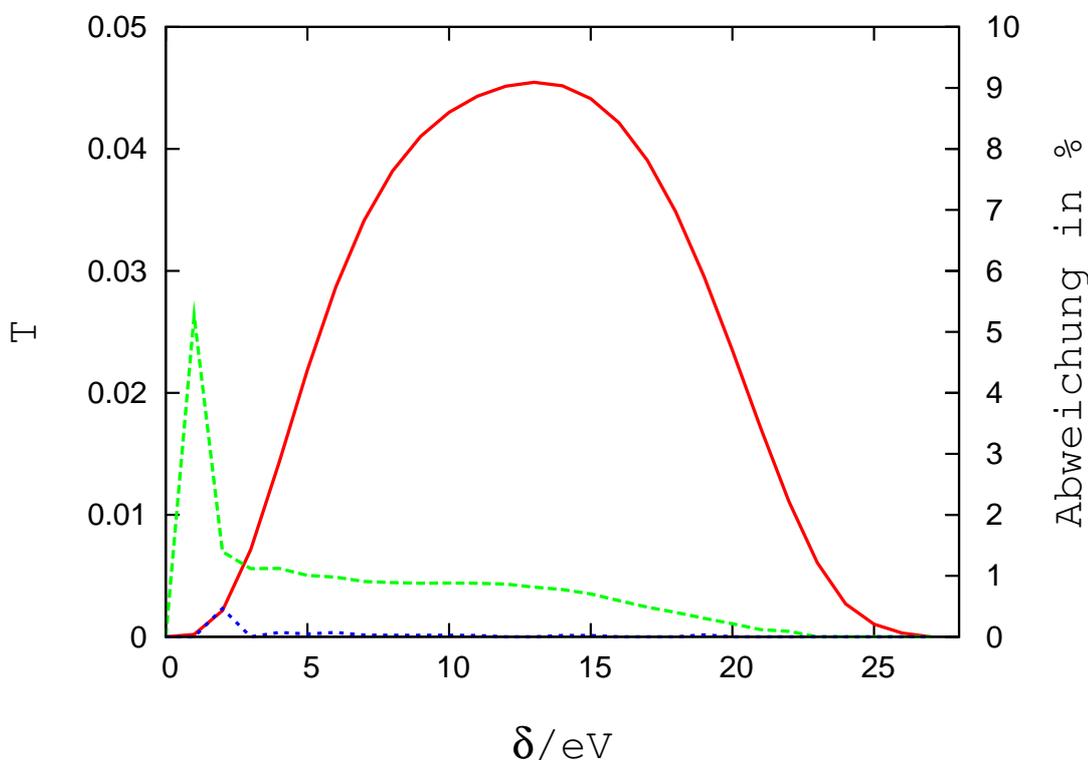


Abbildung 4.6: Die durchgezogene rote Kurve zeigt T aufgetragen gegen steigende Werte von δ für M4. Hierbei wird das gesamte Molekül als Domäne für das Inkrement verwendet. Die gestrichelte grüne Kurve gibt die Überschätzung von T in Prozent bei Verwendung aller S an. Die durch blaue Punkte dargestellte Kurve zeigt die Überschätzung von T in Prozent, wenn alle S und D in die Inkrementenrechnung einfließen.

Die Berechnung von γ dient vorwiegend als Test für die hier angewendete Inkrementenmethode, welche hauptsächlich zur Berechnung von T in dieser Arbeit durchgeführt wird. Die Trends im Konvergenzverhalten, welche bei der Untersuchung von γ zu Tage treten, werden auch bei der Berechnung von T erhalten. Abb. 4.6 zeigt den Verlauf für die Transmission bei steigendem δ für M4.

Wenn der Wert von δ 0 eV beträgt, so erhält man auch, wie erwartet, $T = 0$. Mit ansteigendem δ nimmt auch T zu, bis er sein Maximum bei 13 eV erreicht. Nach diesem Punkt sinkt der Wert von T kontinuierlich, bis er schließlich bei $\delta = 27$ eV auf null abfällt. Dieses Verhalten kann wieder wie folgt erklärt werden: Mit größer werdender Kopplung nimmt die Zustandsdichte (DOS) in der HOMO-LUMO-Lücke des Transportmoleküls zu. Diesen Effekt gibt Abb. 4.7 für das Molekül M4 wieder. Hierbei wird eine verhältnismäßig schwache Ankopplung von 3 eV angenommen, wobei die einzelnen Energieniveaus des Transportmoleküls noch erkennbar sind, aber eine recht

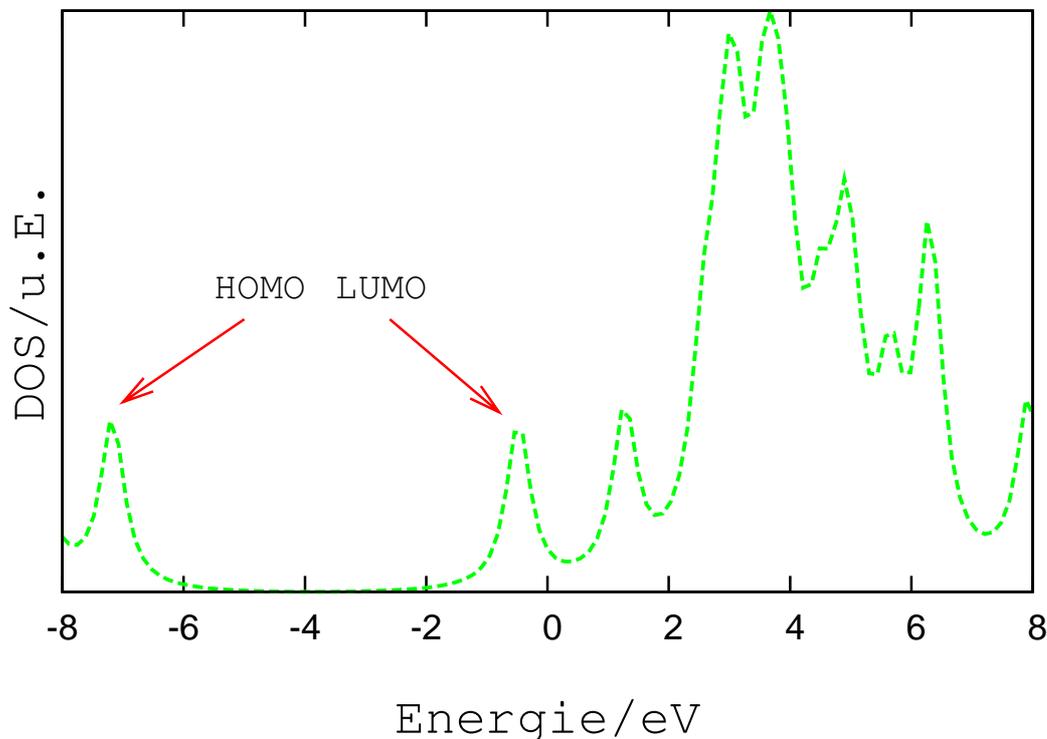


Abbildung 4.7: Korrelationskorrigierte Zustandsdichte (DOS) in unbestimmten Einheiten des Moleküls M4 bei $\delta = 3$ eV. Statt δ -Peaks erhält man eine klar erkennbare Aufweitung der Energieniveaus.

große Aufweitung zeigen. Bei der Kopplung werden zusätzliche DOS in der HOMO-LUMO-Lücke erkennbar, so dass die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Elektron aus dem Valenzzustand in den leitenden Zustand gelangt, erhöht wird. Dies verursacht einen Anstieg in T . Bei einer übermäßigen Aufweitung der Zustände durch eine starke Kopplung wird die DOS in der HOMO-LUMO-Lücke zu Gunsten weiter entfernter Zustände verringert und somit fällt auch der Wert für T . Besonders bemerkenswert ist das Konvergenzverhalten für T , wenn man die Inkrementenmethode verwendet.

Abb. 4.6 zeigt die Ergebnisse für verschiedene Inkremente, die in die Berechnungen von T eingeflossen sind. Die durchgezogene rote Kurve gibt T bei steigendem δ wieder, wobei hier M4 als Ganzes in die Korrelationsrechnung eingeht. Wird T durch ausschließliche Verwendung der S berechnet, so besteht der resultierende Fehler, der in Prozent durch die gestrichelte grüne Kurve angegeben wird, lediglich aus einer leichten Überschätzung der Werte, die man bei Verwendung von M in der Inkrementenrechnung erhält. Der Fehler beträgt im Mittel nur 1.0% und hat ein Maximum von 6.0% bei einer schwachen Kopplung von 2 eV. Verwendet man neben den S noch zusätzlich alle D in der Rechnung, so fällt der Fehler fast auf 0% ab, was in Abb. 4.6

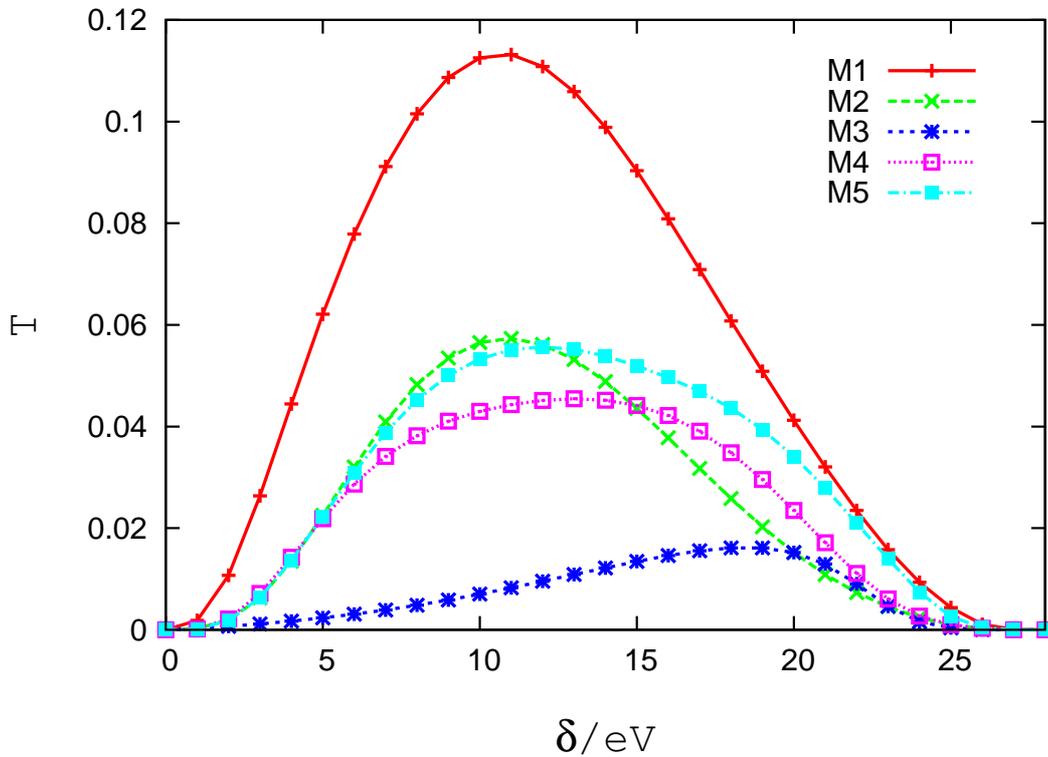


Abbildung 4.8: Die berechneten Werte für T der Moleküle M1, M2, M3, M4 und M5 bei ansteigenden Werten von δ unter Verwendung von R1, also des gesamten kanonischen virtuellen Raums.

durch die blaue gepunktete Kurve dargestellt wird. Damit lautet das Fazit, dass es völlig ausreicht, zur Berechnung von T lediglich alle S in der Inkrementenrechnung zu berücksichtigen, was den numerischen Aufwand drastisch reduziert. Dieses Konvergenzverhalten ist noch besser als jenes, welches man bei Berechnungen von γ erhält. Diese Erkenntnis wird sich bei den noch zu diskutierenden Ladungstransporteigenschaften von *trans*-4,4'-Dithiolstilben und seinem Azobenzene-Analogon ebenfalls zeigen (s. Abschnitt 4.3).

Abb. 4.8 gibt die Werte von T bei variierendem δ der Moleküle M1 bis M5 wieder.

Bei den Rechnungen wird abermals der komplette kanonische virtuelle Raum berücksichtigt. Wie erwartet hat das Molekül M1 den höchsten Transmissionskoeffizienten verglichen mit den anderen Polyenen. Das Maximum von T für dieses Molekül erhält man bei einem Wert von 11 eV für δ . Bei dieser Kopplung erhält man auch den größten T -Wert für M2, welches, wie erwartet, den zweithöchsten Transmissionskoeffizienten besitzt. Geht man jedoch über M3 hinaus, so steigt T entgegen der Erwartung wieder an. Zudem werden die Maxima in T zu stärkeren Kopplungen hin verschoben, so dass z.B. M3 sein Maximum in T erst bei $\delta = 18$ eV aufweist. Intuitiv würde

man vermuten, dass die Ladungstransporteigenschaften von M3 aufgrund seiner Größe etwas besser sind als die von M4 und M5, doch das Gegenteil wird hier gefunden. Um dieses ungewöhnliche Verhalten zu erklären, sind die folgend diskutierten Aspekte von Bedeutung. Zunächst einmal spielen die Ausmaße der Moleküle im Hinblick auf den Ladungstransport eine wesentliche Rolle. Je kleiner das Molekül ist, welches sich zwischen den Elektroden befindet, umso größer werden jene Propagationseigenschaften des Elektrons sein, die aus Tunneleffekten resultieren. Diese Annahme hilft bei dem Verständnis dafür, warum M1 und M2 im Vergleich zu den anderen betrachteten Molekülen eine hohe Leitfähigkeit aufweisen, während sie bei M3 deutlich absinkt. Ein weiterer wichtiger Aspekt betrifft das π -System dieser Moleküle. So wie die Kettenlänge ansteigt, steigt auch die Delokalisierung der π -Elektronen, die sich auf einen größeren Bereich verteilen können. Damit steigt auch die Leitfähigkeit der Polyene. Zudem ist die Situation im Energieraum von Interesse. Mit zunehmender Größe der Moleküle verkleinert sich die HOMO-LUMO-Lücke, so dass auch hieraus verbesserte Leitungseigenschaften resultieren, weil Elektronen leichter vom Valenzzustand in den Leitungszustand gelangen können. In gewissem Sinne ist der letzte Punkt eine Umformulierung des zweitgenannten Arguments, da die Delokalisierung des π -Systems bei zunehmender Größe der Moleküle zu einer Verkleinerung der HOMO-LUMO-Lücke führt. Es ist aufschlussreich, einen Blick auf die Werte von M4 und M5 zu werfen. Hier kann man — im Vergleich zu M3 — höhere T -Werte beobachten. Dieses Ergebnis resultiert wahrscheinlich aus der zunehmenden Konjugation des π -Systems bei M4 und M5. Da der höchste Wert von T des Moleküls M5 sogar den von M4 übersteigt, kann gefolgert werden, dass der Konjugationseffekt die abfallende Leitfähigkeit, die durch die größer werdende Distanz, welche ein Elektron von einer Elektrode zur anderen überwinden muss, resultiert, im Falle von M5 überkompensiert.

Nun sollen die Ergebnisse von T diskutiert werden, wenn man R1 bzw. R2 für die Rechnungen verwendet. Das Resultat kann der Abb. 4.9 entnommen werden. δ beträgt hier bei allen Rechnungen 3 eV. Die Kurve zu R1 (die obere rote Kurve aus Abb. 4.9) liefert einen vertikalen Schnitt durch die Diagramme aus Abb. 4.8 bei $\delta = 3$ eV. Die grüne gestrichelte Kurve resultiert aus der Verwendung von R2. Hier sind die Werte kleiner, da der Korrelationsraum zu klein ist, um alle signifikanten Korrelationsbeiträge für T zu erhalten. Dieses Ergebnis wurde weiter oben bereits diskutiert. Dieses Verhalten lässt es wünschenswert erscheinen, dass man bei der Berechnung von T den kompletten kanonischen, virtuellen Raum mitberücksichtigt, um konvergierte Ergebnisse zu erhalten.

Dieser Umstand deutet auf die Wichtigkeit des konjugierten π -Systems für die Ladungstransporteigenschaften hin, die nur bei Verwendung des gesamten virtuellen Raums ausreichend berücksichtigt werden. Der numerische Aufwand der Berechnung dieser Moleküle ist enorm, so dass keine weiteren Polyene mit mehr als fünf $H-C=C-$

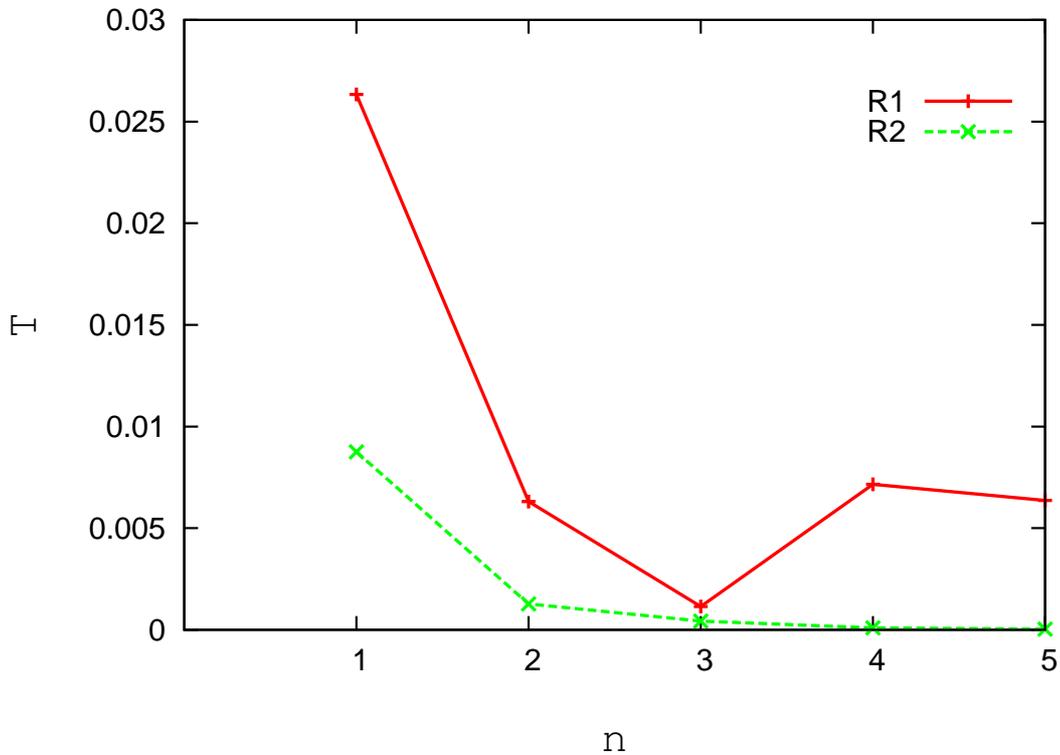


Abbildung 4.9: Ergebnisse zu T der Moleküle $M1$ bis $M5$, wobei $R1$ bzw. $R2$ verwendet wird. Die Kopplungskonstante beträgt 3 eV .

H -Einheiten untersucht werden konnten. Jedoch wurde zur Untermauerung der gefundenen Trends ein Modell zur Berechnung von T kettenartiger Strukturen, so wie sie auch die Polyene darstellen, entwickelt. Die Details dieses Modells finden sich in Abschnitt 2.11. Hier folgt nun die Diskussion der daraus resultierenden Ergebnisse für T . Abb. 2.7 illustriert das zu Grunde gelegte System. Für das Hopping-Integral und für die Kopplungskonstante wird jeweils ein Wert von 3 eV angenommen. Den Niveaus ε der Kopplungselemente, welche die Kette links und rechts abschließen und an die Elektroden koppeln, wird jeweils eine Energie von 9 eV zugeschrieben. Die Auftragung von T gegen die Kettenlänge unter diesen Bedingungen zeigt Abb. 4.10. Die Größe n aus Abb. 4.10 gibt die Anzahl der Elemente wieder, die die Kette ausmachen, wobei die terminalen Elemente nicht in n enthalten sind. Wieder beobachtet man wesentliche Veränderungen von T mit zunehmender Kettenlänge. Vor allem wird kein monotoner Abfall von T mit steigendem n festgestellt, sondern man erhält einen analogen Trend im Verlauf, wie er auch bei der *ab initio*-Berechnung der Polyene unter Verwendung des gesamten kanonischen, virtuellen Raumes gefunden wird und in Abb. 4.9 wiedergegeben ist. In beiden Fällen beobachtet man einen Abfall von T bis zu einer Kettenlänge von $n = 3$ mit einem anschließenden Anstieg bei $n = 4$. Die Tat-

sache, dass die Ergebnisse aus den *ab initio*-Rechnungen durch die Anwendung der beschriebenen Modellkette qualitativ adäquat reproduziert werden, legitimiert die Verwendung des Modells. Die Oszillation der T -Werte bei der Modellkette ab 6 Einheiten in Abb. 4.10 kann nicht sicher erklärt werden. Vielleicht handelt es sich um eine Unzulänglichkeit des Modells. Allerdings kann sich der Kurvenverlauf bei variierenden Parametern auch entsprechend ändern.

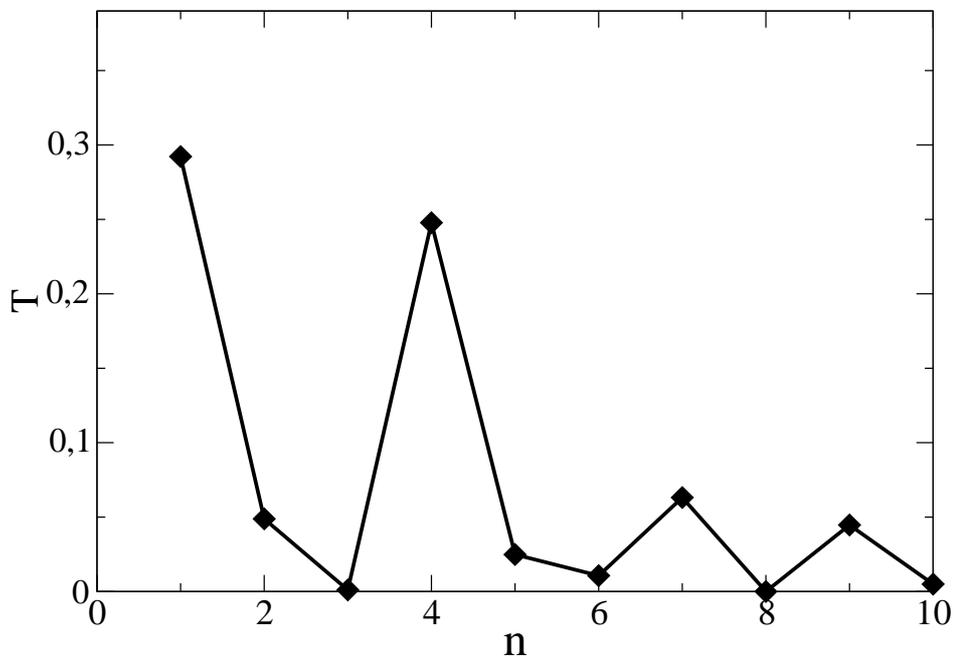


Abbildung 4.10: Der auf Grundlage der Modellkette aus Abschnitt 2.11 berechnete Transmissionskoeffizient T aufgetragen gegen die Kettenlänge n . Hierbei wird eine Kopplung von 3 eV angenommen.

