

Ab-initio-Simulationen für die Zustandsgleichung und Transportgrößen von dichtem Wasserstoff

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von

Bastian Holst

geboren am 06.07.1981 in Rostock

Rostock, 03. Dezember 2010

Betreuer: Prof. Dr. Ronald Redmer

Verteidigung: Rostock, 05.04.2011

Gutachter: Prof. Dr. Ronald Redmer, Univ. Rostock
Prof. Dr. Manfred Schlanges, Univ. Greifswald
Prof. Dr. Dirk O. Gericke, Univ. Warwick

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden die Resultate aus FT-DFT-MD-Simulationen für warmen dichten Wasserstoff vorgestellt. Diese Ab-initio-Simulationen kombinieren klassische Molekulardynamik (MD) mit der Dichtefunktionaltheorie bei endlichen Temperaturen (FT-DFT). Für einen Dichtebereich von $0,1 \text{ g/cm}^3$ bis 10 g/cm^3 und Temperaturen von 300 K bis 50000 K werden neben der thermischen und der kalorischen Zustandsgleichung auch die elektrische und Wärmeleitfähigkeit sowie das Reflexionsvermögen, der Absorptionskoeffizient und die Thermokraft präsentiert. Dabei treten Drücke von über 100 Mbar auf. Dieser Parameterbereich ist von Bedeutung für die Modellierung von großen Planeten, wofür der im Rahmen dieser Arbeit erzeugte Datensatz verwendet werden kann. Es wurde ein Nichtmetall-Metall-Übergang bei hohen Drücken beobachtet. Vergleiche mit vorhandenen Experimenten bestätigten die Zuverlässigkeit der vorgestellten Resultate.

Abstract

The results obtained from FT-DFT-MD simulations for warm dense hydrogen are presented in this work. Within these ab-initio simulations classical molecular dynamics (MD) and density functional theory at finite temperature (FT-DFT) are combined. Besides the thermal and the caloric equation of state, also the electrical and thermal conductivity as well as the reflectivity, the absorption coefficient, and the thermopower are presented in a density range from 0.1 g/cm^3 to 10 g/cm^3 and temperatures from 300 K to 50000 K. In this parameter region pressures of more than 100 Mbar occur. The megabar regime is of importance for planetary interior models. These models take advantage of the within the present work newly calculated data. A nonmetal-to-metal transition at high pressures was observed. Comparison with experiments showed best agreement and confirmed the reliability of the presented results.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Warme dichte Materie	2
1.2	Warmer dichter Wasserstoff	5
1.3	Struktur und Ziele dieser Arbeit	9
2	Grundlagen der DFT-Molekulardynamik	11
2.1	Das Vielteilchenproblem	11
2.2	Born-Oppenheimer-Näherung	12
2.3	Klassische Molekulardynamik	13
2.3.1	Kontrolle der Iontemperatur	14
2.4	Dichtefunktionaltheorie für die Elektronen	16
2.4.1	Theoreme von Hohenberg und Kohn	16
2.4.2	Mermin-Formalismus für endliche Temperaturen	17
2.4.3	Kohn-Sham-Verfahren	17
2.4.4	Näherung für das Austausch-Korrelations-Funktional	21
2.4.5	Entwicklung nach ebenen Wellen	25
2.4.6	Pseudopotentiale	26
3	Dichtefunktional-Molekulardynamik-Simulationen mit VASP	31
3.1	Details der Simulationen	31
3.2	Bestimmung der thermodynamischen Größen	35
3.3	Paarkorrelationsfunktionen und Strukturfaktoren	38
4	Berechnung von Transportgrößen	41
4.1	Transporteigenschaften und Onsager-Koeffizienten	41
4.2	Berechnung der Onsager-Koeffizienten im Rahmen der Kubo-Theorie	43
4.3	Einfluss der Enthalpie auf die Wärmeleitfähigkeit	48
4.4	Reflexionsvermögen	50
5	Ergebnisse der Simulationen	53
5.1	Zustandsgleichung	53
5.2	Paarkorrelationsfunktionen und Dissoziationsgrad	54
5.3	Thermische Zustandsgleichung	57
5.4	Kalorische Zustandsgleichung	65

5.5	Hugoniot-Kurve	66
5.6	Strukturfaktoren und Streuexperimente	69
6	Ergebnisse für die Transportgrößen	77
6.1	Elektrische Leitfähigkeit	77
6.2	Reflexionsvermögen	82
6.3	Absorptionsspektrum von Wasserstoff	85
6.4	Wärmeleitfähigkeit	87
6.5	Thermokraft	89
6.6	Lorenz-Zahl	91
7	Zusammenfassung und Ausblick	95
7.1	Ergebnisse der Arbeit	95
7.2	Ausblick	96
	Literaturverzeichnis	99
	Eigene Veröffentlichungen	117

Abbildungsverzeichnis

1.1	Charakterisierung der Materiezustände in der Dichte-Temperatur-Ebene.	2
1.2	Phasendiagramm von Wasserstoff.	7
3.1	Schematischer Ablauf der FT-DFT-MD-Simulationen mit VASP. .	32
3.2	Kubische Brillouin-Zone mit der Lage des Baldereschi-Punktes . .	33
3.3	Konvergenzverhalten bezüglich der <i>Cutoff</i> -Energie.	34
3.4	Quantenmechanische Rotations- und Schwingungsbeiträge.	38
5.1	Paarkorrelationsfunktionen für Wasserstoff.	55
5.2	Dissoziationsgrad von Wasserstoff.	56
5.3	Druckisothermen von Wasserstoff bei 300 K.	58
5.4	Druckisothermen von Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen	60
5.5	Thermische Zustandsgleichung im Bereich des PPT.	61
5.6	Druckisochoren von Wasserstoff bei verschiedenen Dichten	63
5.7	Phasendiagramm von Wasserstoff bei hohem Druck	64
5.8	Kalorische Zustandsgleichung.	65
5.9	Hugoniot-Kurve für Deuterium.	67
5.10	Thermische Zustandsgleichung von Beryllium.	72
5.11	Isotherme Kompressibilität von Beryllium.	73
5.12	Zustandsgleichung von Beryllium.	74
5.13	Strukturfaktoren von Beryllium.	75
5.14	Stärke des Ionensignals der Thomson-Streuung.	76
6.1	Isothermen der elektrische Leitfähigkeit.	78
6.2	Elektrische Leitfähigkeit entlang der Hugoniot-Kurve.	80
6.3	Elektrische Leitfähigkeit: Vergleich mit dem Drude-Modell.	82
6.4	Reflexionsvermögen entlang der Hugoniot-Kurve von Deuterium. .	84
6.5	Absorptionskoeffizient in flüssigem Wasserstoff.	86
6.6	Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff.	89
6.7	Thermokraft in Wasserstoff.	90
6.8	Lorenz-Zahl in Wasserstoff.	92

Abkürzungsverzeichnis

DAC	diamond anvil cell - Diamantstempelzelle
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EOS	equation of state - Zustandsgleichung
EXX	exact exchange
GGA	generalized gradient approximation - verallgemeinerte Gradienten- näherung
HSE	siehe [HSE06]
LDA	local density approximation - Lokale-Dichte-Näherung
LM-REOS	linearmixing Rostock equation of state
LRT	linear response theory
MD	Molekulardynamik
PAW	projector-augmented wave
PBE	siehe [PBE96]
PPT	plasma phase transition - Plasmaphasenübergang
VASP	vienna ab-initio simulation package

1 Einleitung

Die Zustandsgleichung und das Phasendiagramm von Wasserstoff sind von fundamentalem Interesse, aber bis heute trotz enormer Bemühungen noch nicht vollständig verstanden. Insbesondere im Bereich hoher Dichten, bei Temperaturen von mehreren Tausend Kelvin entzieht sich das Verhalten von Wasserstoff bisher einer präzisen Beschreibung durch Theorie oder Experiment. Obwohl es sich bei Wasserstoff um das einfachste Element im Periodensystem handelt, zeichnet sich das Phasendiagramm durch eine reichhaltige Struktur aus [MH94].

Bereits im Jahr 1935 wurde für Wasserstoff die Möglichkeit eines Übergangs in eine metallische Phase beschrieben [WH35]. Es erfolgte eine systematische Untersuchung des Phasenübergangs, zunächst für null Kelvin [LZ43] und schließlich auch für höhere Temperaturen [NS70, ES73]. Es sind in der Folgezeit viele Arbeiten erschienen, die sich mit dem Phasendiagramm von Wasserstoff befassen und den Übergang in eine metallische Phase bei hohem Druck vorhersagen [RK83, ER85, HKS87, SC91, SC92, ER82, SBT95, RRN95, MCPB96, Hol06, HNR07, ERRR08, EBR⁺09].

Auch mehr als 70 Jahre nach der ersten Vorhersage steht noch keine zweifelsfreie und umfassende theoretische Beschreibung zur Verfügung. Vielteilchen- und starke Quanteneffekte sowie partielle Ionisation erschweren die theoretische Beschreibung im Bereich des Phasenübergangs. Die notwendigen Näherungen in den entwickelten Modellen sorgen dafür, dass deren Ergebnisse immer wieder in Frage gestellt werden. Bis heute fehlt eine eindeutige experimentelle Verifikation der Vorhersagen, es konnten lediglich Hinweise auf dieses Phänomen gefunden werden [FIA⁺07].

In Experimenten erschwert die Eigenschaft von Wasserstoff, in alle Materialien zu diffundieren, die Realisierung einer starken Kompression und damit die Erzeugung von hohem Druck. Dieses Vorhaben ist in statischen Experimenten im Labor auf sehr niedrige Temperaturen begrenzt [LLH⁺96, LOL02].

Zwar können Experimente bei höheren Temperaturen und geringeren Dichten durchgeführt werden, aber die Kombination aus großen Dichten und Temperaturen führt zu hohen technischen Anforderungen, sodass bis heute nur sehr wenige Experimente in diesem Bereich der *warmen dichten Materie* durchgeführt werden konnten. Diese Experimente sind ausnahmslos dynamische Stoßwellenexperimente [ZR02] und werden nur in den weltweit führenden Forschungseinrichtungen

durchgeführt. Dazu zählen das Pulsed Power Laboratory am Sandia National Laboratory in Sandia (USA), das Lawrence Livermore National Laboratory in Livermore (USA), der OMEGA Laser in Rochester (USA), die Linear Coherent Light Source (LCLS) in Stanford (USA), der zukünftige XFEL am DESY in Hamburg, das Projekt FAIR an der GSI in Darmstadt, das Projekt LMJ in Bordeaux (Frankreich), LULI in Palaiseau (Frankreich), das Institut für Probleme der chemischen Physik in Chernogolovka (Russland), das Rutherford Appleton Laboratory in Didcot (GB) und andere, siehe [RR10].

Das Verhalten von Wasserstoff und seinen Isotopen im Bereich der warmen dichten Materie ist von besonderem Interesse für zahlreiche Forschungsgebiete. Im Folgenden werden der Begriff des warmen dichten Wasserstoffs genauer beschrieben und der gegenwärtige Forschungsstand vorgestellt.

1.1 Warme dichte Materie

Materie wird durch ihre Dichte und Temperatur charakterisiert. Sie tritt in unterschiedlichen Aggregatzuständen auf, die in einem Phasendiagramm durch zusammenhängende Gebiete sichtbar werden. Abbildung 1.1 stellt die Dichte-Temperatur-Ebene in einem sehr großen Bereich dar.

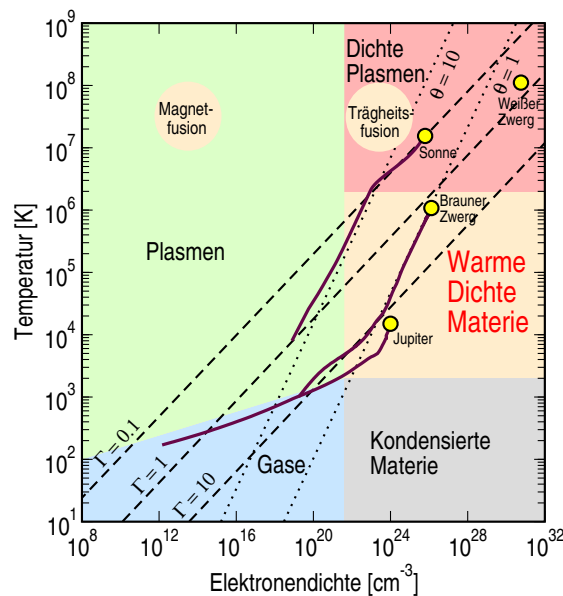


Abbildung 1.1: Charakterisierung der Materiezustände in der Dichte-Temperatur-Ebene.

Im täglichen Leben treten Gase und kondensierte Materie mit Teilchendichten zwischen 10^{20} und 10^{23} pro cm^3 auf. Die typischen Temperaturen bewegen sich zwischen hundert und einigen tausend Kelvin. Nur mit alltäglichen Mitteln ist nur ein sehr kleiner Bereich aus Abbildung 1.1 erfahrbar. Aufgrund dessen sind andere Regionen dieses Diagramms Gegenstand intensiver Forschung. In den oberen Schichten der Erdatmosphäre ist die Dichte sehr viel geringer und die Gase können in der Ionosphäre leicht durch Strahlung ionisiert werden und liegen hier als Plasma vor. Bei einigen tausend Kelvin werden die Elektronen durch die hohe thermische Energie ionisiert und die zurück bleibenden Ionen bilden zusammen mit den freien Elektronen ein Plasma. Im Bereich sehr hoher Temperaturen von $T > 10^7$ K und geringer Dichte ist der Parameterbereich der Magnetfusion zu finden. Hierbei wird in Reaktoren vom Typ Stellarator oder Tokamak ein vollständig ionisiertes Plasma mit magnetischem Einschluss realisiert.

Die kondensierte Materie, das heißt Flüssigkeiten und Feststoffe, unterscheiden sich von den Gasen durch eine höhere Dichte und eine ausgeprägte Nahordnung, die von stärkeren Bindungen der Teilchen herrührt. Durch hohe thermische Energie werden auch in dieser stark korrelierten Materie die einzelnen Elektronen von ihren Atomen getrennt. Dies geschieht bei hoher Dichte auch durch Druckionisation. Durch den Mott-Effekt [Mot90] wird die Kontinuumsenergie abgesenkt, weshalb einige im isolierten Atom gebundenen Zustände in einer dichten Umgebung Streuzustände sind. Die Elektronen werden in diesen Zuständen durch delokalisierte Wellenfunktionen beschrieben und sie stehen als Ladungsträger für den elektronischen Transport zur Verfügung. Sie bewegen sich stark korreliert mit den Ionen. Dadurch grenzt sich dieser Zustand des dichten Plasmas von dem des dünnen Plasmas ab. Dichte Plasmen zeichnen sich durch eine höhere Nah- beziehungsweise Fernordnung aus als sie in den dünnen Gasplasmen zu finden ist. In vielen astrophysikalischen Objekten, zum Beispiel im Inneren von großen Gasplaneten und braunen Zwergen kommen dichte Plasmen vor. Der Kern der Sonne besteht ebenfalls aus einem dichten Plasma. Hier laufen die wesentlichen Fusionsprozesse, die das Leben im Sonnensystem ermöglichen, ab. Durch Beschuss mit Hochleistungslasern wird in Experimenten zur Trägheitsfusion Materie komprimiert und aufgeheizt, um die Eigenschaften des Sonnenkerns nachzubilden. Die Fusionsprozesse, die innerhalb der Sonne stattfinden, sollen so im Labor realisiert werden [LAB⁺04].

Zwischen den dichten Plasmen bei sehr hohen Temperaturen und der kalten kondensierten Materie liegt das Gebiet der warmen dichten Materie. Die Eigenschaften der Materie in diesem Gebiet werden sowohl von Quanteneffekten, als auch durch kollektive Vielteilcheneffekte bestimmt. Zur Veranschaulichung dieses Zusammenhangs dienen die beiden Plasmaparameter Θ und Γ . Sie können für alle Teilchensorten im System angegeben werden.

Der Entartungsparameter

$$\Theta = k_B T / E_F = \frac{k_B T 2m_e}{\hbar (3\pi^2 n_e)^{2/3}} \quad (1.1)$$

ist der Quotient aus thermischer Energie und Fermienergie und ist ein Maß für den Einfluss von Quanteneffekten im System. Er wird in der Regel für die Elektronen betrachtet, da sie meist die quantenmechanischen Effekte bestimmen. Für die Metalle nimmt er einen Wert nicht größer als eins an, das heißt hier dominieren die Quanteneffekte. Als Folge tritt im Metall ein entartetes Elektronengas auf, das für seinen metallischen Glanz und die hohe elektrische Leitfähigkeit verantwortlich ist. Gase hingegen zeigen nur bei sehr kleinen Temperaturen Quanteneffekte und können ansonsten mit den Gesetzen der klassischen Physik gut beschrieben werden. Die Linie $\Theta = 1$ trennt das Gebiet in dem Quanteneffekte wichtig sind von dem Gebiet, in dem sich die Materie mit den Gesetzen der klassischen Physik beschreiben lässt.

Der Kopplungsparameter

$$\Gamma = E_{\text{pot}} / k_B T = \frac{e^2 (\frac{4}{3}\pi n_e)^{1/3}}{k_B T} \quad (1.2)$$

ist der Quotient aus der mittleren potentiellen Energie der Coulombwechselwirkung und der thermischen Energie. Er wird häufig für das Ionensystem angegeben. Durch ihn lässt sich quantitativ beschreiben, ob ein System durch die kinetische Energie ($\Gamma < 1$) oder durch Wechselwirkungsenergie ($\Gamma > 1$) dominiert wird. Kondensierte Materie, die aus stark gebundenen Teilchen besteht kann so von freien Gasen abgegrenzt werden. Ist der Kopplungsparameter deutlich kleiner als eins, können Wechselwirkungsenergien im Vergleich zur thermischen Energie vernachlässigt werden. Ein solches System kann im Grenzfall des idealen Gases beschrieben werden. Bei einem Kopplungsparameter größer als eins treten im System vermehrt Vielteilcheneffekte und starke Korrelationen auf.

Die Region der warmen dichten Materie umfasst Temperaturen von einigen tausend bis eine Million Kelvin. Der Dichtebereich beginnt nahe der Festkörperdichte und erstreckt sich bis zu sehr hoch komprimierter Materie. Die Lage der Linien, auf denen Γ und Θ gleich eins sind, zeigt die Notwendigkeit, in diesem Gebiet die einsetzende Entartung und den Übergang von idealer zu korrelierter Materie hinreichend genau zu beschreiben.

In Abbildung 1.1 sind die Verläufe der thermodynamischen Zustände innerhalb verschiedener astrophysikalischer Objekte als Linien eingezeichnet. Der jeweilige Verlauf illustriert die Bedeutung der warmen dichten Materie für die Entwicklung von Modellen des Inneren dieser Objekte. Um die Struktur innerhalb von braunen Zwergen und Riesenplaneten zu verstehen, ist eine präzise Kenntnis der thermodynamischen Vorgänge bei diesen Bedingungen notwendig. Auch um Trägheitsfusion

realisieren zu können, muss das Gebiet der warmen dichten Materie für die Erzeugung der erforderlichen Bedingungen durchlaufen werden. Die Eigenschaften in diesem Gebiet haben einen großen Einfluss auf die Durchführung des gesamten Experimentes.

Mit dem Studium der oben erwähnten Objekte und der Durchführung der Experimente im Bereich der warmen dichten Materie stehen Mittel zur Verfügung, mit denen insbesondere Vielteilcheneffekte genauer untersucht und auf ihre Gültigkeit hin überprüft werden können. Auf diese Weise können nicht nur die beobachteten Erscheinungen durch die vorhandenen Theorien erklärt werden, sondern es können auch Schwachstellen in der theoretischen Grundlage entdeckt werden, falls die beobachteten Effekte nicht der Vorhersage entsprechen.

1.2 Warmer dichter Wasserstoff

Das Element Wasserstoff ist wichtig für die Modellierung des Inneren von Planeten und Sternen [Gui99b, Gui99a], weil es das am häufigsten im Universum auftretende Element ist und zusammen mit Helium über 99% der sichtbaren Materie im Universum ausmacht. Vor dem Hintergrund der in den letzten Jahren steigenden Anzahl von nachgewiesenen extrasolaren Planeten ist die Planetenmodellierung eine erfolgreiche Methode, um sich ein Bild vom Aufbau und den Eigenschaften der neu entdeckten Himmelskörper machen zu können.

Darüber hinaus werden die Wasserstoffisotope Deuterium und Tritium als Treibstoffe in Trägheitsfusionsexperimenten untersucht [LAB⁺04]. Um den experimentellen Verlauf vorhersagen und effiziente Treibstoffkapseln konstruieren zu können, müssen Hydrodynamik-Simulationen dieser Experimente durchgeführt werden, für die Zustandsgleichungsdaten sowie Daten für die elektrische und Wärmeleitfähigkeit erforderlich sind. In Zeiten sich verknappender Energiereserven werden große Anstrengungen unternommen, mit der Kernfusion eine weitere Energiequelle zu erschließen. Deshalb können diese Experimente von großer Bedeutung für die Zukunft sein.

Deshalb wurden zahlreiche Bemühungen unternommen, Wasserstoff und dessen Isotope sowohl experimentell als auch theoretisch über einen möglichst großen Temperatur- und Dichtebereich zu untersuchen. Insbesondere Stoßwellenexperimente ermöglichten eine systematische Untersuchung von Wasserstoff und seinen Isotopen im Megabar-Bereich. Zum Erzeugen der Stoßwellen werden zum Beispiel Sprengstoffe [MF06, BBI⁺05], Gaskanonen [Nel06], gepulste Starkstromentladungen [KHB⁺01, KHB⁺03, KHB⁺04] und Hochleistungslaser [CSP⁺97, HBC⁺09] eingesetzt. In Stoßwellen herrscht hoher Druck kombiniert mit hoher Temperatur, sie sind besonders geeignet, um das Gebiet der warmen dichten Materie zu untersuchen. In ihnen wird für einige zehn Nanosekunden der gewünschte thermody-

namische Zustand erzeugt. In dieser Zeit finden viele Stöße zwischen den Teilchen statt und die Materie liegt im thermodynamischen Gleichgewicht vor [Nel06].

Die wichtigsten Materialeigenschaften in diesem Kontext werden durch die Zustandsgleichung (EOS - *equation of state*) und durch abgeleitete Größen, beispielsweise die Schallgeschwindigkeit wiedergegeben. Des Weiteren sind optische Größen, wie das Reflexionsvermögen und die elektrische Leitfähigkeit aufschlussreiche Merkmale, die die besonderen Eigenschaften von warmem dichtem Wasserstoff bei Drücken um 1 Mbar hervorheben. In diesem Bereich findet ein Übergang von einem kaum elektrisch leitenden molekularen Fluid hin zu einem atomaren Fluid mit metallischer Leitfähigkeit statt. Zur Beschreibung des Fluids wird auch auf Größen der Festkörperphysik zurückgegriffen. Es kann in diesem Zusammenhang die Größe der fundamentalen Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband berechnet werden, welche grundsätzlich die optischen und Transporteigenschaften bestimmt. Die Bandlücke wird mit höherem Druck kleiner und führt in diesem Bereich zu einem exponentiellen Anstieg der Leitfähigkeit. Sie liegt schließlich bei typischen Werten für einfache Metalle wie zum Beispiel Cäsium. Ein solcher Nichtmetall-Metall-Übergang konnte in Wasserstoff bereits experimentell nachgewiesen werden [WMN96, NWM99] und äußert sich durch einen drastischen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit in einem kleinen Dichtebereich.

Die Kenntnis von strukturellen Übergängen zwischen verschiedenen Phasen ist notwendig, um ein System physikalisch beschreiben zu können. Bei Drücken unterhalb des Megabar-Bereichs ist das Phasendiagramm, in dem die Phasen und Übergänge zwischen ihnen dargestellt werden, für die meisten Substanzen gut untersucht. In der Regel sind feste, eine flüssige und eine gasförmige Phase bekannt, die jeweils durch Koexistenzlinien getrennt werden. Dieser bekannte Bereich wurde für Wasserstoff durch die durchgezogenen Koexistenzlinien in Abbildung 1.2 dargestellt. Darüber hinaus wird für höhere Temperaturen und höheren Druck das Phasendiagramm weiter intensiv erforscht und diskutiert. Das Verhalten bei großen Temperaturen ist wenig umstritten: es erfolgt ein temperaturgetriebener Übergang zu einem ionisierten Plasma, das heißt, die Bindungen des Systems werden durch die große kinetische Energie der Teilchen bei hoher Temperatur aufgebrochen. Dieser Vorgang erfolgt kontinuierlich und es gibt keine klare Phasengrenze. Bei hohem Druck ist zu erwarten, dass ein druckgetriebener Phasenübergang erster Ordnung auftritt, was durch viele Modelle im chemischen Bild vorhergesagt wird [LZ43, NS68, ER82, RK83, ER85, HKS87, SC89, SC91, SC92, SBT95, RRN95, EFHR96, BEF⁺99, Hol06, HNR07, ERRR08, EBR⁺09]. Der vorhergesagte Phasenübergang wird Plasmaphasenübergang (PPT - *plasma phase transition*) genannt. Die genaue Lage der vorhergesagten Koexistenzlinie hängt dabei stark von der verwendeten Näherung ab. Experimentell konnte ein Phasenübergang erster Ordnung in diesem Bereich bisher nicht nachgewiesen werden.

Um warmen dichten Wasserstoff zu beschreiben, wurden Konzepte aus der Plas-

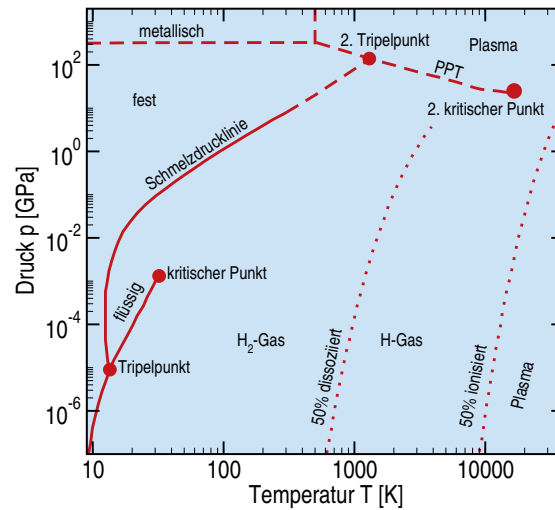


Abbildung 1.2: Das Phasendiagramm von Wasserstoff. Es zeigt die bekannten (durchgezogenen) und vorhergesagten (gestrichelten) Koexistenzlinien, die kritischen und Tripelpunkte. Über den PPT bei hohem Druck und seine Lage im Phasenübergang wird seit langem diskutiert [RH08].

maphysik angewendet [Red97, Red00]. Das vollständig ionisierte Vielteilchensystem aus Protonen und Elektronen kann erfolgreich mit Hilfe der Technik der Greenschen Funktionen beschrieben werden [KKER86]. Die Grenzfälle für sehr niedrige und sehr hohe Dichten sind exakt bekannt [KSK05]. Für mittlere Dichten können die Eigenschaften näherungsweise durch Padé-Formeln wiedergegeben werden [ERKS81, ER82].

Für die theoretische Untersuchung von partiell ionisierten Plasmen eignen sich Modelle im chemischen Bild. Im Rahmen des chemischen Bildes werden gebundene Zustände aus elementaren Teilchen als neue zusammengesetzte Teilchensorten beschrieben, die im chemischen Gleichgewicht stehen. Sie bestimmen die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Systems. Wasserstoff ist unter Laborbedingungen zunächst ein molekulares Fluid. Bei Erhöhung des Drucks und der Temperatur werden die Moleküle dissoziiert, was durch eine chemische Reaktionsgleichung, $H_2 \rightleftharpoons 2H$, beschrieben werden kann. Anschließend können die Atome in einer weiteren Reaktion, $H \rightleftharpoons e + p$, zu einem Elektron und einem Proton ionisiert werden.

Die gebundenen Zustände können ebenfalls mit der Methode der Greenschen Funktionen behandelt werden. In diesem Zusammenhang ist die Bethe-Salpeter-Gleichung zu lösen [KKER86]. Diese Rechnungen können in der Regel nicht ohne weitere Näherungen für die Selbstenergie und die dynamische effektive Wechselwirkung durchgeführt werden. Die Näherungen beeinflussen die Resultate und

erklären die teilweise großen Unterschiede zwischen den einzelnen Modellen. Ein viel genutzter Ansatz ist beispielsweise die Störungstheorie, die eine nur schwache Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen voraussetzt und ihre Gültigkeit bei höheren Dichten verliert. Erfolgversprechende Ergebnisse liefert auch die GW-Näherung, die die Eigenenergie und die Wechselwirkung in einem selbstkonsistenten Schema entwickelt, siehe zum Beispiel [For08, For09].

Die Modelle im chemischen Bild sind in der Lage, die Druckionisation in dichten Systemen zu beschreiben, was den starken Anstieg der Leitfähigkeit in diesem Bereich erklären kann. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass auch gebundene Zustände in diesem Bereich durch Hopping-Prozesse zur Leitfähigkeit beitragen könnten [RRKR01]. Grundsätzlich besteht auch das Problem, dass die gebundenen Zustände nicht eindeutig definiert werden können, da gerade im Bereich von Phasenübergängen die Abgrenzung eines zusammengesetzten Teilchens von einem Streuzustand schwierig ist.

Die Vorhersagen der Modelle im chemischen Bild, insbesondere den PPT betreffend, konnten von Simulationen im physikalischen Bild, welche im betreffenden Bereich des Phasendiagramms keine Anzeichen für einen Phasenübergang erster Ordnung zeigten, nicht bestätigt werden. Im Gegensatz zum chemischen Bild bestimmt im physikalischen Bild das Verhalten der einzelnen Grundbausteine die Eigenschaften des Systems und gebundene Zustände werden nicht als neue Teilchensorte beschrieben. Der Fortschritt in der Computertechnologie ermöglichte die Entwicklung und Anwendung von Ab-initio-Simulationen im physikalischen Bild, wie zum Beispiel Pfadintegral-Monte-Carlo [CM01, DPC06] oder FT-DFT-MD [CKK⁺95, CKB⁺00], die Quanteneffekte und Korrelationen systematisch mit einbeziehen. Die Abkürzung FT-DFT-MD steht für die in dieser Arbeit verwendete Kombination aus Dichtefunktionaltheorie bei endlichen Temperaturen (*finite temperature*) und Molekulardynamik-Simulationen. Zur Abgrenzung von anderen Varianten der Ab-initio-Simulationen wird im Folgenden die Bezeichnung FT-DFT-MD verwendet. Diese Methode ermöglicht heute eine sehr präzise Vorhersage für Effekte und Vorgänge in einer Vielzahl physikalischer Systeme. Insbesondere für die theoretische Erforschung warmer dichter Materie haben sich FT-DFT-MD-Simulationen als sehr nützliches und erfolgreiches Werkzeug herausgestellt [LKC97, CBK⁺01, DKC02, Des03, VTMB07, BMG04, LCM04, MDC⁺05, MLB⁺07]. Die Kombination aus Dichtefunktionaltheorie (DFT) und klassischer Molekulardynamik (MD) erlaubt sowohl die Behandlung von Korrelationen als auch von Quanteneffekten. Dabei geht die Dichtefunktionaltheorie über den Ansatz der Störungstheorie hinaus, da mit ihr die Schrödingergleichung für die voll wechselwirkenden Teilchen durch eine Abbildung des Problems auf ein effektives Einteilchenproblem gelöst wird. Dafür sind gute Näherungen für das Austausch-Korrelations-Funktional erforderlich, die auch zur Verfügung stehen [PBE96, HSE03, AM05].

1.3 Struktur und Ziele dieser Arbeit

In der vorliegenden Arbeit wird ein breites Spektrum an physikalischen Eigenschaften von warmem dichtem Wasserstoff präsentiert, die mit Hilfe der Methode der FT-DFT-MD-Simulationen gewonnen wurden. Diese werden mit dem Programm VASP (*vienna ab-initio simulation package*) durchgeführt. Zunächst werden die Grundlagen der FT-DFT-MD in Kapitel 2 vorgestellt. Danach werden deren Umsetzung und das Programm VASP in Kapitel 3 erläutert. Die Berechnung der Transportgrößen wird in Kapitel 4 hergeleitet und erläutert. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse für die Zustandsgleichung und in Kapitel 6 die Resultate für die Transporteigenschaften präsentiert.

Zu den wichtigsten Eigenschaften von warmem dichtem Wasserstoff gehören die Zustandsgleichung und die Transportgrößen, die im Zusammenhang mit dem Metall-Nichtmetall-Übergang von Wasserstoff unter hohem Druck erläutert werden. Bei der Gegenüberstellung der erhaltenen Resultate mit den Vorhersagen von Modellen im chemischen Bild werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede untersucht. Die theoretischen Ergebnisse werden im Vergleich mit verfügbaren experimentellen Daten bewertet und ihre Bedeutung für unser heutiges Verständnis von Wasserstoff unter extremen Bedingungen dargestellt.

Das Hauptziel dieser Arbeit ist es, Wasserstoff unter hohem Druck zu beschreiben. Die thermodynamische Beschreibung wird vor allem durch die Zustandsgleichung, den dichte- und temperaturabhängigen funktionalen Verlauf des Drucks und der inneren Energie vorgenommen. Diese Zustandsgleichung soll als Basis für Modelle des inneren Aufbaus großer Planeten dienen, die auf genaue Daten im Bereich der warmen dichten Materie angewiesen sind. Der Aufbau und die Bereitstellung einer Datenbank für durch Dritte nutzbare Zustandsgleichungsdaten über einen großen Dichte- und Temperaturbereich (LM-REOS) [HRD08, NHK⁺08] ist ein sehr wichtiges Ziel dieser Arbeit. Kombiniert mit den EOS-Daten für Wasser [FMNR09] und Helium [KHR⁺07] konnten bereits sehr erfolgreiche Arbeiten zur Modellierung von solaren und extrasolaren Riesenplaneten durchgeführt werden [NHK⁺08, FN10, VIGN10, NKRN10, KNRS10, RMNF10]. Weiterhin kann dieser Datensatz für weitere Anwendungen, wie die Beschreibung des Verhaltens von Materie in Experimenten mit hoher Energiedichte, verwendet werden.

Da im Megabar-Bereich Quanteneffekte und Korrelationen eine große Rolle spielen, ist die Methode der FT-DFT-MD eine sehr geeignete Wahl, um eine präzise Zustandsgleichung erstellen zu können. Eine wichtige Aufgabe ist weiter, die theoretisch gewonnenen Daten zu beurteilen und den Geltungsbereich abzuschätzen. Hierfür ist es unerlässlich, die gewonnenen Ergebnisse mit Experimenten zu vergleichen. Das ist bei sehr hohen Drücken meist nicht direkt möglich, da sich in entsprechenden Experimenten die Zustandsgleichung nicht direkt messen lässt. Es ist notwendig für den Vergleich andere Größen heranzuziehen. Eine Möglichkeit ist

die Hugoniot-Kurve, die die Zustandsgleichung mit Ergebnissen von Stoßwellenexperimenten in Verbindung bringt. Des Weiteren bieten Strukturfaktoren, die aus den Paarkorrelationsfunktionen einer MD-Simulation gewonnen werden können, die Möglichkeit, mit Thomson-Streuexperimenten zu vergleichen. Diese Experimente nutzen das Streuverhalten von dichter Materie zu Diagnosezwecken.

Ein weiteres Problem ist, dass alle Experimente unter sehr hohem Druck aufwendig und sehr teuer sind. Deswegen war es im Rahmen dieser Arbeit interessant, die hier vorgestellte Methode auch auf andere Stoffe anzuwenden, um die Güte im Vergleich mit anderen Stoffen testen zu können. Folglich werden in dieser Arbeit auch Ergebnisse für Beryllium und Lithiumhydrid gezeigt. Für sie stehen experimentelle Daten zum Vergleich zur Verfügung. Stimmen die Ergebnisse der FT-DFT-MD auch bei anderen Stoffen mit den Experimenten überein, ist dies ein weiterer Beleg für die Güte der Methode.

Die Hauptergebnisse dieser Arbeit sind die Zustandsgleichung von warmem dichtem Wasserstoff und seine Transportgrößen, zu denen die elektrische und Wärmeleitfähigkeit sowie die Thermokraft und die Lorenz-Zahl gehören. Diese wurden insbesondere im Zusammenhang mit dem Metall-Nichtmetall-Übergang untersucht.

2 Grundlagen der DFT-Molekulardynamik

2.1 Das Vielteilchenproblem

Die Wellenfunktion eines physikalischen Systems einschließlich ihrer zeitlichen Entwicklung ist bestimmt durch den Hamiltonoperator. Er spielt damit die grundlegende Rolle im mathematischen Formalismus der Quantenmechanik [LL58]. Für ein Vielteilchensystem aus Ionen und Elektronen lautet der Hamiltonoperator unter Vernachlässigung relativistischer Effekte und der Teilchenspins:

$$\hat{H} = \sum_I \frac{\hat{\mathbf{p}}_I^2}{2M_I} + \sum_i \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} + \sum_{I < J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\hat{\mathbf{R}}_I - \hat{\mathbf{R}}_J|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} - \sum_{I,i} \frac{e^2 Z_I}{|\hat{\mathbf{R}}_I - \hat{\mathbf{r}}_i|} \quad . \quad (2.1)$$

Hierbei durchlaufen die groß geschriebenen Indizes die Ionen und die klein geschriebenen die Elektronen, $\hat{\mathbf{p}}$ ist der Impulsoperator, $\hat{\mathbf{r}}$ und $\hat{\mathbf{R}}$ sind die Ortsoperatoren der Elektronen und Ionen. Weiterhin sind Z_I die Kernladungszahlen der Ionen, m_e die Masse der Elektronen, M_I die Masse der Ionen und e die Elementarladung. Die einzelnen Summanden erhalten üblicherweise folgende Abkürzungen:

$$\hat{H} = \hat{K}_I + \hat{K}_e + \hat{U}_{II} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{eI} \quad . \quad (2.2)$$

Die Terme \hat{K}_I und \hat{K}_e stellen die kinetischen Energien der Ionen und Elektronen dar, \hat{U}_{II} und \hat{U}_{ee} sind die Operatoren der Coulomb-Wechselwirkung jeweils zwischen den Ionen und Elektronen und \hat{V}_{eI} repräsentiert die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionen und Elektronen.

Es ist keine analytische Lösung des Vielteilchenproblems bekannt. Der Versuch, die Schrödingergleichung mit diesem Hamiltonoperator ohne weitere Näherung numerisch zu lösen, ist bereits für eine kleine Teilchenzahl von ungefähr 10 zum Scheitern verurteilt, da die Komplexität dieses Problems exponentiell mit der Teilchenzahl wächst [Koh99]. Um dennoch eine physikalische Behandlung des Vielteilchenproblems zu ermöglichen, werden Näherungen angewendet, die den Rechenaufwand verringern. Eine sehr erfolgreiche Methode, die solche Näherungen verwendet, stellen FT-DFT-MD-Simulationen dar, welche die Dichtefunktionaltheorie

(DFT) und die klassische Molekulardynamik (MD) miteinander zur FT-DFT-MD kombinieren. Grundlage für diese Kombination ist die Born-Oppenheimer-Näherung, die im folgenden Abschnitt vorgestellt wird. Durch sie ist es möglich, die Elektronen getrennt von den Ionen zu behandeln und somit verschiedene Modelle und Näherungen für beide Teilchensorten anzuwenden. Während die Ionen als klassische Teilchen in einer MD simuliert werden, erfolgt die Behandlung der Elektronen im Rahmen der DFT, die im Anschluss dargestellt wird.

2.2 Born-Oppenheimer-Näherung

Atomkerne, die im Zusammenhang mit einer MD oft als die Ionen bezeichnet werden, sind mindestens drei Größenordnungen schwerer als ein Elektron. Das leichteste Ion ist der Kern des Wasserstoffisotops Protium, also ein Proton. Ein Proton ist ungefähr 1836 Mal so schwer wie ein Elektron. Aufgrund dieses großen Massenunterschiedes erfolgt die Dynamik von Elektronen und Ionen auf unterschiedlichen Zeitskalen, die Ionen bewegen sich um Größenordnungen langsamer als die Elektronen. Hier setzt die Born-Oppenheimer-Näherung [BO27] an, die die Dynamik der beiden trennt und eine Behandlung innerhalb unterschiedlicher Näherungen zulässt.

In der FT-DFT-MD wird die Elektronenstruktur berechnet, indem das statische Elektronenproblem für eine Menge Ionen an fixierten Positionen behandelt wird. Die Elektronen werden als quasistatisch im Vergleich zur Ionendynamik angenommen. Ziel ist es, den elektronischen Teil des Problems mit einer zeitunabhängigen Schrödingergleichung lösen zu können. Sie lautet für den elektronischen Grundzustand:

$$\left(\hat{K}_e + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{eI}\right) |\Psi_0\rangle = E_0 |\Psi_0\rangle \quad . \quad (2.3)$$

Die Zeitabhängigkeit der Elektronenstruktur ist infolgedessen eine Konsequenz aus der Ionenbewegung. Direkte Elektronendynamik, wie sie etwa bei der Laser-Materie-Wechselwirkung von Bedeutung ist, kann in der FT-DFT-MD deshalb nicht behandelt werden. Für die Ionen werden aufgrund ihrer hohen Masse alle Quanteneffekte zusätzlich zur Born-Oppenheimer-Näherung ignoriert. Sie werden als klassische Teilchen betrachtet und ihre Bewegungsgleichung ist wie folgt definiert [Mar06, MH09]:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}(t) = -\nabla_I \min_{\Psi_0} \left\{ \langle \Psi_0 | \hat{K}_e + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{eI} | \Psi_0 \rangle \right\} \quad . \quad (2.4)$$

Ist das elektronische Problem gelöst, kann die Lösungen der Gleichung (2.3) benutzt werden, um die konkret verwendete Bewegungsgleichung zu formulieren:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}(t) = -\nabla_I \hat{U}_{II} - \nabla_I E_0 \quad . \quad (2.5)$$

Die Ionendynamik wird durch die Coulomb-Kräfte zwischen den Ionen und die Hellmann-Feynman-Kräfte, die sich aus dem Gradienten der Born-Oppenheimer-Energiefläche E_0 ergeben, bestimmt. Die Gleichungen (2.3) und (2.5) werden gleichzeitig gelöst, indem für jeden Schritt der MD, die der Bewegungsgleichung (2.5) folgt, das statische Elektronenproblem in Gleichung (2.3) mit Hilfe der DFT gelöst wird.

Im Folgenden wird zunächst die klassische Molekulardynamik beschrieben, mit der die Bewegungsgleichung der Ionen integriert wird. Im Anschluss wird auf die Dichtefunktionaltheorie, die für die Beschreibung der Elektronen genutzt wird, eingegangen

2.3 Klassische Molekulardynamik

Mit der klassischen Molekulardynamik steht ein Werkzeug bereit, mit dem sich eine Vielzahl von Problemen in der Physik und Chemie lösen lassen. Es existieren zahlreiche Programme, die das Verfahren erfolgreich umsetzen und mehrere Lehrbücher, die dieses Thema ausführlich behandeln, siehe unter anderem [HFPH95, AT89].

In der klassischen MD werden Atome und Moleküle beschrieben, indem eine klassische Bewegungsgleichung für eine bestimmte Teilchenzahl in einer Simulationsbox zeitlich diskret integriert wird. Die Kräfte auf die Teilchen ergeben sich durch eine von einem Potential bestimmte Paarwechselwirkung und eventuell vorhandene äußere Kräfte. Die Kräfte werden fortlaufend nach einem diskreten Zeitschritt neu berechnet und die Teilchen um einen kurzen Weg bewegt. Zu jedem Zeitschritt erfolgt eine Berechnung von den wichtigen thermodynamischen Größen.

Die mit diesem Verfahren vernachlässigten Quanteneffekte können durch die Benutzung effektiver Potentiale berücksichtigt werden, wie es oft mit der Abschirmung geschieht. In der FT-DFT-MD werden die Quanteneffekte der Elektronen in der Bewegungsgleichung für die Ionen, Gleichung (2.5), berücksichtigt, indem für jeden Zeitschritt die Hellmann-Feynman-Kräfte berechnet werden.

In dieser Arbeit werden in allen Fällen eine kubische Simulationszelle mit Volumen V verwendet, in der N Ionen mit der Masse M_I simuliert werden. Mit dieser Festlegung wird die Dichte des Systems $\varrho = \frac{NM_I}{V}$ als thermodynamische Zustandsgröße fixiert. Um ein reales thermodynamisches System mit unendlicher Ausdehnung zu simulieren, wird mit periodischen Randbedingungen gearbeitet. In jeder der drei Raumrichtungen wird so eine unendliche Anzahl von Abbildern der eigentlichen Simulationszelle erschaffen. Folglich gibt es eine Wechselwirkung der Teilchen in der Originalzelle mit ihren Abbildern.

