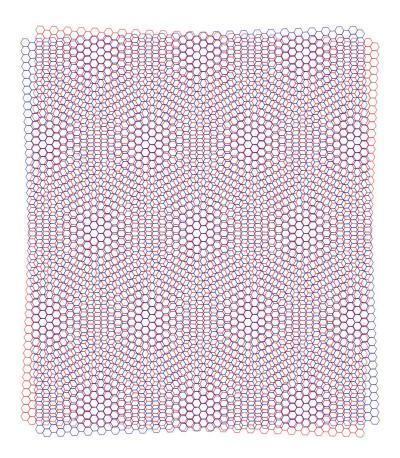




# Elektronenordnung in Moiré-Strukturen aus Graphen



Abschlussdokumentation der Kooperationsphase 2018/19 Betreut von Prof. Jörg Schmalian und Markus Klug Institut für Theorie der Kondensierten Materie (TKM) Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

# Inhaltsverzeichnis

| 1   | Einleitung   |  |                            |  |  |  |  |  |
|-----|--|--|----------------------------|--|--|--|--|--|
| 2   | Grundlagen  2.1 Der Quanten-Moiré-Effekt im Experiment |  |                            |  |  |  |  |  |
| 3   | Ene 3.1 3.2 3.3  | Implementierung des Energieterms                                 | 10<br>12<br>13<br>13<br>14 |  |  |  |  |  |
| 4   | Ergo<br>4.1<br>4.2                                     | ebnisse  Elektronenordnung für verschiedene Ladungsträgerdichten | 16<br>16<br>18             |  |  |  |  |  |
| 5   | Disk   | cussion  | 21                         |  |  |  |  |  |
| 6   | Danksagung   |  |                            |  |  |  |  |  |
| Lit | terati   | urverzeichnis  | 24                         |  |  |  |  |  |
| Αŀ  | bildı  | ıngsverzeichnis  | 24                         |  |  |  |  |  |
| Ar  | nhang  | <b>S</b>   | 25                         |  |  |  |  |  |
| Se  | Selbstständigkeitserklärung 2                          |  |                            |  |  |  |  |  |

Aus Urheberrechtsgründen sind leider nicht alle Abbildungen in der Online-Version der Arbeit enthalten. Bei Interesse an der kompletten Version können sie uns per Mail benachrichtigen.

### **Abstract**

Superconductivity is a rare phenomenon that has a wide range of applications in current and future technologies. Nowadays superconducting materials form essential components of a variety of fields such as medical uses in Magnetic Resonance Imaging (MRI) or scientific uses in accelerators for high-energy physics.

In March 2018 superconductivity was observed in a two-dimensional Moiré superlattice created by stacking two sheets of graphene that are twisted relatively to each other by a small angle. The occurence of superconductivity in a purely carbon-based material is unique since superconductivity mostly occurs in metals. The phenomenon of superconducting states in twisted bilayer graphene as an example for unconventional superconductivity is not well understood yet.

The goal of this project was to determine the Wigner crystal at insulating phases close to the superconducting states in twisted bilayer graphene by finding the electron configuration with minimal potential energy. This was achieved under the assumption of periodicity by using a Metropolis–Hastings algorithm.

In addition to the Wigner crystal for different electron densities we discovered an expansion to Hund's rules for twisted bilayer graphene.

These results provide a basis for a future theory of unconventional superconductivity in twisted bilayer graphene and could therefore help understanding the physics of this interesting phenomenon.

# 1 Einleitung

Neben den natürlichen Modifikationen Graphit und Diamant kann elementarer Kohlenstoff noch in einer Vielzahl weiterer Kristallstrukturen auftreten. Eine derartige synthetische Struktur ist Graphen. In der vom Graphit abgeleiteten Kohlenstoffmodifikation bilden die durch kovalente Bindungen verbundenen Kohlenstoffatome eine zweidimensionale, bienenwabenförmige Kristallstruktur. Graphen ist besonders durch seine außergewöhnliche mechanische und chemische Stabilität und seine elektrische Leitfähigkeit für vielfältige Anwendungsbereiche interessant. So wird zum Beispiel an der Realisierung von Sensoren, Solarzellen und Transistoren aus Graphen geforscht [1]. Im Jahr 2010 wurde der Physik-Nobelpreis an eine Forschungsarbeit über die grundlegenden Eigenschaften von Graphen verliehen.

Werden zwei Lagen Graphen übereinandergelegt und gegeneinander verdreht, so bilden die Kohlenstoffatome eine ebenfalls wabenförmige Überstruktur. In diesen sogenannten Moiré-Strukturen ordnen sich die Elektronen des Systems auf den Gitterplätzen des wabenförmigen Moiré-Gitters an. Der Grad der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und die daraus resultierenden elektronischen Eigenschaften des Materials variieren je nach Drehwinkel und Elektronendichte der Struktur. Letztere lässt sich durch Anlegen einer Gatespannung mit großer Genauigkeit einstellen. Somit kann durch Änderung des Drehwinkels und der Elektronendichte die Beweglichkeit der Ladungsträger gezielt verändert und zwischen elektrisch leitenden und isolierenden Zuständen gewechselt werden.

Bei einem Drehwinkel von etwa 1° wurde im März 2018 in einer derartigen Struktur aus zwei Lagen gegeneinander verdrehtem Graphen Supraleitung experimentell nachgewiesen [2].

Kenntnisse über die Elektronenordnung am für die Supraleitung relevanten Winkel sind eine wichtige Grundlage für das theoretische Verständnis der Eigenschaften von unkonventioneller Supraleitung. Ist die Struktur der Ladungs- und Spinordnung für Elektronendichten, bei denen das System isolierend ist, bekannt, dann können solche Ordnungszustände als Ausgangspunkt für die Beschreibung der supraleitenden Bereiche des Phasendiagramms verwendet werden. Im Rahmen unseres Kooperationsprojektes am KIT haben wir die Elektronenordnung im Moiré-Gitter zweier um 1,12° gegeneinander verdrehten Graphenlagen bei verschiedenen Elektronenfüllungen bestimmt. Dazu verwendeten wir zwei verschiedene Ansätze. Zunächst sollte die energetisch günstigste Konfiguration systematisch mit einem "Brute-Force-Algorithmus" bestimmt werden. Diese Methode erwies sich aufgrund von zu hohen Rechenzeiten als ungeeignet. Erfolgreicher war die Verwendung eines angepassten Metropolis-Algorithmus, einer Art des Monte-Carlo-Verfahrens, mit dem die potentielle Energie des Elektronensystems effizient minimiert werden konnte. Mit unseren Ergebnissen wollen wir einen Beitrag zum tieferen theoretischen Verständnis von zweidimensionalen korrelierten Elektronesystemen leisten und Grundlagen für eine zukünftige Theorie der unkonventionellen Supraleitung in Moiré-Strukturen des Graphen schaffen.

# 2 Grundlagen

### 2.1 Der Quanten-Moiré-Effekt im Experiment

Im März 2018 konnte die Existenz von isolierenden, metallischen und supraleitenden Zuständen in zwei gegeneinander verdrehten Graphen-Einzellagen erstmals experimentell nachgewiesen werden [2].

Dazu wurden zunächst einlagige Graphenflocken mit Durchmessern von bis zu  $200\mu m$  mit einem  $SiO_2/Si$ -Substrat aus einem Graphitkristall abgelöst. Nachdem die Graphenflocken in hexagonales Bornitrid (hBN) als Gatedielektrikum eingefasst worden waren, wurde die finale Stapelung hBN/Graphen-Doppel-schicht/hBN mit einem "tear-and-stack"-Verfahren zusammengesetzt. Die separierten Graphenproben wurden anschließend manuell um den theoretisch vorhergesagten "magischen" Winkel von  $\approx 1,1^\circ$  gegeneinander verdreht. Bei der Rotation wurde eine Genauigkeit des Drehwinkels von  $0,1^\circ-0,2^\circ$  erreicht.

Über eine anliegende Gatespannung konnte das elektrische Feld zwischen den Lagen und damit die Elektronenfüllung präzise variiert werden. Die resultierenden Ladungsträgerdichten n werden durch den Füllfaktor  $\nu = n/n_0$  im Verhältnis zur Ladungsträgedichte  $n_0$  (ein Elektron pro Bravais-Einheitszelle) angegeben. Aus Gleichung (3) im folgenden Kapitel kann diese Ladungsträgerdichte auf  $n_0 = A_0^{-1} \approx 10^{12} \text{cm}^{-2}$  quantifiziert werden.



Abb. 1: Schema des Aufbaus [2]

Die mit dem in Abb. 1 dargestellten Aufbau beobachteten elektrischen Leitfähigkeitszustände sind vielfältig. Deren Abhängigkeit von Temperatur T und Ladungsträgerdichte n können in Abb. 2 nachvollzogen werden:

Für alle ganzzahligen Füllfaktoren  $\nu = n/n_0$  einschließlich der Ladungsneutralität, das heißt  $\nu = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$ , treten isolierende Zustände auf, die nur durch starke Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern und daraus resultierenden stark korrelierten Zuständen erklärt werden können.

Besonders markant ist der Abfall des elektrischen Widerstands bis auf fast null für inkommensurable Ladungsträgerdichten nahe den isolierenden Zuständen. In vier Intervallen wurde bei Temperaturen unter einem Kelvin der Phasenübergang vom metallischen in den supraleitenden Zustand nachgewiesen. Aus Urheberrechtsgründen nicht in der Online-Version enthalten

Abb. 2: Elektrischer Widerstand  $R_{XX}$  in Abhängigkeit der Temperatur T in Kelvin und der Ladungsträgerdichte (SC: supraleitender Zustand, CS: korrelierter Zustand, BI: Band-Isolator) [4]

### 2.2 Theoretische Grundlagen

#### 2.2.1 Beschreibung der Honigwabenstruktur

Bei der Überlagerung von zwei regelmäßigen Mustern kann es zur Bildung von größeren, interferenzähnlichen Überstrukturen kommen. Dieses optische Phänomen wird als Moiré-Effekt bezeichnet. Die bei der Überlagerung zweier gegeneinander verdrehten Graphenschichten entstehende Moiré-Struktur kann durch ein wabenförmiges Gitter beschrieben werden. Die Elektronen im System ordnen sich dabei auf den Gitterplätzen des Honigwabengitters an.

Jeder Gitterpunkt der Honigwabenstruktur entspricht einem Gittervektor  $\vec{R}_{n_1,n_2,l}$ , der als Kombination der drei Vektoren  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  und  $\vec{u}$  dargestellt werden kann. Jedem 3-Tupel  $\vec{i} = (n_1, n_2, l)$  mit  $n_{1,2} \in \mathbb{Z}$  und  $l \in \{0, 1\}$  wird somit ein Punkt des Gitters zugeordnet

$$\vec{R}_{\vec{i}} = \vec{R}_{n_1, n_2, l} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + l \vec{u}. \tag{1}$$

Eine mögliche Konvention für  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  und  $\vec{u}$  sind die Vektoren

$$\vec{a}_1 = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}a}{2} \\ \frac{a}{2} \end{pmatrix}, \qquad \vec{a}_2 = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}a}{2} \\ -\frac{a}{2} \end{pmatrix}, \qquad \vec{u} = \begin{pmatrix} \frac{a}{\sqrt{3}} \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad (2)$$

mit der Gitterkonstante  $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$ .

Das Honigwabengitter setzt sich aus zwei hexagonalen Untergittern zusammen, die durch Translation um den Vektor  $\vec{u}$  ineinander übergeführt werden. Dieser Aufbau des Honigwabengitters kann in Abb. 3 nachvollzogen werden: Die rote und die blaue Punktmenge bilden jeweils alleine ein hexagonales Gitter. Zusammen ergibt sich aus den beiden hexagonalen Gittern, die durch den Vektor  $\vec{u}$  (grün) gegeneinander verschoben sind, das Honigwabengitter.

Im Honigwabengitter sind nicht alle Gitterpunkte äquivalent, da der Vektor  $\vec{u}$  kein Translationsvektor des Gitters ist. Somit führt eine Translation um einen Gittervektor  $\vec{R}_{n_1,n_2,l}$  das Gitter nicht in jedem Fall in sich selbst über.

Für spätere Berechnungen ist es von Vorteil, das Honigwabengitter auf ein hexagonales

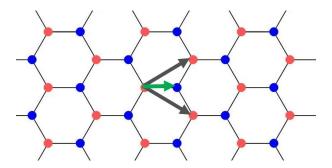


Abb. 3: Honigwabengitter mit  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  (in grau) und  $\vec{u}$  (in grün), bestehend aus zwei hexagonalen Gittern in blau bzw. rot

Bravais-Gitter zurückzuführen. Das wird erreicht, indem eine Einheitszelle mit zwei Gitterplätzen als Basis des Gitters definiert wird. In Abb. 3 bilden je ein roter und ein blauer Punkt zusammen eine Einheitszelle des hexagonalen Bravais-Gitters.

