

**Effekte langreichweitiger Wechselwirkungen
in Metalloxiden**

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Chem. Florian Janetzko

geboren am 29.08.1973
in Eutin

2003

Referent: Prof. Dr. K. Jug
Korreferent: Priv.-Doz. Dr. T. Bredow
Tag der Promotion: 23.05.2003

Herrn Prof. Dr. K. Jug danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit anzufertigen und für seine wertvollen Anregungen und Diskussionen.

Bei Herrn Priv.-Doz. Dr. T. Bredow bedanke ich mich für seine hilfreichen Ratschläge und lehrreiche Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. A.M. Köster danke ich für die herzliche Gastfreundschaft und zahlreiche Diskussionen während meines Aufenthaltes am Forschungsinstitut CINVESTAV in Mexiko-Stadt.

Bei den Mitgliedern des Arbeitskreises Theoretische Chemie möchte ich mich herzlich für die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie die wertvollen Hinweise und Anregungen bedanken.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für ein Stipendium.

Die Berechnungen zur Erstellung dieser Arbeit wurden am Regionalen Rechenzentrum Niedersachsen in Hannover auf einem Sun Enterprise 10000 Workstation-Cluster sowie diversen Workstations und PCs der Theoretischen Chemie der Universität Hannover durchgeführt.

Abstract

Properties of metal-oxide solids and surfaces are investigated using quantum chemical methods. The free cluster model, the supercell model and the cyclic cluster model are compared. An implementation of the cyclic cluster model within the framework of the density-functional theory (DFT) program ALLCHEM is presented and tested. The cyclic cluster model in the formalism of the semiempirical SCF-MO method MSINDO is described. A brief review of the Ewald method for the calculation of long-range electrostatic interactions is given and its implementation in MSINDO is presented. The effects of long-range interactions on the modelling of metal oxides are discussed using free clusters and cyclic clusters with and without Madelung terms for magnesium oxide, rutile and anatase. The structural parameters of zinc oxide are optimized within the cyclic cluster model in MSINDO in consideration of the Madelung terms. The parameters are compared with experimental values from the literature. Starting from the obtained bulk geometry the ZnO(10 $\bar{1}$ 0) surface is investigated and the surface structure and energy are calculated. The results are compared with available experimental and theoretical data. Supercell calculations and cyclic cluster calculations are performed to optimize the lattice parameters of α -Al₂O₃. The structure of the valence band is calculated. Neutral and positively charged oxygen vacancies in bulk α -Al₂O₃ are simulated including the structural relaxation around the vacancies and the defect-formation energies are calculated. Three possible terminations by aluminium atoms of the Al₂O₃(0001) surface are considered and the optimized surface structures and energies are compared with results from the literature. Using the energetically most favourable surface structure the adsorption of a single water molecule is investigated. Both, the molecular and the dissociative adsorption on the defect-free surface are considered. Furthermore the dissociation of H₂O at a surface oxygen vacancy is studied. The results are compared to experimental and theoretical results from the literature.

Keywords: cyclic cluster model, Ewald summation, metal oxides

Kurzzusammenfassung

Mit Hilfe quantenchemischer Methoden werden Eigenschaften von Metalloxidfestkörpern und -oberflächen untersucht. Der Ansatz des freien Clustermodells, des Superzellen- sowie des zyklischen Clustermodells zur Beschreibung von Festkörpern und Oberflächen werden miteinander verglichen. Eine Implementierung des zyklischen Clustermodells im Rahmen des Dichtefunktionalprogramms ALLCHEM wird vorgestellt und anhand von Rechnungen an Testsystemen überprüft. Das zyklische Clustermodell im Formalismus der semiempirischen SCF-MO-Methode MSINDO wird kurz beschrieben. Die Ewald-Methode zur Berechnung langreichweitiger elektrostatischer Wechselwirkungen wird erläutert und ihre Implementierung in MSINDO vorgestellt. Die Effekte der langreichweitigen Wechselwirkungen auf die Modellierung von Metalloxidfestkörpern und -oberflächen werden anhand von Rechnungen mit freien und zyklischen Clustern mit und ohne Einbeziehung des Madelungpotenzials an Magnesiumoxid sowie Titandioxid (Rutil, Anatas) untersucht. Die strukturellen Parameter des Zinkoxidfestkörpers werden im Rahmen des zyklischen Clustermodells unter Berücksichtigung der elektrostatischen Wechselwirkungen mit MSINDO optimiert und mit experimentellen Resultaten aus der Literatur verglichen. Darauf aufbauend wird die $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche modelliert. Die relaxierte Oberflächenstruktur sowie die Oberflächenenergie werden berechnet und im Zusammenhang mit theoretischen und experimentellen Arbeiten der Literatur diskutiert. Die Gitterparameter von Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) werden mittels zyklischer Cluster in MSINDO sowie mit Hilfe von Superzellenrechnungen optimiert. Die elektronische Struktur wird berechnet und mit Resultaten aus Experimenten verglichen. Neutrale und einfach positiv geladene Sauerstoff-Fehlstellen im Al_2O_3 -Festkörper werden modelliert und Defektbildungsenergien sowie strukturelle Änderungen berechnet. Für die $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche werden drei unterschiedliche Aluminiumterminierungen untersucht und hinsichtlich ihrer Oberflächenenergie und -relaxation mit experimentellen und theoretischen Ergebnissen der Literatur verglichen. Die energetisch günstigste Oberfläche wird zur Simulation der Adsorption von Wasser auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ verwendet. Dabei wird die Adsorption eines einzelnen Wassermoleküls auf der defektfreien Oberfläche sowie an einer Sauerstoff-Fehlstelle auf der Oberfläche modelliert. Die Resultate werden im Rahmen experimenteller Befunde diskutiert.

Schlagwörter: zyklisches Clustermodell, Ewaldsummation, Metalloxide

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Quantenchemische Grundlagen	4
2.1	Das Hartree-Fock-Verfahren	5
2.2	Konfigurationswechselwirkung (CI)	9
2.3	Die semiempirische Methode MSINDO	11
2.4	Die Kohn-Sham-Methode	13
3	Modellierung von Festkörpern und Oberflächen	17
3.1	Das freie Clustermodell (FCM)	18
3.2	Das Superzellenmodell (SCM)	20
3.3	Das zyklische Clustermodell (CCM)	23
4	Implementierungen des CCM	28
4.1	Das zyklische Clustermodell im MSINDO-Formalismus	28
4.2	Das zyklische Clustermodell im Rahmen des Dichtefunktionalprogramms ALLCHEM	29
5	Langreichweitige Wechselwirkungen im zyklischen Clustermodell	35
5.1	Die Ewald-Methode	37
5.2	Langreichweitige Wechselwirkungen in MSINDO	42
6	Simulationen von Festkörper- und Oberflächeneigenschaften	44
6.1	Freie und zyklische Cluster-Rechnungen an MgO und TiO ₂	44
6.1.1	Experimentelle Grundlagen und Auswahl der Cluster	44
6.1.2	Ergebnisse freier und zyklischer Cluster-Rechnungen	48
6.2	Zinkoxid (ZnO)	55
6.2.1	Experimentelle Grundlagen	55
6.2.2	Modellierung des idealen Festkörpers	56
6.2.3	Die ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche	61
6.3	Aluminiumoxid (α -Al ₂ O ₃ , Korund)	68
6.3.1	Experimentelle Grundlagen	68
6.3.2	Modellierung des idealen Festkörpers	69

6.3.3	Modellierung von Punktdefekten	75
6.3.4	Die α -Al ₂ O ₃ (0001)-Oberfläche	78
7	Wasseradsorption an α-Al₂O₃(0001)	84
7.1	Experimentelle und theoretische Grundlagen	84
7.2	Adsorption auf der defektfreien Oberfläche	87
7.3	Adsorption an einem F _s -Zentrum	93
8	Zusammenfassung	95
	Literaturverzeichnis	98

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

$\{\mathbf{a}_i\}$	Basis des direkten Raums
$\{\mathbf{b}_i\}$	Basis des reziproken Raums
BZ	Brillouin-Zone
CCM	Zyklisches Clustermodell (cyclic cluster model)
CCMM	Zyklisches Clustermodell (cyclic cluster model) mit Madelungtermen
c-GTO	kontrahierte Gaußfunktion
CI	Konfigurationswechselwirkung (configuration interaction)
δ_{ab}	relative Änderung des Abstandes zwischen den Schichten a und b
d_{ab}	Abstand zwischen Schicht a und Schicht b
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DZVP	doppel-zeta plus Valenzpolarisation
el	elektronisch
E_B	Bindungsenergie pro Formeleinheit
EELS	electron-energy-loss spectroscopy
E_L	Bandlücke
E_s	Oberflächenenergie
E_{xc}	Austauschkorrelationsenergie
ELEED	elastic low-energy-electron diffraction
\hat{F}	Fockoperator
\mathbf{F}	Fockmatrix
FCM	freies Clustermodell (free cluster model)
GGA	generalized gradient approximation
GTO	Gaußfunktion (Gaussian-type orbital)
\hat{H}	Hamiltonoperator
\mathbf{H}	Rumpfmatrix
HF	Hartree-Fock
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
HREELS	high resolution electron-energy-loss spectroscopy
INDO	intermediate neglect of differential overlap
IVO	improved virtual orbital
$\boldsymbol{\kappa}$	Vektor des reziproken Raums innerhalb der BZ
\mathbf{k}	allgemeiner Vektor des reziproken Raums
\mathbf{K}	Kohn-Sham-Matrix
KS	Kohn-Sham
LCAO	linear combination of atomic orbitals
LDA	lokale Dichteapproximation
LEED	low-energy-electron diffraction

μ	Basisfunktion
MCM	molekulares Cluster-Modell (molecular cluster model)
MSINDO	modified SINDO
ϕ_μ	Basisfunktion
Φ	Wellenfunktion
ψ	Raumorbital
Ψ	Slater-Determinante
P	Dichtematrix
PUC	primitive Einheitszelle (primitive unit cell)
q	Nettoladung
Q	Elektronenladung
ρ	elektronische Dichte
r	Elektronenkoordinate <i>oder</i> Koordinate einer Punktladung
R	Kernkoordinate
S	Überlappungsmatrix
SCF	self-consistent field
SCM	Superzellenmodell (supercell model)
SINDO	symmetrically orthogonalized INDO
STO	Slaterfunktion (Slater-type orbital)
TPD	temperature-programmed desorption
TZVP	triple-zeta plus Valenzpolarisation
VBK	Valenzbandkante
v_{xc}	Austauschkorrelationspotenzial
WSZ	Wigner-Seitz-Zelle
χ	Spinorbital
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (x-ray photoelectron spectroscopy)
Z	Kernladung

1 Einleitung

Metalloxide kristallisieren in einer großen Anzahl von verschiedenen Strukturen und zeigen ein breites Spektrum bezüglich ihrer elektronischen Eigenschaften, angefangen von den metallisch leitenden Wolfram-Bronzen (M_xWO_3) über Halbleitermaterialien wie beispielsweise Ti_2O_3 bis hin zu den Isolatoren MgO und Al_2O_3 mit Bandlücken von über 5 eV. Auf Grund dieser Vielfalt von Eigenschaften sind Metalloxide für viele technische Anwendungen von großer Bedeutung. Oxide dienen in Form von dünnen Filmen als Korrosionsschutz für Metalle. Darüber hinaus werden sie wie beispielsweise ZnO zur Herstellung von Gassensoren verwendet und spielen zudem als Ionenleiter in Festkörperbrennstoffzellen eine wichtige Rolle. Einen großen Anwendungsbereich für Metalloxide stellen katalytische Prozesse dar. Hierbei sind sie entweder selbst katalytisch aktiv, wie z. B. Vanadium- oder Titanoxide, oder sie dienen als Trägermaterial für die eigentliche katalytisch aktive Spezies. Insbesondere Al_2O_3 ist ein sehr häufig verwendetes Trägermaterial, das unter anderem in Abgaskatalysatoren eingesetzt wird.

Die Zahl experimenteller Untersuchungen an Metalloxiden und insbesondere an Metalloxidoberflächen ist in den vergangenen drei Jahrzehnten kontinuierlich angestiegen [1]. Trotz der Verbesserung bestehender und der Entwicklung neuer Methoden sind viele Eigenschaften experimentell nur schwer zu bestimmen. Hierzu zählen beispielsweise genaue Oberflächenstrukturen, Adsorptionsenergien oder auch Defektbildungsenergien. Mit Hilfe von quantenchemischen Methoden können Experimente ergänzt und experimentell schlecht zugängliche Größen bestimmt werden. Zur quantenchemischen Untersuchung von Festkörpern und Oberflächen sind verschiedene Modelle entwickelt worden [2]. Neben dem freien Clustermodell (FCM) sind dies das Superzellenmodell (SCM) sowie das zyklische Clustermodell (CCM). Auf Grund ihres ionischen Charakters treten in Metalloxiden langreichweitige elektrostatische Wechselwirkungen auf. Sie müssen bei der Modellierung dieser Systeme berücksichtigt werden.

In dieser Arbeit sollen strukturelle und elektronische Eigenschaften von ausgewählten Metalloxiden modelliert werden. Neben den defektfreien Festkörpern und Oberflächen werden auch Punktdefekte sowie die Adsorption von Wasser betrachtet. Hierbei sollen insbesondere die Effekte der langreichweitigen Wechselwirkungen bei der quantenchemischen Modellierung dieser Systeme im Rahmen des CCM untersucht werden. Die

semiempirische SCF-MO-Methode MSINDO [3] hat sich bereits für die Simulation ionischer Systeme mit freien und eingebetteten Clustern bewährt. Mit ihr lassen sich Festkörperausschnitte von bis zu 1000 Atomen behandeln. Sie wird neben auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) basierenden Programmen für die Modellierungen in dieser Arbeit verwendet. Nach einer kurzen Darstellung der quantenchemischen Methoden und ihrer Grundlagen wird in Kapitel drei ein Überblick über die verschiedenen Ansätze zur Modellierung von Festkörpern und Festkörperoberflächen gegeben. Es werden die Vor- und Nachteile der einzelnen Modelle diskutiert. Das CCM vereinigt dabei die Vorteile des FCM und SCM.

In Kapitel vier werden Implementierungen des CCM in verschiedenen quantenchemischen Methoden vorgestellt. Nach der kurzen Beschreibung der Implementierung des CCM von Bredow *et al.* [4] im Rahmen der MSINDO-Methode wird eine Realisierung des Modells für das Dichtefunktionalprogramm ALLCHEM [5] vorgestellt und durch Rechnungen an Testsystemen überprüft.

Die Berücksichtigung von langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen erfolgt mit Hilfe einer auf Ewald [6] zurückgehenden Summationstechnik. Die ausführliche Behandlung der Ewald-Methode sowie ihre Implementierung in das MSINDO-CCM ist Gegenstand des fünften Kapitels.

Die Modellierung von Festkörper- und Oberflächeneigenschaften verschiedener Metalloxide wird in Kapitel sechs dargestellt. Zunächst werden Magnesiumoxid sowie Titanoxid in den beiden Modifikationen Rutil und Anatas im Rahmen freier und zyklischer Cluster simuliert. Der Einfluß des elektrostatischen Potentials auf die Bindungs- und Oberflächenenergien wird untersucht und die berechneten Energiewerte werden mit Daten aus der Literatur verglichen.

Die technisch wichtigen Oxide ZnO und Al₂O₃ (Korund) sind Gegenstand der darauf folgenden Abschnitte. Zunächst wird die Festkörperstruktur des hexagonalen Zinkoxids bezüglich der Gitterkonstanten mit Hilfe des MSINDO-CCM unter Berücksichtigung der elektrostatischen Wechselwirkungen optimiert. Mit Hilfe von Konfigurationswechselwirkungsrechnungen wird die Bandlücke berechnet. Die Resultate werden mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Aufbauend auf den erhaltenen Daten für die Festkörperstruktur wird die stabile ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche modelliert. Relaxationseffekte und Oberflächenenergie werden berechnet und im Zusammenhang mit experimen-

tellen und theoretischen Arbeiten aus der Literatur diskutiert. Für die Optimierung der Festkörperstruktur sowie die Berechnung der Valenzbandstruktur von Korund werden neben zyklischen MSINDO-Rechnungen auch Supercellenrechnungen auf DFT-Niveau durchgeführt. Experimentell schwer zugängliche Werte für Defektbildungsenergien und strukturelle Änderungen der Umgebungen von neutralen und einfach positiv geladenen Sauerstoff-Fehlstellen in Al_2O_3 werden berechnet. Zum Vergleich werden die Ergebnisse anderer theoretischer Arbeiten herangezogen. Drei verschiedene Terminierungen der $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche werden danach bezüglich ihrer relativen Stabilitäten untersucht. Die erhaltenen Strukturen und Energien werden mit experimentellen und theoretischen Resultaten der Literatur verglichen.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird in Kapitel sieben schließlich die Adsorption von Wasser auf der defektfreien $(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche sowie an einer Sauerstoff-Fehlstelle der Oberfläche simuliert. Die erhaltenen Strukturen und Adsorptionsenergien werden mit experimentellen Resultaten und anderen theoretischen Untersuchungen verglichen.