2.3.1 Kontrolle der Iontemperatur

Bei dem bis jetzt beschriebenen Verfahren handelt es sich um ein abgeschlossenes System. In diesem ist die Energie eine Erhaltungsgröße und die Temperatur der Ionen wird sich innerhalb eines Simulationslaufs ändern. Deshalb benutzt man einen Thermostaten, um die Iontemperatur T einzustellen. Für die hier vorgestellte Arbeit wird die Methode von Nosé [Nos84, KH94] verwendet, in der das physikalische System um einen zusätzlichen Freiheitsgrad s erweitert wird. Dieses Verfahren kann als ein externes Wärmebad aufgefasst werden, welches an die Simulationsbox gekoppelt wird. Als erstes ändert sich der Term für die klassische kinetische Energie der Ionen, da die realen Geschwindigkeiten der Teilchen mit $\mathbf{v} = s\dot{\mathbf{r}}$ skaliert werden, siehe [AT89]:

$$K_I = \sum_I \frac{\mathbf{p}_I^2}{2s^2 M_I} \quad . \quad (2.6)$$

Im Hamiltonoperator ergibt sich durch den Thermostaten jeweils ein Zusatzterm für die kinetische und die potentielle Energie. Nach [KH94] lauten sie:

$$K_s = \frac{1}{2} Q \left(\frac{\dot{s}}{s} \right)^2 \quad , \quad (2.7)$$

$$V_s = g k_B T \ln s \quad . \quad (2.8)$$

Hierbei wurde die Boltzmann-Konstante mit k_B bezeichnet. Die Anzahl der Freiheitsgrade $g = 3(N_I - 1)$ ist kleiner als bei einer entsprechenden Anzahl freier Teilchen. Da der Massenschwerpunkt der Teilchen ruht, ist sein Ort festgelegt und die Zahl der Freiheitsgrade um drei reduziert. Über den Parameter T wird die Temperatur festgelegt. Der eingeführte Parameter Q dient zur Steuerung des Thermostaten und wird weiter unten erläutert. Mit dem erhaltenen Hamiltonoperator kann eine Bewegungsgleichung für die Variable s aufgestellt werden [KH94]:

$$Q\ddot{s} = s \sum_I M_I \ddot{\mathbf{R}}_I^2 - g k_B T s + Q \frac{\dot{s}^2}{s} \quad . \quad (2.9)$$

Für die klassische Bewegung der Ionen gilt aufgrund des Thermostaten eine neue Bewegungsgleichung, aus der sich zusätzliche Kräfte ergeben:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = \mathbf{F}_I - M_I \frac{\dot{s} \dot{\mathbf{R}}_I}{s} \quad . \quad (2.10)$$

In dieser Bewegungsgleichung sind \mathbf{F}_I die Kräfte auf die Ionen, die bereits aus Gleichung (2.5) bekannt sind. Über die zusätzlichen Kräfte wird dem System periodisch kinetische Energie zugeführt oder entzogen. Bei der so durchgeführten Kopplung eines Wärmebades an das simulierte System wird die kinetische Energie

des simulierten Ensembles zeitlich um folgenden Mittelwert schwanken, womit die Temperatur festgelegt ist [Nos84, KH94]:

$$\langle K_I \rangle = \frac{1}{2} g k_B T \quad . \quad (2.11)$$

Das Einkoppelverhalten wird über den Parameter Q gesteuert, welcher die Rolle einer Masse für die Variable s übernimmt. Q muss klein genug gewählt werden, um schnell ein thermodynamisches Gleichgewicht zu erreichen, aber auch groß genug, um korrekte Werte für die Energiefluktuationen im Ionensystem zu erhalten [BK92]. Die Energie wird nach [Nos84] mit der Eigenfrequenz des Thermostaten in das System eingekoppelt, die gegeben ist als:

$$\omega_T^2 = \frac{2gk_B T}{Q} \quad . \quad (2.12)$$

Die Eigenfrequenz des Thermostaten muss innerhalb derselben Größenordnung liegen wie die Frequenzen der im simulierten System charakteristischen Schwingungen. Das ist die Voraussetzung für eine effektive Energieeinkopplung durch den Thermostaten in das System, die notwendig ist, um ein thermodynamisches Gleichgewicht mit der gewünschten Temperatur zu erreichen. Die im Ionensystem charakteristischen Schwingungen können zum Beispiel Molekül- oder Gitterschwingungen sein. In den in dieser Arbeit vorgestellten Rechnungen wurde Q so gesetzt, dass die zur Eigenfrequenz gehörende Periodendauer des Thermostaten eine Länge von 40 MD-Zeitschritten hat. Bei liquiden molekularen Systemen ist darauf zu achten, dass die Länge des MD-Zeitschritts viel kleiner ist, als die Periodendauer der auftretenden Molekülschwingungen. Nach [AT89] sollte er höchstens 1/30 betragen. Durch diese Bedingung ist eine starke Kopplung des Thermostaten an das Ionensystem gewährleistet.

Mit dem Nosé-Thermostaten kann ein kanonisches Ensemble mit der Dichte ρ und der Iontemperatur T simuliert werden, beide werden als unabhängige Parameter vorgegeben. Das Gleichgewicht wird sich nicht notwendigerweise von Beginn an einstellen. Deswegen muss auf den ersten Simulationsschritten sorgfältig überprüft werden, ob sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Hierfür wird der zeitliche Verlauf des Mittelwerts der thermodynamischen Größen beobachtet. Ab dem Zeitpunkt, von dem an dieser sich nicht mehr außerhalb einer angestrebten Genauigkeit ändert, kann über den Simulationslauf gemittelt und die thermodynamischen Größen können bestimmt werden.

2.4 Dichtefunktionaltheorie für die Elektronen

2.4.1 Theoreme von Hohenberg und Kohn

Im folgenden Abschnitt wird eine Möglichkeit für die Lösung der Gleichung (2.3) vorgestellt. Die Gleichung beschreibt das Elektronensystem in einem durch die Ionen vorgegebenen statischen Potential und ist eine zeitunabhängige Schrödingergleichung. Um sie zu lösen, wird die DFT angewendet. Diese ist auf Grundlage der Theoreme von Hohenberg und Kohn aufgebaut, die sie in einer wegweisenden Arbeit aufstellten und bewiesen haben [HK64, Koh83]. Zwar bieten diese Theoreme noch keine praktische Anwendung im Sinne eines Verfahrens zur Lösung der Schrödingergleichung, sie bereiten aber den Weg dorthin.

Eine zentrale Rolle in der DFT spielt die Elektronendichte, die sich als Integral über die Vielteilchenwellenfunktion Ψ ergibt. Es werden alle bis auf eine Ortsvariablen der N Elektronen integriert:

$$n_e(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N \quad . \quad (2.13)$$

Die Elektronendichte n_e ist eine nichtnegative Funktion des Orts \mathbf{r} und ist auf die Anzahl der Elektronen normiert:

$$\int n_e(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N \quad . \quad (2.14)$$

Im Gegensatz zur Wellenfunktion ist die Elektronendichte messbar, zum Beispiel in Röntgen-Streuexperimenten. Aufgrund der anziehenden Coulomb-Kräfte der positiv geladenen Ionen hat die Elektronendichte lokale Maxima an deren Positionen. Die Form in der Nähe und der Wert der Elektronendichte an den Ionenpositionen ist durch das von den Ionen verursachte Coulomb-Potential bestimmt [KH01]. Hier ist der Gradient der Dichte nicht stetig, weshalb diese Maxima als Spitzen (*cusp*) bezeichnet werden. In der Elektronendichte sind damit auch die Information über die Positionen der Ionen, aber auch über deren Ladung enthalten.

Für die Elektronendichte wird ein erstes Theorem formuliert, das die Elektronendichte mit Gleichung (2.3) verbindet. Es besagt, dass der Operator des externen Potentials \hat{V}_{eI} eindeutig durch $n_e(\mathbf{r})$ bestimmt ist. Als Folge daraus sind der Hamiltonoperator, der mit \hat{V}_{eI} festgelegt ist, und der Grundzustand des Vielteilchensystems ein Funktional der Elektronendichte. Der Energieeigenwert E_0 aus Gleichung (2.3) ist also ein Energiefunktional, auf das später noch genauer eingegangen wird.

Das zweite Theorem beinhaltet, wie die Grundzustandsdichte der Elektronen gefunden werden kann. Nach diesem Theorem kann das Energiefunktional nur dann die Grundzustandsenergie annehmen, also minimal werden, wenn die zu Grunde

liegende Elektronendichte die Grundzustandsdichte ist:

$$E_0 \leq E[\tilde{n}_e(\mathbf{r})] \quad . \quad (2.15)$$

Nach dieser Gleichung wird eine beliebige Testdichte $\tilde{n}_e(\mathbf{r})$ immer einen Wert des Energiefunktionals größer oder gleich der Grundzustandsenergie liefern. Bei Gleichheit handelt es sich um die gesuchte Grundzustandsdichte.

Eine direkte Folgerung aus dem Theorem ist, dass mit einem Variationsansatz für die Elektronendichte und einer Minimierung des Energiefunktionals die Grundzustandsdichte und die Grundzustandsenergie des Systems gefunden werden können. Eine Voraussetzung hierfür ist es die Aufstellung eines geeigneten Energiefunktionals der Elektronendichte. Dies ist insbesondere deshalb schwierig, weil sich unter anderem die kinetische Energie der Elektronen nicht als Dichtefunktional schreiben lässt. Mit der Lösung dieses Problems beschäftigt sich Abschnitt 2.4.3.

2.4.2 Mermin-Formalismus für endliche Temperaturen

Bis hierhin wurde die Temperatur der Elektronen noch nicht berücksichtigt. Mermin [Mer65] hat die Theoreme von Hohenberg und Kohn für eine beliebige Temperatur T erweitert. Bei einer endlichen Temperatur kommt es zu einer Besetzung von angeregten Zuständen. Da die Theoreme von Hohenberg und Kohn für den Grundzustand formuliert wurden, verlieren sie nun ihre Gültigkeit. Mermin zeigt als Lösung die Einführung eines Dichtefunktionals der freien Energie [WD92, WMA92, DG90, PY89]:

$$F_e(T, V, N_e) = U_e - TS_e \quad . \quad (2.16)$$

Hierbei wurden die Entropie S_e der Elektronen, die auch die Wechselwirkungsterme enthält, und die innere Energie U_e der Elektronen verwendet, die sich aus dem Mittelwert des elektronischen Teils des Hamiltonoperators,

$$U_e = \langle \hat{K}_e + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{eI} \rangle \quad , \quad (2.17)$$

ergibt. Mermin konnte zeigen, dass die Theoreme von Hohenberg und Kohn weiterhin für das von ihm aufgestellte Funktional der freien Energie gelten. Für endliche Temperaturen ist in einem Variationsverfahren ein Dichtefunktional der freien Energie zu minimieren, um die Elektronendichte des thermischen Gleichgewichtszustands zu finden.

2.4.3 Kohn-Sham-Verfahren

Nach den Theoremen von Hohenberg und Kohn ist durch die Position der Ionen mittels des äußeren Potentials für das Elektronensystem die Grundzustandsdichte festgelegt. Direkte Ansätze zur Lösung dieses Problems haben sich als

nicht praktikabel herausgestellt, da nicht alle Beiträge zum Energiefunktional bekannt sind. Beispielsweise ist die funktionale Abhängigkeit der kinetischen Energie der Elektronen nicht analytisch bekannt. Um dieses Problem zu lösen, wurde der Kohn-Sham-Formalismus [Koh83] entwickelt. Grundlage ist die Tatsache, dass ein System aus nicht wechselwirkenden Teilchen mit einer Gesamtwellenfunktion beschrieben werden kann, die mit einer Slater-Determinante konstruiert wurde. Das heißt, ist eine antisymmetrisierte Linearkombination aus Einteilchen-Wellenfunktionen, den Kohn-Sham-Orbitalen $\varphi_i(\mathbf{r})$.

Diese Kohn-Sham-Orbitale lassen sich, da die Simulationen aufgrund der periodischen Randbedingungen in einem gitterperiodischen Potential durchgeführt werden, durch Blochfunktionen $u_{\mathbf{k}\mu}(\mathbf{r})$ darstellen [AM76]. Sie erhalten hierdurch einen Bandindex μ und eine Wellenzahl \mathbf{k} und werden mit dem Volumen V der Simulationszelle normiert:

$$\varphi_{\mathbf{k}\mu}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}\mu}(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.18)$$

Kohn und Sham schlugen vor, ein System aus nicht wechselwirkenden Teilchen zu finden, das dieselbe Elektronendichte ergibt, wie das wechselwirkende System. Die kinetische Energie des nicht wechselwirkenden Systems kann leicht berechnet und als Näherung für die kinetische Energie des wechselwirkenden Systems verwendet werden. Die Differenz zwischen diesen beiden Energien wird als Austausch- und Korrelationsbeitrag gesondert behandelt und in der Regel über Näherungen bestimmt, die weiter unten vorgestellt werden.

Für das nicht wechselwirkende System aus N Elektronen, im Folgenden Referenzsystem genannt, kann ein Hamiltonoperator aufgestellt werden. Alle Variablen und Operatoren mit Bezug auf das Referenzsystem bekommen den Index R :

$$\hat{H}_R = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + v_R(\mathbf{r}_i) \right] \quad . \quad (2.19)$$

Das Referenzpotential v_R wird so gewählt, dass die aus \hat{H}_R resultierende Elektronendichte gleich der Elektronendichte des wechselwirkenden Systems ist. Die Eigenzustände von \hat{H}_R können als Slater-Determinante der Kohn-Sham-Orbitale $\varphi_{\mathbf{k}r}$ dargestellt werden, hierfür wird v_R gitterperiodisch entsprechend der Simulationszelle gewählt.

Die einzelnen Kohn-Sham-Orbitale lassen sich unabhängig voneinander mit dem Kohn-Sham-Operator

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v_R(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

berechnen, der ein Einteilchenoperator ist. Hierzu wird die Kohn-Sham-Gleichung verwendet:

$$\hat{H}_{KS} \varphi_{\mathbf{k}\mu}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}\mu} \varphi_{\mathbf{k}\mu}(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.21)$$

Die Elektronendichte wird als Summe über die Betragsquadrate der Kohn-Sham-Orbitale berechnet:

$$n_e(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}\mu} f_{\mathbf{k}\mu} |\varphi_{\mathbf{k}\mu}|^2 \quad . \quad (2.22)$$

Dabei sind auch angeregte Zustände besetzt, die Besetzungszahl wird im thermischen Gleichgewicht durch die Fermi-Funktion bestimmt:

$$f_{\mathbf{k}\mu} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}\mu} - \mu_e)} + 1} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad . \quad (2.23)$$

Die kinetische Energie des Referenzsystems kann aus dem kinetischen Anteil von \hat{H}_{KS} berechnet werden:

$$K_R = -\frac{\hbar^2}{m_e} \sum_{\mathbf{k}\mu} f_{\mathbf{k}\mu} \langle \varphi_{\mathbf{k}\mu} | \nabla^2 | \varphi_{\mathbf{k}\mu} \rangle \quad . \quad (2.24)$$

Mit ihr wird ein Energiefunktional aufgestellt. Weitere bekannte Beiträge sind die Wechselwirkungsenergie der Elektronen mit den Ionen

$$V_{eI}[n_e(\mathbf{r})] = -\sum_I Z_I \int \frac{e^2 n_e(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|} d^3\mathbf{r} \quad (2.25)$$

und die klassische Wechselwirkungsenergie zwischen den Elektronen

$$U_{ee}^0[n_e(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{e^2 n_e(\mathbf{r}) n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad , \quad (2.26)$$

in der die unbekannte Quantenwechselwirkung zwischen den Elektronen, die in $U_{ee}^0[n_e(\mathbf{r})]$ enthalten ist, nicht berücksichtigt wird. Um ein Funktional der freien Energie aufstellen zu können, benötigt man noch die Entropie des Referenzsystems

$$S_R = -k_B \sum_{\mathbf{k}\mu} (f_{\mathbf{k}\mu} \ln f_{\mathbf{k}\mu} + (1 - f_{\mathbf{k}\mu}) \ln(1 - f_{\mathbf{k}\mu})) \quad . \quad (2.27)$$

Das Dichtefunktional der freien Energie lautet damit:

$$F[n_e(\mathbf{r})] = K_R + U_{ee}^0[n_e(\mathbf{r})] + V_{eI}[n_e(\mathbf{r})] - TS_R + F_{\text{XC}}[n_e(\mathbf{r})] \quad . \quad (2.28)$$

Alle nicht bekannten Terme wurden als das Austausch-Korrelationsfunktional F_{XC} zusammengefasst. Es hat folgende Struktur:

$$F_{\text{XC}}[n_e(\mathbf{r})] = K_e[n_e(\mathbf{r})] - K_R + U_{ee}[n_e(\mathbf{r})] - U_{ee}^0[n_e(\mathbf{r})] - TS_e[n_e(\mathbf{r})] + TS_R \quad . \quad (2.29)$$

Der Verlauf des Austausch-Korrelationsfunktionals ist unbekannt und muss durch Näherungen abgeschätzt werden. Hierbei handelt es sich um die zentrale Näherung in der Dichtefunktionaltheorie. Für die Näherung werden unterschiedliche

Ansätze benutzt, die einen Einfluss auf die Ergebnisse haben und deren Umsetzung unterschiedlich aufwendig ist. Die verschiedenen Näherungen für $F_{\text{XC}}[n_e(\mathbf{r})]$ werden in Abschnitt 2.4.4 diskutiert.

Zunächst ist noch zu klären, wie das Referenzpotential $v_{\text{R}}(\mathbf{r})$ bestimmt wird. Bekannt ist, dass bei seiner Verwendung die Referenzdichte dieselbe ist, wie die des wechselwirkenden Systems. Es ist möglich, $v_{\text{R}}(\mathbf{r})$ über die Minimierung des Kohn-Sham-Funktional (2.28) bei Variation der Dichte zu bestimmen [Koh06]. Die Teilchenzahl ist durch das Integral über die Elektronendichte eindeutig bestimmt und wird als Nebenbedingung mit dem Lagrange-Multiplikator μ berücksichtigt:

$$\frac{\delta}{\delta n_e(\mathbf{r}')}\left(F[n_e(\mathbf{r})] - \mu \int n_e(\mathbf{r}'')d^3\mathbf{r}'' = 0\right) \quad . \quad (2.30)$$

Durch Einsetzen des Funktionals (2.4.4) und Anwendung der Funktionalableitung wird hieraus folgende Gleichung:

$$\frac{\delta K_{\text{R}}[n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r}')} - \sum_I \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|} + \int \frac{e^2 n_e(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} d^3\mathbf{r}'' + \frac{\delta F_{\text{XC}}[n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r}')} = \mu \quad . \quad (2.31)$$

Der erste Term kann bei Betrachtung von Gleichung (2.21) berechnet werden. Für \hat{H}_{R} kann folgendes Energiefunktional aufgestellt werden, da es keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen des Referenzsystems gibt:

$$E_{v_{\text{R}}}[n_e(\mathbf{r})] = K_{\text{R}}[n_e(\mathbf{r})] + \int n_e(\mathbf{r}')v_{\text{R}}(\mathbf{r}')d^3\mathbf{r}' \quad . \quad (2.32)$$

Seine Grundzustandsdichte ist dieselbe, wie die des wechselwirkenden Systems, deshalb verschwindet die Funktionalableitung von $E_{v_{\text{R}}}[n_e(\mathbf{r})]$. Bei Anwendung des Variationsprinzips wie in Gleichung (2.30) ergibt sich:

$$\frac{\delta K_{\text{R}}[n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})} + v_{\text{R}}(\mathbf{r}) = \mu_{\text{R}} \quad . \quad (2.33)$$

Dabei ist μ_{R} das chemische Potential der nicht wechselwirkenden Teilchen, welches gleich dem chemischen Potential μ des wechselwirkenden Systems sein muss. Das Referenzpotential ergibt sich durch Vergleich mit Gleichung (2.31):

$$v_{\text{R}}(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|} + \int \frac{n_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + \frac{\delta F_{\text{XC}}[n_e(\mathbf{r})]}{\delta n_e(\mathbf{r})} \quad . \quad (2.34)$$

Die Gleichungen (2.21), (2.34) und (2.22) werden die Kohn-Sham-Gleichungen genannt und müssen zur Lösung des Elektronenproblems iterativ gelöst werden. Hierbei wird die Elektronendichte variiert und die Iteration erfolgt solange, bis die freie Energie $F[n_e(\mathbf{r})]$ bei einem Minimalwert konvergiert.

2.4.4 Näherung für das Austausch-Korrelations-Funktional

Das Austausch-Korrelations-Funktional ist nicht bekannt und muss approximiert werden. Dabei ist die Wahl einer geeigneten Näherung entscheidend, weil formal die gesamte Physik der Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch das Austausch-Korrelations-Funktional beschrieben wird. Die Güte der mit FT-DFT-MD berechneten Größen hängt stark von dieser Wahl ab und ist auch vom betrachteten Problem abhängig. Für das Austausch-Korrelations-Funktional sind eine Reihe exakter Eigenschaften und Grenzwerte bekannt, die in vielen Publikationen zur DFT aufgelistet werden, siehe zum Beispiel [KH01, DG90, PY89, Fit02]. Diese Eigenschaften sind bei der Formulierung einer Näherung als Randbedingungen zu beachten. Darüber hinaus werden die Näherungen zum Teil an spezielle physikalische Problemstellungen angepasst. Beispielsweise sollen viele Funktionale - wie zum Beispiel das Funktional AM05 [AM05] - möglichst gut die Strukturlängen im System reproduzieren [MAP⁺08], während andere die Bandlücke in Halbleitern besonders gut wiedergeben, was durch das HSE-Funktional realisiert wird [HSE03]. Die Konstruktion dieser Näherungen stellt immer einen Kompromiss zwischen den verschiedenen Anforderungen dar. Es wurde bisher keine für alle Problemstellungen optimal geeignete Näherung gefunden. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden keine neuen Näherungen entwickelt, sondern es wurde auf bekannte zurückgegriffen.

Zwar existieren einige Näherungen, die die Temperaturabhängigkeit explizit berücksichtigen und die freie Energie approximieren [PDw84, PAP86, KPRC86, GR80], aber bei den meisten Anwendungen, wie auch in dieser Arbeit, wird darauf verzichtet, ein temperaturabhängiges Funktional der freien Energie zu verwenden. Stattdessen wird dieses durch ein Funktional der inneren Energie ersetzt und der Entropieterm vernachlässigt, es gilt

$$F_{XC} = E_{XC} \quad . \quad (2.35)$$

John Perdew, der bei der Entwicklung vieler der heute benutzten Funktionale beteiligt war, hat eine Hierarchie der Funktionale vorgeschlagen [PS01, PRT⁺05], die nützlich für die Klassifizierung der Näherungen ist. Jede Stufe in dieser Hierarchie stellt eine Verbesserung der verwendeten Näherung dar.

Bei der ersten Stufe handelt es sich um die Lokale-Dichte-Näherung (LDA), die lediglich von der lokalen Dichte abhängt. Die zweite Stufe ist die verallgemeinerte Gradientennäherung (GGA), die den Gradienten der Elektronendichte als weiteren Parameter mit berücksichtigt. Die sogenannte Meta-GGA, welche auch den Laplace-Operator, also die zweite Ortsableitung der Dichte als zusätzliche Parameter mit berücksichtigt, ist die dritte Stufe. In der vierten Stufe wird der exakte Austausch (EXX) aus der Vielteilchen-Wellenfunktion berechnet, es handelt sich hierbei um die Fock-Austausch-Formel.

Üblicherweise wird zunächst eine Aufteilung in den Austauschteil

$$E_X[n_e(\mathbf{r})] = U_{ee}[n_e(\mathbf{r})] - U_{ee}^0[n_e(\mathbf{r})] \quad (2.36)$$

und den Korrelationsteil

$$E_C[n_e(\mathbf{r})] = T_e[n_e(\mathbf{r})] - T_R \quad (2.37)$$

vorgenommen.

Lokale-Dichte-Näherung

Die Lokale-Dichte-Näherung (LDA) ist die einfachste Näherung für das Austausch-Korrelations-Funktional. Sie ist exakt für das homogene Elektronengas und mit ihr ist eine gute Beschreibung einer sich schwach ändernde Elektronendichte möglich. Grundlage der LDA ist die Annahme, dass das Funktional nur von der lokalen Dichte $n_e(\mathbf{r})$ abhängt. Es lässt sich formal schreiben als:

$$E_{XC}^{LDA}[n_e(\mathbf{r})] = \int n_e(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{\text{hom}}[n_e(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (2.38)$$

Hierbei ist

$$\epsilon_{XC}^{\text{hom}}[n_e(\mathbf{r})] = \epsilon_X^{\text{hom}}[n_e(\mathbf{r})] + \epsilon_C^{\text{hom}}[n_e(\mathbf{r})] \quad (2.39)$$

die Austausch-Korrelations-Energie des homogenen Elektronengases und lässt sich in Austausch- und Korrelationsteil zerlegen. Der Austauschterm ist innerhalb der Hartree-Fock-Näherung bekannt [KH01, PY89]:

$$\epsilon_X^{\text{hom}}[n_e(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3n_e(\mathbf{r})}{\pi}} \quad (2.40)$$

Für die Korrelationsenergie gibt es eine Reihe von Parametrisierungen, die an numerische Rechnungen angepasst wurden. In VASP wird für die mitgelieferten LDA-Funktionale die Parametrisierung von Perdew und Zunger [PZ81] verwendet, die an die Resultate von Quanten-Monte-Carlo-Simulationen von Ceperley und Alder [CA80] angenähert ist. Sie lautet:

$$\epsilon_{C,CA}^{\text{hom}}[n_e(\mathbf{r})] = \begin{cases} \gamma/(1 + \beta_1\sqrt{r_s} + \beta_2r_s) & r_s \leq 1 \\ A \ln r_s + B + Cr_s \ln r_s + Dr_s & r_s > 1 \end{cases}, \quad (2.41)$$

wobei der Brueckner-Parameter

$$r_s = \sqrt[3]{3/(4\pi n_e(\mathbf{r}) a_B^3)} \quad (2.42)$$

und der Bohrsche Radius a_B benutzt werden. Weiterhin wurden folgende Parameter bei der Anpassung gefunden: $\gamma = -0,1423$, $\beta_1 = 1,0529$, $\beta_2 = 0,3334$, $A = 0,0311$, $B = -0,048$, $C = 0,0020$ und $D = -0,0116$.

Die LDA stellt eine erste und sehr einfache Näherung dar [KS65]. Trotzdem liefert sie gute Ergebnisse für die Berechnung realer Systeme [Koh99]: Bindungslängen und damit die Struktur von Molekülen und Festkörpern mit einer Genauigkeit von $\approx 1\%$ reproduziert werden. Ionisations- und Dissoziationsenergien können dagegen lediglich mit einer großen Abweichung von mehr als 20 % vorhergesagt werden. Die LDA stellt ein beliebtes Werkzeug in der FT-DFT-MD dar, mit dem der Rechenaufwand gering gehalten und strukturelle Eigenschaften präzise berechnet werden können.

Bei der Verwendung des LDA-Funktional wird die fundamentale Bandlücke in Halbleitern und anderen Materialien unterschätzt. Dieses sogenannte Bandlückenproblem führt zu abweichenden Ionisationsenergien, wie oben erwähnt wurde. Insbesondere bei der Berechnung von Leitfähigkeiten kann die Größe der Bandlücke eine entscheidende Rolle spielen, weshalb hierfür Funktionale favorisiert werden, die dieses Problem vermeiden, vgl. Abschnitt 2.4.4.

Verallgemeinerte Gradientennäherung

Die Verallgemeinerte Gradientennäherung (GGA) stellt eine Verbesserung gegenüber der LDA dar. Für die Berechnung werden hier nicht nur die Elektronendichte, sondern auch ihr Gradient berücksichtigt:

$$E_{XC}^{GGA}[n_e(\mathbf{r})] = \int f(n_e(\mathbf{r}), \nabla n_e(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad . \quad (2.43)$$

Wie auch bei der LDA gibt es bei der GGA verschiedene Möglichkeiten der Parametrisierung. In VASP stehen die Varianten PW91 [PCV⁺92], PBE [PBE96] und seit neuestem auch AM05 [AM05] zur Verfügung. Von diesen wird in der vorliegenden Arbeit ausschließlich das PBE-Funktional verwendet. Deshalb wird diese Parametrisierung kurz vorgestellt. Zunächst wird der Austauschanteil unabhängig vom Korrelationsanteil behandelt:

$$E_{XC}^{PBE}[n_e(\mathbf{r})] = E_X^{PBE}[n_e(\mathbf{r})] + E_C^{PBE}[n_e(\mathbf{r})] \quad . \quad (2.44)$$

Die Austauschenergie kann analog zur LDA formuliert werden:

$$E_X^{PBE}[n_e(\mathbf{r})] = \int n_e(\mathbf{r}) \epsilon_X^{\text{hom}}(n_e(\mathbf{r})) F(s) d^3\mathbf{r} \quad , \quad (2.45)$$

wobei $\epsilon_X^{\text{hom}}(n_e(\mathbf{r}))$ aus Gleichung (2.40) bekannt ist. Es wurde der *enhancement factor* F eingeführt wurde, der vom Dichteparameter s abhängt. Mit Hilfe der Fermi-Wellenzahl

$$k_F[n_e(\mathbf{r})] = \sqrt[3]{3\pi^2 n_e(\mathbf{r})} \quad (2.46)$$

lautet der Dichteparameter:

$$s = \frac{|\nabla n_e(\mathbf{r})|}{2k_F n_e(\mathbf{r})} . \quad (2.47)$$

Der *enhancement factor* F ist wie folgt parametrisiert:

$$F(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}} , \quad (2.48)$$

wobei die Parameter mit den Werten $\kappa = 0,804$ und $\mu = 0,21951$ verwendet wurden, um genau bekannte Randbedingungen zu erfüllen [Koh06, PBE96].

Die Korrelationsenergie hat folgende Form:

$$E_C^{\text{PBE}}[n_e(\mathbf{r})] = \int n_e(\mathbf{r}) (\epsilon_C^{\text{hom}}[n_e(\mathbf{r})] + H(n_e(\mathbf{r}), t)) d^3\mathbf{r} . \quad (2.49)$$

Diese einfache Form enthält die Korrelationsenergie aus Gleichung (2.41) und den Gradientenbeitrag H . Aufgrund verschiedener Grenzfälle muss H folgende funktionale Form haben:

$$H(n_e(\mathbf{r}), t) = \frac{e^2}{a_B} \gamma \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^2} \right] \right\} . \quad (2.50)$$

Hierin ist folgende Abkürzung enthalten:

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left\{ \frac{-\epsilon_C^{\text{hom}}[n_e(\mathbf{r})]}{\gamma e^2 / a_B} \right\} - 1 \right]^{-1} . \quad (2.51)$$

In den vorgestellten Gleichungen wurden die zwei durch Grenzfälle bestimmten Parameter $\beta = 0,0667251$ und $\gamma = (1 - \ln 2)/\pi^2 = 0,031091$ verwendet.

Der Gradient ist in der Variablen

$$t = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2k_s n(\mathbf{r})} \quad (2.52)$$

enthalten, die die Thomas-Fermi-Abschirm-Wellenzahl k_s enthält:

$$k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi a_B}} . \quad (2.53)$$

Der Vorteil von PBE gegenüber anderen GGAs ist, dass keine empirische Anpassung von Parametern an Experimente vorgenommen wurde. Das PBE-Funktional stellt wie andere Funktionale in der GGA eine Verbesserung gegenüber LDA-Funktionalen dar, da nun Inhomogenitäten in der Elektronendichte berücksichtigt werden. So werden unter anderem Bindungsenergien und -längen besser beschrieben. Es ist ebenfalls ein kleiner Fortschritt bei der Abschätzung der Bandlücke in Halbleitern zu verzeichnen, allerdings wird diese in der Regel weiterhin deutlich unterschätzt.

Weitere Näherungen

Obwohl das PBE-Funktional viele Eigenschaften bereits sehr gut beschreibt, gelingt es immer noch nicht, das Bandlückenproblem zu lösen. Mit ihm sind eine falsche Beschreibung von Ionisationszuständen und eine Überschätzung der elektrischen Leitfähigkeit verbunden. Um dieses Problem zu lösen, wurden Hybridfunktionale entwickelt, zum Beispiel das HSE-Funktional [HSE03, HSE06], die die nichtlokale Fock-Austauschenergie enthalten. Diese ist numerisch nur unter deutlich höherem Aufwand zu berechnen, sodass die zusätzlich gewonnene Genauigkeit nur mit einer um Größenordnungen höheren Rechenzeit erreicht wird. Für MD-Simulationen sind diese Funktionale deshalb noch nicht geeignet. Einzig die elektrische Leitfähigkeit, die nur bei einigen wenigen Ionenkonfigurationen ausgewertet wird, kann realistisch mit Hybridfunctionalen berechnet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Reihe von Berechnungen der Leitfähigkeit entlang der Hugoniot-Kurve von Wasserstoff vorgenommen, die eine Korrektur der Ergebnisse mit dem PBE-Funktional von 20 bis 30 % nach unten ergaben. Da sich die Leitfähigkeit aber entlang der Hugoniot-Kurve um viele Größenordnungen ändert und hier ein großer Unterschied von mehreren Größenordnungen zwischen Experiment und Theorie existiert, stellt diese Korrektur allenfalls eine kleine Verbesserung dar und konnte bei der Leitfähigkeit entlang der Hugoniot-Kurve keinen entscheidenden Fortschritt erbringen. Alle anderen Rechnungen, die in dieser Arbeit präsentiert werden, wurden mit dem PBE-Funktional durchgeführt.

Ein Beispiel für die erfolgreiche Anwendung des HSE-Funktional bei der Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit in warmer dichter Materie ist in [Fre10, FMR10] zu finden.

2.4.5 Entwicklung nach ebenen Wellen

Die hier dargestellten FT-DFT-MD-Simulationen werden in einer kubischen Simulationsbox mit periodischen Randbedingungen durchgeführt. Aufgrund dieser periodischen Randbedingungen setzen sich die Wellenfunktionen aus einem Phasenfaktor und einem periodischen Teil $u_{\mathbf{k}\mu}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}\mu}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ zusammen. Generell gilt, dass sich jede Funktion als Fouriertransformierte einer Funktion im reziproken Raum darstellen lässt, also auch die Blochfunktionen:

$$u_{\mathbf{k}\mu}(\mathbf{r}) = \int e^{i\mathbf{r}\mathbf{k}'} \tilde{u}_{\mathbf{k}\mu}(\mathbf{k}') d^3\mathbf{k}' \quad . \quad (2.54)$$

Durch die Periodizität der Blochfunktion liefert das Integral lediglich Beiträge an den zu den Gittervektoren \mathbf{R} reziproken Vektoren \mathbf{G} . Die Gittervektoren spannen eine Simulationszelle mit dem Volumen V auf. Die Blochfunktionen lassen sich

wie folgt darstellen:

$$u_{\mathbf{k}\mu}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}\mu}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad . \quad (2.55)$$

Die Fouriertransformation wird zu einer Fourierreihe mit den Fourierkoeffizienten $C_{\mathbf{k}\mu}(\mathbf{G})$ mit der sich die Kohn-Sham-Orbitale darstellen lassen:

$$\varphi_{\mathbf{k}\mu} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}\mu}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad . \quad (2.56)$$

Diese Darstellung wird als Entwicklung in ebene Wellen bezeichnet. Aus praktischen Gründen muss die Summe über die Wellenzahl \mathbf{G} nach endlich langer Zeit abgebrochen werden. Die Abbruchbedingung wird durch eine *Cutoff*-Energie über die Beziehung

$$E_{\text{cut}} > \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \quad (2.57)$$

festgelegt. Eine Grundvoraussetzung für die hier vorgestellten Ergebnisse ist die Konvergenz der DFT-Rechnungen bezüglich der *Cutoff*-Energie. Deshalb muss auf ihre Überprüfung großer Wert gelegt werden.

Mit nach ebenen Wellen entwickelten Kohn-Sham-Orbitalen ist es möglich, die Kohn-Sham-Gleichung (2.21) in den reziproken Raum zu überführen, wodurch aus der Differentialgleichung eine algebraische Gleichung wird [Koh06]:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + \tilde{v}_R(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right) C_{\mathbf{k}\mu}(\mathbf{G}') = \varepsilon_{\mathbf{k}\mu} C_{\mathbf{k}\mu}(\mathbf{G}) \quad . \quad (2.58)$$

Diese Gleichung stellt die Basis dar, mit der VASP DFT-Rechnungen durchführt.

2.4.6 Pseudopotentiale

Mit den Kohn-Sham-Gleichungen ist die Lösung des Elektronenproblems prinzipiell möglich. Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, dass es günstig ist, die Wellenfunktionen nach ebenen Wellen zu entwickeln. In kernnahen Bereichen erweist es sich als äußerst schwierig, die Wellenfunktion mit ebenen Wellen darzustellen. Praktisch äußert sich das durch die große Anzahl ebener Wellen, die zur korrekten Darstellung der Wellenfunktion benötigt werden. Infolgedessen muss die *Cutoff*-Energie sehr groß gewählt werden. Der Grund hierfür ist, dass sich für ein divergentes Potential wie dem Coulomb-Potential im kernnahen Bereich Bedingungen ergeben, die sich mit ebenen Wellen schwer darstellen lassen. Zwar divergieren die Wellenfunktionen hier nicht, aber es bilden sich Knoten und direkt an den Kernpositionen eine Spitze [AM76, KH01].

Um den Rechenaufwand zu verringern, wird im kernnahen Bereich versucht, die Wellenfunktion zu glätten. Hierfür sind zwei Überlegungen wichtig. Erstens sind

für chemische und strukturelle Eigenschaften meist nur die Valenzelektronen von Bedeutung und zweitens ist auch die elektronische Struktur der Valenzelektronen für die meisten Effekte nur im Bindungsbereich und nicht im Kernbereich relevant. Diese Überlegung ist nicht für alle Bedingungen richtig, zum Beispiel können bei sehr hohen Temperaturen auch die kernnahen Elektronen angeregt werden, sodass eine Unterscheidung in Kern- und Valenzelektronen nicht mehr möglich ist. Des Weiteren kann bei sehr hohen Dichten die elektronische Struktur im kernnahen Bereich wichtig werden. Für viele Anwendungen hat sich aber gezeigt, dass die Wellenfunktion im kernnahen Bereich durch Vereinfachungen hinreichend genau beschrieben wird.

Eine Vereinfachung ist die *Frozen-Core*-Näherung. Tief gebundene Elektronen werden als statisch angenommen und in einem effektiven Potential mit dem Kern zusammengefasst. Gemeinsam mit diesem erzeugen sie ein abgeschirmtes Potential, das glatter ist als das reine Coulomb-Potential und eine effizientere Behandlung zulässt. Für viele Elemente mit höherer Ordnungszahl stellt dies schon eine enorme Verbesserung dar, ist aber für Wasserstoff nicht anwendbar, da dieses nur ein Elektron besitzt.

Eine Möglichkeit, die Rechnungen zu beschleunigen, ist die Verwendung von Pseudopotentialen. Hiermit wird die zweite Überlegung umgesetzt, dass auch die Wellenfunktion der Valenzelektronen im kernnahen Bereich nur einen geringen Einfluss auf die Eigenschaften des Systems hat. Ziel ist es, für ein isoliertes Atom ein solches Potential für den Kern zu finden, das außerhalb eines *Cutoff*-Radius r_C dieselben Wellenfunktionen wie das Coulombpotential liefert, aber innerhalb eine deutlich glattere.

Bereits 1959 wurde ein Verfahren vorgestellt, mit dem allgemein ein Pseudopotential formuliert wurde [PK59]. Das Verfahren zur Gewinnung eines Pseudopotentials kann unter Verwendung der exakten Kern- und Valenzzustände $|\Psi_K\rangle$ und $|\Psi_V\rangle$ demonstriert werden, wobei hier zwischen den kernnahen und kernfernen Zuständen der Valenzelektronen unterschieden wird und nicht zwischen Valenz- und Kernelektronen [Pic89]. Ausgangspunkt \hat{V}_{PS} ist die radiale Schrödingergleichung für das isolierte Atom:

$$\hat{H}_{\text{Atom}}|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle, \quad i = K, V \quad . \quad (2.59)$$

Die komplizierte Struktur nahe des Kerns hat ihre Ursache in der Orthogonalität der Valenz- und Kernzustände. Es werden folgende Pseudovalenzwellenfunktionen eingeführt, die eine deutlich glattere Struktur aufweisen, nachdem die Oszillationen abgezogen wurden:

$$|\psi_V\rangle = |\Psi_V\rangle + \sum_K \alpha_{KV}|\Psi_K\rangle \quad . \quad (2.60)$$

Hier wurde $\alpha_{KV} = \langle\Psi_K|\psi_V\rangle$ verwendet. Wird \hat{H}_{Atom} auf $|\psi_V\rangle$ angewendet, ergibt

sich:

$$\hat{H}_{\text{Atom}}|\psi_V\rangle = E_V|\Psi_V\rangle + \sum_K E_K|\Psi_K\rangle\alpha_{KV} \quad (2.61)$$

$$= E_V|\psi_V\rangle + \sum_K (E_K - E_V)|\Psi_K\rangle\alpha_{KV} \quad . \quad (2.62)$$

Damit entsteht eine neue Schrödingergleichung für die Pseudovalenzzustände:

$$\hat{H}_{\text{Atom}}|\psi_V\rangle + \left[\sum_K (E_V - E_K)|\Psi_K\rangle\langle\Psi_K| \right] |\psi_V\rangle = E|\psi_V\rangle \quad . \quad (2.63)$$

Der Pseudo-Hamiltonoperator, der aus dieser Gleichung entsteht, lautet:

$$\hat{H}_{\text{PS}} = \hat{H}_{\text{Atom}} + \sum_K (E_V - E_K)|\Psi_K\rangle\langle\Psi_K| \quad . \quad (2.64)$$

Dessen Potentialanteil wird separiert und bildet dann das Pseudopotential:

$$\hat{V}_{\text{PS}} = \hat{V}_{\text{Kern}} + \sum_K (E_V - E_K)|\Psi_K\rangle\langle\Psi_K| \quad . \quad (2.65)$$

Die Lösung der Schrödingergleichung mit diesem Potential liefert mit den Pseudovalenzzuständen deutlich glattere Ergebnisse, die effizient nach ebenen Wellen entwickelt werden können. Die Pseudovalenzzustände liefern die gleichen Eigenwerte, wie die eigentlichen Valenzzustände. Daneben gibt es weitere Bedingungen, die an das Pseudopotential gestellt werden. Außerhalb eines gewählten *Cutoff*-Radius sind die erzeugten Pseudowellenfunktionen identisch mit den exakten. Das Pseudopotential liefert demnach außerhalb die exakte Lösung für das isolierte Atom. Gleichzeitig kann es als Potential für die Lösung des Vielteilchenproblems genutzt werden. Darüber hinaus sollen die logarithmischen Ableitungen der Pseudozustände auf dem *Cutoff*-Radius gleich denen der exakten Zustände sein. Es wird eine Normerhaltung verlangt, das heißt, dass die Integrale über die Pseudozustände gleich denen über die exakten Zustände sein müssen. Diese Bedingung führt zur Klasse der normerhaltenden Pseudopotentiale.

Die Normerhaltung wird bei der Klasse der ultraweichen Pseudopotentiale aufgegeben [Van90]. Der Grund hierfür ist, dass bei normerhaltenden Pseudopotentialen der *Cutoff*-Radius im Bereich der maximalen Elektronendichte um das Atom gewählt werden muss, um Transferabilität zu erreichen [KJ99]. Das reicht bei Elementen der ersten und zweiten Periode für eine hinreichende Effizienzsteigerung oft nicht aus. Um den *Cutoff*-Radius trotzdem erhöhen zu können, wird auf die Normerhaltung als Bedingung verzichtet und als Ladungsausgleich wurden Hilfs-ladungen eingeführt.