Für die Grundfläche der primitiven Einheitszelle, die im hexagonalen Bravais-Gitter durch die beiden Basisvektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  aufgespannt wird, gilt:

$$A_0 = \det(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = \frac{\sqrt{3}a^2}{2}.$$
 (3)

Die Gitterkonstante a ist abhängig vom Drehwinkel  $\theta$ , um den die beiden Graphenlagen gegeneinander verdreht werden:

$$a = \frac{a_0}{2\sin\frac{1}{2}\theta}. (4)$$

Dabei bezeichnet  $a_0$  die Gitterkonstante im Kristallgitter der Kohlenstoffatome in Graphen. Mit einer Bindungslänge  $a_B = 0,142$  nm hat diese den Wert  $a_0 = \sqrt{3}a_B = 0,246$  nm. Betrachtet man einen Drehwinkel von  $1,1^{\circ}$ , dann ergibt sich daraus eine Gitterkonstante des Moiré-Gitters von 12,81 nm. In einer Einheitszelle befinden sich dann etwa 5400 Kohlenstoffatome.

#### 2.2.2 Quantenmechanische Beschreibung der Elektronenzustände

Ein einzelnes Elektron kann im allgemeinen durch die Wellenfunktion  $\psi_{\lambda}(\vec{r},t)$  beschrieben werden. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron am Ort  $\vec{r}$  zur Zeit t im Quantenzustand  $\lambda$  zu finden, ist dann

$$\rho_{\lambda}(\vec{r},t) = \psi_{\lambda}^{*}(\vec{r},t)\psi_{\lambda}(\vec{r},t) = |\psi_{\lambda}(\vec{r},t)|^{2}.$$
 (5)

Zur Betrachtung der Wechselwirkung zwischen je zwei Elektronen muss eine Zweiteilchenwellenfunktion  $\Psi_{\lambda_1,\lambda_2}(\vec{r_1},\vec{r_2})$  eingeführt werden. Aus der Vertauschung zweier identischen Teilchen kann nur derselbe physikalische Zustand hervorgehen. Deshalb gilt:

$$|\Psi_{\lambda_1,\lambda_2}(\vec{r_1},\vec{r_2})|^2 = |\Psi_{\lambda_1,\lambda_2}(\vec{r_2},\vec{r_1})|^2.$$
(6)

Unter Voraussetzung, dass durch Rückvertauschung auch wieder der ursprüngliche Zustand erreicht wird, fordert die Ununterscheidbarkeit zweier Teilchen somit die Symmetrie oder Antisymmetrie der Zweiteilchenwellenfunktion bei Vertauschung der Teilchen

$$\Psi_{\lambda_1,\lambda_2}(\vec{r_1}, \vec{r_2}) = \pm \Psi_{\lambda_1,\lambda_2}(\vec{r_2}, \vec{r_1}). \tag{7}$$

Während die Symmetrie der Zweiteilchenwellenfunktion gegenüber Vertauschung bei Bosonen auftritt, sind Fermionen, zu denen auch Elektronen zählen, antisymmetrisch gegenüber Vertauschung. Daraus ergibt sich für die normierte Zweiteilchenfunktion zweier Elektronen mindestens folgende Form:

$$\Psi_{\lambda_1,\lambda_2}(\vec{r_1},\vec{r_2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\lambda_1}(r_1)\psi_{\lambda_2}(r_2) - \psi_{\lambda_2}(r_1)\psi_{\lambda_1}(r_2)). \tag{8}$$

Im Fall der Elektronen im honigwabenförmigen Moiré-Gitter zweier gegeneinander verdrehten Graphenlagen setzt sich der Quantenzustand  $\lambda=(\vec{i},\sigma,\xi)$  aus dem Gitterplatz  $\vec{i}=(n_1,n_2,l)$ , der Spinquantenzahl  $\sigma\in\{\uparrow,\downarrow\}$  und dem Valley-Freiheitsgrad  $\xi\in\{+,-\}$  zusammen. Der physikalische Ursprung des Valley-Freiheitsgrades sind die Impulszustände der beiden einzelnen Graphenlagen. In der Bandstruktur berühren sich Valenz- und Leitungsband in ausgezeichneten Punkten, den sogenannten Dirac-Punkten K. In diesen Punkten verhält sich Graphen somit wie ein Halbleiter mit verschwindend kleiner Bandlücke. Die Energie der Elektronen im Zustand der Dirac-Punkte entspricht der Energie des höchsten besetzten Zustands bei Ladungsneutralität (ein  $\pi$ -Elektron pro Atom). Diese Energie wird als Fermi-Energie  $E_F$  bezeichnet.

In der Umgebung der Dirac-Punkte hängt die Energie der Elektronen linear vom Wellenvektor  $\vec{k}$  ab, sodass die Energiebänder in der Umgebung der Dirac-Punkte eine Kegelform bilden, die sogenannten Dirac-Kegel oder "Valleys", wie sie in Abb. 4 zu sehen sind.

Aus Urheberrechtsgründen nicht in der Online-Version enthalten

Abb. 4: Links: Energie der Elektronen in Graphen als Funktion ihrer Wellenzahl. Der Nullpunkt der Energie entspricht der Fermi-Energie bei Ladungsneutralität. Die Energieskala ist angegeben in Einheiten von 2,7 eV. Rechts: Zoom in einen der Dirac-Punkte mit linearer Energiedispersion [5].

Aufgrund der Gittersymmetrie des honigwabenförmigen Gitters, das durch die Dirac-Punkte als Gitterplätze gebildet wird, sind je drei Dirac-Punkte eines Hexagons des Gitters miteinander gekoppelt. Somit gibt es nur zwei inäquivalente Dirac-Punkte K und K'. Diese werden durch den Valley-Freiheitsgrad  $\xi \in \{+, -\}$  beschrieben.

Werden nun zwei gegeneinander verdrehte Graphenlagen betrachtet, so wird für kleine Winkel angenommen, dass der beschriebene Valley-Freiheitsgrad immer noch eine hinreichende Quantenzahl zur Beschreibung der Einteilchenzustände darstellt.

Je zwei Elektronen können paarweise nicht den gleichen Quantenzustand  $\lambda$  haben, da sonst aus der Zweiteilchenwellenfunktion der Elektronen (8) hervorgehen würde, dass  $\Psi_{\lambda_1,\lambda_2}(\vec{r_1},\vec{r_2})=0$  ist (Pauli-Prinzip). Somit müssen sich die Elektronen eines Gitterplatzes mindestens in einer der beiden Quantenzahlen  $\sigma$  oder  $\xi$  unterscheiden. Damit kann

die Anzahl der Elektronen  $n_{\vec{i}}$  auf jedem Gitterplatz  $\vec{i}$  des Honigwabengitters höchstens den Wert vier annehmen.

$$n_i = \sum_{\forall \sigma, \xi} n_{i\sigma\xi} \le 4 \tag{9}$$

#### 2.2.3 Energie der Elektronen in der Moiré-Struktur

Ziel der energetischen Betrachtung der Elektronen in der Moiré-Struktur ist die Aufstellung eines geeigneten Energieterms, der die Energie der Elektronen so weit beschreibt, dass er zur Suche nach der energetisch günstigsten Elektronenordnung genutzt werden kann.

Die Energie der Elektronen innerhalb der Moiré-Struktur setzt sich zusammen aus deren kinetischer Energie sowie deren potentieller Energie durch die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen. Das Verhältnis aus potentieller und kinetischer Energie der Elektronen ist in Abb. 5 in Abhängigkeit des Drehwinkels aufgetragen. Dieses Verhältnis  $E_{pot}/E_{kin}$  ist entscheidend für die Stärke der Kopplung zwischen den Elektronen. Somit nimmt der Drehwinkel als wichtiger Parameter Einfluss auf die resultierenden Leitfähigkeitszustände.

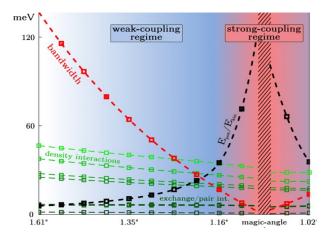


Abb. 5: Anteile der Elektronenenergien in Abhängigkeit des Drehwinkels [6].

Im Bereich des betrachteten Drehwinkels von etwa 1,1°, dem "magic-angle", überwiegt der Anteil der potentiellen Energie an der Gesamtenergie der Elektronen den Anteil der kinetischen Energie bei weitem, sodass die Betrachtung der kinetischen Energie vernachlässigt werden kann. Deshalb wird im folgenden der Grenzfall betrachtet, dass das Elektronensystem allein durch die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen bestimmt ist. Die Coulombwechselwirkung zweier Elektronen an unterschiedlichen Positionen  $\vec{r}_1$  und  $\vec{r}_2$  ist gegeben durch

$$V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$
 (10)

mit der Elementarladung e und der dielektrischen Konstante  $\epsilon$  des Substrats, auf dem die Graphenschichten liegen. Angewendet auf die Zweiteilchenwellenfunktion  $\Psi_{\lambda_1,\lambda_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ 

ergibt sich für die Energie zweier wechselwirkenden Elektronen in den Zuständen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ :

$$E_{\lambda_1,\lambda_2} = \int \int \Psi_{\lambda_1,\lambda_2}^*(\vec{r}_1,\vec{r}_2)V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)\Psi_{\lambda_1,\lambda_2}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)d^3\vec{r}_1d^3\vec{r}_2$$
 (11)

$$= \frac{e^2}{8\pi\epsilon} \int \int \frac{|\psi_{\lambda_1}(r_1)\psi_{\lambda_2}(r_2) - \psi_{\lambda_2}(r_1)\psi_{\lambda_1}(r_2)|^2}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|} d^3\vec{r_1} d^3\vec{r_2}$$
(12)

Ausmultiplizieren des Terms und Teilung des Integrals in zwei Summanden ergibt:

$$E_{\lambda_1,\lambda_2} = E_{\lambda_1,\lambda_2}^U - E_{\lambda_1,\lambda_2}^J \tag{13}$$

Das direkte Coulomb-Integral

$$E_{\lambda_1,\lambda_2}^U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int \int \frac{|\psi_{\lambda_1}(\vec{r_1})|^2 |\psi_{\lambda_2}(\vec{r_2})|^2}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|} d^3 \vec{r_1} d^3 \vec{r_2}$$
 (14)

kann als klassische Coulomb-Energie zweier Ladungswolken mit Dichten  $\rho_{\lambda_1}(\vec{r}) = |\psi_{\lambda_1}(\vec{r})|^2$  interpretiert werden. Der zweite Summand  $E^J_{\lambda_1,\lambda_2}$  wird als Austauschintegral bezeichnet.

$$E_{\lambda_1,\lambda_2}^J = \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int \int \frac{\psi_{\lambda_1}^*(\vec{r_1})\psi_{\lambda_2}(\vec{r_1})\psi_{\lambda_2}^*(\vec{r_2})\psi_{\lambda_1}(\vec{r_2})}{|\vec{r_1} - \vec{r_2}|} d^3\vec{r_1} d^3\vec{r_2}$$
 (15)

Die Austauschenergie  $E_{\lambda_1,\lambda_2}^J$  ist ein rein quantenmechanisches Phänomen und beruht auf der Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen.