2 Quantenchemische Grundlagen

Die zentrale Gleichung in der Quantenchemie zur Beschreibung stationärer Zustände eines Systems ist die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung (2.1).

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

Die Wellenfunktion Φ enthält alle Informationen über das System. Der Hamiltonoperator \hat{H} nimmt in atomaren Einheiten unter Vernachlässigung relativistischer Effekte die folgende Form an:

$$\hat{H} = -\sum_I^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.2)$$

N ist dabei die Zahl der Atome, M_I die Masse des Atomkerns I im Verhältnis zur Elektronenmasse, Z_I die Kernladung und n ist die Zahl der Elektronen des Systems. Die ersten beiden Terme beschreiben die kinetische Energie der Elektronen und der Kerne; die beiden folgenden Summanden bezeichnen die Kern-Elektron- sowie die Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Der letzte Term, im Folgenden als V_{NN} bezeichnet, beschreibt die Abstoßung zwischen den Atomkernen.

Durch einen Separationsansatz können die Bewegungen der Elektronen von denen der Kerne getrennt werden. Diese Näherung wird als Born-Oppenheimer-Näherung [7] bezeichnet. Da die Masse der Kerne um ein Vielfaches größer als die der Elektronen ist, können die Bewegungen der Kerne gegenüber denen der Elektronen vernachlässigt werden. Man erhält die elektronische Schrödinger-Gleichung (2.3) mit dem elektronischen Hamiltonoperator \hat{H}^{el} . Die elektronische Energie $E_{\mathbf{R}}^{\text{el}}$ sowie die elektronische Wellenfunktion $\Phi_{\mathbf{R}}^{\text{el}}$ hängen lediglich parametrisch von den Ortskoordinaten der Kerne \mathbf{R} ab.

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\text{el}} \Phi_{\mathbf{R}}^{\text{el}} &= E_{\mathbf{R}}^{\text{el}} \Phi_{\mathbf{R}}^{\text{el}} \\ \hat{H}^{\text{el}} &= -\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Es ist zweckmäßig, den elektronischen Hamiltonoperator als eine Summe von Ein- und Zweielektronenoperatoren \hat{h}_1 und \hat{h}_{12} zu schreiben (2.4).

$$\begin{aligned}
\hat{H}^{\text{el}} &= \sum_i^n \hat{h}_1(i) + \sum_{j>i}^n \hat{h}_{12}(i, j) & (2.4) \\
\hat{h}_1(i) &= -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{Z_I}{r_{iI}} \\
\hat{h}_{12}(i, j) &= \frac{1}{r_{ij}}
\end{aligned}$$

Die Energie $E_{\mathbf{R}}$ des Systems im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung ergibt sich als Summe aus elektronischer Energie und Kern-Kern-Abstoßungsenergie V_{NN} (2.5) und stellt die potenzielle Energie für die Bewegung der Kerne dar.

$$E_{\mathbf{R}} = E_{\mathbf{R}}^{\text{el}} + V_{NN} \quad (2.5)$$

2.1 Das Hartree-Fock-Verfahren

Auf Grund des Elektron-Elektron-Wechselwirkungsterms ist die Schrödinger-Gleichung für Mehrelektronensysteme nicht separierbar. Daher müssen zur Lösung weitere Näherungen eingeführt werden. Im Rahmen des Hartree-Fock-Verfahrens wird die Wellenfunktion Φ durch eine Slater-Determinante Ψ_0 genähert [8]. Für ein System mit $2n$ Elektronen erhält man für Ψ_0 die folgende Form (2.6):

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{q}_1) & \chi_2(\mathbf{q}_1) & \cdots & \chi_{2n}(\mathbf{q}_1) \\ \chi_1(\mathbf{q}_2) & \chi_2(\mathbf{q}_2) & \cdots & \chi_{2n}(\mathbf{q}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{q}_{2n}) & \chi_2(\mathbf{q}_{2n}) & \cdots & \chi_{2n}(\mathbf{q}_{2n}) \end{vmatrix} \quad (2.6)$$

Hierbei bezeichnet $\mathbf{q} = \{\mathbf{r}, s\}$ die Raumkoordinaten \mathbf{r} und die Spinkoordinate s eines Elektrons. Die Slater-Determinante wird aus Spinorbitalen χ (2.7) aufgebaut, von denen jedes eine Einelektronenfunktion darstellt und als Produkt eines Raumanteils (Raumorbitals) $\psi(\mathbf{r})$ und einer Spinfunktion $\omega(s)$ angesetzt wird. Die Spinorbitale bilden einen Satz orthonormierter Funktionen. Im Fall geschlossenschaliger Systeme sind die Raumorbitale paarweise identisch.

$$\begin{aligned}
\chi_{2i-1}(\mathbf{q}) &= \psi_i(\mathbf{r})\omega\left(+\frac{1}{2}\right) = \psi_i(\mathbf{r})\alpha & (2.7) \\
\chi_{2i}(\mathbf{q}) &= \psi_i(\mathbf{r})\omega\left(-\frac{1}{2}\right) = \psi_i(\mathbf{r})\beta \\
\langle \chi_i | \chi_j \rangle &= \delta_{ij}
\end{aligned}$$

Werden zwei Zeilen einer Slater-Determinante vertauscht, so entspricht das der Vertauschung zweier Elektronen. Dabei ändert sich das Vorzeichen von Ψ_0 , wodurch der vom Pauli-Prinzip geforderten Antisymmetrie der Wellenfunktion Rechnung getragen wird. Darüber hinaus verschwindet die Determinante, wenn zwei Zeilen identisch sind. Dies entspricht dem Pauli-Verbot, wonach in einem System keine zwei Elektronen in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen.

Der Energieerwartungswert E_0^{HF} im Hartree-Fock-Verfahren für ein geschlossenschaliges System kann nach Integration über die Spinkoordinaten wie folgt geschrieben werden:

$$E_0^{\text{HF}} = \langle \Psi_0 | \hat{H}^{\text{el}} | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_i^n h_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.8)$$

Die einzelnen Integrale sind dabei folgendermaßen definiert:

$$\begin{aligned} h_{ii} &= \int \psi_i^*(1) \hat{h}_1(1) \psi_i(1) d\mathbf{r}_1 = \langle i | \hat{h}_1 | i \rangle \\ J_{ij} &= \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \hat{h}_{12} \psi_i(1) \psi_j(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = (ii | jj) \\ K_{ij} &= \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \hat{h}_{12} \psi_j(1) \psi_i(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = (ij | ij) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Das Integral J_{ij} entspricht der klassischen elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Elektronen und wird daher als Coulombintegral bezeichnet. Für das Austauschintegral K_{ij} gibt es kein klassisches Analogon. Die Raumorbitale sind orthogonal zu einander.

$$\langle i | j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.10)$$

Die Variation des Energiefunktionals (2.8) bezüglich der Raumorbitale führt auf ein System von Pseudoeigenwertgleichungen [9], die als Hartree-Fock-Gleichungen bezeichnet werden (2.11).

$$\hat{F} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.11)$$

Die Raumorbitale ψ_i sind dabei Eigenfunktionen eines effektiven Eielektronenoperators, des Fockoperators \hat{F} (2.12). Sie stellen die energetisch besten Orbitale des Eindeterminantenansatzes dar. Analog zu den Coulomb- und Austauschintegralen können

ein Coulomboperator \hat{J}_j und ein Austauschoperator \hat{K}_j definiert werden.

$$\hat{F}(1) = \hat{h}_1(1) + \sum_j^n \left[2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1) \right] \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad \hat{J}_j(1)\psi_i(1) &= \int \psi_j^*(2)\hat{h}_{12}\psi_j(2) d\mathbf{r}_2 \psi_i(1) \\ \hat{K}_j(1)\psi_i(1) &= \int \psi_j^*(2)\hat{h}_{12}\psi_i(2) d\mathbf{r}_2 \psi_j(1) \end{aligned}$$

Die Eigenwerte ϵ_i sind die Orbitalenergien. Die negativen Orbitalenergien entsprechen dabei nach dem Koopmans-Theorem [10] in einer ersten Näherung Ionisierungsenergien.

$$\epsilon_i = h_{ii} + \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.13)$$

Eine direkte numerische Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen für Moleküle ist nicht möglich [9]. Durch Entwicklung der Raumorbitalfunktionen in einen Satz von Basisfunktionen

$$\psi_i = \sum_\mu^m c_{\mu i} \phi_\mu \quad (2.14)$$

können die Gleichungen in eine Matrixdarstellung überführt werden. Die ψ_i werden als Molekülorbitale (MOs) bezeichnet. Als Basisfunktionen ϕ_μ können Atomorbitale (AOs) verwendet werden. Dieser LCAO-Ansatz (linear combination of atomic orbitals) wurde von Roothaan [11] systematisch beschrieben und führt auf die Roothaan-Hall-Gleichungen (2.15).

$$\begin{aligned} \sum_\nu^m F_{\mu\nu} c_{\nu i} &= \epsilon_i \sum_\nu^m S_{\mu\nu} c_{\nu i} ; \quad \mu = 1, 2, \dots, m \\ \mathbf{FC} &= \mathbf{SC}\boldsymbol{\epsilon} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Die Elemente $F_{\mu\nu}$ der Fockmatrix \mathbf{F} werden mit Hilfe von Integralen über AOs berechnet. Für ein geschlossenschaliges System erhält man somit die folgenden Ausdrücke:

$$F_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{F} | \nu \rangle = h_{\mu\nu} + \sum_\sigma^m \sum_\tau^m P_{\sigma\tau} \left[(\mu\nu | \sigma\tau) - \frac{1}{2} (\mu\tau | \sigma\nu) \right] \quad (2.16)$$

$$E_{\text{HF}}^{\text{el}} = \frac{1}{2} \sum_\mu^m \sum_\nu^m P_{\mu\nu} (h_{\mu\nu} + F_{\mu\nu})$$

$$\text{mit} \quad h_{\mu\nu} = \langle \mu^* | \hat{h}_1 | \nu \rangle$$

$$(\mu\nu | \sigma\tau) = \iint \mu^*(1)\sigma^*(2)\hat{h}_{12}\nu(1)\tau(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^n c_{\mu i} c_{\nu i}$$

Hierbei bezeichnet $h_{\mu\nu}$ ein Element der Rumpfmatrix \mathbf{H} , $P_{\mu\nu}$ ist ein Element der Dichtematrix \mathbf{P} .

Bei Gleichung (2.15) handelt es sich um ein verallgemeinertes Eigenwertproblem. Zur Lösung muss es in ein spezielles Eigenwertproblem überführt werden. Dies geschieht durch Transformation der Basisfunktionen $\{\phi_\mu\}$ in eine orthogonale Basis $\{\phi_\mu^\lambda\}$ [8], wobei

$$\begin{aligned}\phi_\mu^\lambda &= \phi_\mu \mathbf{U} \\ \mathbf{U}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{U} &= \mathbf{1}\end{aligned}\tag{2.17}$$

gilt. Mit Hilfe der Basis $\{\phi_\mu^\lambda\}$ erhält man das spezielle Eigenwertproblem (2.18).

$$\begin{aligned}\mathbf{F}^\lambda \mathbf{C}^\lambda &= \mathbf{C}^\lambda \boldsymbol{\epsilon} \\ \text{mit } \mathbf{F}^\lambda &= \mathbf{U}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{U} \\ \mathbf{C}^\lambda &= \mathbf{U}^{-1} \mathbf{C}\end{aligned}\tag{2.18}$$

Weil die Fockmatrix von den Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu i}$ über die Dichtematrix \mathbf{P} abhängt, sind die Roothaan-Hall-Gleichungen nichtlinear. Sie müssen daher iterativ gelöst werden. Dazu wird zunächst eine Startdichte generiert. Dies kann beispielsweise durch Diagonalisierung der Rumpfmatrix \mathbf{H} geschehen. Mit der so erhaltenen Koeffizientenmatrix $\mathbf{C}^{\lambda,(1)}$ wird die Fockmatrix $\mathbf{F}^{\lambda,(1)}$ aufgebaut. Durch deren Diagonalisierung kann eine neue Koeffizientenmatrix $\mathbf{C}^{\lambda,(2)}$ berechnet werden, mit der man wiederum eine Fockmatrix $\mathbf{F}^{\lambda,(2)}$ konstruiert. Diese Vorgehensweise wird so lange wiederholt, bis die Änderung zweier Matrizen $\mathbf{C}^{\lambda,(n)}$ und $\mathbf{C}^{\lambda,(n+1)}$ aufeinander folgender Zyklen unterhalb eines vorgegebenen Inkrements liegt. An diesem Punkt ist Selbstkonsistenz erreicht. Daher bezeichnet man dieses iterative Verfahren, in dem die Molekülorbitale durch Variation der Entwicklungskoeffizienten optimiert werden, als SCF-Verfahren (self-consistent field) [8].

Als Basis $\{\phi_\mu\}$ werden in der Regel entweder Gauß-Funktionen (GTO, Gaussian-type orbitals) oder Slater-Orbitale (STO, Slater-type orbitals) verwendet. Theoretisch können durch Verwendung einer vollständigen Basis die exakten Hartree-Fock-Orbitale ψ_i^{HF} und die exakte Hartree-Fock-Energie E_0^{HF} erhalten werden. Für die tatsächliche Durchführung der Rechnungen muss jedoch mit einer endlichen Zahl m von Basisfunktionen gearbeitet werden, die m HF-Molekülorbitale liefern. Die berechnete Energie E^{HF} konvergiert mit zunehmender Größe des Basissatzes gegen E_0^{HF} .