4.3 Ergebnisse zu *trans*-4,4'-Dithiolstilben und *trans*-Azobenzene-4,4'-dithiol

In diesem Abschnitt werden nun die Ergebnisse zum Ladungstransport von Molekülbrücken mit *trans*-4,4'-Dithiolstilben und *trans*-Azobenzene-4,4'-dithiol sowie einigen ausgewählten Derivaten vorgestellt [67]. Alle hier diskutierten Moleküle werden mit einer RI/DFT-Methode (Resolution of the Identity) unter Verwendung des BP86-Funktionals (Becke-Perdew) und eines cc-pVTZ-Basissatzes geometrieoptimiert [68–71]. Hierzu dient das Quantenchemieprogramm TURBOMOLE [58]. Die Partitionierung der beiden genannten Moleküle für die Inkrementenrechnung kann der Abb. 4.11 entnommen werden. Die Einteilung wird in Form von, nach chemischen Gesichtspunkten, sinnvollen Fragmenten vorgenommen. Alle durchgeführten *ab initio*-Berechnungen werden auf MP2-Niveau mit einem cc-pVDZ-Basissatz durchgeführt, wobei der besetzte Raum nach Pipek-Mezey lokalisiert wird. Der unbesetzte Raum bleibt in der kanonischen Darstellung. Nun kommt auch das in Abschnitt 2.10 vorgestellte Programm EHGREENS zum Einsatz, welches für die Berechnung von Trends dieser und ähnlicher Systeme herangezogen wird. Hierbei geht es vor allem um die Untersuchung der Abhängigkeit des Ladungstransportverhaltens von der geometrischen Struktur und den Substituenteneinflüssen bei den Systemen.

Tabelle 4.6: Ergebnisse der Inkrementenrechnung zu γ und T der Moleküle *trans*-4,4'-Dithiolstilben und *trans*-Azobenzene-4,4'-dithiol auf MP2-Niveau. Die erste Spalte gibt die berücksichtigten Inkremente der jeweiligen Rechnung an. Die Spalten zwei und drei zeigen die resultierenden Werte für γ und T des erstgenannten, die Spalten vier und fünf die γ - und T -Werte des letztgenannten Moleküls. Die Einheiten für γ sind in eV angegeben. Der Kopplungsparameter δ beträgt hier 3 eV.

Inkremente	<i>trans</i> -4,4'-Dithiolstilben $T_{HF} = 0.683$		<i>trans</i> -Azobenzene-4,4'-dithiol $T_{HF} = 0.726$	
	γ	T	γ	T
S	2.339	0.744	2.617	0.796
S + nD	2.529	0.742	2.623	0.793
S + nD + nnD	2.617	0.742	2.671	0.793
S + nD + nnD + nnnD	2.629	0.742	2.674	0.793
S + D	2.629	0.742	2.674	0.793

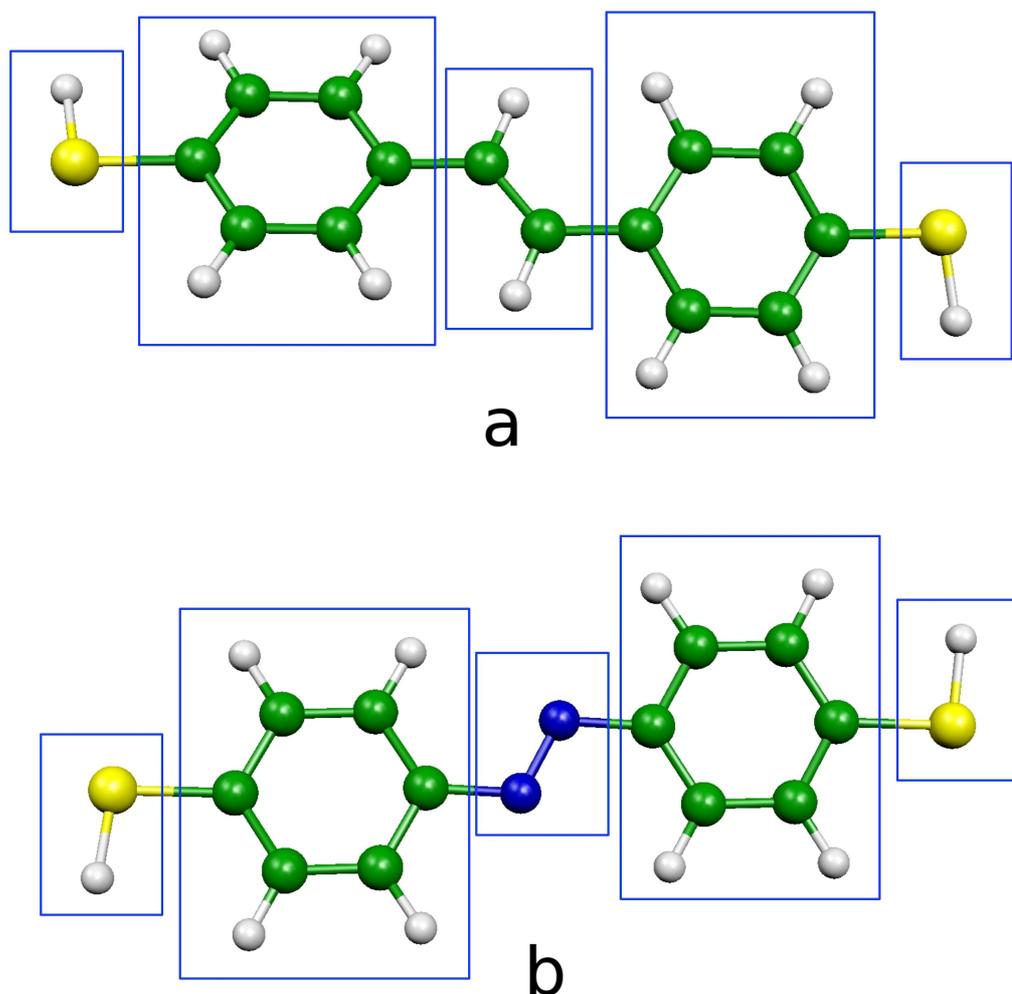


Abbildung 4.11: Die Skizze zeigt die Partitionierung der untersuchten Moleküle für die Inkrementenrechnung. *trans*-4,4'-Dithiolstilben ist unter a aufgeführt und *trans*-Azobenzene-4,4'-dithiol unter b. Die Domäneneinteilung erfolgt wieder nach chemischen Gesichtspunkten in abgeschlossene Bereiche wie Thiolgruppen, Benzenringe und Etheneinheit bei a bzw. Azoeinheit bei b.

Begonnen wird mit der Diskussion der *ab initio*-Ergebnisse zu *trans*-4,4'-Dithiolstilben und *trans*-Azobenzene-4,4'-dithiol, welche in Tab. 4.6 aufgeführt sind. In der ersten Spalte sind die für die Rechnungen verwendeten Inkremente angegeben und nach der in Abschnitt 2.12 vorgestellten Konvention benannt. Als Testgröße wird abermals, wie auch bei den zuvor diskutierten Ergebnissen, die Größe γ , also der Korrelationsbeitrag zur HOMO-LUMO-Lücke berechnet, um einen Hinweis darauf zu erhalten, ob das Inkrementenschema zuverlässig arbeitet und somit den erworbenen Werten für T eine größere Glaubwürdigkeit verleiht. Die Werte für γ des jeweiligen Moleküls sind in der zweiten und vierten Spalte in Tab. 4.6 wiedergegeben. Daneben befinden sich jeweils in der dritten und fünften Spalte die Werte für T . Abermals zeigt sich das gute Konvergenzverhalten des angewendeten Inkrementenschemas für die betrachteten Zielgrößen. Die Berücksichtigung aller S liefert den Hauptbeitrag sowohl zu γ als auch zu T der beiden untersuchten Moleküle. Beim Stilben-Derivat ergibt sich für γ ein Beitrag von 2.339 eV und für T ein Wert von 0.744. Wie bereits erwähnt handelt es sich bei dieser Größe um eine Wahrscheinlichkeitsgröße, die somit einheitenlos ist. Beim Azobenzene-Derivat liegen die Werte mit 2.617 eV und 0.796 für γ und T etwas höher. Lässt man neben den S die nD in die Rechnungen mit einfließen, so werden die γ -Werte beider Moleküle nach oben korrigiert, während die Werte von T für beide Moleküle leicht nach unten hin korrigiert werden. Die letztgenannte Größe ist damit zudem auch auskonvergiert. Die Berücksichtigung weiterer Inkremente hat keinen weiteren Einfluss auf T , wie der Tabelle in den Spalten drei und fünf entnommen werden kann. Im Hinblick auf γ findet eine Verbesserung der Werte kontinuierlich bis zur Berücksichtigung aller S , nD , nnD und $nnnD$ statt (s. vorletzte Spalte in Tab. 4.6). Die Verwendung aller S und D bringt keine Verbesserung ein (s. letzte Spalte in Tab. 4.6). Es sind im Wesentlichen also die S , welche für die Berechnung von T notwendig sind, und zusätzlich die nD , damit hinreichend genaue Werte für γ resultieren. Die Verwendung aller S und D (2.629 eV) bringt im Vergleich zur Verwendung aller S und nD (2.529 eV) bei *trans*-4,4'-Dithiolstilben lediglich einen Beitrag um etwa 3.8%. Bei *trans*-Azobenzene-4,4'-dithiol liegt dieser Beitrag bei etwa 1.9%. Dass die Inkrementenrechnung nach der 2. Ordnung bereits eine so gute Konvergenz zeigt und damit abgebrochen werden kann, liegt sicherlich auch in der Wahl von großen EOD (s. Abb. 4.11). Wirft man einen Blick in die letzte Spalte der Tab. 4.6, so sieht man, dass *trans*-Azobenzene-4,4'-dithiol mit 0.793 einen etwas größeren Transmissionskoeffizienten besitzt als *trans*-4,4'-Dithiolstilben, bei dem er einen Wert von 0.742 aufweist. Diese Werte liegen im Übrigen über den HF-Ergebnissen, welche in der Tabelle oben angegeben sind. Das HF-Ergebnis wird beim Stilben-Derivat um etwa 8.0% nach oben korrigiert. Beim Azobenzene-Derivat liegt diese Korrektur mit etwa 7.8% im gleichen Größenbereich. Wie kann nun erklärt werden, dass T beim Azobenzene-Derivat um etwa 6.4% größer ist als beim Stilben-Derivat? Im Wesentlichen sind hierbei wohl zwei Aspekte zu

beachten. Einerseits nimmt man an, dass der Ladungstransport vor allem bei jenen Systemen im Vergleich zu anderen hoch ist, wo eine Delokalisierung der Elektronen, hier also die der π -Elektronen, stark ausgeprägt ist. Diese Überlegung spräche dafür, dass in *trans*-4,4'-Dithiolstilben der Ladungstransport besser vonstatten geht als im *trans*-Azobenzene-4,4'-dithiol. Hier liegt zwar auch ein ausgedehntes π -System vor, jedoch ist dieses durch die p_z -Orbitale an den N -Atomen, die energetisch etwas tiefer liegen als die der C -Atome, leicht gestört. Der zweite Aspekt, und dieser scheint hier die dominante Rolle zu spielen, liegt in der Geometrie der Systeme. Die Benzenringe im Stilben-Derivat stehen in einem größeren Drehwinkel zueinander als die Benzenringe des Azobenzene-Derivats. Diese stärkere Abweichung von der planaren Struktur des erstgenannten Moleküls resultiert aus der Wechselwirkung der H -Atome der CC -Doppelbindung mit den H -Atomen der Benzenringe. Somit wird hier die Konjugation der π -Elektronen stärker gestört als beim Azobenzene-Derivat und somit fällt der Ladungstransport etwas schlechter aus. Interessant ist nun die Beobachtung, dass man den gleichen Trend bei der semiempirischen Berechnung mit EHGREENS erhält.

Tabelle 4.7: Werte für T verschiedener Stilben- und Azobenzene-Derivate. Die Rechnungen werden semiempirisch mit dem Programm EHGREENS durchgeführt. Die Details des implementierten Ansatzes für die Bestimmung von T aus der Landauer-Theorie wurden in Abschnitt 2.10 erläutert. Zur Orientierung wird in der zweiten Spalte der Bezug zu den Strukturen aus den Abbildungen 4.12 und 4.13 angegeben. Die geometrische Struktur von *trans*-4,4'-Dithiolstilben und *trans*-Azobenzene-4,4'-dithiol sind in Abb. 4.11 wiedergegeben. Der Kopplungsparameter δ beträgt hier 3 eV.

Molekül	Referenz	T
<i>trans</i> -4,4'-Dithiolstilben		0.062
<i>trans</i> -4,4'-Dithiol- <i>o</i> -methylstilben	Abb. 4.12 a	0.067
<i>trans</i> -4,4'-Dithiol-2,2',6,6'-tetramethylstilben	Abb. 4.12 d	0.030
<i>trans</i> -4,4'-Dithiol- <i>o</i> -carboxylstilben	Abb. 4.12 c	0.077
<i>trans</i> -4,4'-Dithiol-3,5-dicarboxylstilben	Abb. 4.12 b	0.078
<i>trans</i> -Azobenzene-4,4'-dithiol		0.140
<i>trans</i> -4,4'-Dithiol- <i>o</i> -methylazobenzene	Abb. 4.13 a	0.144
<i>trans</i> -4,4'-Dithiol-2,2',6,6'-tetramethylazobenzene	Abb. 4.13 b	0.091
<i>trans</i> -4,4'-Dithiol- <i>o</i> -carboxylazobenzene	Abb. 4.13 c	0.143

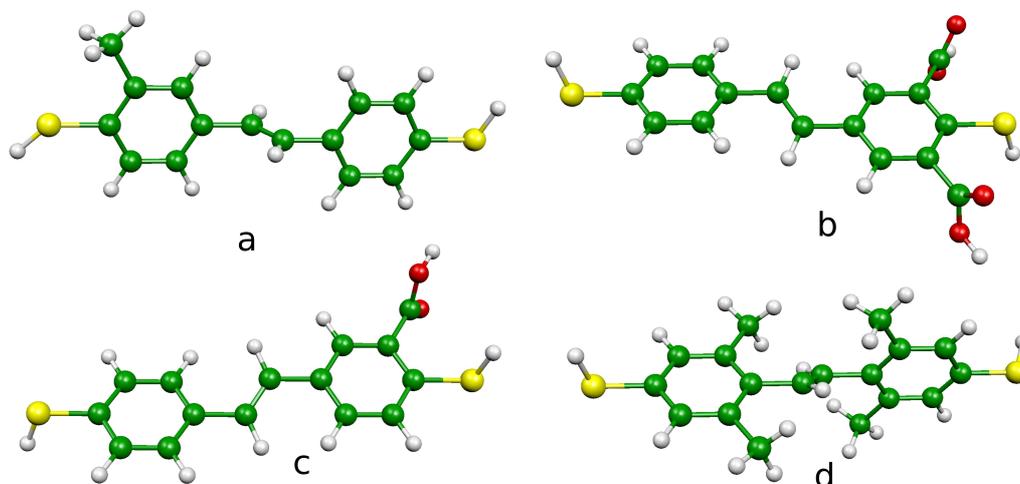


Abbildung 4.12: Graphische Darstellung der mit EHGREENS untersuchten Stilben-Derivate. Im Einzelnen handelt es sich hierbei um *trans*-4,4'-Dithiol-*o*-methylstilben (a), *trans*-4,4'-Dithiol-3,5-dicarboxylstilben (b), *trans*-4,4'-Dithiol-*o*-carboxylstilben (c) und *trans*-4,4'-Dithiol-2,2',6,6'-tetramethylstilben (d).

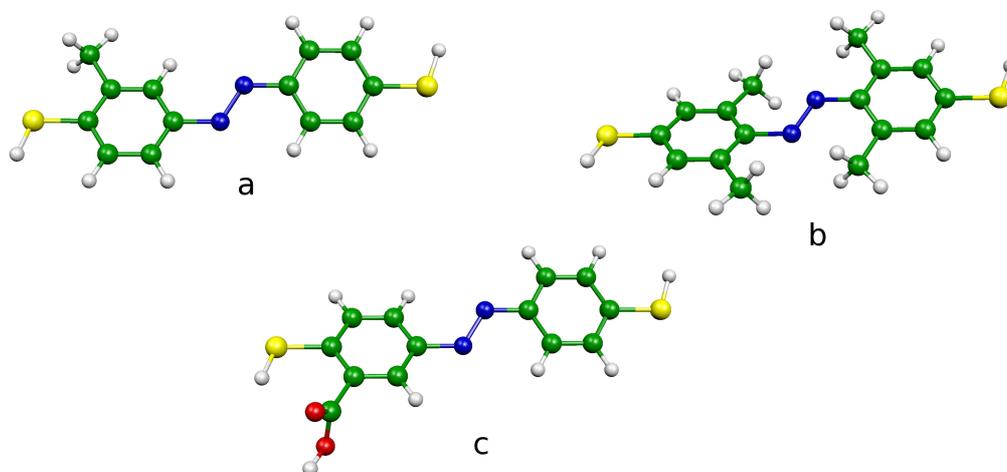


Abbildung 4.13: Graphische Darstellung der mit EHGREENS untersuchten Azobenzol-Derivate *trans*-4,4'-Dithiol-*o*-methylazobenzol (a), *trans*-4,4'-Dithiol-2,2',6,6'-tetramethylazobenzol (b) und *trans*-4,4'-Dithiol-*o*-carboxylazobenzol (c).

Die Ergebnisse zu *trans*-4,4'-Dithiolstilben und *trans*-Azobenzene-4,4'-dithiol sowie zu einigen Derivaten dieser Systeme sind in Tab. 4.7 zusammengestellt. Die erste Spalte der Tabelle gibt die Bezeichnungen der berechneten Strukturen an, welche in den Abbildungen 4.11, 4.12 und 4.13 visualisiert sind. Die zweite Spalte der Tabelle zeigt, wo die jeweiligen Graphiken der Moleküle genau zu finden sind. Die letzte Spalte in Tab. 4.7 beinhaltet die mit EHGREENS berechneten Transmissionskoeffizienten. Ein Blick auf die Werte von T der Moleküle *trans*-4,4'-Dithiolstilben und *trans*-Azobenzene-4,4'-dithiol zeigt, dass der Ladungstransport beim zuletzt genannten Molekül mit $T = 0.140$ besser ausfällt als beim erstgenannten Molekül, bei dem T 0.062 beträgt. Dieser Trend steht im Einklang mit der *ab initio*-Rechnung, wenn auch die Werte der semiempirischen Rechnung bezüglich T weiter auseinanderklaffen. Dies liegt wahrscheinlich an den Näherungen, die durch die Extended-Hückel-Theorie (s. Abschnitt 2.10) in die Rechnungen einfließen.

Es kann nicht erwartet werden, dass die Werte aus den *ab initio*-Rechnungen auf MP2-Niveau reproduziert werden. Zudem kann der Darstellung der Landauer-Theorie im Abschnitt 2.8 entnommen werden, dass es keinen Sinn macht, absolute Werte für die Diskussion zu betrachten. Hier geht es um die Trends im Ladungstransportverhalten der molekularen Brücken. Ein großer Vorteil des semiempirischen Ansatzes liegt in der Möglichkeit, Substituenteneffekte und geometrische Effekte zumindest qualitativ systematisch zu untersuchen. Der *ab initio*-Ansatz beansprucht im Moment für derartige Trendbetrachtungen noch zu viel Zeit und Hardwareressourcen.

Zur Diskussion der Trends der Ladungstransporteigenschaften der Stilben-Derivate bezüglich variierender Substituenten werden die Werte der letzten Spalte aus Tab. 4.7 in Zusammenhang gesetzt. Substituiert man in ortho-Stellung zu einer Thiolgruppe in *trans*-4,4'-Dithiolstilben ein H -Atom durch eine Methylgruppe, so beobachtet man einen leichten Anstieg in T . Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem, was man physikalisch erwarten würde, denn bei der Methylgruppe handelt es sich um einen Elektronendonator, der die Elektronendichte im Benzenring erhöht, was den Ladungstransport positiv beeinflusst. Substituiert man drei weitere H -Atome durch Methylgruppen, wie es bei Molekül d aus Abb. 4.12 gezeigt ist, so wird dieser Trend jedoch nicht fortgeführt. Hier wird die Planarität des Moleküls weiter gebrochen, die Benzenringe stehen stark verdreht zueinander, da die Methylgruppen an den Benzenringen mit den H -Atomen an der CC -Doppelbindung enorm sterisch wechselwirken, so dass die Konjugation des π -Systems stark gestört wird und sich somit der Ladungstransport durch das Molekül drastisch verschlechtert. T sinkt um etwa 50% in Bezug auf *trans*-4,4'-Dithiolstilben auf den Wert 0.030 ab. Fügt man in ortho-Stellung eine Carboxylgruppe ein, so wie es das Molekül c aus der Abb. 4.12 zeigt, so steigt der Wert von T im Bezug auf das unsubstituierte Dithiolstilben-Derivat abermals an. Eigentlich würde man eine Abnahme in T erwarten, da es sich bei der Carboxylgruppe um einen

Elektronenakzeptor handelt, der die Elektronendichte im Benzenring verringert. Vermutlich muss hier abermals die geometrische Struktur des betrachteten Systems gegen die Konjugationseffekte aufgewogen werden. Vielleicht liegen diese beiden gegenläufigen Effekte in gleichen Größenordnungen, so dass der hier verwendete semiempirische Ansatz diese Einflüsse nicht auflösen kann. Eine mögliche Lösung dieses Problems wird im Ausblick gegen Ende dieser Arbeit diskutiert werden. Das Einfügen einer zweiten Carboxylgruppe in *ortho*-Stellung einer Thiolgruppe wie in Molekül **b** der Abb. 4.12 bringt bezüglich des Monocarboxyl-Derivats keine wesentliche Veränderung bezüglich T . Die entsprechenden Eigenschaften der Azobenzen-Derivate aus Tab. 4.7 sind analog zu denen der Stilben-Derivate, wobei T durchweg etwas größere Werte annimmt. Hier gilt die gleiche Argumentation wie zu den Stilben-Derivaten. Die höheren Werte lassen sich abermals aus geometrischen Gesichtspunkten heraus erklären. Wie oben bereits erwähnt, wird bei diesen Systemen die Konjugation des π -Systems weniger gestört als bei den Stilben-Derivaten, da an den N -Atomen keine H -Atome gebunden sind, die mit den Benzenringen sterisch wechselwirken könnten, so dass die Benzenringe weniger verdreht zueinander stehen. Die folgenden Ergebnisse beziehen sich nun alle auf semiempirische Berechnungen. Begonnen wird mit der Untersuchung von T in Abhängigkeit des externen Kopplungsparameters δ . Abb. 4.14 zeigt den resultierenden Kurvenverlauf für *trans*-4,4'-Dithiolstilben (in der Abbildung als Stilben-Derivat bezeichnet) und *trans*-Azobenzen-4,4'-dithiol (in der Abbildung als Azobenzen-Derivat bezeichnet). Der Trend entspricht qualitativ dem, der auch bei den *ab initio*-Berechnungen von *m*-Dithiolbenzen aus Abschnitt 4.1.1 erhalten wurde.