Die Wechselwirkung zweier Teilchen soll nun auf eine Vielteilchenwechselwirkung verallgemeinert werden, wie sie im Elektronensystem der Moiré-Struktur zweier Lagen Graphen
auftritt. Dabei ist es für die spätere Implementierung des Terms notwendig, die Wechselwirkung in Abhängigkeit der Besetzungszahlen  $n_{i\sigma\xi}$  jedes Zustands  $\lambda$  auszudrücken.
Die Anzahl der Elektronen auf dem Gitterplatz  $\vec{i} = (n_1, n_2, l)$  mit Spin  $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$  und
Valley-Index  $\xi \in \{+, -\}$  ist entweder  $n_{i\sigma\xi} = 1$  oder  $n_{i\sigma\xi} = 0$ , das heißt jeder Zustand ist
entweder besetzt oder unbesetzt. Die potentielle Energie des Elektronensystems drücken
wir aus, indem wir über alle Wechselwirkungen paarweise summieren.

$$E = \sum_{i,j} \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{\xi\xi'} E_{\lambda\lambda'} n_{i\sigma\xi} n_{j\sigma'\xi'}.$$
 (16)

Für die Elektronen im Moiré-Gitter ist die Energie gegeben durch [6]:

$$E = \frac{1}{2} E_0^U \sum_{i} \sum_{(\sigma\xi) \neq (\sigma'\xi')} n_{i\sigma\xi} n_{i\sigma'\xi'} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} E_{(|i-j|)}^U n_i n_j$$

$$-E_0^J \sum_{i} \sum_{\sigma} n_{i\sigma+} n_{i\sigma-} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{\sigma\xi} E_{(|i-j|)}^J n_{i\sigma\xi} n_{j\sigma\xi}$$
(17)

Zuerst betrachten wir den direkten Coulomb-Wechselwirkungsterm: Dieser hängt nur vom Abstand der Elektronen ab, sodass Spin- und Valley-Index nicht beachtet werden müssen. Allerdings gilt immer  $n_{i\sigma\xi}=n_{i\sigma\xi}^2$ , da sowohl null als auch eins ihrem eigenen Quadrat entsprechen. Deswegen würden Wechselwirkungen der Form  $E_0^U n_{i\sigma\xi} n_{j\sigma'\xi'}$  für  $(i,\sigma,\xi)=(j,\sigma',\xi')$  nur einen von der Verteilung der Elektronen unabhängig konstanten Energiebetrag hinzuaddieren, der in der Berechnung einfachheitshalber weggelassen werden soll. Ein solcher konstanter Term hat keinen Einfluss auf die Konfiguration  $n_{i\sigma\xi}$ , die

die Energie minimiert. Der Austauschterm betrifft Elektronen des gleichen Gitterplatzes i=j bei gleichem Spin  $\sigma=\sigma'$  aber verschiedenem Valleyzustand und paarweise alle Elektronen verschiedener Gitterplätze  $i\neq j$ .

Die Faktoren  $\frac{1}{2}$  vor den Coulomb-Termen und den Austauschtermen unterschiedlicher Plätze stellen sicher, dass jede Wechselwirkung nur einfach gezählt wird. Ohne diese Faktoren würde jede Wechselwirkung durch die Summierung zweimal addiert werden: einmal als Wechselwirkung  $\lambda\lambda'$  und einmal als Wechselwirkung  $\lambda'\lambda$ .

Im Rahmen seiner Promotion am Institut für Theorie der Kondensierten Materie am KIT hat Markus Klug eine Methode implementiert, mit der er die Werte der Wechselwirkungsintegrale  $E^U_{\lambda_1,\lambda_2}$  und  $E^J_{\lambda_1,\lambda_2}$  in Moiré-Strukturen zweier verdrehter Graphenlagen durch Modellierung bestimmen kann. Die Werte der Koeffizienten  $E^U_{|i-j|}$  und  $E^J_{|i-j|}$  sind bei einem Drehwinkel von 1, 12°:

| $E_0^U$            | $E_1^U$            | $E_2^U$            | $E_3^U$            | $E_0^J$            | $E_1^J$            |  |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--|
| $2,006\varepsilon$ | $1,548\varepsilon$ | $1,202\varepsilon$ | $1,101\varepsilon$ | $0.058\varepsilon$ | $0,388\varepsilon$ |  |

Tab. 1: Werte der Wechselwirkungsintegrale  $E^U_{|i-j|}$  und  $E^J_{|i-j|}$  in Abhängigkeit des Abstands |i-j|.

Die Koeffizienten sind angegeben in Einheiten von  $\varepsilon = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon a}$  mit der Elektronenladung e, der Vakuumpermittivität  $\epsilon_0$ , der relativen Permittivität  $\epsilon \approx 7$  in hexagonalem Bornitrid als Dielektrikum und der Gitterkonstante a des Moiré-Gitters. Eingesetzt entspricht dies einem Wert von  $\varepsilon \approx 16,35$  meV.

Der Index |i-j| gibt den Abstand der Plätze i und j auf dem Gitter an. Er hat den Wert der minimalen Anzahl der Gitterseiten, die zwischen den Gitterplätzen i und j entlang des Gitters liegen.

Theoretisch gibt es für jeden beliebigen Abstand zweier Gitterpunkte i und j zugehörige Werte der Coulomb- und Austauschintegrale. Wir verwenden bei der Implementierung des Energieterms aber nur die in der Tabelle angegebenen Koeffizienten, da alle weiteren Werte wesentlich kleiner sind und damit keinen bedeutenden Einfluss auf das Ergebnis haben. Für die Berechnung der Energie nehmen wir somit an, dass keine Wechselwirkungen eines Elektrons auf dem Gitterplatz i mit Elektronen des Gitterplatzes j stattfinden, sofern sich j nicht auf dem selben Hexagon befindet wie i.

Die Abstandsvektoren zwischen einem Gitterplatz i und den umliegenden Gitterplätzen j auf den drei angrenzenden Sechsecken sind in Abb. 6 als Pfeile dargestellt.

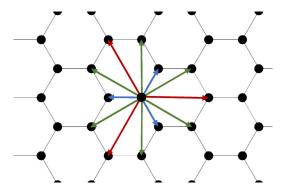


Abb. 6: Betrachtete Abstände |i-j|=1 (blau), |i-j|=2 (grün) und |i-j|=3 (rot)

# 3 Energieminimierung

Zur Minimierung der Energie der Elektronen in der Moiré-Struktur wurde das Computeralgebrasystem Mathematica verwendet. Die Grundlage für die Minimierung bildet die implementierte Energiefunktion. Diese gibt für gegebene periodische Konfigurationen die durchschnittliche potentielle Energie pro Einheitszelle aus. Zur Bestimmung der energetisch günstigsten Konfiguration wurden zwei Ansätze verfolgt. Während mit dem "Brute-Force"-Ansatz keine hinreichenden Ergebnisse erzielt werden konnten, erwies sich der stochastische Ansatz als erfolgreich.

### 3.1 Implementierung des Energieterms

Basis für die verwendeten Methoden zur Energieminimierung ist ein Programmabschnitt, der für eine gegebene periodische Konfiguration den durchschnittlichen Wert der potentiellen Energie der Ladungsträger pro Einheitszelle ausgibt. Dieser Programmabschnitt wird im folgenden Energiefunktion genannt.

Zur Eingabe und Verarbeitung der Konfigurationen muss zunächst ein Formalismus definiert werden, der es ermöglicht, die Besetzung der Zustände  $(\sigma, \xi)$  jedes einzelnen Gitterplatzes des Moiré-Gitters für alle möglichen periodischen Konfigurationen auszudrücken. Jede mögliche Periodizität der Konfigurationen im Honigwabengitter lässt sich als rautenförmige Zusammensetzung aus Einheitszellen darstellen. Eine mögliche Einteilung des Gitters in rautenförmige Perioden ist in Abb. 7 zu sehen. Die durchgezogenen Linien bilden in Abb. 7 die Grenzen der rautenförmigen Perioden. Die einzelnen Einheitszellen aus jeweils zwei Gitterpunkten sind durch die gestrichelten Unterteilungen dargestellt.

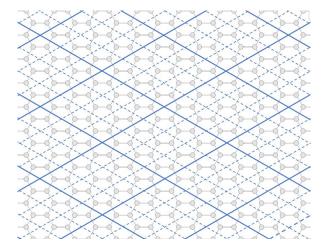


Abb. 7: Gestrichelte Linien: Unterteilung des Honigwabengitters in Einheitszellen. Durchgezogene Linien: beispielhafte Einteilung der Gitterplätze des Honigwabengitters in rautenförmige Perioden aus je neun Einheitszellen.

Die Seiten der Rauten verlaufen parallel zu den Einheitsvektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$ , die paarweise jeweils eine Einheitszelle aufspannen. Die Seitenlängen der einzelnen rautenförmigen Perioden sind somit ganzzahlige Vielfache der Einheitsvektoren. Sei  $N^2 \in \mathbb{N}^2$  die Anzahl der Einheitszellen einer Periode. Dann ist N die Anzahl der Einheitszellen entlang der vier Seiten  $\pm N\vec{a}_{1/2}$  der rautenförmigen Perioden.

Aufgrund der vorausgesetzten Periodizität reichen die Informationen über die Besetzung der einzelnen Zustände für die Gitterplätze einer Periode zur vollständigen Beschreibung

der Elektronenkonfiguration des gesamten Gitters aus.

Die Besetzung der einzelnen Gitterplätze einer Periode wird durch eine Matrix dargestellt, die als mehrdimensionale Liste in Mathematica implementiert wird. Jedes Element der dreidimensionalen Matrix steht für die Anzahl  $n_i$  der Elektronen auf dem jeweiligen Gitterplatz  $i = (n_1, n_2, l)$ , der durch das Matrixelement repräsentiert wird. Wie in (18) zu sehen, geben die Spalten die Position entlang  $\vec{a}_1$  und die Zeilen die Position entlang  $\vec{a}_2$  an. Die Tiefe der Matrix, die in (18) durch die Verwendung von Spaltenvektoren aus zwei Komponenten dargestellt ist, gibt die Position  $l \in 0, 1$  innerhalb einer Einheitszelle an.

$$\begin{pmatrix}
\binom{n_{1,1,0}}{n_{1,1,1}} & \binom{n_{2,1,0}}{n_{2,1,1}} & \dots & \binom{n_{N,1,0}}{n_{N,1,1}} \\
\binom{n_{1,2,0}}{n_{1,2,1}} & \ddots & \dots & \binom{n_{N,2,0}}{n_{N,2,1}} \\
\vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
\binom{n_{1,N,0}}{n_{1,N,1}} & \binom{n_{2,N,0}}{n_{2,N,1}} & \dots & \binom{n_{N,N,0}}{n_{N,N,1}}
\end{pmatrix}$$
(18)

In Abb. 8 ist die Übertragung einer beispielhaften Elektronenkonfiguration in die Matrix-schreibweise zu sehen.

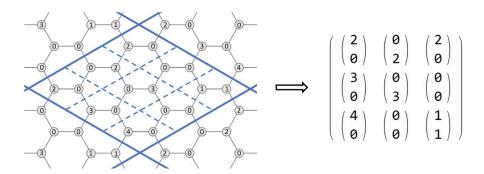


Abb. 8: Beispielhafte Übertragung einer rautenförmigen Periode aus neun Einheitszellen in die Matrixschreibweise. Die Ziffern auf den einzelnen Plätzen stehen für die Anzahl der Elektronen pro Gitterplatz.

In Kapitel 4.2 ist beschrieben, wie für eine gegebene Anzahl Elektronen auf einem Gitterplatz die günstigste Verteilung auf die Spin- und Valley-Zustände bestimmt werden kann. Die Energiefunktion geht für alle Konfigurationen  $n_i$  direkt von der energetisch günstigsten Verteilung der Elektronen auf die Zustände  $(\sigma, \xi)$  aus, indem die in Kapitel 4.2 aufgezeigte Regel befolgt wird. Es ist deshalb nicht notwendig, in die Matrixschreibweise Informationen über die Verteilung der Elektronen jedes Platzes i auf die Zustände  $(\sigma, \xi)$  zu integrieren.

Die potentielle Energie einer Periode setzt sich zusammen aus der Energie durch die Wechselwirkungen jedes Gitterplatzes i der Periode mit jedem Gitterplatz des Gitters j. Zur Bestimmung der Energie einer Periode summiert die Energiefunktion somit über die Energien aller Gitterplätze i innerhalb der Periode. Es werden nur die Wechselwirkungen der Elektronen jedes Platzes mit den Gitterplätzen der umliegenden drei Hexagons betrachtet. In Abb. 9 kann nachvollzogen werden, dass für alle Gitterplätze einer rautenförmigen Periode die Plätze der umliegenden drei Hexagons entweder in der betrachteten Periode selbst oder in einer der acht angrenzenden Perioden liegen. Somit sind alle Wechselwirkungen der Plätze i innerhalb der Periode mit allen Gitterplätzen j einberechnet, wenn

der Index j, über den für jeden Gitterplatz i summiert wird, über die betrachtete Periode sowie die acht angrenzenden Perioden geht.

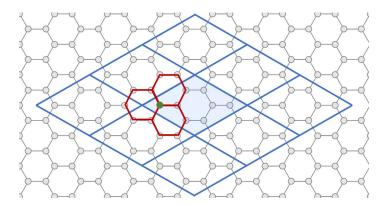


Abb. 9: Zentrale Periode (blau unterlegt) mit den acht umliegenden Perioden. In rot sind die drei umligenden Hexagons eines Gitterplatzes innerhalb der Periode (grün) dargestellt. Alle Gitterplätze auf den Hexagons um den grün eingezeichneten Gitterplatz wechselwirken mit diesem.