2.2 Konfigurationswechselwirkung (CI)

Im Hartree-Fock-Ansatz sind die Bewegungen zweier Elektronen mit antiparallelem Spin nicht korreliert, das heißt, die Elektronen sind im Mittel „zu dicht“ beieinander. Aus diesem Grund stellt die HF-Energie E_0^{HF} eine obere Grenze für die Grundzustandsenergie eines Systems dar. Diejenige Energie, die sich als Differenz zwischen dem exakten Energieeigenwert E_0 eines Hamiltonoperators und dem Energieerwartungswert im Hartree-Fock-Ansatz bei vollständiger Basis ergibt, wird als Korrelationsenergie E_{corr} bezeichnet.

$$E_{\text{corr}} = E_0 - E_0^{\text{HF}} \quad (2.19)$$

Die fehlende Korrelationsenergie kann durch die Methode der Konfigurationswechselwirkungen (CI, configuration interaction) berechnet werden. Im Rahmen der CI-Methode wird der Eindeterminantenansatz des Hartree-Fock-Verfahrens erweitert und die Wellenfunktion Φ als Linearkombination von Slater-Determinanten angesetzt. Dabei können die im HF-Verfahren berechneten Molekülorbitale zur Konstruktion der Slater-Determinanten verwendet werden. Für ein System von $2n$ Elektronen bilden die $2n$ energetisch niedrigsten Spinorbitale χ_a der insgesamt m Orbitale die Determinante Ψ_0 des HF-Grundzustands. Mit Hilfe der verbleibenden $m - 2n$ unbesetzten oder virtuellen Orbitale χ_r können Determinanten für angeregte Konfigurationen erhalten werden, indem besetzte Molekülorbitale mit virtuellen Orbitalen vertauscht werden. Hierbei symbolisiert beispielsweise Ψ_{ab}^{rs} eine Determinante für eine zweifach angeregte Konfiguration, bei der ein Elektron aus dem besetzten Orbital χ_a in das unbesetzte Orbital χ_r und ein weiteres Elektron aus dem besetzten Orbital χ_b in das unbesetzte Orbital χ_s angeregt wurden. Allgemein lassen sich $\binom{m}{2n}$ $2n$ -Elektronen-Slater-Determinanten für eine vollständige Entwicklung (2.20) bilden.

$$\Phi = c_0 \Psi_0 + \sum_a \sum_r c_a^r \Psi_a^r + \sum_{a < b} \sum_{r < s} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{a < b < c} \sum_{r < s < t} c_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} + \dots \quad (2.20)$$

Da die Anzahl der möglichen Slater-Determinanten mit zunehmender Elektronenzahl und wachsender Basissatzgröße enorm ansteigt, beschränkt man sich in der Regel auf Einfach- und Doppelanregungen (SDCI, singly and doubly excited CI) innerhalb einer begrenzten Zahl von besetzten und unbesetzten Orbitalen (aktiver Raum). Um die Entwicklungskoeffizienten in (2.20) zu bestimmen, wird der Erwartungswert $E =$

$\langle \Phi | \hat{H}^{\text{el}} | \Phi \rangle$ in einer Variationsrechnung minimiert. Das hieraus resultierende Eigenwertproblem (2.21) besitzt bei einer Entwicklung von Φ in M Slater-Determinanten M Eigenvektoren \mathbf{c}_I , von denen jeder einen elektronischen Zustand des Systems repräsentiert. Der Zustand mit dem niedrigsten Energieeigenwert ist der Grundzustand des Systems.

$$\mathbf{H}\mathbf{c}_I = E_I\mathbf{c}_I \quad (2.21)$$

mit

$$H_{IJ} = \langle \Psi_I | \hat{H}^{\text{el}} | \Psi_J \rangle$$

Zustände mit höheren Energien stellen angeregte Zustände dar. Energiedifferenzen zwischen dem Grundzustand und angeregten Zuständen gleicher Multiplizität können als Anregungsenergien interpretiert und mit Werten aus experimentellen Spektren verglichen werden. Ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Elektronenübergangs von Φ_0 nach Φ_A ist die Oszillatorenstärke $f_{0 \rightarrow A}$ [12], die den Intensitäten von Banden in den Spektren entspricht.

$$f_{0 \rightarrow A} = \frac{8\pi^2 m c}{3h} \Delta E D_{0 \rightarrow A} \quad (2.22)$$

Hierbei bezeichnet $\Delta E = E_A - E_0$ die Anregungsenergie und $D_{0 \rightarrow A}$ wird als Dipolstärke bezeichnet. Sie ist definiert als Quadrat des Übergangsdipolmoments $\mu_{0 \rightarrow A}$ (2.23).

$$D_{0 \rightarrow A} = \mu_{0 \rightarrow A}^2 = \left[\left\langle \Phi_0 \left| \sum_i^{2n} \mathbf{r}_i \right| \Phi_A \right\rangle \right]^2 \quad (2.23)$$

Zur Abschätzung von Anregungsenergien wird in dieser Arbeit neben der insbesondere für größere Systeme sehr zeitaufwändigen CI-Methode das von Huzinaga [13] vorgeschlagene Verfahren der verbesserten virtuellen Orbitale (IVO, improved virtual orbitals) verwendet. Die aus HF-Rechnungen erhaltenen Orbitalenergien ϵ_r der virtuellen Orbitale sind zu groß, da ein Elektron in einem virtuellen Orbital auf Grund des HF-Ansatzes Wechselwirkungen mit $2n$ Elektronen besitzt, statt mit lediglich $2n - 1$, wie es physikalisch korrekt wäre. Durch Modifikation des Fockoperators (2.24) können die Orbitalenergien ϵ_r abgesenkt werden, wobei die Energien der besetzten Orbitale unverändert bleiben.

$$\epsilon_r = \langle \psi_r | \hat{F}^{\text{IVO}} | \psi_r \rangle = \langle \psi_r | \hat{F} + \hat{\Omega} | \psi_r \rangle \quad (2.24)$$

Wird das höchste besetzte Orbital (HOMO, highest occupied orbital) mit ψ_h bezeichnet, so erhält man beispielsweise für die Singulett-Einzelanregungen $h \rightarrow r$ die Korrektur $\hat{\Omega} = -\hat{J}_h + 2\hat{K}_h$. Die niedrigste Anregungsenergie für den Übergang eines Elektrons kann dann als Differenz $\Delta\epsilon = \epsilon_r - \epsilon_h$ der Orbitalenergien genähert werden.

2.3 Die semiempirische Methode MSINDO

Die semiempirische SCF-MO-Methode MSINDO (modified symmetrically orthogonalized intermediate neglect of differential overlap) [3] stellt eine Modifikation der SINDO1 Methode dar [14] und basiert auf der von Pople *et al.* eingeführten INDO-Methode (intermediate neglect of differential overlap) [15]. Durch Einführung der ZDO-Näherung (zero differential overlap) wird die differenzielle Überlappung (2.25) für den Fall nicht identischer Atomorbitale vernachlässigt.

$$\mu(i)\nu(i) d\mathbf{r}_i = 0 \quad (2.25)$$

Dadurch verschwinden alle Drei- und Vierzentrenintegrale und es verbleiben lediglich Coulombintegrale der Form (2.26).

$$(\mu\nu | \sigma\tau) = \delta_{\mu\nu}\delta_{\sigma\tau} (\mu\mu | \sigma\sigma) \quad (2.26)$$

Im Rahmen des INDO-Formalismus wird die ZDO-Näherung nur in Zweielektronen-Zweizentrenintegralen streng angewendet. Die Einzentren-Elektronenabstoßungsintegrale der Form $(\mu_A\nu_A | \sigma_A\tau_A)$ bleiben zum Teil erhalten.

In MSINDO wird ein pseudominimaler Slater-Valenzbasissatz verwendet. Zusätzlich werden für einige Elemente wie Al-Cl *d*-Orbitale hinzugefügt. Es stehen zwei verschiedene Sätze von Orbitalexponenten zur Verfügung, die zur Berechnung von Einzentren- (ζ^U) und Zweizentrenintegralen (ζ) verwendet werden. Die Elektronen innerer Schalen werden mit Hilfe des Pseudopotenzials nach Zerner [16] beschrieben. Für die Berechnung der Einzentrenelemente der Rumpfmatrix \mathbf{H} erhält man die folgenden Zusammenhänge.

$$\begin{aligned}
H_{\mu_A\mu_A} &= U_{\mu_A} + \sum_{B \neq A} (V_{\mu_A\mu_A}^B + V_{\mu_A\mu_A}^{B,\text{corr}}) - \sum_{B \neq A} \sum_{\rho_B} S_{\mu_A\rho_B}^2 \epsilon_{\rho_B} \quad (2.27) \\
H_{\mu_A\mu'_A} &= \sum_{B \neq A} \left(V_{\mu_A\mu'_A}^B + V_{\mu_A\mu'_A}^{B,\text{corr}} \right) - \sum_{B \neq A} \sum_{\rho_B} S_{\mu_A\rho_B} S_{\mu'_A\rho_B} \epsilon_{\rho_B} \\
\text{mit} \quad U_{\mu_A} &= \left\langle \mu_A \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z_A}{r_{iA}} \right| \mu_A \right\rangle \\
V_{\mu_A\mu'_A}^B &= \left\langle \mu_A \left| -\frac{Z_B}{r_{iB}} \right| \mu'_A \right\rangle
\end{aligned}$$

Der Term $V_{\mu_A\mu_A}^{B,\text{corr}}$ stellt eine Korrektur dar, um die Vernachlässigung von richtungsabhängigen Effekten in den Zweielektronenintegralen zu kompensieren. Die jeweils letzten Terme in Gleichung (2.27) umfassen die Wechselwirkung des Pseudopotenzials mit den Valenzorbitalen. Die Eielektronen-Zweizentren-Terme von \mathbf{H} werden mit Hilfe einer modifizierten Mulliken-Näherung [17] aus den entsprechenden Diagonalelementen der Rumpfmatrix und Elementen der Überlappungsmatrix berechnet (2.28).

$$H_{\mu_A\nu_B} = \frac{1}{2} S_{\mu_A\nu_B} (H_{\mu_A\mu_A} + H_{\nu_B\nu_B}) + L_{\mu_A\nu_B} \quad (2.28)$$

Der Korrekturterm $L_{\mu_A\nu_B}$ wurde empirisch angepasst und hat die folgende Form:

$$L_{\mu_A\nu_B} = -\frac{1}{2} (\zeta_{\mu_A}^2 + \zeta_{\nu_B}^2) \frac{S_{\mu_A\nu_B} (1 - S_{\mu_A\nu_B})}{1 + \rho} \quad (2.29)$$

Dabei ist $\rho = 1/2(\zeta_{\mu_A} + \zeta_{\nu_B})R_{AB}$ der mit dem Mittel der Orbitalexponenten gewichtete Abstand der Atome A und B .

Die Zweielektronen-Zweizentrenterme werden nach dem INDO-Formalismus analytisch über s -Funktionen berechnet. Somit erhält man für die Elemente der Fockmatrix die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned}
F_{\mu_A\mu_A} &= H_{\mu_A\mu_A} + \sum_{\sigma_A} \sum_{\tau_A} P_{\sigma_A\tau_A} \left[(\mu_A\mu_A | \sigma_A\tau_A) - \frac{1}{2} (\mu_A\tau_A | \sigma_A\mu_A) \right] \quad (2.30) \\
&\quad + \sum_{B \neq A} \sum_{\rho_B} P_{\rho_B\rho_B} (\mu_A\mu_A | \rho_B\rho_B) \\
F_{\mu_A\mu'_A} &= H_{\mu_A\mu'_A} + \sum_{\sigma_A} \sum_{\tau_A} P_{\sigma_A\tau_A} \left[(\mu_A\mu'_A | \sigma_A\tau_A) - \frac{1}{2} (\mu_A\tau_A | \sigma_A\mu'_A) \right] \\
F_{\mu_A\nu_B} &= H_{\mu_A\nu_B} + \frac{1}{2} P_{\mu_A\nu_B} (\mu_A\mu_A | \nu_B\nu_B)
\end{aligned}$$

Um die ZDO-Näherung zu rechtfertigen, wird in MSINDO eine orthogonalisierte Basis verwendet. Dabei wird die Rumpfmatrix mit Hilfe der symmetrischen Orthogonalisierung von Löwdin [18] transformiert (2.31).

$$\mathbf{H}^\lambda = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{H} \mathbf{S}^{-1/2} \quad (2.31)$$

$\mathbf{S}^{-1/2}$ dient als Transformationsmatrix und kann in eine Reihe entwickelt werden:

$$\mathbf{S}^{-1/2} = (\mathbf{1} + \bar{\mathbf{S}})^{-1/2} = \mathbf{1} - \frac{1}{2}\bar{\mathbf{S}} + \frac{3}{8}\bar{\mathbf{S}}^2 - \frac{5}{16}\bar{\mathbf{S}}^3 \pm \dots \quad (2.32)$$

In MSINDO wird die Reihenentwicklung (2.32) nach dem ersten Glied abgebrochen. Dadurch erhält man die Elemente der Rumpfmatrix in der orthogonalen Basis $\{\lambda\}$.

$$\begin{aligned} H_{\mu_A \mu_A}^\lambda &= H_{\mu_A \mu_A} - f^{B,\text{orth}} \sum_{B \neq A} \sum_{\nu_B} S_{\mu_A \nu_B} L_{\mu_A \nu_B} \\ H_{\mu_A \mu'_A}^\lambda &= H_{\mu_A \mu'_A} - \frac{1}{2} f^{B,\text{orth}} \sum_{B \neq A} \sum_{\nu_B} \left(L_{\mu_A \nu_B} S_{\nu_B \mu'_A} + S_{\mu_A \nu_B} L_{\nu_B \mu'_A} \right) \\ H_{\mu_A \nu_B}^\lambda &= L_{\mu_A \nu_B} + H_{\mu_A \nu_B}^{\text{corr}} \end{aligned} \quad (2.33)$$

Die Zweielektronen-Zweizentrenintegrale bleiben unter dieser Transformation unverändert [3]. Die Korrekturfaktoren $f^{B,\text{orth}}$ kompensieren zum Teil die Vernachlässigung höherer Terme bei der Entwicklung von \mathbf{S} . Sie sind empirisch ermittelt und von der Zahl der Basisfunktionen des jeweiligen Elements abhängig [3]. Auch die Terme $H_{\mu_A \nu_B}^{\text{corr}}$ stellen eine empirische Korrektur dar.

$$H_{\mu_A \nu_B}^{\text{corr}} = \frac{1}{4} (K_A + K_B) S_{\mu_A \nu_B} (f_A h_{\mu_A \mu_A} + f_B h_{\nu_B \nu_B}) \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad f_A &= 1 - e^{-\kappa_{P_B}(A)R_{AB}} \\ f_B &= 1 - e^{-\kappa_{P_A}(B)R_{AB}} \end{aligned}$$

Sie beinhalten atomare Justierparameter K_A und K_B , die für σ -, π - und δ -Bindungen optimiert werden. Darüber hinaus stellen die $\kappa_P(A)$ elementspezifische Justierparameter dar, die für ein Element A bezüglich aller Elemente einer Periode P denselben Wert aufweisen. Die Parametrisierung von MSINDO umfasst die Elemente H, Li-F, Na-Cl sowie K-Br [19, 20].

2.4 Die Kohn-Sham-Methode

Der Grundgedanke der KS-Methode (Kohn-Sham-Methode) besteht darin, die Energie eines Systems als Funktional der elektronischen Dichte ρ auszudrücken, $E = E[\rho]$. Daher wird sie auch als Dichtefunktionaltheorie (DFT) bezeichnet. Mit Einführung des externen Potentials v_{ext}

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = - \sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I}{r_{iI}} \quad (2.35)$$

nimmt der elektronische Hamiltonoperator (2.3) die folgende Form an:

$$\hat{H}^{\text{el}} = -\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.36)$$

Folgen aus der Dichte eindeutig die Anzahl der Elektronen n und das externe Potenzial, so ist \hat{H}^{el} eindeutig definiert und die Energie als Lösung der Schrödinger-Gleichung ist formal bekannt. Die Elektronenzahl folgt unmittelbar aus der Definition der Dichte.

$$n = \int \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (2.37)$$

Die eindeutige Definition von v_{ext} über die Dichte kann lediglich indirekt gezeigt werden. Hierzu wird angenommen, dass es zwei verschiedene externe Potenziale gibt, aus denen die gleiche Dichte erzeugt werden kann. Diese Annahme führt auf einen Widerspruch [21, 22]. Damit ist die Eindeutigkeit des Hamiltonoperators bezüglich der Dichte gezeigt und die Existenz eines Energiefunktionals der Form (2.38) bewiesen (Hohenberg-Kohn-Theorem).

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (2.38)$$

Das Funktional $F_{HK}[\rho]$ wird als universelles Hohenberg-Kohn-Funktional bezeichnet. Es ist unabhängig vom externen Potenzial und daher für alle Atome und Moleküle gleich. Die Gültigkeit des Variationsprinzips für $E[\rho]$ kann auf Grund der folgenden Abbildung

$$\rho(\mathbf{r}) \Rightarrow n, v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Phi[\rho] \quad (2.39)$$

aus der Gültigkeit des Variationsprinzips für die Energie über die Wellenfunktion abgeleitet werden. Allerdings macht das Hohenberg-Kohn-Theorem lediglich eine Aussage über die Existenz, nicht jedoch über die Form des universellen Funktionals. $F_{HK}[\rho]$ kann nach Kohn und Sham [23] in einen kinetischen Anteil $T[\rho]$ und einen Anteil $V_{ee}[\rho]$, der alle elektronischen Wechselwirkungen berücksichtigt, zerlegt werden. Die Schrödinger-Gleichung wird nun in einem fiktiven System gelöst, in dem es keine Wechselwirkungen zwischen den Elektronen gibt, dessen Dichte ρ_{KS} jedoch der des realen Systems entsprechen soll. Hierzu werden Orbitale $\psi_i(\mathbf{r})$ eingeführt, die als Kohn-Sham-Orbitale bezeichnet werden. Dies führt auf die Eigenwertgleichungen (2.40).

$$\begin{aligned} \hat{H}_{KS}\psi_i &= \epsilon_i\psi_i \\ \text{mit} \quad \hat{H}_{KS} &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.40)$$

Wenn mit $T_{KS}[\rho]$ die kinetische Energie der Elektronen im Referenzsystem bezeichnet wird, so folgt für das Energiefunktional (2.38):

$$E[\rho] = T_{KS}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.41)$$

$J[\rho]$ stellt dabei die klassische Coulombwechselwirkung der Elektronen dar.