Bei zunehmender Kopplung der Elektroden an das Transportmolekül steigt zunächst der Transmissionskoeffizient an. Dies kann mit einer Zunahme von Elektronendichte in der HOMO-LUMO-Lücke begründet werden. Lässt man aber nun die Kopplung immer weiter ansteigen, so fällt T zunächst drastisch ab und nähert sich dann, ab einem Wert von etwa 20 eV für δ , null an. Dies gilt für beide Moleküle, sowohl für *trans*-4,4'-Dithiolstilben als auch für *trans*-Azobenzen-4,4'-dithiol, wobei der Abfall in T beim Azobenzen-Derivat drastischer ausfällt. Wie man in Abb. 4.14 sieht liegt das Maximum für T bei beiden Molekülen bei einer Kopplung um 2 eV. Die Analogie zu den *ab initio*-Ergebnissen hierbei (s. Abb. 4.3) untermauert die Glaubwürdigkeit der Ergebnisse, die man mit dem semiempirischen Ansatz erhält.

Als Nächstes soll der Einfluss der Konformation der Systeme auf die Ladungstransporteigenschaften untersucht werden. Hierbei muss zunächst ein Blick auf die Auswirkungen der Kopplungsstärke δ an den Elektroden geworfen werden. Dazu wird in Abb. 4.15 T in Abhängigkeit vom Torsionswinkel ϕ für *trans*-4,4'-Dithiolstilben aufgetragen, und zwar einmal für eine konstante Kopplung von 3 eV für alle Torsionswinkel — dargestellt durch die grüne durchgezogene Kurve — und einmal bei variierender Kopplungsstärke, wobei jeweils der δ -Wert zu Grunde gelegt wird, für den T maximal

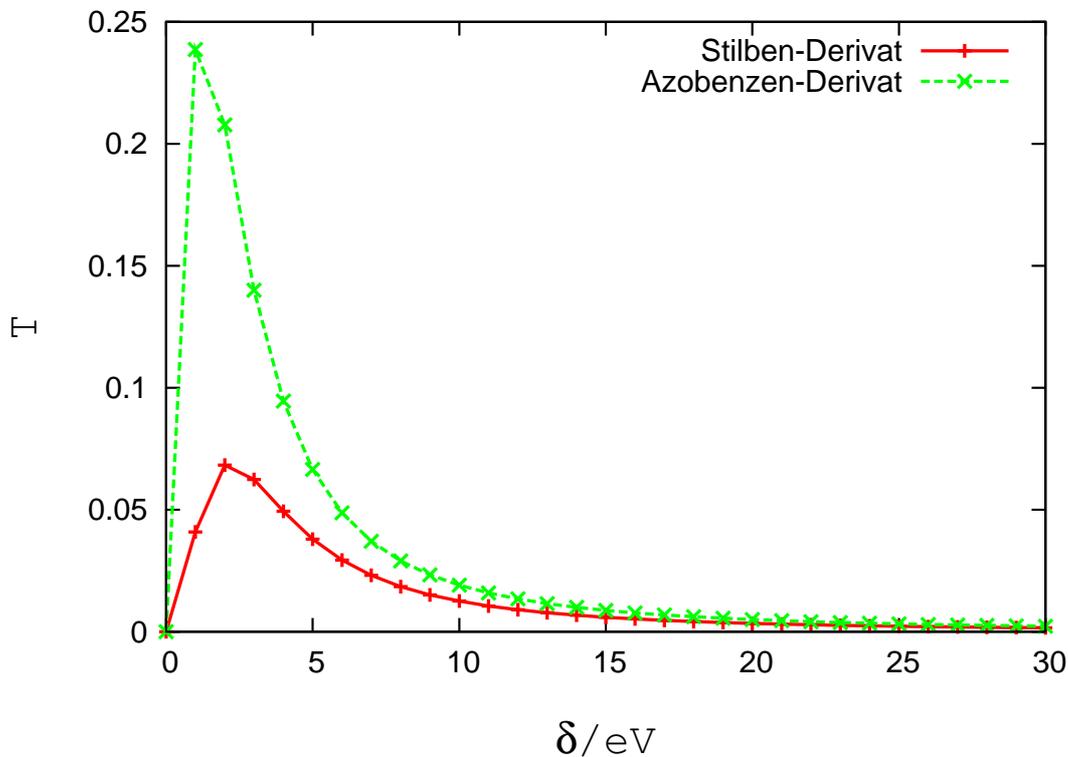


Abbildung 4.14: Auftragung von T gegen δ für die Moleküle *trans*-4,4'-Dithiolstilben (rote Kurve) und *trans*-Azobenzen-4,4'-dithiol (grüne Kurve). Alle Werte beruhen auf der Verwendung von EHGREENS.

wird. Dies zeigt die rote Kurve. Letztere Kurve erhält man also dadurch, dass man T für jeden Drehwinkel in Abhängigkeit von δ aufträgt — so wie es in Abb. 4.14 für die *trans*-Konfiguration gemacht wurde — und den Maximalwert für T verwendet. Dabei zeigt sich, dass der qualitative Kurvenverlauf bei variierendem δ kaum verändert wird. In den Bereichen von 50° bis 80° und 100° bis 120° weicht die Kopplungsstärke für T_{max} wesentlich von 3 eV ab, was sich in einer fehlenden Überdeckung der beiden Kurven in Abb. 4.15 bemerkbar macht. Diese Überdeckung der Kurven kann man in den übrigen Bereichen feststellen, was darauf hindeutet, dass hier T_{max} bei einer Kopplungsstärke von etwa 3 eV gefunden wird. Da der qualitative Verlauf der Kurven weitgehend vom Kopplungsfaktor unbeeinflusst bleibt, wird in den folgenden Darstellungen stets eine Kopplung von 3 eV angenommen.

Wie kann der Verlauf von T in Abhängigkeit von der Konformation des Systems gedeutet werden? Zur Klärung wurde neben T , dargestellt durch die rote Kurve, zusätzlich die Abhängigkeit der HOMO-LUMO-Lücke des betrachteten Systems (grüne Kurve) und der Betragswert von $\cos \phi$ (violette Kurve) für 4,4'-Dithiolstilben im Plot mit aufgenommen, so wie es Abb. 4.16 zeigt. $|\cos \phi|$ stellt näherungsweise ein Maß

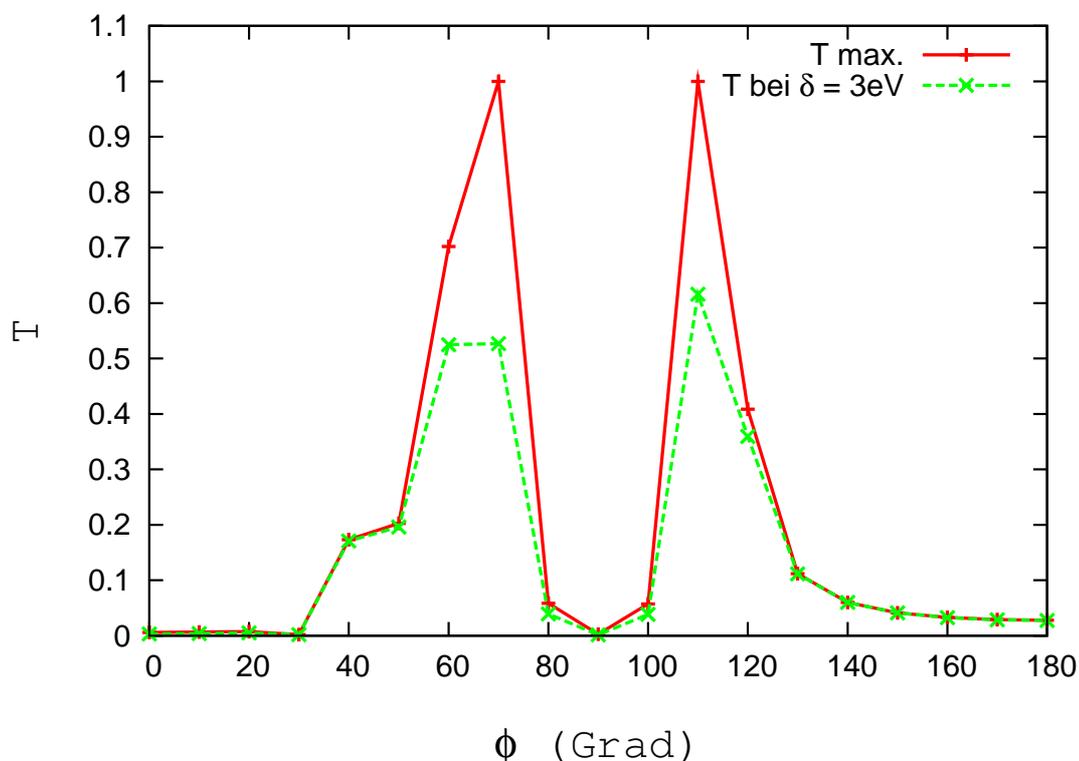


Abbildung 4.15: Auftragung von T gegen ϕ für 4,4'-Dithiolstilben. Die grüne Kurve gibt das Ergebnis für eine konstante Kopplung von 3 eV wieder und die rote Kurve zeigt das Ergebnis für den jeweiligen Maximalwert von T . Dieser Umstand wird im Text näher erläutert. Bei $\phi = 0^\circ$ liegt das cis-Konformer vor, bei $\phi = 180^\circ$ das trans-Konformer.

dafür dar, wie gut das π -System der linken Seite des Moleküls mit jener der rechten Seite des Moleküls überlappen kann. Die Werte laufen hier winkelabhängig von 0 bis 1. Zunächst fällt auf, dass alle drei Größen bei einem Torsionswinkel von 90° auf ein Minimum abfallen. Für $|\cos \phi|$ ist dieser Umstand klar. Aber somit wird dieser Trend auch für T verständlich, da bei diesem Konformer die Benzenringe und somit die p_z -Orbitale quasi orthogonal zueinander stehen, was die Konjugation über das gesamte System vollständig unterbindet. Die Konjugation bleibt auf die beiden Benzenringe für sich beschränkt und die CC -Doppelbindung stellt gewissermaßen eine schwer zu überwindende Barriere für den Ladungstransport dar. Betrachtet man die Außenbereiche links und rechts der Kurven, so fällt die Transmission hier erstaunlich klein aus, obwohl nun maximale Konjugation des π -Systems prinzipiell möglich ist, was durch die Maximalwerte von $|\cos \phi|$ zusätzlich verdeutlicht wird. Hier muss berücksichtigt werden, dass man das System in diese Geometrie zwingt.

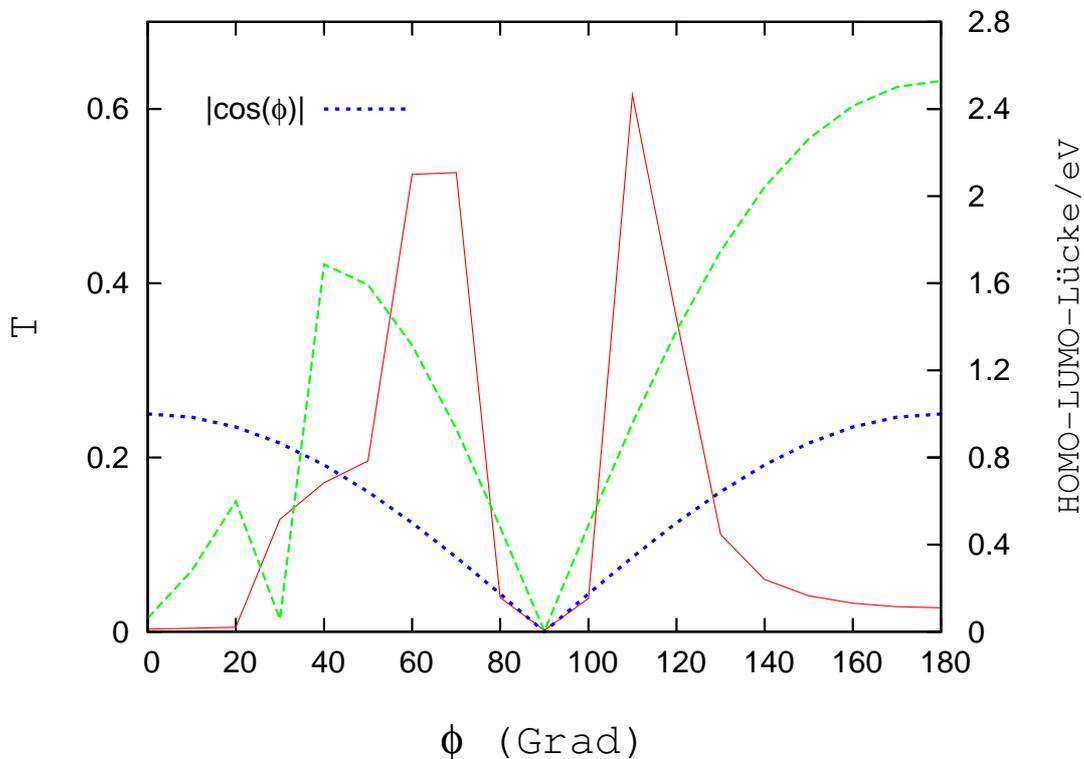


Abbildung 4.16: Der Plot zeigt die Auftragung von T (rote Kurve), der HOMO-LUMO-Lücke (grüne Kurve) und $|\cos \phi|$ (violette Kurve) gegen den Torsionswinkel ϕ in Grad für 4,4'-Dithiolstilben. Die Kopplungskonstante δ beträgt hier für alle Konformationen 3 eV.

Die Konformationen mit der erzwungenen Planarität stellen keine Grundzustandsgeometrien dar, was sich entsprechend in T niederschlagen kann. Hierbei hilft auch die Betrachtung der energetischen Lage der HOMO-LUMO-Lücke nicht weiter. Eigentlich sollte man bei einem niedrigen Wert für diese eine erhöhte Leitfähigkeit des Systems vermuten, da der Übergang vom Valenzniveau zum Leitungsniveau eine nur kleine Energiebarriere darstellt, die von den Elektronen bei Energiezugabe überwunden werden sollte. Doch dieser Effekt scheint hier nicht der maßgebende für diese Konformere zu sein. Bei der *trans*-Konformation sollte T relativ zur *cis*-Konformation zumindest geringer sein, da hier die HOMO-LUMO-Lücke ihren Maximalwert annimmt, doch man beobachtet das Gegenteil. In der *trans*-Konformation scheint der Ladungstransport etwas besser vonstatten zu gehen als in der *cis*-Konformation. Alle drei Kurven zeigen mit unterschiedlicher Ausprägung eine Spiegelsymmetrie um die 90° -Konformation. Diese Symmetrie wird für T und die HOMO-LUMO-Lücke in den Randbereichen links und rechts in Abb. 4.16 zunehmend gebrochen. Dieser Effekt ist einleuchtend, da die sterischen Wechselwirkungen der Ringe in der *trans*-Konformati-

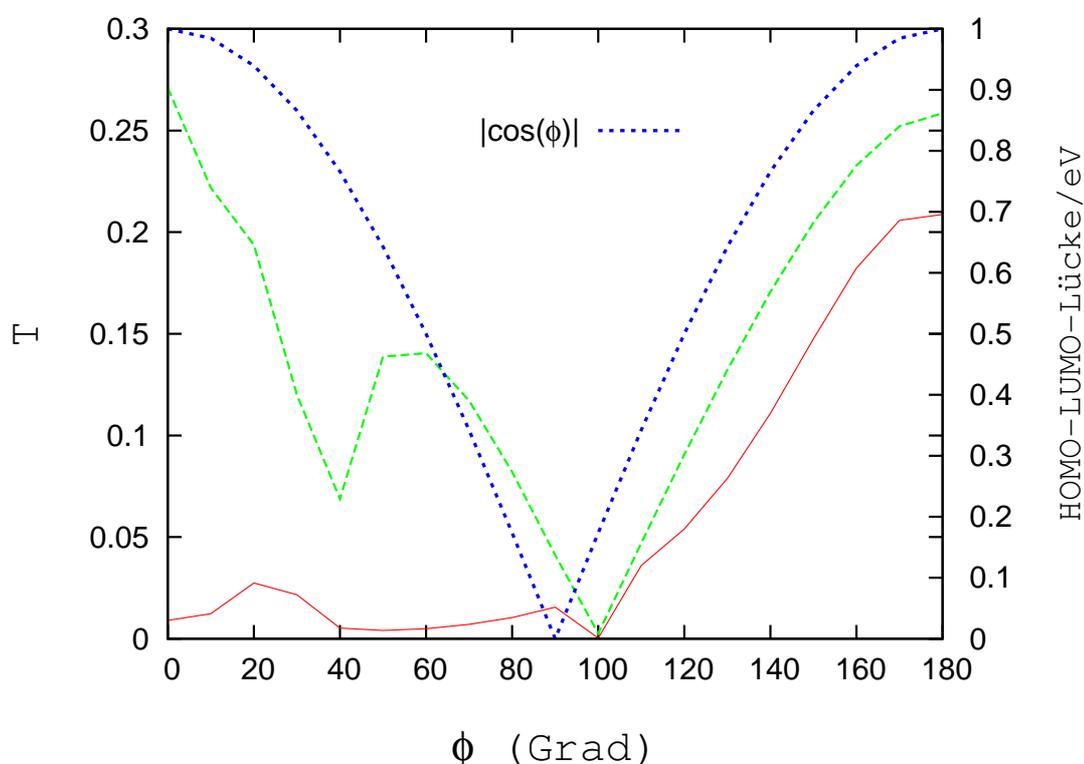


Abbildung 4.17: Der Plot zeigt die Auftragung von T (rote Kurve), der HOMO-LUMO-Lücke (grüne Kurve) und $|\cos \phi|$ (violette Kurve) gegen den Torsionswinkel ϕ in Grad für Azobenzen-4,4'-dithiol. Die Kopplungskonstante δ beträgt hier für alle Konformationen 3 eV.

on verschieden zu denen in der *cis*-Konformation sind, wo sich die Benzenringe näher kommen und somit sterische Einflüsse zunehmen. In den Bereichen um 60° und 120° für den Torsionswinkel beobachtet man die Maxima für T . Hier scheinen die geometrischen und konjugativen Effekte ausgewogen zu sein. Wirft man nochmals einen Blick auf die rote Kurve in Abb. 4.15, so finden sich an dieser Stelle Maximalwerte von T , die sich im Betrag entsprechen.

Im Hinblick auf die HOMO-LUMO-Energie findet man an diesen Punkten ein Mittelmaß bezogen auf die Gesamtkurve. Zum Vergleich werden die gleichen Größen für Azobenzen-4,4'-dithiol in Abb. 4.17 aufgetragen. Wieder stellt die rote Kurve den Verlauf von T in Abhängigkeit vom Torsionswinkel ϕ dar und die grüne Kurve gibt den Verlauf der HOMO-LUMO-Lücke bei variierendem ϕ wieder. Für die Diskussion des Konjugationseffekts wird abermals $|\cos \phi|$, dargestellt durch die violette Kurve, eingefügt.

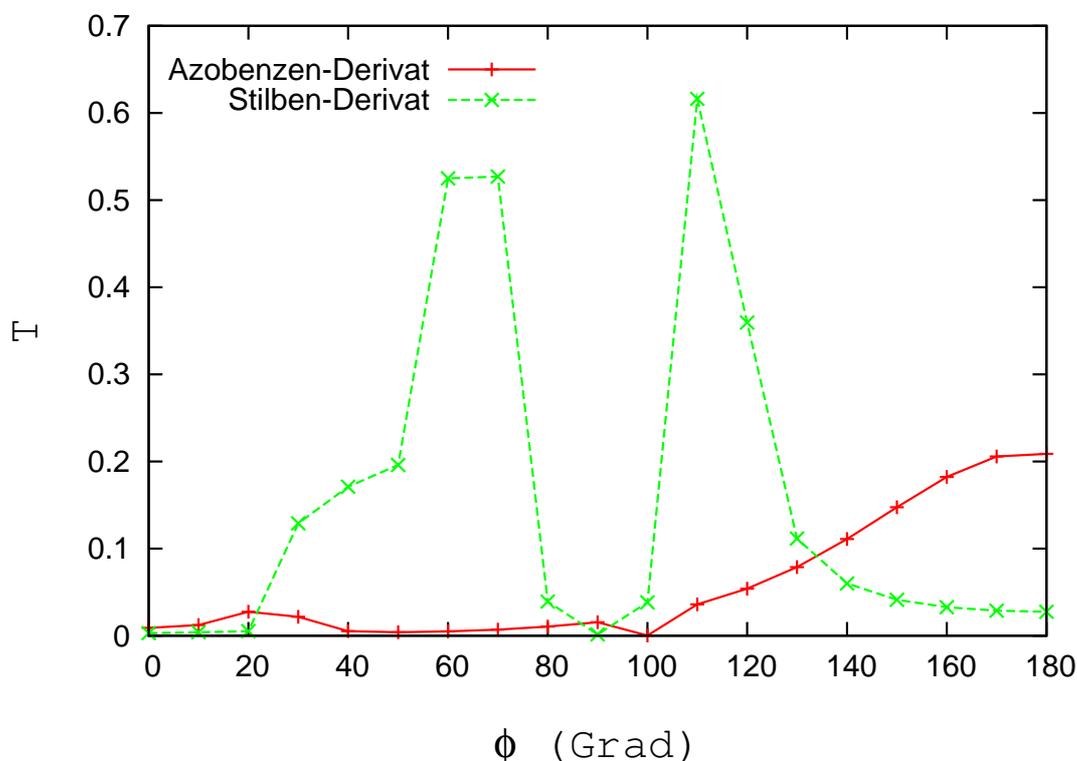


Abbildung 4.18: T aufgetragen gegen den Torsionswinkel ϕ für Azobenzen-4,4'-dithiol (rote Kurve) und 4,4'-Dithiolstilben (grüne Kurve). Bei $\phi = 0^\circ$ liegen jeweils die *cis*-Konformere, bei $\phi = 180^\circ$ die *trans*-Konformere vor. Die Kopplung δ beträgt bei allen Konformationen 3eV.