Wie sich die potentielle Energie jedes Gitterplatzes i durch die Wechselwirkung mit den Gitterplätzen j genau zusammensetzt, ist durch Gleichung (17) beschrieben. Neben den Werten für  $n_{i\sigma\xi}$  und  $n_{j\sigma\xi}$ , die aus der Matrixform der gegebenen Konfiguration unter Anwendung der in Kapitel 4.2 beschriebenen Regel direkt abgelesen werden können, werden noch die Koeffizienten  $E^U_{|i-j|}$  und  $E^J_{|i-j|}$  zur Berechnung benötigt. Die Werte der Koeffizienten sind abhängig vom Abstand |i-j| der wechselwirkenden Plätze. Zur Bestimmung der zugehörigen Koeffizienten wird der Abstand |i-j| innerhalb einer Liste mit den Linearkombinationen der Vektoren  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  und  $\vec{u}$ , die die jeweiligen Abstandsvektoren bilden, abgeglichen. Dabei sind nur diejenigen Abstände in der Liste enthalten, für die die Gitterplätze in Interaktionsweite liegen. Sofern eine Linearkombination in der Liste enthalten ist, werden die entsprechenden Koeffizienten  $E^U_{|i-j|}$  und  $E^J_{|i-j|}$  ausgegeben. Die Werte für die jeweiligen Abstände sind in Tab. 1 zu finden. Ist eine Linearkombination kein Element der Liste, so wird für beide Koeffizienten der Wert null ausgegeben.

Damit die Energiewerte von Perioden verglichen werden können, die nicht die gleiche Zahl an Einheitszellen enthalten, soll die Energiefunktion den durchschnittlichen Energiewert einer Einheitszelle der Konfiguration ausgeben. Deshalb wird der berechnete Wert der potentiellen Energie einer Periode als letzter Schritt durch die Anzahl der Einheitszellen innerhalb einer rautenförmigen Periode  $N^2$  geteilt.

#### 3.2 "Brute-Force"-Ansatz

Als Brute-Force-Methode bezeichnet man eine Lösungsmethode, die auf dem Ausprobieren aller möglichen Fälle basiert. Diese Methode zeichnet sich durch eine unkomplizierte Programmierung aus. Ein weiterer Vorteil ist die Sicherheit über die Richtigkeit der Ergebnisse. Da alle potentiellen Lösungen ausprobiert werden, ist eine falsche Lösung bei richtiger Implementierung ausgeschlossen.

Zur Bestimmung der Konfiguration mit minimaler Energie für eine bestimmte Periodengröße und Ladungsträgerdichte werden nacheinander alle möglichen Konfigurationen der gegebenen Periodengröße unabhängig von deren Ladungsträgerdichte bestimmt. Bei  $N^2$ 

Einheitszellen mit jeweils zwei Plätzen und mindestens null höchstens vier Elektronen pro Gitterplatz ist die Anzahl möglicher Kombinationen m in Abhängigkeit der Periodengröße

$$m = 5^{2N^2}. (19)$$

Für alle bestimmten Konfigurationen wird getestet, ob es sich um Konfigurationen des betrachteten Füllfaktors  $\nu$  handelt. Dies ist genau dann der Fall, wenn  $\sum_{\forall i} n_i = \nu N^2$  gilt. Handelt es sich um eine Konfiguration der betrachteten Ladungsträgerdichte, so wird mit der Energiefunktion der zugehörige Energiewert bestimmt. Dieser wird dann mit dem bisher besten Energiewert der Periodengröße und Ladungsträgerdichte abgeglichen. Ist der Energiewert geringer als der gespeicherte Wert, so wird der Energiewert als neuer niedrigster Energiewert abgespeichert und die bisher beste Konfiguration wird durch die neue energetisch günstigste Konfiguration ersetzt. Ist der Energiewert einer Konfiguration gleich dem bisher kleinsten Wert, so wird die Konfiguration ebenfalls gespeichert. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass es sich bei mehreren Konfigurationen des gleichen Energiewerts um die selbe Konfiguration mit verschiedenen gewählten Perioden handelt. Da vor dem ersten bestimmten Energiewert noch kein Vergleichswert vorhanden ist, wird der erste Energiewert in jedem Fall übernommen. Die nach Ablaufen des gesamten Algorithmus gespeicherten Konfigurationen sind das Ergebnis für die energetisch günstigste Elektronenordnung der gegebenen Periodengröße und Ladungsträgerdichte.

Wie in (19) zu sehen, nimmt die Anzahl zu generierender Konfigurationen mit steigender Periodengröße exponentiell zu. Auch die Anzahl der Konfigurationen, deren Energiewerte bestimmt werden, steigt schnell, genauso wie auch die Anzahl der Gitterplätze, die in der Energiefunktion durchgegangen werden müssen. Dies führt dazu, dass schon für kleine Periodengrößen die Rechnungszeit mehrere Tage überschreitet. Die unverhältnismäßig lange Rechnungszeit war der Grund weshalb der Brute-Force-Ansatz aufgegeben werden musste.

### 3.3 Stochastischer Ansatz

#### 3.3.1 Metropolis-Algorithmus

Der Metropolis-Algorithmus ist eine Art des Monte-Carlo-Verfahrens und basiert auf der zufälligen Erzeugung von Zuständen aus einem Anfangszustand. Der Einsatz eines Metropolis-Algorithmus als stochastisches Optimierungsverfahren wird auch als "simulated annealing" ("simulierte Abkühlung") bezeichnet.

Im Vergleich zur Brute-Force-Methode ist die Anzahl notwendiger Rechenschritte zur Bestimmung eines globalen Minimums und somit auch die zur Bestimmung benötigte Rechenzeit mit einem Metropolis-Algorithmus deutlich geringer. Da die Grundlage des Algorithmus' eine vom Zufall bestimmten Simulation ist, kann im Gegensatz zur Brute-Force-Methode aber nicht mit absoluter Sicherheit davon ausgegangen werden, dass es sich bei jedem gefundenen Energieminimum um ein globales Minimum handelt. Durch häufiges Wiederholen der Berechnungen kann die Verlässlichkeit des Verfahrens aber erheblich gesteigert werden, sodass die Identifikation eines lokalen Minimus als globales Minimum praktisch ausgeschlossen ist.

Im folgenden wird die Funktionsweise des zur Bestimmung der günstigsten Elektronenkonfiguration verwendeten Metropolis-Algorithmus erläutert.

Aus einer Ausgangselektronenkonfiguration  $\kappa_0$  werden weitere Konfigurationen  $\kappa_t$  generiert. Die Konfiguration  $\kappa_{t+1}$  wird jeweils erzeugt, indem zwei zufällige Gitterplätze

 $i = (n_1, n_2, l)$  und  $i' = (n'_1, n'_2, l')$  einer Periode in der Konfiguration  $\kappa_t$  ausgewählt werden und  $\kappa_t$  übernommen wird, außer an den Stellen i und i':

$$n_i \to n_i - 1 \tag{20}$$

$$n_{i'} \to n_{i'} + 1 \tag{21}$$

Physikalisch bedeutet das die Verschiebung eines Elektrons vom Gitterplatz i zu i'. Falls  $n_i = 0$ ,  $n_{i'} = 4$ , oder i = i', bleibt  $\kappa_{t+1} = \kappa_t$ .

Der Algorithmus arbeitet mit einer Modelltemperatur T. T wird in Einheiten von  $\varepsilon$  angegeben. Für weitere Berechnungen wird die Akzeptanzwahrscheinlichkeit  $\alpha$  benötigt:

$$\alpha = e^{-\frac{E[\kappa_{t+1}] - E[\kappa_t]}{T}}. (22)$$

Nach jeder erzeugten Konfiguration  $\kappa_{t+1}$  generiert der Algorithmus eine Zufallszahl  $q \in [0,1]$ . Für den weiteren Ablauf wird jetzt zwischen verschiedenen Fällen unterschieden. Falls  $q < \alpha$ , so wird  $\kappa_{t+1}$  übernommen und  $\kappa_{t+1}$  wird als Ausgangskonfiguration für die Erzeugung weiterer Konfigurationen genutzt. Ist  $q \ge \alpha$ , so wird die neue Konfiguration nicht übernommen und  $\kappa_t$  wird wieder als Ausgangskonfiguration für die Erzeugung weiterer Konfigurationen genutzt. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine neue Konfiguration  $\kappa_{t+1}$  übenommen wird, hängt somit von der Energiedifferenz  $\Delta E = E[\kappa_{t+1}] - E[\kappa_t]$  ab. Ist die Energie der neuen Konfiguration  $E[\kappa_{t+1}]$  kleiner als die Energie der vorherigen Konfigurationder  $E[\kappa_t]$ , so ist  $\Delta E$  negativ. In diesem Fall ist  $\alpha > 1$  und somit auch immer größer als q. Folglich wird eine neue Konfiguration, die die Energie verringert und somit eine Annäherung an ein Energieminimum bewirkt, immer übernommen. Falls  $E[\kappa_{t+1}] > E[\kappa_t]$ , so ist  $\alpha < 1$ . In diesem Fall entspricht  $\alpha$  der Chance, dass  $\kappa_{t+1}$  übernommen wird. Es kann deshalb vorkommen, dass eine Konfiguration angenommen wird, die eine energetische Verschlechterung darstellt. Die resultierenden Schritte weg von einem Minimum reduzieren die Gefahr der frühzeitigen Konvergenz zu einem lokalen Minimum.

Die Akzeptanzwahrscheinlichkeit für Konfigurationsänderungen, die eine Verschlechterung bewirken, wird durch die Modelltemperatur T reguliert. Wie in einem realen thermodynamischen System ist auch in der Simulation bei hohen Temperaturen die Wahrscheinlichkeitsverteilung aller Zustände annähernd homogen. Deshalb ist es sinnvoll, den Algorithmus mit einer hohen Modelltemperatur zu starten, damit zunächst eine Vielzahl verschiedener Konfigurationen durchlaufen werden. Im Laufe des Algorithmus wird T langsam gesenkt, sodass sich auf den Bereich der energetisch günstigsten Konfigurationen beschränkt werden kann und der Algorithmus schließlich bei einer Temperatur nahe null in einem globalen Energieminimum endet. Funktionen der Form  $T(t) = k_1 e^{k_2 t}$  mit konstanten  $k_1$  und  $k_2$  erwiesen sich nach dem Ausprobieren zahlreicher Möglichkeiten als die besten Funktionen. Die Wahl der Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  ist abhängig von der Periodengröße und Ladungsträgerdichte der betrachteten Konfigurationen sowie der Anzahl durchlaufener Schritte t. Es hat sich bewährt, für die verschiedenen Bedingungen eine große Spanne an Werten für  $k_1$  und  $k_2$  auszuprobieren und anhand der Ergebnisse über die Wahl der Werte zu entscheiden.

#### 3.3.2 Bestimmung der relativen Energieänderungen

Beim Metropolis-Algorithmus werden immer nur geringfügige Änderungen an der Konfiguration vorgenommen. Da nur ein Teil der Gitterplätze energetisch durch die Verschiebung einzelner Elektronen zur Generierung neuer Konfigurationen beeinflusst wird, muss

zur Bildung der Energiedifferenzen  $\Delta E = E[\kappa_{t+1}] - E[\kappa_t]$  nicht für jede Konfiguration einzeln der Energiewert mit der Energiefunktion berechnet werden. Eine schnellere Bestimmung der Energie ist möglich, indem nur die Änderung der Energie für die durch die Veränderung der Konfiguration beeinflussten Gitterplätze bestimmt wird. Die Berechnung dieser relativen Energiedifferenzen kann aber nur zur Minimierung der Energie genutzt werden. Der absolute Energiewert der besten Konfiguration muss weiterhin mit der Energiefunktion bestimmt werden.

Die Energieänderung  $\Delta E$  ist ist die Differenz zweier Summen der Form:

$$E = \frac{1}{2} E_0^U \sum_{i} \sum_{(\sigma\xi) \neq (\sigma'\xi')} n_{i\sigma\xi} n_{i\sigma'\xi'} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} E_{(|i-j|)}^U n_i n_j$$

$$-E_0^J \sum_{i} \sum_{\sigma} n_{i\sigma+} n_{i\sigma-} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{\sigma\xi} E_{(|i-j|)}^J n_{i\sigma\xi} n_{j\sigma\xi}$$
(17)

Von einer Konfiguration  $\kappa_t$  zur nächsten Konfiguration  $\kappa_{t+1}$  ändern sich gemäß Gleichungen (20) und (21) nur die Besetzungszahlen  $n_i$  zweier Gitterplätze. Diese Gitterplätze nennen wir a und b. Alle Summanden mit  $i, j \neq a, b$  sind bei  $E[\kappa_{t+1}]$  und  $E[\kappa_t]$  identisch, da sie keine Interaktionen mit den Gitterplätzen a und b beinhalten und diese die einzigen Unterschiede der beiden Konfigurationen sind. Die Energiedifferenz  $\Delta E$  entspricht demnach der Differenz der Summanden, die a oder b beinhalten. Ist die Energie der ersten Konfiguration  $\kappa_0$  bestimmt, so kann durch Addieren der relativen Energiedifferenz die Energie aller weiteren Konfigurationen bestimmt werden.