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.42)$$

Alle nichtklassischen Wechselwirkungen sowie die Differenz zwischen der kinetischen Energie des realen und des fiktiven Systems werden in der so genannten Austauschkorrelationsenergie $E_{xc}[\rho]$ zusammengefasst. Durch Variation des Energiefunktionals nach den Koeffizienten der Basisfunktionen erhält man die zu den Hartree-Fock-Gleichungen analogen Kohn-Sham-Gleichungen. Auch sie müssen selbstkonsistent gelöst werden.

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{xc}[\rho] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.43)$$

mit $v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$

Um die Berechnung von Vierzentren-Coulombintegralen zu vermeiden, kann das Coulombpotenzial variational genähert werden [24–26]. Dabei wird die Dichte in eine Basis von Hilfsfunktionen entwickelt und die Entwicklungskoeffizienten x_k werden durch Minimierung des Selbstwechselwirkungsfehlers der Differenzdichte optimiert [5].

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_k x_k k(\mathbf{r}) \quad (2.44)$$

Nach der Entwicklung der Kohn-Sham-Orbitale in Basisfunktionen erhält man schließlich die der Fockmatrix analoge Kohn-Sham-Matrix \mathbf{K} :

$$\mathbf{Kc} = \mathbf{Sc}\epsilon \quad (2.45)$$

mit

$$K_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_k x_k (\mu\nu | k) + \langle \mu | v_{xc} | \nu \rangle$$

$$h_{\mu\nu} = \left\langle \mu \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \nu \right\rangle - \sum_I \left\langle \mu \left| \frac{Z_I}{r_{iI}} \right| \nu \right\rangle$$

$$E_{KS} = \sum_{\mu}^m \sum_{\nu}^m P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \sum_k x_k \sum_{\mu}^m \sum_{\nu}^m P_{\mu\nu} (\mu\nu | k) - \frac{1}{2} \sum_k \sum_l x_k x_l (k | l) + E_{xc}[\rho]$$

Als Basisfunktionen werden hier im Allgemeinen (und im Gegensatz zu MSINDO) kontrahierte Gaußfunktionen (c-GTO, contracted GTO) an Stelle von Slater-Funktionen

verwendet (2.46). $\theta_k(\mathbf{r})$ bezeichnet dabei eine primitive Gaußfunktion. Da das Produkt zweier Gaußfunktionen wiederum eine Gaußfunktion ergibt, sind Mehrzentrenintegrale über GTO analytisch lösbar. Je nach Zahl der c-GTO und damit der Zahl unterschiedlicher Gaußexponenten, die zur Beschreibung einer Elektronenschale verwendet werden, spricht man von doppel-zeta (DZ), tripel-zeta (TZ) usw. Basissätzen.

$$\chi_\mu(\mathbf{r}) = \sum_k c_k \theta_k(\mathbf{r}) \quad (2.46)$$

Die Genauigkeit der Ergebnisse der Kohn-Sham-Methode wird durch die Qualität der Näherung des Austauschkorrelationspotenzials $v_{xc}[\rho]$ bestimmt. Die einfachste Näherung stellt die lokale Dichteanäherung (LDA) dar, bei der sowohl Austausch- als auch Korrelationspotenzial lediglich von der Dichte $\rho(\mathbf{r})$ abhängen, die als örtlich konstant angenommen wird (homogenes Elektronengas) [27]. Diese Art von Funktional hat sich für die Berechnung von Molekülstrukturen bewährt. Eine Weiterentwicklung stellen die gradientenkorrigierten Funktionale (generalized gradient approximation, GGA) dar. Sie sind sowohl von der Dichte als auch von deren Gradienten abhängig: $v_{xc}^{\text{GGA}} = f(\rho, \nabla\rho)$. Funktionale, die auch höhere Ableitungen der Dichte beinhalten, bezeichnet man als *meta*-GGA Funktionale. Schließlich gibt es die Klasse der so genannten Hybridfunktionale. Sie enthalten einen bestimmten Prozentsatz des HF-Austausches, der über empirische Parameter festgelegt wird. Das am weitesten verbreitete Funktional dieser Art ist das B3LYP-Funktional, das sich sowohl für strukturelle Untersuchungen als auch für die Berechnung elektronischer Eigenschaften bewährt hat (B: Austauschfunktional nach Becke [28], LYP: Korrelationsfunktional nach Lee, Yang, Parr [29]; die 3 bezeichnet die Anzahl der Parameter. Das Funktional enthält 20% HF-Austausch).

3 Modellierung von Festkörpern und Oberflächen

Festkörper weisen eine Nahordnung auf, das heißt, Atome wenigstens einer Sorte besitzen überall die gleiche Koordination nächster Nachbarn. Tritt darüber hinaus eine Fernordnung auf, so bezeichnet man den Festkörper als Kristall. Vom molekularen Standpunkt aus betrachtet, besitzt ein Festkörper eine unendliche Ausdehnung (mikroskopische Unendlichkeit), während er makroskopisch endlich ist.

Jeder Kristall kann mit Hilfe eines Bravais-Gitters beschrieben werden, das seine Translationssymmetrie widerspiegelt. Zur Beschreibung des Gitters genügt die Angabe einer Elementarzelle und der zugehörigen Translations- oder Gittervektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , und \mathbf{a}_3 . Eine Elementarzelle, die das kleinstmögliche Volumen $V_{3D} = | \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 |$ besitzt, wird als primitive Einheitszelle (PUC, primitive unit cell), die zugehörigen Vektoren als primitive Translationsvektoren oder auch als primitive Basis [30] bezeichnet. Eine besondere Form der PUC ist die primitive Wigner-Seitz-Zelle (WSZ). Sie ist als diejenige Zelle definiert, die durch die Flächen begrenzt wird, die in der Mitte und senkrecht zu den Verbindungsgeraden zwischen einem Gitterpunkt und seinen nächsten Nachbarn verlaufen. Ein Beispiel für eine WSZ für ein zweidimensionales, hexagonales Gitter ist in Abbildung (3.1) dargestellt.

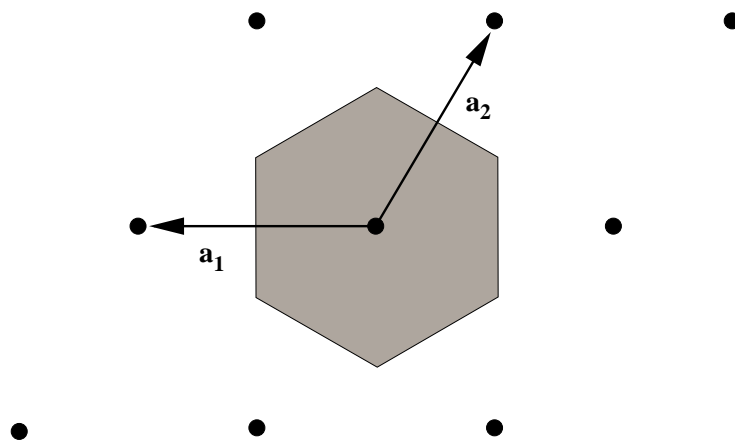


Abbildung 3.1: Wigner-Seitz-Zelle eines zweidimensionalen, hexagonalen Gitters.

Im Rahmen dieser Arbeit werden drei Modelle zur Beschreibung von Festkörpern und Oberflächen verwendet, die im Folgenden kurz beschrieben und miteinander verglichen werden. Diese sind das freie Clustermodell (FCM, free cluster model) auch als das molekulare Clustermodell (MCM, molecular cluster model) bezeichnet, das Super-

zellenmodell (SCM, supercell model) sowie das zyklische Clustermodell (CCM, cyclic cluster model).

3.1 Das freie Clustermodell (FCM)

Im freien Clustermodell (FCM) wird ein Festkörper durch einen repräsentativen, endlichen Ausschnitt (Cluster) seiner mikroskopisch unendlichen Struktur beschrieben. Die Translationssymmetrie wird somit aufgehoben und der Cluster als Molekül behandelt. Dieser Ansatz bietet eine Reihe von Vorteilen:

- (+) Defekte wie Fehlstellen oder Dotierungen können isoliert, das heißt, ohne Defekt-Defekt-Wechselwirkungen behandelt werden.
- (+) Es können geladene Defekte behandelt werden.
- (+) Es können Verfahren wie beispielsweise CI oder IVO direkt auf Festkörper angewendet werden.
- (+) Es ist möglich, quantenchemische Methoden zu verwenden, die zur Untersuchung von Molekülen entwickelt worden sind (Hartree-Fock, Semiempirik, Dichtefunktionaltheorie), ohne die vorhandenen Programme ändern zu müssen.

Um im Rahmen dieses Modells zu einer realistischen Beschreibung der Eigenschaften eines Festkörpers zu gelangen, müssen die Ausschnitte so gewählt werden, dass alle Atome, die im Festkörper äquivalente Positionen besetzen, im Cluster eine möglichst ähnliche Umgebung besitzen und ihre Koordinationszahlen im Mittel denen im Festkörper nahe kommen. Ein Maß für die Güte eines Clusters ist die relative mittlere Koordinationszahl k (3.1). Sie ist definiert als das Verhältnis von mittlerer Koordinationszahl der Atome im Cluster K^{Cluster} zu ihrer Koordinationszahl im Kristall K^{Kristall} [31]. N ist dabei die Anzahl der Atome im Cluster. Je näher k bei 1 liegt, desto besser beschreibt der gewählte Cluster den Festkörper.

$$k = \frac{1}{N} \sum_I^N \frac{K_I^{\text{Cluster}}}{K_I^{\text{Kristall}}} \quad (3.1)$$

Es wurde gezeigt [31], dass zwischen k und der berechneten Bindungsenergie pro Formeleinheit E_B ein näherungsweise linearer Zusammenhang besteht. Die berechnete Bindungsenergie E_B ist als Differenz der Energien der isolierten Atome und der Energie

des jeweiligen Clusters definiert und wird auf eine Formeleinheit bezogen. Sie entspricht der experimentellen Atomisierungsenthalpie pro Formeleinheit $\Delta_a H_0$ bei Vernachlässigung der Nullpunktsenergie. Durch Auftragung von $E_B(k)$ kann die Konvergenz der Bindungsenergie mit Änderung der Clustergröße und -form verfolgt und auf den Festkörperwert für $k = 1$ extrapoliert werden.

Das FCM ist insbesondere für kovalente Systeme geeignet, da langreichweitige Wechselwirkungen, die auf Grund der fehlenden Translationssymmetrie innerhalb dieses Modells komplett vernachlässigt werden, praktisch keine Rolle spielen, und die Eigenschaften eines solchen Systems im Wesentlichen durch lokalisierte Bindungen beschrieben werden können [2].

Neben den Vorteilen des FCM bei der Beschreibung von Festkörpern birgt es auch eine Reihe von Nachteilen:

- (–) Die Translationssymmetrie des Systems und damit die identische Umgebung von äquivalenten Atomen geht verloren.
- (–) Es treten Randeffekte wie beispielsweise freie Valenzen (dangling bonds) auf, die im Kristall nicht vorhanden sind.
- (–) Langreichweitige Wechselwirkungen, die insbesondere für Systeme mit teilweise ionischem Charakter von Bedeutung sind, werden vernachlässigt.

Zur Verbesserung des FCM wurden verschiedene Verfahren entwickelt. Eine Möglichkeit bietet die Absättigung des Clusters mit Wasserstoffatomen bzw. mit dissoziierten Wassermolekülen [32, 33]. Dadurch werden die freien Valenzen an der Oberfläche gebunden. Dieser Ansatz geht auf das defekte Molekülmodell (defect molecule model, [34]) zurück. Um langreichweitigen Wechselwirkungen Rechnung zu tragen, wurden darüber hinaus eine Reihe von Einbettungsverfahren angewendet. So kann beispielsweise der Cluster in ein Punktladungsfeld eingebettet werden [35]. Die Ladungen werden dabei entweder idealisiert angenommen oder können über Ladungen, die aus Clusterrechnungen erhalten wurden, gemittelt werden. Eine Verbesserung dieses Ansatzes kann durch die Verwendung des Schalenmodells statt starrer Punktladungen erzielt werden. Dabei werden die Ladungen außerhalb des Clusters durch einen positiven Kern und eine negative Schale beschrieben, wodurch eine Polarisierung der Ladungen ermöglicht wird. Anstelle von Punktladungen können auch Pseudoatome verwendet werden, die

eine größere Flexibilität ermöglichen [36].

Einen theoretisch einwandfreien Ansatz zur Einbettung von Clustern und damit zur Beschreibung von Defekten in Festkörpern stellt das von Pisani *et al.* entwickelte EMBED-Verfahren dar [37–39]. Es beruht auf dem gestörten Clusteransatz (perturbed cluster, PC) und ist eine periodische Einbettung auf Hartree-Fock-Niveau. Der Kristall wird dabei in einen (gestörten) Clusterbereich C und einen (idealen) äußeren Bereich H eingeteilt. Dadurch kann die Fockmatrix wie folgt aufgeteilt werden:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} F_{CC} & F_{CH} \\ F_{HC} & F_{HH} \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Der äußere Bereich H wird mit periodischen Methoden beschrieben (SCM, Kapitel 3.2). Mit Hilfe des Ansatzes über Greenfunktionen [2, 38, 39] können Lösungen für den gestörten Cluster erhalten werden. Das EMBED-Verfahren erreicht zwar eine sehr gute Beschreibung von Defekten in Festkörpern und Adsorptionen auf Oberflächen, es ist jedoch rechentechnisch sehr aufwändig und daher nur eingeschränkt einsetzbar.

3.2 Das Superzellenmodell (SCM)

Mit Hilfe des Superzellenmodells können Systeme unter Einbeziehung ihrer Translationsymmetrie beschrieben werden. Der diesem Modell zu Grunde liegende Ansatz geht auf Bloch zurück [40] und soll im Folgenden kurz dargestellt werden.

Sei \hat{T}_t ein Operator, der eine Translation mit $\mathbf{t} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ bewirkt, wobei $\{\mathbf{a}_i\}$ die Gittervektoren darstellen, so gilt:

$$\hat{T}_t\hat{H}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = \hat{H}(\mathbf{r} + \mathbf{t})\psi(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = \hat{H}(\mathbf{r})\hat{T}_t\psi(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

Auf Grund der Periodizität des Kristalls ist der zugehörige Hamiltonoperator \hat{H} ebenfalls periodischer Natur und kommutiert mit \hat{T}_t . Daher müssen die Eigenfunktionen von \hat{H} ebenfalls Eigenfunktionen von \hat{T}_t sein.

$$\hat{T}_t\psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t})\psi(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

Hierbei bezeichnet $\mathbf{k} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3$ einen Vektor des reziproken Raums. Zu jeder Basis $\{\mathbf{a}_i\}$ im realen (oder auch direkten) Raum kann eine reziproke Basis $\{\mathbf{b}_i\}$ definiert werden, die den zum jeweiligen Gitter zugehörigen reziproken Raum aufspannt. Dabei

sind $\{\mathbf{a}_i\}$ und $\{\mathbf{b}_i\}$ bzw. \mathbf{t} und \mathbf{k} über die Beziehung (3.5) miteinander verknüpft.

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j &= 2\pi\delta_{ij} \\ \mathbf{k} \cdot \mathbf{t} &= 2\pi \sum_{i=1}^3 k_i n_i \end{aligned} \quad (3.5)$$

Die primitive WSZ im reziproken Raum wird als erste Brillouin-Zone (BZ) bezeichnet. Gleichung (3.4) wird als Bloch-Theorem bezeichnet. Die Eigenwerte von \hat{T}_i können physikalisch als ebene Wellen interpretiert werden, deren Wellenlänge durch den Wellenvektor \mathbf{k} gegeben ist. Welche Werte \mathbf{k} annehmen kann, hängt von den Randbedingungen (PBC, periodic boundary conditions) ab, unter denen ψ durch eine Translation in sich selbst überführt wird. Soll ψ nach N_i Translationen mit dem Vektor \mathbf{a}_i in sich selbst übergehen (Born-von Karman-Bedingung), so folgt damit für (3.6).