Hier fällt zunächst auf, dass das Minimum für T und die HOMO-LUMO-Lücke bei $\phi = 100^\circ$ statt bei $\phi = 90^\circ$ wie bei 4,4'-Dithiolstilben liegt. Es macht sich wohl einmal mehr das subtile Wechselspiel zwischen geometrischen und somit eben auch sterischen Aspekten und konjugativen Effekten bemerkbar. Geht man von der *cis*-Konformation bei 0° aus und verdreht die Benzenringe kontinuierlich bis zu einem Winkel von 100° , so schwankt T um einen Wert von etwa 0.025. In diesem Bereich liegt das Maximum für T bei einem Torsionswinkel von etwa 20° . Hier dürfte ungefähr die Grundzustandsgeometrie für die *cis*-Konformation des *trans*-Azobenzen-4,4'-dithiol liegen. Der Verlauf der Kurve für die HOMO-LUMO-Lücke macht hierzu keine Aussage, auch nicht was die Grundzustandskonfiguration anbelangt, und sie gibt keine Auskunft über die Transporteigenschaften in diesem Bereich. Hier scheinen maßgeblich Konjugationseffekte zu wirken. Auffällig ist das lokale Minimum für die grüne Kurve, also der HOMO-LUMO-Lücke bei $\phi = 40^\circ$, wobei die Begründung hierfür im Verborgenen bleibt. Es muss nochmals betont werden, dass es sich hier um einen Ansatz mit drastischen Näherungen handelt, so dass kaum erwartet werden kann, je-

den beliebigen Effekt befriedigend erklären zu können.

Betrachtet man die Kurven nun ab einem Wert von $\phi = 100^\circ$ in Richtung zur *trans*-Konformation, so fällt der stetige Anstieg von T und der Energie der HOMO-LUMO-Lücke auf. Der Anstieg der letztgenannten Größe lässt eigentlich einen Abfall in T vermuten, da die energetische Barriere zwischen HOMO und LUMO immer größer wird, was den Ladungstransporteigenschaften, wie bereits erwähnt, entgegensteht. Auch hier scheinen die Konjugationseffekte im Vordergrund zu stehen. Dies macht sich vor allem bei der absolut planaren Konformation bemerkbar. Hier zeigt T sein absolutes Maximum. Abschließend wird der Verlauf von T gegen ϕ der beiden diskutierten Moleküle zur besseren Übersicht nochmals in Abb. 4.18 gezeigt. Die rote Kurve zeigt den Verlauf für Azobenzen-4,4'-dithiol, die grüne Kurve jenen für 4,4'-Dithiolstilben. Die Kurven unterscheiden sich stark in ihrem Verlauf. Um hierfür aussagekräftige Argumente ins Feld zu führen, wären weitere Ergebnisse aus *ab initio*-Rechnungen hilfreich. Ebenso könnte eine Erweiterung des Ansatzes, hierzu wird im Ausblick noch etwas gesagt werden, zusätzliche Informationen liefern. Eine wichtige Gemeinsamkeit zeigen die beiden Kurven jedoch: T fällt bei den *cis*-Konformationen kleiner aus als bei den *trans*-Konformationen. Diese Beobachtung bezieht sich auf die Winkelbereiche von 0° bis 20° und von 135° bis 180° .

Insgesamt bleibt also festzuhalten, dass die genaue geometrische Struktur des tatsächlichen physikalischen Grundzustands eine entscheidende Rolle spielt bzw. die Rotationsbarriere, die bei einer Rotation aus diesem Grundzustand heraus vorliegt. Diese Aspekte können nur mit aufwändigen *ab initio*-Rechnungen geklärt werden, wobei sich die intuitive Annahme, dass Minima und Maxima der Rotationsbarrieren bei 0° bzw. 90° liegen sollten, oft als falsch herausgestellt hat. Ein Beispiel hierzu zeigt sich in einem anderen Zusammenhang, wobei Fluoreszenzphänomene bei Anthracen-Derivaten berechnet werden [72–74]. Das Hauptaugenmerk soll sich hierbei auf die Berechnung der Rotationsbarrieren für den Grundzustand und ersten angeregten Zustand von 2-Methoxyanthracen richten [73]. Zwar konzentriert sich diese Rechnung nicht auf den Torsionswinkel zwischen zwei Benzenringen, sondern auf den zwischen einem Anthracengerüst und einer Methoxygruppe, aber der Rechenaufwand und die Ergebnisse illustrieren sehr treffend, warum eine Einbeziehung der genauen energetischen Verhältnisse in Abhängigkeit von der geometrischen Struktur nicht einfach als Ergänzung der EHGREENS-Rechnung mitgeliefert werden kann. Der Rechenaufwand, der für verlässliche Ergebnisse benötigt wird, ist enorm. Bei aromatischen Systemen ist eine Ein-Determinanten-Beschreibung als Ausgangsrechnung nicht ausreichend. Um dennoch Aussagen über die Eigenschaften der verschiedenen Rotamere von 2-Methoxyanthracen treffen zu können, wird folgendermaßen vorgegangen: Zunächst wird eine Geometrieoptimierung der beiden 2-Methoxyanthracen-Rotamere vorgenommen, bei denen die Methoxygruppe planar zum Anthracengerüst liegt. Der

Torsionswinkel beträgt also 0° bzw. 180° . Als Grundlage zur Geometrieoptimierung der beiden resultierenden Konformere werden die RI-DFT-Methode — implementiert in TURBOMOLE [58] — mit dem BP86-Funktional und ein cc-pVTZ-Basissatz verwendet. Zur Konstruktion der übrigen Rotamere wird die Methoxygruppe einer geometrieoptimierten Struktur in 10° -Schritten von 0° bis 180° relativ zum Anthracengerüst gedreht. Es sind also insgesamt 19 Rotamere zu berechnen.

Nach der Geometrieoptimierung wird für jedes Rotamer eine HF-Rechnung mit einem cc-pVDZ-Basissatz ohne Polarisationsfunktionen an den Wasserstoffatomen mit MOLPRO [30] durchgeführt. Diese können nach Kawashima et al. [75] bei der Berechnung von Anthracen weggelassen werden, da sie keine wesentliche Rolle bei der *ab initio*-Untersuchung von optischen Übergängen spielen. Zur Berechnung des optischen Übergangs wird nun die Energie des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands mithilfe einer Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF)-Rechnung ermittelt. Hier erweist sich eine solche Rechnung mit acht besetzten und acht virtuellen Orbitalen als unmöglich, so dass der virtuelle Raum auf sechs Orbitale beschränkt wird. Für die Grundzustandsgeometrie wird zur Fehlerabschätzung die Diskrepanz zwischen der Verwendung eines aktiven Raums mit 13 bzw. 14 Orbitalen herangezogen, wobei sich eine Energiedifferenz von etwa 6 kJ/mol ergibt [73]. Bei den übrigen Rotameren wird ausnahmslos mit einem 13 Orbitale umfassenden aktiven Raum gerechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.19 zusammengefasst. Die Abbildung zeigt das Torsionspotenzial aufgetragen gegen den Torsionswinkel, der sich zwischen der Methoxygruppe und dem Anthracengerüst ergibt. Die Werte sind in kJ/mol wiedergegeben, wobei die Energiewerte auf die Grundzustandsgeometrie normiert vorliegen. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit denen von Sakata et al. [74]. Auch dort werden die Minima der Torsionspotenziale nicht immer bei der planaren Struktur gefunden, obwohl man bei den dort untersuchten Strukturen — es handelt sich um 2-Alkenylanthracen-Derivate — aufgrund der Konjugationseffekte des π -Systems und der geringen sterischen Wechselwirkungen der Alkenylgruppe mit dem Anthracengerüst optimale Bedingungen zur Erlangung eines energetischen Minimums bei planarer Konfiguration vermutet. Die Minima liegen bei 25° bis etwa 40° und bei 160° bis 180° (Abb. 2 [74], die Gradangaben beziehen sich wieder auf den Torsionswinkel zwischen der Alkenylgruppe und dem Anthracengerüst). Entsprechendes ergibt sich bei der Betrachtung der Maximalwerte der Torsionspotenziale. Diese liegen für den Grundzustand nicht etwa bei 90° für den Torsionswinkel, wie man zunächst annehmen könnte, sondern sind bei einem Torsionswinkel von etwa 100° für die 2-Alkenylanthracen-Derivate zu finden (Abb. 2 [74]).

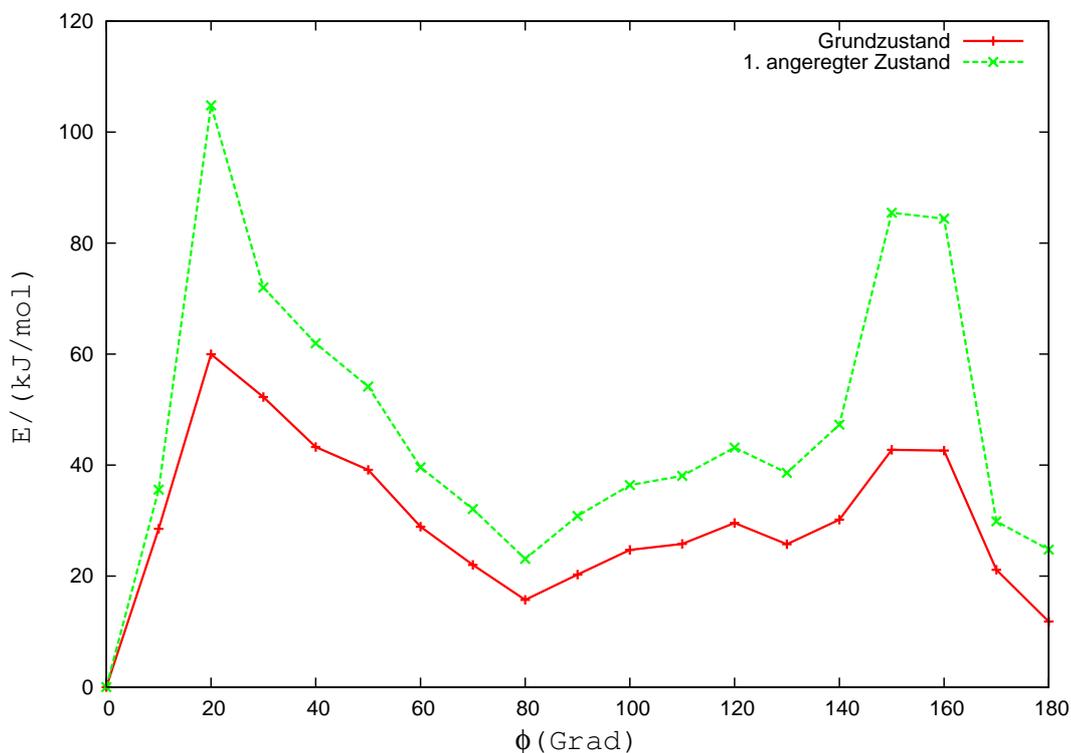


Abbildung 4.19: Das Torsionspotenzial E aufgetragen gegen den Torsionswinkel ϕ für 2-Methoxyanthracen. Die rote Kurve gibt das Ergebnis für den Grundzustand wieder, die grüne Kurve jenes für den ersten angeregten Zustand. Die Energien der Rotamere sind auf die Grundzustandsgeometrie normiert [73].

Diese Beobachtungen stehen qualitativ im Einklang mit jenen, die aus den Rechnungen zu 4,4'-Dithiostilben und Azobenz-4,4'-dithiol mit EHGREENS erhalten werden. Aufgrund der vorgestellten Ergebnisse kann angenommen werden, dass man beispielsweise laserinduziert bei beiden Systemen zwischen den *cis*- und *trans*-Konformeren wechseln könnte, um eine Veränderung der Ladungstransporteigenschaften der gesamten molekularen Brücke zu bewirken. Dieser Effekt käme im physikalischen Sinne einem Schalter gleich. Das Azobenz-Derivat scheint sich in dieser Hinsicht besser zu eignen als das Stilben-Derivat.

4.4 Ergebnisse zum Ladungstransport in Dithiolethin mithilfe der Keldysh-Theorie

Im Folgenden werden die Ergebnisse präsentiert, die bei der Untersuchung des Ladungstransports in Dithiolethin gewonnen wurden [49]. Bei den zuvor diskutierten Systemen wird stets die Landauer-Theorie aus Abschnitt 2.8 zu Grunde gelegt, die ausschließlich Gleichgewichtszustände beschreibt und somit mit einer Gleichgewichts-Green's-Funktion auskommt. Bei Dithiolethin wird der Ladungstransport nun mithilfe der Keldysh-Theorie, sie wurde in Abschnitt 2.9.1 beschrieben, untersucht. Bei dieser Theorie handelt es sich um eine Ungleichgewichts-Theorie, die somit auch eine Ungleichgewichts-Green's-Funktion in ihrem Formalismus benötigt. Die bei den Berechnungen verwendeten Annahmen und Details der Theorie können ebenfalls dem Abschnitt 2.8 entnommen werden. Die Keldysh-Theorie erlaubt, im Gegensatz zur Landauer-Theorie, eine Strom-Spannungs-Kurve zu berechnen. Hierzu werden die Konzepte aus Ref. [48], wobei dort ein Quantendot als Transportmedium angenommen wird, derartig umformuliert und erweitert, dass eine *ab initio*-Berechnung molekularer Brücken mit der Keldysh-Theorie ermöglicht wird.

Eine Skizze des untersuchten Systems findet sich in Abb. 4.20. Ein Dithiolethin-Molekül wird derartig zwischen zwei Silberelektroden gesetzt, dass die Schwefelatome des Moleküls kovalent links und rechts jeweils an ein Silberatom binden können, welche die Wasserstoffatome ersetzen, die ursprünglich in Dithiolethin enthalten waren. Die Silberelektroden — sie sind in Abb. 4.20 als graue Flächen dargestellt — werden nach der Tight-Binding-Näherung durch eindimensionale semi-unendliche Ketten repräsentiert. Das Rechteck kennzeichnet den zentralen Bereich, der *ab initio* berechnet wird. Er beinhaltet das Dithiolethin-Molekül sowie links und rechts jeweils ein Silberatom.

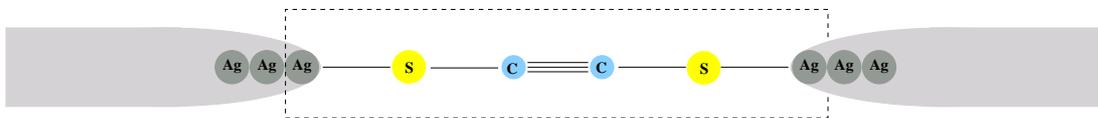


Abbildung 4.20: Darstellung einer molekularen Brücke bestehend aus Dithiolethin als Ladungstransportmolekül, welches über seine Schwefelatome an Silberelektroden koppelt. Das eingezeichnete Rechteck kennzeichnet den Bereich, welcher *ab initio* berechnet wird.

Zunächst wird Dithiolethin auf Grundlage der DFT mit dem B3LYP-Funktional und einer 6-311G**-Basis geometrieoptimiert, wobei das Programm GAUSSIAN 03 Anwendung findet. Anschließend werden die Wasserstoffatome der Thiolgruppen durch

Silberatome ersetzt, wobei der Bindungsabstand zu den Schwefelatomen auf 2.74 Å festgesetzt wird. Für dieses System werden dann die kanonischen HF-Orbitale in minimaler Basis, also mit einer STO-3G-Basis, berechnet und nach der Pipek-Mezey-Methode unter Verwendung von MOLPRO lokalisiert. In der MO-Basis werden dann mit MOLCAS die transformierten Ein- und Zwei-Elektronen-Integrale erhalten. Diese wiederum erlauben es, in GREENS die Fock-Matrix zusammenzustellen. Anschließend werden die besetzten und virtuellen HF-Orbitale χ , welche zu den Silberatomen gehören, herausprojiziert. Dann werden die Kopplungs-Matrizen $H_{m\chi}^L$, $H_{m\chi}^R$, $H_{\chi n}^L$ und $H_{\chi n}^R$ aus diesen Orbitalen berechnet, wobei wieder die Konvention eingehalten wird, dass sich L auf die linke Elektrode und R auf die rechte Elektrode bezieht. Die Elektronenkorrelationen werden dann wieder mit GREENS berechnet, wobei die Grundlagen hierzu im Abschnitt 2.7.1 zu finden sind (insbes. Gl. 2.111, 2.112 und 2.115). Die hieraus erhaltenen Ergebnisse werden für die Berechnung des Stroms (s. Gl. 2.152) nach

$$J = \frac{ie}{\hbar} \int \frac{d\epsilon}{2\pi} [f_L(\epsilon) - f_R(\epsilon)] \cdot \Gamma_L(\epsilon) [\Gamma_L(\epsilon) + \Gamma_R(\epsilon)]^{-1} \Gamma_R(\epsilon) \cdot [\mathbf{G}^{(r)}(\epsilon) - \mathbf{G}^{(a)}(\epsilon)]$$

benötigt. Hierbei sind $\Gamma_L(\epsilon)$ und $\Gamma_R(\epsilon)$ die Linienbreiten-Funktionen aus Gl. 2.153:

$$\Gamma_{\alpha;mn}(\epsilon) = H_{m\chi}^\alpha H_{\chi n}^\alpha 2\pi \sum_k \cos^2(k) \cdot \delta(\epsilon - \epsilon_{k,\alpha}), \quad \alpha = L, R.$$

Die gesamte Linienbreiten-Funktion ergibt sich zu

$$\Gamma_{mn} = \Gamma_{L;mn} + \Gamma_{R;mn}. \quad (4.1)$$

.

Die Energieeigenwerte der Elektroden sind im Rahmen der Tight-Binding-Theorie durch Gl. 2.154 gegeben:

$$\epsilon_{k,\alpha} = -2t \cos(k) + eV_\alpha. \quad (4.2)$$

Diese und alle anderen benötigten Größen, wie z.B. die Fermi-Funktionen $f_L(\epsilon)$, sind im Abschnitt 2.9.2 angegeben und erklärt. In der Publikation von M. Springborg und P. Sarkar [62] werden geometrische Parameter und die Bandstruktur von Silberketten mit verschiedenen geometrischen Strukturen mittels DFT unter Annahme der LDA-Näherung berechnet. Für eine lineare Silberkette erhalten die Autoren einen Wert von 5 eV für die Bandbreite. Diesen Wert übernehmen wir in unseren Rechnungen.

Die Erweiterung der Quantendot-Näherung hin zur *ab initio*-Berechnung des Systems zeigt sich in der Ersetzung des einfachen Quantendotelektroden-Kopplungsparameters t' aus Ref. [48] durch die Kopplungs-Matrizen $H_{m\chi}^\alpha$ und $H_{\chi n}^\alpha$ aus Gl. 2.153 sowie in der Berücksichtigung der Elektronenkorrelationen durch die Selbstenergie Σ in Gl. 2.115. Für die numerische Berechnung des Stroms mit Gl. 2.152 werden alle Matrizen mit den Eigenzuständen der Linienbreiten-Matrix Γ transformiert, welche durch die Eigenkanäle des Systems bezüglich der Leitung gegeben sind. Eigenwerte, die kleiner als $1 \mu\text{Hartree}$ sind, werden nicht berücksichtigt.

Das Ergebnis der berechneten Strom-Spannungs-Charakteristik ist in Abb. 4.21 wiedergegeben. Die Kurve zeigt den gleichen Verlauf, der unter Verwendung eines Quantendots (s. Ref. [48]) erhalten wurde. Auch hier ergibt sich ein charakteristischer Peak in der Kurve. Dieses Ergebnis ist konsistent mit Tatsache, dass durch die Diagonalisierung von Γ nur ein Eigenkanal gefunden wird. Außerdem zeigt sich, dass der entsprechende Eigenvektor eine Hauptkomponente beim virtuellen Zustand mit der Energie 5.89 eV hat. Diese Stelle wird in Abb. 4.21 durch den Pfeil gekennzeichnet. Infolgedessen beobachtet man einen steilen Anstieg der Strom-Spannungs-Charakteristik an diesem Punkt. Der Abfall bei höheren Spannungen wird durch die endliche Breite der Energiebänder der Silberelektroden erzwungen, weil darüber hinaus keine Zustände für die Leitung zur Verfügung stehen. Dieser Effekt setzt in Ref. [48] bei $4t$ ein, hier beträgt der Wert konkret 10 eV. Bemerkenswert ist zudem, dass die Größenordnung des resultierenden Stroms mit $0.1 \mu\text{A}$ in einem Bereich liegt, den experimentelle Untersuchungen erwarten lassen. Messergebnisse zum Strom-Spannungs-Verlauf, wie sie von Reichert et al. [21] für verschiedene Anthracenderivate durchgeführt wurden, liegen mit etwa $0.5 \mu\text{A}$ im berechneten Größenbereich. Bei den Experimenten wurden allerdings Goldelektroden verwendet.

Betrachtet man nochmals die Gleichung 2.152 für die Strom-Spannungs-Kurve und die Gleichung 2.153 für die Linienbreiten-Funktion, so wird der numerische Aufwand der Rechnung ersichtlich. Für jede vorgegebene Spannung V — sie ist in der Linienbreiten-Funktion in $\epsilon_{k,\alpha}$ über Gl. 2.154 enthalten — muss über ϵ (es läuft prinzipiell von $-\infty$ bis $+\infty$) integriert werden, um den resultierenden Strom zu erhalten. Zudem taucht in Gl. 2.153 eine δ -Funktion mit einer Funktion im Argument auf. Hier wird die Integration an den Polstellen des Systems erschwert, was spezielle Integrationsstechniken erfordert. Zusätzlicher Aufwand resultiert aus dem Umstand, dass für

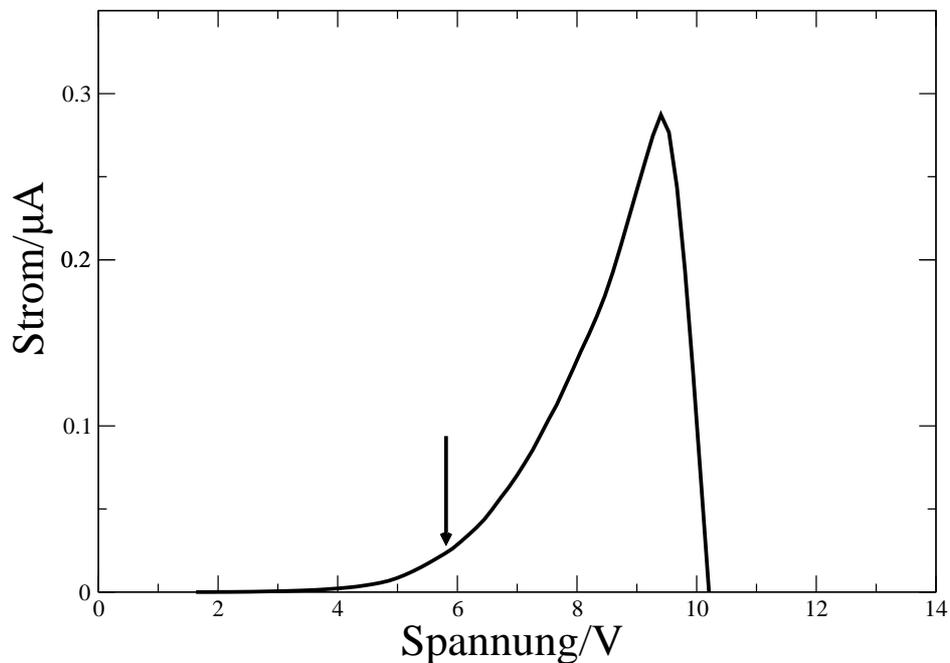


Abbildung 4.21: Die Strom-Spannungs-Kurve für Dithiolethin als Ladungstransportmolekül gekoppelt an Silberelektroden, so wie es in Abb. 4.20 dargestellt wird. Der Pfeil kennzeichnet jene Stelle, bei der die Hauptkomponente des Leitungschanals energetisch lokalisiert ist.

jeden Wert von ε auch die Green's-Funktion konstruiert werden muss. Die Fermi-Funktionen sind jedoch unproblematisch, da es sich bei diesen lediglich um Stufenfunktionen handelt, die letztendlich auch den Wertebereich von ε festlegen, über den integriert werden muss. Dies hängt wiederum maßgeblich vom interessierenden Spannungsbereich ab. Wie bereits im Abschnitt über den Keldysh-Formalismus (s. Abschnitt 2.9.1) besprochen wurde, wird der Aufwand bezüglich der Konstruktion der Green's-Funktion mittels der Näherung der „Einmal-Iteration“ reduziert. Dennoch erweist sich die Auswertung der Gl. 2.152 wegen der vielen benötigten Funktionen und ihren komplexen Verschachtelungen als extrem zeitaufwändig.