Eine allgemeinere Formulierung dieses Vorgehens stellt die Methode der *projector augmented-wave* (PAW) dar [Blö94, KJ99, VW99]. Hier werden die Wellenfunktionen $|\Psi\rangle$ in einem Gebiet $\Omega_{\mathbf{R}}$ innerhalb des *Cutoff*-Radius r_C um ein Atom am Ort \mathbf{R} durch radiale Partialwellen $|\tilde{\phi}_i\rangle$ pseudoisiert:

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i \quad \text{innerhalb } \Omega_{\mathbf{R}} \quad . \quad (2.66)$$

Mit Hilfe einer linearen Transformation können die exakten radialen Lösungen des isolierten Atoms aus den Pseudofunktionen gewonnen werden:

$$|\phi_i\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\phi}_i\rangle \quad . \quad (2.67)$$

Die pseudoisierten Partialwellen werden auf einem radialen Hilfsgitter dargestellt, sind geglättet und können sich leicht nach ebenen Wellen entwickeln lassen. Im kernnahen Bereich lassen sich die exakten Wellenfunktionen mit Hilfe einer linearen Funktion ableiten:

$$|\Psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle c_i \quad \text{innerhalb } \Omega_{\mathbf{R}} \quad . \quad (2.68)$$

Außerhalb von $\Omega_{\mathbf{R}}$ werden die Pseudowellenfunktionen durch ebene Wellen dargestellt. Die Pseudowellenfunktionen stimmen hier mit den Lösungen der radialen Schrödingergleichung überein. Die gesamte exakte Wellenfunktion ist mit Hilfe folgender Gleichung durch die Pseudowellenfunktionen bestimmt:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle c_i + \sum_i |\phi_i\rangle c_i \quad . \quad (2.69)$$

Die Anschlussbedingung bei r_C ist, dass die Ableitung der Pseudowellenfunktion stetig ist. Die Koeffizienten c_i lassen sich durch die Projektoren $\langle\tilde{p}_i|$ bestimmen,

$$c_i = \langle\tilde{p}_i|\tilde{\Psi}\rangle \quad , \quad (2.70)$$

die der Methode auch ihren Namen gaben. Durch folgende Gleichung lassen sich die Wellenfunktionen darstellen:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle\tilde{p}_i|\tilde{\Psi}\rangle \quad , \quad (2.71)$$

womit die lineare Transformation folgende Form hat:

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle\tilde{p}_i| \quad . \quad (2.72)$$

Die Pseudowellenfunktionen $|\tilde{\Psi}\rangle$ stellen die Variationsgrößen für den Kohn-Sham-Formalismus dar. Sie können nach ebenen Wellen entwickelt und damit numerisch

effizient dargestellt werden. Im Gegensatz zu anderen Pseudopotentialmethoden lassen sich aus ihnen alle Ausdrücke, insbesondere die Elektronendichte und die totale Energie, exakt berechnen, indem die lineare Transformation \mathcal{T} angewendet wird. Die exakte Gesamtenergie E ergibt sich aus der Summe der mit Hilfe der Pseudowellenfunktionen ermittelten Energie \tilde{E} und der im kernnahen Bereich ermittelten exakten Energie E^1 der Partialwellenfunktionen. Anschließend muss der Energiebeitrag \tilde{E}^1 abgezogen werden, den die pseudoisierten Partialwellenfunktionen im kernnahen Bereich beitragen. Es ergibt sich insgesamt:

$$E = \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1 \quad . \quad (2.73)$$

Auf dieselbe Weise kann auch die exakte Elektronendichte ermittelt werden:

$$n_e(\mathbf{r}) = \tilde{n}_e(\mathbf{r}) + n_e^1(\mathbf{r}) - \tilde{n}_e^1(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.74)$$

Bei Verwendung dieser Größen kann auch im kernnahen Bereich mit einer exakten Valenzelektronendichte und einer totalen Energie, die auch Beiträge der im kernnahen Bereich exakten Wellenfunktionen enthält, gerechnet werden. Die Variationsgrößen sind die numerisch leicht zu behandelnden Pseudowellenfunktionen. Gleichzeitig wird in der Kohn-Sham-Gleichung direkt mit dem Coulomb-Potential gerechnet, da die Pseudoisierung nicht über eine Veränderung des Potentials realisiert wird, sondern über die lineare Transformation \mathcal{T} . Der *Cutoff*-Radius kann in der PAW-Methode sehr groß gewählt werden, üblicherweise im Bereich der Hälfte des Nächste-Nachbar-Abstandes im System. Für die Berechnung müssen sowohl die exakten $|\phi_i\rangle$, als auch die pseudoisierten $|\tilde{\phi}_i\rangle$ Partialwellenfunktionen der einzelnen Atomsorten als fixe Größen bereitgestellt werden. Des Weiteren ist die atomsortenabhängige Vorgabe der Projektoren $\langle \tilde{p}_i |$ notwendig. Diese werden als Parameter neben anderen in einer Pseudopotentialdatei zusammen mit VASP zur Verfügung gestellt.

In dieser Arbeit werden fast ausschließlich Rechnungen vorgestellt, die mit der PAW-Methode durchgeführt wurden. Es hat sich gezeigt, dass diese Methode die Ergebnisse mit der besten Übereinstimmung im Vergleich zu den Experimenten bei noch vertretbarem Rechenaufwand liefern. Des Weiteren sind nur Ergebnisse, die mit der PAW-Methode gewonnen werden, geeignet, um Leitfähigkeiten zu berechnen, da hier auch eine genaue Beschreibung der Valenzzustände im kernnahen Bereich verlangt wird. Wenige Rechnungen bei sehr großer Dichte wurden mit dem Coulomb-Potential, also ohne Pseudopotential, durchgeführt.

3 Dichtefunktional-Molekulardynamik-Simulationen mit VASP

3.1 Details der Simulationen

Die in dieser Arbeit vorgestellten FT-DFT-MD-Simulationen wurden mit dem *Vienna ab initio Simulation Package* (VASP) durchgeführt [KH93, KH94, KF96]. Dieses Programmpaket wurde ursprünglich für Anwendungen in der Festkörperphysik entwickelt, für die es seit Mitte der neunziger Jahre erfolgreich eingesetzt wird. Darüber hinaus wird VASP für viele weitere Bereiche genutzt: flüssige Stoffe und Gase, Halbleiter, Leiter und Nichtleiter, magnetische Systeme, sowie für Oberflächen und dünne Filme. Auch chemische Reaktionen, mechanische und dynamische Eigenschaften können erfolgreich mit VASP simuliert werden. Es erfolgt eine ständige Weiterentwicklung des Programmcodes, wobei neben Programmoptimierungen auch neue Funktionen hinzugefügt werden. So unterstützt VASP seit 2009 in der neuesten Version 5 zum Beispiel erstmals das HSE-Funktional. VASP rechnet auf Basis ebener Wellen und mit periodischen Randbedingungen. Die Struktur der Simulationsbox kann dem Problem angepasst werden, aber für die Simulation von Fluiden, wie sie hier vorgestellt wird, reicht es aus mit einer einfachen kubischen Box gerechnet werden. VASP benutzt schnelle iterative Methoden für die Diagonalisierung des DFT-Hamiltonoperators, wie zum Beispiel den RMM-DIIS-Algorithmus [KF96]. Dieser ist parallelisierbar und skaliert für Systeme bis 1000 Elektronen quadratisch mit der Elektronenzahl, für größere Systeme jedoch schlechter. Dadurch ist es möglich auf modernen Parallelrechnern die Berechnung der Grundzustandsenergie und der Strukturoptimierungen für einige tausende Atome [Haf08] durchzuführen. FT-DFT-MD-Simulationen sind so für mehrere hundert Atome über mehrere Pikosekunden möglich.

Der Ablauf einer FT-DFT-MD-Rechnung ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Auf der linken Seite ist in grün der numerisch weniger aufwendige Teil der klassischen Molekulardynamik für die Ionen dargestellt. Dieser Teil wurde mit Hilfe eines Verlet-Algorithmus [AT89] implementiert, mit dem die Newtonschen Bewegungsgleichungen für die die Ionen integriert werden. Auf der rechten, orangefarbenen

Seite wird der DFT-Teil der Rechnungen dargestellt. Für jeden MD-Schritt wird dieser Teil mehrmals iterativ durchgeführt, bis die freie Energie minimiert und damit die Kohn-Sham-Grundzustandsenergie erreicht ist. Ein einzelner Durchlauf dieses Teils ist numerisch weit aufwendiger, als ein MD-Schritt, weshalb die Rechenzeit fast ausschließlich durch den DFT-Teil in Anspruch genommen wird. Ist in diesem iterativen Schema eine konvergierte und damit minimale Grundzustandsenergie erreicht, werden die Hellmann-Feynmann-Kräfte berechnet, siehe Gleichung (2.5), und ein nächster MD-Schritt durchgeführt, woraufhin eine neue Iteration beginnt. Zunächst werden jedoch die einzelnen Energierterme, die Ionenpositionen und der Druck abgespeichert, um den Simulationsverlauf später rekonstruieren und auswerten zu können.

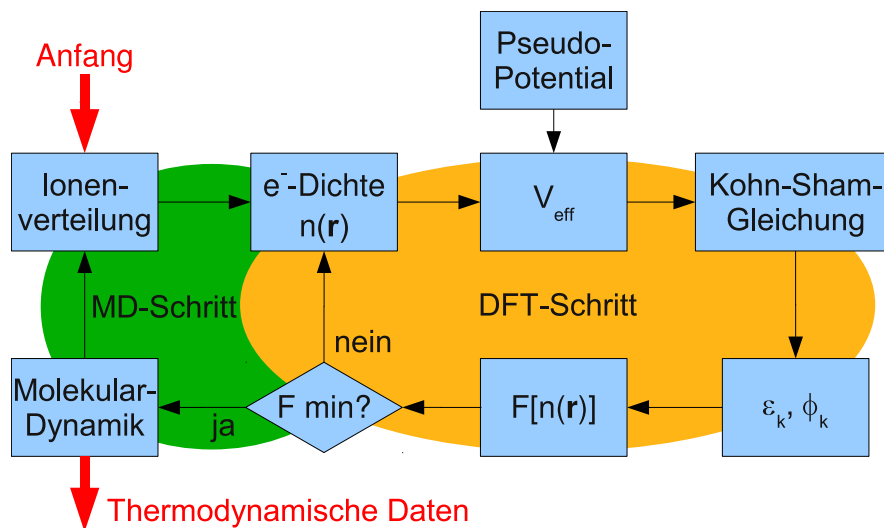


Abbildung 3.1: Schematischer Ablauf der FT-DFT-MD-Simulationen mit VASP.

Um die Temperatur der Elektronen zu berücksichtigen, werden elektronische Zustände entsprechend einer Fermi-Verteilung besetzt. Die damit notwendig gewordene Betrachtung angeregter Zustände wurde mit dem Mermin-Ansatz [Mer65] realisiert. Zusätzlich ist hierbei ein Funktional der freien Energie aufzustellen und zu minimieren.

Für die vorgestellten Ergebnisse wurde die GGA in der Parametrisierung von Perdew, Burke und Ernzerhof [PBE96] als Näherung für das Austausch- und Korrelationsfunktional verwendet. Im Dichtebereich unter 9 g/cm^3 wurden PAW-Potentiale benutzt [KJ99]. Bei hohen Dichten sind die Teilchenabstände klein und es kann zu einer Überschneidung der PAW-Sphären kommen. Dies würde sich in einer Beeinflussung des Ergebnisses durch das Pseudopotential äußern. Bei ei-

ner Dichte von 5 g/cm^3 zeigen die Rechnungen eine Abweichung des Drucks von $0,5 \%$ im Vergleich zu Rechnungen, die mit dem Coulomb-Potential durchgeführt wurden. Bei einer Dichte von 9 g/cm^3 beträgt diese Abweichung bereits $1,2 \%$. Deswegen muss bei Dichten $> 5 \text{ g/cm}^3$ das Coulomb-Potential eingesetzt werden, um einen Einfluss des Pseudopotentials auf die Ergebnisse auszuschließen.

Um die numerische Effizienz zu verbessern, ersetzt VASP die Integrale über die Elektronenstruktur durch eine Summe auf einem diskreten \mathbf{k} -Punktsatz in der Brillouin-Zone. Ein besonders effizientes Schema für diese Summe und für die Anordnung der \mathbf{k} -Punkte haben Monkhorst und Pack präsentiert [MP76]. Dieses Schema ist in VASP implementiert und als Eingabe ist lediglich das gewünschte Gitter der \mathbf{k} -Punkte vorzugeben, die automatisch über die Brillouin-Zone verteilt werden. Die Konvergenz bezüglich der \mathbf{k} -Punkte muss sichergestellt sein, weshalb mit einer hinreichend großen Anzahl gerechnet werden muss. Es konnte gezeigt werden, dass die Anzahl der \mathbf{k} -Punkte und die Zahl der simulierten Teilchen keine unabhängigen Parameter hinsichtlich der Konvergenz der thermodynamischen Größen sind [FMNR09]. Bei einer hohen Teilchenzahl kann mit kleiner \mathbf{k} -Punktzahl gerechnet werden, oftmals genügt eine Auswertung am Γ -Punkt. Für die FT-DFT-MD-Simulationen zur Bestimmung der Zustandsgleichung von Wasserstoff, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurde mit 256 Ionen gerechnet und die Auswertung an nur einem speziellen \mathbf{k} -Punkt vorgenommen, dem Baldereschi-Mittelwert-Punkt [Bal73]. Dieser eignet sich besonders gut zur Auswertung, weil die thermodynamischen Größen bei seiner Verwendung wesentlich schneller konvergieren als am Γ -Punkt, was in Testrechnungen für diese Arbeit bestätigt wurde. Seine Lage innerhalb der kubischen Brillouin-Zone wurde in Abbildung 3.2 veranschaulicht.

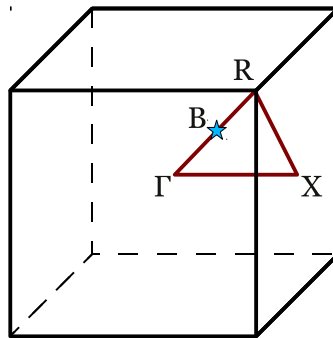


Abbildung 3.2: Kubische Brillouin-Zone mit der Lage des Baldereschi-Punktes. Dieser ist mit B bezeichnet und befindet sich auf der Mitte der Verbindungslinie zwischen dem Γ -Punkt in der Mitte der Brillouin-Zone und dem R -Punkt auf einer Ecke.

Für Leitfähigkeitsrechnungen ist oftmals eine höhere Anzahl von \mathbf{k} -Punkten erforderlich, um Ergebnisse zu erhalten, die konvergiert sind. Erstens sind für die Konvergenz der dynamischen Leitfähigkeit mehr \mathbf{k} -Punkte notwendig als für thermodynamische Größen und zweitens schwankt die Leitfähigkeit bei größerer \mathbf{k} -Punkt-Zahl in Abhängigkeit von der Frequenz weniger, sodass die Grenzwertbildung für die statische Leitfähigkeit erleichtert wird.

Das Konvergenzverhalten bezüglich der Anzahl der ebenen Wellen hängt von der Wahl des eingesetzten Potentials ab. Durch den Einsatz eines Pseudopotentials kann die Anzahl der ebenen Wellen für die Entwicklung der Wellenfunktionen und damit die Cutoff-Energie minimiert werden. In Abbildung 3.3 ist das Konvergenzverhalten des verwendeten PAW-Potentials bei einer Dichte von 1 g/cm^3 im Vergleich mit dem des Coulomb-Potentials dargestellt.

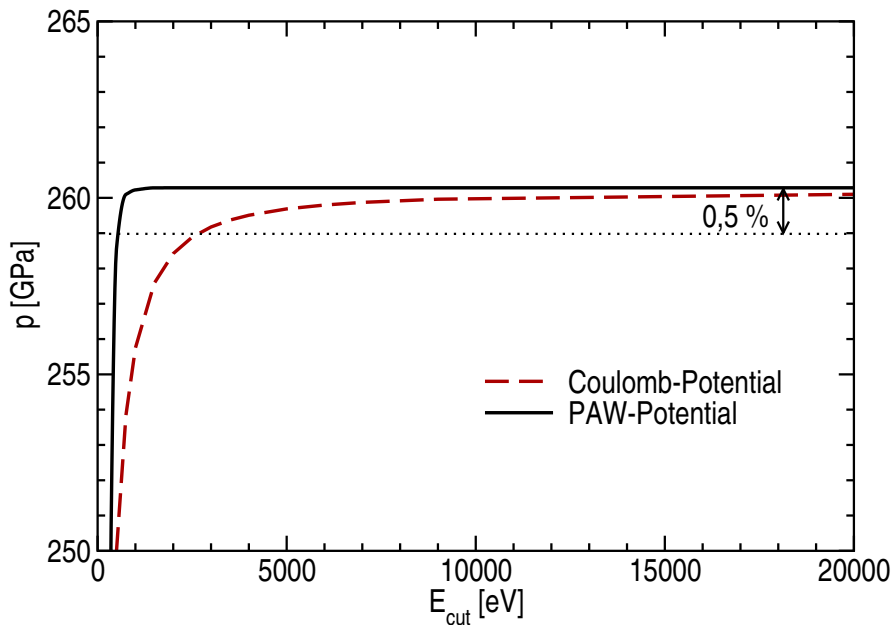


Abbildung 3.3: Konvergenzverhalten des Gesamtdrucks bezüglich der *Cutoff*-Energie bei einer Dichte von 1 g/cm^3 und einer Temperatur von 5000 K . Eingezeichnet ist außerdem die Linie bei einer Abweichung von $0,5 \%$ vom konvergierten Wert.

Der mit dem PAW-Potential berechnete Druck konvergiert sehr schnell mit E_{cut} und ändert sich ab 800 eV lediglich weniger als $0,1 \%$. Im Gegensatz hierzu zeigen die Rechnungen mit dem Coulomb-Potential eine sehr langsame Annäherung an den konvergierten Wert. Auch bei sehr hohen Werten für die *Cutoff*-Energie ändert sich der Druck noch. Um eine maximale Abweichung von $0,5 \%$ zu erreichen, ist eine *Cutoff*-Energie von 2500 eV erforderlich. Ein viel höherer numerischer

Aufwand im Vergleich zum PAW-Potential ist unumgänglich, um dieselbe Präzision zu erreichen. Das Konvergenzverhalten ist bei großen und kleinen Dichten unterschiedlich. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit für Wasserstoff bei Dichten zwischen $0,05 \text{ g/cm}^3$ und 5 g/cm^3 umfangreiche Konvergenztests durchgeführt. Für $E_{\text{cut}} = 800 \text{ eV}$ konnte eine Genauigkeit des Drucks mit einer maximalen Abweichung von $0,5 \%$ sichergestellt werden. Dieses Ergebnis stimmt mit ähnlichen Simulationen zu Deuterium [Des03] überein.

Die Testrechnungen haben außerdem eine Konvergenz der inneren Energie bei $E_{\text{cut}} = 800 \text{ eV}$ gezeigt. Allerdings ist es hier nicht sinnvoll, eine relative Genauigkeit anzugeben, da der Absolutwert der inneren Energie nicht festgelegt ist. Ein sinnvolles Konvergenzkriterium ist an dieser Stelle die Änderung des Funktionswertes innerhalb aufeinander folgender gleich großer Intervalle der *Cutoff*-Energie. Diese Änderung konvergiert gegen Null und zeigt bei Normierung auf den Grenzwert eine schnellere Konvergenz als der Druck auf den gleichen Intervallen. Daraus kann geschlossen werden, dass die innere Energie schneller konvergiert als der Druck und mit einer ebenso hohen Genauigkeit vorliegt. Die absolute Genauigkeit kann mit einer maximalen Abweichung von $0,025 \text{ eV}$ unter Verwendung des PAW-Potentials bei $E_{\text{cut}} = 800 \text{ eV}$ angegeben werden.

Die Dichte des Systems wird über die Anzahl der Ionen und die Größe der Simulationsbox eingestellt. Über die Einstellung der Masse der Ionen können verschiedene Isotope simuliert werden. Die Anfangspositionen der Ionen müssen explizit vorgegeben werden und entscheiden mit darüber, wie schnell der Simulationslauf ins thermodynamische Gleichgewicht konvergiert. Auch die Anfangsgeschwindigkeiten können vorgegeben werden. Dies ist notwendig, wenn eine Simulation fortgesetzt werden soll oder eine sich bereits im Gleichgewicht befindende Konfiguration benutzt werden soll, um einen thermodynamisch ähnlichen Simulationslauf vorzubereiten. Andernfalls werden die Anfangsgeschwindigkeiten automatisch durch eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung zugewiesen. Der Zeitschritt für die klassische MD ist ein weiterer wichtiger Parameter. Er muss hinreichend groß gewählt werden, damit sich das System schnell in den Gleichgewichtszustand begibt, und gleichzeitig klein genug, damit kein unphysikalischer oder numerisch nicht mehr behandelbarer Zustand auftritt, etwa durch zu geringe Ionenabstände. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Simulationen für Wasserstoff betrug der Zeitschritt zwischen $0,1 \text{ fs}$ und 1 fs .

3.2 Bestimmung der thermodynamischen Größen

Die thermodynamischen Größen werden durch eine zeitliche Mittelung im Gleichgewicht ermittelt. Hierzu muss sicher gestellt werden, dass sich das System im Gleichgewicht befindet, das heißt, der Mittelwert über viele Zeitschritte konstant

bleibt. Auch die Schwankungen um den Mittelwert sind im Gleichgewicht gleich bleibend.

Der Druck wird über den Virialsatz bestimmt. Dieser muss für die Elektronen quantenmechanisch ausgewertet werden [Koh06], das Ergebnis ist der Gesamtdruck des Elektronensystems $p_e = p_e^{\text{id}} + p_e^{\text{int}}$. Aus dem klassischen Virialsatz ergibt sich der Wechselwirkungsbeitrag p_i^{int} zum Druck der Ionen. Zu diesem muss der Idealbeitrag $p_i^{\text{id}} = \frac{N_i k_B T}{V}$ addiert werden. Insgesamt ergibt sich der Druck aus den drei zur Verfügung stehenden Größen, wobei über die wechselwirkungsabhängigen Teile gemittelt wird:

$$p = p_i^{\text{id}} + \langle p_i^{\text{int}} \rangle + \langle p_e \rangle \quad . \quad (3.1)$$

Die innere Energie ergibt sich aus den Energiebeiträgen der einzelnen Bestandteile des Hamiltonoperators des Gesamtsystems:

$$U = \frac{3}{2} N_i k_B T + \langle U_{ii} \rangle + \langle F[n_e(\mathbf{r})] \rangle + \langle T S_R \rangle \quad . \quad (3.2)$$

Da die Ionen als klassische Teilchen behandelt werden, fehlt der Beitrag zur inneren Energie, der durch die quantenmechanische Behandlung der im System vorhandenen Moleküle auftritt. Für hohe Temperaturen kann dieser Beitrag aus zwei Gründen vernachlässigt werden. Erstens nimmt der Anteil der Moleküle stark ab und zweitens konvergiert der Beitrag pro Molekül mit steigender Temperatur gegen den klassischen Grenzfall. Für Temperaturen unter 1000 K stellt dieser quantenmechanische Beitrag aber einen nicht vernachlässigbaren Teil der inneren Energie dar und muss zusätzlich näherungsweise addiert werden. Die einfachste Näherung ist die Addition der Grundzustandsenergie $\frac{1}{2} \hbar \omega_{\text{vib}}$ für jedes Molekül. Dieses Verfahren konnte erfolgreich für die Berechnung der Hugoniot-Kurve angewendet werden [HRD08]. Hierfür ist es notwendig, den Anteil der Moleküle im System zu kennen. Dieser wurde über die Koordinationszahl abgeschätzt, die aus den Paarkorrelationsfunktionen berechnet wurde. Mit dieser Näherung war es möglich, die Zustandsgleichung für den Ausgangszustand Stoßwellenexperimente in Deuterium, der bei einer Temperatur von 20 K vorliegt, zu korrigieren. Das Resultat ist eine wesentlich bessere Übereinstimmung der berechneten Hugoniot-Kurve mit den Experimenten. Dieses Ergebnis wird in Abschnitt 5.5 erläutert.

Eine bessere Näherung ist es, den klassischen idealen Beitrag der inneren Energie für jedes Molekül zu subtrahieren und stattdessen für jedes Molekül die innere Energie des harmonischen Oszillators zu verwenden [FR09]. Jedes Molekül wird dabei in harmonischer Näherung als quantenmechanischer Oszillator betrachtet. Die Oszillation ist durch die für das Molekül charakteristische Schwingungstemperatur $\Theta_{\text{vib}} = \hbar \omega_{\text{vib}} / k_B$ festgelegt. Die innere Energie des harmonischen Oszillators

lautet:

$$u_{\text{vib}} = k_{\text{B}}\Theta_{\text{vib}} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\{\Theta_{\text{vib}}/T\} - 1} \right) . \quad (3.3)$$

Die Rotationsfreiheitsgrade des Moleküls führen ebenfalls zu einem Beitrag zur inneren Energie, der allerdings deutlich kleiner ist als der des harmonischen Oszillators. Der quantenmechanische Rotationsbeitrag ist nicht analytisch darstellbar, sondern wird in der Näherung des starren Rotators direkt durch numerische Auswertung der Zustandssumme gewonnen [MM48, GW00]. Die Zustandssumme lautet:

$$z_{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-J(J+1)\Theta_{\text{rot}}/T} . \quad (3.4)$$

Hierbei ist Θ_{rot} die Rotationstemperatur des Moleküls, die zusammen mit der Vibrationstemperatur in Tabelle 3.1 zu finden ist.

	Θ_{vib}	Θ_{rot}
H_2	6338.2 K	87,58 K
D_2	4481,8 K	43,79 K

Tabelle 3.1: Charakteristische Rotations- und Vibrationstemperaturen der Moleküle von Wasserstoff und Deuterium nach [HH79].

In einem Wasserstoffmolekül können sich die Kernspins parallel (ortho- H_2) oder antiparallel (para- H_2) anordnen. Damit die Molekülwellenfunktion antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung der Kerne ist, ergeben sich Einschränkungen für die Rotationsquantenzahl J [GW00]. Für ortho- H_2 werden lediglich die ungeraden und für para- H_2 die geraden Werte von J in der Zustandssumme berücksichtigt. Aus den Ergebnissen kann jeweils ein Beitrag für die innere Energie berechnet werden. Wasserstoff besteht bei Temperaturen über der Rotationstemperatur zu drei Vierteln aus ortho- H_2 und zu einem Viertel aus para- H_2 [GW00]. Entsprechend dieser Zusammensetzung werden die beiden Einzelbeiträge kombiniert.

In Abbildung 3.4 wurden beide Zusatzbeiträge zur inneren Energie, das heißt die Differenz zum klassischen Fall, als Funktion der Temperatur dargestellt. Als Erstes fällt auf, dass die innere Energie des Rotators mit ungefähr 5% des resultierenden Wertes des Oszillators ein kleiner Beitrag ist. Da schon die Ergänzung durch den harmonischen Oszillator im Vergleich zur inneren Energie aus der FT-DFT-MD-Rechnung mit ungefähr 5 % einen ebenfalls kleinen Anteil darstellt, kann die Energie des Rotators vernachlässigt werden. Darüber hinaus wird deutlich, dass die quantenmechanische Behandlung mit steigender Temperatur an Bedeutung verliert. Während die innere Energie des starren Rotators sich bereits bei einigen hundert Kelvin klassisch beschreiben lässt, verschwindet der Zusatzbeitrag des harmonischen Oszillators zwischen 1000 und 10000 K. Durch die in diesem Bereich

einsetzende Dissoziation der Moleküle wird dieses Verhalten bei der Berechnung der EOS noch verstärkt. Es sei noch erwähnt, dass die klassische Behandlung der Rotation und der Schwingung der Moleküle in der MD enthalten ist und in diesem Abschnitt nur Zusatzbeiträge durch eine quantenmechanische Behandlung der Moleküle abgeschätzt wurden.

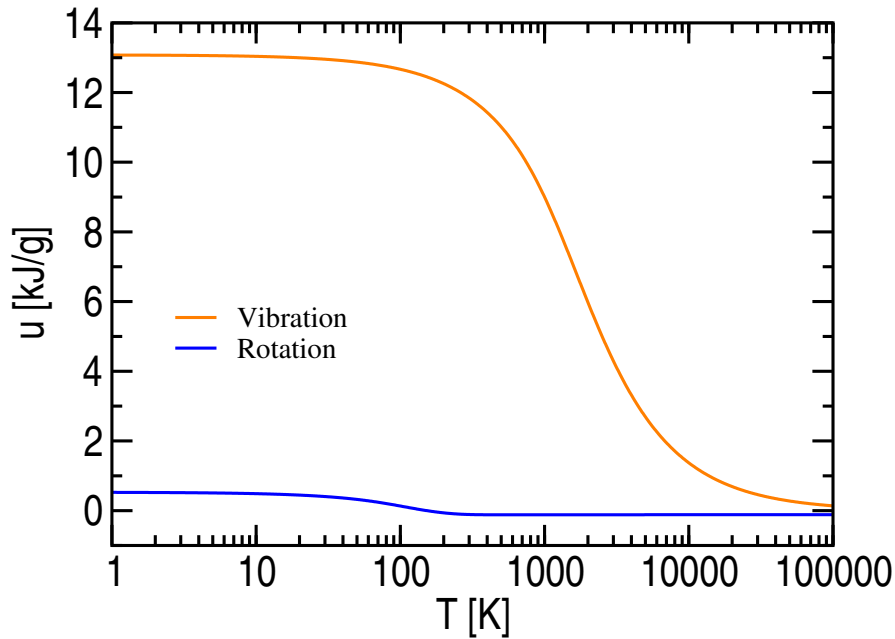


Abbildung 3.4: Zusatzbeiträge zur inneren Energie der Wasserstoffmoleküle, die aus der quantenmechanischen Behandlung des harmonischen Oszillators und des starren Rotators resultieren.

3.3 Paarkorrelationsfunktionen und Strukturfaktoren

Die Paarkorrelationsfunktionen sind wichtige Größen, die die innere Struktur der Materie beschreiben. Sie sind ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen der Sorte A in einem Abstand r von einem Teilchen der Sorte B vorzufinden. In dieser Arbeit sind die Sorten A und B gleich und es wird die Wahrscheinlichkeit beschrieben, in einem Abstand r von einem Teilchen auf ein weiteres zu treffen. Die Paarkorrelationsfunktion $g_{AB}(r)$ der Ionen ist definiert als [Fre10, SHB⁺10]:

$$g_{AB}(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N_A (N_B - \delta_{AB})} \left\langle \sum_{a=1}^{N_A} \sum_{\substack{b=1 \\ b \neq a}}^{N_B} \delta(r - R_{ab}) \right\rangle . \quad (3.5)$$

Ebenso kann die radiale Korrelationsfunktion der Elektronendichte $g_{eA}(r)$ um die Ionen ausgerechnet werden. Hierzu wird die Elektronendichte um ein Ion der Sorte A für jeden Abstand r über den vollen Raumwinkel gemittelt:

$$g_{eA}(r) = \frac{V}{4\pi N_A N_e} \int_{\Omega} d\Omega' \left\langle \sum_{a=1}^{N_A} n_e(\mathbf{R}_a - \mathbf{r}) \right\rangle . \quad (3.6)$$

Aus den Paarkorrelationsfunktionen kann jeweils der entsprechende Strukturfaktor berechnet werden. Hierzu wird die Fourier-Transformierte der totalen Korrelationsfunktion $h_{ab}(r) = g_{ab}(r) - 1$ gebildet:

$$\tilde{h}_{ab}(k) = \mathcal{F}[g_{ab}(r) - 1] . \quad (3.7)$$

Mit dieser werden die Strukturfaktoren für die jeweiligen Sorten berechnet:

$$S_{ab}(k) = \delta_{ab} + \sqrt{n_a n_b} \tilde{h}_{ab}(k) . \quad (3.8)$$

Wegen der endlichen Größe der Simulationsbox lässt sich ein Strukturfaktor auf diese Weise nicht für beliebig kleine k -Werte berechnen. Es ist aber möglich, den Grenzwert des ionischen Strukturfaktors für $k \rightarrow 0$ direkt aus der Zustandsgleichung zu berechnen. Hierfür wird die isotherme Kompressibilität κ_T benötigt:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n} . \quad (3.9)$$

Der ionische Strukturfaktor im Grenzfall $S(k \rightarrow 0)$ ergibt sich nun als [BKT91]:

$$S_{II}(k=0) = \frac{\kappa_T}{\kappa_T^0} , \quad (3.10)$$

wobei $\kappa_T^0 = 1/(n_i k_B T)$ die isotherme Kompressibilität des idealen Gases ist.

4 Berechnung von Transportgrößen

Mit Hilfe der Eigenfunktionen und der Eigenwerte aus den DFT-Rechnungen können die Transporteigenschaften des Systems ermittelt werden. Hierzu werden aus den Matrixelementen $\langle \mathbf{k}\mu | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k}\nu \rangle$ und den Energieeigenwerten, die von VASP ausgegeben werden, die Realteile der Onsager-Koeffizienten L_{mn} berechnet. Aus diesen lassen sich die elektrische und die thermische Leitfähigkeit, die Thermokraft und die Lorenz-Zahl bestimmen. Die Grenzwerte dieser dynamischen Größen für kleine Frequenzen erlauben es, statische Resultate anzugeben. Aus der dynamischen elektrischen Leitfähigkeit wird das Reflexionsvermögen ermittelt.

4.1 Transporteigenschaften und Onsager-Koeffizienten

Ein physikalisches System reagiert auf ein elektrisches Feld \mathbf{E} oder einen Temperaturgradienten ∇T mit einem elektrischen Strom und einem Wärmestrom. Diese werden zum einen durch die elektrische Stromdichte \mathbf{j} und zum anderen durch die Wärmestromdichte \mathbf{j}_q beschrieben. In der Linearen Response Theorie (LRT), siehe [Red97, ZMR97a, dM84, Rei05, EFK⁺84], werden diese Ströme als lineare Antwort auf ein Nichtgleichgewicht ausgedrückt:

$$\langle \mathbf{j} \rangle = \frac{1}{e} \left(eL_{11} \mathbf{E} - \frac{L_{12} \nabla T}{T} \right) , \quad (4.1)$$

$$\langle \mathbf{j}_q \rangle = \frac{1}{e} \left(eL_{21} \mathbf{E} - \frac{L_{22} \nabla T}{T} \right) . \quad (4.2)$$

Diese lineare Beschreibung stellt eine Näherung dar und gilt nur für kleine elektrische Felder und Temperaturgradienten. Die Stärke der jeweiligen Antwort wird dabei durch Proportionalitätskonstanten, die sogenannten Onsager-Koeffizienten L_{mn} beschrieben, wobei sie der Quotient aus der Stärke der Wirkung und der Stärke der Ursache sind. Ohne Temperaturgradienten reduziert sich Gleichung (4.1) zum Ohmschen Gesetz. Aus diesem ergibt sich die elektrische Leitfähigkeit, die der Quotient aus der elektrischen Stromdichte und dem elektrischen Feld ist, denn der Strom ist eine Auswirkung des verursachenden anliegenden Feldes:

$$\sigma = L_{11} . \quad (4.3)$$

Die Wärmeleitfähigkeit λ kann in einem System ohne elektrischen Strom beobachtet werden. Verschwindet der elektrische Strom, kann aus Gleichung (4.1) die Thermokraft α_{therm} gewonnen werden, die das elektrische Feld als Antwort auf einen Temperaturgradienten beschreibt:

$$\alpha_{\text{therm}} = \frac{L_{12}}{TL_{11}} \quad . \quad (4.4)$$

Im nächsten Schritt werden die Gleichungen (4.1) und (4.2) kombiniert, woraus sich die Wärmeleitfähigkeit, also das Verhältnis zwischen dem Wärmestrom als Wirkung und dem Temperaturgradienten als Ursache, ergibt:

$$\lambda = \frac{1}{T} \left(L_{22} - \frac{L_{12}^2}{L_{11}} \right) \quad . \quad (4.5)$$

Die Lorenz-Zahl ist das Verhältnis zwischen elektrischer Leitfähigkeit und dem Produkt aus Wärmeleitfähigkeit und Temperatur [Lor72]:

$$L = \frac{e^2}{k_B^2 T} \frac{\lambda}{\sigma} \quad . \quad (4.6)$$

Für die meisten einfachen Metalle mit hoher Entartung gilt das Wiedemann-Franz-Gesetz. Es sagt aus, dass die Lorenz-Zahl in diesem Fall eine Konstante L_0 ist [WF53], die mit dem Sommerfeld-Modell berechnet werden kann [AM76]:

$$L_0 = \frac{\pi^2}{3} \quad . \quad (4.7)$$

Im Grenzfall niedriger Entartung, also bei kleineren Dichten, ist die Lorenz-Zahl ebenfalls eine nicht temperaturabhängige Konstante, die mit dem Spitzer-Grenzwert [SH53, RRN95] abgeschätzt werden kann. Näherungsweise beträgt der Wert:

$$L_S \approx 1,6 \quad . \quad (4.8)$$

Diese Gesetze können in den Bereichen ihrer Gültigkeit dafür verwendet werden, die Wärmeleitfähigkeit aus der leichter zugänglichen elektrischen Leitfähigkeit zu berechnen. Im nun folgenden Abschnitt wird die Methode zur Berechnung der Onsager-Koeffizienten vorgestellt, mit denen die Transportkoeffizienten berechnet werden können. Die Herleitung des Formalismus im Rahmen der Kubo-Theorie wurde für die elektrische Leitfähigkeit bereits im Anhang der Dissertation von Martin French präsentiert [Fre10] und wird hier für die höheren Transportkoeffizienten, also die Wärmeleitfähigkeit und Thermokraft, erweitert.

4.2 Berechnung der Onsager-Koeffizienten im Rahmen der Kubo-Theorie

VASP verwendet periodische Randbedingungen für die Simulationszelle, die Kohn-Sham-Gleichungen werden auf einem periodisch fortgesetzten Gitter von Simulationszellen gelöst. Das Resultat sind Blochfunktionen als Einteilchenwellenfunktionen mit den dazugehörigen Einteilchenenergien der Elektronen in einem gitterperiodischen Potential. Das zeitunabhängige Eigenwertproblem, das durch die Kohn-Sham-Gleichung (2.21) formuliert wurde,

$$\hat{H}_{\text{KS}}|\mathbf{k}\nu\rangle = E_{\mathbf{k}\nu}|\mathbf{k}\nu\rangle \quad , \quad (4.9)$$

wird iterativ mit Hilfe des Kohn-Sham-Verfahrens gelöst und die Eigenwerte und Eigenfunktionen stehen im Anschluss zur Verfügung.

Um die Transportgrößen zu ermitteln, werden aus den Eigenfunktionen und Eigenenergien die Gleichgewichtskorrelationsfunktionen für die Ströme im System berechnet. Die Grundlage hierfür ist die Kubo-Theorie, siehe zum Beispiel [Kub57, ZMR97b, CR85]. Als Ergebnis ergibt sich folgende Formel für die frequenzabhängigen Onsager-Koeffizienten $L_{mn}(\omega)$:

$$L_{mn}(\omega) = \frac{1}{3V} \langle \hat{\mathbf{J}}_m(t - i\hbar\tau); \hat{\mathbf{J}}_n \rangle_{\omega+i\varepsilon} \quad . \quad (4.10)$$

Dabei sind die Strom-Strom-Korrelationsfunktionen folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathbf{J}}_m(t - i\hbar\tau); \hat{\mathbf{J}}_n \rangle_{\omega+i\varepsilon} &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} dt e^{i(\omega+i\varepsilon)t} \\ &\times \int_0^{\beta} d\tau \text{Tr} \left\{ \hat{\rho}_0 \hat{\mathbf{J}}_m(t - i\hbar\tau) \cdot \hat{\mathbf{J}}_n \right\} \quad , \quad (4.11) \end{aligned}$$

wobei $\beta = \frac{1}{k_B T}$ die inverse thermische Energie ist. Der Grenzwert für $\varepsilon \rightarrow 0$ muss nach der Bildung des thermodynamischen Limes, was durch Spurbildung erfolgt, berechnet werden. Im großkanonischen Ensemble lautet der statistische Operator des Gleichgewichts

$$\hat{\rho}_0 = \frac{1}{Z_{\text{GK}}} e^{-\beta(\hat{H}_{\text{KS}} - \mu_e \hat{N}_e)} \quad . \quad (4.12)$$

Hier wurde die großkanonische Zustandssumme benutzt:

$$Z_{\text{GK}} = \text{Tr} \left\{ e^{-\beta(\hat{H}_{\text{KS}} - \mu_e \hat{N}_e)} \right\} \quad (4.13)$$

Die zeitabhängigen Stromoperatoren sind im Heisenbergbild folgendermaßen definiert:

$$\hat{\mathbf{J}}_m(t - i\hbar\tau) = e^{\frac{i}{\hbar}(t-i\hbar\tau)\hat{H}_{\text{KS}}} \hat{\mathbf{J}}_m e^{-\frac{i}{\hbar}(t-i\hbar\tau)\hat{H}_{\text{KS}}} \quad . \quad (4.14)$$

Der elektronische Stromoperator lautet in der Besetzungszahldarstellung mit Hilfe der Blochzustände bei Verwendung der Wellenzahl \mathbf{k} und des Bandindex ν

$$\hat{\mathbf{J}}_1 = \frac{q}{m_e} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\nu\nu'} \langle \mathbf{k}\nu | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k}'\nu' \rangle \hat{a}_{\mathbf{k}\nu}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}'\nu'} \quad . \quad (4.15)$$

Hier wurden mit $q = -e$ die Elementarladung und m_e die Elektronenmasse eingeführt. Eine Summierung über den Spin muss hier nicht durchgeführt werden, da alle Operatoren spinunabhängig sind. Der Wärmestromoperator ist wie folgt definiert:

$$\hat{\mathbf{J}}_2 = \frac{1}{m_e} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\nu\nu'} \langle \mathbf{k}\nu | \frac{1}{2} (\hat{H}\hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}}\hat{H}) - h\hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k}'\nu' \rangle \hat{a}_{\mathbf{k}\nu}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}'\nu'} \quad . \quad (4.16)$$

In dieser Gleichung ist $h = \mu + Ts$ die Enthalpie pro Teilchen, die mit dem chemischen Potential μ und der Entropie pro Teilchen s berechnet wird. Im nächsten Schritt können im Wärmestromoperator die Eigenwerte des Hamiltonoperators direkt nach links und rechts herausgezogen werden:

$$\hat{\mathbf{J}}_2 = \frac{1}{m_e} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\nu\nu'} \langle \mathbf{k}\nu | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k}'\nu' \rangle \left(\frac{E_{\mathbf{k}\nu} + E_{\mathbf{k}'\nu'}}{2} - h \right) \hat{a}_{\mathbf{k}\nu}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}'\nu'} \quad . \quad (4.17)$$

Die beiden Stromoperatoren haben nun in der Besetzungszahldarstellung dieselbe Operatorstruktur und lassen sich wie folgt verallgemeinern:

$$\hat{\mathbf{J}}_m = \frac{q^{2-m}}{m_e} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\nu\nu'} \langle \mathbf{k}\nu | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k}'\nu' \rangle \left(\frac{E_{\mathbf{k}\nu} + E_{\mathbf{k}'\nu'}}{2} - h \right)^{m-1} \hat{a}_{\mathbf{k}\nu}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}'\nu'} \quad . \quad (4.18)$$

Für die fermionischen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren gelten die bekannten Vertauschungsrelationen, die mit Antikommutatoren ausgedrückt werden können:

$$\left[a_{\mathbf{k}\nu}, a_{\mathbf{k}'\nu'}^\dagger \right]_+ = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\nu,\nu'} \quad , \quad \left[a_{\mathbf{k}\nu}^\dagger, a_{\mathbf{k}'\nu'}^\dagger \right]_+ = 0 \quad \text{und} \quad \left[a_{\mathbf{k}\nu}, a_{\mathbf{k}'\nu'} \right]_+ = 0 \quad . \quad (4.19)$$

Die Gleichungen (4.18) und (4.19) können in Gleichung (4.11) eingesetzt werden. Damit kann die Spur ausgewertet werden und lautet:

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left\{ \hat{\rho}_0 \hat{\mathbf{J}}_m (t - i\hbar\tau) \hat{\mathbf{J}}_n \right\} &= \frac{q^{4-m-n}}{m_e^2} \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{p}\mathbf{p}' \\ \nu\nu'\mu\mu'}} \langle \mathbf{k}\nu | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k}'\nu' \rangle \langle \mathbf{p}\mu | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{p}'\mu' \rangle \\ &\times \left(\frac{E_{\mathbf{k}\nu} + E_{\mathbf{k}'\nu'}}{2} - h \right)^{m-1} \left(\frac{E_{\mathbf{p}\mu} + E_{\mathbf{p}'\mu'}}{2} - h \right)^{n-1} \\ &\times \text{Tr} \left\{ \hat{\rho}_0 e^{\frac{i}{\hbar}(t-i\hbar\tau)\hat{H}_{KS}} \hat{a}_{\mathbf{k}\nu}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}'\nu'} e^{-\frac{i}{\hbar}(t-i\hbar\tau)\hat{H}_{KS}} \hat{a}_{\mathbf{p}\mu}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{p}'\mu'} \right\} \quad . \end{aligned} \quad (4.20)$$

In der Exponentialfunktion stehen Hamiltonoperatoren, die ihre Eigenwerte liefern, falls $\hat{a}_{\mathbf{k}\nu}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}'\nu'}$ auf sie wirkt. Da sie in der Blochdarstellung diagonal sind, siehe [Tja68], können sie vorbeigezogen werden und es bleiben die Eigenwerte stehen:

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left\{ \hat{\rho}_0 \hat{\mathbf{J}}_m(t - i\hbar\tau) \hat{\mathbf{J}}_n \right\} &= \frac{q^{4-m-n}}{m_e^2} \sum_{\substack{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{p}\mathbf{p}' \\ \nu\nu'\mu\mu'}} \langle \mathbf{k}\nu | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k}'\nu' \rangle \langle \mathbf{p}\mu | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{p}'\mu' \rangle \\ &\times \left(\frac{E_{\mathbf{k}\nu} + E_{\mathbf{k}'\nu'}}{2} - \hbar \right)^{m-1} \left(\frac{E_{\mathbf{p}\mu} + E_{\mathbf{p}'\mu'}}{2} - \hbar \right)^{n-1} \\ &\times e^{\frac{i}{\hbar}(t-i\hbar\tau)(E_{\mathbf{k}\nu} - E_{\mathbf{k}'\nu'})} \text{Tr} \left\{ \hat{\rho}_0 \hat{a}_{\mathbf{k}\nu}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}'\nu'} \hat{a}_{\mathbf{p}\mu}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{p}'\mu'} \right\} . \end{aligned} \quad (4.21)$$

Die Spur kann mit Hilfe des Wick'schen Theorems ausgewertet werden [Nol05], das folgendermaßen lautet:

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left\{ \hat{\rho}_0 \hat{a}_{\mathbf{k}\nu}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}'\nu'} \hat{a}_{\mathbf{p}\mu}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{p}'\mu'} \right\} &= f_{\mathbf{k}\nu} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\nu,\nu'} f_{\mathbf{p}\mu} \delta_{\mathbf{p},\mathbf{p}'} \delta_{\mu,\mu'} \\ &+ f_{\mathbf{k}\nu} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{p}'} \delta_{\nu,\mu'} (1 - f_{\mathbf{p}\mu}) \delta_{\mathbf{p},\mathbf{k}'} \delta_{\mu,\nu'} . \end{aligned} \quad (4.22)$$

Hierbei wurde die Fermi-Funktion benutzt, die unter Verwendung des chemischen Potentials μ als

$$f_{\mathbf{k}\nu} = \frac{1}{e^{\beta(E_{\mathbf{k}\nu} - \mu)} + 1} \quad (4.23)$$

definiert ist. Von den beiden Summanden in Gleichung (4.22) liefert nur der zweite einen Beitrag, da der erste dem quadratischen Mittelwert des Gesamtimpulses entspricht und im Gleichgewicht verschwindet. Es bleiben folgende Terme übrig:

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left\{ \hat{\rho}_0 \hat{\mathbf{J}}_m(t - i\hbar\tau) \cdot \hat{\mathbf{J}}_n \right\} &= \frac{q^{4-m-n}}{m_e^2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{p}\nu\mu} e^{\frac{i}{\hbar}(t-i\hbar\tau)(E_{\mathbf{k}\nu} - E_{\mathbf{p}\mu})} f_{\mathbf{k}\nu} (1 - f_{\mathbf{p}\mu}) \\ &\times \langle \mathbf{k}\nu | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{p}\mu \rangle \langle \mathbf{p}\mu | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k}\nu \rangle \\ &\times \left(\frac{E_{\mathbf{k}\nu} + E_{\mathbf{p}\mu}}{2} - \hbar \right)^{m-1} \left(\frac{E_{\mathbf{p}\mu} + E_{\mathbf{k}\nu}}{2} - \hbar \right)^{n-1} . \end{aligned} \quad (4.24)$$

Das so erhaltene Ergebnis für die Spur kann in Gleichung (4.11) eingesetzt und die τ -Integration durchgeführt werden. Letztere reduziert sich auf folgendes Integral, wobei $\Delta E = E_{\mathbf{k}\nu} - E_{\mathbf{p}\mu}$ benutzt wurde:

$$\int_0^\beta d\tau e^{\tau\Delta E} = \frac{e^{\beta\Delta E} - 1}{\Delta E} . \quad (4.25)$$

Weil die thermodynamische Grenzwertbildung bereits ausgeführt wurde, kann das zweite Integral auf ähnliche Weise gelöst werden:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_0^\infty dt e^{(-\varepsilon + i\omega + \frac{i}{\hbar}\Delta E)t} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\frac{\varepsilon}{\left(\frac{\Delta E}{\hbar} + \omega\right)^2 + \varepsilon^2} + i \frac{\frac{\Delta E}{\hbar} + \omega}{\left(\frac{\Delta E}{\hbar} + \omega\right)^2 + \varepsilon^2} \right) \quad (4.26)$$

$$= \hbar\pi\delta(\Delta E + \hbar\omega) + i\hbar\mathcal{P} \left(\frac{1}{\Delta E + \hbar\omega} \right) . \quad (4.27)$$

Die Onsager-Koeffizienten sind komplexwertig, das heißt, sie setzen sich aus einem Real- und einem Imaginärteil zusammen. Im Folgenden wird lediglich der Realteil betrachtet, da der Imaginärteil, der für die Berechnung des Reflexionsvermögens interessant ist, mit Kramers-Kronig-Relationen leichter aus dem Realteil gewonnen werden kann.