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) &= \exp(iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) \\ \exp(iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) &= 1 \\ k_i &= \frac{l_i}{N_i} \end{aligned} \quad (3.6)$$

mit $l_i, N_i \in \mathbb{N}$
 $k_i \in \mathbb{R}$

Entsprechendes gilt für Translationen mit den anderen Gittervektoren. Der Wellenvektor ist also reell und nimmt für den Grenzfall des unendlichen Kristalls ($N_i \rightarrow \infty$) ein kontinuierliches Spektrum von Werten an. Auf Grund von Gleichung (3.6) müssen lediglich Wellenvektoren $\boldsymbol{\kappa}$ berücksichtigt werden, die innerhalb der BZ liegen [41]. Da jede Eigenfunktion des Hamiltonoperators \hat{H} für das periodische System das Bloch-Theorem erfüllen muss, wird sie durch zwei Indizes charakterisiert. Der Index n gibt an, welchem Eigenwert von \hat{H} sie zugeordnet werden kann, und $\boldsymbol{\kappa}$ zeigt, zu welchem Vektor des reziproken Raums sie gehört, das heißt, welche Symmetrieeigenschaften sie besitzt. Verschiedene Eigenfunktionen $\psi_n^{\boldsymbol{\kappa}}(\mathbf{r})$ können das Bloch-Theorem für den gleichen Wert von $\boldsymbol{\kappa}$ erfüllen.

Analog zum LCAO-Ansatz für molekulare Systeme können die Eigenfunktionen in einen Satz von Basisfunktionen entwickelt werden.

$$\psi_n^{\boldsymbol{\kappa}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu n}^{\boldsymbol{\kappa}} \chi_{\mu}^{\boldsymbol{\kappa}}(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

Als Basisfunktionen werden meist entweder ebene Wellen (PW, plane waves) oder GTO basierte Blochfunktionen der Form (3.8) verwendet.

$$\chi_{\mu}^{\kappa}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{t}} \exp(i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{t}) \mu(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{t}) \quad (3.8)$$

Die Koeffizienten $c_{\mu n}^{\kappa}$ werden durch einen dem molekularen Ansatz entsprechenden Variationsansatz bestimmt, wobei

$$\mathbf{H}^{\kappa} \mathbf{C}^{\kappa} = \mathbf{S}^{\kappa} \mathbf{C}^{\kappa} \mathbf{E}^{\kappa} \quad (3.9)$$

im Prinzip für alle $\boldsymbol{\kappa}$ innerhalb der BZ des Systems gelöst werden muss [41]. Bei tatsächlichen Rechnungen werden jedoch nur diejenigen speziellen Punkte im reziproken Raum (special-point theorem) innerhalb der irreduziblen BZ (IBZ) berücksichtigt, für die die Eigenwerte ϵ_n^{κ} wesentliche Beiträge zur Energie und elektronischen Struktur liefern. Dieser Ansatz geht auf Baldereschi [42] sowie auf Chadi und Cohen [43] zurück. Ein heute sehr verbreiteter Algorithmus zur Bestimmung geeigneter Punkte wurde von Monkhorst und Pack [44] eingeführt. Die Gleichung (3.9) kann im Rahmen der verschiedenen quantenchemischen Ansätze, wie beispielsweise des HF- oder des KS-Ansatzes, gelöst werden.

Durch Einführung eines einzelnen Defekts in den Festkörper wird die Translationssymmetrie zerstört. Um den periodischen Ansatz dennoch anwenden zu können, wird ein geeigneter, den Defekt enthaltender Ausschnitt des Festkörpers als Translationszelle (Superzelle) für ein Übergitter (Supergitter) verwendet. Diese Superzelle enthält in der Regel mehrere PUCs. Dadurch verkleinert sich die BZ, die nun als reduzierte BZ (RBZ) bezeichnet wird, und die Punkte $\boldsymbol{\kappa}^{\text{RBZ}}$ der RBZ enthalten mehrere $\boldsymbol{\kappa}$ der BZ.

Der Superzellenansatz besitzt für die Beschreibung von Festkörper- und Oberflächeneigenschaften gegenüber dem FCM Vorteile:

- (+) Die Translationssymmetrie des Systems und damit die identische Umgebung von äquivalenten Atomen bleibt erhalten.
- (+) Es treten keine Randeffekte auf.
- (+) Langreichweitige Wechselwirkungen, die insbesondere für Systeme mit teilweise ionischem Charakter von Bedeutung sind, werden berücksichtigt.

Gleichzeitig ergeben sich jedoch insbesondere bei der Modellierung von Defekten Nachteile, die das freie Clustermodell nicht hat:

- (–) Es treten Defekt-Defekt-Wechselwirkungen auf, die durch eine (rechentechnisch teure) Vergrößerung der Superzelle zwar vermindert, nicht jedoch völlig ausgeschaltet werden können.
- (–) Geladene Defekte können nur unter Verwendung von (künstlichen) Gegenladungen modelliert werden.
- (–) Verfahren wie beispielsweise CI oder IVO können nicht direkt angewendet werden.
- (–) Zwar können vorhandene quantenchemische Ansätze verwendet werden, jedoch müssen neue Programme entwickelt werden.

3.3 Das zyklische Clustermodell (CCM)

Im zyklischen Clustermodell wird der freie Clusteransatz mit periodischen Randbedingungen kombiniert. Dieser Ansatz ist dem QLUC-Modell (quasi-molecular large-unit cell) von Evarestov *et al.* [45] sehr ähnlich und wurde von Bennett *et al.* [46] im Rahmen der CNDO-Methode (complete neglect of differential overlap, [47]) zur Beschreibung von Adsorptionsvorgängen auf Graphit (0001) eingeführt. Einige Jahre später wurde unabhängig davon die Idee Bennetts *et al.* von Zunger [48–50] neu entdeckt und unter dem Namen SPC (small periodic cluster) auf Niveau der erweiterten Hückeltheorie (EHT, extended Hückel theory) [49] sowie mit der INDO-Methode [50] zur Modellierung von Graphit und Bornitrid bzw. festem Fluorwasserstoff verwendet. Seitdem wurde das CCM im Rahmen verschiedener quantenchemischer Methoden wie beispielsweise CNDO [51, 52], MNDO [53], KS (LDA) [54] und INDO [55] für kovalente Systeme angewendet. Ferner gibt es Ansätze, das zyklische Clustermodell auf HF-Niveau ausgehend von periodischen Methoden anzuwenden [56, 57]. Kürzlich wurde eine Weiterentwicklung des CCM zur Beschreibung ionischer Systeme [4] basierend auf der MSINDO-Methode vorgestellt.

Durch Anwendung von periodischen Randbedingungen auf einen Cluster wird die lokale Umgebung jedes Clusteratoms durch eine fiktive zyklische Anordnung ersetzt. Für ein System mit einer Periodizität in einer Dimension werden die Atome demnach behandelt, als ob sie ringförmig angeordnet wären (Abbildung 3.2).

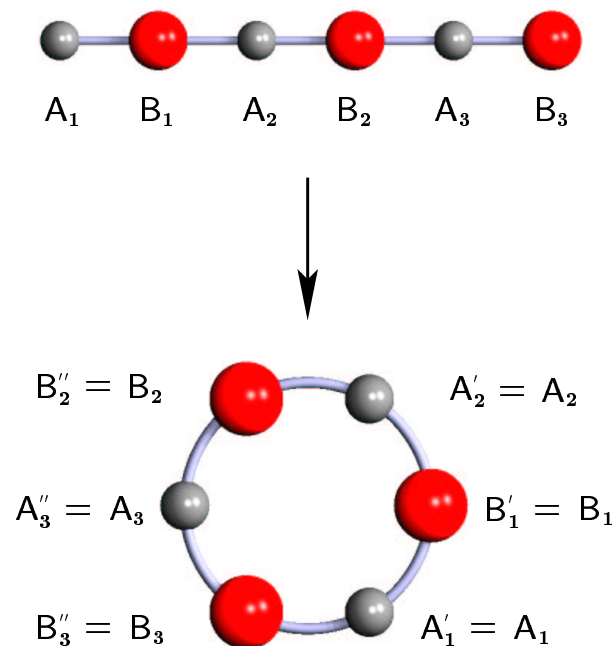


Abbildung 3.2: Fiktive Anordnung von Clusteratomen auf einem Ring zur Simulation eines eindimensionalen Kristalls. Der Cluster kann als Superzelle, bestehend aus drei primitiven AB-Zellen, aufgefasst werden.

Bei Periodizität in zwei Dimensionen erhält man einen Torus, bei dreidimensional periodischen Systemen schließlich einen Hypertorus. Der eindimensionale Cluster wird formal durch einen größeren Ausschnitt des Kristalls ersetzt (Abbildung 3.3), wobei die mit (') bezeichneten Atome durch Translation in die positive, die mit (") bezeichneten Atome durch Translation in die negative Richtung der x-Achse aus dem Cluster $(AB)_3$ erhalten werden.

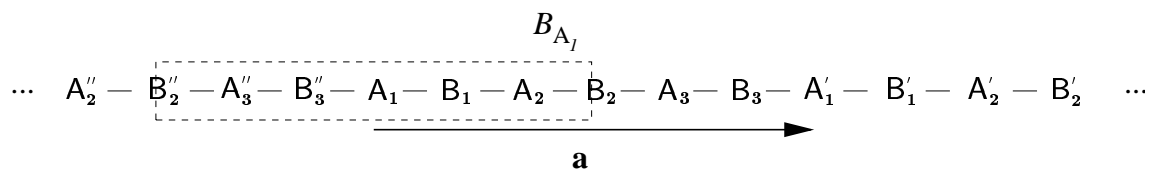


Abbildung 3.3: Definition des Wechselwirkungsbereichs B_{X_i} .

Wird der Translationsvektor mit \mathbf{a} bezeichnet, so kann für jedes Clusteratom X_i ein Bereich B_{X_i} mit $|\mathbf{r}| \leq |\mathbf{a}|/2$ definiert werden, der der Wigner-Seitz-Zelle von X_i entspricht. Interatomare Abstände $|\mathbf{r}_{X_i Y_i}| > |\mathbf{a}|/2$ werden durch den kleinsten Abstand

$|\mathbf{r}_{X_i Y_i^a}|$ von X_i zu einem zu Y_i äquivalenten Atom Y_i^a ersetzt.

$$|\mathbf{r}_{X_i Y_i^a}| = \min \left(|\mathbf{r}_{X_i Y_i'}|, |\mathbf{r}_{X_i Y_i''}| \right) \quad (3.10)$$

Wechselwirkungen treten somit nur zwischen einem Atom X_i und den Atomen innerhalb seiner Wigner-Seitz-Zelle $WSZ(X_i)$ auf. Atome, die genau auf dem Rand der WSZ liegen, das heißt Atome, für die gilt $|\mathbf{r}_{X_i Y_i^a}| = \min \left(|\mathbf{r}_{X_i Y_i'}|, |\mathbf{r}_{X_i Y_i''}| \right) = |\mathbf{r}_{X_i Y_i}|$, werden in den verschiedenen Implementierungen des CCM unterschiedlich behandelt. Während Noga *et al.* [55] nur Wechselwirkungen mit einem der äquivalenten Randatome berücksichtigen, wodurch die Punktsymmetrie des Festkörpers verloren geht, werden im Modell von Zunger [49] die Randatome komplett vernachlässigt. Dadurch bleibt die Symmetrie erhalten, aber die Elektroneutralität der WSZ kann verloren gehen. Eine dritte Möglichkeit geht auf Evjen [58] zurück, nach der die Randatome nur partiell gezählt werden. Die Zweizentren-Wechselwirkungen von X_i mit diesen Atomen werden entsprechend gewichtet. Die Wichtungsfaktoren $\omega(X_i, Y_i)$ werden als Kehrwert der Anzahl äquivalenter Atome $Y_i^a \in WSZ(X_i)$ berechnet. Die kompletten Wechselwirkungsbereiche, die analog für zwei- und dreidimensional periodische Systeme dargestellt werden können, lauten somit:

Tabelle 3.1: Wechselwirkungsbereiche eines eindimensional periodischen Clusters. Die Abstände der Y_i von den Clusteratomen X_i sind in Einheiten von $d = \bar{A}\bar{B}$ angegeben.

Y_i			X_i	Y_i		
-3d	-2d	-d		d	2d	3d
$\frac{1}{2} B_2''$	A_3''	B_3''	A_1	B_1	A_2	$\frac{1}{2} B_2$
$\frac{1}{2} A_3''$	B_3''	A_1	B_1	A_2	B_2	$\frac{1}{2} A_3$
$\frac{1}{2} B_3''$	A_1	B_1	A_2	B_2	A_3	$\frac{1}{2} B_3$
$\frac{1}{2} A_1$	B_1	A_2	B_2	A_3	B_3	$\frac{1}{2} A_1'$
$\frac{1}{2} B_1$	A_2	B_2	A_3	B_3	A_1'	$\frac{1}{2} B_1'$
$\frac{1}{2} A_2$	B_2	A_3	B_3	A_1'	B_1'	$\frac{1}{2} A_2'$

Als Konsequenz bleibt die Symmetrie des Festkörpers erhalten und alle im Kristall äquivalenten Atome des Clusters besitzen die gleiche WSZ . Für die Modellierung von isolierten Defekten kommt es auf Grund der Berücksichtigung von Wechselwirkungen

ausschließlich innerhalb eines Radius, der dem halben Translationsvektor entspricht, zu keinen direkten Defekt-Defekt-Wechselwirkungen.

Dieses Schema läßt sich im Prinzip auf alle quantenchemischen Methoden anwenden. Im Rahmen der semiempirischen Methode MSINDO treten nur Ein- und Zweizentrenintegrale auf, Tabelle 3.1 kann also auf alle auftretenden Matrizen angewendet werden (siehe Abschnitt 4.1). Bei der Behandlung des CCM im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie treten darüber hinaus auch Dreizentrenintegrale auf, deren Berücksichtigung in Abschnitt 4.2 beschrieben wird.

Die Berechnungen von Wechselwirkungen finden im zyklischen Clustermodell ausschließlich im direkten Raum statt. Der zyklische Cluster entspricht einem Kristall mit einer Elementarzelle [59]. Daher werden nur Lösungen für $\kappa^{\text{RBZ}} = \mathbf{0}$ erhalten. Besteht der zyklische Cluster aus L PUC, so ist das Volumen der RBZ um den Faktor $1/L$ gegenüber dem Volumen der zu einer einzelnen PUC gehörenden BZ verkleinert. Daher wird jeder Punkt κ^{RBZ} (insbesondere auch $\kappa^{\text{RBZ}} = \mathbf{0}$) zu L Punkten κ der BZ äquivalent. Größe und Form des zyklischen Clusters müssen so gewählt werden, dass möglichst viele spezielle Punkte der BZ (siehe Kapitel 3.2) auf $\kappa^{\text{RBZ}} = \mathbf{0}$ reduziert und damit in die Berechnung einbezogen werden.

Das zyklische Clustermodell vereint die Vorteile des freien Clustermodells und des Superzellenmodells:

- (+) Die Translationssymmetrie des Systems und damit die identische Umgebung von äquivalenten Atomen bleiben erhalten.
- (+) Es treten keine Randeffekte auf.
- (+) Defekte wie Fehlstellen oder Dotierungen können isoliert, das heißt, ohne direkte Defekt-Defekt-Wechselwirkungen behandelt werden.
- (+) Es können geladene Defekte behandelt werden.
- (+) Es können Verfahren wie beispielsweise CI oder IVO direkt auf Festkörper angewendet werden.
- (+) Vorhandene Programme zur Modellierung von Molekülen können nach Modifikationen verwendet werden.

Die Beschränkung der Wechselwirkungen auf die Wigner-Seitz-Zelle eines Atoms birgt jedoch gegenüber dem SCM den Nachteil, dass langreichweitige Wechselwirkungen, die insbesondere für Systeme mit teilweise ionischem Charakter von Bedeutung sind, nicht berücksichtigt werden. Durch eine Einbettung des zyklischen Clusters in ein Madelungfeld aus Punktladungen kann dieser Nachteil jedoch behoben werden, wie im Folgenden gezeigt wird.