4.5 Ergebnisse zum Ladungstransport in *p*-Dithiolbenzen unter Anwendung der Keldysh-Theorie

Basierend auf der in Abschnitt 2.9 erläuterten Keldysh-Theorie werden nun die für *p*-Dithiolbenzen erhaltenen Ergebnisse diskutiert [51], wobei auch Beiträge der Zwei-Teilchen-Green's-Funktion berücksichtigt werden. Näheres findet sich im Abschnitt 2.9.3. Abb. 4.22 zeigt das hier untersuchte System.

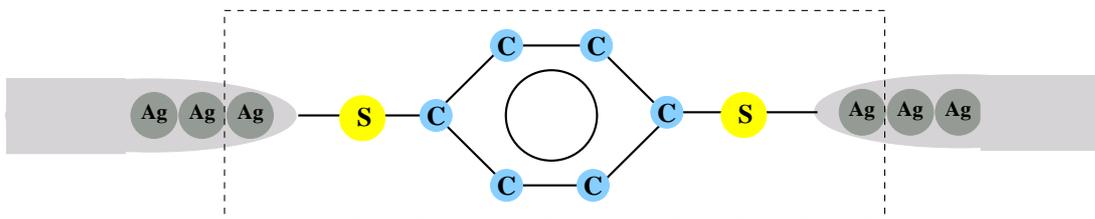


Abbildung 4.22: Darstellung der untersuchten molekularen Brücke, wobei *p*-Dithiolbenzen als Transportmolekül dient. Die *H*-Atome des Moleküls werden durch *Ag*-Atome substituiert. Der durch den gestrichelten Kasten eingefasste Bereich wird *ab initio* berechnet, der restliche Teil findet in der Untersuchung durch das Tight-Binding-Modell Berücksichtigung.

Ein *p*-Dithiolbenzen-Molekül wird über die *S*-Atome links und rechts jeweils kovalent an eine Silberelektrode gebunden, welche in der Abbildung grau dargestellt ist. Sie werden in den Rechnungen als semi-unendliche eindimensionale Ketten im Rahmen der Tight-Binding-Näherung behandelt. Der in der Abbildung durch den Kasten eingefasste zentrale Bereich der molekularen Brücke wird vollständig *ab initio* berechnet. Dieser Bereich umfasst das *p*-Dithiolbenzen-Molekül sowie zusätzlich jeweils ein *Ag*-Atom links und rechts. Das Molekül wird mithilfe der DFT unter Verwendung des B3LYP-Funktional und eines 6-311G**-Basissatzes geometrieoptimiert. Anschließend werden die *H*-Atome der Thiolgruppen durch *Ag*-Atome ersetzt, wobei der *Ag*-*S*-Abstand wieder auf eine mittlere Bindungslänge von 2.74 Å gesetzt wird. Die in minimaler Basis mit MOLPRO erhaltenen kanonischen HF-Orbitale werden dann mit der Pipek-Mezey-Methode lokalisiert. Unter Verwendung von MOLCAS werden dann die Ein- und Zwei-Elektronen-Integrale in diese Basis transformiert, woraus dann auch die Fock-Matrix in dieser MO-Basis resultiert. Zum Schluss werden jene besetzten und virtuellen Orbitale χ herausprojiziert, die zu den *Ag*-Atomen gehören. Mit diesen Orbitalen lassen sich dann die Kopplungsmatrizen $H_{m\chi}^L$, $H_{m\chi}^R$, $H_{\chi n}^L$ und $H_{\chi n}^R$ berechnen. Für die Berechnung der Korrelationsbeiträge dient wieder das Programm GREENS. Die beschriebene Vorgehensweise entspricht somit bis hierhin völlig derjenigen, die

bei der molekularen Brücke mit Dithiolethin als Ladungstransportmolekül aus Abschnitt 4.4 angewendet wurde. Nun unterscheidet sich die weitere Vorgehensweise jedoch, da statt Gl. 2.152, also

$$J = \frac{ie}{\hbar} \int \frac{d\epsilon}{2\pi} [f_L(\epsilon) - f_R(\epsilon)] \cdot \mathbf{\Gamma}_L(\epsilon) [\mathbf{\Gamma}_L(\epsilon) + \mathbf{\Gamma}_R(\epsilon)]^{-1} \mathbf{\Gamma}_R(\epsilon) \cdot [\mathbf{G}^{(r)}(\epsilon) - \mathbf{G}^{(a)}(\epsilon)]$$

nun Gl. 2.181

$$J = \frac{e}{\hbar} \sum_{ss'} \int \frac{d\epsilon}{2\pi} [f_L(\epsilon) - f_R(\epsilon)] \cdot \Gamma_{ss'}^L(\epsilon) [\mathbf{\Gamma}^L(\epsilon) + \mathbf{\Gamma}^R(\epsilon)]_{s's}^{-1} \Gamma_{ss}^R(\epsilon) \cdot \sum_{\vartheta} \left[\omega \mathbf{1} - \hat{\mathbf{F}} - \mathbf{\Sigma}(\epsilon) + \frac{i}{2} \mathbf{\Gamma}(\epsilon) \right]_{\hat{s}\vartheta}^{-1} \Gamma_{\vartheta s}^{-1}(\epsilon) \left[1 + \langle n_s \rangle \sum_{\tau} U_{s\tau} Y_{\tau s}^{-1}(\epsilon) \right]$$

aus Abschnitt 2.9.3 zur Berechnung der Strom-Spannungs-Charakteristik herangezogen wird. Das Ergebnis zeigt Abb. 4.23. Die Kurve ähnelt denen, die man für den Quantendot aus Ref. [48] und für die molekulare Brücke mit Dithiolethin im Abschnitt 4.4 und somit in der Ref. [49] erhält. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, dass durch Diagonalisierung der Linienbreiten-Matrix nur ein zweifach entarteter Eigenkanal gefunden wird. Der starke Abfall der Kurve bei höheren Spannungen resultiert — wie auch bei der molekularen Brücke mit Dithiolethin — aus der endlichen Breite von 5 eV des Silberbandes. Der Vergleich mit experimentellen Daten ist legitim, aber dennoch mit Vorsicht zu genießen. Zunächst einmal besteht keine genaue Kenntnis über die Form der Elektroden, welche an das Transportmolekül gebunden sind. Zudem kann es durchaus möglich sein, dass sich bei der Herstellung einer solchen molekularen Brücke im Experiment mehr als ein Transportmolekül zwischen den Elektroden befinden, die zusätzlich vielleicht nicht optimal platziert sind. Hinzu kommt die Vernachlässigung von Lösungsmittelleffekten in den Rechnungen. Die Fabrikation solcher molekularen Brücken findet üblicherweise in einem geeigneten flüssigen Medium statt. Natürlich werden auch in den Rechnungen starke Näherungen eingeflochten, wie etwa die Verwendung einer STO-3G-Basis, also einer minimalen Basis, und die explizite *ab initio*-Berücksichtigung von lediglich zwei Ag-Atomen für die Elektroden. Die in den Experimenten verwendeten Elektroden wurden aus Golddrähten gefertigt, so dass sich auch hier ein zu beachtender Unterschied auftut, da in dieser Arbeit Silberelektroden angenommen werden. Diese Fakten gelten auch für die Diskussionen zu Dithiolethin aus Abschnitt 4.4. Dennoch ist ein Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen interessant. Die berechneten Werte liegen in der gleichen Größenordnung

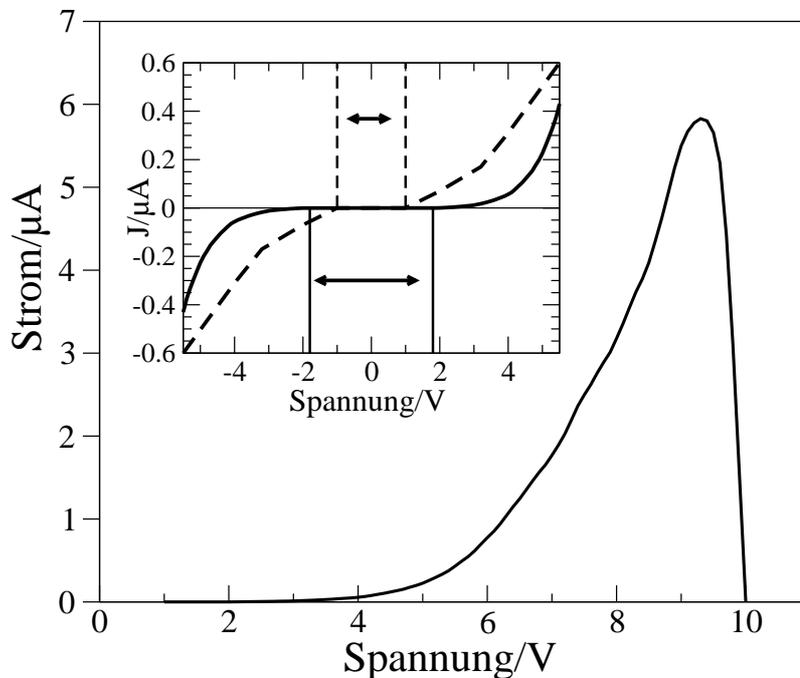


Abbildung 4.23: *Strom-Spannungs-Kurve für das an Silberelektroden gekoppelte p-Dithiolbenzen, wie es in Abb. 4.22 wiedergegeben ist. Der eingefasste Graph zeigt eine Nahaufnahme des gleichen Ergebnisses als durchgezogene Kurve im Bereich von -5 V bis 5 V. Zum Vergleich zeigt der Graph durch die gestrichelte Kurve das experimentelle Ergebnis aus Ref. [11] Abb. 4C.*

wie die experimentellen für gleiche Systeme [11]. So erhält man im Experiment einen Strom von $0.6 \mu\text{A}$ bei einer Spannung von 5.5 V .

Unsere Rechnungen liefern bei dieser Spannung einen Strom von $0.4 \mu\text{A}$. Die experimentellen Werte stammen von Reed et al., publiziert in der Fachzeitschrift Science [11]. Das Inlet in Abb. 4.23 zeigt diesen Vergleich. Die gestrichelte Kurve ist der Abb. 4C aus [11] entnommen, die durchgezogene Kurve zeigt unsere berechneten Ergebnisse.

Die Größenordnungen der Werte stimmen zwar überein, doch steigt der Strom im Experiment ab einer Spannung von ca. 1 V an, während unsere Rechnungen einen Anstieg im Strom erst bei einer Spannung von 1.8 V vorhersagen. Der Unterschied der Plateaubreite des verzögerten Anstiegs des Stroms zwischen dem Experiment (in der

Abbildung durch vertikale gestrichelte Linien gekennzeichnet) und der Rechnung (in der Abbildung durch vertikale durchgezogene Linien gekennzeichnet) könnte zu einem gewissen Anteil aus der Verwendung einer minimalen Basis resultieren, da die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungszustand stark überschätzt wird. Berechnet man die HF-Eigenenergie jenes Orbitals, welches für die Stromleitung verantwortlich ist, in der STO-3G-Basis, so erhält man einen Wert von 0.4633 Hartree, während man für die gleiche Rechnung mit einem cc-pVDZ-Basissatz eine Eigenenergie von 0.2025 Hartree erhält. Dies bedeutet, dass der Basissatzeffekt die Niveaus der virtuellen Zustände um einen Faktor von 2 absenkt, wodurch auch das Plateau (s. Abb. 4.23) entsprechend schrumpfen dürfte. Als Nächstes soll der Einfluss des Zwei-Teilchen-Propagators untersucht werden.

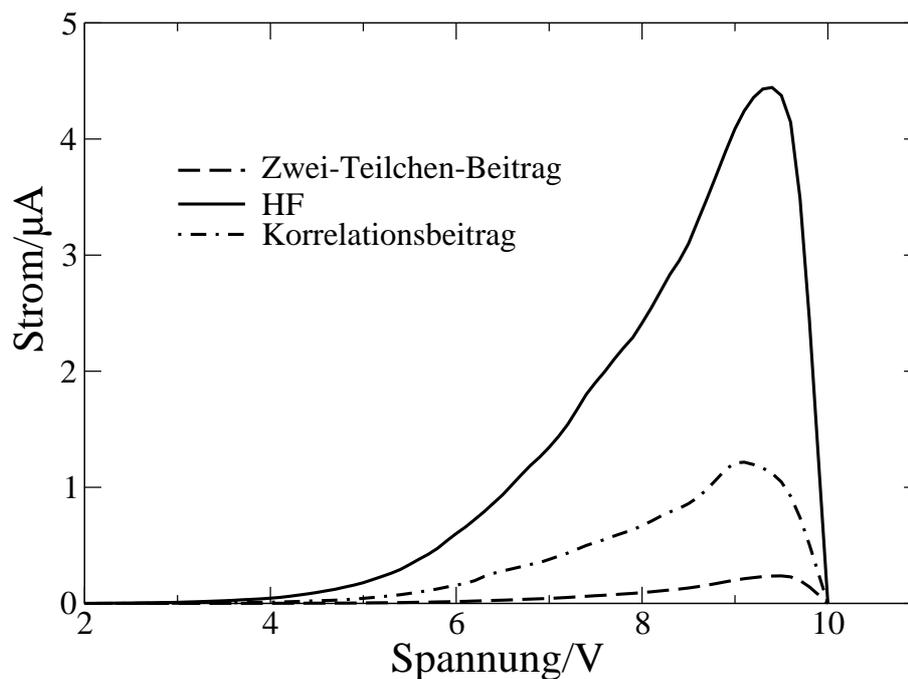


Abbildung 4.24: Der Graph zeigt verschiedene Beiträge zur Strom-Spannungs-Charakteristik. Das HF-Ergebnis wird durch die durchgezogene Kurve wiedergegeben, das Ergebnis unter Berücksichtigung der Korrelationseffekte zeigt die Punkt-Strich-Kurve. Zudem werden Effekte der Zwei-Teilchen-Green's-Funktion berechnet. Hierauf bezieht sich die gestrichelte Kurve.

Das Ergebnis der Berücksichtigung verschiedener Beiträge zeigt Abb. 4.24. Die durchgezogene Kurve gibt das HF-Ergebnis, die Punkt-Strich-Kurve das korrelationskorrigierte Ergebnis wieder. Man sieht, dass die Korrelationsbeiträge etwa ein Drittel des HF-Ergebnisses betragen, so dass sie nicht vernachlässigt werden dürfen. Zudem wird gefunden, dass zweifach besetzte virtuelle Zustände des Moleküls einen Beitrag von etwa 5.0% liefern (s. gestrichelte Kurve in Abb. 4.24). Es kann vermutet werden, dass durch die Näherung, gegeben durch Gl. 2.177, also

$$\mathcal{N}_{yxs} \approx \delta_{ys}\delta_{xs}\delta_{zs} \langle n_s \rangle ,$$

der Beitrag des Zwei-Teilchen-Propagators etwas überschätzt wird. Zwar hat die Zwei-Teilchen-Green's-Funktion somit einen Einfluss auf die Strom-Spannungs-Charakteristik, dieser Effekt dürfte sich jedoch quantitativ in Grenzen halten.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit befasst sich mit der Untersuchung von Ladungstransporteigenschaften molekularer Brücken sowohl mithilfe von wellenfunktionsbasierten Methoden als auch mit einem semiempirischen Ansatz. Im Mittelpunkt der verwendeten Grundlagen stehen hierbei vor allem die Landauer-Theorie, die basierend auf der Streutheorie Aussagen darüber trifft, mit welcher Wahrscheinlichkeit Elektronen über die Elektroden ein angekoppeltes Transportmolekül passieren können, und der Keldysh-Formalismus, der über eine Ungleichgewichts-Green's-Funktion die Berechnung der Strom-Spannungs-Charakteristik von molekularen Brücken erlaubt.

Mithilfe der Landauer-Theorie wird der Transmissionskoeffizient T mehrerer Systeme größeren Ausmaßes (m - und p -Dithiolbenzen, Dithiolpolyene sowie Stilben- und Azobenzen-Derivate) berechnet und die resultierenden Trends aufgezeigt. Neben *ab initio*-Ansätzen werden im Rahmen dieser Arbeit auch ein Modellansatz für kettenartige Strukturen und ein auf der Extended-Hückel-Theorie aufbauender Ansatz entwickelt, der die Untersuchung von geometrischen Auswirkungen und Substituenteneffekten auf die Ladungstransporteigenschaften systematisch ermöglicht. Das Konzept der Modellkette wird auf die Polyene angewendet und es können überzeugende Übereinstimmungen mit den *ab initio*-Ergebnissen gefunden werden, welche die Modellannahme legitimieren. Der semiempirische Ansatz findet bei der Berechnung molekularer Brücken mit Stilben- und Azobenzen-Derivaten als Transportmolekülen Anwendung. Auch hier zeigen sich überzeugende Analogien in den Trends zu Molekülen, die *ab initio* behandelt werden.

Abschnitt 4.1.1 gibt die Ergebnisse zu den Ladungstransporteigenschaften für m -Dithiolbenzen wieder, die nach der Landauer-Theorie erhalten werden. Es zeigt sich, dass das verwendete Inkrementenschema sowohl im Hinblick auf die HOMO-LUMO-Korrektur γ als auch im Hinblick auf die Berechnung des Transmissionskoeffizienten T bei verschiedenen Näherungen — verwendet werden die Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung (MP2), die Epstein-Nesbet-Störungstheorie 2. Ordnung (EN2) sowie die

vollständige Diagonalisierung der Hamilton-Matrix — zuverlässig arbeitet. Während bei γ die Nutzung aller S und D vernünftige Ergebnisse liefert, sind es beim Transmissionskoeffizienten lediglich alle S , die benötigt werden, um konvergierte Werte zu erhalten.

Im darauf folgenden Abschnitt 4.1.2 werden analoge Rechnungen zu p -Dithiolbenzen durchgeführt. Wieder finden sich gleiche Ergebnisse zum Konvergenzverhalten des Inkrementenschemas. Zudem wird der Einfluss des Benzenrings auf γ und T untersucht, wobei sich zeigt, dass die Berücksichtigung des gesamten Benzenrings für eine quantitative Analyse notwendig ist.

Daran schließt sich eine Untersuchung von Dithiopolyenen im Abschnitt 4.2 an. Mit der Wahl dieser Moleküle können nun gezielt Ladungstransporteigenschaften in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Systeme untersucht werden. Wider Erwarten fällt die Transmission mit steigender Kettenlänge nicht kontinuierlich ab, sondern erfährt einen Anstieg in T beim Dithiopolyen mit acht Kohlenstoffatomen relativ zum Dithiopolyen mit sechs Kohlenstoffatomen. Es zeigt sich ein subtiles Wechselspiel zwischen Tunneleffekten, geometrischen Ausmaßen der Systeme und der Konjugation des π -Elektronensystems. Die Ergebnisse, welche mithilfe der vorgestellten Modellkette erhalten werden, decken sich qualitativ mit den *ab initio*-Ergebnissen.

In Abschnitt 4.3 stehen die geometrischen Abhängigkeiten und Substituenteneffekte bezüglich der Ladungstransporteigenschaften im Vordergrund, wobei das Hauptaugenmerk auf Dithiostilben- und Dithiolazobenzen-Derivate gelegt wird. Die *ab initio*-Berechnungen werden alle auf MP2-Niveau durchgeführt. Wieder zeigt sich, dass zur Berechnung von T mit dem Inkrementenschema nur alle S notwendig sind, um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten. Hier findet auch EHGREENS mit dem zuvor besprochenen semiempirischen Ansatz ausgiebige Verwendung. Es resultieren Ergebnisse, die qualitativ mit den *ab initio*-Ergebnissen übereinstimmen. Zudem zeigt sich, dass Substituenten einen signifikanten Einfluss auf T haben. Es ist also möglich, durch gezielte Verwendung spezieller Substituenten, wie z.B. Methylgruppen und Carboxylgruppen, die Transmission in die gewünschte Richtung, also abnehmend oder zunehmend im Vergleich zum unsubstituierten System, zu verändern. Als ebenso einflussreich erweist sich die geometrische Struktur der Systeme. Die Berechnungen ergeben, dass die Transmission stark von der Konformation der Systeme abhängt, was eine wichtige Eigenschaft für die Realisierung von physikalischen Schaltern auf molekularer Ebene darstellt.

In den verbleibenden Abschnitten wird der Keldysh-Formalismus auf die Systeme Dithiolethin (Abschnitt 4.4) und p -Dithiolbenzen (4.5) angewendet. Diese Ungleichgewichts-Theorie ermöglicht die Berechnung der Strom-Spannungs-Charakteristik bei Molekülbrücken. Beide Systeme zeigen qualitativ ein Verhalten des Stromes in Abhängigkeit von der angelegten Spannung, so wie es auch für ähnliche Systeme im

Experiment gefunden wird. Die vorgestellten Systeme stellen eine Erweiterung des Keldysh-Formalismus dar, der diesbezüglich bisher lediglich mithilfe der DFT *ab initio* angewendet wurde. Zusätzlich werden bei *p*-Dithiolbenzen die Korrelationsbeiträge, die etwa ein Drittel des HF-Beitrags ausmachen und somit nicht vernachlässigt werden dürfen, sowie die Beiträge der Zwei-Teilchen-Green's-Funktion genauer untersucht.