Im Falle von nicht mit den Ionen wechselwirkenden Elektronen würden die Blochzustände auf ebene Wellen reduziert werden. Dies hätte zur Folge, dass der Realteil im Grenzfall $\omega \rightarrow 0$ divergiert, da die Matrixelemente dann diagonal sind. Das bedeutet, der elektrische Widerstand hat seine Ursache in der effektiven Wechselwirkung der Elektronen mit den Ionen.

Der Realteil hat nun folgende Form:

$$L_{mn}(\omega) = \frac{\hbar\pi q^{4-m-n}}{3Vm_e^2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{p}\nu\mu} \frac{e^{\beta\Delta E} - 1}{\Delta E} f_{\mathbf{k}\nu} (1 - f_{\mathbf{p}\mu}) \langle \mathbf{k}\nu | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{p}\mu \rangle \langle \mathbf{p}\mu | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k}\nu \rangle \quad (4.28)$$

$$\times \delta(\Delta E + \hbar\omega) \left(\frac{E_{\mathbf{k}\nu} + E_{\mathbf{p}\mu}}{2} - h \right)^{m-1} \left(\frac{E_{\mathbf{p}\mu} + E_{\mathbf{k}\nu}}{2} - h \right)^{n-1} .$$

Zwischen Fermi-Funktionen existieren verschiedene Beziehungen, insbesondere die Folgende:

$$f_{\mathbf{k}\nu} (1 - f_{\mathbf{p}\mu}) = (f_{\mathbf{k}\nu} - f_{\mathbf{p}\mu}) \frac{1}{1 - e^{\beta\Delta E}} . \quad (4.29)$$

Diese kann in Gleichung (4.29) eingesetzt werden und es gilt $\Delta E = -\hbar\omega$, woraus sich ergibt:

$$L_{mn}(\omega) = \frac{\pi q^{4-m-n}}{3Vm_e^2\omega} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{p}\nu\mu} (f_{\mathbf{k}\nu} - f_{\mathbf{p}\mu}) \langle \mathbf{k}\nu | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{p}\mu \rangle \langle \mathbf{p}\mu | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k}\nu \rangle \delta(\Delta E + \hbar\omega) \quad (4.30)$$

$$\times \left(\frac{E_{\mathbf{k}\nu} + E_{\mathbf{p}\mu}}{2} - h \right)^{m-1} \left(\frac{E_{\mathbf{p}\mu} + E_{\mathbf{k}\nu}}{2} - h \right)^{n-1} .$$

Die Matrixelemente wurden genauer untersucht. In Ortsdarstellung lauten sie:

$$\langle \mathbf{k}\nu | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{p}\mu \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k},\nu}^*(\mathbf{r}) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} u_{\mathbf{p},\mu}(\mathbf{r}) \quad (4.31)$$

$$= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{p}-\mathbf{k})\mathbf{r}} u_{\mathbf{k},\nu}^*(\mathbf{r}) (\hbar\mathbf{p} + \hat{\mathbf{p}}) u_{\mathbf{p},\mu}(\mathbf{r}) \quad (4.32)$$

$$= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i(\mathbf{p}-\mathbf{k})\mathbf{R}} \int_V d^3\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{p})\mathbf{r}} u_{\mathbf{k},\nu}^*(\mathbf{r}) (\hbar\mathbf{k} + \hat{\mathbf{p}}) u_{\mathbf{p},\mu}(\mathbf{r}) \quad (4.33)$$

Hierbei sind \mathbf{R} die Gittervektoren, in diesem Fall die Vektoren, die die Simulationszelle aufspannen. Allgemein gilt die Relation

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} = N \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{q},\mathbf{K}} . \quad (4.34)$$

Sie wird speziell für $\mathbf{q} = \mathbf{p} - \mathbf{k}$ in der ersten Brillouin-Zone zu

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{k})\mathbf{R}} = N\delta_{\mathbf{p},\mathbf{k}} \quad . \quad (4.35)$$

Eingesetzt in Gleichung (4.33) ergibt sich:

$$\langle \mathbf{k}\nu | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{p}\mu \rangle = \frac{1}{V} \delta_{\mathbf{p},\mathbf{k}} \int_V d^3\mathbf{r} u_{\mathbf{k},\nu}^*(\mathbf{r}) (\hbar\mathbf{k} + \hat{\mathbf{p}}) u_{\mathbf{p},\mu}(\mathbf{r}) \quad (4.36)$$

$$= \delta_{\mathbf{p},\mathbf{k}} \left(\hbar\mathbf{k} \delta_{\nu,\mu} + \frac{1}{V} \int_V d^3\mathbf{r} u_{\mathbf{k},\nu}^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}} u_{\mathbf{k},\mu}(\mathbf{r}) \right) \quad . \quad (4.37)$$

Mit V wird das Volumen der Simulationszelle bezeichnet und $u_{\mathbf{k},\nu}^*(\mathbf{r})$ sowie $u_{\mathbf{k},\mu}(\mathbf{r})$ sind die Blochfaktoren. Aufgrund des ersten Kronecker-Symbols sind die Matrixelemente diagonal bezüglich Wellenzahl und Spin, weshalb sich die \mathbf{p} -Summe auflösen lässt. Die Spinartung ergibt einen Faktor 2 in der Summe über \mathbf{k} . Bezüglich der Bandindizes sind die Matrixelemente nicht diagonal. Durch Einsetzen in Gleichung (4.30) entsteht das Ergebnis für die Berechnung der Onsager-Koeffizienten:

$$\begin{aligned} L_{mn}(\omega) &= \frac{2\pi q^{4-m-n}}{3Vm_e^2\omega} \sum_{\mathbf{k}\nu\mu} (f_{\mathbf{k}\nu} - f_{\mathbf{k}\mu}) \langle \mathbf{k}\nu | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k}\mu \rangle \langle \mathbf{k}\mu | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k}\nu \rangle \\ &\times \left(\frac{E_{\mathbf{k}\nu} + E_{\mathbf{k}\mu}}{2} - \hbar\omega \right)^{m+n-2} \delta(E_{\mathbf{k}\mu} - E_{\mathbf{k}\nu} - \hbar\omega) \quad . \quad (4.38) \end{aligned}$$

Die Kohn-Sham-Gleichungen werden jeweils für eine einzige Ionenverteilung gelöst. Deshalb ist eine zusätzliche Mittelwertbildung über ein Ensemble von Ionenverteilungen im thermodynamischen Gleichgewicht notwendig. Die berechneten Onsager-Koeffizienten erfüllen die Symmetriebedingung $L_{mn}(\omega) = L_{mn}(-\omega)$. Gleichung (4.38) ist bei der Berechnung von L_{11} auch als Kubo-Greenwood-Formel bekannt. Für diesen Fall ist sie identisch mit der in anderen Arbeiten verwendeten Form [Kub57, Gre58, DKC02].

Diese Formel wird in der vorliegenden Arbeit ausgewertet, um die dynamische Leitfähigkeit, die Wärmeleitfähigkeit und die Thermokraft zu berechnen. Die Ergebnisse werden im Vergleich mit Experimenten dargestellt und diskutiert.

Für Indizes größer 1, also für die Onsager-Koeffizienten L_{12} und L_{22} gibt es einige Arbeiten mit Bezug auf diese Gleichung, im Wesentlichen die Arbeiten von Recoules et al. [RC05, RLD⁺09, MTRJ10]. In diesen Arbeiten wird eine sehr ähnliche Formel verwendet. Der Hauptunterschied ist die Verwendung des chemischen Potentials anstelle der Enthalpie. Dieser Unterschied sorgt nicht für eine Abweichung bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit, siehe Abschnitt 4.3, wohl aber

für einen Unterschied bei der Thermokraft. Die Thermokraft wurde in den bisherigen Arbeiten mit FT-DFT-MD nicht publiziert, sodass kein kritischer Vergleich erfolgen kann.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zu Vergleichszwecken einige Berechnungen für die Thermokraft durchgeführt, in denen das chemische Potential anstelle der Enthalpie verwendet wurde. Dabei wurden zwei Tendenzen festgestellt. Erstens liegen bei Verwendung des chemischen Potentials die Resultate grundsätzlich unter den hier präsentierten Ergebnissen, die in Abschnitt 6.5 vorgestellt werden. Zweitens wird dieser Unterschied bei einer Erhöhung der Dichte kleiner, sodass derselbe Grenzwert, der bei 0 liegt, für hohe Dichten erreicht wird. Im Vergleich mit früheren Berechnungen im chemischen Bild [RRN95] liefern die hier vorgestellten Ergebnisse bereits signifikant kleinere Vorhersagen für die Thermokraft im Bereich kleiner Dichten. Diese Abweichung würde durch die Verwendung des chemischen Potentials zur Berechnung der Thermokraft noch verstärkt werden.

Weiterhin wird nicht der Mittelwert der Eigenenergien der Bänder aufsummiert, sondern lediglich die Eigenenergie eines Bandes, wodurch eine geringe Abweichungen zwischen den Ergebnissen entsteht. Diese ist deutlich kleiner als die statistischen Schwankungen zwischen den Resultaten an den verschiedenen Ionenkonfigurationen. Somit ergeben sich keine signifikanten Abweichungen zu den Ergebnissen der früheren Arbeiten für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit mit FT-DFT-MD. Die in der erwähnten Literatur präsentierte Herleitung ist unbefriedigend, da sie Umformungen benutzt, die nur im Grenzwert $\omega \rightarrow 0$ möglich sind [RC05]. Damit gilt die Formel streng genommen nicht für die dynamischen Onsager-Koeffizienten und kann für den Formalismus nicht benutzt werden.

Die hier entwickelte Formel (4.38) ist ein neues Resultat und ihre Herleitung stellt sie auf ein sicheres Fundament innerhalb der Kubo-Theorie. Insbesondere ist sie für alle Frequenzen gültig, was ihre Auswertung und anschließende Grenzwertbildung für die statischen Größen erst ermöglicht.

4.3 Einfluss der Enthalpie auf die Wärmeleitfähigkeit

Im Folgenden wird geprüft, wie groß der Einfluss der Enthalpie pro Teilchen $h = \mu + Ts$ auf die Wärmeleitfähigkeit ist. Die folgenden Überlegungen werden ohne Beschränkung der Allgemeinheit an einem bestimmten \mathbf{k} -Punkt und einer bestimmten Frequenz ω gemacht. Es sei

$$M_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{3Vm_e^2\omega} (f_{\mathbf{k}\nu} - f_{\mathbf{k}\mu}) \langle \mathbf{k}\nu | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k}\mu \rangle \langle \mathbf{k}\mu | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k}\nu \rangle \delta(E_{\mathbf{k}\mu} - E_{\mathbf{k}\nu} - \hbar\omega) \quad , \quad (4.39)$$

dann gilt nach (4.38) für die Onsager-Koeffizienten:

$$L_{mn} = q^{4-m-n} \sum_{\mu\nu} \left(\frac{E_\nu + E_\mu}{2} - h \right)^{m+n-2} M_{\mu\nu} \quad (4.40)$$

und speziell:

$$L_{11} = q^2 \sum_{\mu\nu} M_{\mu\nu} \quad , \quad (4.41)$$

$$\begin{aligned} L_{12}^2 &= q^2 \sum_{\mu\nu\gamma\delta} \left(\frac{E_\nu + E_\mu}{2} - h \right) \left(\frac{E_\gamma + E_\delta}{2} - h \right) M_{\mu\nu} M_{\gamma\delta} \quad (4.42) \\ &= q^2 \sum_{\mu\nu\gamma\delta} \left[\frac{E_\nu + E_\mu}{2} \cdot \frac{E_\gamma + E_\delta}{2} \right] M_{\mu\nu} M_{\gamma\delta} \end{aligned}$$

$$-q^2 \sum_{\mu\nu\gamma\delta} \left[\frac{h}{2} (E_\mu + E_\nu + E_\gamma + E_\delta) + h^2 \right] M_{\mu\nu} M_{\gamma\delta} \quad , \quad (4.43)$$

$$L_{22} = \sum_{\mu\nu} \left(\frac{E_\nu + E_\mu}{2} - h \right)^2 M_{\mu\nu} \quad (4.44)$$

$$= \sum_{\mu\nu} \left[\left(\frac{E_\nu + E_\mu}{2} \right)^2 - h(E_\mu + E_\nu) + h^2 \right] M_{\mu\nu} \quad . \quad (4.45)$$

Durch Einsetzen dieser Größen in Gleichung (4.5), ergeben sich Terme, die zu der Enthalpie h in unterschiedlicher Potenz proportional sind:

$$\sim h^2 : \quad \sum_{\mu\nu} M_{\mu\nu} - \frac{q^2 \sum_{\mu\nu} M_{\mu\nu} \sum_{\gamma\delta} M_{\gamma\delta}}{q^2 \sum_{\mu\nu} M_{\mu\nu}} = 0 \quad (4.46)$$

$$\sim h : \quad \sum_{\mu\nu} \frac{q^2 \sum_{\mu\nu\gamma\delta} (E_\mu + E_\nu + E_\gamma + E_\delta) M_{\mu\nu} M_{\gamma\delta}}{2q^2 \sum_{\mu\nu} M_{\mu\nu}} - (E_\mu + E_\nu) M_{\mu\nu} \quad (4.47)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{\mu\nu} -(E_\mu + E_\nu) M_{\mu\nu} + \frac{q^2 \sum_{\mu\nu} (E_\mu + E_\nu) M_{\mu\nu} \sum_{\gamma\delta} M_{\gamma\delta}}{2q^2 \sum_{\mu\nu} M_{\mu\nu}} \\ &\quad + \frac{q^2 \sum_{\gamma\delta} (E_\gamma + E_\delta) M_{\gamma\delta} \sum_{\mu\nu} M_{\mu\nu}}{2q^2 \sum_{\mu\nu} M_{\mu\nu}} \quad (4.48) \end{aligned}$$

$$= - \sum_{\mu\nu} (E_\mu + E_\nu) M_{\mu\nu} + \sum_{\gamma\delta} (E_\gamma + E_\delta) M_{\gamma\delta} = 0 \quad . \quad (4.49)$$

Da diese Terme bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit verschwinden, ist diese unabhängig von der Enthalpie h . Demnach ergibt sich die Wärmeleitfähigkeit als:

$$\lambda = \sum_{\mu\nu} \left(\frac{E_\mu + E_\nu}{2} \right)^2 M_{\mu\nu} - \frac{q^2 \sum_{\mu\nu\gamma\delta} \frac{E_\mu + E_\nu}{2} \frac{E_\gamma + E_\delta}{2} M_{\mu\nu} M_{\gamma\delta}}{q^2 \sum_{\mu\nu} M_{\mu\nu}} \quad . \quad (4.50)$$

Unter Ausnutzung der Relation

$$\begin{aligned} \sum_{\mu\nu} \left(\frac{E_\mu + E_\nu}{2} \right)^2 M_{\mu\nu} &= \frac{\sum_{\mu\nu\gamma\delta} \left(\frac{E_\mu + E_\nu}{2} \right)^2 M_{\mu\nu} M_{\gamma\delta}}{2 \sum_{\mu\nu} M_{\mu\nu}} \\ &+ \frac{\sum_{\mu\nu\gamma\delta} \left(\frac{E_\gamma + E_\delta}{2} \right)^2 M_{\mu\nu} M_{\gamma\delta}}{2 \sum_{\mu\nu} M_{\mu\nu}} \end{aligned} \quad (4.51)$$

ergibt sich

$$\lambda = \frac{\sum_{\mu\nu\gamma\delta} \frac{1}{2} \left[\left(\frac{E_\mu + E_\nu}{2} \right)^2 + \left(\frac{E_\gamma + E_\delta}{2} \right)^2 - 2 \left(\frac{E_\mu + E_\nu}{2} \right) \left(\frac{E_\gamma + E_\delta}{2} \right) \right] M_{\mu\nu} M_{\gamma\delta}}{\sum_{\mu\nu} M_{\mu\nu}} \quad , \quad (4.52)$$

woraus eine vereinfachte Gleichung für die Wärmeleitfähigkeit entsteht:

$$\lambda = \frac{\sum_{\mu\nu\gamma\delta} (E_\mu + E_\nu - E_\gamma - E_\delta)^2 M_{\mu\nu} M_{\gamma\delta}}{\sum_{\mu\nu} M_{\mu\nu}} \quad . \quad (4.53)$$

Dieses Ergebnis zeigt, dass die Wärmeleitfähigkeit nicht von der Enthalpie abhängt, ihr Wert demnach keinen Einfluss auf das Ergebnis ausübt. Ist nur die Wärmeleitfähigkeit von Interesse, kann der Wert der Enthalpie auf Null gesetzt, also vollständig ignoriert werden.

4.4 Reflexionsvermögen

Für die Berechnung des Reflexionsvermögens ist der frequenzabhängige komplexe Brechungsindex notwendig. Der Imaginärteil der elektrischen Leitfähigkeit σ_2 ist durch die Kramers-Kronig-Relation über ein Hauptwertintegral mit dem Realteil σ_1 verknüpft:

$$\sigma_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int \frac{\sigma_1(\nu)\omega}{(\nu^2 - \omega^2)} d\nu \quad . \quad (4.54)$$

Zwischen der dynamischen komplexwertigen elektrischen Leitfähigkeit und der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ gilt allgemein folgende Relation [RMKK79, KKER86]:

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi i} (\varepsilon(\omega) - 1) \quad . \quad (4.55)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung lässt sich aus der frequenzabhängigen elektrischen Leitfähigkeit die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ berechnen:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{4\pi}{\omega} \sigma_2(\omega) \quad , \quad (4.56)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi}{\omega} \sigma_1(\omega) \quad . \quad (4.57)$$

Die dielektrische Funktion ist das Quadrat des komplexen Brechungsindex $n + ik$:

$$\varepsilon(\omega) = (n(\omega) + ik(\omega))^2 \quad . \quad (4.58)$$

Diese Gleichung lässt sich in den Realteil n und den Imaginärteil k zerlegen:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2} (|\varepsilon(\omega)| + \varepsilon_1(\omega))} \quad , \quad (4.59)$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2} (|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_1(\omega))} \quad . \quad (4.60)$$

Das Reflexionsvermögen wird über die Fresnel-Formel [BW86] für einen senkrechten Lichteinfall bestimmt:

$$r(\omega) = \frac{[n_0 - n(\omega)]^2 + [k_0 - k(\omega)]^2}{[n_0 + n(\omega)]^2 + [k_0 + k(\omega)]^2} \quad . \quad (4.61)$$

Hier ist $n_0 + ik_0$ der komplexe Brechungsindex des bei der reflektierenden Mediengrenze angrenzenden Materials. Im Experiment gilt $n_0 = 1$ und $k_0 = 0$, da unkomprimierter Wasserstoff näherungsweise die optischen Eigenschaften von Vakuum hat. Der Absorptionskoeffizient ist durch den Imaginärteil des Brechungsindex $k(\omega)$ sowie die Lichtgeschwindigkeit c bestimmt und kann über folgende Formel berechnet werden [BW86]:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} = \frac{4\pi}{n(\omega)c} \sigma_1(\omega) \quad . \quad (4.62)$$

Dieser Formalismus wird zur Berechnung der optischen Eigenschaften des Systems aus der dynamischen Leitfähigkeit angewendet. Die so erhaltenen Ergebnisse für den Absorptionskoeffizienten und das Reflexionsvermögen werden in Abschnitt 6.2 diskutiert. Darüber hinaus wird ein Vergleich mit Experimenten vorgenommen.

5 Ergebnisse der Simulationen

5.1 Zustandsgleichung

Die Eigenschaften von Stoffen werden thermodynamisch durch Zustandsgleichungen beschrieben, welche Zustandsgrößen miteinander in Beziehung. Eine ausgewählte Zustandsgröße wird als Zustandfunktion in Abhängigkeit von den anderen Zustandsvariablen dargestellt. Sind alle Zustandsgleichungen des Systems bekannt, lassen sich die thermodynamischen Eigenschaften eines Systems bestimmen. Die EOS wird oft durch eine Fläche im Zustandsraum repräsentiert, dessen Basis aus einer geeigneten Anzahl von unabhängigen Zustandsvariablen besteht. Typische Beispiele sind die thermische EOS für den Druck p in Abhängigkeit von der Temperatur T , dem Volumen V und der Teilchenzahl N sowie die kalorische EOS für die innere Energie U in Abhängigkeit von denselben Zustandsvariablen.

Eine Zustandsgröße wird thermodynamisches Potential genannt, wenn mit ihr eine Zustandsgleichung aufgestellt werden kann, die das System eindeutig beschreibt. Der dafür benötigte vollständige Satz von Zustandsvariablen ist durch das totale Differential des thermodynamischen Potentials definiert. Diese Zustandsvariablen werden auch natürliche Variablen des zugehörigen thermodynamischen Potentials genannt. Die thermische und die kalorische EOS sind in Abhängigkeit von Temperatur, Teilchenzahl und Volumen keine thermodynamischen Potentiale. Sie lassen sich jedoch durch Integration zu einem thermodynamischen Potential, der freien Energie $F(T, V, N)$, kombinieren. Bei gegebener Teilchenzahl N ergibt sich diese Integration als:

$$\frac{F(T, V)}{T} = - \int_{T_0}^T \frac{U(T', V)}{T'^2} dT' - \int_{V_0}^V \frac{p(T_0, V')}{T_0} dV' + \frac{F_0}{T_0} \quad . \quad (5.1)$$

In der vorliegenden Arbeit wurden die thermische und die kalorische Zustandsgleichung in Abhängigkeit von Dichte und Temperatur ermittelt. In vielen Fällen lässt sich eine Problemstellung bereits direkt mit Kenntnis dieser beiden Größen lösen, zum Beispiel bei der Ermittlung der Hugoniot-Kurve oder der Schallgeschwindigkeit. Für Anwendungen, in denen die freie Energie als thermodynamisches Potential benötigt wird, muss diese thermodynamische Integration jedoch durchgeführt werden. Hierbei wird ein Startpunkt F_0 benötigt, der innerhalb des Gebiets liegt, in dem DFT-Daten zur Verfügung stehen.

Für die Planetenmodellierung ist die Berechnung von Isentropen notwendig, was über die freie Energie möglich ist. Alternativ ist die Lösung folgender Differentialgleichung möglich:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} . \quad (5.2)$$

5.2 Paarkorrelationsfunktionen und Dissoziationsgrad

Die FT-DFT-MD-Simulationen bieten die Möglichkeit, sehr einfach die Paarkorrelationsfunktionen aus den Ionenpositionen der einzelnen Zeitschritte auszurechnen, siehe 3.3. Diese sind sehr nützlich, um die innere Struktur und die Korrelationen der untersuchten Materie zu beschreiben. Für die Berechnung der EOS haben sie eine weitere Funktion, denn mit ihnen kann der Dissoziationsgrad der Moleküle abgeschätzt werden. Dessen Kenntnis ist notwendig, um die Zusatzbeiträge des quantenmechanisch behandelten harmonischen Oszillators zu der klassischen inneren Energie entsprechend des Molekülanteils im System zu addieren. Für diese Abschätzung wird aus den Paarkorrelationsfunktionen die Koordinationszahl $K(r)$ berechnet:

$$K(r) = \frac{N-1}{V} \int_0^r 4\pi r'^2 g_{II}(r') dr' . \quad (5.3)$$

Sie ist ein gewichtetes Integral der Paarkorrelationsfunktion und gibt im statistischen Mittel die Anzahl der Ionen an, die sich in einer Kugel mit dem Radius r um ein Ion befinden. Der Radius, bei dem die Koordinationszahl den Wert 0,5 annimmt, stellt im statistischen Mittel den Abstand zum nächsten Nachbarn dar. In einem molekularen System entspricht dieser Abstand der Länge der Molekülbindung, für Wasserstoff ist diese $r_{\text{mol}} = 0,748 \text{ \AA}$. Werden die Molekülbindungen im System teilweise aufgebrochen und liegt partielle Dissoziation vor, wird der Wert der Koordinationszahl an dieser Stelle absinken, weil der Abstand zweier freier Atome größer als die Länge der Molekülbindung ist und statistisch zum nächsten Nachbarn steigt. Aus diesem Grund wird der Wert 0,5 erst bei größeren Abständen erreicht. Die Koordinationszahl im Abstand der Bindungslänge wird verwendet, um den Dissoziationsgrad zu bestimmen. Ihr doppelter Wert an dieser Stelle entspricht dem Anteil der Moleküle im System:

$$\frac{2N_{H_2}}{2N_{H_2} + N_H} = 2K(r_{\text{mol}}) . \quad (5.4)$$

In Abbildung 5.1 werden die Koordinationszahlen zusammen mit den Paarkorrelationsfunktionen für verschiedene Temperaturen und Dichten dargestellt.

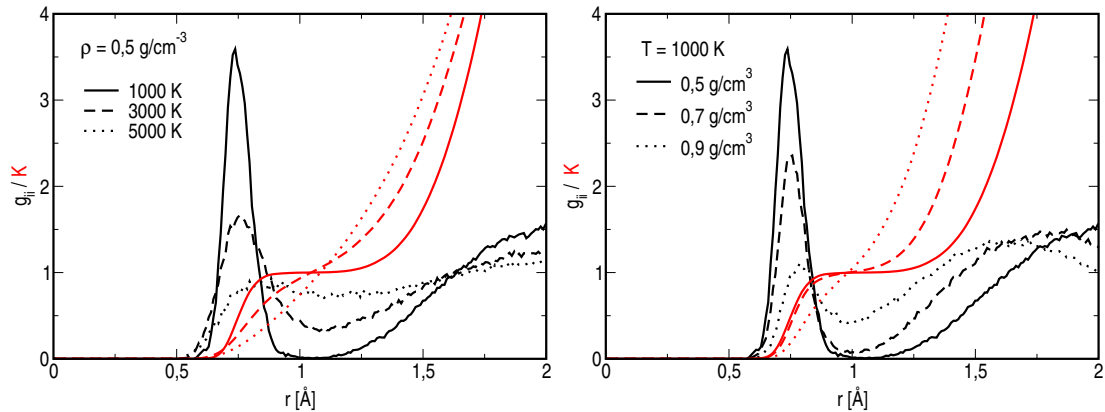


Abbildung 5.1: Paarkorrelationsfunktionen (schwarz) und Koordinationszahlen (rot) für Wasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur (links) und der Dichte (rechts) [HRD08].

Die Paarkorrelationsfunktionen zeigen jeweils eine deutliche Spitze bei $r = r_{\text{mol}}$, die auf das Vorhandensein von Molekülen hindeuten. Diese Spitzen haben eine endliche Breite, da die Atome in den Molekülen gegeneinander schwingen und die Bindungslänge zeitlich oszilliert. Im linken Bild verliert diese Spitze bei konstanter Dichte mit zunehmender Temperatur an Höhe, da viele Moleküle durch thermische Dissoziation verschwinden. Die Breite der Spitze nimmt zu, weil die Moleküle durch die höhere thermische Energie mit einer größeren Amplitude oszillieren. Auch die Koordinationszahl zeigt durch eine Verringerung ihres Wertes an der Stelle r_{mol} quantitativ eine Abnahme des Molekülanteils im System an. Im rechten Bild kann das Verhalten der Dissoziation bei konstanter Temperatur und ansteigender Dichte beobachtet werden. Hier wird die Spitze ebenfalls kleiner, jedoch nicht breiter.

Der Dissoziationsgrad wurde für eine Vielzahl von Isothermen ab 1000 K mit Hilfe der Koordinationszahlen bestimmt und durch eine Funktion von der Struktur einer Fermi-Verteilung mit zwei Parametern angenähert. Damit steht der Dissoziationsgrad nun temperatur- und dichteabhängig zur Verfügung. Die Resultate sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Darin werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit denen von Vorberger et al. [VTMB07] verglichen, die ebenfalls durch die Auswertung von FT-DFT-MD-Simulationen entstanden sind. In deren Arbeit wurden in jedem Zeitschritt alle Atompaare mit einem geringeren Abstand als $1,8 a_B$ als Moleküle gezählt. Alternativ zählten sie nur solche Paare als Moleküle, die länger als 10 Perioden einer Molekülschwingung stabil ein Paar bildeten.

Unabhängig von der verwendeten Methode nimmt der Anteil der Moleküle mit zunehmender Temperatur und auch mit zunehmender Dichte ab. Der konkrete

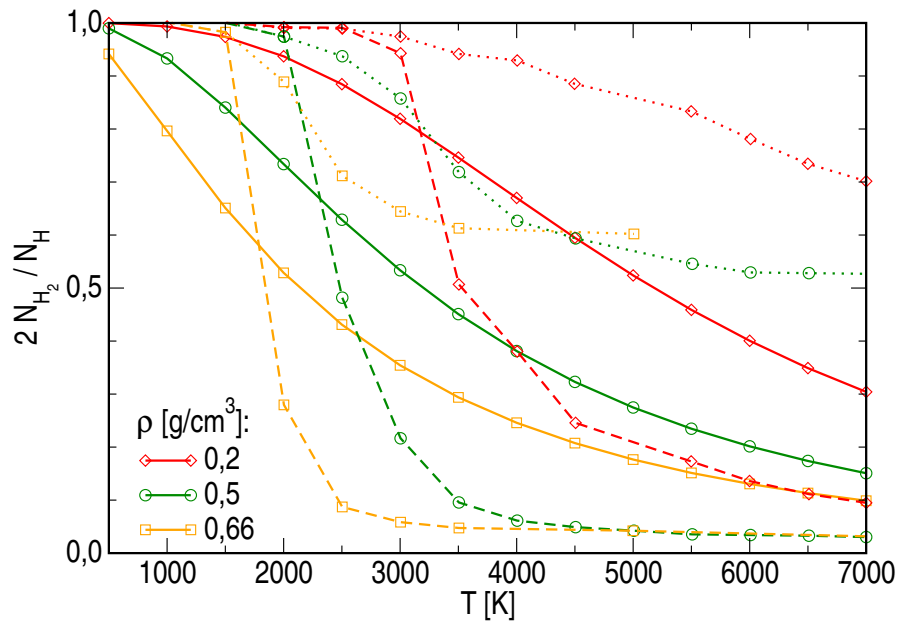


Abbildung 5.2: Dissoziationsgrad von Wasserstoff für drei Dichten. Die Methode der Koordinationszahlen [HRD08] (durchgezogen) wird mit der einfachen Paar-Zähl-Methode von Vorberger et al. [VTMB07] (gepunktet) verglichen. Zusätzlich wird deren Resultat angegeben, für das nur Paare gezählt wurden, die mindestens 10 Perioden der Molekülschwingung überdauerten (gestrichelt).

Verlauf der Dissoziation ist stark von der verwendeten Methode abhängig. Insbesondere hat bei der Paar-Zähl-Methode die Frage, ab welcher Dauer ein Paar von Atomen als Molekül gezählt wird, einen großen Einfluss auf das Ergebnis. Die in der vorliegenden Arbeit berechneten Kurven zeigen einen Verlauf, welcher zwischen den beiden von Vorberger et al. liegt und generell bei einer etwas tieferen Temperatur startet. Der Vergleich der Resultate verdeutlicht die starke Abhängigkeit der Abschätzung des Dissoziationsgrades im physikalischen Bild von der Definition des Begriffs Molekül im Bereich beginnender Dissoziation. Alle drei Abschätzungen lassen den Schluss zu, dass der Anteil der Moleküle bei Temperaturen über 10000 K gering ist, während das System bei unter 1000 K hauptsächlich aus Molekülen besteht. Dazwischen nimmt der Molekülanteil kontinuierlich ab und sinkt zusätzlich mit einem Anstieg der Dichte.

Als weitere Vergleichsmöglichkeit zwischen den Methoden bietet sich die Lage der Region im Phasendiagramm an, in der die Dissoziation stattfindet. Hierfür wird die Linie im Phasendiagramm ermittelt, auf der der Molekülanteil 50 % beträgt. Diese markiert einen kontinuierlichen Übergang von der molekularen zur dissoziierten Phase. Eine vergleichbare Linie wurde von Tamblyn et al. [TB10] veröffentlicht, die

eine Überlebenswahrscheinlichkeit eines Moleküls von 50 % nach 10 Perioden der Molekülschwingung darstellt. Die Anzahl der hierbei berücksichtigten Perioden ist ein freier Parameter. Beide Linien wurden im Phasendiagramm in Abbildung 5.7 miteinander verglichen. Sie stimmen bei Temperaturen über 1000 K, für die die Auswertung der Koordinationszahl durchgeführt wurde, gut überein. Darüber hinaus gibt es auch eine gute Übereinstimmung mit den Koexistenzlinien, die in dieser Region mit FT-DFT-MD-Simulationen ermittelt wurden [MPSC10, LHR10]. Da die oben vorgestellte Methode keine Festlegung von freien Parametern voraussetzt und die mit ihr erhaltenen Ergebnisse mit anderen Abschätzungen übereinstimmen, stellt sie eine zuverlässige Methode zur Bestimmung des Dissoziationsgrades dar.

Bei kleineren Temperaturen kann diese Methode ebenfalls erfolgreich zur Identifizierung des Phasenübergangs angewendet werden [LHR10], da hier die Paar-korrelationsfunktionen eine abrupte Veränderung beim Überschreiten der Koexistenzlinie zeigen. Die Berechnung im Bereich des Phasenübergangs erfordert einen erheblich höheren Aufwand, weshalb die Koordinationszahl in diesem Bereich noch nicht ausgewertet wurde. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war vorrangig der Dissoziationsgrad entlang der Hugoniot-Kurve, die bei höheren Temperaturen verläuft, von Interesse.

Abschließend sei erwähnt, dass die festgestellten Unterschiede der einzelnen Methoden einen eher kleinen Effekt auf die EOS-Daten haben. Einerseits zeigt der Dissoziationsgrad für die verschiedenen Abschätzungen im Wesentlichen das gleiche Verhalten und auf der anderen Seite dient er lediglich als Vorfaktor für die Korrektur der quantenmechanischen Schwingungsenergie des harmonischen Oszillators. Diese Korrektur selbst ist mit wenigen Prozent klein im Vergleich zur inneren Energie, die aus der FT-DFT-MD-Simulation erhalten wird.

5.3 Thermische Zustandsgleichung

Die thermische Zustandsgleichung $p = p(\rho, T)$ beschreibt unter anderem das Kompressionsverhalten des Materials, welches in vielen physikalischen Vorgängen den größten Einfluss auf das Verhalten der Materie hat. Beispielsweise ist im Inneren von Planeten das Dichteprofil maßgeblich durch das Kompressionsverhalten bestimmt. Durch die thermische Zustandsgleichung wird auch das für den Alltag und viele technische Anwendungen sehr wichtige Ausdehnungsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur beschrieben. Für viele Zwecke wird ausschließlich die thermische Zustandsgleichung genutzt, weshalb sie oft allein als Zustandsgleichung angegeben wird, obwohl sie nicht in der Lage ist, das System vollständig zu beschreiben.

In Diamantstempelzellen (DAC - *diamond anvil cells*) ist es bei Raumtempera-

tur gelungen, Drücke von über einem Megabar zu erzeugen [LLH⁺96]. Mit diesen Experimenten ist die Messung der thermischen EOS bei sehr hohem Druck möglich. Sie sind jedoch bislang nur bei niedrigen Temperaturen verfügbar. Da diese Experimente sehr präzise sind, bieten sie eine gute Referenz für die Beurteilung der Qualität von Modellzustandsgleichungen in diesem Bereich. Die Resultate dieser Experimente bilden damit eine sehr sichere und wichtige Orientierungsgröße. Sie definieren eine Mindestanforderung an einen theoretischen Datensatz einer Zustandsgleichung für Wasserstoff. In Abbildung 5.3 wird ein Vergleich zwischen verschiedenen Modellen und den Experimenten dargestellt. Es handelt sich bei den verschiedenen Graphen jeweils um eine 300 K-Isotherme des Drucks.

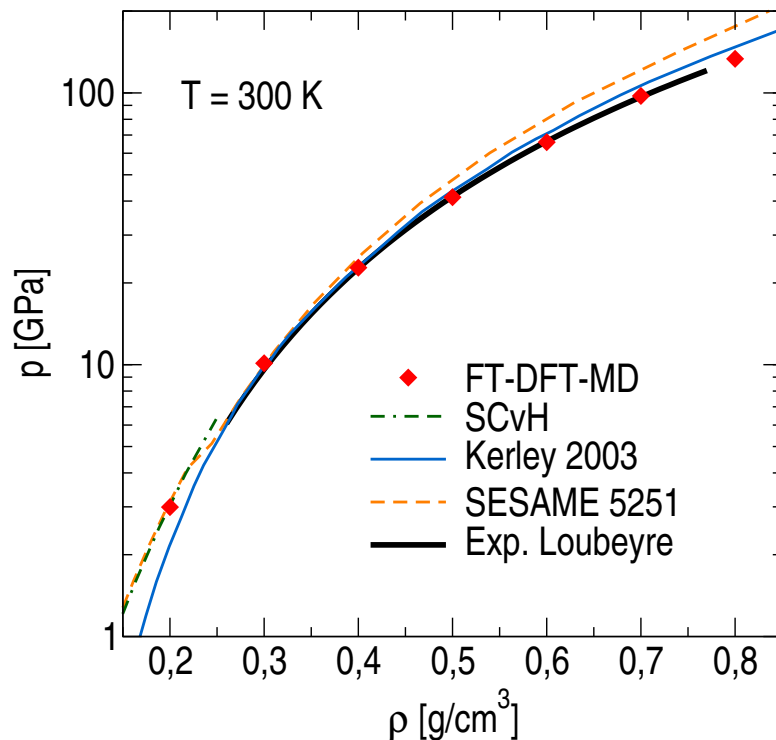


Abbildung 5.3: Die Isothermen verschiedener Modelle und der FT-DFT-MD bei einer Temperatur von 300 K im Vergleich mit Experimenten in Diamantstempelzellen [LLH⁺96], die durch eine Interpolationskurve wiedergegeben werden. Durch die FT-DFT-MD werden die experimentellen Werte sehr genau vorhergesagt. Das Modell SCvH [SCv95] liegt nur für kleinere Dichten vor. Die SESAME-Kurve [Ker72] ist an ältere experimentelle Daten angepasst und wurde von Kerley 2003 [Ker03] mit neu verfügbaren Daten aktualisiert.