4 Implementierungen des CCM

4.1 Das zyklische Clustermodell im MSINDO-Formalismus

Mehrzentrenwechselwirkungen müssen im Rahmen des zyklischen Clustermodells mit Hilfe des in Abschnitt 3.3 vorgestellten Wichtungsschemas berechnet werden (Tabelle 3.1). Auf Grund der ZDO-Näherung treten in MSINDO maximal Zweizentrenwechselwirkungen auf. Die Anwendung des Wichtungsschemas auf die Rumpfmatrix \mathbf{H} und die Coulombmatrix \mathbf{G} , die aus den Elektronenabstoßungsintegralen $(\mu_A \mu_A | \nu_B \nu_B)$ aufgebaut wird, ergibt die Formeln zur Berechnung der entsprechenden Matrizen \mathbf{H}^{zykl} und \mathbf{G}^{zykl} im zyklischen Clustermodell (4.1) [4].

$$\begin{aligned}
 H_{\mu_A \mu_A}^{\text{zykl}} &= U_{\mu_A} + \sum_B^{\text{WSZ}(A)} \omega(A, B) \left((V_{\mu_A \mu_A}^B + V_{\mu_A \mu_A}^{B, \text{corr}}) - \sum_{\rho_B} S_{\mu_A \rho_B}^2 \epsilon_{\rho_B} \right) \\
 H_{\mu_A \mu'_A}^{\text{zykl}} &= \sum_B^{\text{WSZ}(A)} \omega(A, B) \left((V_{\mu_A \mu'_A}^B + V_{\mu_A \mu'_A}^{B, \text{corr}}) - \sum_{\rho_B} S_{\mu_A \rho_B} S_{\mu'_A \rho_B} \epsilon_{\rho_B} \right) \\
 H_{\mu_A \nu_B}^{\text{zykl}} &= \sum_{B^a}^{\text{WSZ}(A)} \omega(A, B^a) H_{\mu_A \nu_B^a} \\
 G_{\mu_A \nu_B}^{\text{zykl}} &= \sum_{B^a}^{\text{WSZ}(A)} \omega(A, B^a) G_{\mu_A \nu_B^a}
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Die Summen über B^a laufen dabei über alle zu Atom B äquivalenten Atome innerhalb der WSZ von Atom A , einschließlich des Atoms B selbst. Die Dimensionen der Rumpfmatrix, der Coulombmatrix sowie der Dichtematrix und der Fockmatrix werden durch die Anzahl der Basisfunktionen der Atome des Clusters bestimmt und ändern sich im zyklischen Modell im Vergleich zum FCM nicht. Für Geometrieoptimierungen stehen analytische Gradienten zur Verfügung [4]. Auf Grund des Wichtungsschemas (Tabelle 3.1) kann es zu Konvergenzproblemen während der Geometrieoptimierung kommen. Die Ursache liegt in der asymmetrischen Veränderung der WSZ einiger Atome. Abbildung 4.1 soll dies verdeutlichen.

Teil (a) der Abbildung zeigt die WSZ des Atoms A_1 eines eindimensional periodischen Clusters mit einem Adsorbat C an Atom B_2 . Da C am Rand der WSZ von A_1 liegt, wird es mit dem Faktor $1/2$ gewichtet und die Wechselwirkungen von C sowie von C'' mit A_1 werden berücksichtigt. Nach Auslenkung des Atoms C in Pfeilrichtung wird hingegen nur noch die Wechselwirkung von C mit A_1 berücksichtigt, da C nun komplett

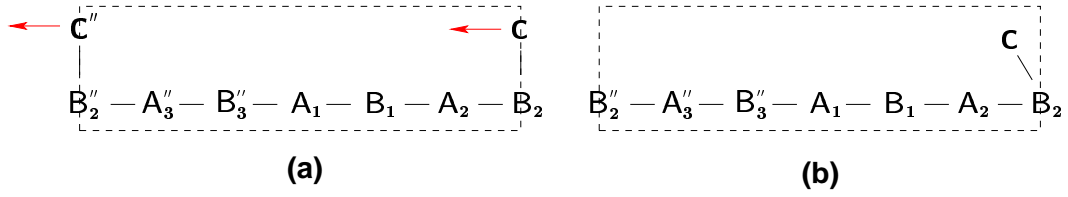


Abbildung 4.1: Wigner-Seitz-Zelle von A_1 (a) vor (b) nach Auslenkung von C .

innerhalb der WSZ liegt. Um dies zu vermeiden, besteht in MSINDO die Möglichkeit, Geometrieänderungen ohne Änderungen der Wichtungen der Atome einer WSZ durchzuführen. Dadurch bleiben nach der Auslenkung in Abbildung 4.1 Wechselwirkungen von C sowie von C'' mit A_1 erhalten, da beide Atome weiterhin mit $1/2$ gewichtet werden. Nach erfolgter Konvergenz muss mit der optimierten Struktur eine erneute Geometrieoptimierung durchgeführt werden, um die korrekte Wichtung der Atome zu erhalten. Dieses Verfahren muss iterativ angewendet werden, bis Energiekonvergenz erreicht ist.

4.2 Das zyklische Clustermodell im Rahmen des Dichtefunktionalprogramms AllChem

ALLCHEM [5, 60–62] ist ein LCGTO-DFT Programm (linear combination of Gaussian-type orbitals). Durch die Verwendung von Hilfsfunktionen zur variationalen Näherung der Dichte wird die Berechnung von Vierzentrenintegralen vermieden und es treten maximal Dreizentrenintegrale auf. Die Überlappungsmatrix \mathbf{S}^{zykl} , die Matrix der kinetischen Energie \mathbf{T}^{zykl} und die Matrix \mathbf{G}^{zykl} , die durch Coulombintegrale der Form $(k_A|m_B)$ über Hilfsfunktionen gebildet wird, können analog zu (4.1) berechnet werden, da sie lediglich Zweizentrenwechselwirkungen beinhalten.

$$\begin{aligned}
 S_{\mu_A \nu_B}^{\text{zykl}} &= \sum_{B^a}^{\text{WSZ}(A)} \omega(A, B^a) \langle \mu_A | \nu_{B^a} \rangle \\
 T_{\mu_A \nu_B}^{\text{zykl}} &= \sum_{B^a}^{\text{WSZ}(A)} \omega(A, B^a) \left\langle \mu_A \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \nu_{B^a} \right\rangle \\
 G_{k_A m_B}^{\text{zykl}} &= \sum_{B^a}^{\text{WSZ}(A)} \omega(A, B^a) (k_A | m_{B^a})
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Zur Berechnung der Kern-Anziehungsmatrix \mathbf{V}^{zykl} und der Coulombmatrix \mathbf{J}^{zykl} , die Integrale der Form $J_{\mu_A \nu_B} = \sum_C \sum_{k_C} (\mu_A \nu_B | k_C)$ enthält, muss das Wichtungsschema auf Dreizentrenwechselwirkungen erweitert werden [54].

$$V_{\mu_A \nu_B}^{\text{zykl}} = \sum_{B^a} \sum_C^{\text{WSZ}(A)} \omega(A, B^a, C) \left\langle \mu_A \left| \frac{-Z_C}{r_{iC}} \right| \nu_{B^a} \right\rangle \quad (4.3)$$

$$J_{\mu_A \nu_B}^{\text{zykl}} = \sum_{B^a} \sum_C \sum_{k_C} x_{k_C} \omega(A, B^a, C) (\mu_A \nu_B | k_C)$$

mit $C \in \{\text{WSZ}(A) \cap \text{WSZ}(B^a)\}$

Die Dreizentrenintegrale (4.3) zwischen den Atomen A , B^a und C werden nur berechnet, wenn alle drei Atome gleichzeitig zu allen drei Wigner-Seitz-Zellen $\text{WSZ}(A)$, $\text{WSZ}(B^a)$ und $\text{WSZ}(C)$ gehören. Die Wichtungsfaktoren $\omega(A, B^a, C)$ sind die Kehrwerte der Anzahl zum Tripel (A, B^a, C) äquivalenter Atomtripel. Mit äquivalenten Atomtripeln sind dabei Tripel (A, B^a, C^b) gemeint, die Beiträge zum gleichen Matrixelement $V_{\mu_A \nu_B}^{\text{zykl}}$ bzw. $J_{\mu_A \nu_B}^{\text{zykl}}$ liefern. Dies soll an einem Beispiel erläutert werden.

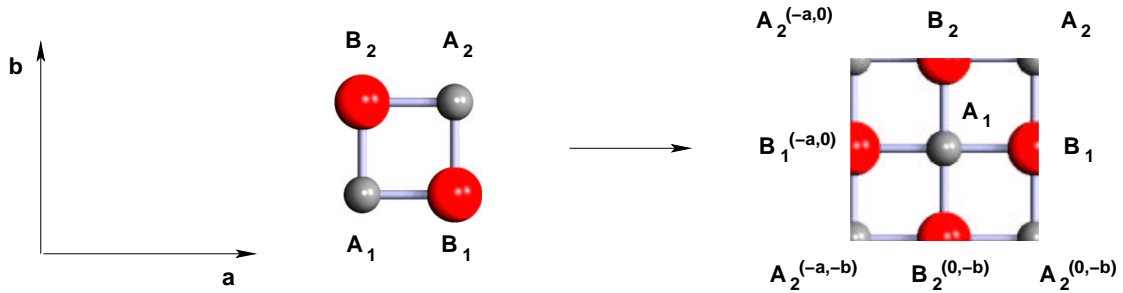


Abbildung 4.2: Cluster aus vier Atomen mit Wigner-Seitz-Zelle von A_1 im zyklischen Modell.

Abbildung 4.2 zeigt einen Cluster aus vier Atomen A_1 , B_1 , A_2 und B_2 , sowie die Wigner-Seitz-Zelle des Atoms A_1 des entsprechenden zweidimensionalen zyklischen Clusters. Die Atome am Rand bzw. in den Ecken der WSZ sind zur Hälfte bzw. einem Viertel dargestellt, weil sie nach dem Wichtungsschema in Tabelle 3.1 nur halb bzw. zu einem Viertel gezählt werden. Atome, die durch Translation erhalten wurden, sind durch Angabe der entsprechenden Translationsvektoren gekennzeichnet. Es gibt vier äquivalente Atomtripel (A_1, B_1, B_2) , $(A_1, B_1^{(-a,0)}, B_2)$, $(A_1, B_1, B_2^{(0,-b)})$ und $(A_1, B_1^{(-a,0)}, B_2^{(0,-b)})$, die Beiträge zu dem gleichen Matrixelement $M_{\mu_A \nu_B}^{\text{zykl}}$ liefern. Daher ist der Wichtungsfaktor für jedes dieser Integrale $1/4$.

Die Integrale über das Austauschkorrelationspotenzial werden in ALLCHEM durch numerische Integration berechnet.

$$V_{xc,\mu_A\nu_B} = \langle \mu_A | v_{xc} | \nu_B \rangle = \int f_{\mu_A\nu_B}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_C^{\text{Atome}} I_C \quad (4.4)$$

$$I_C = \int \omega_C(\mathbf{r}) f_{\mu_A\nu_B}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.5)$$

$$\sum_C^{\text{Atome}} \omega_C(\mathbf{r}) = 1 \quad (4.6)$$

$$V_{xc,\mu_A\nu_B} \simeq \sum_C^{\text{Atome}} \sum_{p_C}^{P_C} \omega_{p_C}^{\text{rad}} \sum_{q_C}^{Q_{p_C}} \omega_{q_C}^{\text{ang}} [\omega_C(r_{p_C}, \theta_{q_C}, \vartheta_{q_C}) f_{\mu_A\nu_B}(r_{p_C}, \theta_{q_C}, \vartheta_{q_C})] \quad (4.7)$$

Der Integrand (4.4) wird mit Hilfe eines Wichtungsverfahrens nach Becke [63] in atomare Anteile aufgeteilt (4.5). Die Beckegewichte $\omega_C(\mathbf{r})$ sind über die Atome normiert (4.6). Die Integration (4.7) erfolgt auf einem Gitter [61]. Ausgehend von einem Atom C werden zunächst radiale Punkte p_C mit den zugehörigen Wichtungsfaktoren $\omega_{p_C}^{\text{rad}}$ berechnet. Zu jedem dieser Punkte wird dann ein Satz Q_{p_C} von Punkten bestimmt, die kugelförmig um das Atom angeordnet sind. Die zugehörigen Wichtungsfaktoren sind $\omega_{q_C}^{\text{ang}}$.

Im Rahmen des zyklischen Clustermodells ergeben sich die folgenden Modifikationen:

$$\sum_C^{\text{WSZ}(A)} \omega_C(\mathbf{r}) = 1 \quad (4.8)$$

$$V_{xc,\mu_A\nu_B}^{\text{zykl}} = \sum_{B^a}^{\text{WSZ}(A)} \omega(A, B^a) \left\{ \sum_C^{\text{WSZ}(A)} \sum_{p_C}^{P_C} \omega_{p_C}^{\text{rad}} \sum_{q_C}^{Q_{p_C}} \omega_{q_C}^{\text{ang}} [\omega_C(r_{p_C}, \theta_{q_C}, \vartheta_{q_C}) f_{\mu_A\nu_B}(r_{p_C}, \theta_{q_C}, \vartheta_{q_C})] \right\} \quad (4.9)$$

Die Beckegewichte werden über die Atome der Wigner-Seitz-Zellen normiert (4.8). Die Wichtungsfaktoren $\omega(A, B^a)$ können wie bei den Zweizentrenintegralen verwendet werden. Die Implementierung des zyklischen Clustermodells in ALLCHEM soll anhand von zwei Testrechnungen im Folgenden überprüft werden.

1. Überprüfung der Symmetrie

Im Rahmen des zyklischen Clustermodells bleibt die Translationssymmetrie des Festkörpers erhalten. Daher müssen die Entartungen der Elektronenzustände, die in zykli-

schen Clusterrechnungen erhalten werden, in der Anzahl und dem Grad der Entartungen mit denen aus Superzellenrechnungen übereinstimmen, wenn als Cluster bzw. als Superzelle jeweils der gleiche Festkörperausschnitt gewählt wird.

Zur Untersuchung der Entartungen von Elektronenzuständen wurden SCM-, CCM- und FCM-Rechnungen an Magnesiumoxid durchgeführt. Als Superzelle bzw. Cluster wurde ein Mg_4O_4 -Ausschnitt (konventionelle Elementarzelle) gewählt (Abbildung 4.3).

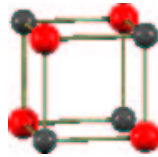


Abbildung 4.3: Konventionelle Elementarzelle Mg_4O_4 , Sauerstoff ist rot, Magnesium grau dargestellt.

Die Superzellenrechnung wurde mit dem Programm CRYSTAL98 [64] auf HF-Niveau durchgeführt. Diese Programm basiert auf dem LCAO-Formalismus. In den ALLCHEM-Rechnungen ist das Austauschkorrelationspotenzial null gesetzt worden. In allen Rechnungen wurden minimale STO-3G-Basissätze verwendet. Die Güte des Basissatzes spielt für diese Fragestellung keine Rolle. Tabelle 4.1 zeigt die Ergebnisse der Rechnungen für die Entartungen der 16 energetisch höchsten besetzten Elektronenzustände, die zum O $2s$ - und O $2p$ -Band von Magnesiumoxid gehören.

Tabelle 4.1: Anzahl und Grad der Entartungen von Elektronenzuständen in SCM-, CCM- und FCM-Rechnungen an Mg_4O_4 .

Entartung	Häufigkeit des Auftretens			
	SCM (CRYSTAL98)	CCM (MSINDO)	CCM (ALLCHEM)	FCM (ALLCHEM)
1-fach	1	1	1	2
2-fach	—	—	—	1
3-fach	3	3	3	4
4-fach	—	—	—	—
6-fach	1	1	1	—

Die Elektronenzustände zeigen sowohl in der SCM-Rechnung als auch den beiden CCM-Rechnungen eine Einfachentartung, drei Dreifach- und eine Sechsfachentartung (Spalten 2-4). Daraus folgt, dass die Anwendung des Wichtungsschemas auf die Zweizentrensterme in MSINDO bzw. die Zwei- und Dreizentrensterme in ALLCHEM zu einer korrekten Beschreibung der Festkörpersymmetrie führt. Im Gegensatz dazu zeigen die Elektronenzustände, die in der FCM-Rechnung erhalten werden, ein anderes Entartungsschema (Spalte 5). Insbesondere fehlt hier die Sechsfachentartung, da die Symmetrie des Systems auf Grund der Nichtberücksichtigung der Translationsymmetrie im freien Clustermodell lediglich zur Punktgruppe T_d gehört, die maximal Dreifachentartungen zulässt.