Bei den mit EHGREENS berechneten Molekülen aus Abschnitt 4.3 können nicht alle Effekte erklärt werden. Um hier einen Fortschritt zu ermöglichen, müssten weiterhin eine Reihe von *ab initio*-Rechnungen zu diesen Systemen durchgeführt werden. Dies erfordert eine Weiterentwicklung des Quantenchemieprogramms GREENS, welches diesbezüglich zusätzliches Potenzial zur Verfügung stellt. Auch der semiempirische Ansatz birgt noch weitere Verbesserungsmöglichkeiten und ist noch nicht ausgeschöpft. So wäre denkbar, dass man die Kopplung zu den Elektroden in Zukunft nicht parametrisiert, sondern tatsächlich die Kopplungsmatrizen berechnet. Zudem könnten Bereiche der Elektroden in der Nähe des Transportmoleküls durch den semiempirischen Ansatz explizit in den Rechnungen mit berücksichtigt werden. Hierzu bedarf es jedoch noch einiger Programmierarbeit. Für den *ab initio*-Ansatz dürfte die explizite Berücksichtigung der Kopplungsmatrizen ebenfalls eine vielversprechende Option darstellen, um einen tieferen Einblick in die Ladungstransporteigenschaften von Molekülbrücken zu erhalten.

Einen weiteren wesentlichen Punkt stellt die Erkenntnis dar, dass mit dem inkrementellen Ansatz zur Berechnung von T lediglich die Ein-Ort-Inkrementen berechnet werden müssen, was den numerischen Aufwand entsprechend drastisch reduziert. Zudem darf die Berechnung der Korrelationsenergie entfallen, die in dieser Arbeit als Kontroll-Testgröße im Hinblick auf eine richtige Arbeitsweise des Inkrementenschemas zur Berechnung der Transmission dient. Mit den erworbenen Erkenntnissen lassen sich dann auch jene Systeme *ab initio* berechnen, die aufgrund ihrer Ausmaße bisher nur mit dem semiempirischen Ansatz, also mit EHGREENS, berechnet werden konnten. Der vielversprechende Ansatz des Keldysh-Formalismus könnte, da er völlig allgemein formuliert ist, auf größere Systeme ausgeweitet werden. Diese Arbeit beschränkt sich auf Dithiolethin und *p*-Dithiolbenzen. Die Ergebnisse stellen einen Schritt in die richtige Richtung dar, denn bisherige *ab initio*-Rechnungen zu Molekülbrücken mithilfe des Keldysh-Formalismus blieben auf DFT-Methoden beschränkt.

Diese Arbeit liefert einen Beitrag dazu, den Ladungstransport in molekularen Brücken besser zu verstehen. Die Auseinandersetzung mit den Ladungstransporteigenschaften in molekularen Brücken erfreut sich eines stetig zunehmenden Interesses und man darf gespannt sein, welche weiterführenden Lösungsansätze und Ergebnisse die Zukunft diesbezüglich in theoretischer und experimenteller Hinsicht liefert.

Anhang A

Zweite Quantisierung

Der Formalismus der zweiten Quantisierung hat sich bei der Formulierung von Vielteilchenproblemen durchgesetzt. Hierbei wird die Antisymmetrie der Wellenfunktion durch Operatoren, sog. Vernichtungs- und Erzeugungs-Operatoren, berücksichtigt [35]. Bei der zweiten Quantisierung handelt es sich lediglich um eine Transformation der altbekannten quantenmechanischen Ausdrücke, wie z.B. des Hamilton-Operators oder der Ein- und Zwei-Elektronen-Integrale, in eine komfortablere Schreibweise, wobei sich keine neuen physikalischen Eigenschaften offenbaren. Der Erzeugungs-Operator \hat{a}_i^\dagger wird durch seine Wirkung auf eine Slater-Determinante definiert:

$$\hat{a}_i^\dagger |\chi_k \cdots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_k \cdots \chi_l\rangle. \quad (\text{A.1})$$

Hier wird die Notation aus [35] übernommen. \hat{a}_i^\dagger erzeugt also ein Elektron im Spinorbital χ_i . Wäre das Spinorbital schon besetzt, dann verschwände die Wellenfunktion nach dem Pauli-Prinzip, also

$$\hat{a}_i^\dagger |\chi_i \chi_k \cdots \chi_l\rangle = 0. \quad (\text{A.2})$$

Außerdem ist die Reihenfolge, mit der die Erzeugungs-Operatoren auf einen Zustand wirken, wichtig, da ein Vertauschen zweier Elektronen das Vorzeichen der Wellenfunktion umkehrt:

$$\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger |\chi_k \cdots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_j \chi_k \cdots \chi_l\rangle \quad (\text{A.3})$$

$$\hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger |\chi_k \cdots \chi_l\rangle = |\chi_j \chi_i \chi_k \cdots \chi_l\rangle = -|\chi_i \chi_j \chi_k \cdots \chi_l\rangle \quad (\text{A.4})$$

Der Vernichtungsoperator \hat{a}_i ist als zum Erzeugungsoperator adjungierter Operator definiert, der, angewendet auf eine Slater-Determinante, ein Elektron aus einem Spinor-

bital entfernt:

$$\hat{a}_i |\chi_i \chi_k \cdots \chi_l\rangle = |\chi_k \cdots \chi_l\rangle. \quad (\text{A.5})$$

Das Spinorbital, aus welchem das Elektron entfernt wird, muss links in der Determinante stehen. Ist dies nicht der Fall, dann müssen die Orbitale zunächst in die richtige Reihenfolge gebracht werden, bevor der Vernichtungs-Operator auf die Determinante angewendet werden kann. Soll der Vernichtungs-Operator auf ein Spinorbital wirken, welches unbesetzt ist, so wird die Determinante null:

$$\hat{a}_i |\chi_k \cdots \chi_l\rangle = 0. \quad (\text{A.6})$$

Mit den genannten Regeln für die Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren ergeben sich folgende Anti-Kommutator-Beziehungen:

$$\{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} = 0 \quad (\text{A.7})$$

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = 0 \quad (\text{A.8})$$

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} = \delta_{ij}. \quad (\text{A.9})$$

Anhang B

Teilchen-Loch-Formalismus und Normalenform

Die hier wiedergegebenen Grundlagen stammen im Wesentlichen aus dem Buch von Lindgren und Morrison [36]. Im Teilchen-Loch-Formalismus ersetzt man die Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren für virtuelle Orbitale (particles) durch $\hat{b}^\dagger = \hat{a}^\dagger$ und $\hat{b} = \hat{a}$ und für *core*-Orbitale (holes) durch $\hat{b}^\dagger = \hat{a}$ und $\hat{b} = \hat{a}^\dagger$. Diese Teilchen-Loch-Operatoren sind identisch zu den Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren für virtuelle Orbitale, aber für die *core*-Orbitale (holes in Abb. B.1) ist ihre Bedeutung genau umgekehrt. Diese Operatoren können grafisch, wie in Abb. B.1 gezeigt, dargestellt werden.

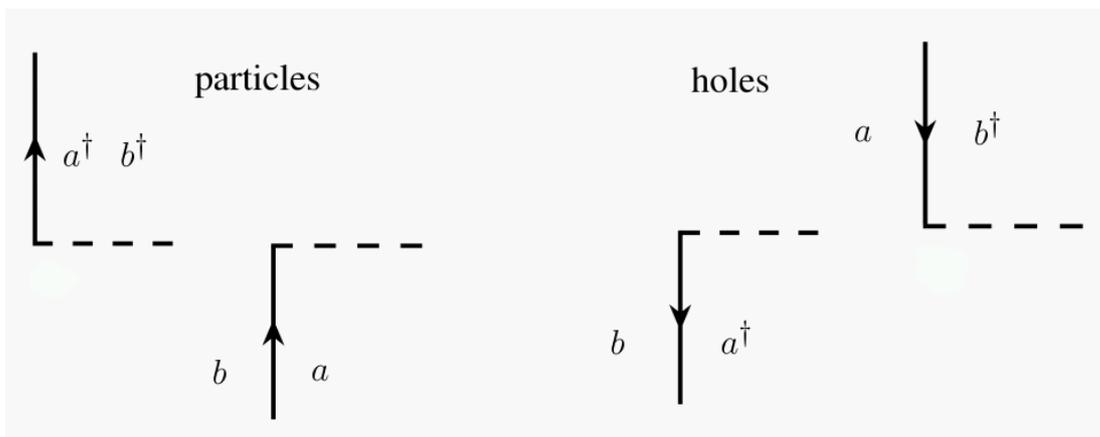


Abbildung B.1: Grafische Darstellung der Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren.

Diese Möglichkeit liefert z.B. in der Störungstheorie ein sehr mächtiges Werkzeug, da komplizierte algebraische Ausdrücke grafisch ausgewertet werden können. Aus dieser

Schreibkonvention resultiert, dass Teilchen-Loch-Erzeugungs-Operatoren durch Linien gekennzeichnet sind, die oberhalb der perforierten Linie (auch Vertex genannt) liegen, und Teilchen-Loch-Vernichtungsoperatoren entsprechend durch Linien gekennzeichnet sind, die unterhalb der perforierten Linie liegen. Bringt man also die Operatoren in die Normalenform, d.h. \hat{a}_{core}^\dagger und \hat{a}_{virt} stehen rechts von \hat{a}_{core} und \hat{a}_{virt}^\dagger , so werden die links stehenden Operatoren durch Linien oberhalb und die rechts stehenden Operatoren durch Linien unterhalb des Vertex repräsentiert. Die Operatoren können durch Anwendung der Anti-Kommutator-Beziehungen (Gl. A.7, A.8 und A.9) in die Normalenform gebracht werden. Dieses umständliche Verfahren kann mithilfe des Wick-Theorems umgangen werden, es lautet:

Stellt A ein Produkt aus Vernichtungs- und Erzeugungs-Operatoren dar, dann gilt

$$A = \{A\} + \overset{\square}{\{A\}}, \quad (\text{B.1})$$

wobei $\{A\}$ für die Normalenform von A und $\overset{\square}{\{A\}}$ für die Normalenform aller möglichen Kontraktionen innerhalb des Operatorenprodukts A steht.

Die Kontraktion für zwei Operatoren \hat{x}, \hat{y} ist folgendermaßen definiert:

$$\overset{\square}{\hat{x}\hat{y}} = \hat{x}\hat{y} - \{\hat{x}\hat{y}\}. \quad (\text{B.2})$$

Für zwei Produkte A und B aus Produkten von Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren lautet das Wick-Theorem:

$$AB = \{AB\} + \overset{\square}{\{AB\}}. \quad (\text{B.3})$$

Damit können Operatorenprodukte mithilfe des Wick-Theorems grafisch ausgewertet werden, da wenn A und B jeweils Operatorenprodukte in der Normalenform darstellen, die durch Goldstone-Diagramme repräsentiert sind, dann das Produkt AB eine Summe von Diagrammen ist, die man durch alle Verknüpfungen der Linien von A unterhalb des Vertex mit Linien von B oberhalb des Vertex in allen möglichen Kombinationen erhält [36]. Abb. B.2 liefert hierzu einige Beispiele.

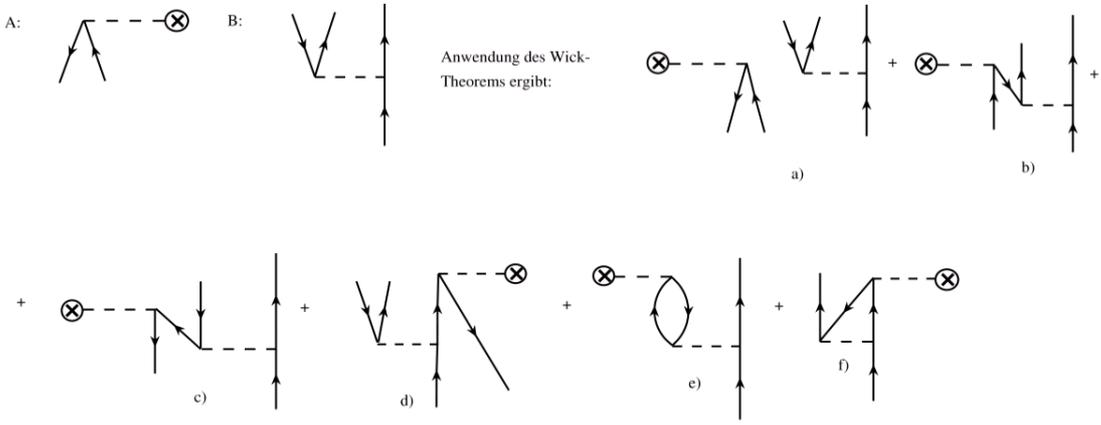


Abbildung B.2: Das Wick-Theorem, angewendet auf einige Operatorenprodukte. Diagramm a) stellt $\{AB\}$ ohne Kontraktionen dar und die Diagramme b) bis f) zeigen Kontraktionen von $\{AB\}$ (entnommen aus [36]).

Anhang C

Feldoperatoren

Die Feldoperatoren verhalten sich analog zu den ebenfalls aus der zweiten Quantisierung bekannten Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren. Die Feldoperatoren resultieren aus den Erzeugern und Vernichtern, wobei diese einer unitären Transformation unterworfen wurden. Als Basis werden hierbei die Dirac'schen δ -Funktionen verwendet, die in ihrer Gesamtheit eine vollständige und orthonormierte Basis darstellen. Im folgenden Abschnitt werden nun die Feldoperatoren hergeleitet, wobei das Buch von E. K. U. Gross, E. Runge und O. Heinonen [35] Verwendung findet. Da in dieser Arbeit nur Fermionen-Systeme behandelt werden, wird die Formulierung der Gleichungen für Bosonen weggelassen. Möchte man eine bestehende, vollständige Basis $\{\phi_k^{alt}(x)\}$ durch eine andere Basis $\{\chi_k^{neu}(x)\}$ ausdrücken, so gilt:

$$\phi_k^{alt}(x) = \sum_j D_{kj} \chi_k^{neu}(x), \quad (\text{C.1})$$

wobei die Matrix D unitär ist

$$D^\dagger D = D D^\dagger = 1. \quad (\text{C.2})$$

Möchte man von der neuen Basis in die alte transformieren, so ergibt sich:

$$\chi_k^{neu}(x) = \sum_j D_{jk}^* \phi_k^{alt}(x). \quad (\text{C.3})$$

Damit eine Verbindung zu den Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren hergestellt werden kann, nutzt man die Tatsache, dass $\phi_k^{alt}(x)$ die Ortsdarstellung des abstrakten Hilbert-Raum-Vektors $\hat{c}_k^{alt\dagger} |0\rangle$ darstellt, so dass

$$\begin{aligned}
\langle x | \hat{c}_k^{alt\dagger} | 0 \rangle &= \phi_k^{alt}(x) = \sum_j D_{kj} \chi_k^{neu}(x) \\
&\equiv \sum_j D_{kj} \langle x | \hat{a}_j^{neu\dagger} | 0 \rangle = \langle x | \sum_j D_{kj} \hat{a}_j^{neu\dagger} | 0 \rangle.
\end{aligned} \tag{C.4}$$

Fasst man die Basisfunktionen $\chi_k^{neu}(x)$ als Ortsdarstellung des abstrakten Hilbert-Raum-Vektors $a_j^{neu\dagger} | 0 \rangle$ auf, so genügen die Operatoren den Gleichungen:

$$\hat{c}_k^{alt\dagger} = \sum_j D_{kj} \hat{a}_j^{neu\dagger} \tag{C.5}$$

$$\hat{a}_j^{neu\dagger} = \sum_k D_{jk}^* \hat{c}_k^{alt\dagger}. \tag{C.6}$$

Die entsprechenden Vernichtungs-Operatoren erhält man, indem man $\hat{a}_j \equiv (\hat{a}_j^\dagger)^\dagger$ nutzt. Die Operatoren-Gleichungen lauten dann:

$$\hat{c}_k^{alt} = \sum_j D_{kj}^* \hat{a}_j^{neu} \quad \hat{a}_k^{neu} = \sum_j D_{jk} \hat{c}_j^{alt}. \tag{C.7}$$

Zu den Feldoperatoren gelangt man nun durch Einführung der δ -Funktionen, da diese die Eigenfunktionen des Ortsoperators in der Ortsdarstellung sind. Somit wird $\chi_k^{neu}(y)$ zu $\delta(x - y)$. Der Index k korrespondiert nun zu der kontinuierlichen Variablen x . Wie bereits oben angesprochen handelt es sich bei den δ -Funktionen um eine vollständige Basis, so dass jede Ein-Teilchen-Funktion in dieser Basis entwickelt werden kann:

$$f(y) = \int f(x) \delta(x - y) dx. \tag{C.8}$$

Führt man nun eine unitäre Transformation durch, so ergibt sich (die Kennzeichnungen *neu* und *alt* werden fortan weggelassen):

$$\phi_j(y) = \sum_k D_{jk} \chi_k(y) = \int dk \underbrace{D_j(k)}_{\phi_j(k)} \underbrace{\chi(k, y)}_{\delta(k-y)}. \tag{C.9}$$

Um eine vertraute Darstellung zu erhalten, werden die Variablen umbenannt, da es beispielsweise ungewohnt ist, eine kontinuierliche Variable mit k bzw. eine diskrete Variable mit x zu benennen. Man erhält:

$$\phi_j(y) = \int dx \phi_j(x) \delta(x - y). \quad (\text{C.10})$$

Hiermit hat man die Ausdrücke für die Feldoperatoren hergeleitet:

$$\underbrace{\hat{\psi}^\dagger(x)}_{\rightarrow \hat{a}_k^\dagger} = \sum_j \underbrace{\phi_j^*(x)}_{\rightarrow D_{jk}^*} \hat{c}_j^\dagger \quad \underbrace{\hat{\psi}(x)}_{\rightarrow \hat{a}_k} = \sum_j \underbrace{\phi_j(x)}_{\rightarrow D_{kj}} \hat{c}_j. \quad (\text{C.11})$$

Die Feldoperatoren genügen den gleichen Anti-Kommutator-Beziehungen wie die ursprünglichen Operatoren \hat{c}_k und \hat{c}_k^\dagger , nämlich:

$$\{\hat{\psi}(x), \hat{\psi}(x')\} = 0 \quad (\text{C.12})$$

$$\{\hat{\psi}^\dagger(x), \hat{\psi}^\dagger(x')\} = 0 \quad (\text{C.13})$$

$$\{\hat{\psi}(x), \hat{\psi}^\dagger(x')\} = \delta(x - x'). \quad (\text{C.14})$$

Die Operatoren \hat{a}_k , $\hat{\psi}(x)$ bzw. \hat{a}_k^\dagger und $\hat{\psi}^\dagger(x)$ entsprechen also einander in ihren Eigenschaften. \hat{a}_k vernichtet ein Teilchen im Zustand k und $\hat{\psi}(x)$ vernichtet ein Teilchen am Ort x , während \hat{a}_k^\dagger ein Teilchen im Zustand k erzeugt und $\hat{\psi}^\dagger(x)$ eines am Ort x .

Anhang D

Bild-Transformationen

Das Bild der Quantenmechanik ist wesentlich geprägt durch die Schrödinger-Gleichung, wobei die Zeitabhängigkeit explizit in die Wellenfunktion eingeht. Der Hamilton-Operator ist zeitunabhängig. Je nach Problemstellung kann es sinnvoll sein, die Operatoren und Zustände einer Transformation zu unterwerfen. Es ist wichtig hervorzuheben, dass sich bei den angewendeten Transformationen der Informationsgehalt der Gleichungen prinzipiell nicht ändert. Neben der Formulierung eines quantenmechanischen Systems durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung — man spricht auch von der Darstellung im Schrödinger-Bild — gibt es weitere äquivalente Bilder, in denen das System beschrieben werden könnte. Als unverzichtbar haben sich die Heisenberg- und die Dirac-Bild-Transformation erwiesen, wenn es um die Formulierung der zeitabhängigen Störungstheorie geht. Im Folgenden werden die drei Bilder und ihre wesentlichen Eigenschaften, die u.a. für das Verständnis des Green's-Funktionen-Formalismus wichtig sind, beschrieben. Bei der Ausführung wird auf das Buch von E. K. U. Gross, E. Runge und O. Heinonen [35] zurückgegriffen.