Die FT-DFT-MD stimmt mit den Experimenten überein und ist das einzige Modell, das die Experimente über den gesamten dargestellten Dichtebereich sehr gut

reproduzieren kann. Nur für kleine Dichten steht die für die Modellierung des Inneren von Planeten häufig verwendete Zustandsgleichung SCvH [SCv95] zur Verfügung. Im Trend scheint sie aber den Druck im Vergleich zu den Experimenten zu überschätzen. Die SESAME-Kurve mit der Materialnummer 5251 [Ker72] wird weltweit sehr häufig verwendet und stellt damit eine Art Standard für die EOS von Wasserstoff dar. Für dieses Modell wurde eine Kurve mit mehreren Parametern an verfügbare experimentelle Daten und ein numerisches Modell angepasst. Bei kleinen Dichten liefert diese Anpassung dieselben Ergebnisse wie die FT-DFT-MD und SCvH und kann auch die dargestellten Experimente reproduzieren. Bei höheren Dichten werden diese dann aber deutlich überschätzt, was darauf zurückgeführt werden kann, dass die Experimente neueren Datums sind und die durchgeführte Anpassung keine Verallgemeinerung auf Gebiete außerhalb des Gültigkeitsbereichs erlaubt. Die nach 1972 durchgeführten Experimente [AS74, LLH⁺96] veranlassten Kerley [Ker03] zu einer neuen Anpassung dieser Kurve. Während es im Bereich höherer Dichte zu einer Annäherung der Daten an die neuen Experimente kam, wurden im Bereich niedriger Dichten die Vorhersagen von SCvH, SESAME und FT-DFT-MD deutlich unterschätzt. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Kurve in diesem Bereich auch an experimentelle Daten angepasst wurde, die bei 4,2 K gemessen wurden und demnach unter den bei Raumtemperatur ermittelten Daten liegen.

Die Isotherme bei 300 K unterstreicht im Vergleich mit den Experimenten und anderen Modellen die Qualität der mit FT-DFT-MD gewonnenen Zustandsgleichungsdaten. FT-DFT-MD-Simulationen können die verfügbaren experimentellen Daten präziser reproduzieren als die üblicherweise verwendeten Modelle SCvH und SESAME und es ist anzunehmen, dass diese Daten auch in Gebieten des Phasendiagramms, in denen keine Experimente durchgeführt wurden, die richtige Vorhersage für die Zustandsgleichung liefern. Diese Verallgemeinerung auf andere Dichte- und Temperaturbereiche ist insbesondere im Gegensatz zu angepassten Datensätzen wie SESAME deshalb möglich, weil die EOS der FT-DFT-MD sich nicht auf die Kenntnis der vorhandenen Experimente stützt, sondern diese ausgehend von einem unabhängigen Modell reproduzieren kann.

Für die Anwendung der Planetenmodellierung und die Untersuchung des Nichtmetall-Metall-Übergangs sind Isothermen bei höheren Temperaturen notwendig. In Abbildung 5.4 sind die berechneten Isothermen des Drucks bis 50000 K zu sehen. Im gezeigte Dichtebereich von $0,1 \text{ g/cm}^3$ bis 9 g/cm^3 wurden für die hier gezeigten 13 Isothermen insgesamt 169 vollständige Simulationen durchgeführt.

In der präsentierten Dichteauflösung ist der Druck innerhalb jeder Isotherme streng monoton wachsend bezüglich der Dichte. Während der letzten Jahrzehnte wurden viele Modelle im chemischen Bild entwickelt, die einen Phasenübergang erster Ordnung (PPT) - verbunden mit einem sehr großen Dichtesprung - vorhersagen, zum Beispiel die in Abbildung 5.5 eingezeichneten Modelle [HNR07, SCv95].

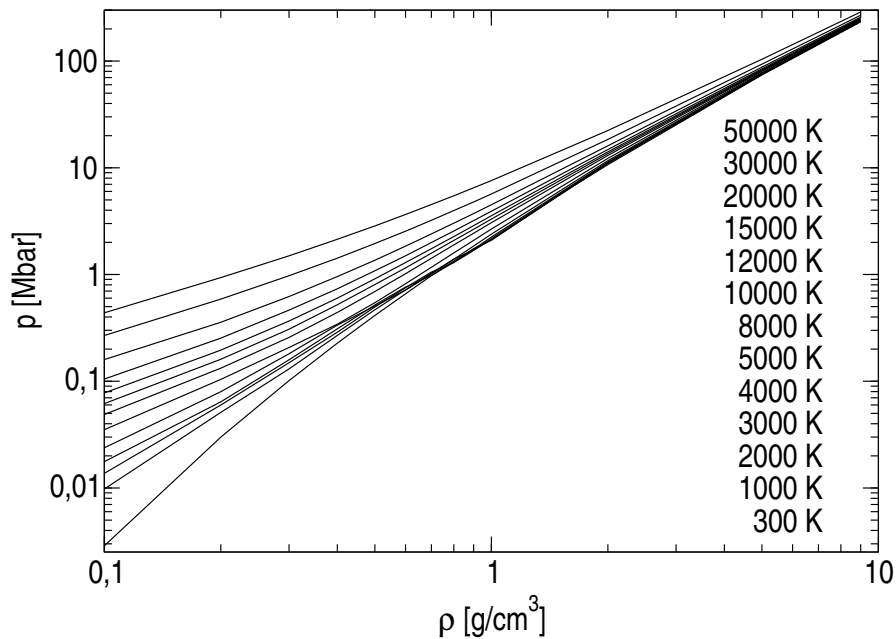


Abbildung 5.4: Die Isothermen des Drucks für Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen, berechnet mit FT-DFT-MD.

Beim Überschreiten der Grenzlinie des PPT im Phasendiagramm erfolgt ein Wechsel von schlecht leitendem molekularem Wasserstoff zu einem ionisierten gut leitenden Wasserstoffplasma. Dieser Phasenübergang ist unter anderem daran erkennbar, dass in einem großen Gebiet der Druck mit steigender Dichte sinkt und dadurch eine Stabilitätsbedingung verletzt ist. Hier zeigen sich entlang der Isothermen Instabilitäten, die durch einen negativen Anstieg des Drucks mit steigender Dichte entlang der Isotherme sichtbar werden.

In Abbildung 5.5 werden zwei Isothermen des Drucks, die mit FT-DFT-MD berechnet wurden, mit den Ergebnissen von Modellen im chemischen Bild verglichen. Für den unteren und oberen Rand des gezeigten Dichtebereichs stimmen die Kurven der verschiedenen Modelle überein. In den Grenzfällen des neutralen molekularen Fluids bei kleinen Dichten und des ionisierten entarteten Plasmas bei sehr hohen Dichten liefern die gezeigten Modelle vergleichbare Vorhersagen. Andererseits treten im Dichtebereich der Dissoziation und Ionisation große Instabilitäten auf, deren genaue Lage unsicher ist, da sie durch Parameter, die in Potentiale und die Variationsverfahren eingehen, maßgeblich beeinflusst wird. Diese nicht genau definierten Eingangsgrößen für die chemischen Modelle führen zu einer sehr großen Region, in dem der PPT von den verschiedenen Modellen vorhergesagt wird, siehe zum Beispiel [HNR07].

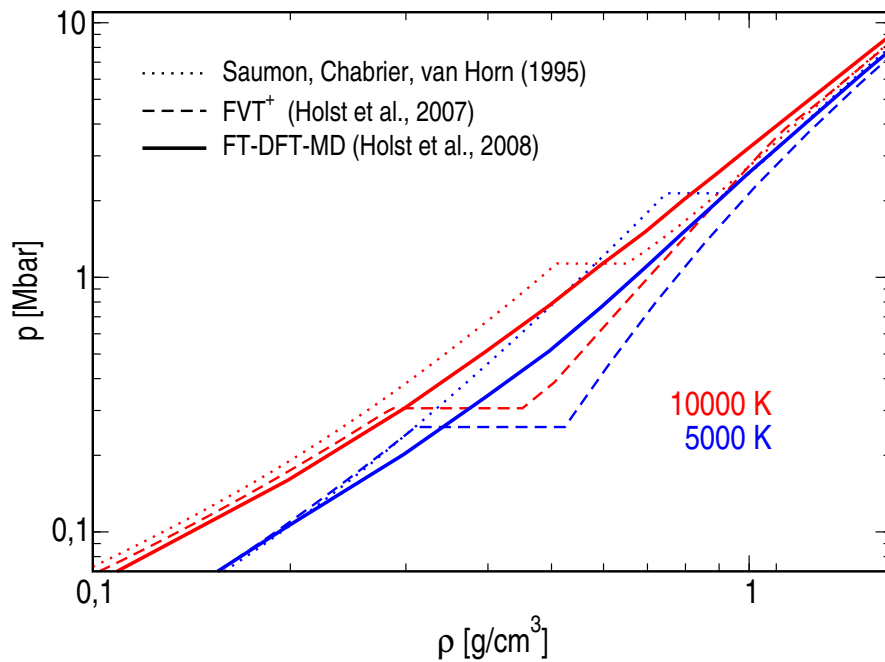


Abbildung 5.5: Thermische Zustandsgleichung aus der FT-DFT-MD im Bereich des PPT im Vergleich zu Kurven, die mit Modellen im chemischen Bild [HNR07, SCv95] berechnet wurden.

Die Instabilitäten, die in den Kurven der chemischen Modelle im Zusammenhang des vorhergesagten PPT auftreten, wurden hier - wie bei der Behandlung von Phasenübergängen üblich - mit einer Maxwellkonstruktion ausgeglichen, sodass ein großer Bereich konstanten Drucks entsteht. Dieser ist der vorhergesagte Koexistenzdruck und die Breite dieser Ausgleichskonstruktion stellt den zu erwartenden Dichtesprung dar. Für den Koexistenzdruck und den Dichtesprung weichen die Vorhersagen der gezeigten chemischen Modelle signifikant voneinander ab. Die Kurven der FT-DFT-MD-Simulationen zeigen für diese Temperaturen keine Instabilitäten und ihre Auflösung auf dem Dichtegitter reicht aus, um einen großen Dichtesprung, wie hier von den anderen Kurven gezeigt, mit Sicherheit auszuschließen. Hierin liegt der Hauptunterschied zwischen den Ergebnissen der FT-DFT-MD und Modellen im chemischen Bild. Im Bereich des PPT kann es dadurch zu großen Unterschieden hinsichtlich des Drucks und der inneren Energie kommen, abhängig davon, bei welchem Druck und mit welcher Breite der Dichtesprung im jeweiligen Modell vorhergesagt wird. Die Ergebnisse der chemischen Modelle weichen in diesem Bereich besonders stark von denen der FT-DFT-MD ab, da durch den konstanten Koexistenzdruck über einen großen Dichtebereich ein völlig anderes Verhalten der Zustandsgleichung vorhergesagt wird als das glatte,

streng monotone Verhalten der mit FT-DFT-MD vorhergesagten Zustandsgleichung.

Es sind im gesamten dargestellten Bereich von Abbildung 5.4 in der verfügbaren Dichteauflösung keine Instabilitäten $(\partial p/\partial V)_T > 0$ sichtbar, die auf einen Phasenübergang erster Ordnung hindeuten, weshalb in den Ergebnissen der FT-DFT-MD lange ein Beleg für die Nichtexistenz eines Phasenübergangs im Zusammenhang mit der Ionisation von Wasserstoff gesehen wurde [HRD08]. Aktuelle Ergebnisse [MPSC10, LHR10] zeigen aber, dass bei sehr hohem numerischen Aufwand (Vergrößerung der Teilchenzahl und der Dichteauflösung) ein Phasenübergang erster Ordnung vorhergesagt werden kann, der bei Temperaturen unter 2000 K und einem Dichtebereich um $0,9 \text{ g/cm}^3$ auftritt. Hierbei handelt es sich um einen Nichtmetall-Metall-Übergang zwischen zwei fluiden Phasen. Allerdings ist der vorhergesagte Dichtesprung mit wenigen Prozent wesentlich kleiner als bisher für den PPT angenommen. Im Vergleich zur Dichteauflösung der hier präsentierten Daten musste mit einer zehnfach höheren Genauigkeit gerechnet werden, um den Phasenübergang sicher zu identifizieren.

Die Kurven für die höheren Temperaturen schließen systematisch an die Isotherme für 300 K an. Der Druck steigt im Allgemeinen mit Erhöhung der Temperatur. Eine Ausnahme ist das Gebiet bei Temperaturen zwischen 1000 und 4000 K im Dichtebereich unter 1 g/cm^3 , in dem der Druck mit steigender Temperatur abnimmt. Solch ein Gebiet mit $(\partial p/\partial T)_V < 0$ wurde bereits in früheren Arbeiten gefunden [BMG04, VTMB07] und konnte durch die vorliegende Arbeit reproduziert werden. Dieses Verhalten steht mit der Dissoziation der Wasserstoffmoleküle in Verbindung. In diesem Bereich liegt nach der Auswertung der Koordinationszahl der Anteil der Moleküle bei 50 %, wie auch in einer Arbeit von Tamblyn et al. [TB10] dargestellt wurde. Hier wurde Wasserstoff ebenfalls mit FT-DFT-MD untersucht und ein kontinuierlicher Übergang von einem molekularen Fluid zu einem dissoziierten und leitenden Fluid beschrieben. In anderen theoretischen Arbeiten, die Ab-initio-Simulationen auswerten, wird von einem Phasenübergang erster Ordnung in diesem Gebiet berichtet [Sca03, BSOG04, MPSC10, LHR10]. Weiterhin gibt es Experimente, die hier Anzeichen für einen Phasenübergang zeigen [FIA⁺07].

Um den Zusammenhang zwischen dem Gebiet des negativen Druckanstiegs und den Vorhersagen für den Übergang von molekularem Wasserstoff zu einem leitenden Wasserstoff-Fluid besser zu verstehen, ist es nützlich, sich die Isochoren des Drucks anzuschauen. Diese sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Hier sind dieselben Daten wie vorher in einem Druck-Temperatur-Diagramm eingezeichnet, in dem üblicherweise auch die Koexistenzlinien eines Phasenübergangs gezeigt werden. In diesem Diagramm ist als rote Linie zusätzlich die Vorhersage aus den Simulationen für 50 % Dissoziation dargestellt. Das Gebiet mit dem negativen Druckanstieg bezüglich der Temperatur folgt dem Verlauf dieser Vorhersage für den Übergang

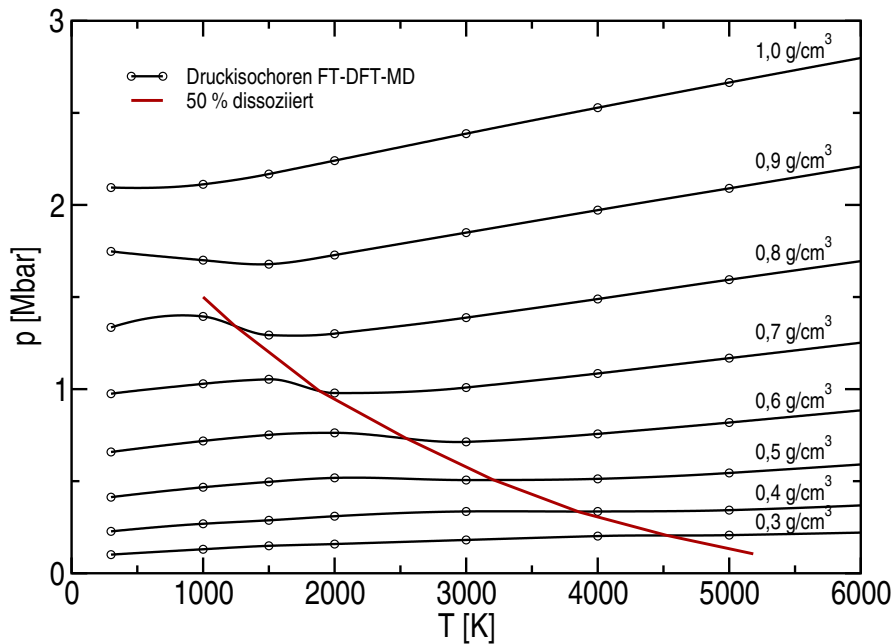


Abbildung 5.6: Die mit FT-DFT-MD berechneten Isochoren des Drucks für Wasserstoff bei verschiedenen Dichten. Gezeigt wird außerdem die Linie der mit FT-DFT-MD vorhergesagten Dissoziation der Wasserstoffmoleküle, die mit der Koordinationszahl berechnet wurde [HRD08].

von einem molekularen zu einem dissoziierten Fluid, was den Zusammenhang der Druckabsenkung mit der Dissoziation belegt.

Dieses Verhalten kann mit der Struktur der Moleküle bei hohen Dichten erklärt werden. In FT-DFT-MD-Simulationen wurde beobachtet, dass die Moleküle nicht mehr frei rotieren können und eine spezielle Nahordnung ausbilden [TB10]. Sie richten sich aufgrund des geringen zur Verfügung stehenden Volumens so aus, dass Lücken zwischen ihnen verbleiben und dissoziierte Atome zunächst in diese Zwischenräume ausweichen können. Hierdurch nimmt das effektive Volumen ab und beim Übergang sinkt der Druck. Bei geringen Dichten können sich die Moleküle frei bewegen und es existieren keine entsprechenden Freiräume für die Atome. Da das effektive Volumen zweier Atome nun größer als das eines Moleküls ist, steigt der Druck beim Übergang.

Abbildung 5.7 zeigt das Phasendiagramm von Wasserstoff im Megabar-Bereich. Bei niedrigen Temperaturen unter 1000 K findet der Übergang von einem Festkörper zur flüssigen Phase statt, der hier durch Vorhersagen von FT-DFT-MD-Simulationen [BSOG04, MPSC10] für die Schmelzdrucklinie skizziert wird. Bei hohen Temperaturen findet durch Erhöhung des Drucks oder der Temperatur die Disso-

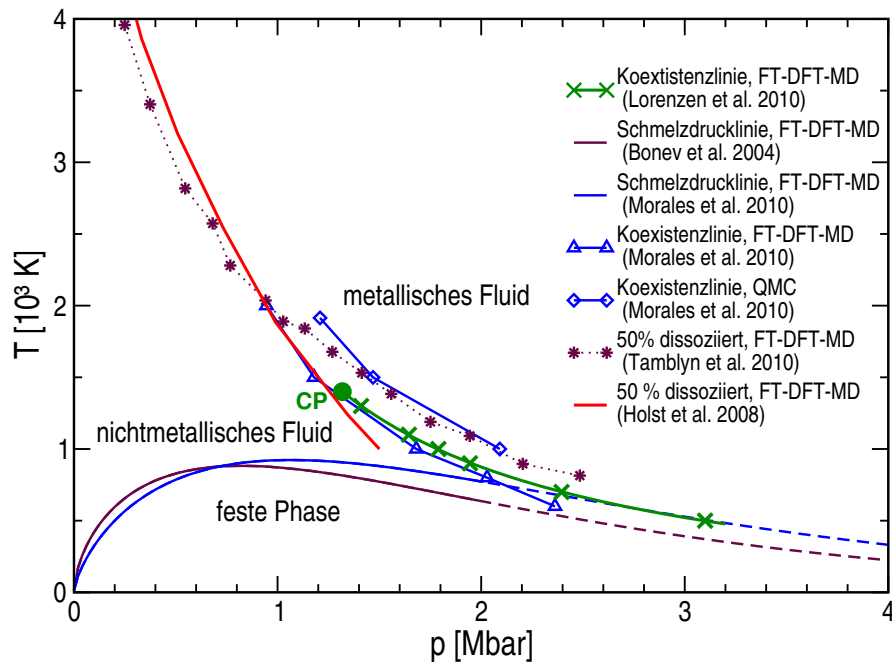


Abbildung 5.7: Phasendiagramm von Wasserstoff bei hohem Druck. Die Vorhersagen für die Schmelzdrucklinie [BSOG04, MPSC10] liegen bei Temperaturen unter 1000 K [TB10]. Über 1000 K wird die Dissoziation der Moleküle in FT-DFT-MD-Simulationen [HRD08, TB10] bei Drücken bis 1 Mbar beobachtet. Bei Temperaturen unter 2000 K tritt in diesem Bereich ein Phasenübergang erster Ordnung auf. Die Koexistenzlinie des vorhergesagten Phasenübergangs liegt bei Drücken über 1 Mbar [LHR10, MPSC10].

ziation der Moleküle statt. Diese wird durch den in dieser Arbeit abgeschätzten Dissoziationsgrad von 0,5 dargestellt und stimmt, wie bereits erwähnt, weitgehend mit dem Ergebnis von Tamblyn et al. [TB10] überein. Bei Temperaturen unter 2000 K tritt entlang dieser Linie in FT-DFT-MD-Simulationen ein Phasenübergang erster Ordnung auf [LHR10, MPSC10]. Dieser macht sich durch einen negativen Anstieg entlang der Druckisothermen bemerkbar. Weiterhin ändern sich beim Überschreiten der Koexistenzlinie abrupt die Paarkorrelationsfunktionen, was auf einen scharfen Übergang zwischen den Phasen schließen lässt.

Der gefundene Phasenübergang zeigt mit zirka 1500 K eine wesentlich niedrigere kritische Temperatur, als für den PPT in vielen Arbeiten im chemischen Bild gefunden wurde, denn hier liegt sie meist bei über 10000 K [HNR07]. In neuere Arbeiten, die den Einfluss von Pauli-Blocking auf die Koexistenzlinie des PPT untersuchen, wird von einer kritischen Temperatur von 6400 K berichtet [ERRR08, EBR⁺09].

5.4 Kalorische Zustandsgleichung

Die kalorische Zustandsgleichung $u = u(\rho, T)$ beschreibt das Verhalten der inneren Energie. Diese wurde im ersten Hauptsatz der Thermodynamik eingeführt und beschrieben. Sie wächst durch das Hinzufügen von Arbeit oder Wärme zum System an und fällt wieder beim Entfernen derselben. Der Absolutwert der Energie hat keine physikalische Bedeutung und kann frei gewählt werden. Dies ist insbesondere wichtig, wenn die Datentabellen mehrerer EOS miteinander kombiniert werden. Eine Möglichkeit ist es, die innere Energie für einen definierten Zustand auf Null zu setzen und die Daten der EOS darauf anzupassen. Voraussetzung hierfür ist, dass der Gültigkeitsbereich des verwendeten Modells diesen Zustand mit umfasst. Bei Rechnungen mit FT-DFT-MD hängt der Wert der inneren Energie im Allgemeinen von der Wahl des Pseudopotentials ab. Auch hier ist die Festlegung eines gemeinsamen Eichpunktes erforderlich. Zu allen Werten der inneren Energie der entsprechenden EOS muss ein konstanter Betrag addiert werden, damit dieser verabredete Punkt reproduziert wird.

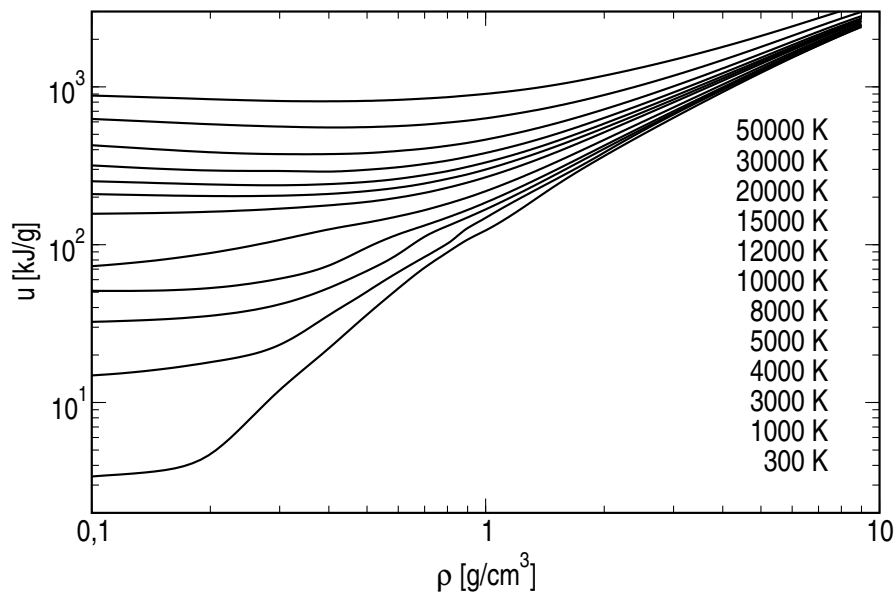


Abbildung 5.8: Isothermen der kalorischen Zustandsgleichung.

Isothermen der kalorischen Zustandsgleichung sind für den Temperaturbereich zwischen 300 und 50000 K in Abbildung 5.8 dargestellt. Die innere Energie wächst ohne Ausnahme mit der Temperatur. Die Isothermen schneiden sich nie und zeigen ein Minimum, das für 50000 K bei einer Dichte von $0,4 \text{ g/cm}^3$ liegt. Die Dichte, bei der das Minimum auftritt, sinkt mit kleiner werdender Temperatur und bewegt sich in Abbildung 5.8 nach links. Bei einer Temperatur von 8000 K ist dieses

Minimum bereits bei einer Dichte von $0,1 \text{ g/cm}^3$ und damit in der Abbildung nicht mehr als Minimum zu erkennen, da der Bereich des negativen Anstiegs aus der Abbildung verschwunden ist.

Entlang der Isothermen für die niedrigeren Temperaturen ist ein Versatz der inneren Energie bei Dichten von knapp unter 1 g/cm^3 zu erkennen, der mit der Dissoziation der Moleküle in diesem Bereich zusammenhängt. Für höhere Temperaturen wandert dieser Versatz zu kleineren Dichten, der Wert der inneren Energie bleibt aber nahezu konstant.

Bei einem Phasenübergang erster Ordnung würde sich hier ein Sprung in der inneren Energie zeigen. Die Tatsache, dass hier kein Sprung, sondern über einen kleinen Bereich ein stärkerer Anstieg der inneren Energie beobachtet werden kann, lässt auf einen kontinuierlichen Übergang von der molekularen zur dissoziierten Phase schließen. Allerdings ist es auch möglich, dass die gewählte Dichteauflösung zu klein und der Sprung der inneren Energie nicht groß genug ist, um ihn aufzulösen. Mit den hier gezeigten Daten kann ein Phasenübergang erster Ordnung nicht ausgeschlossen werden. Es ist eine genauere Auflösung, verbunden mit einem größeren numerischen Aufwand notwendig, um den Phasenübergang zu erkennen, siehe [LHR10].

5.5 Hugoniot-Kurve

Ein entscheidendes Gütekriterium für theoretische Zustandsgleichungen ist die Hugoniot-Kurve. Sie dient dazu, Stoßwellenexperimente zu beschreiben [ZR02]. Mit ihr wird der Druck an einer Stoßwellenfront in Abhängigkeit von der Kompression dargestellt und sie verbindet alle erreichbaren Zustände, die an der Stoßwellenfront durch ein bestimmtes Material auftreten können. Die Stoßwelle wird durch den Einschlag eines Projektils auf das Zielobjekt ausgelöst. Ihr Verlauf wird durch das Material und den Zustand des Zielobjekts bei der Dichte ρ_0 und der Temperatur T_0 , bestimmt. Die Geschwindigkeit des Projektils bestimmt die Position des experimentellen Punktes entlang der Hugoniot-Kurve und somit den tatsächlich erreichten Zustand an der planaren Stoßwellenfront. Die Temperatur steigt mit höherem Druck entlang der Hugoniot-Kurve.

Die Hugoniot-Kurve kann durch die Hugoniot-Gleichung aus der Zustandsgleichung berechnet werden [ZR02]:

$$u - u_0 = \frac{1}{2} (p + p_0) \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right) \quad . \quad (5.5)$$

Hierbei definieren $p_0 = p(\rho_0, T_0)$ und $u_0 = u(\rho_0, T_0)$ den anfänglichen thermodynamischen Zustand des Zielobjekts und sind aus den theoretischen EOS-Daten

zu bestimmen. Der Anfangsdruck p_0 kann bei Hochdruckexperimenten meist vernachlässigt werden, da er bei 1 bar liegt und im Vergleich zu den im Experiment erreichten Drücken im Megabar-Bereich um Größenordnungen kleiner ist.

Im Vergleich mit den Experimenten sollte eine theoretische Kurve den Verlauf der experimentellen Daten, die bei der entsprechend gleichen Anfangsbedingung durchgeführt wurden, reproduzieren. Bei Übereinstimmung liegen alle Punkte innerhalb ihrer Fehlertoleranzen auf dieser Kurve. Da dies von kaum einem theoretischen Modell geleistet werden kann, liegt besonderes Augenmerk auf dem maximal vorhergesagten Kompressionsverhältnis und dem Druck bei dessen Auftreten. Diese Eigenschaften zeigen die wesentlichen Unterschiede zwischen den Vorhersagen der einzelnen Modelle auf, sodass die Güte im Vergleich mit den Experimenten eingeschätzt werden kann.

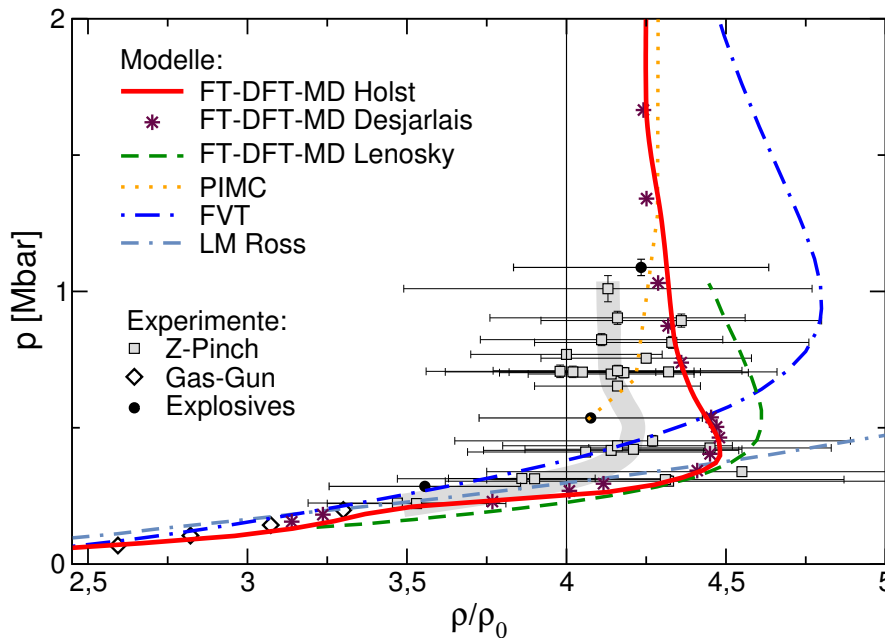


Abbildung 5.9: Hugoniot-Kurve für Deuterium: FT-DFT-MD-Resultate dieser Arbeit (rote Linie) werden mit anderen FT-DFT-MD-Simulationen (gestrichelt [LKC97], Sterne [Des03]), PIMC-Simulationen [MCK⁺01] (gepunktet), dem Linear-Mixing-Modell [Ros98] (Strich-Strich-Punkt) und dem chemischen Modell FVT [JR00] verglichen. Weiterhin sind Experimente, die mit Gaskanonen [NMv⁺83] (Rauten), der Z-Maschine [KHB⁺01] (Quadrate, graue Linie: gleitender Mittelwert durch die u_s - u_p -Daten) und hochbrisantem Sprengstoff [BBI⁺05] (Kreise) durchgeführt wurden, im Vergleich dargestellt.

Da die meisten Stoßwellenexperimente für Deuterium unter ähnlichen Anfangsbedingungen von $\rho_0 = 0,171 \text{ g/cm}^3$ und $T_0 = 20 \text{ K}$ durchgeführt wurden, kann

eine Vielzahl von Experimenten mit einer einzigen Hugoniot-Kurve verglichen werden. Diese ist in der Literatur unter dem Namen *principal Hugoniot curve* bekannt. In Abbildung 5.9 werden die Experimente für Deuterium mit der in dieser Arbeit unter Verwendung der Wasserstoff-EOS berechneten Hugoniot-Kurve verglichen. Hierfür musste die Anfangsdichte um den Faktor 2 skaliert werden. Sie beträgt entsprechend für Wasserstoff 0.0855 g/cm^3 . Wird die so berechnete Hugoniot-Kurve über dem Kompressionsverhältnis aufgetragen, kann sie mit den Ergebnissen für Deuterium verglichen werden. In Abbildung 5.9 ist der Verlauf der in dieser Arbeit berechneten Hugoniot-Kurve identisch mit den Ergebnissen von Desjarlais [Des03], die mit FT-DFT-MD-Simulationen für Deuterium berechnet wurden. Die in [Des03] verwendeten Simulationsparameter waren die gleichen wie die in der vorliegenden Arbeit. Folglich unterscheiden sich die EOS von Wasserstoff und Deuterium in Abhängigkeit vom Kompressionsverhältnis kaum voneinander. Die berechnete Hugoniot-Kurve zeigt ein maximales Kompressionsverhältnis von 4,5. Das ist geringfügig höher als das Kompressionsverhältnis von 4,25, das die Experimente an der Z-Maschine [KHB⁺03] und die Sprengstoffexperimente [BBI⁺05] andeuten. Dies bedeutet eine Übereinstimmung mit 5 % Genauigkeit, was wiederum aufgrund der verwendeten Hugoniot-Relationen einer Genauigkeit von 1 % im Vergleich mit den zu Grunde liegenden Messdaten entspricht. Das liegt innerhalb der Fehlertoleranzen der Messwerte, was auch durch die sehr großen Fehlerbalken für das experimentell angegebene Kompressionsverhältnis zum Ausdruck kommt. Für höhere Drücke und Temperaturen nimmt das Kompressionsverhältnis wieder ab und erreicht den korrekten Grenzwert für hohe Temperaturen, der durch Pfadintegral-Monte-Carlo-Simulationen bekannt ist [MCK⁺01]. Der Verlauf der Gaskanonen-Experimente bei kleinen Drücken und Temperaturen wird ebenfalls mit einer Abweichung im Kompressionsverhältnis von weniger als 5 % wiedergegeben, was hier allerdings etwas außerhalb des für die Experimente angegebenen Fehlerbereichs liegt. Insgesamt kann die FT-DFT-MD die Experimente sehr gut reproduzieren. Sie stellt eine robuste Methode für die Vorhersage der Hugoniot-Kurve, auch bei anderen Startbedingungen, dar. Es wurde eine bessere Übereinstimmung mit den Experimenten erreicht, als mit früheren Modellen. Zu nennen sind hier vor allem die Modelle im chemischen Bild [JR00, Ros98], die erstens mit mindestens einem freien Parameter die Anpassung an die Experimente zulassen und zweitens in der Regel die maximale Kompression weit überschätzen.

Dass bei den Simulationen die Erfüllung aller Konvergenzkriterien sorgfältig geprüft werden muss, wurde anhand der Resultate der FT-DFT-MD von Lenosky et al. [LKC97] deutlich. Für sie konnte nachgewiesen werden, dass die Ergebnisse bezüglich der *Cutoff*-Energie noch nicht konvergiert waren [Des03]. Aus diesem Grund erzeugten sie eine abweichende Hugoniot-Kurve.

Im Bereich um das Kompressionsverhältnis von 3,5 zeigt die Hugoniot-Kurve einen Wechsel im Krümmungsverhalten und ist in diesem Bereich rechtsgekrümmt, wäh-

rend sie sonst linksgekrümmt ist. Genau in diesem Bereich findet die rapide Dissoziation der Moleküle statt, wodurch dieses Verhalten verursacht wird.

Eine hier nicht gezeigte Reihe von lasergetriebenen Experimenten, die in Deuterium durchgeführt wurden, zeigt systematische Abweichungen von den oben genannten Experimenten. Insbesondere wurde im Zusammenhang mit ihnen von einem erreichbaren Kompressionsverhältnis von über 6 berichtet [CSP⁺97, CCDS⁺98, CDSC⁺98]. Dieses Verhalten wurde seit der Veröffentlichung kritisch diskutiert und es ist heute üblich, diese Daten nicht mehr zum Vergleich mit der Hugoniot-Kurve heranzuziehen [Nel06]. Kürzlich wurden neue Experimente vorgestellt, die mittels Laserkompression in Deuterium durchgeführt wurden und ein entsprechend hohes Kompressionsverhältnis nicht reproduzieren konnten [HBC⁺09]. Bei der Veröffentlichung der Experimente wurde erneut eine Diskussion über das erreichbare Kompressionsverhältnis in Deuterium ausgelöst, da diese im Gegensatz zu vergleichbaren Experimenten wieder ein hohes Kompressionsverhältnis von über 5 andeuteten. Es konnte aber gezeigt werden [KD09], dass bei der Auswertung der neuen Ergebnisse ein veralteter und nicht akkurater Quarz-Standard verwendet wurde und ein geeigneter Standard das zu erwartende Kompressionsverhältnis deutlich nach unten korrigieren würde.

5.6 Strukturfaktoren und Streuexperimente

Die Strukturfaktoren werden aus den Paarkorrelationsfunktionen berechnet, siehe Abschnitt 3.3.

Mit Hilfe der Strukturfaktoren wird ein theoretisches Werkzeug zur Verfügung gestellt, mit dem das Spektrum eines Thomson-Streuexperimentes ausgewertet und ein dichtes Plasma diagnostiziert werden kann. Dies ermöglicht die Diagnostik für eine neue Generation von Experimenten in warmer dichter Materie, die in bisher unerreichten Parameterbereichen präzise Messergebnisse liefern [GR09]. Die Methode der Spektroskopie ist erforderlich, da erstens die im Experiment erzeugten Zustände sehr kurzlebig sind und zweitens die Temperaturen zu hoch sind, um direkte Messungen durchführen zu können.

In Thomson-Streuexperimenten [GGL⁺03] wird ein dichtes Plasma beispielsweise mit einem starken Laser erzeugt und mit einem kurzen Puls aus Röntgenstrahlung untersucht. Der Einsatz von Röntgenstrahlung ist erforderlich, da auf Grund der hohen Plasmafrequenz des dichten Plasmas Strahlung mit einer niedrigeren Photonenenergie nicht in das Plasma eindringt und deshalb nicht zur Untersuchung geeignet ist. Die Röntgenphotonen streuen an den Elektronen im System. Diese Streuung erzeugt ein eindeutiges Spektrum, das von der Dichte, der Temperatur und der Struktur des Systems abhängt. Das Spektrum bildet den Zustand des Plasmas ab und kann ausgewertet werden, um das Plasma zu untersuchen. Dabei

werden auch Informationen über den Ladungszustand der Ionen gewonnen, da die Dichte der freien Elektronen diagnostiziert werden kann.

FT-DFT-MD-Simulationen bieten einen direkten Zugang zur Berechnung des statischen Ion-Ion-Strukturfaktors $S_{II}(k)$, siehe Abschnitt 3.3. Dieser ist ein Bestandteil des dynamischen elektronischen Strukturfaktors $S_{ee}(k, \omega)$ [Chi87, Chi00]:

$$S_{ee}(k, \omega) = |f_I(k) + q(k)|^2 S_{II}(k, \omega) + Z_f S_{ee}^0(k, \omega) + Z_b \int d\omega' \tilde{S}_{ce}(k, \omega - \omega') S_S(k, \omega') \quad . \quad (5.6)$$

Mit dem dynamischen Strukturfaktor lassen sich die aufgenommenen Spektren von Thomson-Streuexperimenten quantitativ beschreiben [TBF⁺08, GR09]. Das Spektrum eines solchen Streuexperiments zeigt verschieden strukturierte Bereiche, die durch unterschiedliche Streumechanismen verursacht werden. Der erste Term steht für das Ionensignal im Spektrum [GR09]:

$$S_I(k, \omega) = |f_I(k) + q(k)|^2 S_{II}(k, \omega) \quad . \quad (5.7)$$

Das durch elastische Rayleigh-Streuung verursachte Ionensignal hat seinen Namen daher, dass es durch Streuung an Elektronen verursacht wird, die korreliert der Ionendynamik folgen. Der Vorfaktor beschreibt die Elektronenverteilung um das Ion. Pro Ion gibt es Z_b gebundene und Z_f freie Elektronen. Der Vorfaktor schließt sowohl die gebundenen Elektronen, die durch den ionischen Formfaktor $f_I(k)$ repräsentiert werden, als auch die sogenannte Abschirmwolke mit ein. Letztere besteht aus freien Elektronen und Valenzelektronen, die ein Ion umgeben und ihm folgen. Sie werden durch $q(k)$ repräsentiert. Der Strukturfaktor $S_{II}(k, \omega)$ steht für die thermische Bewegung der Ionen. Es konnte gezeigt werden, dass die Ionenkorrelationen vollständig durch den statischen Strukturfaktor beschrieben werden können [GGR⁺03], deshalb gilt:

$$S_{II}(k, \omega) = S_{II}(k) \delta(\omega) \quad . \quad (5.8)$$

Der zweite Summand in Gleichung (5.6) beschreibt den Beitrag zur Streuung, der von den freien Elektronen verursacht wird, die nicht der Ionenbewegung folgen. Dieser Beitrag kann in der Näherung der *random phase approximation* behandelt werden [PN90], die jedoch eine schwache Wechselwirkung zwischen den Elektronen voraussetzt. Eine Erweiterung dieser Näherung ist der Born-Mermin-Ansatz [TBF⁺08], in dem auch Stöße der Elektronen berücksichtigt werden. Mit diesem Beitrag wird das Elektronensignal im Spektrum beschrieben, aus dem die Dichte und die Temperatur der freien Elektronen im Experiment bestimmt werden können, siehe zum Beispiel [GGL⁺03].

Der letzte Term in Gleichung (5.6) beinhaltet inelastische Streuung an stark gebundenen Kernelektronen, die per Raman-Übergängen ins Kontinuum übergehen.

Die Struktur der Elektronen innerhalb des Ions wird durch $\tilde{S}_{ce}(k, \omega - \omega')$ beschrieben. Sie wird durch die Struktur der Ionen $S_S(k, \omega')$ gewichtet. Im Vergleich zum Elektronensignal ist dieses Ramansignal klein und wird als Beitrag zu dessen Flanken gemessen [GR09].

Die Struktur der Kernelektronen kann für leichte Elemente, wie zum Beispiel Wasserstoff oder Beryllium, durch wasserstoffartige Orbitale beschrieben werden. Das 1s-Orbital lautet:

$$f_{I,1s}(k) = \frac{1}{(1 + k^2 a_s^2/4)^2} \quad , \quad (5.9)$$

wobei a_s der effektive Bohrradius ist. Die FT-DFT-MD unterscheidet nicht zwischen freien und gebundenen Elektronen, weshalb dieser Beitrag normalerweise nicht vorkommt. Bei Verwendung der *Frozen-Core*-Näherung müssen die im Pseudopotential enthaltenen Kernelektronen über $f_{I,1s}(k)$ berücksichtigt werden. Für Beryllium und Wasserstoff trifft das nicht zu, da für sie alle Elektronen innerhalb der FT-DFT-MD behandelt werden können. Für Bor stand jedoch kein Pseudopotential für alle Elektronen zur Verfügung [Pla10].

Die Verteilung der freien Elektronen kann aus der FT-DFT-MD direkt mit Hilfe der Elektron-Ion-Paarkorrelationsfunktion $g_{eI}(r)$ und dem daraus resultierenden Strukturfaktor $S_{eI}(k)$ berechnet werden. Es ergibt sich insgesamt für das Ionensignal

$$S_I(k, \omega) = \left| Z_b f_{I,1s}(k) + \sqrt{Z_f} \frac{S_{eI}(k)}{S_{II}(k)} \right|^2 S_{II}(k) \delta(\omega) \quad . \quad (5.10)$$

Zur Beschreibung von Experimenten [GGL⁺03, GLN⁺07, LNC⁺09] für Beryllium bei Festkörperdichte ($\rho = 1,85 \text{ g/cm}^3$) und bei dreifach komprimierter Festkörperdichte wurden Simulationen durchgeführt. Aus ihnen wurde der ionische Strukturfaktor bestimmt und mit HNC-Rechnungen für ein Zwei-Komponenten-Plasma verglichen [SHB⁺10]. Ziel war es, für die HNC-Rechnungen zu entscheiden, welches der zur Verfügung stehenden effektiven Quantenpotentiale verwendet werden kann. Da die FT-DFT-MD Quanteneffekte und Korrelationen gut beschreibt, wird angestrebt, die Ergebnisse der FT-DFT-MD-Simulationen zu reproduzieren. Diese haben den Nachteil, dass sie sehr rechenzeitintensiv sind. Die Rechnung für Beryllium bei Festkörperdichte mit 512 Teilchen dauerte 2,5 Monate auf 16 Prozessoren. Die HNC-Rechnungen haben den Vorteil, die Strukturfaktoren innerhalb weniger Minuten berechnen zu können. Dafür werden Vielteilchen- und Quanteneffekte lediglich über effektive Potentiale berücksichtigt, deren Wahl entscheidend für diese Methode ist. Mit dem hier gezeigten Vergleich kann sowohl die vorhandene Auswahl eingegrenzt als auch die getroffene Wahl des effektiven Potentials begründet werden.