2. Numerische Integration

Die korrekte Übertragung des Wichtungsschemas auf die numerische Integration soll anhand einer Wasserstoffkette überprüft werden. Als zyklischer Cluster wird eine H_4 -Kette gewählt. Es wird ein STO-3G Basissatz mit dem LSD-VWN-Austauschkorrelationspotenzial nach Vosko, Wilk und Nusair [65] verwendet, wobei die VWN-Parametrisierung der Korrelationsenergie des Elektronengases nach Ceperley und Alder für den Korrelationsanteil verwendet wird. Die Zahl der Elektronen N kann durch numerische Berechnung der Überlappungsintegrale analog zu (4.9) im Rahmen des zyklischen Clustermodells wie folgt berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 N &= \sum_A \sum_{\mu_A} \sum_{B^a}^{\text{WSZ}(A)} \sum_{\nu_{B^a}} \omega(A, B^a) P_{\mu_A \nu_{B^a}} S_{\mu_A \nu_{B^a}} \\
 &\simeq \sum_A \sum_{\mu_A} \sum_{B^a}^{\text{WSZ}(A)} \sum_{\nu_{B^a}} \omega(A, B^a) P_{\mu_A \nu_{B^a}} \sum_C^{\text{WSZ}(A)} S_{C, \mu_A \nu_{B^a}} \\
 \text{mit } S_{C, \mu_A \nu_{B^a}} &= \sum_{p_C}^{P_C} \omega_{p_C}^{\text{rad}} \sum_{q_C}^{Q_{p_C}} \omega_{q_C}^{\text{ang}} [\omega_C(r_{p_C}, \theta_{q_C}, \vartheta_{q_C}) f_{\mu_A \nu_{B^a}}(r_{p_C}, \theta_{q_C}, \vartheta_{q_C})]
 \end{aligned} \tag{4.10}$$

Dabei ist $f_{\mu_A \nu_{B^a}}(r_{p_C}, \theta_{q_C}, \vartheta_{q_C}) = \mu_A(r_{p_C}, \theta_{q_C}, \vartheta_{q_C}) \nu_{B^a}(r_{p_C}, \theta_{q_C}, \vartheta_{q_C})$ analog zu (4.4) definiert. Für die H_4 -Kette erhält man numerisch $N = 4.0093$, was im Rahmen der Genauigkeit der numerischen Integration mit dem exakten Wert $N = 4$ übereinstimmt. Darüber hinaus zeigt die KS-Matrix \mathbf{K} (4.11) die korrekte Symmetrie, das heißt, die

vier Wasserstoffatome sind äquivalent.

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} -1.75690 & -1.03875 & -0.31193 & -1.03875 \\ -1.03875 & -1.75690 & -1.03875 & -0.31193 \\ -0.31193 & -1.03875 & -1.75690 & -1.03875 \\ -1.03875 & -0.31193 & -1.03875 & -1.75690 \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

Die Testrechnungen zeigen, dass mit Hilfe der bisherigen Implementierung des zyklischen Clustermodells in das Dichtefunktionalprogramm ALLCHEM die Symmetrie von Festkörpern qualitativ richtig beschrieben wird. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass das Wichtungsschema in Tabelle 3.1 auf die numerische Berechnung von Überlappungsintegralen zwischen s -Orbitalen und die Berechnung des Austauschkorrelationspotenzials im Rahmen der lokalen Dichteapproximation für eine Wasserstoffkette übertragbar ist. Die Verallgemeinerung dieses Ansatzes auf beliebige Systeme ist in Vorbereitung.

5 Langreichweitige Wechselwirkungen im zyklischen Clustermodell

Für Systeme, die einen partiell ionischen Charakter besitzen, treten langreichweitige Coulomb-Wechselwirkungen auf, deren Vernachlässigung bei der Modellierung solcher Systeme zu qualitativ falschen Ergebnissen führen kann. Die Coulomb-Wechselwirkungen werden quantenchemisch exakt durch Integrale über Ladungsverteilungen berechnet. Mit zunehmendem Abstand gehen diese Integrale in die klassischen Coulombterme über. Wird der Konvergenzabstand für diesen Übergang (bei vorgegebener Genauigkeit) mit R_M bezeichnet, so müssen Wechselwirkungen für Abstände $R \leq R_M$ exakt behandelt werden. Wechselwirkungen außerhalb dieses Bereichs können statt durch Ladungsverteilungen durch Punktladungen beschrieben werden. Im Rahmen des CCM wird durch die Größe der WSZ der Atome und damit durch die Wahl der Clustergröße der Bereich für die exakte Behandlung der Coulomb-Wechselwirkungen bestimmt. Darüber hinaus kann der Cluster in ein Punktladungsfeld eingebettet werden, um den langreichweitigen Wechselwirkungen Rechnung zu tragen. Das elektrostatische Potenzial $V(\mathbf{r})$ an der Stelle \mathbf{r} verursacht durch ein Feld von Punktladungen q_J kann durch direkte Summation über die Punktladungen berechnet werden.

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_N} \sum_J \frac{q_J}{|\mathbf{r} - \mathbf{d}_J - \mathbf{R}_N|} = \sum_N \sum_J \frac{q_J}{|\mathbf{r}_{NJ}|} \quad (5.1)$$

Dabei bezeichnet \mathbf{r} den Ortsvektor des Punktes, an dem das Potenzial berechnet werden soll, \mathbf{R}_N den Ortsvektor der N -ten Zelle und $\mathbf{d}_J = (x_J, y_J, z_J)$ den Ortsvektor der Ladung q_J bezüglich des Zellursprungs (Abbildung 5.1). Wird lediglich ein endlicher Ausschnitt des Kristalls betrachtet, so ist die Reihenfolge der Summanden bei der Summierung in (5.1) ohne Bedeutung, da nach vollständiger Summation der entsprechende Wert erhalten wird. Wenn jedoch der unendliche Kristall behandelt wird, so zeigt die direkte Summation eine schlechte Konvergenz. Es müssten unendlich viele Glieder addiert werden, um den korrekten Grenzwert zu erhalten, da der Wert der Summe von der Reihenfolge der Summanden in der Summation abhängt. Die Reihe

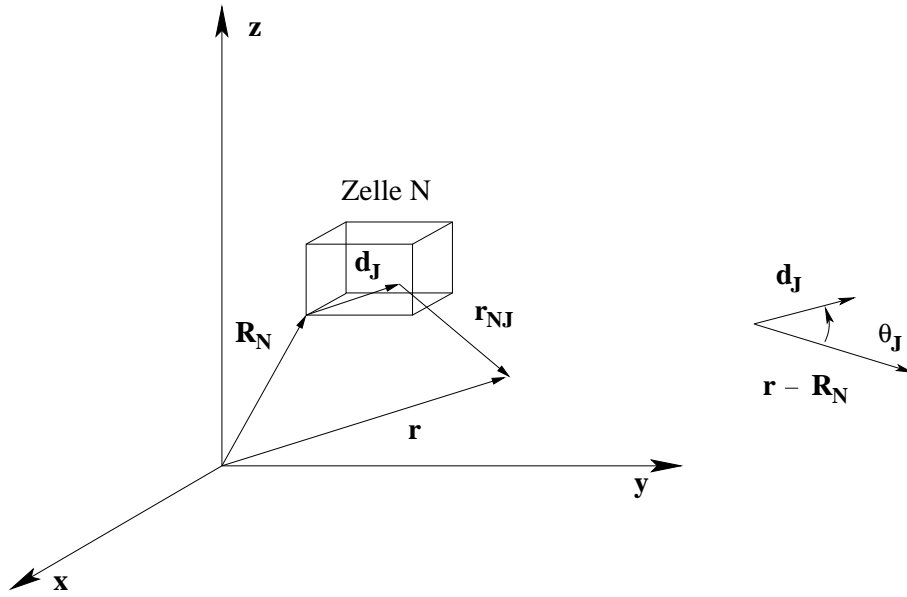


Abbildung 5.1: Definitionen zur Berechnung des elektrostatischen Potentials.

(5.1) wird daher als bedingt konvergent bezeichnet. Im Allgemeinen gilt:

$$\sum_{\mathbf{R}_N} \sum_J \frac{q_J}{|\mathbf{r} - \mathbf{d}_J - \mathbf{R}_N|} \Rightarrow \text{konvergent} \quad (5.2)$$

$$\sum_{\mathbf{R}_N} \sum_J \left| \frac{q_J}{|\mathbf{r} - \mathbf{d}_J - \mathbf{R}_N|} \right| \Rightarrow \text{divergent} \quad (5.3)$$

Das elektrostatische Potenzial kann durch eine Multipolentwicklung über Elementarzellen (5.4) ausgedrückt werden [58, 66].

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{R}_N} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{A_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_N|^{k+1}} \quad (5.4) \\ &= \sum_{\mathbf{R}_N} \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_N|} \sum_J q_J + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_N|^2} \sum_J q_J |\mathbf{d}_J| P_1(\cos \theta_J) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_N|^3} \sum_J q_J |\mathbf{d}_J|^2 P_2(\cos \theta_J) + \dots \right) \end{aligned}$$

$P_l(\cos \theta)$ bezeichnet dabei das Legendre-Polynom l -ten Grades. Die Zahl der Summanden nimmt bei Summation über Kugelflächen mit r^2 zu. Aufgrund der Proportionalität des Potentials zu $1/r$, $1/r^2$ und $1/r^3$ für das nullte bis zweite Moment steigt die Zahl der Summanden bei der Addition dieser Momente mit zunehmendem Abstand r stärker an, als die einzelnen Beiträge abfallen. Diese Überlegungen waren der Ansatz für die Verfahren, die von Madelung [67] und Evjen [58] zur Berechnung des elektrostatischen

Potenzials vorgeschlagen wurden. Die Glieder der direkten Summation werden geeignet zusammengefasst. Nach Madelung geschieht dies durch Zusammenfassung der Punktladungen zunächst zu Gittergeraden und Gitterebenen. Diese werden schließlich zum dreidimensionalen Gitter zusammengefügt. Prinzipiell entspricht dies der Zusammenfassung von Ionen zu Einheiten, die elektrisch neutral sind und weder ein Dipol- noch ein Quadrupolmoment besitzen, wodurch (5.4) für endlich viele Glieder konvergiert. Bei dem Verfahren nach Evjen wird das Ionengitter in Wigner-Seitz-Zellen aufgeteilt, deren Dipol- und Quadrupolmomente durch partielle Zählung der Randatome (siehe Abschnitt 3.3) verschwinden.

Zur Berechnung der Gittersummen wurde in der Implementierung des CCM im Rahmen der MSINDO-Methode die auf Ewald [6] zurückgehende Summationstechnik verwendet. Sie hat gegenüber den Methoden von Madelung und Evjen den Vorteil, dass sie für beliebige Kristallsysteme anwendbar und leicht automatisierbar ist.

5.1 Die Ewald-Methode

Anstatt das elektrostatische Potenzial für eine dreidimensional periodische Anordnung von Punktladungen durch direkte Summation zu berechnen, wird die Reihe (5.1) in zwei Anteile V^{rezipr} und V^{direkt} aufgeteilt [30, 68].

$$V_{3D}(\mathbf{r}) = V_{3D}^{\text{rezipr}}(\mathbf{r}) + V_{3D}^{\text{direkt}}(\mathbf{r}) = \sum_J q_J V_{3D,J}^{\text{rezipr}}(\mathbf{r}) + \sum_J q_J V_{3D,J}^{\text{direkt}}(\mathbf{r}) \quad (5.5)$$

$V_{3D}^{\text{rezipr}}(\mathbf{r})$ wird durch Ladungsverteilungen (5.6) erzeugt, die an den Positionen der Ionen J zentriert sind und die gleichen Ladungen q_J wie diese aufweisen:

$$\rho(\mathbf{r}) = q_J \epsilon^3 \pi^{-3/2} \exp(-\epsilon^2 |\mathbf{r} - \mathbf{d}_J|^2) \quad (5.6)$$

Die Breite ϵ der Gaußfunktion kann so gewählt werden, dass eine möglichst schnelle Konvergenz der Summation erreicht wird. Das Potenzial $V_{3D}^{\text{direkt}}(\mathbf{r})$ wird durch Punktladungen sowie gaußförmige Ladungsverteilungen mit entgegengesetztem Vorzeichen generiert. V_{3D}^{rezipr} und V_{3D}^{direkt} sind in Abbildung 5.2 schematisch für einen eindimensionalen Kristall mit zwei unterschiedlichen Arten von Ionen gezeigt. Um V_{3D}^{rezipr} zu berechnen, werden das Potenzial und die zugehörige Ladungsverteilung $\rho(\mathbf{r})$ zunächst in Fourierreihen entwickelt (5.7).

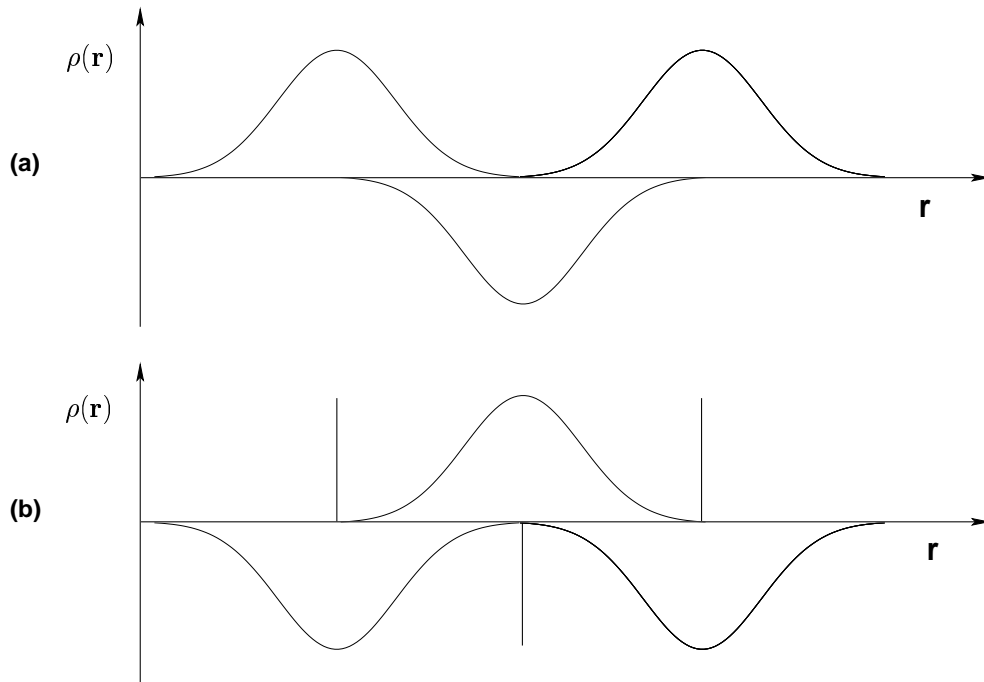


Abbildung 5.2: Ladungsverteilung $\rho(\mathbf{r})$ des (a) über den reziproken Raum summierten Potentials $V_{3D}^{\text{rezipr}}(\mathbf{r})$, (b) über den direkten Raum summierten Potentials $V_{3D}^{\text{direkt}}(\mathbf{r})$.

$$\begin{aligned}
 V_{3D}^{\text{rezipr}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) & (5.7) \\
 \rho^{\text{rezipr}}(\mathbf{r}) &= \epsilon^3 \pi^{-3/2} \sum_{\mathbf{R}_N} \sum_J q_J \exp(-\epsilon^2 |\mathbf{r} - \mathbf{d}_J - \mathbf{R}_N|^2) \\
 &= \sum_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})
 \end{aligned}$$

Dabei bezeichnet \mathbf{k} einen Vektor des zum Kristallgitter gehörenden reziproken Raums. Unter Berücksichtigung der Poisson-Gleichung $\nabla^2 V(\mathbf{r}) = -4\pi \rho(\mathbf{r})$ ergibt sich für die Koeffizienten $c_{\mathbf{k}}$ der Zusammenhang (5.8).