Für die Transformation der Operatoren und Zustände werden zeitabhängige unitäre Operatoren $\hat{A}(t)$ verwendet:

$$\hat{A}^\dagger(t)\hat{A}(t) = \hat{A}(t)\hat{A}^\dagger(t) = 1, \quad (\text{D.1})$$

so dass sich die transformierten Operatoren und Zustände ergeben zu

$$|\psi(t)\rangle_A \equiv \hat{A}(t)|\psi\rangle \quad (\text{D.2})$$

$$\hat{O}(t)_A \equiv \hat{A}(t)\hat{O}\hat{A}^\dagger(t), \quad (\text{D.3})$$

da die Transformation des Erwartungswertes gegeben ist durch

$$\begin{aligned}\langle \psi | \hat{O} | \phi \rangle &= \langle \psi | \hat{A}^\dagger(t) \hat{A}(t) \hat{O} \hat{A}^\dagger(t) \hat{A}(t) | \phi \rangle \\ &= \langle \hat{A}(t) \psi | \hat{A}(t) \hat{O} \hat{A}^\dagger(t) | \hat{A}(t) \phi \rangle.\end{aligned}\tag{D.4}$$

Die Messgrößen werden durch diesen Prozess also nicht verändert:

$$\langle \psi | \hat{O} | \phi \rangle = \langle \psi_A | \hat{O}_A | \phi_A \rangle.\tag{D.5}$$

D.1 Das Schrödinger-Bild

In diesem Bild steckt die Zeitabhängigkeit explizit in den Zuständen, jedoch nicht in den Operatoren. Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung lautet

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle_S = \hat{H}_S |\Psi(t)\rangle_S.\tag{D.6}$$

Der Index S soll darauf hindeuten, dass das Schrödinger-Bild verwendet wird. Wie man sieht wurde $\hat{A}(t) := 1$ definiert. Des Weiteren muss der unitäre Zeitentwicklungsoperator definiert werden, der den Übergang eines Systems von einem Zeitpunkt zu einem anderen beschreibt:

$$|\Psi(t)\rangle_S \equiv \hat{U}(t, t_0)_S |\Psi(t_0)\rangle_S.\tag{D.7}$$

Setzt man Gl. D.7 in die Schrödinger-Gleichung D.6 ein, so erhält man einen Ausdruck für $\hat{U}(t, t_0)$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0)_S = \hat{H}_S \hat{U}(t, t_0)_S,\tag{D.8}$$

der die Berechnung von $\hat{U}(t, t_0)$ zulässt. Die Lösung lautet:

$$\hat{U}(t, t_0)_S = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_S (t-t_0)}.\tag{D.9}$$

D.2 Das Heisenberg-Bild

Bei diesem Bild wird der allgemeine unitäre Operator $\hat{A}(t)$ definiert als $\hat{U}(t_0, t)_S$:

$$\hat{A}(t) := \hat{U}^\dagger(t, t_0)_S = \hat{U}(t_0, t)_S, \quad (\text{D.10})$$

so dass die Wellenfunktion im Heisenberg-Bild zeitunabhängig ist und die Zeitabhängigkeit in die Operatoren eingeflochten wird:

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle_H &= \hat{A}(t)|\Psi(t)\rangle_S \\ &= \hat{U}(t_0, t)_S|\Psi(t)\rangle_S \\ &= |\Psi(t_0)\rangle_S. \end{aligned} \quad (\text{D.11})$$

Der Index H kennzeichnet das Heisenberg-Bild. Für die Operatoren ergibt sich gemäß obigen Ausführungen mit Gl. D.7 unter der Annahme, dass \hat{H}_S zeitunabhängig ist und $t_0 = 0$ gesetzt wird:

$$\hat{O}(t)_H = \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_S t}}_{\hat{U}_S^\dagger} \hat{O}(t)_S \underbrace{e^{+\frac{i}{\hbar}\hat{H}_S t}}_{\hat{U}_S}. \quad (\text{D.12})$$

Nun hat man alle Informationen, um die Bewegungsgleichung für die Operatoren im Heisenberg-Bild herzuleiten:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \hat{O}(t)_H}{\partial t} &= i\hbar \frac{\partial \hat{U}_S^\dagger \hat{O}_S \hat{U}_S}{\partial t} \\ &= i\hbar \underbrace{\left(\frac{\partial \hat{U}_S^\dagger}{\partial t} \right)}_{-\hat{U}_S^\dagger \hat{H}_S} \hat{O}_S \hat{U}_S + i\hbar \hat{U}_S^\dagger \left(\frac{\partial \hat{O}_S}{\partial t} \right) \hat{U}_S + \hat{U}_S^\dagger \hat{O}_S i\hbar \underbrace{\left(\frac{\partial \hat{U}_S}{\partial t} \right)}_{\hat{H}_S \hat{U}_S} \\ &= -\hat{U}_S^\dagger \hat{H}_S \hat{O}_S \hat{U}_S + i\hbar \hat{U}_S^\dagger \left(\frac{\partial \hat{O}_S}{\partial t} \right) \hat{U}_S + \hat{U}_S^\dagger \hat{O}_S \hat{H}_S \hat{U}_S \\ &= -\hat{U}_S^\dagger \hat{H}_S \hat{U}_S \hat{U}_S^\dagger \hat{O}_S \hat{U}_S + i\hbar \hat{U}_S^\dagger \left(\frac{\partial \hat{O}_S}{\partial t} \right) \hat{U}_S + \hat{U}_S^\dagger \hat{O}_S \hat{U}_S \hat{U}_S^\dagger \hat{H}_S \hat{U}_S \\ &= \hat{O}_H \hat{H}_H - \hat{H}_H \hat{O}_H + i\hbar \underbrace{\hat{U}_S^\dagger \left(\frac{\partial \hat{O}_S}{\partial t} \right) \hat{U}_S}_{\left[\frac{\partial \hat{O}}{\partial t} \right]_H}. \end{aligned} \quad (\text{D.13})$$

In D.13 wurde im 4. Schritt zweimal $\hat{U}_S \hat{U}_S^\dagger = 1$ eingefügt, damit die Operatoren im Heisenberg-Bild erhalten werden können. Somit lautet die Heisenberg'sche Bewegungsgleichung also:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{O}(t)_H}{\partial t} = [\hat{O}_H, \hat{H}_H] + i\hbar \left[\frac{\partial \hat{O}}{\partial t} \right]_H. \quad (\text{D.14})$$

Zusammenfassend wird nochmals hervorgehoben, dass im Heisenberg-Bild die Wellenfunktion zeitlich konstant ist und die Dynamik, also die zeitabhängige Komponente, in die Operatoren transferiert wird. Dies steht im Gegensatz zum altbekannten Schrödinger-Bild, welches die Zeitabhängigkeit in der Wellenfunktion berücksichtigt. Der Hamilton-Operator hängt dort nicht von der Zeit ab.

D.3 Das Dirac-Bild

Als letzte Bild-Transformation wird das Dirac-Bild — auch Wechselwirkungs-Bild genannt — besprochen. Die Grundidee hierbei besteht darin, den Hamilton-Operator aufzusplitten in einen zeitunabhängigen Teil \hat{H}_0 , welcher als gelöst betrachtet wird, und einen zeitabhängigen Teil \hat{V}_S :

$$\hat{H}_S = \hat{H}_0 + \hat{V}_S. \quad (\text{D.15})$$

Analoge Vorgehensweisen sind aus der Störungstheorie bekannt. Die Definition von $\hat{A}(t)$ im Dirac-Bild lautet $\hat{A}(t) := e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t}$. Für die Wellenfunktionen und Operatoren ergeben sich dann

$$|\Psi(t)\rangle_I = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\Psi(t)\rangle_S \quad (\text{D.16})$$

$$\hat{O}(t)_I = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{O}(t)_S e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t}. \quad (\text{D.17})$$

Der Index I kennzeichnet das Dirac-Bild (\equiv Wechselwirkungs-Bild, I : Interaction). Die Definitionen dieser Transformation sind derartig gewählt, dass der Hamilton-Operator \hat{H} aus dem Dirac-Bild mit dem aus dem Schrödinger-Bild identisch ist. Wenn man den quantenmechanischen Formalismus mithilfe der zweiten Quantisierung beschreiben möchte und zudem im Dirac-Bild arbeitet, benötigt man natürlich auch Ausdrücke

für die transformierten Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren. Deshalb werden für diese die Entsprechungen im Dirac-Bild hergeleitet. Hierzu wird angenommen, dass die Schrödinger-Gleichung mit \hat{H}_0 gelöst wurde. \hat{H}_0 soll ein System mit nicht wechselwirkenden Teilchen beschreiben, zudem seien \hat{c}_j^\dagger und \hat{c}_j die Erzeugungs- bzw. Vernichtungs-Operatoren im Schrödinger-Bild. Der Hamilton-Operator eines solchen Systems unabhängiger Teilchen lautet:

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i \quad (\text{D.18})$$

und die Transformation von \hat{c}_j und \hat{c}_j^\dagger ergibt

$$\hat{c}_j(t)_I = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{c}_j e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \quad (\text{D.19})$$

$$\hat{c}_j^\dagger(t)_I = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{c}_j^\dagger e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t}. \quad (\text{D.20})$$

Weiterhin gelten die Eigenwert-Gleichungen

$$\hat{H}_0 |\phi_\alpha\rangle = W_\alpha |\phi_\alpha\rangle \quad (\text{D.21})$$

und

$$\hat{H}_0 \hat{c}_j |\phi_\alpha\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} \epsilon_i \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i \hat{c}_j |\phi_\alpha\rangle. \quad (\text{D.22})$$

Nun werden die Anti-Kommutator-Beziehungen auf das Produkt $\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i \hat{c}_j$ aus Gl. D.22 angewendet:

$$\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i \hat{c}_j = -\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j \hat{c}_i = -\left(\delta_{ij} - \hat{c}_j \hat{c}_i^\dagger\right) \hat{c}_i = \hat{c}_j \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i - \delta_{ij} \hat{c}_i, \quad \text{da} \quad \left\{\hat{c}_j, \hat{c}_i^\dagger\right\} = \delta_{ij}. \quad (\text{D.23})$$

Gl. D.23 in Gl. D.22 eingesetzt ergibt

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \hat{c}_j |\phi_\alpha\rangle &= \left(\sum_{i=1}^{\infty} -\delta_{ij} \hat{c}_i \epsilon_i + \epsilon_i \hat{c}_j \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i \right) |\phi_\alpha\rangle \\ &= -\epsilon_j \hat{c}_j |\phi_\alpha\rangle + \hat{c}_j \hat{H}_0 |\phi_\alpha\rangle \\ &= (W_\alpha - \epsilon_j) \hat{c}_j |\phi_\alpha\rangle. \end{aligned} \quad (\text{D.24})$$

Nun lässt man die Operatoren auf den Zustand wirken:

$$\begin{aligned}
\hat{c}_j(t)_I|\phi_\alpha\rangle &= e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\hat{c}_je^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}|\phi_\alpha\rangle \\
&= e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\hat{c}_je^{-\frac{i}{\hbar}\hat{W}_\alpha t}|\phi_\alpha\rangle \\
&= e^{-\frac{i}{\hbar}W_\alpha t}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\hat{c}_j|\phi_\alpha\rangle \\
&= e^{-\frac{i}{\hbar}W_\alpha t}e^{\frac{i}{\hbar}(W_\alpha-\epsilon_j)t}\hat{c}_j|\phi_\alpha\rangle \\
&= e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_j t}\hat{c}_j|\phi_\alpha\rangle.
\end{aligned} \tag{D.25}$$

Den Ausdruck für $\hat{c}_j^\dagger(t)_I$ erhält man bei analoger Vorgehensweise. Die hergeleiteten Ausdrücke für die Vernichtungs- und Erzeugungs-Operatoren lauten zusammengefasst:

$$\hat{c}_j(t)_I = \hat{c}_je^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_j t} \tag{D.26}$$

$$\hat{c}_j^\dagger(t)_I = \hat{c}_j^\dagger e^{\frac{i}{\hbar}\epsilon_j t}. \tag{D.27}$$

Man sieht, dass sich diese Operatoren im Schrödinger-Bild und im Dirac-Bild nur durch einen Phasenfaktor unterscheiden. Die hier gewählte Aufteilung des Hamilton-Operators überträgt die Zeitabhängigkeit sowohl auf die Wellenfunktionen als auch auf die Operatoren. Die Bewegungsgleichung für die Operatoren kann wie im Fall des Heisenberg-Bildes hergeleitet werden, da in der Definition von $\hat{A}(t)$ und damit von \hat{U} lediglich \hat{H}_S durch \hat{H}_0 ersetzt wurde. Die Dirac'sche Bewegungsgleichung für die Operatoren lautet dann

$$i\hbar\frac{\partial\hat{O}(t)_I}{\partial t} = \left[\hat{O}(t)_I, \hat{H}_0\right] + i\hbar\left[\frac{\partial\hat{O}}{\partial t}\right]_I \tag{D.28}$$

mit der Notationskonvention

$$\left[\frac{\partial\hat{O}}{\partial t}\right]_I \equiv e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}\left[\frac{\partial\hat{O}_S}{\partial t}\right]e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0t}. \tag{D.29}$$

Da die Wellenfunktion hier ebenfalls zeitabhängig ist, muss auch dafür eine Bewegungsgleichung hergeleitet werden, die als Tomonaga-Schwinger-Gleichung bezeichnet wird. Ausgangspunkt stellt abermals die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung dar:

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle_S}{\partial t} = \hat{H}_S |\Psi(t)\rangle_S.$$

Nun werden die Zustände nach Gl. D.16 transformiert, die Ableitung gebildet und umgeformt:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\Psi(t)\rangle_I}{\partial t} &= \hat{H}_S e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\Psi(t)\rangle_I \\ \hat{H}_0 e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\Psi(t)\rangle_I + i\hbar e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \frac{\partial |\Psi(t)\rangle_I}{\partial t} &= \hat{H}_S e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\Psi(t)\rangle_I \\ i\hbar e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \frac{\partial |\Psi(t)\rangle_I}{\partial t} &= \hat{H}_S e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\Psi(t)\rangle_I - \hat{H}_0 e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\Psi(t)\rangle_I \quad | \cdot e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \\ i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle_I}{\partial t} &= e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{H}_S e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\Psi(t)\rangle_I - e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \hat{H}_0 e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} |\Psi(t)\rangle_I \\ &= \left[\hat{H}(t)_I - \hat{H}_0 \right] |\Psi(t)\rangle_I. \end{aligned}$$

Damit ist die Tomonaga-Schwinger-Gleichung hergeleitet:

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle_I}{\partial t} = \hat{V}(t)_I |\Psi(t)\rangle_I. \quad (\text{D.30})$$

Man sieht, dass \hat{H}_0 in Gl. D.30 nicht enthalten ist, sondern nur die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung durch $\hat{V}(t)_I$. Mithilfe dieser Gleichung kann nun auch ein Ausdruck für den Zeitentwicklungs-Operator hergeleitet werden, der die Grundlage für die zeitabhängige Störungstheorie liefert, wobei die Störungen dann zeitlich sortiert sind und auch mit diagrammatischen Ansätzen ausgewertet werden können. Die Herleitung kann z.B. bei E. K. U. Gross und O. Heinonen [35] nachgelesen werden. Als Ansatzpunkt wählt man hierbei

$$|\Psi(t)\rangle_I = \hat{U}(t, t') |\Psi(t')\rangle_I. \quad (\text{D.31})$$

Anschließend wird $\hat{U}(t, t')$ gemäß Gl. D.17 transformiert und dann in die Tomonaga-Schwinger-Gleichung eingesetzt. Das Resultat kann formal integriert werden und man erhält unter Verwendung der von-Neumann-Reihe (s. Nolting [76]) gepaart mit einigen Umformungen:

$$\begin{aligned}
\hat{U}(t, t') &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i/\hbar)^n}{n!} \int_{t'}^t dt_1 \cdots \int_{t'}^n dt_n \hat{T} \left[\hat{V}(t_1)_I \cdots \hat{V}(t_n)_I \right] \\
&= \hat{T} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i/\hbar)^n}{n!} \int_{t'}^t dt_1 \cdots \int_{t'}^n dt_n \hat{V}(t_1)_I \cdots \hat{V}(t_n)_I \\
&= \hat{T} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i/\hbar)^n}{n!} \left(\int_{t'}^t d\tau \hat{V}(\tau)_I \right)^n \\
&\equiv \hat{T} e^{\left(\frac{-i}{\hbar} \int_{t'}^t d\tau \hat{V}(\tau)_I \right)}.
\end{aligned} \tag{D.32}$$

Abbildungsverzeichnis

2.1	<i>Die einzelnen Schritte der SCF-Rechnung zusammengefasst in einem Fließdiagramm. Details werden im Text diskutiert.</i>	12
2.2	<i>Ein-Teilchen-Diagramme zweiter Ordnung der Coulomb-Wechselwirkungen von $\hat{H}_{eff}^{(2)}$. Die Linien mit Doppelpfeilen repräsentieren Valenzlinien.</i>	23
2.3	<i>Zusammenhang zwischen den dargestellten Theorien.</i>	28
2.4	<i>Die im Programm GREENS resultierenden Diagramme für die MP2-Rechnung. Diagramm I und II gehören zu Σ^R, Diagramm III und IV zu Σ^A.</i>	37
2.5	<i>Schematische Darstellung einer Molekülbrücke.</i>	40
2.6	<i>Zeitintegration nach Keldysh auf der komplex erweiterten Zeitebene. .</i>	47
2.7	<i>Schematische Darstellung der verwendeten Modellkette. Jede Einheit der Kette — jeweils dargestellt durch ein Rechteck — besitzt ein Niveau mit der Energie ε. Die Propagation eines Elektrons von einem Niveau zum nächsten wird durch das Hopping-Integral t beschrieben. Die Niveaus der terminalen Einheiten werden durch einen Kopplungsfaktor δ aufgeweitet.</i>	60
2.8	<i>Beispiel für ein Inkrementenschema des Moleküls <i>m</i>-Dithiolbenzol. Das Molekül ist in vier Regionen unterteilt, die mit den römischen Ziffern I, II, III und IV bezeichnet sind.</i>	68
3.1	<i>Fließdiagramm zur Beschreibung der einzelnen Arbeitsschritte. Details werden im Text erläutert.</i>	72
3.2	<i>Fließdiagramm zur Beschreibung der einzelnen Arbeitsschritte des Verfahrens II. Details finden sich im Text.</i>	75
4.1	<i>Skizze einer molekularen Brücke mit <i>p</i>-Dithiolbenzen. Die S-Atome koppeln links und rechts jeweils an eine Elektrode, wobei hier Gold als Elektrodenmaterial angenommen wird.</i>	78

- 4.2 *Die Abbildung zeigt die Partitionierung von m- und p-Dithiolbenzen, wie sie für die Berechnungen verwendet wird. Beide Systeme sind in vier Domänen eingeteilt, die durch I, II, III und IV gekennzeichnet sind.* 79
- 4.3 *Der Transmissionskoeffizient T , berechnet für p-Dithiolbenzen an der Fermi-Kante in Abhängigkeit vom externen Kopplungsparameter δ . Die Graphik zeigt sowohl das HF-Ergebnis (gestrichelte Linie) als auch das korrelationskorrigierte Ergebnis (durchgezogene Linie). Die Pfeile kennzeichnen die Maxima der Kurven. Bei den Rechnungen werden alle S und D berücksichtigt.* 82
- 4.4 *Darstellung untersuchter molekularer Brücken. Das jeweilige Molekül wird durch die terminalen S-Atome links und rechts an Goldelektroden gebunden. Die Wasserstoffatome der Kette werden hier nicht wiedergegeben.* 85
- 4.5 *Die Abbildung gibt die Partitionierung der hier berechneten Systeme wieder. Die Domänen werden nach chemischen und symmetrischen Überlegungen definiert. Die Nomenklatur zu den Domänen und Inkrementen wird in Abschnitt 2.12 diskutiert.* 87
- 4.6 *Die durchgezogene rote Kurve zeigt T aufgetragen gegen steigende Werte von δ für M4. Hierbei wird das gesamte Molekül als Domäne für das Inkrement verwendet. Die gestrichelte grüne Kurve gibt die Überschätzung von T in Prozent bei Verwendung aller S an. Die durch blaue Punkte dargestellte Kurve zeigt die Überschätzung von T in Prozent, wenn alle S und D in die Inkrementenrechnung einfließen. . . .* 90
- 4.7 *Korrelationskorrigierte Zustandsdichte (DOS) in unbestimmten Einheiten des Moleküls M4 bei $\delta = 3$ eV. Statt δ -Peaks erhält man eine klar erkennbare Aufweitung der Energieniveaus.* 91
- 4.8 *Die berechneten Werte für T der Moleküle M1, M2, M3, M4 und M5 bei ansteigenden Werten von δ unter Verwendung von R1, also des gesamten kanonischen virtuellen Raums.* 92
- 4.9 *Ergebnisse zu T der Moleküle M1 bis M5, wobei R1 bzw. R2 verwendet wird. Die Kopplungskonstante beträgt 3 eV.* 94
- 4.10 *Der auf Grundlage der Modellkette aus Abschnitt 2.11 berechnete Transmissionskoeffizient T aufgetragen gegen die Kettenlänge n . Hierbei wird eine Kopplung von 3 eV angenommen.* 95

4.11	<i>Die Skizze zeigt die Partitionierung der untersuchten Moleküle für die Inkrementenrechnung. trans-4,4'-Dithiolstilben ist unter a aufgeführt und trans-Azobenzen-4,4'-dithiol unter b. Die Domäneneinteilung erfolgt wieder nach chemischen Gesichtspunkten in abgeschlossene Bereiche wie Thiolgruppen, Benzenringe und Etheneinheit bei a bzw. Azoeinheit bei b.</i>	97
4.12	<i>Graphische Darstellung der mit EHGREENS untersuchten Stilben-Derivate. Im Einzelnen handelt es sich hierbei um trans-4,4'-Dithiol-<i>o</i>-methylstilben (a), trans-4,4'-Dithiol-3,5-dicarboxylstilben (b), trans-4,4'-Dithiol-<i>o</i>-carboxylstilben (c) und trans-4,4'-Dithiol-2,2',6,6'-tetramethylstilben (d).</i>	100
4.13	<i>Graphische Darstellung der mit EHGREENS untersuchten Azobenzen-Derivate trans-4,4'-Dithiol-<i>o</i>-methylazobenzen (a), trans-4,4'-Dithiol-2,2',6,6'-tetramethylazobenzen (b) und trans-4,4'-Dithiol-<i>o</i>-carboxylazobenzen (c).</i>	100
4.14	<i>Auftragung von T gegen δ für die Moleküle trans-4,4'-Dithiolstilben (rote Kurve) und trans-Azobenzen-4,4'-dithiol (grüne Kurve). Alle Werte beruhen auf der Verwendung von EHGREENS.</i>	103
4.15	<i>Auftragung von T gegen ϕ für 4,4'-Dithiolstilben. Die grüne Kurve gibt das Ergebnis für eine konstante Kopplung von 3 eV wieder und die rote Kurve zeigt das Ergebnis für den jeweiligen Maximalwert von T. Dieser Umstand wird im Text näher erläutert. Bei $\phi = 0^\circ$ liegt das cis-Konformer vor, bei $\phi = 180^\circ$ das trans-Konformer.</i>	104
4.16	<i>Der Plot zeigt die Auftragung von T (rote Kurve), der HOMO-LUMO-Lücke (grüne Kurve) und $\cos \phi$ (violette Kurve) gegen den Torsionswinkel ϕ in Grad für 4,4'-Dithiolstilben. Die Kopplungskonstante δ beträgt hier für alle Konformationen 3 eV.</i>	105
4.17	<i>Der Plot zeigt die Auftragung von T (rote Kurve), der HOMO-LUMO-Lücke (grüne Kurve) und $\cos \phi$ (violette Kurve) gegen den Torsionswinkel ϕ in Grad für Azobenzen-4,4'-dithiol. Die Kopplungskonstante δ beträgt hier für alle Konformationen 3 eV.</i>	106
4.18	<i>T aufgetragen gegen den Torsionswinkel ϕ für Azobenzen-4,4'-dithiol (rote Kurve) und 4,4'-Dithiolstilben (grüne Kurve). Bei $\phi = 0^\circ$ liegen jeweils die cis-Konformere, bei $\phi = 180^\circ$ die trans-Konformere vor. Die Kopplung δ beträgt bei allen Konformationen 3eV.</i>	107

4.19	<i>Das Torsionspotenzial E aufgetragen gegen den Torsionswinkel ϕ für 2-Methoxyanthracen. Die rote Kurve gibt das Ergebnis für den Grundzustand wieder, die grüne Kurve jenes für den ersten angeregten Zustand. Die Energien der Rotamere sind auf die Grundzustandsgeometrie normiert [73].</i>	110
4.20	<i>Darstellung einer molekularen Brücke bestehend aus Dithiolethin als Ladungstransportmolekül, welches über seine Schwefelatome an Silberelektroden koppelt. Das eingezeichnete Rechteck kennzeichnet den Bereich, welcher ab initio berechnet wird.</i>	111
4.21	<i>Die Strom-Spannungs-Kurve für Dithiolethin als Ladungstransportmolekül gekoppelt an Silberelektroden, so wie es in Abb. 4.20 dargestellt wird. Der Pfeil kennzeichnet jene Stelle, bei der die Hauptkomponente des Leitungschanals energetisch lokalisiert ist.</i>	114
4.22	<i>Darstellung der untersuchten molekularen Brücke, wobei <i>p</i>-Dithiolbenzenen als Transportmolekül dient. Die H-Atome des Moleküls werden durch Ag-Atome substituiert. Der durch den gestrichelten Kasten eingefasste Bereich wird ab initio berechnet, der restliche Teil findet in der Untersuchung durch das Tight-Binding-Modell Berücksichtigung.</i>	115
4.23	<i>Strom-Spannungs-Kurve für das an Silberelektroden gekoppelte <i>p</i>-Dithiolbenzenen, wie es in Abb. 4.22 wiedergegeben ist. Der eingefasste Graph zeigt eine Nahaufnahme des gleichen Ergebnisses als durchgezogene Kurve im Bereich von -5 V bis 5 V. Zum Vergleich zeigt der Graph durch die gestrichelte Kurve das experimentelle Ergebnis aus Ref. [11] Abb. 4C.</i>	117
4.24	<i>Der Graph zeigt verschiedene Beiträge zur Strom-Spannungs-Charakteristik. Das HF-Ergebnis wird durch die durchgezogene Kurve wiedergegeben, das Ergebnis unter Berücksichtigung der Korrelationseffekte zeigt die Punkt-Strich-Kurve. Zudem werden Effekte der Zweiteilchen-Green's-Funktion berechnet. Hierauf bezieht sich die gestrichelte Kurve.</i>	118
B.1	<i>Grafische Darstellung der Erzeugungs- und Vernichtungs-Operatoren.</i>	127
B.2	<i>Das Wick-Theorem, angewendet auf einige Operatorenprodukte. Diagramm a) stellt $\{AB\}$ ohne Kontraktionen dar und die Diagramme b) bis f) zeigen Kontraktionen von $\{AB\}$ (entnommen aus [36]).</i>	129