Eine bedeutsame Beschränkung für die Strukturfaktorberechnung mit FT-DFT-MD-Rechnungen ist die endliche Größe der Simulationsbox. Als Folge wird die

Paarkorrelationsfunktion bei großen Abständen abgeschnitten und der Strukturfaktor kann nicht für beliebig kleine k -Werte berechnet werden. Dies ist in Abbildung 5.13 zu erkennen. Bei Werten von $k < 2 \text{ \AA}^{-1}$ treten zunehmend Schwankungen auf, die aus der Fouriertransformation einer abgeschnittenen Funktion resultieren. Bei noch kleineren Werten wird auf eine Darstellung verzichtet.

Die Kenntnis der Zustandsgleichung bietet eine Möglichkeit, den Strukturfaktor für $k = 0$ abzuschätzen. Dies geschieht über die Berechnung der isothermen Kompressibilität, siehe Abschnitt 3.3. Dafür musste die Zustandsgleichung für Beryllium berechnet werden. Zur Berechnung der Dichteableitung wurden Daten in der Umgebung derjenigen Dichte benötigt, an der die isotherme Kompressibilität berechnet werden sollte. Für die Temperatur von 13 eV sind die Resultate in Abbildung 5.10 dargestellt. Die Simulation erfolgte mit 64 Teilchen und einem Pseudopotential, mit dem alle 4 Elektronen des Atoms in der Simulation berücksichtigt wurden. Dies war notwendig, da auch die 1s-Elektronen bei diesen hohen Temperaturen ionisiert werden. Der Zeitschritt für die MD betrug 0,5 fs, die *Cutoff*-Energie 800 eV und die Auswertung erfolgte am Baldereschi-Punkt.

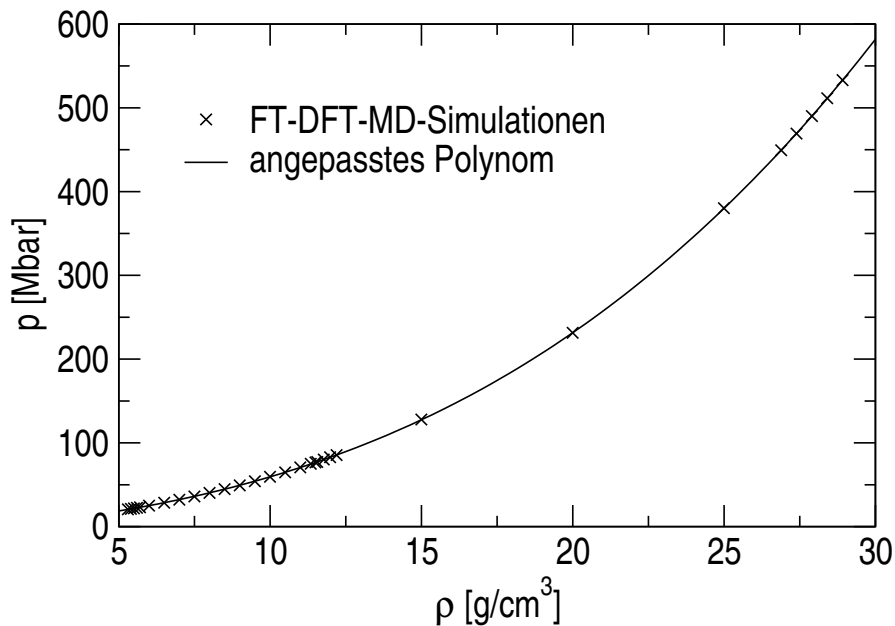


Abbildung 5.10: Thermische Zustandsgleichung von Beryllium bei einer Temperatur von 13 eV. Die Simulation erfolgte mit 64 Teilchen.

Wie in Abschnitt 3.3 dargestellt, kann der Grenzwert des Strukturfaktors für $k \rightarrow 0$ aus der isothermen Kompressibilität berechnet werden. Hierzu wurde ein Polynom an die Ergebnisse der Simulationen angepasst, dessen Ableitung gebildet

werden kann. In Abbildung 5.11 ist die resultierende Kompressibilität für die Isotherme bei 13 eV über dem Dichteparamter r_s (siehe Gleichung (2.42)) dargestellt. Zum Vergleich wird zusätzlich die Kompressibilität eines vollständig entarteten Plasmas gezeigt [KSK05].

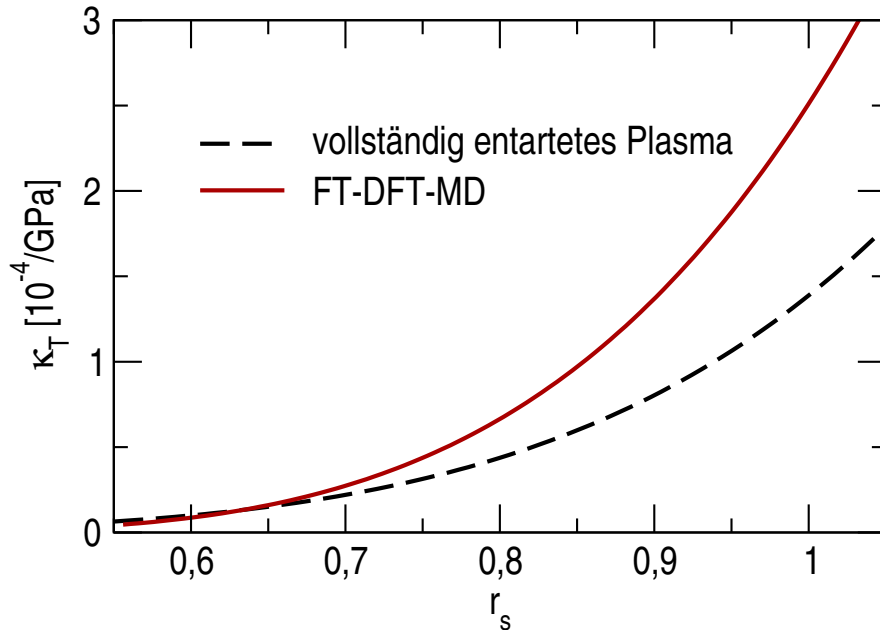


Abbildung 5.11: Isotherme Kompressibilität von Beryllium. Die Ergebnisse der FT-DFT-MD (rot) werden mit denen für ein vollständig entartetes Plasma verglichen (schwarz, Gell-Mann-Brueckner-Näherung aus [KSK05]).

Bei großen Dichten, also bei kleinen Werten von r_s , sollten beide Kurven denselben Verlauf haben, da im Grenzfall hoher Dichten ein vollständig entartetes Plasma vorliegt. Dass dieser Grenzfall in den FT-DFT-MD-Simulationen nicht exakt wiedergegeben wird, liegt an der Wahl des Pseudopotentials. Bei sehr hohen Dichten überschneiden sich die PAW-Sphären, die beim verwendeten Potential einen Radius von 0,77 Å haben. Das heißt, dass es ab einer Dichte von 8 g/cm³ zu einer Überschneidung kommt und die Ergebnisse zunehmend vom exakten Ergebnis abweichen. Für Beryllium konnte das Coulomb-Potential nicht verwendet werden, da der numerische Aufwand hierfür bereits zu hoch war. Um so bemerkenswerter ist es, dass die Ergebnisse der FT-DFT-MD und des vollständig entarteten Plasmas bei extremen Dichten vergleichbar sind. Das lässt den Schluss zu, dass die FT-DFT-MD auch für höhere Dichten akzeptable Werte zur Abschätzung der Kompressibilität liefert. Die experimentellen Dichten sind aber deutlich kleiner als 8 g/cm³, sodass hier korrekte Werte erwartet werden können. Bei diesen Dicht-

ten ist die Kompressibilität aus den FT-DFT-MD-Simulationen höher als die des vollständig entarteten Plasmas.

Für die Temperatur von 12 eV wurde die Zustandsgleichung ebenfalls berechnet, um die Kompressibilität zu ermitteln, jedoch nicht über einen vergleichbar großen Dichtebereich. Um die Kompressibilität zu berechnen genügt bereits ein kleiner Bereich rund um die Dichte, die von Interesse ist. Ist dieser Bereich klein genug, kann die Zustandsgleichung durch eine Gerade wiedergegeben werden, wodurch die weitere Auswertung sehr stark vereinfacht wird. Das Ergebnis für diesen Fall ist in Abbildung 5.12 dargestellt.

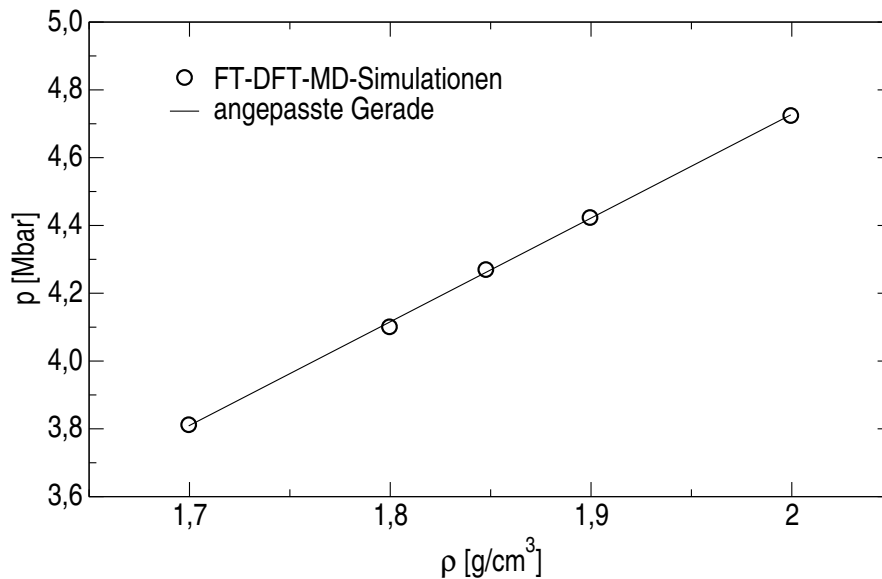


Abbildung 5.12: Thermische Zustandsgleichung von Beryllium bei einer Temperatur von 12 eV. Die Simulation erfolgte mit 64 Teilchen.

Mit diesen Ergebnissen war es möglich, den Grenzwert des Struktur factors in Abbildung 5.13 ebenfalls darzustellen, um den weiteren Verlauf des Struktur factors für kleine Werte von k einschätzen zu können.

Ein Ergebnis des hier vorgestellten Vergleichs ist, dass die HNC-Rechnungen für ein Zwei-Komponenten-Plasma unter Benutzung eines geeigneten Quantenpotentials dieselben Resultate liefern, wie FT-DFT-MD-Simulationen. Diese Resultate sind in Abbildung 5.13 zu sehen. Dargestellt werden die Ergebnisse erstens für Beryllium bei der Festkörperdichte von 1,85 g/cm³ und einer Temperatur von 12 eV und zweitens für dreifach komprimiertes Beryllium bei einer Temperatur von 13 eV. Für hohe Werte von k ist der Struktur factor definitionsgemäß 1. Der durch die isotherme Kompressibilität bestimmte Grenzwert stimmt in beiden ge-

zeigten Fällen mit den Ergebnissen der HNC-Rechnungen überein. Für das dreifach komprimierte Plasma ist der Wert in etwa halb so hoch wie für den Fall bei Festkörperdichte. Ein weiteres Merkmal des Kurvenverlaufs ist eine steile Flanke, die in einem Maximum endet, dessen Wert bei etwas über 1 liegt und dann leicht zu diesem Grenzwert für große k abfällt. Im Falle der höheren Dichte sind die Flanke und das Maximum bei etwas höheren Werten für k zu finden und das Maximum ist stärker ausgeprägt. Insgesamt deutet diese Entwicklung auf eine Erhöhung der Struktur innerhalb des Systems hin, was mit den zunehmenden Korrelationen durch die höhere Dichte erklärt werden kann. In beiden Fällen ist durch den stetigen Kurvenverlauf deutlich zu erkennen, dass es sich jeweils um eine fluide Struktur mit stark ausgeprägter Nahordnung handelt.

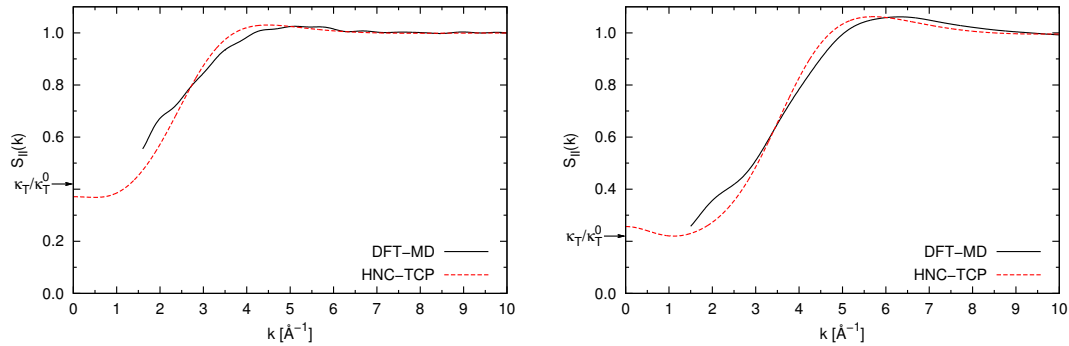


Abbildung 5.13: Die Ion-Ion-Strukturfaktoren von Beryllium bei Festkörperdichte ($\rho = 1,85 \text{ g/cm}^3$, $T = 12 \text{ eV}$, linke Seite) und bei dreifacher Kompression (Dichte $\rho = 5,5 \text{ g/cm}^3$, $T = 13 \text{ eV}$, rechte Seite). Für Details zu den HNC-TCP-Rechnungen siehe [SHB⁺10].

Ein weiteres Material, für das bereits Thomson-Streuexperimente durchgeführt wurden, ist Lithiumhydrid [KNC⁺08]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ebenfalls Rechnungen für dieses Material durchgeführt. Die Ergebnisse aus FT-DFT-MD-Simulationen wurden auf die gleiche Weise wie für Beryllium berechnet. Es wurden Simulationen mit 216 Ionen durchgeführt, der Zeitschritt der MD betrug 0,5 fs, die *Cutoff*-Energie 1000 eV und die Auswertung erfolgte am Γ -Punkt. Zusammen mit den Experimenten konnten die FT-DFT-MD-Daten veröffentlicht werden [KNB⁺09]. Dieser Vergleich ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Es handelt sich um das Ionensignal, das zusätzlich mit theoretischen Daten aus HNC-Rechnungen (HNC(SRR), siehe [WHS08]) und Rechnungen für ein Einkomponentenplasma (OCP und SOCP, siehe [GRH⁺07]) verglichen wird.

Die Breite der Vorhersagen der abgebildeten Kurven resultiert aus der experimentellen Unsicherheit für die Temperatur und die Dichte. Diese wurden aus dem

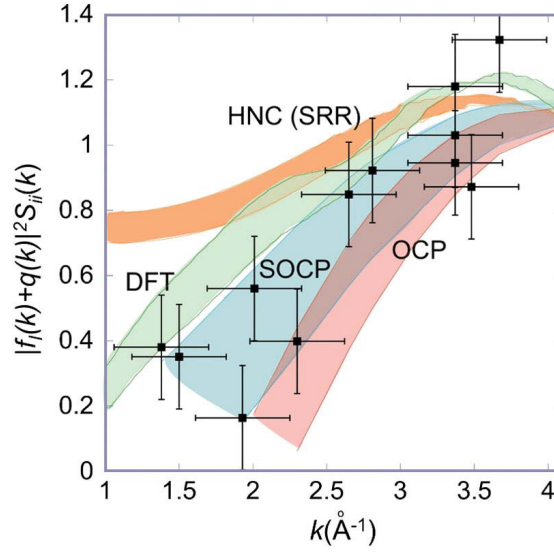


Abbildung 5.14: Stärke des Ionensignals der Thomson-Streuung für Lithiumhydrid [KNB⁺09]. Für Erklärungen siehe Text.

Beitrag der inelastischen Comptonstreuung im Spektrum bestimmt. Die Unsicherheit für die Werte von $T = 1, 7$ eV und $n_e = 1, 6 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ lag jeweils bei 20 %. Für die Extremfälle wurden jeweils die theoretischen Berechnungen durchgeführt und als Grenzfälle dargestellt. Der farblich ausgefüllte Bereich stellt das Gebiet des möglichen Verlaufs des Ionensignals dar.

Experimente und Theorien zeigen einen Anstieg über den dargestellten Bereich der Wellenzahl. Da die theoretischen Kurven jeweils ein sehr großes Gebiet abdecken und die experimentellen Ergebnisse große Unsicherheiten aufweisen, ergibt sich aus dem Vergleich sowohl eine Übereinstimmung mit den FT-DFT-MD-Simulationen, als auch mit den Rechnungen für ein Einkomponentenplasma. Genauere Experimente sind erforderlich, um zwischen den verschiedenen theoretischen Ansätzen differenzieren zu können. Diese sind am LCLS in Stanford und am zukünftigen XFEL am DESY in Hamburg geplant.

Mit Thomson-Streuexperimenten wird warme dichte Materie erfolgreich untersucht. Das gemessene Elektronensignal $S_e e^0$ kann mit den vorhandenen Modellen befriedigend beschrieben werden und mit ihm die Temperatur und die Dichte, sowie der Ladungszustand der Ionen bestimmt werden [GLN⁺07, FBD⁺10, GR09].

Die Beschreibung des Ionensignals ist weiterhin ein Problem, da keine Theorie alle vorhandenen Messpunkte reproduzieren kann.

6 Ergebnisse für die Transportgrößen

6.1 Elektrische Leitfähigkeit

Bei der elektrischen Leitfähigkeit handelt es sich um eine Messgröße, die oft zur Untersuchung und Beschreibung von Materie verwendet wird. Sie weist für eine im Labor messbare Größe eine enorm große Variation über viele Größenordnungen auf: von $10^{-20} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ für sehr gute Isolatoren bis zu über $10^6 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ für Metalle [ELHR10]. Eine hohe Leitfähigkeit lässt auf das Vorhandensein von freien Ladungsträgern schließen, wobei bereits ein kleiner Anteil für einen starken Anstieg der Leitfähigkeit sorgt.

Metalle sind klassische Beispiele für leitende Stoffe. Drude hat für Metalle das Modell des freien Elektronengases angewendet und konnte damit ihre hohe Leitfähigkeit erklären [Dru00]. Im Bändermodell konnte später erklärt werden, dass es aufgrund nicht vollständig besetzter Valenzbänder zur Ausbildung eines nicht lokalisierten Elektronenzustandes kommt, der sich in einer hohen elektrischen Leitfähigkeit auswirkt.

Die Leitfähigkeit von vielen Stoffen kann sich abhängig von ihrem thermodynamischen Zustand und ihrer Struktur ändern. Zum Beispiel ist Kohlenstoff als Graphit ein guter Leiter und als Diamant ein Isolator. Viel Beachtung finden auch Hochtemperatur-Supraleiter, die bei Raumtemperatur meist keramische Isolatoren sind und bei tiefen Temperaturen unter 100 K ihren Widerstand verlieren.

Es wurde zunächst theoretisch formuliert, dass der bei Normalbedingungen isolierende Wasserstoff in einen leitenden Zustand übergehen kann [WH35, LZ43]. Dieses Thema wurde ausgehend von Mott systematisch diskutiert [Mot49]. In vielen theoretischen Arbeiten wurde vorausgesagt, dass Wasserstoff bei sehr hohen Dichten in eine leitende Phase übergehen wird.

In Stoßwellenexperimenten konnte schließlich auch experimentell der Anstieg der Leitfähigkeit über einige Größenordnungen in Wasserstoff bei hohen Dichten und Temperaturen bestätigt werden [NMM⁺92, WMN96]. Bei geringen Temperaturen konnten hingegen noch keine metallischen Eigenschaften gemessen werden. Nach Abschätzungen könnte sich die Bandlücke etwa ab einem Druck von 4 Mbar

schließen [LOL02].

Aus den FT-DFT-MD-Simulationen für 256 Teilchen wurden über einen weiten Dichte- und Temperaturbereich jeweils 10 verschiedene Ionenkonfigurationen ausgewählt, für die die Leitfähigkeit mit Hilfe der Gleichung (4.38) berechnet wurde. Dieses Vorgehen war notwendig, da eine Berechnung für den gesamten Simulationslauf zu rechenintensiv gewesen wäre und auch zu hohe Speicherplatzanforderungen mit sich gebracht hätte. Die geringe Datengrundlage sorgt für größere statistische Schwankungen, die teilweise in der Größenordnung des Ergebnisses selbst liegen. Ursächlich hierfür ist auch die teilweise sehr große Schwankung der Resultate zwischen den einzelnen Ionenkonfigurationen. Die Breite der statistischen Schwankungen wird mit den Ergebnissen als Fehlerbalken dargestellt.

Für die verschiedenen Bedingungen musste jeweils überprüft werden, ob die Konvergenz bezüglich der Anzahl der \mathbf{k} -Punkte erfüllt ist. Generell ist für größere Dichten eine höhere Anzahl von \mathbf{k} -Punkten erforderlich gewesen. Während es bei niedrigen Dichten ausreichte, die Auswertung allein am Baldereschi-Punkt durchzuführen, waren bei höheren Dichten deutlich mehr Punkte notwendig. Bei 9 g/cm^3 musste beispielsweise mit einem \mathbf{k} -Punkt-Schema von $4 \times 4 \times 4$ gerechnet werden, siehe hierzu [MP76].

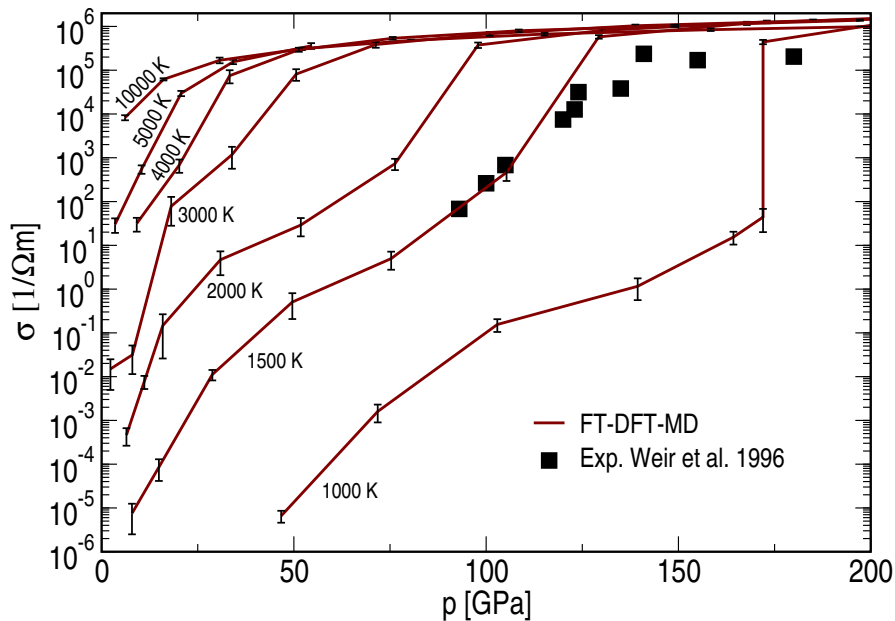


Abbildung 6.1: Isothermen der elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zu Messwerten aus Stoßwellenexperimenten [WMN96].

Die Leitfähigkeit entlang von Isothermen bis zu einer Temperatur von 10000 K ist in Abbildung 6.1 über dem Druck dargestellt. Zum Vergleich sind Messwerte aus

Stoßwellenexperimenten abgebildet [WMN96]. Die gezeigten Isothermen weisen generell eine höhere Leitfähigkeit mit steigender Temperatur auf. Mit Anstieg des Drucks ist eine Erhöhung der Leitfähigkeit verbunden. Die Verläufe der einzelnen Isothermen unterscheiden sich deutlich voneinander. Auf der 10000-K-Isotherme bei 6 GPa beträgt die Leitfähigkeit $10^4 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ und steigt dann kontinuierlich auf über $10^6 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. Bei kleineren Drücken sind durch die hohe Temperatur bereits freie Ladungsträger vorhanden, was für eine erhöhte Leitfähigkeit sorgt. Die bei hohen Drücken vorliegende sehr große Leitfähigkeit wird durch zusätzliche Druckionisation erreicht.

Bei geringen Temperaturen nimmt die Leitfähigkeit im niedrigen Druckbereich sehr stark mit der Temperatur ab. Durch die niedrigeren Temperaturen geht der Anteil von thermisch ionisierten Elektronen zurück und es sind weniger freie Ladungsträger vorhanden. Eine geringere Leitfähigkeit ist die Folge. Durch eine Erhöhung des Drucks findet Druckionisation statt, die die Leitfähigkeit ansteigen lässt. Diese Erhöhung kompensiert ab einem für jede Temperatur unterschiedlichen Druck den Abfall der Leitfähigkeit durch die fehlende thermische Ionisation. Die Isothermen bei niedrigeren Temperaturen treffen dann auf die 10000-K-Isotherme, folgen ihrem Verlauf und sind nicht mehr von der Temperatur abhängig. Dies entspricht dem Verhalten eines entarteten Elektronengases und kann durch die Ziman-Formel beschrieben werden [Zim61], siehe auch [Kuh03]. Je niedriger die Temperatur ist, desto höher ist der erforderliche Druck ab dem dieses Verhalten gezeigt wird.

Unter einer Temperatur 3000 K wird auch eine Änderung im Krümmungsverhalten der Isothermen sichtbar. Während das Verhalten sonst rechtsgekrümmt ist, zeigt sich hier ein Gebiet, in dem die Isothermen linksgekrümmt sind. Die Erklärung für dieses Verhalten ist eine verstärkte Bildung von freien Ladungsträgern durch Druckdissoziation und Druckionisation in diesem Gebiet. Ein Vergleich mit der Diskussion des thermodynamischen Übergangs vom molekularen zum atomaren Fluid (Abschnitt 5.3) zeigt einen Anstieg der Leitfähigkeit im selben Gebiet, in dem die Dissoziation der Moleküle stattfindet.

Noch drastischer wird dieses Verhalten bei Temperaturen unter 1500 K. In diesem Bereich wird die Dissoziation von einem Phasenübergang erster Ordnung begleitet. Die 1000-K-Isotherme weist einen sprunghaften Anstieg der Leitfähigkeit bei einem Druck von ungefähr 170 GPa auf, der sich über mehr als 4 Größenordnungen erstreckt. Dieser enorme Anstieg bedeutet eine Änderung von einem halbleitenden Verhalten zu dem eines sehr gut leitenden Metalls. Für eine ausführliche Diskussion dieses Nichtmetall-Metall-Übergangs siehe [LHR10].

Bei überkritischen Drücken folgen sie dem Verlauf der Isothermen für höhere Temperaturen.

Die Ergebnisse der Simulationen können mit experimentellen Resultaten vergli-

chen werden [WMN96]. In diesen Experimenten wurde die Temperatur nicht gemessen, aber von den Autoren mit einem Modell abgeschätzt. Der Temperaturbereich der Messungen reicht von 2200 K bis 4400 K und steigt mit zunehmendem Druck. Obwohl die Experimente in der Nähe der 1500-K-Isotherme liegen, zeigen sie ein ähnliches Verhalten wie die Ergebnisse der FT-DFT-MD-Simulationen. Die experimentellen Daten weisen einen starken Anstieg der Leitfähigkeit um einen Druck von 1 Mbar auf. Bei einem Druck von über 130 GPa bleibt die gemessene Leitfähigkeit konstant, wie es auch von den FT-DFT-MD-Simulationen vorhergesagt wird. Der Wert der gemessenen Leitfähigkeit hat hier dieselbe Größenordnung wie die Simulationsergebnisse. Bei der Temperatur gibt es Abweichungen, was aber auch an dem verwendeten Modell zu Abschätzung der Temperatur liegen könnte.

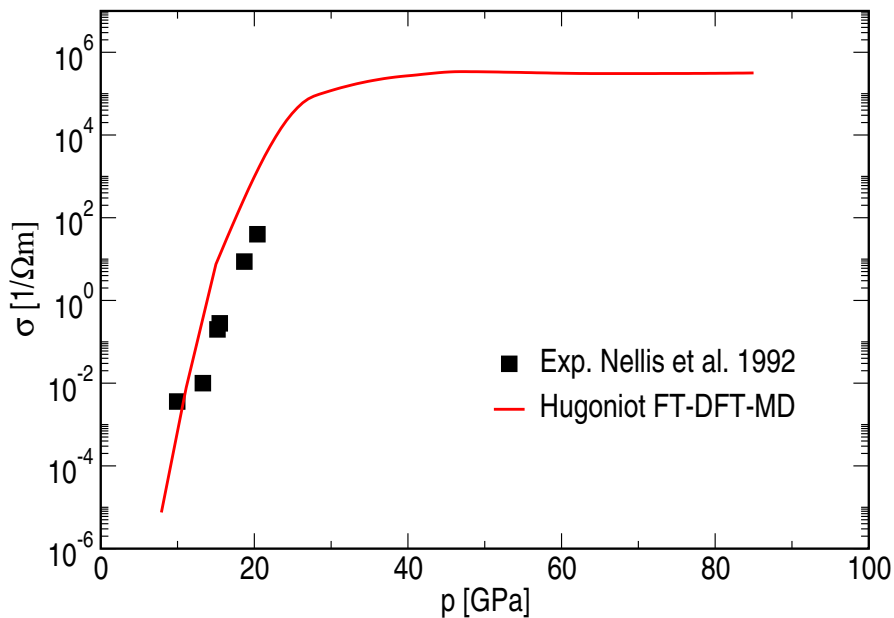


Abbildung 6.2: Die elektrische Leitfähigkeit entlang der Hugoniot-Kurve im Vergleich zu Stoßwellenexperimenten [NMM⁺92].

Es wurden ebenfalls Leitfähigkeitsrechnungen entlang der Hugoniot-Kurve durchgeführt. Die Ergebnisse hierfür werden in Abbildung 6.2 gezeigt. Der Verlauf der Hugoniot-Kurve ist überkritisch, das heißt, die Temperatur ist bei entsprechend hohen Drücken bereits so hoch, dass kein Phasenübergang erster Ordnung mehr auftritt. Dennoch steigt die Leitfähigkeit im Druckbereich bis 30 GPa um viele Größenordnungen an. Dies hängt mit der Kombination von rapidem Temperatur- und Druckanstieg zusammen, der entlang der Hugoniot-Kurve erfolgt. Die Temperatur steigt von 1000 K bei 10 GPa auf 10000 K bei 40 GPa. Beides zusammen sorgt für eine starke Dissoziation und Ionisation und damit für den starken An-

stieg der Leitfähigkeit. Dieses Verhalten stimmt gut mit Messungen der elektrischen Leitfähigkeit in Stoßwellenexperimenten überein [NMM⁺92], die ebenfalls in Abbildung 6.2 gezeigt werden und einen rapiden Anstieg bei einem Druck von 10 bis 20 GPa aufweisen.

Ab einem Druck von 40 GPa steigt die Kurve der Leitfähigkeit nicht weiter an. Hier ist die Temperatur bereits sehr hoch, sodass ein Großteil des Gases ionisiert ist und zusätzliche Ionisation kaum noch zu einer weiteren Erhöhung der Leitfähigkeit führt. Ähnlich wie bei den Isothermen für höhere Temperaturen und Drücke beobachtet werden kann, sorgt auch eine weitere Temperatur- und Druckerhöhung nicht für einen Anstieg der Leitfähigkeit.

Im Bereich der metallischen Leitfähigkeit von über $10^5 \text{ } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, wo also die Isothermen für verschiedene Temperaturen übereinander liegen, kann das Verhalten mit dem Drude-Modell [Dru00] reproduziert werden. Die für das Drude-Modell maßgeblichen Größen, die statische Leitfähigkeit σ_0 und die Stoßzeit τ , können an die Ergebnisse der Simulationen angepasst werden. Die Drude-Formel für die komplexe dynamische Leitfähigkeit lautet:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad . \quad (6.1)$$

Für den Realteil der elektrischen Leitfähigkeit wird daraus:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2} \quad . \quad (6.2)$$

Mit dieser Funktion wurde eine Anpassung an die dynamischen Leitfähigkeiten aus den FT-DFT-MD-Simulationen vorgenommen. Die angepassten Parameter sind für 3000 K und drei ausgewählte Dichten in Tabelle 6.1 aufgelistet.

ρ [g/cm ³]	σ_0 [1/Ω m]	τ [fs]
0,8	1,14	0,075
1,2	2,41	0,114
3,0	8,85	0,167

Tabelle 6.1: Parameter der angepassten Kurven für das Drude-Modell bei 3000 K.

In Abbildung 6.3 werden die mit Hilfe des Drude-Modells angepassten kurven mit den dynamischen Leitfähigkeit aus den FT-DFT-MD-Simulationen bei 3000 K und ausgewählten Dichten verglichen.

Es ergeben sich Kurven, die sehr gut mit den Kurven für die dynamische Leitfähigkeit aus den Simulationen übereinstimmen. Diese Übereinstimmung bestätigt, dass es sich bei Wasserstoff im Bereich hoher Drücke und Temperaturen um ein Plasma

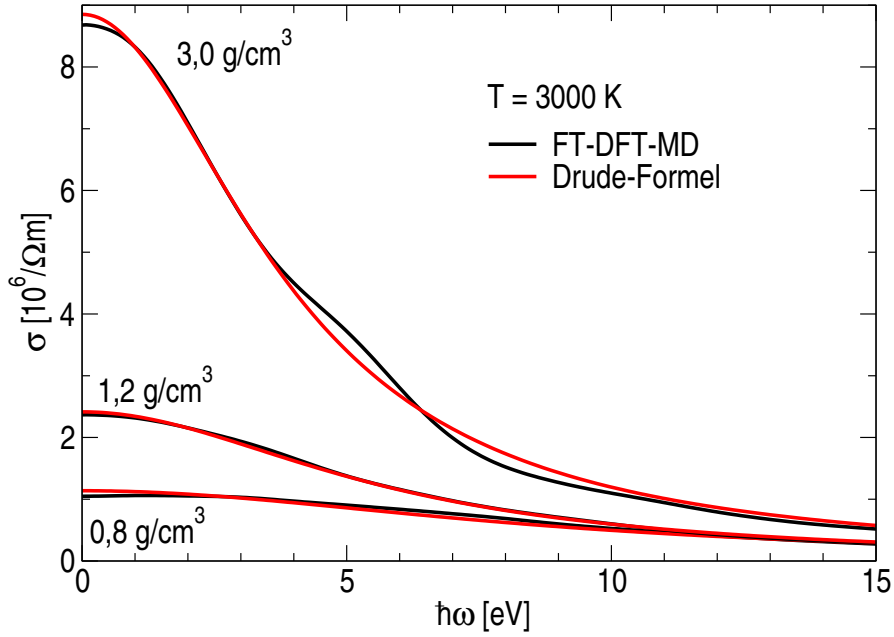


Abbildung 6.3: Die mit FT-DFT-MD berechnete dynamische elektrische Leitfähigkeit im Vergleich mit dem Drude-Modell bei 3000 K.

mit vielen freien Ladungsträgern handelt, das - zumindest was die Leitfähigkeit angeht - als einfaches Metall beschrieben werden kann. Es wurde bereits in früheren Arbeiten eine Anpassung des Drude-Modells an FT-DFT-MD-Simulationen vorgenommen [RRNC06]. In dieser Arbeit wurden die Stoßzeiten für Gold ermittelt und waren in der Größenordnung von 1 fs. Nach der Formel für die statische Leitfähigkeit im Drude-Modell

$$\sigma_0 = \frac{n_e e^2 \tau}{m_e} \quad (6.3)$$

ist diese proportional zur Stoßzeit. Da Gold ein sehr gut leitendes Metall ist, weist es eine höhere Leitfähigkeit und auch eine höhere Stoßzeit als dichter Wasserstoff auf. Demnach entsprechen die oben präsentierten Ergebnisse für die Stoßzeit den Erwartungen, die sich aus [RRNC06] ergeben.

6.2 Reflexionsvermögen

Das Reflexionsvermögen ist eine wichtige Messgröße in Stoßwellenexperimenten. Falls es in einem transparenten Material zur Ausbildung einer reflektierenden Stoßwellenfront kommt, kann der experimentelle Verlauf über ein VISAR [BH72,

DSCC⁺⁹⁷] beobachtet werden. Mit diesem Verfahren wird eine bessere Zeitauflösung des Experiments erreicht und die Sensoren werden nicht zwangsläufig zerstört. Die Zerstörung der Messapparatur ist bei Verfahren, die die Ankunft der Stoßwellenfront über elektrische Kontakte messen, üblich und wird in Kauf genommen [Nel06].

Ein zweiter wichtiger Punkt ist der mit dem Reflexionsvermögen erhältliche zusätzliche Informationsgewinn über die elektronischen Eigenschaften des Systems. Der Anteil des bei einer bestimmten Wellenlänge reflektierten Lichts hängt wie in Abschnitt 4.4 beschrieben vom Real- und Imaginärteil der elektrischen Leitfähigkeit und damit von der kompletten dielektrischen Funktion ab. In einem Experiment können aus der Messung des Reflexionsvermögens Rückschlüsse auf andere Größen, wie zum Beispiel die elektrische Leitfähigkeit, gezogen werden. Allerdings müssen hierfür zusätzliche Annahmen getroffen werden. Beispielsweise wurde für Messungen in komprimiertem Helium das Drude-Modell angenommen, um vom Reflexionsvermögen auf die elektrische Leitfähigkeit zu schließen [CLE⁺¹⁰]. Dieser Ansatz wird bei niedrigen Leitfähigkeiten zusammenbrechen, wenn die metallischen Eigenschaften des Systems verloren gehen und das Drude-Modell nicht mehr gültig ist.

In den Experimenten am NOVA-Laser wurde das Reflexionsvermögen entlang der Hugoniot-Kurve von Deuterium gemessen [CCD⁺⁰⁰]. Diese lasergetriebenen Experimente sind stark umstritten, da vieles sowohl theoretische als auch experimentelle Argumente darauf hindeuten, dass die mit ihnen erhaltenen Resultate für das Kompressionsverhältnis zu groß sind, siehe Abschnitt 5.5. Die gemessenen Werte für den Druck wurden allerdings nie angezweifelt und weisen aufgrund der Hugoniot-Relationen nur eine sehr kleine Unsicherheit auf. Deshalb sollte das gemessene Reflexionsvermögen als Funktion des Drucks eine robuste Messgröße sein.

Die Werte für das Reflexionsvermögen entlang der Hugoniot-Kurve, die aus den FT-DFT-MD-Simulationen mit Gleichung (4.61) berechnet wurden, sind zusammen mit den Messwerten in Abbildung 6.4 dargestellt. Bei der Kurve mit den FT-DFT-MD-Daten handelt es sich um eine Interpolation durch die tatsächlich berechneten Datenpunkte. Es wurden jeweils 10 Ionenkonfigurationen ausgewertet und die Unsicherheit durch statistische Unsicherheiten beträgt bis zu 4 Prozentpunkte.

Das Reflexionsvermögen nimmt im niedrigen Druckbereich kleine Werte an. Bis zu einem Druck von etwa 20 GPa wird weniger als 10 % des auf die Stoßwellenfront treffenden Lichts reflektiert. Deuterium ist in diesem Bereich noch nicht leitend, denn es stehen wenige freie Ladungsträger zur Verfügung, die für Reflexion sorgen. Im weiteren Verlauf steigt das Reflexionsvermögen bis zu einem Druck von etwa 40 GPa steil an. Dieses Verhalten stimmt gut mit den experimentellen Wer-

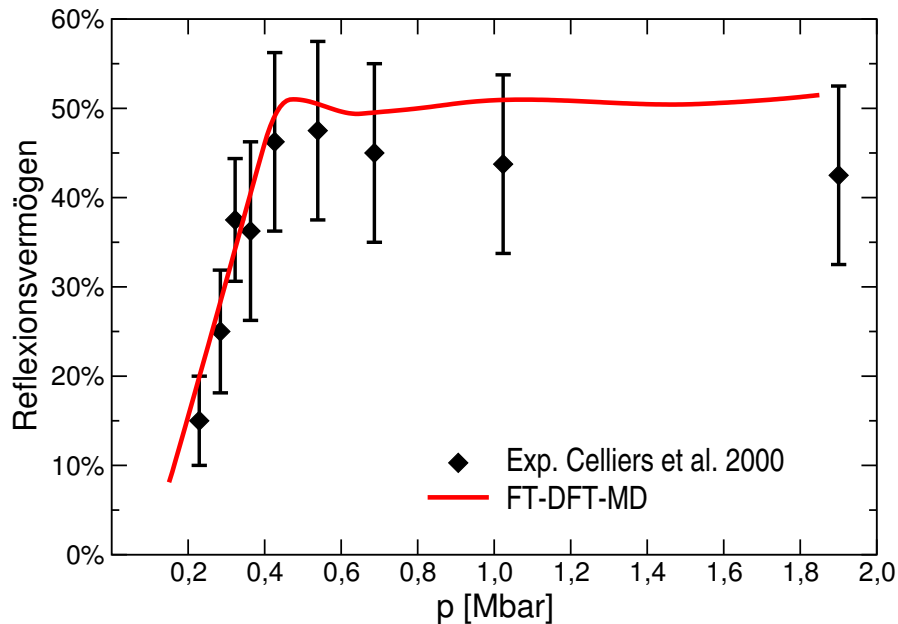


Abbildung 6.4: Das berechnete Reflexionsvermögen für Bedingungen entlang der Hugoniot-Kurve von Deuterium im Vergleich mit Experimenten [CCD⁺00].

ten überein. Bei Drücken größer als 40 GPa steigt das Reflexionsvermögen nicht weiter, sondern verbleibt unter Berücksichtigung der oben erwähnten Unsicherheit konstant bei einem Wert von etwa 50 %. Auch in den Experimenten wurde bei Drücken über 40 GPa kein weiterer Anstieg gemessen.

Im Druckbereich unter 40 GPa kommt es durch Temperaturerhöhung zusammen mit der Druckionisation entlang der Hugoniot-Kurve zu einem größeren Anteil von freien Elektronen im System, die für eine erhöhte Leitfähigkeit und ein erhöhtes Reflexionsvermögen sorgen. Bei etwa 40 GPa ist die Temperatur in einem Stoßwellenexperiment bereits so hoch, dass ein stark ionisiertes Plasma vorliegt und keine weitere Erhöhung des Reflexionsvermögens stattfindet. Eine Schlussfolgerung daraus ist, dass das Reflexionsvermögen für ein stark ionisiertes Wasserstoffplasma etwa 50 % beträgt. Dieser Wert wird durch die Experimente bis zu einem Druck von etwa 2 Mbar bestätigt. Darüber hinaus gehören zu dem experimentellen Datensatz zwei Punkte bei deutlich höheren Drücken, die auf ein höheres Reflexionsvermögen hindeuten. Allerdings sind die für sie angegebenen Fehler deutlich größer als die Fehler im niedrigen Druckbereich, sodass keine signifikante Abweichung von 50 % auftritt.

Diese Ergebnisse zeigen wie auch die EOS-Daten und die Leitfähigkeitsdaten, dass entlang der Hugoniot-Kurve ein überkritischer, das heißt kontinuierlicher Übergang von einem nicht leitenden molekularen Fluid zu einem leitenden Plasma

erfolgt. Der Anstieg der Reflexion erfolgt über einen ausgedehnten Druckbereich, es erfolgt kein Sprung bei einem kritischen Druck. Der Grund hierfür sind die hohen Temperaturen entlang der Hugoniot-Kurve bei Drücken im Megabar-Bereich. Die Hugoniot-Kurve verläuft im Phasendiagramm weit über der Koexistenzlinie des Phasenübergangs [LHR10].

Entlang der Hugoniot-Kurve können die Messungen sowohl der EOS als auch der elektrischen Leitfähigkeit und des Reflexionsvermögens konsistent reproduziert werden. FT-DFT-MD-Simulationen beschreiben somit eine große Zahl von Stoßwellenexperimenten, die derzeit den Maßstab für unsere Kenntnis über die Region der warmen dichten Materie setzen. Da die kritische Überprüfung der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse erfolgreich war, darf ihnen für eine weitere Benutzung in anderen Anwendungen vertraut werden.

6.3 Absorptionsspektrum von Wasserstoff

Im Gegensatz zum Reflexionsvermögen beschreibt der Absorptionskoeffizient α , der mit Hilfe von Gleichung 4.62 berechnet wurde, keine Oberflächeneigenschaft, sondern die Fähigkeit des Mediums, innerhalb eines Volumens elektromagnetische Strahlung aufzunehmen. Er gibt die inverse Weglänge an, nach der einfallende Strahlung beim Weg durch Materie auf das $1/e$ -fache abgeklungen ist und bildet damit ein Maß für die Eindringtiefe von Licht in Materie. Die Größe ist frequenzabhängig und lässt sich als Absorptionsspektrum darstellen. Da mit der Kubo-Greenwood-Formel Elektronenprozesse in der Atomhülle und den Energiebändern ausgedehnter Strukturen berücksichtigt werden, lässt sich das Absorptionsspektrum für einige eV, also von Nahinfrarotstrahlung bis zur weichen Röntgenstrahlung, ausrechnen.