# 4 Ergebnisse

## 4.1 Elektronenordnung für verschiedene Ladungsträgerdichten

Es wurde die Verteilung der Elektronen im Moiré-Gitter zweier um 1,12° gegeneinander verdrehten Graphenlagen mit den Ladungsträgerdichten  $\nu=\pm 1,\pm 2,\pm 3$  und  $\pm 4$  bestimmt.

Eine Periodizität der Elektronenkonfigurationen wurde dabei vorausgesetzt. Allerdings muss diese Periode nicht mit der des ursprünglichen Honigwabengitters übereinstimmen. Für jede der betrachteten Ladungsträgerdichten erfolgte die Bestimmung der energetisch günstigsten Konfiguration zunächst für verschiedene Periodengrößen, bevor dann aus den besten Konfigurationen der verwendeten Periodengrößen diejenige Konfiguration ausgewählt wurde, deren errechneter Energiewert am kleinsten ist.

Es wurden nur quadratische Perioden, also Perioden mit gleichen Kantenlängen entlang der zwei die Periode aufspannenden Richtungen, betrachtet, da alle nicht quadratische Perioden durch das Zusammensetzen mehrerer benachbarter Perioden zu quadratischen Perioden ergänzt werden können.

Bei den anschließend folgenden Elektronenordnungen handelt es sich ausschließlich um Konfigurationen, bei denen die Periodizität mit der minimalen Periodengröße von entweder zwei mal zwei oder drei mal drei Einheitszellen ausgedrückt werden kann. Dies liegt keineswegs daran, dass keine größeren Perioden getestet wurden. Stattdessen erwiesen sich bei der Berechnung der Energien stets die Konfigurationen mit diesen kleinen Periodengrößen als am besten. Für größere quadratische Periodengrößen, deren Seitenlängen zwei oder drei als Teiler haben, wurden dementsprechend die gleichen besten Energien gefunden, wie die für Perioden der Größe zwei mal zwei oder drei mal drei.

Für die betrachteten Ladungsträgerfüllungen wird im folgenden Abschnitt die Verteilung der Ladungsträger auf die Gitterplätze  $n_i$  dargestellt. Die genauen Zustände  $n_{i\sigma\xi}$  der Elektronen auf den einzelnen Gitterplätzen werden hingegen nicht aufgegriffen. Auf diese genaue Verteilung der Elektronen auf die Zustände  $\lambda = (i, \sigma, \xi)$  wird im Abschnitt 4.2 eingegangen. Dort wird beschrieben, wie von jeder Elektronenverteilung  $n_i$  auf die genaue Konfiguration  $n_{i\sigma\xi}$  geschlossen werden kann.

Zur Darstellung der Anzahl an Ladungsträger  $n_i$  pro Gitterplatz wird die folgende farbliche Kennzeichnung verwendet:



Die Ergebnisse beschreiben die experimentell nachgewiesenen isolierenden Zustände bei kommensurabler Ladungsträgerdichte und sind Ausgangspunkt einer Theorie für die Supraleitung in Moiré-Strukturen aus Graphen.

#### Achtelfüllung $(\nu = 1)$

Für Achtelfüllung, das entspricht durchschnittlich einem Elektron pro Einheitszelle, stellten sich zwei Konfigurationen als besonders energetisch günstig heraus: Die erste Konfiguration basiert auf einer Periodengröße von zwei mal zwei Einheitszellen. Dabei ordnen sich jeweils zwei Ladungsträger, wie in Abb. 10 zu sehen, auf zwei benachbarten Gitterplätzen an. Für diese Konfiguration wurden eine Energie

$$E = 2,353 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon a} \approx 38,5 \,\text{meV}$$

pro Einheitszelle berechnet.

Als energetisch günstiger erwies sich eine Konfiguration der Periodengröße drei mal drei Einheitszellen, bei der sich die Elektronen auf einem hexagonalen Gitter aus Gitterplätzen mit jeweils drei Elektronen anordnen. Für diese Struktur aus gleichseitigen Dreiecken, die in Abb. 11 dargestellt ist, ergibt sich ein Energiewert pro Einheitszelle von

$$E = 1,987 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon a} \approx 32,5 \,\mathrm{meV}.$$

### Viertelfüllung ( $\nu = 2$ )

Die Konfiguration für eine Periodengröße von zwei auf zwei Einheitszellen bei einer Ladungsträgerdichte von durchschnittlich einem Elektron pro Gitterplatz ( $\nu=2$ ) ist in Abb. 12 zu sehen. Die Konfiguration unterscheidet sich von der 2x2-Konfiguration der Ladungsträgerdichte  $\nu=1$  nur dadurch, dass statt je zwei Elektronen pro Platz hier jeweils vier Elektronen pro belegtem Gitterplatz auftreten. Die Energie dieser Konfiguration ist

$$E = 11,814 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon a} \approx 193,1 \,\text{meV}.$$

Wie für Achtelfüllung ist auch für Viertelfüllung die 3x3-Konfiguration energetisch am günstigsten. Bei dieser in Abb. 13 dargestellten Konfiguration ordnen sich je zwei und vier Ladungsträger auf den besetzten Gitterplätzen an. Für die 3x3-Konfiguration bei Viertelfüllung ergibt sich ein Energiewert von

$$E = 11,461 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon a} \approx 187,4 \,\text{meV}.$$

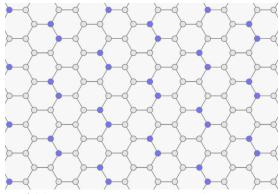


Abb. 10:  $\nu = 1$ , 2x2-Periodizität

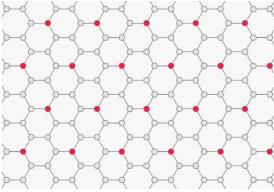


Abb. 11:  $\nu = 1$ , 3x3-Periodizität

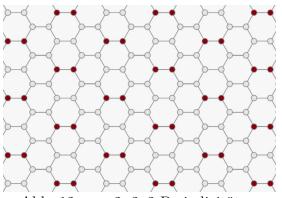


Abb. 12:  $\nu = 2$ , 2x2-Periodizität

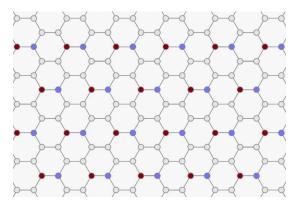


Abb. 13:  $\nu = 2$ , 3x3-Periodizität

#### Halbe Füllung ( $\nu = 3$ )

Die Elektronen bei halber Füllung bilden eine bandartige Struktur, die in Abb. 14 zu sehen ist. Die Bänder aus besetzten Plätzen laufen entlang einer der Basisvektoren. Dabei wechseln sich Einheitszellen, deren beide Plätze mit je zwei Elektronen besetzt sind, und voll besetzte Einheitszellen ab. Als zugehörige Energie pro Einheitszelle der Konfiguration wurde

$$E = 29,637 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon a} \approx 484,6 \, \text{meV}.$$

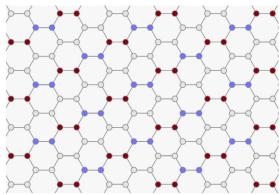


Abb. 14:  $\nu = 3$ , 2x2-Periodizität

berechnet.

Im Gegensatz zur Viertel- und Achtelfüllung ist bei halber Füllung die Periodizität mit quadratischen Perioden der Größe zwei mal zwei Einheitszellen energetisch günstiger als 3x3-Konfigurationen.

### Ganze Füllung $(\nu = 4)$

Bei der größten betrachteten Ladungsträgerdichte  $\nu=4$ , das entspricht durchschnittlich zwei Elektronen pro Gitterplatz, ergibt sich ebenfalls eine bandartige Struktur der Ladungsträger. Wie in Abb. 15 zu sehen, enthalten die Bänder dabei ausschließlich vollbesetzte Plätze mit vier Ladungsträgern pro Gitterplatz. Die Energie pro Einheitszelle der energetisch günstigsten Konfiguration bei  $\nu=4$  ist:

$$E = 54.568 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon a} \approx 892, 2 \, \text{meV}.$$

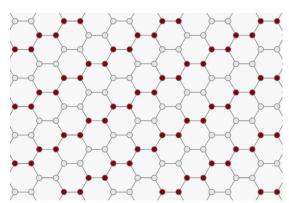


Abb. 15:  $\nu = 4$ , 2x2-Periodizität

Es ist auffällig, dass nur für  $\nu=1$  die Symmetrie des zugrundeliegenden Honigwabengitters erhalten ist, während die Symmetrie des Honigwabengitters für  $\nu=2,3$  und 4 gebrochen wird. Zum einen handelt es sich hier um eine Brechung der Rotationssymmetrie. Ein solcher Zustand gebrochener Rotationssymmetrie wird als nematisch bezeichnet, in Anlehnung an nematische Flüssigkristalle. Außerdem wird die Gittertranslationssymmetrie gebrochen. Ein solcher Zustand wird Ladungsdichtewelle genannt. Wir finden eine nematische Ladungsdichtewelle für  $\nu \in 2,3,4$ .

# 4.2 Erweiterte Hund'sche Regel

Beim Minimieren der Energien mit dem Metropolis-Algorithmus stellten wir fest, dass es möglich ist, für jede gegebene Verteilung der Ladungsträger  $n_i$  auf die Gitterplätze  $\vec{i}=(n_1,n_2,l)$  direkt die beste Konfiguration  $n_{i\sigma\xi}$  zu bestimmen. Dazu konnten wir in Anlehnung an die Hund'sche Regel der Atomphysik [7] eine "erweiterte Hund'sche Regel" für Spin- und Valleyordnung der Elektronen in Moiré-Strukturen zweier gegeneinander verdrehten Lagen Graphen aufstellen:

Für alle Elektronenkonfigurationen  $n_i$  wird die energetisch günstigste Konfiguration  $n_{i\sigma\xi}$  erreicht, indem auf jeder Gitterseite i die Besetzung der Plätze mit Ladungsträgern in der gleichen einheitlichen Reihenfolge für Spinindex  $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$  und Valleyindex  $\xi \in \{+, -\}$  geschieht, sofern dabei jeweils zuerst die zwei Plätze mit gleichgerichtetem Spin aufgefüllt werden.

Die vier einzelnen Plätze  $n_{i\uparrow+}$ ,  $n_{i\uparrow-}$ ,  $n_{i\downarrow+}$ ,  $n_{i\downarrow-} \in \{0,1\}$ , die auf einer Gitterseite i durch Elektronen besetzt werden können, werden im folgenden als ein Vektor  $\vec{n}_i = (n_{i\uparrow+}, n_{i\downarrow-}, n_{i\downarrow+}, n_{i\downarrow-})$  dargestellt.

Eine Besetzung, bei der die Regel erfüllt ist, wird zum Beispiel erreicht, indem die durch die Elemente des Vektors  $\vec{n}_i$  dargestellten Plätze auf den Gitterseiten i stets von links nach rechts aufgefüllt werden (Beispiel: für  $n_i = 3$  ist  $\vec{n}_i = (1, 1, 1, 0)$  oder für  $n_i = 1$  ist  $\vec{n}_i = (1, 0, 0, 0)$ ).

Um die allgemeine Gültigkeit der Regel nachzuvollziehen, betrachten wir den verwendeten Term für die Energie einer Elektronenverteilung  $n_{i\sigma\mathcal{E}}$ :

$$E = \frac{1}{2} E_0^U \sum_{i} \sum_{(\sigma\xi) \neq (\sigma'\xi')} n_{i\sigma\xi} n_{i\sigma'\xi'} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} E_{(|i-j|)}^U n_i n_j$$

$$-E_0^J \sum_{i} \sum_{\sigma} n_{i\sigma+} n_{i\sigma-} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{\sigma\xi} E_1^J n_{i\sigma\xi} n_{j\sigma\xi}$$
(17)

Die Verteilung der Elektronen eines Gitterplatzes auf die Zustände  $(\sigma, \xi)$  für eine gegebene Elektronenkonfiguration  $n_i$  ist diejenige, für die die Energie minimal ist. Dazu müssen die Summen der Austauschwechselwirkungsterme möglichst groß werden.