Tabellenverzeichnis

2.1	<i>Die Tabelle führt die verwendeten Parameter zur Konstruktion der EH-Diagonalmatrixelemente auf; n_s und n_p spezifizieren die Hauptquantenzahl der Atomorbitale, H_{ss} und H_{pp} die negativen Werte der Ionisationspotenziale in eV, die als experimentelle Daten in der Literatur vorliegen.</i>	56
4.1	<i>Korrektur zur HOMO-LUMO-Lücke γ für <i>m</i>-Dithiolbenzen (Spalten 2–4). Die Werte sind in eV angegeben. γ_{diag} kennzeichnet die Korrektur, die man bei der Diagonalisierung von \mathbf{H}^R (Gl. 2.112) und \mathbf{H}^A erhält. Die letzte Spalte zeigt die berechneten Werte von <i>T</i> auf MP2-Niveau an der Fermi-Kante. Die Kopplung an die Elektroden wird mit einem Wert von 3 eV für den Kopplungsparameter δ berücksichtigt. Näheres zur Benennung der Inkremente findet sich im Abschnitt 2.12. .</i>	80
4.2	<i>Inkrementenrechnung zu γ für die HOMO-LUMO-Lücke. Die dritte Zeile gibt die Ergebnisse unter Berücksichtigung aller <i>S</i> wieder, die vierte Zeile präsentiert die Ergebnisse, die unter Berücksichtigung aller <i>S</i> und <i>D</i> erhalten werden. Die Werte sind in eV wiedergegeben. . .</i>	81
4.3	<i>Inkrementenschema für <i>T</i> an der Fermi-Kante mit verschiedenen Werten für die Kopplungskonstante δ. Die dritte Zeile in Tab. 4.3 gibt die korrelationskorrigierten Ergebnisse unter Verwendung aller <i>S</i> wieder. Die letzte Zeile zeigt die berechneten Werte unter Berücksichtigung aller <i>S</i> und <i>D</i>. Die Werte von δ sind in eV gegeben.</i>	83

4.4	<i>Inkrementenschema für T an der Fermi-Kante und γ sowohl auf HF-Niveau als auch korrelationskorrigiert. Die Werte werden bei $\delta = 2\text{eV}$ berechnet. Die dritte Zeile gibt die Werte wieder, die man unter Berücksichtigung aller S erhält. Die Zeilen 4-6 zeigen die Ergebnisse unter Verwendung einzelner D bei den Rechnungen. Zeile sieben präsentiert das Ergebnis bei Beachtung aller S und D, Zeile acht präsentiert jene Ergebnisse, die bei Beachtung aller S, D und T erhalten werden (T meint hier Drei-Ort-Inkrement, nicht zu verwechseln mit dem Transmissionskoeffizienten in Spalte 4). Δ_γ und Δ_T geben die inkrementelle Verbesserung wieder. Energiewerte sind in eV wiedergegeben.</i>	84
4.5	<i>Die Tabelle gibt die Korrelationskorrektur γ zur HF-HOMO-LUMO-Lücke wieder. Die erhaltenen Werte unter Benutzung von R1 und R2 (s. Text) sind in den Spalten drei und vier wiedergegeben. Die verwendeten Inkremente gibt die zweite Spalte wieder. Die berechneten Moleküle sind durch die Anzahl n ihrer H-C=C-H-Fragmente entsprechend der Abb. 4.4 gekennzeichnet und in der ersten Spalte aufgeführt. Die Notation S, nD usw. wird in Abschnitt 2.12 eingeführt. Alle Werte sind in eV angegeben.</i>	88
4.6	<i>Ergebnisse der Inkrementenrechnung zu γ und T der Moleküle trans-4,4'-Dithiolstilben und trans-Azobenzen-4,4'-dithiol auf MP2-Niveau. Die erste Spalte gibt die berücksichtigten Inkremente der jeweiligen Rechnung an. Die Spalten zwei und drei zeigen die resultierenden Werte für γ und T des erstgenannten, die Spalten vier und fünf die γ- und T-Werte des letztgenannten Moleküls. Die Einheiten für γ sind in eV angegeben. Der Kopplungsparameter δ beträgt hier 3 eV.</i>	96
4.7	<i>Werte für T verschiedener Stilben- und Azobenzen-Derivate. Die Rechnungen werden semiempirisch mit dem Programm EHGREENS durchgeführt. Die Details des implementierten Ansatzes für die Bestimmung von T aus der Landauer-Theorie wurden in Abschnitt 2.10 erläutert. Zur Orientierung wird in der zweiten Spalte der Bezug zu den Strukturen aus den Abbildungen 4.12 und 4.13 angegeben. Die geometrische Struktur von trans-4,4'-Dithiolstilben und trans-Azobenzen-4,4'-dithiol sind in Abb. 4.11 wiedergegeben. Der Kopplungsparameter δ beträgt hier 3 eV.</i>	99

Literaturverzeichnis

- [1] W. R. Fahrner, Nanotechnology and nanoelectronics, materials, devices, measurement techniques, Springer-Verlag, Berlin 2005.
- [2] C. N. R. Rao et al., The chemistry of nanomaterials, synthesis, properties and applications ; in 2 volumes, Wiley-VCH, Weinheim 2004.
- [3] Stratis Karamanolis, Faszination Nanotechnologie, Elektra-Verlag, Weilheim i. OB. 2005.
- [4] Gregory Timp, Nanotechnology, AIP Press, New York 1999.
- [5] Eugenia V. Buzaneva et al., Frontiers of multifunctional integrated nanosystems, proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Frontiers of Multifunctional Integrated Nanosystems, Ilmenau, Germany, 12 - 16 July 2003, Kluwer, Dordrecht 2004.
- [6] Andrey A. Voevodin et al., Nanostructured thin films and nanodispersion strengthened coatings, proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings, Moscow, Russia, 8 - 10 December 2003, Kluwer, Dordrecht 2004.
- [7] T. Nejat Veziroğlu et al., Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials, proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, Sudak, Crimea, Ukraine, 14 - 20 September 2003, Kluwer, Dordrecht 2004.
- [8] Jean-Pierre Sauvage, Science **291**, 2105 (2001).
- [9] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, Molecular devices and machines, a journey into the nano-world, Wiley-VCH, Weinheim 2003.
- [10] C. Joachim, J. K. Gimzewski and A. Aviram , Nature (London) **408**, 541 (2000).

- [11] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin and J. M. Tour, *Science* **278**, 252 (1997).
- [12] M. Di Ventura, S. T. Pantelides and N. D. Lang, *App. Phys. Lett.* **76**, 3448 (2000).
- [13] M. Di Ventura, S. T. Pantelides and N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 979 (2000).
- [14] M. P. Samanta, W. Tian, S. Datta *et al.* , *Phys. Rev. B* **53**, R7626 (1996).
- [15] N. D. Lang and Ph. Avouris , *Phys. Rev. Lett.* **84**, 358 (2000).
- [16] J. Lehmann, G.-L. Ingold and P. Hänggi , *Chem. Phys.* **281**, 199 (2002).
- [17] John K. Tomfohr and Otto F. Sankey, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **233**, 59 (2002).
- [18] A. Salomon, D. Cahen, S. Lindsay, J. Tomfohr, V. B. Engelkes and D. Frisbie, *Adv. Mater.* **15**, 1881 (2003).
- [19] Yongqiang Xue and Mark A. Ratner, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **734**, B6.8.1 (2003).
- [20] John K. Tomfohr and Otto F. Sankey, *Phys. Stat. Sol. (b)* **226**, 115 (2001).
- [21] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor and H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 176804–1 (2002).
- [22] F. Evers, F. Weigend and M. Koentopp, *Phys. Rev. B* **69**, 235411 (2004).
- [23] P. S. Krstić, D. J. Dean, X. G. Zhang, D. Keffer, Y. S. Leng, P. T. Cummings and J. C. Wells, *Comput. Mater. Sci.* **28**, 321 (2003).
- [24] Attila Szabo, Neil S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, DOVER PUBLICATIONS, INC., Mineola, New York 1996.
- [25] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall, Upper Saddle River ⁵2000.
- [26] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim ²2001.
- [27] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, Teubner-Verlag, Stuttgart 1994.
- [28] C. Edmiston and K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **35** (3), 457 (1963).
- [29] J. Pipek and P. G. Mezey, *J. Chem. Phys.* **90** (9), 4916 (1989).

- [30] MOLPRO is a package of *ab initio* programs written by H.-J. Werner and P.J. Knowles, with contributions from J. Almlöf, R.D. Amos, A. Berning, C. Hampel, R. Lindh, W. Meyer, A. Nicklass, P. Palmieri, K.A. Peterson, R.M. Pitzer, H. Stoll, A.J. Stone, and P.R. Taylor; C. Hampel, K. Peterson and H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. **190**, 1 (1992); P.J. Knowles, C. Hampel and H.-J. Werner, J. Chem. Phys. **99**, 5219 (1993).
- [31] M. Albrecht and J. Igarashi, J. Phys. Soc. Jap. **70**, 1035 (2001).
- [32] Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [33] C. Møller and M. S. Plesset, Phys. Rev. **46**, 618 (1934).
- [34] F. Jensen, Introduction to COMPUTATIONAL CHEMISTRY, Wiley-VCH, Weinheim 2001.
- [35] E. K. U. Gross, E. Runge, O. Heinonen, Many-Particle Theory, Adam Hilger, New York 1991.
- [36] I. Lindgren, J. Morrison, Atomic Many-Body Theory, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1982.
- [37] M. Gell-Mann and F. Low, Phys. Rev. **84**, 350 (1951).
- [38] H. Bruus, K. Flensberg, Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics, Oxford University Press, New York 2004.
- [39] M. Albrecht, angenommen bei Theor. Chem. Acc. (2006).
- [40] Richard D. Mattuck, A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem, Dover Publications, Inc., Mineola, New York ²1992.

- [41] M. Albrecht, *Theor. Chem. Acc.* **107**, 71 (2002).
- [42] M. Albrecht and P. Fulde, *Phys. Stat. Sol. b* **234**, 313 (2002).
- [43] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, Cambridge 2001.
- [44] D. S. Fischer and P. A. Lee, *Phys. Rev. B* **23**, 6851 (1981).
- [45] Todorov TN, Briggs GAD, Sutton AP, *J. Phys.*, (1993); *Cond. Mat.* 5:2389.
- [46] J. Rammer and H. Smith, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 323 (1986).
- [47] H. Haug and A. P. Jauho, *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin 1996.
- [48] K.-H. Yang, B. Song, G.-s. Tian, Y.-P. Wang, R.-S. Han, R.-Q. Han, *Chin. Phys. Lett* **20**, 717 (2003).
- [49] A. Schnurpfeil, B. Song and M. Albrecht, *Chin. Phys. Lett.* **23**, 689 (2006); *Cond. Mat.* 0510211.
- [50] M. Albrecht, P. Reinhardt and J.-P. Malrieu, *Theor. Chem. Acc.* **100**, 241 (1998).
- [51] M. Albrecht, B. Song and A. Schnurpfeil, *A wave function based ab initio non-equilibrium Green's function approach to charge transport*, eingereicht bei *J. Appl. Phys.* (2006); *Cond. Mat.* 0512554.
- [52] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963).
- [53] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley-VCH, Weinheim 2004.
- [54] J. T. Fermann and E. F. Valeev, *Fundamentals of Molecular Integrals Evaluation*, www.ccmst.gatech.edu/evaleev/science/notes/ints.pdf.
- [55] A. Schnurpfeil and M. Albrecht, *Charge Transport Properties of Molecular Junctions built from Dithiol Polyenes*, angenommen bei *Theor. Chem. Acc.*, DOI 10.1007/s00214-006-0085-5 (2006).
- [56] M. Albrecht, A. Schnurpfeil, G. Cuniberti, *Phys. Stat. Sol. (b)* **241**, 2179 (2004).
- [57] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy and J. J. P. Steward, *J. AM. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1985).

- [58] R. Ahlrichs, M. Bär, H.-P. Baron, R. Bauernschmitt, S. Böcker, M. Ehrig, K. Eichkorn, S. Elliott, F. Furche, F. Haase, M. Häser, H. Horn, C. Huber, U. Huniar, C. Kölmel, M. Kollwitz, C. Ochsenfeld, H. Öhm, A. Schäfer, U. Schneider, O. Treutler, M. von Arnim, F. Weigend, P. Weis, H. Weiss, *Turbomole 5*, Institut für Physikal. Chemie, Universität Karlsruhe, Kaiserstr. 12, D-76128 Karlsruhe (2002).
- [59] G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, L. Seijo, *Computational Material Science* **28**, 222 (2003).
- [60] C. Majumder, T. M. Briere, H. Mizuseki and Y. Kawazoe, *J. Chem. Phys.* **117**, 2819 (2002).
- [61] Gaussian 03, Revision C.02, Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Montgomery JA Jr., Vreven T, Kudin KN, Burant JC, Millam JM, Iyengar SS, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson GA, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox JE, Hratchian HP, Cross JB, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Ayala PY, Morokuma K, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Zakrzewski VG, Dapprich S, Daniels AD, Strain MC, Farkas O, Malick K, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Ortiz JV, Cui Q, Baboul AG, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Gonzalez C, Pople JA (2004) Gaussian Inc., Wallingford CT.
- [62] M. Springborg and P. Sarkar, *Phys. Rev. B* **68**, 045430 (2003).
- [63] John P. Lowe, Kirk A. Peterson, *Quantum Chemistry*, Elsevier-Verlag, Amsterdam ³2006.
- [64] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [65] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [66] P. Reinhardt and J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **109**, 7632 (1998).
- [67] A. Schnurpfeil, M. Albrecht, *Charge Transport Phenomena of Molecular Junctions built from Stilbene and Azobenzene Derivatives*, unveröffentlichtes Manuskript.

- [68] O. Treutler and R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. **102**, 346 (1995).
- [69] M. v.Arnim and R. Ahlrichs, J. Comp. Chem. **19**, 1746 (1998).
- [70] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Oehm, M. Haeser and R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett. **240**, 283 (1995).
- [71] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler and R. Ahlrichs, Theor. Chem. Acc. **97**, 119 (1997).
- [72] H. Ihmels, A. Meiswinkel, C. J. Mohrschladt, D. Otto, M. Waidelich, M. Towler, R. White, M. Albrecht and A. Schnurpfeil, J. Org. Chem. **70**, 3929 (2005).
- [73] M. Albrecht, C. Funke, H. Ihmels, A. Schnurpfeil, M. Waidelich, C. Yihwa, *Dual Fluorescence 2-Methoxyanthracene Derivatives*, unveröffentlichtes Manuskript.
- [74] K. Sakata, N. Kometani, K. Hara, Chem. Phys. Lett. **344**, 185 (2001).
- [75] Y. Kawashima, T. Hashimoto, H. Nakano, K. Hirao, Theor. Chem. Acc **102**, 49 (1999).
- [76] W. Nolting, Grundkurs Theoretische Physik 5/1, Springer-Verlag, Heidelberg⁵2002.
- [77] A. Shukla, M. Dolg, H. Stoll, and P. Fulde, Chem. Phys. Lett. **262**, 213 (1996).

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Berechnung von Ladungstransporteigenschaften in molekularen Brücken unter Verwendung von wellenfunktionsbasierten Methoden. Im Vordergrund steht hierbei zum einen die Landauer-Theorie, eine Gleichgewichtstheorie, die, angelehnt an die Streutheorie, eine Berechnung der Wahrscheinlichkeit der Propagation eines Elektrons durch eine Molekülbrücke erlaubt. Diese Theorie wird auf eine Reihe von Molekülen, wie etwa Dithiolbenzen, Dithiolpolyene sowie auf einige Derivate von Stilben und Azobenzen, angewendet. Neben *ab initio*-Berechnungen, welche hier den Hauptteil ausmachen, werden ein Modellansatz zur Berechnung des Ladungstransports in kettenartigen Strukturen sowie ein semiempirischer Ansatz entwickelt, der mit wenig Aufwand die Berechnung von Trends im Ladungstransport sehr großer Moleküle ermöglicht. Die Brauchbarkeit dieses Ansatzes zeigt sich in den Analogien zu den Ergebnissen der *ab initio*-Rechnungen. Ein zweiter wesentlicher Aspekt dieser Arbeit besteht in der Anwendung der Keldysh-Theorie zur Berechnung der Strom-Spannungs-Charakteristik molekularer Brücken. Hierbei handelt es sich um eine Ungleichgewichts-Theorie, die eine höhere Komplexität in den Berechnungen aufweist als die Landauer-Theorie. Untersucht werden auf dieser Grundlage molekulare Brücken, die als Ladungstransportmoleküle Dithiolethin und *p*-Dithiolbenzen aufweisen.

Abstract

This dissertation deals with the wave function based investigation of charge transport phenomena in molecular junctions whereby two theories were applied, namely the Landauer theory which constitutes a zero-voltage-equilibrium theory and the Keldysh theory which constitutes a non-equilibrium theory. So it is possible to calculate the current-voltage characteristics of systems like molecular junctions. The Landauer theory enables probability calculations concerning the propagation of a single electron through molecular junctions given by the dimensionless transmission coefficient T . This theory was applied to a series of different molecules like *m*-dithiolbenzene, *p*-dithiolbenzene, dithiopolyenes, and different derivatives of stilbene and azobenzene. The investigations comprise *ab initio* calculations as well as semiempirical methods which allow a look at extended systems. Additionally, the dissertation provides a model ansatz for the calculation of trends concerning the charge transport properties in chain-like structures. In fact the Keldysh theory was only applied to middle-sized systems, namely *p*-dithiolbenzene and dithiolethine because enormous numerical effort was required, but with the advantage of obtaining a full current-voltage-characteristic which can be compared to experimental results. The Landauer formalism is less extensive, so bigger systems can be calculated.

Danksagung

Zunächst einmal möchte ich Herrn Prof. Dr. M. Dolg ganz herzlich für die unterstützende Betreuung meiner Promotion danken.

Ein besonderes Dankeschön gilt auch Herrn Jun. Prof. Dr. M. Albrecht, der meine Arbeit stets mit großem Interesse begleitet hat und in konstruktiven Diskussionen für fruchtbare Denkanstöße sorgte.

Herrn Prof. Dr. U. Deiters möchte ich für die Begutachtung meiner Dissertation meinen Dank aussprechen, ebenso wie Herrn Prof. Dr. U. Ruschewitz für die Annahme des Prüfungsvorsitzes zu meiner Disputation.

Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Dr. M. Hanrath für seine kompetente Unterstützung und Beratung hinsichtlich diverser Computerprobleme sowie für die gelungene Einführung in die Programmier Techniken mit C++. Auch bei Fragestellungen zur theoretischen Chemie war Dr. Hanrath stets eine große Hilfe.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn Dr. J. Weber für die Hilfe bei Computerproblemen sowie bei fachlichen Fragestellungen bedanken.

Zudem gilt auch ein spezieller Dank unserer Administratorin Fr. B. Börsch-Pulm, die meinem Computer bei Problemen auf die Sprünge half.

Das Manuskript wurde Korrektur gelesen von meinem lieben Freund Andree, meiner lieben Freundin Imke sowie von meinen Kollegen Anna Moritz und Joachim Friedrich. Ihnen allen möchte ich herzlichst danken.

Zum Schluss möchte ich betonen, dass es mir eine große Freude war, am Institut für Theoretische Chemie der Universität zu Köln zu forschen. Die Kollegen sorgten stets für ein angenehmes Arbeitsklima, in dem es möglich war, effektiv seiner Arbeit nachzugehen.

Liste der Teilpublikationen

1. M. Albrecht, A. Schnurpfeil und G. Cuniberti, *From a local Green's function to molecular charge transport*, *Phys. Stat. Sol. (b)* **241**, 2179 (2004).
2. H. Ihmels, A. Meiswinkel, C. J. Mohrschladt, D. Otto, M. Waidelich, M. Towler, R. White, M. Albrecht und A. Schnurpfeil, *Anthryl-Substituted Heterocycles as Acid-Sensitive Fluorescence Probes*, *J. Org. Chem.* **70**, 3929 (2005).
3. A. Schnurpfeil, B. Song und M. Albrecht, *An ab initio non-equilibrium Green's function approach to charge transport: dithiolethine*, *Chin. Phys. Lett.* **23**, 689 (2006).
4. A. Schnurpfeil und M. Albrecht, *Charge Transport Properties of Molecular Junctions built from Dithiol Polyenes*, angenommen bei *Theor. Chem. Acc.*, DOI 10.1007/s00214-006-0085-5 (2006).

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit — einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen —, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie — abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen — noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. M. Dolg und Jun. Prof. Dr. M. Albrecht betreut worden.

Köln, den

Lebenslauf

Name:	Alexander Schnurpfeil
Geburtstag:	06.10.1976
Geburtsort:	Euskirchen, NRW, Deutschland
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

Promotion:	April 2004 – Juli 2006 am Institut für Theoretische Chemie der Universität zu Köln
Betreuer:	Prof. Dr. M. Dolg und Jun. Prof. Dr. M. Albrecht
Titel der Dissertation:	„Entwicklung und Anwendung quantenchemischer Verfahren zur Berechnung des Ladungstransports in Molekülbrücken“

Auszeichnung:	1. Studienpreis für Chemie der Universität Siegen 2003/2004
---------------	---

Wissenschaftliche Hilfskraft:	Fachbereich 08, Abteilung Theoretische Chemie bei Jun. Prof. Dr. M. Albrecht
----------------------------------	---

Diplom:	Dezember 2003 Fachbereich 08, Abteilung Theoretische Chemie der Universität Siegen
Betreuer:	Jun. Prof. Dr. M. Albrecht
Titel der Diplomarbeit	Weiterentwicklung und Anwendung eines inkrementellen Korrelations- schemas für <i>ab-initio</i> -Rechnungen

Studium:	WS 2000/2001 – WS 2003/2004 Chemiestudium an der Universität Siegen WS 1998/1999 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Leipzig
----------	--

Wehrdienst:	September 1997 – Juni 1998
-------------	----------------------------

Schulbildung:	Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife im Juni 1997
---------------	--