In Abbildung 6.5 ist der Absorptionskoeffizient in flüssigem Wasserstoff bei 20 K abgebildet. Es wurden Berechnungen für die Bedingungen eines Thomson Streuexperimentes an Wasserstofftröpfchen mit FLASH vorgenommen [FTF⁺09]. In diesem Experiment entsprach die Laserwellenlänge von FLASH einer Energie von 92 eV. Die Ergebnisse der Rechnung stimmen für weiche Röntgenstrahlung mit experimentellen Daten für die Absorption überein [HGD93, SH94]. Deutlich zu sehen ist die Absorptionskante bei einer Energie von ungefähr 10 eV. Diese Energie entspricht der Bandlücke zwischen voll besetztem Valenz- und freiem Leitungsband und ist die niedrigste Photonenenergie, die erforderlich ist, um ein Elektron in ein unbesetztes Band anzuregen. Bei dieser Energie steigt der Absorptionskoeffizient sprunghaft an, während bei kleineren Energiewerten praktisch keine Strahlung durch die Elektronen absorbiert wird. Der Wert, auf den der Absorptionskoeffizient ansteigt, hängt von der Bandstruktur der freien Bänder ab. Anschließend wird der funktionale Verlauf durch Photoionisation bestimmt. Diese kann mit

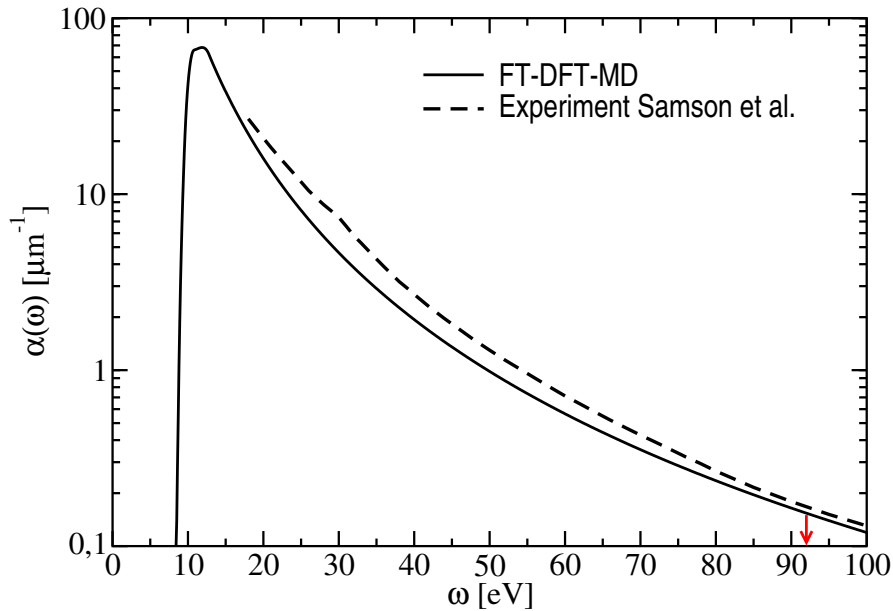


Abbildung 6.5: Absorptionskoeffizient in flüssigem Wasserstoff bei 20 K als Funktion der Wellenlänge des einfallenden Lichts. Der rote Pfeil markiert die Photonenenergie von FLASH im Thomson-Streuxperiment [FTF⁺09]. Das experimentelle Streuspektrum stammt von Samson und Haddad [SH94].

einem Gaunt-Faktor beschrieben und durch ein einfaches Polynom ausgedrückt werden [Pom73], das mit dem Verlauf der FT-DFT-MD-Daten übereinstimmt.

Nicht exakt wiedergegeben wurde die Position der Absorptionskante. Da die Struktur der Absorptionskante verbreitert ist, lässt sich diese Position nur abschätzen. Die Struktur ist verbreitert, weil für den Kubo-Greenwood-Formalismus die Eigenenergien der Bänder als gaußförmig verteilt angenommen wurden, um auswertbare Ergebnisse zu erhalten. Diese Verbreiterung ist insbesondere bei kleiner Teilchenzahl und Simulationsbox notwendig. Durch die endliche Größe der Simulationsbox ist die Auflösung des Absorptionsspektrums begrenzt. Da die Absorptionskante aber mit der Bandlücke zusammenhängt und die Breite der Bandlücke durch die Energieeigenwerte der Kohn-Sham-Orbitale bekannt ist, kann die Position mit der Größe der fundamentalen Bandlücke genauer bestimmt werden. Sie beträgt 9,3 eV und liegt damit deutlich unter dem experimentell gefundenen Wert von 14,5 eV [GRJ73, IKS79]. Grund hierfür ist das bekannte Bandlückenproblem der DFT mit dem PBE-Funktional, durch das die Bandlücke unterschätzt wird. Da diese zu klein ausgerechnet wird, ist als direkte Folge auch die Absorptionskante bei einer zu kleinen Energie positioniert. Städele und Martin [SM00] haben eine theoretische Untersuchung dieses Problems vorgenommen und kamen zu dem

Ergebnis, dass auch DFT-Rechnungen mit exaktem Austausch (EXX-LDA) die Bandlücke von Wasserstoff unterschätzen. Diese liefern für viele andere Stoffe sehr genaue Ergebnisse für die Bandlücke [Fit02]. Für Wasserstoff konnte die korrekte Bandlücke nur mit Rechnungen in der GW-Näherung exakt theoretisch wiedergegeben werden [SM00].

Für das Experiment am FLASH konnten die FT-DFT-MD-Simulationen zeigen, dass die Absorptionslänge für die verwendete Photonenenergie in derselben Größenordnung wie die Tröpfchengröße liegt. Das Licht wird nicht bereits an der Oberfläche absorbiert und kann folglich weit in das Tröpfchen eindringen, woraufhin ein gleichmäßig über das Tröpfchen verteilter Energieeintrag erfolgt. Darüber hinaus ist die Absorption groß genug, um einen Großteil der Laserenergie im Tröpfchen deponieren zu können.

Das gezeigte Spektrum verschwindet für Photonenenergien unter 10 eV. Es enthält keine Beiträge, die von der Anregung der Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade der Moleküle stammen, da die Ionendynamik für die Berechnung nicht berücksichtigt wurde. Die typischen Wasserstoff-Absorptionslinien im Infrarotbereich, mit dem Wasserstoffmoleküle nachgewiesen werden können, sind nicht vorhanden. FT-DFT-MD-Simulationen sind sicher nicht die am besten geeignete Methode für die Berechnung des Absorptionsspektrums, da die Auflösung begrenzt ist und durch das Bandlückenproblem die Absorptionskanten bei zu kleinen Werten vorhergesagt werden. Dennoch konnte in diesem Abschnitt gezeigt werden, dass die Methode vielseitig einsetzbar ist und die Ergebnisse mit bekannten experimentellen Werten im Einklang sind.

6.4 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit beschreibt die Fähigkeit eines Materials, einen Transport von Wärme bei einem angelegten Temperaturgradienten zu ermöglichen. Viele Prozessen werden von dieser Größe stark beeinflusst. Beispielsweise hängt von der Wärmeleitfähigkeit ab, wie schnell ein Wärmeaustausch stattfinden kann oder wie lange es dauert, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat. In der Physik der warmen dichten Materie kann die Wärmeleitfähigkeit einen sehr großen Einfluss auf die thermodynamischen Prozesse haben. Die Temperaturgradienten in großen Gasplaneten lösen bei einer schlechten Wärmeleitung Konvektion aus, die die innere Materie durchmischt und ein Gleichgewicht anstrebt. Ist die Wärmeleitfähigkeit aber höher, kann dieser Wärmeaustausch direkt erfolgen und die Konvektion wird unterdrückt, was einen veränderten inneren Aufbau zur Folge hätte. Wegen der Auswirkung auf das veränderte Verhalten bei bestehenden Temperaturgradienten stellt die Wärmeleitfähigkeit eine wichtige Grundlage für hydrodynamische Simulationen dar.

Die durch Experimente gewonnene Kenntnis über die Wärmeleitfähigkeit in warmer dichter Materie ist sehr begrenzt, da sie sich in dynamischen Experimenten nicht direkt messen lässt. Alternativ wird die Wärmeleitfähigkeit über das Wiedemann-Franz-Gesetz aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet, das jedoch nur Gültigkeit für einfache Metalle hat.

Eine theoretische Datengrundlage ist daher dringend erforderlich und steht auf Grundlage der LRT innerhalb des chemischen Bildes zur Verfügung [KHR05]. Allerdings besteht hierbei die schon besprochene Problematik, dass verwendete Näherungen für das Gebiet der warmen dichten Materie nicht ausreichen. Beim PPT in Wasserstoff zeigte sich, dass das grundsätzliche Verhalten zwar in der Theorie beschrieben wird, aber die konkrete Größe der einzelnen Parameter stark von anderen Beobachtungen abweichen kann.

Die FT-DFT-MD-Simulationen bieten die Möglichkeit, einen Datensatz für die Wärmeleitfähigkeit zu erstellen, der konsistent ist mit vielen anderen in dieser Arbeit erwähnten Beobachtungen. Dieser Datensatz wurde über einen großen Temperatur- und Dichtebereich mit Hilfe des in Kapitel 4 vorgestellten Formalismus gewonnen. Für Wasserstoff bei sehr hohen Dichten und Temperaturen wurden mit einer ähnlichen Methode bereits Daten zur Leitfähigkeit publiziert [RLD⁺09].

Aus den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Simulationen wurden aus jedem Simulationslauf 10 Ionenkonfigurationen ausgewählt und deren Transporteigenschaften ausgewertet. Die erhaltenen Werte für die Wärmeleitfähigkeit werden als Isothermen über der Dichte zusammen mit ihren statistischen Unsicherheiten in Abbildung 6.6 dargestellt. Die statistischen Schwankungen oberhalb von 10000 K sind kleiner als die Strichdicke und sind somit nicht sichtbar.

Die Wärmeleitfähigkeit steigt bei einer Erhöhung der Temperatur über den gesamten berechneten Bereich. Auch der funktionale Verlauf über der Dichte ist streng monoton wachsend. Der individuelle Verlauf der einzelnen Isothermen unterscheidet sich für verschiedene Temperaturen deutlich.

Im gezeigten Dichtebereich steigen die Isothermen bei hohen Temperaturen über 10000 K gleichmäßig um etwa zwei Größenordnungen an. Bei kleineren Temperaturen kommt es zu einem Verhalten ähnlich dem der elektrischen Leitfähigkeit. Im Bereich kleiner Temperaturen und Dichten ist keine Ionisation vorhanden und die Wärmeleitfähigkeit bricht ein. Der Vergleich mit experimentellen Daten für die Wärmeleitfähigkeit in flüssigem Wasserstoff bei 20 K zeigt, dass in diesem Bereich nicht mehr die elektronischen Prozesse den Hauptbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit liefern. Aus den Experimenten kann die untere Grenze der Wärmeleitfähigkeit mit 1 W/Km abgeschätzt werden [RD70, BM60]. Das Resultat der FT-DFT-MD für den elektronischen Beitrag ist allerdings um Größenordnungen kleiner als dieser Wert. Folglich wird in dieser Region der Hauptbeitrag zur Wärmeleitfähigkeit durch die Ionen erfolgen. Die Wärmeleitfähigkeit durch eine Diffusion der Ionen

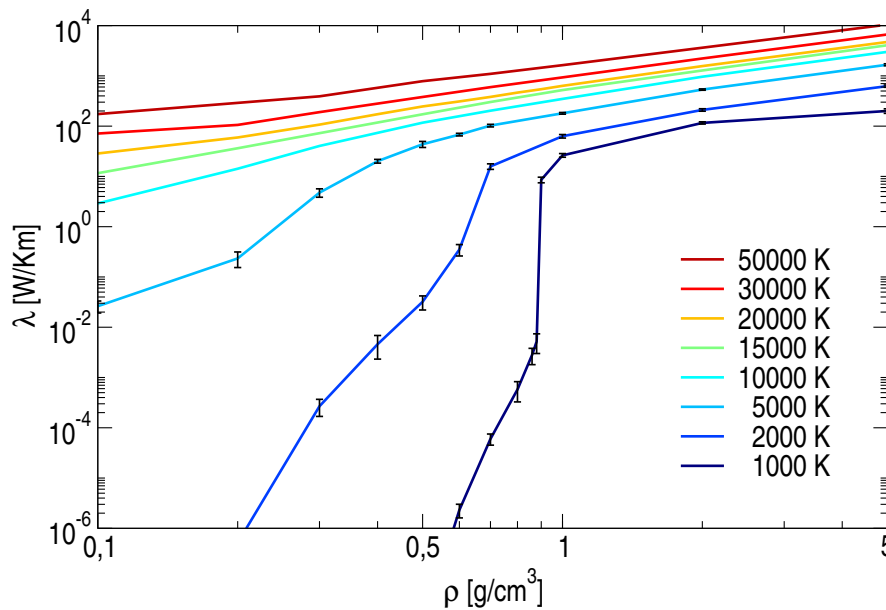


Abbildung 6.6: Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff.

wird in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht berücksichtigt.

Mit Erhöhung der Dichte entlang einer Isotherme erfolgt Druckionisation und die Wärmeleitfähigkeit steigt stark an. Je kleiner die Temperatur ist, desto kleiner wird der Dichtebereich, in dem die Druckionisation stattfindet und desto schneller erfolgt der Anstieg der Wärmeleitfähigkeit.

Im Bereich von Temperaturen um 1000 K wirkt sich auch bei der Wärmeleitfähigkeit der beobachtete Phasenübergang erster Ordnung aus. Die schlagartige Druckionisation beim kritischen Druck sorgt für einen starken Anstieg der Wärmeleitfähigkeit um mehr als 3 Größenordnungen. Da der Dichtesprung bei diesem Phasenübergang sehr klein ist, erfolgt dieser Anstieg in einem kleinen Dichtebereich bei $0,89 \text{ g/cm}^3$.

6.5 Thermokraft

Die Thermokraft α_{therm} beschreibt den Aufbau eines elektrischen Feldes als Antwort auf einen Temperaturgradienten. Zunächst bewegen sich die Elektronen in Richtung des Temperaturgradienten bis ein Dichtegradient entsteht. Dieser verursacht ein elektrisches Feld, das wiederum dem Elektronenstrom entgegenwirkt. Es kommt zur Ausbildung eines stationären Zustandes, in dem ein elektrisches Feld erzeugt wird. Das Feld ist die beobachtete Antwort des Systems und verhindert

einen makroskopischen elektrischen Strom, der entlang des Temperaturgradienten fließen würde. Es ist entgegengesetzt zum Temperaturgradienten ausgerichtet, weshalb die Thermokraft in den meisten Fällen negativ ist [KHR05, KRR⁺05].

Das Auftreten einer positiven Thermokraft wird mit Fluktuationen der Elektronendichte, die in der Nähe des Phasenübergangs vom nichtionisierten zum ionisierten System auftreten, erklärt [GSH88, HW99]. Dieses Verhalten wurde in Quecksilber beobachtet, wo der Übergang von der gasförmigen in die flüssige Phase mit dem Nichtmetall-Metall-Übergang zusammenfällt. Es wurde berichtet, dass die Thermokraft genau bei der kritischen Dichte positiv wird.

Weil im Phasendiagramm von Wasserstoff ein ähnlicher Phasenübergang vorhanden ist [LHR10], könnte die Thermokraft auch in diesem Fall positiv werden. In einer theoretischen Arbeit, die Wasserstoff untersucht hat, wurde dieses Verhalten zunächst vorhergesagt [HRRW84], konnte aber später nicht bestätigt werden [RRN95]. Mit der Berechnung der Thermokraft mittels DTF-MD-Simulationen wurde diese interessante Frage wieder aufgegriffen.

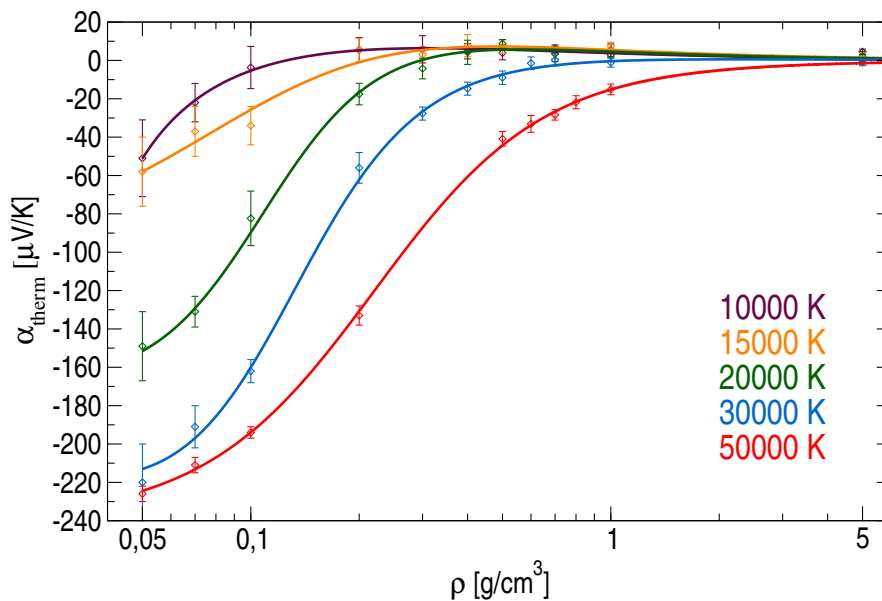


Abbildung 6.7: Isothermen der Thermokraft in Wasserstoff.

In Abbildung 6.7 sind die Ergebnisse für die Thermokraft dargestellt. Die statistische Unsicherheit wurde mit Hilfe von Fehlerbalken angedeutet. Es wurden erneut 10 Ionenkonfigurationen pro Simulationslauf ausgewertet. Als Orientierung wurde ein Polynom an die berechneten Ergebnisse angepasst, um den Verlauf der Daten zu verdeutlichen.

Bei hohen Dichten streben alle Isothermen gegen denselben Grenzwert von Null.

Innerhalb der Genauigkeit der Methode verschwindet die Thermokraft für hohe Dichten. Bei Verkleinerung der Dichte wird die Thermokraft negativ. Dieses Absinken ist umso stärker, je größer die Temperatur ist, und beginnt für höhere Temperaturen auch bei größeren Dichten. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits im chemischen Bild von der Thermokraft berichtet [RRN95]. Nach den dort vorgestellten Rechnungen sinkt die Thermokraft für die Temperatur von 15000 K auf ein Minimum von ungefähr $40 \mu\text{V}/\text{Km}$, um für noch kleinere Dichten wieder anzusteigen. Das Minimum liegt für ein partiell ionisiertes Plasma im Bereich von $0,1 \text{ g}/\text{cm}^3$, während es für das vollständig ionisierte Plasma bei $0,01 \text{ g}/\text{cm}^3$ vorhergesagt wurde. In den Ergebnissen der FT-DFT-MD wurde bisher kein derartiges Minimum gefunden, da Rechnungen bei noch kleineren als den gezeigten Dichten bisher rechentechnisch zu aufwendig waren. Falls die Daten ein Minimum aufweisen, liegt es bei Dichten unter $0,05 \text{ g}/\text{cm}^3$ und würde eher mit der Vorhersage für ein vollständig ionisiertes Plasma aus [RRN95] übereinstimmen. Der Wert der Thermokraft bei 15000 K und den kleinsten Dichten beträgt nach der FT-DFT-MD -80 bis $-40 \mu\text{V}/\text{Km}$ und ist damit den Ergebnissen von [RRN95] sehr ähnlich.

Ein signifikant positiver Wert für die Thermokraft wurde mit den hier vorgestellten neuen Ergebnissen nicht gefunden. Zwar sind die Werte der Isothermen für 10000 K und 15000 K bei $0,2 \text{ g}/\text{cm}^3$ und $0,3 \text{ g}/\text{cm}^3$ positiv, allerdings reicht der Bereich der statistischen Schwankungen deutlich in den negativen Bereich. Leider ist zu beobachten, dass der Absolutwert der Thermokraft mit abnehmender Temperatur immer kleiner wird, während die Schwankungen nicht in gleichem Maße abnehmen. Der PPT in Wasserstoff findet bei noch kleineren Temperaturen statt. Damit ist es unwahrscheinlich, dass mit der hier vorgestellten Methode eine eindeutige Antwort auf die Frage gegeben werden kann, ob die Thermokraft in Wasserstoff in der Nähe des PPT positiv wird, wie es in Quecksilber der Fall ist. Für diese Untersuchungen sind auf jeden Fall größere Systeme zu simulieren, die weniger statistische Schwankungen aufweisen, was rechentechnisch eine große Herausforderung ist und zukünftigen Arbeiten vorbehalten bleibt.

6.6 Lorenz-Zahl

Die Lorenz-Zahl [Lor72] gibt das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit zum Produkt aus Temperatur und elektrischer Leitfähigkeit an, siehe Gleichung (4.6). Für einfache Metalle gilt das zunächst empirisch entdeckte Wiedemann-Franz-Gesetz, gemäß dem die Lorenz-Zahl eine Konstante ist. Später wurde diese Konstante im Grenzfall hoher Entartung mit $L_0 = \pi^2/3$ bestimmt [AM76]. Dieses Gesetz ermöglicht für Metalle die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit aus der einfacher zu bestimmenden elektrischen Leitfähigkeit. Es ist demnach sehr wichtig, den Gültig-

keitsbereich des Wiedemann-Franz-Gesetzes zu kennen. Zu diesem Zweck wurde aus den Resultaten für die FT-DFT-MD-Simulationen die Lorenz-Zahl für verschiedene Temperaturen und Dichten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Zusätzlich wurden die bekannten Grenzfälle für große und kleine Dichten dargestellt. Außerdem wird zum Vergleich die Isotherme für 15000 K aus [RRN95] gezeigt.

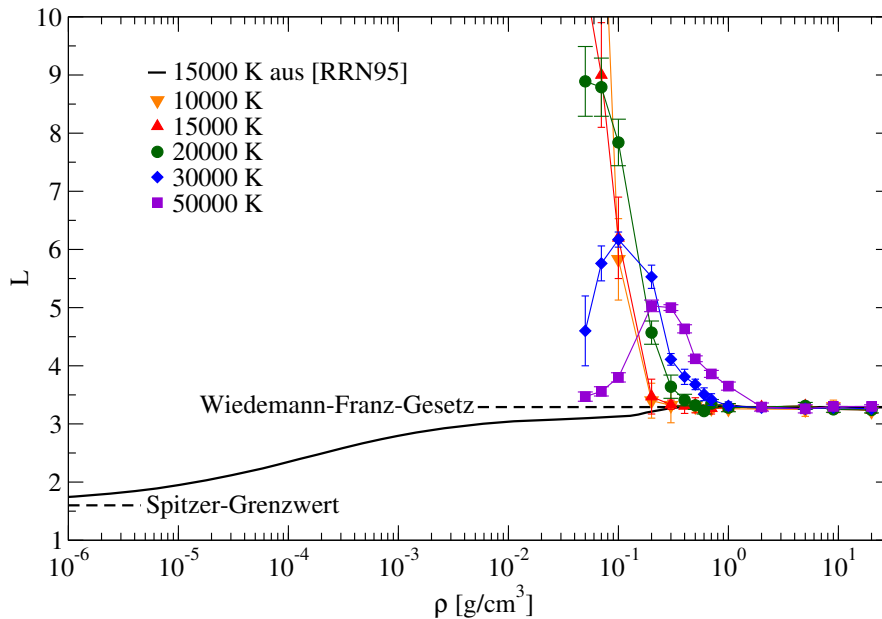


Abbildung 6.8: Isothermen der Lorenz-Zahl in Wasserstoff. Das Wiedemann-Franz-Gesetz gibt den Grenzfall für hohe Dichten an. Für niedrige Dichten gibt das Spitzer-Resultat den ebenfalls bekannten Grenzwert an [SH53]. Zum Vergleich wird die Isotherme der Lorenz-Zahl für 15000 K von [RRN95] dargestellt.

Für Dichten oberhalb von 2 g/cm^3 stimmen die Ergebnisse mit dem Wiedemann-Franz-Gesetz überein, da kein Wert signifikant von dem eingezeichneten Grenzwert abweicht. Dies ist konsistent mit den bisherigen Ergebnissen, die für Wasserstoff bei diesen hohen Dichten metallisches Verhalten vorhersagen.

Bei kleineren Dichten sind deutliche Abweichungen von dem konstanten Verhalten zu beobachten. Die Lorenz-Zahl nimmt mit abnehmender Dichte stark zu. Dieser Effekt ist umso stärker, je kleiner die Temperatur ist. Bei kleineren Temperaturen ist die Dichte, bei denen dieser Anstieg erfolgt, außerdem kleiner. Für die Temperaturen 30000 K und 50000 K ist ein Maximum in den Daten zu sehen, das sich bei den kleineren Temperaturen nicht abzeichnet. Stattdessen steigen die Werte bei kleineren Dichten noch weiter an und es ist anzunehmen, dass ein entsprechendes Maximum bei noch geringeren Dichten zu finden ist.

Im Dichtebereich des beobachteten starken Anstiegs der Lorenz-Zahl nehmen sowohl die elektrische als auch die Wärmeleitfähigkeit mit sinkender Dichte stark ab. Die Abnahme der beiden Größen gleicht sich im Quotienten, der in die Lorenz-Zahl eingeht, zunächst aus. Allerdings ist das Absinken der elektrischen Leitfähigkeit bei kleineren Dichten zunehmend stärker ausgeprägt, wodurch die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit dies nicht mehr kompensieren kann. Dieses Verhalten ist stark mit dem Übergang des Systems in die molekulare Phase verbunden. Das Wiedemann-Franz-Gesetz verliert hier nach den Ergebnissen der FT-DFT-MD seine Gültigkeit für das elektronische System in Wasserstoff.

Wie in Abschnitt 6.4 bereits diskutiert wurde, erfolgt die Wärmeleitung bei niedrigen Dichten und Temperaturen hauptsächlich durch die Ionen, was in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht berücksichtigt wird. Aus diesem Grund kann die präsentierte Lorenz-Zahl in dieser Region nicht das tatsächliche Verhältnis aus gemessener elektrischer und Wärmeleitfähigkeit reproduzieren.

Das Wiedemann-Franz-Gesetz in Wasserstoff wird als Ergebnis der hier präsentierten Untersuchungen in seiner Gültigkeit auf Dichten oberhalb von 2 g/cm^3 beschränkt. Damit konnte nicht bestätigt werden, dass das Wiedemann-Franz-Gesetz für das Innere von Gasplaneten angewendet werden kann, da zum Beispiel im Verlauf der Isentrope von Jupiter für einen großen Bereich deutlich kleinere Dichten als 1 g/cm^3 auftreten.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Es besteht ein großes Interesse daran, das Verhalten und die Eigenschaften von Wasserstoff mit Hilfe theoretischer Modelle zu verstehen, damit seine präzise thermodynamische Beschreibung in einem möglichst großen Bereich des Phasendiagramms möglich ist. Ziel ist es, den Verlauf zukünftiger Experimente vorherzusagen und Objekte zu modellieren, die experimentell oder durch Beobachtungen nicht zu erforschen sind. Hier sei zum Beispiel das Innere großer Planeten erwähnt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden FT-DFT-MD-Simulationen für Wasserstoff durchgeführt, die ein umfassendes Bild von Wasserstoff im Bereich warmer dichter Materie liefern. Zunächst war das Ziel, einen EOS-Datensatz für einen großen Temperatur- und Dichtebereich erstellt. Ein weiterer Schwerpunkt lag auf der Untersuchung der Transportphänomene in Wasserstoff. Aufbauend auf der für die elektrische Leitfähigkeit vorhandenen frequenzabhängigen Kubo-Greenwood-Formel wurden Formeln für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit und Thermokraft im Rahmen der Kubo-Theorie hergeleitet.

7.1 Ergebnisse der Arbeit

Es ist gelungen, einen umfangreichen EOS-Datensatz zu erstellen [HRD08], der im Zusammenhang mit der LM-REOS [NHK⁺08] für Planetenmodellierung benutzt wird und der statische und dynamische Experimente im Megabar-Bereich reproduziert. Dabei stellt dieser Datensatz durch eine systematische Berücksichtigung von Quanten- und Vielteilcheneffekten über die Störungstheorie hinaus eine substantielle Verbesserung gegenüber früheren Modellen dar.

Entgegen den Vorhersagen von Modellen im chemischen Bild [HNR07] konnte kein Phasenübergang erster Ordnung bei Temperaturen über mehreren tausend Kelvin nachgewiesen werden. Stattdessen zeigte sich in FT-DFT-MD-Simulationen, dass der Nichtmetall-Metall-Übergang bei Temperaturen unter 1500 K von einem Phasenübergang erster Ordnung begleitet wird und ansonsten kontinuierlich verläuft [LHR10]. Im Bereich dieses Übergangs treten chemischen Bild auf.

Durch die Möglichkeit, die Bewegung der Teilchen in den Simulationen direkt zu beobachten, konnte die innere Struktur von warmer dichter Materie untersucht werden. Mit Hilfe der Paarkorrelationsfunktionen ist eine Abschätzung für

den Dissoziationsgrad von Wasserstoff möglich, die sich gut in das Hochdruck-Phasendiagramm einfügt und mit anderen Abschätzungen der Dissoziation übereinstimmt. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass aus den Simulationen der Strukturfaktor ermittelt werden kann, um Thomson-Streuexperimente auszuwerten.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis dieser Arbeit ist die Berechnung der wichtigsten Transportkoeffizienten im Rahmen der Kubo-Theorie. Für die elektrische Leitfähigkeit stand bereits ein getesteter Formalismus zu Verfügung, der für die Wärmeleitfähigkeit und die Thermokraft erweitert wurde. Bereits publizierte Herleitungen für die Berechnung dieser Größen erwiesen sich als nicht befriedigend. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit eine Herleitung der Formel für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit im Rahmen der Kubo-Theorie präsentiert.

Diese Formel wurde für eine große Anzahl durchgeführter Simulationen ausgewertet und die Ergebnisse für die verschiedenen Transportkoeffizienten vorgestellt. Der Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit mit Experimenten zeigte eine weitgehende Übereinstimmung. Im Verlauf des ermittelten Phasenübergangs wurde ein starker Anstieg der elektrischen und der Wärmeleitfähigkeit festgestellt. Signifikant positive Werte für die Thermokraft, wie sie in früheren Arbeiten vorgestellt wurden, konnten nicht gefunden werden. Die Gültigkeit des Wiedemann-Franz-Gesetzes wurde für Dichten über 1 g/cm^3 bestätigt. Mit der Berechnung des dynamischen Absorptionskoeffizienten konnten die wesentlichen Eigenschaften des gemessenen Absorptionsspektrums von flüssigem Wasserstoff reproduziert werden.

In dieser Arbeit konnte erstmals eine umfassende und konsistente Beschreibung von warmem dichten Wasserstoff präsentiert werden. Die Daten für die EOS, die Hugoniot-Kurve, die elektrische Leitfähigkeit und das Reflexionsvermögen stimmen mit aktuellen Experimenten überein. Weitere Daten für den Strukturfaktor, die Wärmeleitfähigkeit, die Thermokraft und die Lorenz-Zahl wurden zur Verfügung bereitgestellt.

7.2 Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit, in einem möglichst großen Dichte- und Temperaturbereich Daten für die EOS bereitzustellen, steht zunächst im Widerspruch mit der Untersuchung spezieller Probleme, wie dem PPT. Für deren Erforschung sind weit aufwendigere Rechnungen auf einem feineren Dichtegitter erforderlich, die jedoch nur für eine kleinere Region durchgeführt werden konnten [LHR10]. Die genaue Beschreibung des Phasendiagramms von Wasserstoff bei hohem Druck inklusive der Transportgrößen erfordert weitere aufwendige Simulationen. Ein noch nicht gelöstes Problem ist die Ermittlung der genauen Lage des zweiten Tripelpunkts zwischen der Schmelzdrucklinie und der Koexistenzlinie des PPTs.

Weiterhin besteht durch den Einsatz des HSE-Funktional eine realistische Möglichkeit, den Metall-Nichtmetall-Übergang genauer zu beschreiben, da mit ihm das Bandlückenproblem vermieden oder zumindest reduziert wird. Jedoch ist sein Einsatz numerisch 100 Mal aufwendiger als der des PBE-Funktional, sodass solche FT-DFT-MD-Simulationen eine sehr große Herausforderung darstellen.

Ein kurzfristig zu realisierendes Ziel ist die Berechnung der EOS für größere Dichten jenseits des hier präsentierten Bereichs. Diese Dichten sind insbesondere für die Modellierung des Inneren von braunen Zwergen relevant. Hierfür ist das Coulomb-Potential zu verwenden, was den Rechenaufwand zwar erhöht, aber bei diesen Dichten ein lösbares Problem darstellt.

Ein wichtiges Ziel für die Zukunft ist die Untersuchung weiterer Stoffe mit FT-DFT-MD-Simulationen. Für die Physik von Gasplaneten sind vor allem Helium und Wasserstoff-Helium-Gemische interessant. Aber auch andere molekulare Systeme wie Sauerstoff, Stickstoff und Jod sowie Moleküle aus mehreren Elementen wie zum Beispiel Ammoniak und Methan sind von Bedeutung.

Um in der lang anhaltenden Diskussion über den Plasmaphasenübergang endlich Klarheit zu erhalten, werden dringend neue experimentelle Daten zur Verifikation der Vorhersagen benötigt. Darüber hinaus ist es wünschenswert die in der vorliegenden Arbeit präsentierten Werte der Wärmeleitfähigkeit, Lorenz-Zahl und Thermokraft durch neue Experimente zu überprüfen.

Literaturverzeichnis

- [AM76] ASHCROFT, N. W. ; MERMIN, N. D.: *Solid State Physics*. Philadelphia : Saunders College Publishing, 1976
- [AM05] ARMIENTO, R. ; MATTSSON, A. E.: Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory. In: *Physical Review B* 72 (2005)
- [AS74] ANDERSON, M. S. ; SWENSON, C. A.: Experimental Compressions For Normal Hydrogen and Normal Deuterium To 25 Kbar At 4.2 K. In: *Phys. Rev. B* 10 (1974), S. 5184–5191
- [AT89] ALLEN, M. P. ; TILDESLEY, D. J.: *Computer Simulation of Liquids*. Oxford : Oxford University Press, 1989
- [Bal73] BALDERESCHI, A.: Mean-value Point In Brillouin Zone. In: *Phys. Rev. B* 7 (1973), S. 5212–5215
- [BBI⁺05] BORISKOV, G. V. ; BYKOV, A. I. ; IL'KAEV, R. I. ; SELEMIR, V. D. ; SIMAKOV, G. V. ; TRUNIN, R. F. ; URLIN, V. D. ; SHUIKIN, A. N. ; NELLIS, W. J.: Shock compression of liquid deuterium up to 109 GPa. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), S. 092104
- [BEF⁺99] BEULE, D. ; EBELING, W. ; FÖRSTER, A. ; JURANEK, H. ; NAGEL, S. ; REDMER, R. ; RÖPKE, G.: Equation of state for hydrogen below 10000 K: From the fluid to the plasma. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 14177
- [BH72] BARKER, L. M. ; HOLLENBACH, R. E.: Laser Interferometer For Measuring High Velocities of Any Reflecting Surface. In: *J. Appl. Phys.* 43 (1972), S. 4669
- [BK92] BYLANDER, D. M. ; KLEINMAN, L.: Energy Fluctuations Induced By the Nose Thermostat. In: *Phys. Rev. B* 46 (1992), S. 13756–13761
- [BKT91] BOBROV, V. B. ; KLYUCHNIKOV, N. I. ; TRIGGER, S. A.: Exact relations for structure factors of a Coulomb system. In: *Theor. Math. Phys.* 89 (1991), S. 1198–1208

- [Blö94] BLÖCHL, P. E.: Projector Augmented-wave Method. In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), S. 17953–17979
- [BM60] BLAIS, N. C. ; MANN, J. B.: Thermal Conductivity of Helium and Hydrogen At High Temperatures. In: *J. Chem. Phys.* 32 (1960), S. 1459–1465
- [BMG04] BONEV, S. A. ; MILITZER, B. ; GALLI, G.: Ab initio simulations of dense liquid deuterium: Comparison with gas-gun shock-wave experiments. In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), S. 014101
- [BO27] BORN, M. ; OPPENHEIMER, R.: Quantum theory of molecules. In: *Ann. Phys.* 84 (1927), S. 0457–0484
- [BSOG04] BONEV, S. A. ; SCHWEGLER, E. ; OGITSU, T. ; GALLI, G.: A quantum fluid of metallic hydrogen suggested by first-principles calculations. In: *Nature* 431 (2004), S. 669
- [BW86] BORN, M. ; WOLF, E.: *Principles of optics*. 6. Cambridge : Pergamon Press, 1986
- [CA80] CEPERLEY, D. M. ; ALDER, B. J.: Ground-state of the Electron-gas By A Stochastic Method. In: *Physical Review Letters* 45 (1980), S. 566–569
- [CBK⁺01] COLLINS, L. A. ; BICKHAM, S. R. ; KRESS, J. D. ; MAZEVET, S. ; LENOSKY, T. J. ; TROULLIER, N. J. ; WINDL, W.: Dynamical and optical properties of warm dense hydrogen. In: *Phys. Rev. B* 63 (2001), S. 184110
- [CCD⁺00] CELLIERS, P. M. ; COLLINS, G. W. ; DASILVA, L. B. ; GOLD, D. M. ; CAUBLE, R. ; WALLACE, R. J. ; FOORD, M. E. ; HAMMEL, B. A.: Shock-induced transformation of liquid deuterium into a metallic fluid. In: *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000), S. 5564–5567
- [CCDS⁺98] COLLINS, G. W. ; CELLIERS, P. ; DA SILVA, L. B. ; CAUBLE, R. ; GOLD, D. ; FOORD, M. ; BUDIL, K. S. ; STEWART, R. ; HOLMES, N. C. ; ROSS, M. ; HAMMEL, B. A. ; KILKENNY, J. D. ; WALLACE, R. J. ; NG, A.: Equation of state measurements of hydrogen isotopes on Nova. In: *Phys. Plasmas* 5 (1998), S. 1864–1869
- [CDSC⁺98] COLLINS, G. W. ; DA SILVA, L. B. ; CELLIERS, P. ; GOLD, D. M. ; FOORD, M. E. ; WALLACE, R. J. ; NG, A. ; WEBER, S. V. ; BUDIL, K. S. ; CAUBLE, R.: Measurements of the equation of state of deuterium at the fluid insulator-metal transition. In: *Science* 281 (1998), S. 1178–1181

- [Chi87] CHIHARA, J.: Difference In X-ray-scattering Between Metallic and Nonmetallic Liquids Due To Conduction Electrons. In: *J. Phys. F* 17 (1987), S. 295–304
- [Chi00] CHIHARA, J.: Interaction of photons with plasmas and liquid metals-photoabsorption and scattering. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000), S. 231–247
- [CKB⁺00] COLLINS, L. A. ; KRESS, J. D. ; BICKHAM, S. R. ; LENOSKY, T. J. ; TROULLIER, N. J.: Molecular dynamics simulations of compressed hydrogen. In: *High Pressure Research* 16 (2000), S. 313–329
- [CKK⁺95] COLLINS, L. A. ; KWON, I. ; KRESS, J. D. ; TROULLIER, N. J. ; LYNCH, D.: Quantum molecular dynamics simulations of hot, dense hydrogen. In: *Phys. Rev. E* 52 (1995), S. 6202–6219
- [CLE⁺10] CELLIERS, P. M. ; LOUBEYRE, P. ; EGGERT, J. H. ; BRYGOO, S. ; MCWILLIAMS, R. S. ; HICKS, D. G. ; BOEHLY, T. R. ; JEANLOZ, R. ; COLLINS, G. W.: Insulator-to-Conducting Transition in Dense Fluid Helium. In: *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010), S. 184503
- [CM01] CEPERLEY, D. M. ; MANOUSAKIS, E.: Path integral Monte Carlo applications to quantum fluids in confined geometries. In: *J. Chem. Phys.* 115 (2001), S. 10111
- [CR85] CHRISTOPH, V. ; RÖPKE, G.: Theory of Inverse Linear Response Coefficients. In: *Phys. Stat. Sol. B* 131 (1985), S. 11–42
- [CSP⁺97] CAUBLE, R. ; SILVA, L. B. D. ; PERRY, T. S. ; BACH, D. R. ; BUDIL, K. S. ; CELLIERS, P. ; COLLINS, G. W. ; NG, A. ; BARBEE JR., T. W. ; HAMMEL, B. A. ; HOLMES, N. C. ; KILKENNY, J. D. ; WALLACE, R. J. ; CHIU, G. ; WOOLSEY, N. C.: Absolute Measurements of the equation of state of low-Z materials in the multi-Mbar regime using laser-driven shocks. In: *Phys. Plasmas* 4 (1997), S. 1857–1861
- [Des03] DESJARLAIS, M. P.: Density-functional calculations of the liquid deuterium Hugoniot, reshock, and reverberation timing. In: *Phys. Rev. B* 68 (2003), S. 064204
- [DG90] DREIZLER, R. M. ; GROSS, E. U.: *Density Functional Theory*. Berlin : Springer-Verlag, 1990
- [DKC02] DESJARLAIS, M. P. ; KRESS, J. D. ; COLLINS, L. A.: Electrical conductivity for warm, dense aluminum plasmas and liquids. In: *Phys. Rev. E* 66 (2002), S. 025401

- [dM84] DE GROOT, S. R. ; MAZUR, P.: *Non-Equilibrium Thermodynamics*. New York : Dover Publications, Inc., 1984
- [DPC06] DELANEY, K. T. ; PIERLEONI, C. ; CEPERLEY, D. M.: Quantum Monte Carlo Simulation of the High-Pressure Molecular-Atomic Crossover in Fluid Hydrogen. In: *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006), S. 235702
- [Dru00] DRUDE, P.: Zur Elektronentheorie der Metalle. In: *Ann. Phys.* 306 (1900), S. 566–613
- [DSCC⁺97] DA SILVA, L. B. ; CELLIERS, P. ; COLLINS, G. W. ; BUDIL, K. S. ; HOLMES, N. C. ; BARBEE JR., T. W. ; HAMMEL, B. A. ; KILKENNY, J. D. ; WALLACE, R. J. ; ROSS, M. ; CAUBLE, R. ; NG, A. ; CHIU, G.: Absolute Equation of State Measurements on Shocked Liquid Deuterium up to 200 GPa (2 Mbar). In: *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), S. 483–486
- [EBR⁺09] EBELING, W. ; BLASCHKE, D. ; REDMER, R. ; REINHOLZ, H. ; RÖPKE, G.: The influence of Pauli blocking effects on the properties of dense hydrogen. In: *J. Phys. A* 21 (2009), S. 214033
- [EFHR96] EBELING, W. ; FÖRSTER, A. ; HESS, H. ; ROMANOVSKY, M. Y.: Thermodynamic and kinetic properties of hot nonideal plasmas. In: *Plasma Phys. Control. Fusion* 38 (1996), S. A31–A47
- [EFK⁺84] EBELING, W. ; FORTOV, V. E. ; KLIMONTOVICH, Y. L. ; KOVALENKO, N. P. ; KRAEFT, W. D. ; KRASNY, Y. P. ; KREMP, D. ; KULIK, P. P. ; RIABY, V. A. ; RÖPKE, G. ; ROZANOV, E. K. ; SCHLANGES, M.: *Experientia Supplementum*. Bd. 47: *Transport Properties of Dense Plasmas*. Basel : Birkhäuser, 1984
- [ELHR10] EDWARDS, P. P. ; LODGE, M. J. ; HENSEL, F. ; REDMER, R.: ' ... a metal conducts and a non-metal doesn't'. In: *Phil. Trans. R. Soc. A* 368 (2010), S. 941–965
- [ER82] EBELING, W. ; RICHERT, W.: Thermodynamic Functions of Nonideal Hydrogen Plasmas. In: *Annalen der Physik* 39 (1982), S. 362–370
- [ER85] EBELING, W. ; RICHERT, W.: Plasma phase-transition in hydrogen. In: *Phys. Lett. A* 108 (1985), S. 80–82
- [ERKS81] EBELING, W. ; RICHERT, W. ; KRAEFT, W. D. ; STOLZMANN, W.: Padé approximations for the thermodynamic functions of weakly interacting coulombic quantum-systems. In: *phys. stat. sol. b* 104 (1981), S. 193–202