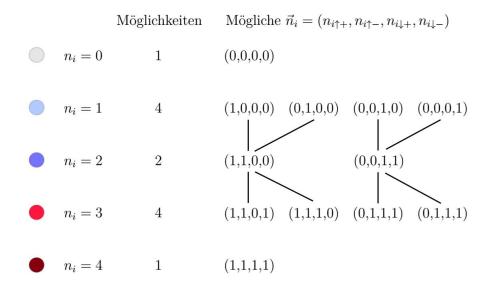
Die Summe  $E_0^J \sum_i \sum_{\sigma} n_{i\sigma+} n_{i\sigma-}$  wird dann möglichst groß, wenn die Elektronen auf einem Platz möglichst gleiche Spinzustände haben. Die Summe  $\frac{1}{2}E_1^J \sum_{i\neq j} \sum_{\sigma\xi} n_{i\sigma\xi} n_{j\sigma\xi}$  wird dann möglichst groß, wenn die Elektronen benachbarter Gitterseiten wenn möglich den selben Spin- und Valleyzustand haben. Beide Bedingungen beschränken einander nicht, also müssen bei einer gegebenen räumlichen Konfiguration nur diese beiden Bedingungen bestmöglich erfüllt sein. Eine Möglichkeit diese Bedingungen immer bestmöglich zu erfüllen, ist es, stets die vier Plätze einer Gitterseite  $\vec{n}_i$  wie beschrieben "von links nach rechts" aufzufüllen, denn dabei werden jeweils zuerst zwei Plätze gleichen Spins besetzt (erfüllt erste Bedingung, Hund'sche Regel) und es wird zwischen allen benachbarten Gitterseiten jeweils die maximale Anzahl an Elektronen mit gleichem Spin- und Valleyzustand erreicht (das sind genauso viele, wie Elektronen auf der mit weniger Elektronen besetzten Gitterseite vorhanden sind).

Die Hund'sche Regel ist bekannt in der Atomphysik und beschreibt die energetisch günstigste Konfiguration in atomaren Elektronenschalen. Hier haben wir demonstriert, dass eine ähnliche Regel auch für die Elektronenkonfiguration in Graphen-Moiré-Strukturen gilt. Der wesentliche Punkt für die Anwendbarkeit der Regel ist die Tatsache, dass lokale und nicht lokale Terme in der Energie E sich diesbezüglich nicht gegenseitig beschränken. Erst die sich aus dieser Hund'schen Regel ergebenden Vereinfachungen haben die numerischen Rechnungen unserer Arbeit in akzeptabler Rechnungszeit möglich gemacht.

Da wir anhand der räumlichen Konfiguration  $n_i$  immer auf die besten Zustände der Elektronen auf den einzelnen Gitterseiten schließen können und somit die beste Energie aller Konfigurationen mit dieser räumlichen Verteilung  $n_i$  bestimmen können, ist nur die räumliche Verteilung  $n_i$  zu optimieren und somit für den Algorithmus als einziger variabler

Parameter relevant. Die Austauschwechselwirkung wird natürlich trotzdem berücksichtigt, indem wir für jede räumliche Verteilung die Energie der optimalen Konfiguration bestimmen.

Aus der erweiterten Hund'schen Regel können folgende Möglichkeiten für die Verteilung der Elektronen auf einem einzelnen Gitterplatz abgeleitet werden:



Da nicht alle Kombinationen der Konfigurationen möglich sind, wurden alle zusammen erlaubten Konfigurationen durch Linien verbunden.

### 5 Diskussion

Im Rahmen unseres Kooperationsprojektes konnten wir die Elektronenordnung der isolierenden Zustände bei kommensurablen Ladungsträgerdichten in Moiré-Strukturen zweier gegeneinander verdrehten Graphenlagen durch stochastische Optimierung bestimmen. Dazu wurde ein auf die Problemstellung angepasster Metropolis-Algorithmus verwendet. Die Algorithmuseffizienz konnte durch Optimierung der relevanten Parameter und zahlreiche Maßnahmen wie die lokale Energiebestimmung erheblich gesteigert werden, wodurch die Berechnung der Konfigurationen in akzeptabler Zeit überhaupt erst möglich wurde. Von großer Bedeutung für die Bestimmung der Elektronenkonfigurationen war auch die erkannte Regel für die Valley- und Spinordnung des energetisch günstigsten Zustands. Neben der Programmierung erleichtert diese Regel auch das Abschätzen der Anzahl möglicher Zustände einer Elektronenordnung.

Die Elektronenordnungen der betrachteten Füllungen weisen interessante Eigenschaften auf: Die Periodizitäten beschränken sich auf eine Periodenlänge von ein, zwei oder drei Einheitszellen entlang der Basisvektoren. Dabei nimmt die Größe der Perioden mit steigender Ladungsträgerdichte ab oder bleibt gleich.

Insbesondere konnten wir für drei der vier betrachteten Ladungsträgerdichten eine Brechung der Rotations- sowie Translationssymmetrie des zugrundeliegenden Honigwabengitters feststellen. Das nematische Verhalten der von uns bestimmenten Konfigurationen entspricht den Ergebnissen experimenteller Untersuchungen: Mit einer Rastertunnelspektroskopie (STS) können die lokalen Zustandsdichten (LDOS) der Elektronen in der Moiré-Struktur für einen Drehwinkel nahe des "magischen" Winkels bestimmt werden. Dazu werden Proben aus zwei gegeneinander verdrehten Graphenlagen mit einem Rastertunnelmikroskop abgetastet. Beim Anlegen einer Gleichspannung zwischen der zu testenden Oberfläche und der Spitze einer dünnen Nadel, die mit konstantem, kleinen Abstand über die Oberfläche geführt wird, kann bei ausreichend kleinem Abstand zwischen Nadelspitze und Oberfläche ein Strom gemessen werden. Dieser kommt durch einzelne Elektronen zustande, die die Barriere zwischen Nadel und Probe durchtunneln. Aus der gemessenen Stromstärke kann dann auf die lokale Zustandsdichte (LDOS) der Elektronen mit einer der Tunnelspannung entsprechenden Energie geschlossen werden.

Aus Urheberrechtsgründen nicht in der Online Version enthalten

Abb. 16: Rastertunnelspektroskopische Bilder der räumlichen Zustandsdichteverteilung für  $n \approx 1, 2 \times 10^{12}$  Ladungsträger/ $cm^2$ . Links: Brechung der Rotationssymmetrie der LDOS für Zustände mit Fermienergie, rechts: Keine Symmetriebrechung [8]

In Abb. 16 sind die Ergebnisse rasterelektronenspektroskopischer Messungen der räumlichen Zustandsdichteverteilung der Elektronen in der Moiré-Struktur bei einer Ladungsträgerdichte von  $n \approx 1,2 \times 10^{12}$  Ladungsträgern/cm² bildlich dargestellt. Im linken Bild

von Abb. 16, dessen Werte bei einer Tunnelspannung entsprechend der Fermienergie gemessen wurden, ist zu sehen, dass die Zustandsdichteverteilung eine bandartige Struktur annimmt. Da die gemessenen Werte der Zustandsdichteverteilung bei Fermienergie, als die Energie der Elektronen des im Grundzustand höchsten noch besetzten Energieniveaus, große Aussagekraft über die ortsabhängige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in der Moiré-Struktur haben, zeigen die erfassten Daten erste Hinweise darauf, dass für Ladungsträgerdichten nahe Viertelfüllung die 3-fache Rotationssymetrie des Honigwabengitters nicht erhalten bleibt [8]. Somit passen die experimentellen Ergebnisse gut zur nematischen Struktur, die sich in der von uns bestimmten Elektronenordnung für Viertelfüllung zeigt.

Über eine Erhaltung der Translationssymmetrie des Honigwabengitters kann aus den experimentellen Ergebnissen keine Aussage getroffen werden, da die Uniformität der Proben über größere Bereiche nicht gewährleistet ist.

Auf Grundlage des gewonnenen Verständnisses der Elektronenstruktur können nun Rückschlüsse auf das elektronische Verhalten am Phasenübergang zwischen den kristallisierten Phasen der Elektronen im stark korrelierten Zustand und den metallischen Phasen der Elektronen im delokalisierten Zustand gezogen werden. Durch das Wissen über die Eigenschaften des normalleitenden Zustands ist somit ein kleiner Schritt in Richtung des theoretischen Verständnisses der supraleitenden Phase getan. Wie eine zukünftige Theorie der unkonventionellen Supraleitung in Moiré-Strukturen aussehen wird und inwiefern das Auftreten nematischer Zustände für diese von Bedeutung sein wird, ist Thema der aktuellen Forschung am Institut für Theorie der Kondensierten Materie am KIT und bleibt abzuwarten.

# 6 Danksagung

Ganz herzlich bedanken wollen wir uns bei Prof. Jörg Schmalian vom Institut für Theorie der Kondensierten Materie am KIT, der uns dieses Projekt ermöglicht hat. Wir danken ihm für die viele Zeit, die er sich für uns genommen hat, für die vielen Treffen, die uns große Freude bereitet haben, für die große Geduld, mit der er uns die fachlichen Hintergründe anschaulich näher gebracht hat und die vielen wertvollen Einblicke, die er uns durch dieses Projekt ermöglicht hat.

Bei Markus Klug möchten wir uns für die hilfreichen Anregungen, die Berechnung und Erstellung von Abb. 5 und die sehr verständlichen Antworten auf unsere Fragen bedanken. Besonders bedanken möchten wir uns auch bei unseren Kursleitern, Dietmar Gruber und Anke Richert, die uns durch all die Jahre im Hector Seminar begleitet haben. Insbesondere danken wir Herrn Gruber, der uns während der Kooperationsphase weit über das Fachliche hinaus mit Rat und Tat zur Seite stand.

Abschließend gilt unser Dank der Hector Stiftung, die uns und vielen anderen Jugendlichen die Zeit im Hector Seminar ermöglicht hat. Wir sind dankbar für die vielen interessanten und gewinnbringenden Erfahrungen, die wir im Rahmen des Hector Seminars machen durften, für die vielen lehrreichen und unterhaltsamen Projekte und Erlebnisse und die vielen Menschen, die wir im Laufe unserer Zeit im Hector Seminar kennenlernen durften, mit denen wir eine Menge Spaß hatten und die eine große Bereicherung für uns waren.

## Literatur

- [1] K. Balasubramanian, M. Burghard: Chem. Unserer Zeit, 2011, 45, 240 249. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim. 2011
- [2] Y. Cao, V. Fatemi, A. Demir, S. Fang, S. L. Tomarken, J. Y. Luo, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, R. C. Ashoori, P. Jarillo-Herrero: Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices. Nature 556, 80. 2018
- [3] Yuan Cao: Electronic Transport in Low-Angle Twisted Bilayer Graphene. Juni 2016
- [4] X. Lu, P. Stepanov, W. Yang, M. Xie, M. Ali Aamir, I. Das, C. Urgell, K. Watanabe, T. Taniguchi, G. Zhang, A. Bachtold, A. H. MacDonald and D. K. Efetov: Superconductors, Orbital Magnets, and Correlated States in Magic Angle Bilayer Graphene. arXiv:1903.06513. 2019
- [5] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim: The electronic properties of graphene. Reviews of Modern Physics 81. 2009
- [6] M. J. Klug: Nematic stripe density wave order and Mott insulating ground states in small-angle twisted bilayer graphene. arXiv:1909.03074. 2019.
- [7] F. Hund: Deutung der Molekelspektren I und II. Zeitung für Physik 40 und 42. 1927
- [8] A. Kerelsky, L. McGilly, D. M. Kennes, L. Xian, M. Yankowitz, S. Chen, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Hone, C. Dean, A Rubio and A. N. Pasupathy: Magic Angle Spectroscopy. Nature 572, 95. 2019

# Abbildungen

| 1     | Schema des Aufbaus, übernommen von [2]                      |
|-------|---|
| 2     | Diagramm Leitungszustände, übernommen von [4]               |
| 3     | Honigwabengitter, eigene Abbildung                          |
| 4     | Dispersionsrelation Graphen, übernommen von [5] Seite 113 6 |
| 5     | Diagramm Energieanteile, übernommen von [6]                 |
| 6     | Betrachtete Abstände, eigene Darstellung                    |
| 7     | Periodizität, eigene Darstellung                            |
| 8     | Matrixform, eigene Darstellung                              |
| 9     | Umliegende Perioden, eigene Darstellung                     |
| 10-15 | Errechnete Konfigurationen, eigene Darstellung              |
| 16    | Darstellung STS Bilder, übernommen von [8]                  |

# **Anhang**

### Implementierte Energiefunktion:

```
n = ConstantArray\,[\,\{\{1,\,1,\,\theta,\,\theta\},\,\{1,\,1,\,\theta,\,\theta\}\},\,\{2,\,2\}\,]\,;
  N1 = Dimensions[n][[1]];
  N2 = Dimensions[n][[2]];
  Clear[U0, U1, U2, U3, 30, 31];
  U0 = 0.5 * 2.006; U1 = 1.548; U2 = 1.202; U3 = 1.101; J0 = 0.058; J1 = 0.338;
u = \left\{\frac{1}{\sqrt{2}}, \theta\right\};
 a1 = \left\{\frac{\sqrt{3}}{2}, +\frac{1}{2}\right\};
  a2 = \left\{\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right\};
  R1[n1_, n2_, n3_] := n1 a1 + n2 a2 + n3 u;
    r = R1[-1, 1, -1];
   z[r_]:= Which[r==Rl[0,0,0], U0, r==Rl[0,0,1], U1, r==Rl[0,-1,1], U1, r==Rl[-1,0,1], U1, r==Rl[1,0,0], U2, r==Rl[0,1,0], U2, r==Rl[0,1,0], U2, r==Rl[0,1,0], U2, r==Rl[0,1,0], U2, r==Rl[0,1,0], U2, r==Rl[0,1,0], U3, r==Rl[0,1,0], U4, r==Rl[0,1,0], U5, r==Rl[0,1,0], 
          U2, r == R1[1, -1, 0], U2, r == R1[-1, 0, 0], U2, r == R1[-1, 1, 0], U2, r == R1[1, -1, 1], U3, r == R1[-1, -1, 1], U3, r == R1[-1, 1, 1], U3, r == R1[-1, -1, 1], U3, r == R1
  UB, r = R[[0, 0, -1], UI, r = R[[0, 1, -1], UI, r = R[[1, 0, 0], UI, r = R[[0, 1, 0], UI, r =
              r = \texttt{RI[0,0,1],Ui*Total[n[[ni,n2,1]]]*Total[n[[mi,m2,k]]]*0.5-31*0.5Sum[n[[ni,n2,1,0]]*n[[mi,m2,k,0]], \{0,1,4\}], \\ r = \texttt{RI[0,-1,1],}
              U1 + Total[n[[n1, n2, 1]]] + Total[n[[m1, m2, k]]] + 0.5 - 31 + 0.5 Sum [n[[n1, n2, 1, 0]] + n[[m1, m2, k, 0]], {0, 1, 4}], r == R1[-1, 0, 1],
              U1 + Total[n[[n1, n2, 1]]] + Total[n[[n1, n2, k]]] + 0.5 - 31 + 0.5 Sum[n[[n1, n2, k, 0]] + n[[n1, m2, k, 0]], {0, 1, 4}], r == Rl[1, 0, 0], Total[n[[n1, n2, 1]]] + Total[n[[n1, n2, k]]] + 0.5 + U2,
              r == Rl[0, 1, 0], Total[n[[n1, n2, 1]]] * Total[n[[m1, m2, k]]] * 0.5 * U2, r == Rl[0, -1, 0], Total[n[[n1, n2, 1]]] * Total[n[[m1, m2, k]]] * 0.5 * U2, r == Rl[1, -1, 0],
              Total[n[[n1, n2, 1]]] * Total[n[[m1, m2, k]]] * 0.5 * U2, r == R1[-1, 0, 0], Total[n[[n1, n2, 1]]] * Total[n[[m1, m2, k]]] * 0.5 * U2, r == R1[-1, 1, 0],
                Total[n[[n1, n2, 1]]] * Total[n[[m1, m2, k]]] * 0.5 * U2, r == R1[1, -1, 1], Total[n[[n1, n2, 1]]] * Total[n[[m1, m2, k]]] * 0.5 * U3, r == R1[-1, -1, 1],
               (Total[n[[n1, n2, 1]]] - 1) * Total[n[[m1, m2, k]]] * U0 - 30 (n[[n1, n2, 1, 1]] * n[[n1, n2, 1, 2]] * n[[n1, n2, 1, 3]] * n[[n1, n2, 1, 4]]), r == R1[0, 0, -1],
               \texttt{U1} * \mathsf{Total}[\mathsf{n}[[\mathsf{n1}, \mathsf{n2}, 1]]] * \mathsf{Total}[\mathsf{n}[[\mathsf{m1}, \mathsf{m2}, \mathsf{k}]]] * \mathsf{0.5} - \mathsf{31} * \mathsf{0.5} \\ \mathsf{Sum}[\mathsf{n}[[\mathsf{n1}, \mathsf{n2}, 1, \ddot{\mathsf{u}}]] * \mathsf{n}[[\mathsf{m1}, \mathsf{m2}, \mathsf{k}, \ddot{\mathsf{u}}]], \\ \{\ddot{\mathsf{u}}, 1, 4\}], r == \mathsf{R1}[\theta, 1, -1], 
              U1 + Total[n[[n1, n2, 1]]] + Total[n[[m1, m2, k]]] + 0.5 - 31 + 0.5 Sum [n[[n1, n2, 1, 0]] + n[[m1, m2, k, 0]], {0, 1, 4}], r == R1[1, 0, -1],
              r == Rl[0, 1, 0], Total[n[[n1, n2, 1]]] * Total[n[[m1, m2, k]]] * 0.5 * U2, r == Rl[0, -1, 0], U2, r == Rl[1, -1, 0], Total[n[[n1, n2, 1]]] * Total[n[[m1, m2, k]]] * 0.5 * U2, r == Rl[0, -1, 0], Total[n[[m1, m2, k]]] * Tot
              r = \texttt{Rl[-1, 0, 0]}, \\ \texttt{Total[n[[n1, n2, 1]]]} + \texttt{Total[n[[n1, m2, k]]]} + 0.5 + 0.5 + 0.7, \\ r = \texttt{Rl[-1, 1, 0]}, \\ \texttt{Total[n[[n1, n2, 1]]]} + \texttt{Total[n[[n1, m2, k]]]} + 0.5 + 0.7, \\ \texttt{Total[n[[n1, n2, k]]]} + 0.5 + 0.7, \\ \texttt{Total[n[[n1, n2, k]]]} + 0.7, \\ \texttt{Total[n[[n1, n2, k]]} + 0.7, \\ \texttt{Total[n[[n1, n2, k]]]} + 0.7, \\ \texttt{Total[n[[n1, n2, k]]} + 0.7, \\ \texttt
               Total[n[[n1, n2, 1]]] * Total[n[[m1, m2, k]]] * 0.5 * U3, r == R1[1, 1, -1], Total[n[[n1, n2, 1]]] * Total[n[[m1, m2, k]]] * 0.5 * U3, r == R1[-1, 1, -1],
               Total[n[[n1, n2, 1]]] + Total[n[[m1, m2, k]]] + 0.5 + U3, r = r, 0];
       Simplify [
          Sum [Sum [(si[Rl[ni, n2, 1] - Rl[mi, m2, k]] + si[Rl[ni, n2, l] - Rl[mi + Ni, m2, k]] + si[Rl[ni, n2, l] - Rl[mi, m2 + N2, k]] + si[Rl[ni, n2, l] - Rl[mi - Ni, m2, k]] +
                                si[Rl[n1, n2, 1] - Rl[m1, m2 - N2, k]] + si[Rl[n1, n2, 1] - Rl[m1 + N1, m2 + N2, k]] + si[Rl[n1, n2, 1] - Rl[m1 + N1, m2 - N2, k]] + si[Rl[n1, n2, 1] - Rl[m1 - N1, m2 + N2, k]] +
                                s1[R1[n1, n2, 1] - R1[m1 - N1, m2 - N2, k]]), \\ \{m1, 1, N1\}, \\ \{m2, 1, N2\}, \\ \{k, 1, 2\}], \\ \{n1, 1, N1\}, \\ \{n2, 1, N2\}, \\ \{1, 1, 2\}] / (N1 + N2 + 2)]
    MatrixForm [Total[n, {4}]]
```