- [ERRR08] EBELING, W. ; REDMER, R. ; REINHOLZ, H. ; RÖPKE, G.: Thermodynamics and Phase Transitions in Dense Hydrogen - the Role of Bound State Energy Shifts. In: *Contributions To Plasma Physics* 48 (2008), S. 670–685
- [ES73] EBELING, W. ; SÄNDIG, R.: Theory of ionization equilibrium in dense plasmas. In: *Annalen der Physik* 28 (1973), S. 289–305
- [FBD⁺10] FÄUSTLIN, R. R. ; BORNATH, T. ; DÖPPNER, T. ; DÜSTERER, S. ; FÖRSTER, E. ; FORTMANN, C. ; GLENZER, S. H. ; GÖDE, S. ; GREGORI, G. ; IRSIG, R. ; LAARMANN, T. ; LEE, H. J. ; LI, B. ; MEIWESBROER, K. ; MITHEN, J. ; NAGLER, B. ; PRZYSTAWIK, A. ; REDLIN, H. ; REDMER, R. ; REINHOLZ, H. ; RÖPKE, G. ; TAVELLA, F. ; THIELE, R. ; TIGGESBÄUMKER, J. ; TOLEIKIS, S. ; USCHMANN, I. ; VINKO, S. M. ; WHITCHER, T. ; ZASTRAU, U. ; ZIAJA, B. ; TSCHENTSCHER, T.: Observation of Ultrafast Nonequilibrium Collective Dynamics in Warm Dense Hydrogen. In: *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010), S. 125002
- [FIA⁺07] FORTOV, V. E. ; ILKAEV, R. I. ; ARININ, V. A. ; BURTZEV, V. V. ; GOLUBEV, V. A. ; IOSILEVSKIY, I. L. ; KHRUSTALEV, V. V. ; MIKHAILOV, A. L. ; MOCHALOV, M. A. ; TERNOVOI, V. Y. ; ZHERNOKLETOV, M. V.: Phase transition in a strongly nonideal deuterium plasma generated by quasi-isentropical compression at megabar pressures. In: *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007), S. 185001
- [Fit02] FITZER, N.: *Ab initio Berechnungen zu elektronischen Eigenschaften und Untersuchungen zum Hochfeldtransport in Halbleitern mit großer Bandlücke*, Universität Rostock, Diss., 2002
- [FMNR09] FRENCH, M. ; MATTSSON, T. R. ; NETTELMANN, N. ; REDMER, R.: Equation of state and phase diagram of water at ultrahigh pressures as in planetary interiors. In: *Phys. Rev. B* 79 (2009), S. 054107
- [FMR10] FRENCH, M. ; MATTSSON, T. R. ; REDMER, R.: Diffusion and electrical conductivity in water at ultrahigh pressures. In: *Phys. Rev. B* 82 (2010), S. 174108
- [FN10] FORTNEY, J. J. ; NETTELMANN, N.: The Interior Structure, Composition, and Evolution of Giant Planets. In: CHRISTENSEN, U. (Hrsg.) ; BALOGH, A. (Hrsg.) ; BREUER, D. (Hrsg.) ; GLASSMEIER, K. (Hrsg.): *Planetary Magnetism* Bd. 157. Berlin : Springer, 2010, S. 423–447
- [For08] FORTMANN, C.: *Bremsstrahlung in Dense Plasmas: A Many-Body Theoretical Approach*, Universität Rostock, Diss., 2008

- [For09] FORTMANN, C.: Single-particle spectral function for the classical one-component plasma. In: *Phys. Rev. E* 79 (2009), S. 016404
- [FR09] FRENCH, M. ; REDMER, R.: Estimating the quantum effects from molecular vibrations of water under high pressures and temperatures. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009), S. 375101
- [Fre10] FRENCH, M.: *Thermodynamische und Transporteigenschaften von Wasser bei hohen Drücken und hohen Temperaturen*, Universität Rostock, Diss., 2010
- [FTF⁺09] FORTMANN, C. ; THIELE, R. ; FAUSTLIN, R. R. ; BORNATH, T. ; HOLST, B. ; KRAEFT, W. D. ; SCHWARZ, V. ; TOLEIKIS, S. ; TSCHENTSCHER, T. ; REDMER, R.: Thomson scattering in dense plasmas with density and temperature gradients. In: *High Energy Density Physics* 5 (2009), S. 208–11
- [GGL⁺03] GLENZER, S. H. ; GREGORI, G. ; LEE, R. W. ; ROGERS, F. J. ; POLLAINE, S. W. ; LANDEN, O. L.: Demonstration of Spectrally Resolved X-Ray Scattering in Dense Plasmas. In: *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), S. 175002
- [GGR⁺03] GREGORI, G. ; GLENZER, S. H. ; ROZMUS, W. ; LEE, R. W. ; LANDEN, O. L.: Theoretical model of x-ray scattering as a dense matter probe. In: *Phys. Rev. E* 67 (2003), S. 026412
- [GLN⁺07] GLENZER, S. H. ; LANDEN, O. L. ; NEUMAYER, P. ; LEE, R. W. ; WIDMANN, K. ; POLLAINE, S. W. ; WALLACE, R. J. ; GREGORI, G. ; HÖLL, A. ; BORNATH, T. ; THIELE, R. ; SCHWARZ, V. ; KRAEFT, W. D. ; REDMER, R.: Observations of Plasmons in Warm Dense Matter. In: *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), S. 065002
- [GR80] GUPTA, U. ; RAJAGOPAL, A. K.: Exchange-correlation Potential For Inhomogeneous Electron-systems At Finite Temperatures. In: *Phys. Rev. A* 22 (1980), S. 2792–2797
- [GR09] GLENZER, S. H. ; REDMER, R.: X-ray Thomson scattering in high energy density plasmas. In: *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009), S. 1625–1663
- [Gre58] GREENWOOD, D. A.: The Boltzmann Equation In the Theory of Electrical Conduction In Metals. In: *Proc. Phys. Soc. London* 71 (1958), S. 585–596

- [GRH⁺07] GREGORI, G. ; RAVASIO, A. ; HÖLL, A. ; GLENZER, S. ; ROSE, S.: Derivation of the static structure factor in strongly coupled non-equilibrium plasmas for X-ray scattering studies. In: *High Energy Density Physics 3* (2007), S. 99 – 108. – Radiative Properties of Hot Dense Matter
- [GRJ73] GEDANKEN, A. ; RAZ, B. ; JORTNER, J.: Far Vacuum Ultraviolet-absorption of Solid Hydrogen. In: *J. Chem. Phys.* 59 (1973), S. 2752–2753
- [GSH88] GÖTZLAFF, W. ; SCHÖNHERR, G. ; HENSEL, F.: Thermopower and conductivity behavior near the gas-liquid critical point of mercury. In: *Z. Phys. Chem.* 156 (1988), S. 219
- [Gui99a] GUILLOT, T.: A comparison of the interiors of Jupiter and Saturn. In: *Planetary and Space Science* 47 (1999), S. 1183–1200
- [Gui99b] GUILLOT, T.: Interiors of giant planets inside and outside the solar system. In: *Science* 286 (1999), S. 72–77
- [GW00] GÖPEL, W. ; WIEMHÖFER, H.: *Statistische Thermodynamik*. Berlin : Spektrum Akademischer Verlag, 2000
- [Haf08] HAFNER, J.: Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. In: *J. Comput. Chem.* 29 (2008), S. 2044–2078
- [HBC⁺09] HICKS, D. G. ; BOEHLY, T. R. ; CELLIERS, P. M. ; EGGERT, J. H. ; MOON, S. J. ; MEYERHOFER, D. D. ; COLLINS, G. W.: Laser-driven single shock compression of fluid deuterium from 45 to 220 GPa. In: *Phys. Rev. B* 79 (2009), S. 014112
- [HFPH95] HABERLANDT, R. ; FRITZSCHE, S. ; PEINEL, G. ; HEINZINGER, K.: *Molekulardynamik*. Wiesbaden : Vieweg, 1995
- [HGD93] HENKE, B. L. ; GULLIKSON, E. M. ; DAVIS, J. C.: X-ray Interactions - Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection At E=50-30,000 Ev, Z=1-92. In: *At. Data and Nucl. Data Tables* 54 (1993), S. 181–342
- [HH79] HUBER, K. P. ; HERZBERG, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Bd. 4. New York : Van Nostrand, 1979
- [HK64] HOHENBERG, P. ; KOHN, W.: Inhomogeneous Electron Gas. In: *Phys. Rev.* 136 (1964), S. B864

- [HKS87] HARONSKA, P. ; KREMP, D. ; SCHLANGES, M.: Equation of State, Composition and Phase Transition in Hydrogen Plasmas. In: *Wiss. Zeit. Univ. Rostock* 36 (1987), S. 98–103
- [HNR07] HOLST, B. ; NETTELMANN, N. ; REDMER, R.: Equation of state for dense hydrogen and plasma phase transition. In: *Contrib. Plasma Phys.* 47 (2007), S. 368–374
- [Hol06] HOLST, B.: *Metall-Nichtmetall-Übergang in warmem dichtem Wasserstoff*, Universität Rostock, Diplomarbeit, 2006
- [HRD08] HOLST, B. ; REDMER, R. ; DESJARLAIS, M. P.: Thermophysical properties of warm dense hydrogen using quantum molecular dynamics simulations. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), S. 184201
- [HRRW84] HÖHNE, F. E. ; REDMER, R. ; RÖPKE, G. ; WEGENER, H.: Linear response theory for thermoelectric transport coefficients of a partially ionized plasma. In: *Physica A* 128 (1984), S. 643–675
- [HSE03] HEYD, J. ; SCUSERIA, G. E. ; ERNZERHOF, M.: Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. In: *J. Chem. Phys.* 118 (2003), S. 8207
- [HSE06] HEYD, J. ; SCUSERIA, G. E. ; ERNZERHOF, M.: Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential (vol 118, pg 8207, 2003). In: *J. Chem. Phys.* 124 (2006), S. 219906
- [HW99] HENSEL, F. ; WARREN, W. W.: *Fluid Metals*. Princeton : Princeton University Press, 1999
- [IKS79] INOUE, K. ; KANZAKI, H. ; SUGA, S.: Fundamental Absorption-spectra of Solid Hydrogen. In: *Solid State Commun.* 30 (1979), S. 627–629
- [JR00] JURANEK, H. ; REDMER, R.: Self-consistent fluid variational theory for pressure dissociation in dense hydrogen. In: *J. Chem. Phys.* 112 (2000), S. 3780–3786
- [KD09] KNUDSON, M. D. ; DESJARLAIS, M. P.: Shock Compression of Quartz to 1.6 TPa: Redefining a Pressure Standard. In: *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009), S. 225501
- [Ker72] KERLEY, G. I.: A Theoretical Equation of State for Deuterium / Los Alamos scientific laboratory of the University of California. 1972 (LA-4776, UC-34). – Forschungsbericht. – Available at National Technical

Information Service, U. S. Department of Commerce, 6285 Port Royal Road, Springfield, Virginia 22151

- [Ker03] KERLEY, G. I.: Equation of States for Hydrogen and Deuterium / Sandia National Laboratories. 2003 (SAND2003-3613). – Forschungsbericht
- [KF96] KRESSE, G. ; FURTHMULLER, J.: Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), S. 11169–11186
- [KH93] KRESSE, G. ; HAFNER, J.: Abinitio Molecular-dynamics For Liquid-metals. In: *Phys. Rev. B* 47 (1993), S. 558–561
- [KH94] KRESSE, G. ; HAFNER, J.: Ab-initio Molecular-dynamics Simulation of the Liquid-metal Amorphous-semiconductor Transition In Germanium. In: *Phys. Rev. B* 49 (1994), S. 14251–14269
- [KH01] KOCH, W. ; HOLTHAUSEN, M. C.: *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Weinheim : Wiley-VCH, 2001
- [KHB⁺01] KNUDSON, M. D. ; HANSON, D. L. ; BAILEY, J. E. ; HALL, C. A. ; ASAY, J. R. ; ANDERSON, W. W.: Equation of state measurements in liquid deuterium to 70 GPa. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), S. 225501
- [KHB⁺03] KNUDSON, M. D. ; HANSON, D. L. ; BAILEY, J. E. ; HALL, C. A. ; ASAY, J. R.: Use of a wave reverberation technique to infer the density compression of shocked liquid deuterium to 75 GPa. In: *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), S. 035505
- [KHB⁺04] KNUDSON, M. D. ; HANSON, D. L. ; BAILEY, J. E. ; HALL, C. A. ; ASAY, J. R. ; DEENEY, C.: Principal Hugoniot, reverberating wave, and mechanical reshock measurements of liquid deuterium to 400 GPa using plate impact techniques. In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), S. 144209
- [KHR05] KUHLBRODT, S. ; HOLST, B. ; REDMER, R.: COMPTRA04 - a program package to calculate composition and transport coefficients in dense plasmas. In: *Contrib. Plasma Phys.* 45 (2005), S. 73–88
- [KHR⁺07] KIETZMANN, A. ; HOLST, B. ; REDMER, R. ; DESJARLAIS, M. P. ; MATSSON, T. R.: Quantum molecular dynamics simulations for the nonmetal-to-metal transition in fluid helium. In: *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), S. 190602

- [KJ99] KRESSE, G. ; JOUBERT, D.: From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 1758–1775
- [KKER86] KRAEFT, W. D. ; KREMP, D. ; EBELING, W. ; RÖPKE, G.: *Quantum Statistics of Charged Particle Systems*. Berlin : Akademie-Verlag, 1986
- [KNB⁺09] KRITCHER, A. L. ; NEUMAYER, P. ; BROWN, C. D. ; DAVIS, P. ; DÖPPNER, T. ; FALCONE, R. W. ; GERICKE, D. O. ; GREGORI, G. ; HOLST, B. ; LANDEN, O. L. ; LEE, H. J. ; MORSE, E. C. ; PELKA, A. ; REDMER, R. ; ROTH, M. ; VORBERGER, J. ; WÜNSCH, K. ; GLENZER, S. H.: Measurements of Ionic Structure in Shock Compressed Lithium Hydride from Ultrafast X-Ray Thomson Scattering. In: *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009), S. 245004
- [KNC⁺08] KRITCHER, A. ; NEUMAYER, P. ; CASTOR, J. ; DÖPPNER, T. ; FALCONE, R. ; LANDEN, O. ; LEE, H. ; LEE, R. ; MORSE, E. ; NG, A. ; POLLAINÉ, S. ; PROCE, D. ; GLENZER, S.: Ultrafast X-ray Thomson Scattering of Shock-Compressed Matter. In: *Science* 322 (2008), S. 69
- [KNRS10] KRAMM, U. ; NETTELMANN, N. ; REDMER, R. ; STEVENSON, D. S.: On the degeneracy of the tidal Love number k_2 in multi-layer planetary models: application to Saturn and GJ 436b. In: *A&A* submitted (2010)
- [Koh83] KOHN, W.: Upsilon-representability and Density Functional Theory. In: *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983), S. 1596–1598
- [Koh99] KOHN, W.: Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. In: *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999), S. 1253–1266
- [Koh06] KOHANOFF, J.: *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules*. Cambridge : Cambridge University Press, 2006
- [KPRC86] KANHERE, D. G. ; PANAT, P. V. ; RAJAGOPAL, A. K. ; CALLAWAY, J.: Exchange-correlation potentials for spin-polarized systems at finite temperatures. In: *Phys. Rev. A* 33 (1986), S. 490–497
- [KRR⁺05] KUHLBRODT, S. ; REDMER, R. ; REINHOLZ, H. ; RÖPKE, G. ; HOLST, B. ; MINTSEV, V. B. ; GRYAZNOV, V. K. ; SHILKIN, N. S. ; FORTOV, V. E.: Electrical Conductivity of Noble Gases at High Pressures. In: *Contrib. Plasma Phys.* 45 (2005), S. 61–69

- [KS65] KOHN, W. ; SHAM, L. J.: Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Phys. Rev.* 140 (1965), S. A1133
- [KSK05] KREMP, D. ; SCHLANGES, M. ; KRAEFT, W. D.: *Quantum Statistics of Nonideal Plasmas*. Berlin : Springer-Verlag, 2005
- [Kub57] KUBO, R.: Statistical-mechanical Theory of Irreversible Processes .1. General Theory and Simple Applications To Magnetic and Conduction Problems. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 12 (1957), S. 570–586
- [Kuh03] KUHLBRODT, S.: *Transporteigenschaften dichter Plasmen*, Universität Rostock, Diss., 2003
- [LAB⁺04] LINDL, J. D. ; AMENDT, P. ; BERGER, R. L. ; GLENDINNING, S. G. ; GLENZER, S. H. ; HAAN, S. W. ; KAUFFMAN, R. L. ; LANDEN, O. L. ; SUTER, L. J.: The physics basis for ignition using indirect-drive targets on the National Ignition Facility. In: *Phys. Plasmas* 11 (2004), S. 339
- [LCM04] LAUDERNET, Y. ; CLÉROUIN, J. ; MAZEVET, S.: Ab initio simulations of the electrical and optical properties of shock-compressed SiO₂. In: *Phys. Rev. B* 70 (2004), S. 165108
- [LHR10] LORENZEN, W. ; HOLST, B. ; REDMER, R.: First-order liquid-liquid phase transition in dense hydrogen. In: *Phys. Rev. B* 82 (2010), S. 195107
- [LKC97] LENOSKY, T. J. ; KRESS, J. D. ; COLLINS, L. A.: Molecular-dynamics modeling of the Hugoniot of shocked liquid deuterium. In: *Phys. Rev. B* 56 (1997), S. 5164–5169
- [LL58] LANDAU, L. D. ; LIFSHITZ, E. M.: *Quantum Mechanics*. Bd. 3. Cambridge : Pergamon Press, 1958
- [LLH⁺96] LOUBEYRE, P. ; LETOULLEC, R. ; HAUSERMANN, D. ; HANFLAND, M. ; HEMLEY, R. J. ; MAO, H. K. ; FINGER, L. W.: X-ray diffraction and equation of state of hydrogen at megabar pressures. In: *Nature* 383 (1996), S. 702–704
- [LNC⁺09] LEE, H. J. ; NEUMAYER, P. ; CASTOR, J. ; DÖPPNER, T. ; FALCONE, R. W. ; FORTMANN, C. ; HAMMEL, B. A. ; KRITCHER, A. L. ; LANDEN, O. L. ; LEE, R. W. ; MEYERHOFER, D. D. ; MUNRO, D. H. ; REDMER, R. ; REGAN, S. P. ; WEBER, S. ; GLENZER, S. H.: X-Ray Thomson-Scattering Measurements of Density and Temperature in Shock-Compressed Beryllium. In: *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), S. 115001

- [LOL02] LOUBEYRE, P. ; OCCELLI, F. ; LETOULLEC, R.: Optical studies of solid hydrogen to 320 GPa and evidence for black hydrogen. In: *Nature* 416 (2002), S. 613–617
- [Lor72] LORENZ, L.: Bestimmung der Wärmegrade in absolutem Maasse. In: *Ann. Phys.* 223 (1872), S. 429–452
- [LZ43] LANDAU, L. ; ZELDOVICH, J.: On the Relation between the Liquid and Gaseous States of Metals. In: *Acta Physiochim. URSS* 18 (1943), S. 194
- [MAP⁺08] MATTSSON, A. E. ; ARMIENTO, R. ; PAIER, J. ; KRESSE, G. ; WILLS, J. M. ; MATTSSON, T. R.: The AM05 density functional applied to solids. In: *J Chem Phys* 128 (2008), S. 084714
- [Mar06] MARX, D.: An Introduction to Ab Initio Molecular Dynamics Simulations. In: GROTENDORST, J. (Hrsg.) ; BLÜGEL, S. (Hrsg.) ; MARX, D. (Hrsg.): *Computational Nanoscience: Do It Yourself!* Bd. 31. NIC-Directors, 2006, S. 195–244
- [MCK⁺01] MILITZER, B. ; CEPERLEY, D. M. ; KRESS, J. D. ; JOHNSON, J. D. ; COLLINS, L. A. ; MAZEVET, S.: Calculation of a Deuterium Double Shock Hugoniot from Ab Initio Simulations. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), S. 275502
- [MCPB96] MAGRO, W. R. ; CEPERLEY, D. M. ; PIERLEONI, C. ; BERNU, B.: Molecular Dissociation in Hot, Dense Hydrogen. In: *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996), S. 1240
- [MDC⁺05] MAZEVET, S. ; DESJARLAIS, M. P. ; COLLINS, L. A. ; KRESS, J. D. ; MAGEE, N. H.: Simulations of the optical properties of warm dense aluminum. In: *Phys. Rev. E* 71 (2005), S. 016409
- [Mer65] MERMIN, N. D.: Thermal Properties of Inhomogeneous Electron Gas. In: *Phys. Rev.* 137 (1965), S. A1441–A1443
- [MF06] MINTSEV, V. B. ; FORTOV, V. E.: Dense plasma properties from shock wave experiments. In: *J. Phys. A: Math. Gen.* 39 (2006), S. 4319–4327
- [MH94] MAO, H. ; HEMLEY, R. J.: Ultrahigh-pressure transitions in solid hydrogen. In: *Rev. Mod. Phys.* 66 (1994), S. 671–692
- [MH09] MARX, D. ; HUTTER, J.: *Ab Initio Molecular Dynamics*. Cambridge : Cambridge University Press, 2009

-
- [MLB⁺07] MAZEVET, S. ; LAMBERT, F. ; BOTTIN, F. ; ZERAH, G. ; CLEROUIN, J.: Ab initio molecular dynamics simulations of dense boron plasmas up to the semiclassical Thomas-Fermi regime. In: *Phys. Rev. E* 75 (2007), S. 056404
- [MM48] MAYER, J. E. ; MAYER, M. G.: *Statistical Mechanics*. New York : Wiley, 1948
- [Mot49] MOTT, N. F.: The Basis of the Electron Theory of Metals, With Special Reference To the Transition Metals. In: *Proc. Phys. Soc.* A62 (1949), S. 416–422
- [Mot90] MOTT, N.: *Metal-Insulator Transitions*. Bristol : Taylor & Francis, 1990
- [MP76] MONKHORST, H. J. ; PACK, J. D.: Special Points For Brillouin-zone Integrations. In: *Physical Review B* 13 (1976), S. 5188–5192
- [MPSC10] MORALES, M. A. ; PIERLEONI, C. ; SCHWEGLER, E. ; CEPERLEY, D. M.: Evidence for a first-order liquid-liquid transition in high-pressure hydrogen from ab initio simulations. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 107 (2010), S. 12799–12803
- [MTRJ10] MAZEVET, S. ; TORRENT, M. ; RECOULES, V. ; JOLLET, F.: Calculations of the transport properties within the PAW formalism. In: *High Energy Density Physics* 6 (2010), S. 84–88
- [Nel06] NELLIS, W. J.: Dynamic compression of materials: metallization of fluid hydrogen at high pressures. In: *Rep. Prog. Phys.* 69 (2006), S. 1479–1580
- [NHK⁺08] NETTELMANN, N. ; HOLST, B. ; KIETZMANN, A. ; FRENCH, M. ; REDMER, R. ; BLASCHKE, D.: Ab initio equation of state data for hydrogen, helium, and water and the internal structure of Jupiter. In: *Astrophys. J.* 683 (2008), S. 1217–1228
- [NKRN10] NETTELMANN, N. ; KRAMM, U. ; REDMER, R. ; NEUHÄUSER, R.: Interior structure models of GJ 436b. In: *A&A* 523 (2010), S. A26
- [NMM⁺92] NELLIS, W. J. ; MITCHELL, A. C. ; MCCANDLESS, P. C. ; ERSKINE, D. J. ; WEIR, S. T.: Electronic-energy Gap of Molecular-hydrogen From Electrical-conductivity Measurements At High Shock Pressures. In: *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992), S. 2937–2940

- [NMv⁺83] NELLIS, W. J. ; MITCHELL, A. C. ; VAN THIEL, M. ; DEVINE, G. J. ; TRAINOR, R. J. ; BROWN, N.: Equation-of-state Data For Molecular-hydrogen and Deuterium At Shock Pressures In the Range 2-76 Gpa (20-760 Kbar). In: *J. Chem. Phys.* 79 (1983), S. 1480–1486
- [Nol05] NOLTING, W.: *Grundkurs Theoretische Physik 7: Viel-Teilchen-Theorie*. Bd. 7. Berlin : Springer, 2005
- [Nos84] NOSÉ, S.: A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular-dynamics Methods. In: *J. Chem. Phys.* 81 (1984), S. 511–519
- [NS68] NORMAN, G. E. ; STAROSTIN, A. N.: Insufficiency of Classical Description of A Nondegenerate Dense Plasma. In: *High Temp.* 6 (1968), S. 394
- [NS70] NORMAN, G. E. ; STAROSTIN, A. N.: Thermodynamics of a strongly nonideal plasma. In: *High Temp.* 8 (1970), S. 381
- [NWM99] NELLIS, W. J. ; WEIR, S. T. ; MITCHELL, A. C.: Metallization of fluid hydrogen at 140 GPa (1.4 Mbar) by shock compression. In: *Shock Waves* 9 (1999), S. 301–305
- [PAP86] PHATISENA, S. ; AMRITKAR, R. E. ; PANAT, P. V.: Exchange and Correlation Potential For A Two-dimensional Electron-gas At Finite Temperatures. In: *Phys. Rev. A* 34 (1986), S. 5070–5079
- [PBE96] PERDEW, J. P. ; BURKE, K. ; ERNZERHOF, M.: Generalized gradient approximation made simple. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), S. 3865–3868
- [PCV⁺92] PERDEW, J. P. ; CHEVARY, J. A. ; VOSKO, S. H. ; JACKSON, K. A. ; PEDERSON, M. R. ; SINGH, D. J. ; FIOUHAIS, C.: Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces - Applications of the Generalized Gradient Approximation For Exchange and Correlation. In: *Phys. Rev. B* 46 (1992), S. 6671–6687
- [PDw84] PERROT, F. ; DHARMA-WARDANA, M. C.: Exchange and correlation potentials for electron-ion systems at finite temperatures. In: *Phys. Rev. A* 30 (1984), S. 2619–2626
- [Pic89] PICKETT, W. E.: Pseudopotential Methods In Condensed Matter Applications. In: *Comp. Phys. Rep.* 9 (1989), S. 115–197

- [PK59] PHILLIPS, J. C. ; KLEINMAN, L.: New Method For Calculating Wave Functions In Crystals and Molecules. In: *Phys. Rev.* 116 (1959), S. 287–294
- [Pla10] PLAGEMANN, K.: *Struktur von Bor unter hohen Drücken*, Universität Rostock, Diplomarbeit, 2010
- [PN90] PINES, D. ; NOZIERES, P.: *The Theory of Quantum Fluids*. Redwood City, CA : Addison-Wesley, 1990
- [Pom73] POMRANING, G. C.: *The Equations of Radiation Hydrodynamics*. Cambridge : Pergamon Press, 1973
- [PRT⁺05] PERDEW, J. P. ; RUZSINSZKY, A. ; TAO, J. M. ; STAROVEROV, V. N. ; SCUSERIA, G. E. ; CSONKA, G. I.: Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. In: *J. Chem. Phys.* 123 (2005), S. 062201
- [PS01] PERDEW, J. P. ; SCHMIDT, K.: Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In: *AIP Conference Proceedings* (2001), S. 1–20
- [PY89] PARR, R. G. ; YANG, W.: *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York : Oxford University Press, 1989
- [PZ81] PERDEW, J. P. ; ZUNGER, A.: Self-interaction Correction To Density-functional Approximations For Many-electron Systems. In: *Phys. Rev. B* 23 (1981), S. 5048–5079
- [RC05] RECOULES, V. ; CROCOMBETTE, J. P.: Ab initio determination of electrical and thermal conductivity of liquid aluminum. In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), S. 104202
- [RD70] RODER, H. M. ; DILLER, D. E.: Thermal Conductivity of Gaseous and Liquid Hydrogen. In: *J. Chem. Phys.* 52 (1970), S. 5928
- [Red97] REDMER, R.: Physical properties of dense, low-temperature plasmas. In: *Physics Reports* 282 (1997), S. 35–157
- [Red00] REDMER, R.: Theory of dense hydrogen plasma. In: *High Pressure Research* 16 (2000), S. 345
- [Rei05] REINHOLZ, H.: Dielectric and optical properties of dense plasmas. In: *Ann. Phys. Fr.* 30 (2005), S. 1–187

- [RH08] REDMER, R. ; HOLST, B.: Im Brennpunkt: Mit Hochdruck zu neuen Phasen. In: *Physik-Journal* 7 (2008), S. 16–18
- [RK83] ROBNIK, M. ; KUNDT, W.: Hydrogen at high-pressures and temperatures. In: *Astron. Astrophys* 120 (1983), S. 227–233
- [RLD⁺09] RECOULES, V. ; LAMBERT, F. ; DECOSTER, A. ; CANAUD, B. ; CLEROUIN, J.: Ab Initio Determination of Thermal Conductivity of Dense Hydrogen Plasmas. In: *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), S. 075002
- [RMKK79] RÖPKE, G. ; MEISTER, C. V. ; KOLLMORGEN, K. ; KRAEFT, W. D.: Long-wave Limit of the Complex Dielectric Function For Coulomb-systems With Bound-states. In: *Ann. Phys.* 36 (1979), S. 377–387
- [RMNF10] REDMER, R. ; MATTSSON, T. R. ; NETTELMANN, N. ; FRENCH, M.: The phase diagram of water and the magnetic fields of Uranus and Neptune. In: *Icarus* 211 (2010), S. 798–803
- [Ros98] ROSS, M.: Linear-mixing model for shock-compressed liquid deuterium. In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), S. 669–677
- [RR10] REDMER, R. ; RÖPKE, G.: Progress in the Theory of Dense Strongly Coupled Plasmas. In: *Contrib. Plasma Phys.* 50 (2010), S. 970–985
- [RRKR01] REDMER, R. ; RÖPKE, G. ; KUHLBRODT, S. ; REINHOLZ, H.: Hopping conductivity in dense hydrogen fluid. In: *Phys. Rev. B* 63 (2001), S. 233104
- [RRN95] REINHOLZ, H. ; REDMER, R. ; NAGEL, S.: Thermodynamic and transport properties of dense hydrogen plasma. In: *Phys. Rev. E* 52 (1995), S. 5368–5386
- [RRNC06] RENAUDIN, P. ; RECOULES, V. ; NOIRET, P. ; CLEROUIN, J.: Electronic structure and equation of state data of warm dense gold. In: *Phys. Rev. E* 73 (2006), S. 056403
- [SBT95] SCHLANGES, M. ; BONITZ, M. ; TSCHTTSCHJAN, A.: Plasma Phase Transition in Fluid Hydrogen-Helium Mixtures. In: *Contrib. Plasma Phys.* 35 (1995), S. 109–125
- [SC89] SAUMON, D. ; CHABRIER, G.: Fluid Hydrogen At High-density - the Plasma Phase-transition. In: *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989), S. 2397–2400
- [SC91] SAUMON, D. ; CHABRIER, G.: Fluid hydrogen at high density: Pressure dissociation. In: *Phys. Rev. A* 44 (1991), S. 5122

- [SC92] SAUMON, D. ; CHABRIER, G.: Fluid hydrogen at high density: Pressure ionization. In: *Phys. Rev. A* 46 (1992), S. 2084
- [Sca03] SCANDOLO, S.: Liquid-liquid phase transition in compressed hydrogen from first-principles simulations. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 100 (2003), S. 3051–3053
- [SCv95] SAUMON, D. ; CHABRIER, G. ; VAN HORN, H. M.: An Equation of State For Low-mass Stars and Giant Planets. In: *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 99 (1995), S. 713–741
- [SH53] SPITZER, L. ; HÄRM, R.: Transport Phenomena In A Completely Ionized Gas. In: *Phys. Rev.* 89 (1953), S. 977–981
- [SH94] SAMSON, J. R. ; HADDAD, G. N.: Total Photoabsorption Cross-sections of H-2 From 18 To 113 Ev. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 11 (1994), S. 277–279
- [SHB⁺10] SCHWARZ, V. ; HOLST, B. ; BORNATH, T. ; FORTMANN, C. ; KRAEFT, W. D. ; THIELE, R. ; REDMER, R. ; GREGORI, G. ; LEE, H. J. ; DÖPPNER, T. ; GLENZER, S. H.: Static ion structure factor for dense plasmas: Semi-classical and ab initio calculations. In: *High Energy Density Physics* 6 (2010), S. 305–310
- [SM00] STÄDELE, M. ; MARTIN, R. M.: Metallization of molecular hydrogen: Predictions from exact-exchange calculations. In: *Physical Review Letters* 84 (2000), S. 6070–6073
- [TB10] TAMBLYN, I. ; BONEV, S. A.: Structure and Phase Boundaries of Compressed Liquid Hydrogen. In: *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010), S. 065702
- [TBF⁺08] THIELE, R. ; BORNATH, T. ; FORTMANN, C. ; HÖLL, A. ; REDMER, R. ; REINHOLZ, H. ; RÖPKE, G. ; WIERLING, A. ; GLENZER, S. H. ; GREGORI, G.: Plasmon resonance in warm dense matter. In: *Phys. Rev. E* 78 (2008), S. 026411
- [Tja68] TJABLIKOV, S. V.: *Quantentheoretische Methoden des Magnetismus*. Leipzig : Teubner, 1968
- [Van90] VANDERBILT, D.: Soft Self-consistent Pseudopotentials In A Generalized Eigenvalue Formalism. In: *Phys. Rev. B* 41 (1990), S. 7892–7895
- [VIGN10] VALENCIA, D. ; IKOMA, M. ; GUILLOT, T. ; NETTELMANN, N.: Composition and fate of short-period super-Earths. In: *A&A* 516 (2010), S. A20

- [VTMB07] VORBERGER, J. ; TAMBLYN, I. ; MILITZER, B. ; BONEV, S. A.: Hydrogen-helium mixtures in the interiors of giant planets. In: *Phys. Rev. B* 75 (2007), S. 024206
- [VW99] VALIEV, M. ; WEARE, J. H.: The projector-augmented plane wave method applied to molecular bonding. In: *J. Phys. Chem. A* 103 (1999), S. 10588–10601
- [WD92] WEINERT, M. ; DAVENPORT, J. W.: Fractional Occupations and Density-functional Energies and Forces. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), S. 13709–13712
- [WF53] WIEDEMANN, G. ; FRANZ, R.: Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle. In: *Ann. Phys.* 165 (1853), S. 497–531
- [WH35] WIGNER, E. ; HUNTINGTON, H. B.: On the possibility of a metallic modification of hydrogen. In: *J. Chem. Phys.* 3 (1935), S. 764–770
- [WHSG08] WÜNSCH, K. ; HILSE, P. ; SCHLANGES, M. ; GERICKE, D. O.: Structure of strongly coupled multicomponent plasmas. In: *Phys. Rev. E* 77 (2008), S. 056404
- [WMA92] WENTZCOVITCH, R. M. ; MARTINS, J. L. ; ALLEN, P. B.: Energy Versus Free-energy Conservation In 1st-principles Molecular-dynamics. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), S. 11372–11374
- [WMN96] WEIR, S. T. ; MITCHELL, A. C. ; NELLIS, W. J.: Metallization of fluid molecular hydrogen at 140 GPa (1.4 mbar). In: *Physical Review Letters* 76 (1996), S. 1860–1863
- [Zim61] ZIMAN, J. M.: A Theory of the Electrical Properties of Liquid Metals - the Monovalent Metals. In: *Philos. Mag.* 6 (1961), S. 1013–1034
- [ZMR97a] ZUBAREV, D. ; MOROZOV, V. ; RÖPKE, G.: *Statistical mechanics of nonequilibrium processes*. Bd. 1. Berlin : Akademie-Verlag, 1997
- [ZMR97b] ZUBAREV, D. ; MOROZOV, V. ; RÖPKE, G.: *Statistical mechanics of nonequilibrium processes*. Bd. 2. Berlin : Akademie-Verlag, 1997
- [ZR02] ZEL'DOVICH, Y. B. ; RAIZER, Y. P.: *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*. New York : Dover Publications, Inc., 2002

Eigene Veröffentlichungen

- [1] KUHLBRODT, S. ; HOLST, B. ; REDMER, R.: COMPTRA04 - a program package to calculate composition and transport coefficients in dense plasmas. In: *Contrib. Plasma Phys.* 45 (2005), S. 73–88
- [2] KUHLBRODT, S. ; REDMER, R. ; REINHOLZ, H. ; RÖPKE, G. ; HOLST, B. ; MINTSEV, V. B. ; GRYAZNOV, V. K. ; SHILKIN, N. S. ; FORTOV, V. E.: Electrical Conductivity of Noble Gases at High Pressures. In: *Contrib. Plasma Phys.* 45 (2005), S. 61–69
- [3] JURANEK, H. ; NETTELMANN, N. ; KUHLBRODT, S. ; SCHWARZ, V. ; HOLST, B. ; REDMER, R.: Metal-nonmetal transition in dense plasmas. In: *Contrib. Plasma Phys.* 45 (2005), S. 432–440
- [4] GREGORI, G. ; GLENZER, S. ; CHUNG, H. ; FROULA, D. ; LEE, R. ; MEEZAN, N. ; MOODY, J. ; NIEMANN, C. ; LANDEN, O. ; HOLST, B. ; REDMER, R. ; REGAN, S. ; SAWADA, H.: Measurement of carbon ionization balance in high-temperature plasma mixtures by temporally resolved X-ray scattering. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 99 (2006), S. 225–237
- [5] REDMER, R. ; HOLST, B. ; JURANEK, H. ; NETTELMANN, N. ; SCHWARZ, V.: Equation of state for dense hydrogen and helium: application to astrophysics. In: *J. Phys. A* 39 (2006), S. 4479–4484
- [6] REDMER, R. ; JURANEK, H. ; NETTELMANN, N. ; HOLST, B.: Warm Dense Hydrogen in the Chemical Picture. In: *AIP Conf. Proc.* 845 (2006), S. 127–130
- [7] HOLST, B. ; NETTELMANN, N. ; REDMER, R.: Equation of state for dense hydrogen and plasma phase transition. In: *Contrib. Plasma Phys.* 47 (2007), S. 368–374
- [8] KIETZMANN, A. ; HOLST, B. ; REDMER, R. ; DESJARLAIS, M. P. ; MATTSOSON, T. R.: Quantum molecular dynamics simulations for the nonmetal-to-metal transition in fluid helium. In: *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), S. 190602

- [9] REDMER, R. ; HOLST, B. ; KIETZMANN, A. ; NETTELMANN, N. ; DESJARLAIS, M. P. ; MATTSSON, T. R.: Nonmetal-to-metal transition in warm dense hydrogen and helium. In: *AIP Conf. Proc.* 955 (2007), S. 455–458
- [10] REDMER, R. ; HOLST, B.: Im Brennpunkt: Mit Hochdruck zu neuen Phasen. In: *Physik-Journal* 7 (2008), S. 16–18
- [11] HOLST, B. ; REDMER, R. ; DESJARLAIS, M. P.: Thermophysical properties of warm dense hydrogen using quantum molecular dynamics simulations. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), S. 184201
- [12] REDMER, R. ; NETTELMANN, N. ; HOLST, B. ; KIETZMANN, A. ; FRENCH, M.: Quantum Molecular Dynamics Simulations for Warm Dense Matter and Applications in Astrophysics. In: JEDRZEJEWSKI, J. (Hrsg.): *Condensed Matter Physics in the Prime of the 21st Century*. New Jersey : World Scientific, 2008, S. 223–236
- [13] NETTELMANN, N. ; HOLST, B. ; KIETZMANN, A. ; FRENCH, M. ; REDMER, R. ; BLASCHKE, D.: Ab initio equation of state data for hydrogen, helium, and water and the internal structure of Jupiter. In: *Astrophys. J.* 683 (2008), S. 1217–1228
- [14] LORENZEN, W. ; HOLST, B. ; REDMER, R.: Demixing of Hydrogen and Helium at Megabar Pressures. In: *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), S. 115701
- [15] REDMER, R. ; NETTELMANN, N. ; KRAMM, U. ; HOLST, B. ; LORENZEN, W. ; FRENCH, M.: Interior of solar and extrasolar giant planets. In: *AIP Conf. Proc.* 1195 (2009), S. 905–910
- [16] KRITCHER, A. L. ; NEUMAYER, P. ; BROWN, C. D. ; DAVIS, P. ; DÖPPNER, T. ; FALCONE, R. W. ; GERICKE, D. O. ; GREGORI, G. ; HOLST, B. ; LANDEN, O. L. ; LEE, H. J. ; MORSE, E. C. ; PELKA, A. ; REDMER, R. ; ROTH, M. ; VORBERGER, J. ; WÜNSCH, K. ; GLENZER, S. H.: Measurements of Ionic Structure in Shock Compressed Lithium Hydride from Ultrafast X-Ray Thomson Scattering. In: *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009), S. 245004
- [17] FORTMANN, C. ; THIELE, R. ; FAUSTLIN, R. R. ; BORNATH, T. ; HOLST, B. ; KRAEFT, W. D. ; SCHWARZ, V. ; TOLEIKIS, S. ; TSCHENTSCHER, T. ; REDMER, R.: Thomson scattering in dense plasmas with density and temperature gradients. In: *High Energy Density Physics* 5 (2009), S. 208–11
- [18] KRITCHER, A. L. ; NEUMAYER, P. ; CASTOR, J. ; DÖPPNER, T. ; FALCONE, R. W. ; LANDEN, O. L. ; LEE, H. J. ; LEE, R. W. ; HOLST, B. ;

- REDMER, R. ; MORSE, E. C. ; NG, A. ; POLLAINÉ, S. ; PRICE, D. ; GLENZER, S. H.: Ultrafast K alpha x-ray Thomson scattering from shock compressed lithium hydride. In: *Phys. Plasmas* 16 (2009), S. 056308
- [19] SCHWARZ, V. ; HOLST, B. ; BORNATH, T. ; FORTMANN, C. ; KRAEFT, W. D. ; THIELE, R. ; REDMER, R. ; GREGORI, G. ; LEE, H. J. ; DÖPPNER, T. ; GLENZER, S. H.: Static ion structure factor for dense plasmas: Semi-classical and ab initio calculations. In: *High Energy Density Physics* 6 (2010), S. 305–310
- [20] REDMER, R. ; HOLST, B.: Metal-Insulator Transition in Dense Hydrogen. In: REDMER, R. (Hrsg.) ; HENSEL, F. (Hrsg.) ; HOLST, B. (Hrsg.): *Metal-to-Nonmetal Transitions* Bd. 132. Berlin Heidelberg : Springer, 2010, S. 63–84
- [21] LORENZEN, W. ; HOLST, B. ; REDMER, R.: First-order liquid-liquid phase transition in dense hydrogen. In: *Phys. Rev. B* 82 (2010), S. 195107
- [22] SPERLING, P. ; THIELE, R. ; HOLST, B. ; FORTMANN, C. ; GLENZER, S. H. ; TOLEIKIS, S. ; TSCHENTSCHER, T. ; REDMER, R.: Two color Thomson scattering at FLASH. In: *High Energy Density Physics* im Druck (2011)
- [23] HOLST, B. ; FRENCH, M. ; REDMER, R.: Electronic transport coefficients from ab initio simulations and application to dense liquid hydrogen. In: *Phys. Rev. B* zur Begutachtung (2011)
- [24] HOLST, B. ; REDMER, R. ; GRYAZNOV, V. K. ; FORTOV, V. E. ; IOSILEVSKY, I. L.: Hydrogen and Deuterium in shock wave experiments, ab initio and chemical picture modeling. In Vorbereitung (2011)

Danksagung

Ich bedanke mich bei allen, die mir während meiner Zeit an der Universität Rostock hilfreich zur Seite standen, insbesondere bei meinem Betreuer Ronald Redmer für die sehr gute Unterstützung und Förderung. Mein Dank gilt der gesamten Arbeitsgruppe Statistische Physik für die gute Zusammenarbeit, besonders meinen Bürokollegen Martin French und Winfried Lorenzen, mit deren Hilfe und Werkzeugen mir vieles erleichtert wurde. Mit Dank möchte ich auf das wertvolle Wissen von M. P. Desjarlais und T. R. Mattsson aus Sandia hinweisen, das sie gerne mit der Rostocker Gruppe geteilt haben und so die Arbeit mit VASP, gerade zu Beginn, enorm erleichtert haben. Ich möchte mich herzlich bei meiner Familie bedanken, von der ich stets unterstützt wurde.

Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Rostock, 03. Dezember 2010

Bastian Holst