#### Metropolisalgorithmus:

```
Clear[U0, U1, U2, U3, 30, 31];
    U0 = 0.5 * 2.006; U1 = 1.548; U2 = 1.202; U3 = 1.101; J0 = 0.058; J1 = 0.338;
    n = ConstantArray [ {1, 1}, {2, 2}];
u = \left\{\frac{1}{\sqrt{3}}, \theta\right\};
  a1 = \left\{\frac{\sqrt{3}}{2}, +\frac{1}{2}\right\};
  a2 = \left\{ \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right\};
    For p = 1, p < 16, p + 0.5,
            R1[n1_, n2_, n3_] := n1 a1 + n2 a2 + n3 u;
        N2 = Dimensions[n][[2]];
                    Which[r == R1[0, 0, 0], (n[[n1, n2, L]] - 1) * n[[m1, m2, k]] * U0 -
                             \exists \theta \; ( \mathsf{which}[n[[n1, n2, k]] = \theta, \theta, n[[n1, n2, k]] = 1, \theta, n[[n1, n2, k]] = 3, 1, n[[n1, n2, k]] = 2, 1, n[[n1, n2, k]] = 4, 2]) \;, \; r == R1[\theta, \theta, 1], \; r = 
                         \texttt{U1} * n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} - \textbf{31} * \textbf{0.5} - \textbf{3
                        \mathtt{U1} * n[[n1, n2, l]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 - 31 * 0.5 (If[n[[n1, n2, l]] < n[[m1, m2, k]], n[[n1, n2, l]], n[[m1, m2, k]]]), r == R1[-1, 0, 1],
                         \texttt{U1} * n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} - \textbf{31} * \textbf{0.5} \\ \texttt{U1} * n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]]), r = \texttt{R1} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} \\ \texttt{(1, 0, 0)}, n[[m1, m2, k]] * \texttt{(1, 
                        r = R1[0, 1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[0, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, -1, 0], n[[n1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, 0], n[[n1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, 0], n[[n1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, 0], n[[n1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, 0], n[[n1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, 0], n[[n1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, 0], n[[n1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, 0], n[[n1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, 0], n[[n1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, 0], n[[n1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, 0], n[[n1, m2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[1, 0], n[[n1, m2, k]] 
                         r = \mathtt{RI}[-1,0,0], n[[n1,n2,t]] + n[[n1,n2,k]] + 0.5 + 12, r = \mathtt{RI}[-1,1,0], n[[n1,n2,t]] + n[[n1,n2,k]] + 0.5 + 12, r = \mathtt{RI}[-1,-1,1], n[[n1,n2,t]] + n[[n1,n2,k]] + 0.5 + 12, r = \mathtt{RI}[-1,-1,1], n[[n1,n2,t]] + n[[n1,n2,k]] + 0.5 + 12, r = \mathtt{RI}[-1,-1,1], n[[n1,n2,t]] + n[[n1,n2,k]] + 0.5 + 12, r = \mathtt{RI}[-1,-1,1], n[[n1,n2,t]] + 
                        (n[\lceil n1, n2, k] \rceil - 1) \star n[\lceil n1, n2, k] \rceil \star 00 - 30 \text{ (Which} [\lceil [n1, n2, k] \rceil = 0, 0, n[\lceil n1, n2, k] \rceil = 1, 0, n[\lceil n1, n2, k] \rceil = 3, 1, n[\lceil n1, n2, k] \rceil = 2, 1, n[\lceil n1, n2, k] \rceil = 4, 2]),
                        r = \texttt{RI[0,0,-1]}, \texttt{UI} * n[[n1,n2,L]] * n[[m1,m2,k]] * 0.5 - \texttt{DI} * 0.5 - \texttt{DI} * 0.5 (\texttt{IF}[n[[n1,n2,L]] < n[[m1,m2,k]], n[[n1,n2,L]], n[[m1,m2,k]])), \\ r = \texttt{RI[0,0,-1]}, \texttt{UI} * n[[n1,n2,L]] * n[[m1,m2,k]] * n[[m1,m2,L]], \\ n[[m1,m2,L]] * n[[m1,m2,L]] *
                         \texttt{U1} * n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * \textbf{0.5} - \texttt{J1} * \textbf{0.5} (\texttt{If}[n[[n1, n2, L]] < n[[m1, m2, k]], n[[n1, n2, L]], n[[m1, m2, k]]]), r == \texttt{R1}[\textbf{1}, \textbf{0}, -\textbf{1}], n[[m1, m2, k]]), r == \texttt{R1}[\textbf{1}, \textbf{0}, -\textbf{1}], n[[m1, m2, k]], n[[m1, m2, k]]), r == \texttt{R1}[\textbf{1}, \textbf{0}, -\textbf{1}], n[[m1, m2, k]], 
                        U1 * n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 - 31 * 0.5 (If[n[[n1, n2, L]] < n[[m1, m2, k]], n[[m1, m2, L]], n[[m1, m2, k]]]), r == R1(1, 0, 0], n[[n1, n2, L]] * n[[m1, m2, k]] * 0.5 + U2,
                        n[[n1, n2, l]] * n[[n1, n2, k]] * 0.5 * U2, r = R1[-1, 1, 0], n[[n1, n2, l]] * n[[n1, n2, k]] * 0.5 * U2, r = R2[1, -1, -1], n[[n1, n2, l]] * n[[n1, n2, k]] * 0.5 * U3, r = R1[1, 1, -1], n[[n1, n2, l]] * n[[n1, n2, k]] * 0.5 * U3, r = R1[-1, 1, -1], n[[n1, n2, l]] * n[[n1, n2, k]] * 0.5 * U3, r = r, 0];
            x[q,v]:= If[v=1, Which[q=0, R1[0,0,0], q=1, R1[0,0,1], q=2, R1[-1,0,1], q=3, R1[0,-1,1], q=4, R1[1,0,0], q=5, R1[0,1,0], q=6, R1[-1,0,0], q=5, R1[0,1,0], q=5,
                                          = 7, R1[0, -1, 0], q = 8, R1[1, -1, 0], q = 9, R1[-1, 1, 0], q = 10, R1[1, -1, 1], q = 11, R1[-1, -1, 1], q = 12, R1[-1, 1, 1]],
                        Which[q = 0, Rl[0, 0, 0], q = 1, Rl[0, 0, -1], q = 2, Rl[1, 0, -1], q = 3, Rl[0, 1, -1], q = 4, Rl[1, 0, 0], q = 5, Rl[0, 1, 0], q = 6, Rl[-1, 0, 0], q = 7, Rl[0, -1, 0],
                                q = 8, \, \texttt{Rl[1, -1, 0]}, \, q = 9, \, \texttt{Rl[-1, 1, 0]}, \, q = 10, \, \texttt{Rl[-1, 1, -1]}, \, q = 11, \, \texttt{Rl[1, 1, -1]}, \, q = 12, \, \texttt{Rl[1, -1, -1]]};
            z1[q_,v_]:=If[v=1, Which[q=0,0,q=1,0,q=2,-1,q=3,0,q=4,1,q=5,0,q=6,-1,q=7,0,q=8,1,q=9,-1,q=10,1,q=11,-1,q=12,-1],
                        {\sf Which}[q=0,0,q=1,0,q=2,1,q=3,0,q=4,1,q=5,0,q=6,-1,q=7,0,q=8,1,q=9,-1,q=10,-1,q=11,1,q=12,1]];
          \mathbf{z2}[q\ ,v\ ]:=\mathbf{If}[v=1,\mathbf{Which}[q=0,0,q=1,0,q=2,0,q=3,-1,q=4,0,q=5,1,q=6,0,q=7,-1,q=8,-1,q=9,1,q=10,-1,q=11,-1,q=12,1],
                        \mathsf{Which}[q=0,0,q=1,0,q=2,0,q=3,1,q=4,0,q=5,1,q=6,0,q=7,-1,q=8,-1,q=9,1,q=10,1,q=11,1,q=12,-1]
          \mathbf{z3}[q\_, v\_] := \mathbf{If}[v=1, \mathbf{Which}[q=0, 0, q=1, 1, q=2, 1, q=3, 1, q=4, 0, q=5, 0, q=6, 0, q=7, 0, q=8, 0, q=9, 0, q=10, 1, q=11, 1, q=12, 1],
                        \mathsf{Which}[q=0,0,q=1,-1,q=2,-1,q=3,-1,q=4,0,q=5,0,q=6,0,q=7,0,q=8,0,q=9,0,q=10,-1,q=11,-1,q=12,-1]]
    T = 1; --- General: "Overflow occurred in computation."
                For[j = -5, j < 75, j ++, T = e^(- (1 / (2p)) j); For[i = 1, i < 200, i++, rll = RandomInteger[{1, Nl}]; rl2 = RandomInteger[{1, N2}]; rl3 = RandomInteger[{1, N2}];
                            r21 = RandomInteger[{1, N1}]; r22 = RandomInteger[{1, N2}]; r23 = RandomInteger[{1, 2}]; If [n[[r11, r12, r13]] < 4, If [n[[r21, r22, r23]] > 0,
                                          n = Replace Part[n, \{r11, r12, r13\} \rightarrow \{n[[r11, r12, r13]] + 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, \{r21, r22, r23\} \rightarrow \{n[[r21, r22, r23]] - 1\}]; n = Replace Part[n, [r21, r22, r23]] - 1\}
                                                        (2((Sum[s[x[i,r13],n,r11,r12,r13,Mod[r11+z1[i,r13]-1,N1]+1,Mod[r12+z2[i,r13]-1,N2]+1,r13+z3[i,r13]],{i,0,12}])+
                                                                                                   (Sum[s[x[i, r23], n, r21, r22, r23, Mod[r21+z1[i, r23]-1, N1]+1, Mod[r22+z2[i, r23]-1, N2]+1, r23+z3[i, r23]], {i, 0, 12}]) -
                                                                                                   (Sum[s[x[i, r13], n1, r11, r12, r13, Mod[r11 + z1[i, r13] - 1, N1] + 1, Mod[r12 + z2[i, r13] - 1, N2] + 1, r13 + z3[i, r13]], \{i, 0, 12\}]) - (Sum[s[x[i, r13], n1, r11, r12, r13, Mod[r11 + z1[i, r13] - 1, N1] + 1, Mod[r12 + z2[i, r13] - 1, N2] + 1, r13 + z3[i, r13]], \{i, 0, 12\}]) - (Sum[s[x[i, r13], n1, r11, r12, r13, Mod[r11 + z1[i, r13] - 1, N1] + 1, Mod[r12 + z2[i, r13] - 1, N2] + 1, r13 + z3[i, r13]], \{i, 0, 12\}]) - (Sum[s[x[i, r13], n1, r12, r13, Mod[r11 + z1[i, r13] - 1, N1] + 1, Mod[r12 + z2[i, r13] - 1, N2] + 1, r13 + z3[i, r13]], \{i, 0, 12\}]) - (Sum[s[x[i, r13], n1, r12, r13, Mod[r11 + z1[i, r13] - 1, N1] + 1, Mod[r12 + z2[i, r13] - 1, N2] + 1, r13 + z3[i, r13]], \{i, 0, 12\}]) - (Sum[s[x[i, r13], n1, r12, Mod[r12 + z1]], Mod[r12 + z2[i, r13] - 1, N2] + 1, Mod[r12 + z3[i, r13]], Mod[r1
                                                                                                   (Sum[s[x[i, r23], n1, r21, r22, r23, Mod[r21+z1[i, r23]-1, N1]+1, Mod[r22+z2[i, r23]-1, N2]+1, r23+z3[i, r23]], \{i, \theta, 12\}])) = (Sum[s[x[i, r23], n1, r21, r22, r23, Mod[r21+z1[i, r23]-1, N1]+1, Mod[r22+z2[i, r23]-1, N2]+1, r23+z3[i, r23]], \{i, \theta, 12\}])) = (Sum[s[x[i, r23], n1, r21, r22, r23, Mod[r21+z1[i, r23]-1, N1]+1, Mod[r22+z2[i, r23]-1, N2]+1, r23+z3[i, r23]], \{i, \theta, 12\}])) = (Sum[s[x[i, r23], n1, r21, r22, r23, Mod[r21+z1[i, r23]-1, N1]+1, Mod[r22+z2[i, r23]-1, N2]+1, r23+z3[i, r23]], \{i, \theta, 12\}])) = (Sum[s[x[i, r23], n1, r23, r23, Mod[r21+z1[i, r23]-1, N1]+1, Mod[r22+z2[i, r23]-1, N2]+1, r23+z3[i, r23]], \{i, \theta, 12\}])) = (Sum[s[x[i, r23], n1, r23, r23, Mod[r21+z1[i, r23]-1, N1]+1, Mod[r22+z2[i, r23]-1, N2]+1, r23+z3[i, r23]], \{i, \theta, 12\}])) = (Sum[s[x[i, r23], n2, Mod[r21+z1[i, r23]-1, N1]+1, Mod[r22+z2[i, r23]-1, N2]+1, Mod[r22+z2[i, r23]-1, Mod[r22+z2]-1, Mod[r22+z2[i, r23]-1, Mod[r22+z2[i, r23]-1, Mod[r22+z2[i, r23]-1, Mod[r22+z2]-1, Mod[r22+z2[i, r23]-1, Mod[r22+z2]-1, Mod[r22+z2]-1, Mod[r22+z2]-1, Mod[r22+z2]-1, Mod[r22+z2]-1, Mod[r22+z2]-1, Mod[r22+z2]-1, Mod[r22+z2]-1
                                                                            (s[R1[\theta,\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13,r11,r12,r13]+s[R1[\theta,\theta,\theta],\eta,r21,r22,r23,r21,r22,r23]-s[R1[\theta,\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r11,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12,r13]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-s[R1[\theta,\theta],\eta,r12]-
                                                                            -2(s[R1[ri1-r21, ri2-r22, ri3-r23], n, ri1, ri2, ri3, r21, r22, r23] + s[R1[ri1-r21+N1, ri2-r22, ri3-r23], n, ri1, ri2, ri3, r21, r22, r23] +
                                                                                                 s[R1[rii - r2i - Ni, ri2 - r22, ri3 - r23], n, rii, ri2, ri3, r2i, r22, r23] + s[R1[rii - r2i, ri2 - r22 + N2, ri3 - r23], n, rii, ri2, ri3, r21, r22, r23] + s[R1[rii - r2i, ri2 - r22 + N2, ri3 - r23], n, rii, ri2, ri3, r21, r22, r23] + s[R1[rii - r2i + N1, ri2 - r22 + N2, ri3 - r23], n, rii, ri2, ri3, r21, r22, r23] + s[R1[rii - r2i + N1, ri2 - r22 + N2, ri3 - r23], n, rii, ri2, ri3, r21, r22, r23]
                                                                                                   5[R[[rii-r2i+Ni, ri2-r22-N2, ri3-r23], n, rii, ri2, ri3, r2i, r22, r23] + 5[R[[rii-r2i-Ni, ri2-r22+N2, ri3-r23], n, rii, ri2, ri3, r2i, r22, r23] + 5[R[[rii-r2i-Ni, ri2-r22+N2, ri3-r23], n, rii, ri2, ri3, r2i, r22, r23])
                                                                            +2(s[R1[r11-r21, r12-r22, r13-r23], n1, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r22, r13-r23], n1, r11, r12, r13, r21, r22, r23] +
                                                                                                 s[R1[r11-r21-N1, r12-r22, r13-r23], n1, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21, r12-r22+N2, r13-r23], n1, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21, r12-r22+N2, r13-r23], n1, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r22+N2, r13-r23], n1, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r22+N2, r13-r23], n1, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r22+N2, r13-r23], n1, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r22+N2, r13-r23], n1, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r22+N2, r13-r23], n1, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r22+N2, r13-r23], n1, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r22+N2, r13-r23], n1, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r22+N2, r13-r23], n1, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r22+N2, r13-r23], n1, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r22+N2, r13-r23], r11, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r22+N2, r13-r23], r11, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r22+N2, r13-r23], r11, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r22+N2, r13-r23], r11, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r22+N2, r13-r23], r11, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r22+N2, r13-r23], r11, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r22+N2, r13-r23], r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r22+N2, r13-r23], r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r22+N2, r13-r23], r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r22+N2, r13-r23], r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r22+N2, r13-r23], r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r21+N2, r13-r23], r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r21+N2, r13-r23], r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r13+N2, r13-r23], r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r21+N2, r13-r23], r11, r12, r13, r21, r22, r23] + s[R1[r11-r21+N1, r12-r21+N2, r13-r23], r11, r12, r13, r21, r
                                                                                                   5[R1[r11-r21+N1, r12-r22-N2, r13-r23], n1, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + 5[R1[r11-r21-N1, r12-r22+N2, r13-r23], n1, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + 5[R1[r11-r21-N1, r12-r22+N2, r13-r23], n1, r11, r12, r13, r21, r22, r23] + (2 + N1 + N2);
                                            r = N[Exp[(-(e-e1)/(T))]]; If[RandomReal[{0,1}] < r, n1 = n; e1 = e, n = n1; e = e1];
                                            If [ e < be, be = e; bn = n]]]]] Print[2 * be]; Print[bn];]</pre>
```

# Selbstständigkeitserklärung

| Hiermit  | versich   | ern w   | vir, o | dass | wir | diese | Arb                  | $_{ m eit}$ | nur | unter | Ber                  | ratung | von   | Profes | ssor  | Jörg |
|----------|-----------|---------|--------|------|-----|-------|----------------------|-------------|-----|-------|----------------------|--------|-------|--------|-------|------|
| Schmalia | an und    | Dietr   | mar    | Gru  | ber | sowie | $\operatorname{der}$ | Ver         | wen | dung  | $\operatorname{der}$ | angege | ebene | n Que  | ellen | und  |
| Hilfsmit | tel verfa | asst ha | aber   | 1.   |     |       |                      |             |     |       |                      |        |       |        |       |      |

| Ort, Datum | Antonia Wechselberger |  |
|------------|-----------------------|--|
|            |                       |  |
| Ort, Datum | Lasse Merkens         |  |