$$c_{\mathbf{k}} = 4\pi \rho_{\mathbf{k}} / |\mathbf{k}|^2 \quad (5.8)$$

Die Fourierkoeffizienten $\rho_{\mathbf{k}}$ werden berechnet, indem der Ausdruck (5.7) für $\rho^{\text{rezipr}}(\mathbf{r})$ zunächst mit $\exp(-i\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r})$ multipliziert und anschließend der Anteil der Ladungsverteilung, der seinen Ursprung in einer Zelle besitzt, über den gesamten Raum integriert wird. Diese Integration ist gleichwertig mit der Berechnung des Integrals der gesamten

Ladungsverteilung über eine Zelle [30].

$$\begin{aligned}
\rho_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{\Omega_{3D}} \epsilon^3 \pi^{-3/2} \int_{\text{Zelle}} \sum_{\mathbf{R}_N} \sum_J q_J \exp(-\epsilon^2 |\mathbf{r} - \mathbf{d}_J - \mathbf{R}_N|^2) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.9) \\
&= \frac{1}{\Omega_{3D}} \epsilon^3 \pi^{-3/2} \int_{\text{Raum}} \sum_J q_J \exp(-\epsilon^2 |\mathbf{r} - \mathbf{d}_J|^2) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{\Omega_{3D}} \epsilon^3 \pi^{-3/2} \sum_J q_J \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_J) \int_{\text{Raum}} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\xi} - \epsilon^2 \boldsymbol{\xi}^2) d\boldsymbol{\xi} \\
&= \frac{1}{\Omega_{3D}} \sum_J q_J \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_J) \exp(-|\mathbf{k}|^2/4\epsilon^2) \\
\text{mit } \boldsymbol{\xi} &= \mathbf{r} - \mathbf{d}_J
\end{aligned}$$

Hierbei bezeichnet $\Omega_{3D} = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|$ das Volumen einer Zelle. Mit Gleichung (5.9) erhält man schließlich V_{3D}^{rezipr} unter Berücksichtigung von (5.7) und (5.8). Es muss bei der Summation (5.10) lediglich der Realteil berücksichtigt werden, da sich die imaginären Anteile herausheben.

$$\begin{aligned}
V_{3D}^{\text{rezipr}}(\mathbf{r}) &= \frac{4\pi}{\Omega_{3D}} \sum_J q_J \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{\exp(-|\mathbf{k}|^2/4\epsilon^2)}{|\mathbf{k}|^2} \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{d}_J)) - \frac{\pi}{\Omega_{3D} \epsilon^2} \quad (5.10) \\
&= \sum_J q_J V_{3D,J}^{\text{rezipr}}
\end{aligned}$$

$\mathbf{k} = \mathbf{0}$ muss von der Summation ausgeschlossen werden, da an dieser Stelle V_{3D}^{rezipr} eine Singularität aufweist. Voraussetzung für diese Vernachlässigung ist, dass die Zellen elektroneutral sind [68]. Zusätzliche Terme, die von dem Vorhandensein eines Dipolmoments der Zellen, über die summiert wird, abhängen und die auf den Beitrag zur Summe von $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ zurückgehen [69–72], treten für ionische Systeme unter periodischen Randbedingungen nicht auf [73, 74]. Der zweite Summand in (5.10) ist eine Integrationskonstante, die so gewählt wurde, dass das elektrostatische Potenzial unabhängig vom willkürlich gewählten Parameter ϵ ist [68].

Der Ausdruck für V_{3D}^{direkt} wird durch doppelte Integration der Poisson-Gleichung über die Ladungsdichte aus Punktladungen und Gaußverteilungen erhalten [68, 73].

$$V_{3D}^{\text{direkt}}(\mathbf{r}) = \sum_J q_J \sum_{\mathbf{R}_N} \frac{\text{erfc}(\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{d}_J - \mathbf{R}_N|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{d}_J - \mathbf{R}_N|} \quad (5.11)$$

Hierbei bezeichnet erfc die komplementäre Fehlerfunktion. Sie ist definiert als:

$$\text{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (5.12)$$

Der Vorteil der Ewaldsummationstechnik ist also, dass die langsam konvergierende Summe (5.1) durch zwei schnell konvergierende Summen (5.10) und (5.11) ersetzt wird. Soll nun das elektrostatische Potenzial an der Position eines Ions berechnet werden, so muss die Singularität von $V_{3D}^{\text{direkt}}(\mathbf{r})$ für $\mathbf{r} = \mathbf{d}_J \wedge \mathbf{R}_N = \mathbf{0}$ beachtet werden. Gleichzeitig muss die Selbstwechselwirkung des Ions vom Potenzial subtrahiert werden. Mit dem Grenzwert

$$\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{d}_I} \left(\frac{\text{erfc}(\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{d}_I|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{d}_I|} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{d}_I|} \right) = -\frac{2\epsilon}{\sqrt{\pi}} \quad (5.13)$$

erhält man schließlich die endgültige Form von $V_{3D}^{\text{direkt}}(\mathbf{r})$ (5.14).

$$\begin{aligned} V_{3D}^{\text{direkt}}(\mathbf{d}_I) &= \sum_J q_J \sum_{\mathbf{R}_N} \frac{\text{erfc}(\epsilon |\mathbf{d}_I - \mathbf{d}_J - \mathbf{R}_N|)}{|\mathbf{d}_I - \mathbf{d}_J - \mathbf{R}_N|} - \delta_{IJ} \frac{2\epsilon}{\sqrt{\pi}} \\ &= \sum_J q_J V_{3D,J}^{\text{direkt}} \end{aligned} \quad (5.14)$$

Das Apostroph (') bei der Summation bedeutet, dass der Term für $\mathbf{R}_N = \mathbf{0}$ im Fall von $I = J$ ausgeschlossen wird.

Analog zu dem hier aufgezeigten Weg können Ausdrücke zur Berechnung des elektrostatischen Potentials für eine zweidimensional periodische Anordnung (Slab) von Punktladungen erhalten werden [75–79]. Die (5.10) und (5.11) entsprechenden Ausdrücke für das zweidimensional periodische System lauten wie folgt.

$$\begin{aligned} V_{2D}^{\text{rezipr}}(\mathbf{r}) &= \sum_J q_J \frac{\pi}{\Omega_{2D}} \left\{ \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{\cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{d}_J))}{|\mathbf{k}|} \left(e^{|\mathbf{k}|(z-z_J)} \text{erfc} \left[\frac{|\mathbf{k}|}{2\epsilon} + \epsilon(z-z_J) \right] \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + e^{-|\mathbf{k}|(z-z_J)} \text{erfc} \left[\frac{|\mathbf{k}|}{2\epsilon} - \epsilon(z-z_J) \right] \right) \right. \\ &\quad \left. - 2 \left[(z-z_J) \text{erf}(\epsilon(z-z_J)) + \frac{1}{\epsilon\sqrt{\pi}} e^{-\epsilon^2(z-z_J)^2} \right] \right\} \\ &= \sum_J q_J V_{2D,J}^{\text{rezipr}} \\ V_{2D}^{\text{direkt}}(\mathbf{r}) &= \sum_J q_J \sum_{\mathbf{R}_N} \frac{\text{erfc}(\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{d}_J - \mathbf{R}_N|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{d}_J - \mathbf{R}_N|} \\ &= \sum_J q_J V_{2D,J}^{\text{direkt}} \end{aligned} \quad (5.15)$$

Weist die z -Achse in Richtung der Normalen der Oberfläche des Systems, so ist $\Omega_{2D} = |\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$ die Fläche einer Zelle in der (x, y) -Ebene und z_J bezeichnet die Koordinate eines Punktes in Richtung, in der das System endlich ist. Soll das Potenzial an der Stelle eines Ions berechnet werden, so muss V_{2D}^{direkt} durch einen zu Gleichung (5.14)

entsprechenden Ausdruck ersetzt werden.

Allgemein kann das elektrostatische Potenzial im Rahmen der Ewaldsummationstechnik wie folgt geschrieben werden:

$$V_{mD}(\mathbf{d}_I) = \sum_J q_J M_{IJ}^{mD} \quad (5.16)$$

Dabei gilt $m = 2, 3$, und $M_{IJ}^{mD} = V_{mD,J}^{\text{rezipr}}(\mathbf{d}_I) + V_{mD,J}^{\text{direkt}}(\mathbf{d}_I)$ bezeichnen die Elemente der Madelungmatrix \mathbf{M} für zwei- bzw. dreidimensional periodische Systeme.

Die Verwendung von analytischen Energiegradienten zur Geometrieoptimierung verringert in quantenchemischen Rechnungen deutlich die benötigte Rechenzeit. In MSINDO werden dazu die Ableitungen der Energie nach den Koordinaten zweier Atome I und J zueinander verwendet. Unter Berücksichtigung der Schreibweise des elektrostatischen Potenzials nach Gleichung (5.16) erhält man für die Ableitungen der Matrixelemente M_{IJ}^{mD} im Fall $I \neq J$ und konstanten Gittervektoren die folgenden Ausdrücke [80]:

$$\begin{aligned} \nabla M_{IJ}^{mD} &= \left(\frac{\partial M_{IJ}^{mD}}{\partial x_{IJ}}, \frac{\partial M_{IJ}^{mD}}{\partial y_{IJ}}, \frac{\partial M_{IJ}^{mD}}{\partial z_{IJ}} \right) \\ \frac{\partial M_{IJ}^{3D}}{\partial \mu_{IJ}} &= -\frac{4\pi}{\Omega_{3D}} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} (\mathbf{k})_\mu \frac{\sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_{IJ})}{|\mathbf{k}|^2} \exp(-|\mathbf{k}|^2/4\epsilon^2) \\ &\quad - \sum_{\mathbf{R}_N} \frac{(\mathbf{d}_{IJN})_\mu}{|\mathbf{d}_{IJN}|^2} \left[\frac{\text{erfc}(\epsilon|\mathbf{d}_{IJN}|)}{|\mathbf{d}_{IJN}|} + \frac{2\epsilon}{\sqrt{\pi}} \exp(-\epsilon^2|\mathbf{d}_{IJN}|^2) \right]; \quad \mu \in \{x, y, z\} \end{aligned} \quad (5.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_{IJ}^{2D}}{\partial z_{IJ}} &= \frac{\pi}{\Omega_{2D}} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_{IJ}) \left[\exp(|\mathbf{k}| z_{IJ}) \text{erfc} \left(\frac{|\mathbf{k}|}{2\epsilon} + \epsilon z_{IJ} \right) \right. \\ &\quad \left. - \exp(-|\mathbf{k}| z_{IJ}) \text{erfc} \left(\frac{|\mathbf{k}|}{2\epsilon} - \epsilon z_{IJ} \right) \right] - \frac{2\pi}{\Omega_{2D}} \text{erf}(\epsilon z_{IJ}) \\ &\quad - \sum_{\mathbf{R}_N} \frac{z_{IJ}}{|\mathbf{d}_{IJN}|^2} \left[\frac{\text{erfc}(\epsilon|\mathbf{d}_{IJN}|)}{|\mathbf{d}_{IJN}|} + \frac{2\epsilon}{\sqrt{\pi}} \exp(-\epsilon^2|\mathbf{d}_{IJN}|^2) \right] \end{aligned} \quad (5.18)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_{IJ}^{2D}}{\partial \mu_{IJ}} &= -\frac{\pi}{\Omega_{2D}} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} (\mathbf{k})_\mu \frac{\sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_{IJ})}{|\mathbf{k}|} \left[\exp(|\mathbf{k}| z_{IJ}) \text{erfc} \left(\frac{|\mathbf{k}|}{2\epsilon} + \epsilon z_{IJ} \right) \right. \\ &\quad \left. + \exp(-|\mathbf{k}| z_{IJ}) \text{erfc} \left(\frac{|\mathbf{k}|}{2\epsilon} - \epsilon z_{IJ} \right) \right] \\ &\quad - \sum_{\mathbf{R}_N} \frac{(\mathbf{d}_{IJN})_\mu}{|\mathbf{d}_{IJN}|^2} \left[\frac{\text{erfc}(\epsilon|\mathbf{d}_{IJN}|)}{|\mathbf{d}_{IJN}|} + \frac{2\epsilon}{\sqrt{\pi}} \exp(-\epsilon^2|\mathbf{d}_{IJN}|^2) \right]; \quad \mu \in \{x, y\} \end{aligned} \quad (5.19)$$

Dabei bedeutet $\mu_{IJ} = \mu_I - \mu_J$, $\mathbf{d}_{IJ} = \mathbf{d}_I - \mathbf{d}_J$ und $\mathbf{d}_{IJN} = \mathbf{d}_I - \mathbf{d}_J - \mathbf{R}_N$. Für den Fall $I = J$ sind die Gradienten null.

5.2 Langreichweitige Wechselwirkungen in MSINDO

Bindungswechselwirkungen fallen proportional zur Überlappung ab und können daher in guter Näherung für ein Atom A mit Atomen I außerhalb seiner WSZ vernachlässigt werden. In ionischen Systemen hingegen müssen die langreichweitigen Coulombwechselwirkungen berücksichtigt werden. In der Implementierung des CCM in MSINDO [81] geschieht dies durch periodisch unendliche Einbettung der WSZ in Punktladungen J , die eine Nettoladung q_J besitzen. Die Punktladungen besetzen die Positionen der Ionen des Festkörpers. Die Fockmatrix \mathbf{F} und die Gesamtenergie E_{ges} werden wie folgt modifiziert [82].

$$\begin{aligned}\mathbf{F}^{\text{M}}(\mathbf{P}) &= \mathbf{F}(\mathbf{P}) + \mathbf{V}^{\text{M}} \\ E_{\text{ges}} &= \frac{1}{2}\text{Tr} [\mathbf{P} (\mathbf{H} + \mathbf{F}^{\text{M}})] + V_{\text{NN}} + E^{\text{M}}\end{aligned}\quad (5.20)$$

Dabei bezeichnen \mathbf{F}^{M} die modifizierte Fockmatrix und \mathbf{P} die Dichtematrix. \mathbf{V}^{M} und E^{M} sind die Madelungsterme, die zur Fockmatrix bzw. Kern-Abstoßungsenergie hinzu addiert werden müssen. Auf Grund der ZDO-Näherung in MSINDO ist \mathbf{V}^{M} eine Diagonalmatrix.

$$\begin{aligned}(\mathbf{V}^{\text{M}})_{\mu_A\mu_A} &= V_{\text{mD}}(\mathbf{d}_A) - \sum_J^{\text{WSZ}(A)} \omega(A, J) \frac{q_J}{|\mathbf{d}_A - \mathbf{d}_J|} \\ E^{\text{M}} &= \frac{1}{2} \sum_A^{\text{Cluster}} Z_A^* \left[V_{\text{mD}}(\mathbf{d}_A) - \sum_J^{\text{WSZ}(A)} \omega(A, J) \frac{q_J}{|\mathbf{d}_A - \mathbf{d}_J|} \right]\end{aligned}\quad (5.21)$$

Z_A^* ist die effektive Kernladung der Clusteratome. Das durch die Punktladungen verursachte Madelungpotenzial $V_{\text{mD}}(\mathbf{d}_A)$ für ein Clusteratom A wird mit Hilfe der Ewaldsummentationstechnik berechnet. Die elektrostatischen Wechselwirkungen von A mit den Punktladungen J innerhalb der WSZ von A müssen anschließend subtrahiert werden, da diese Wechselwirkungen bereits in der unmodifizierten Fockmatrix berücksichtigt sind. Der Faktor $1/2$ bei der Berechnung von E^{M} verhindert die doppelte Zählung von Wechselwirkungen.

Die Ladungen q_J , in die der zyklische Cluster eingebettet wird, können auf zwei Arten bestimmt werden. Zum einen können die Ladungen der Clusteratome in jedem SCF-Zyklus aus der aktuellen Dichtematrix mit Hilfe einer Löwdin-Populationsanalyse berechnet werden. Diese Ladungen werden dann im nächsten SCF-Schritt zur Einbettung verwendet. Bei dieser selbstkonsistenten Einbettung ist zu beachten, dass die

Madelungterme der Kern-Kernabstoßung E^M von q_J und damit auch von \mathbf{P} abhängig sind. Daher müssen sie bei der Prüfung der Energie auf Konvergenz während des SCF-Verfahrens im Gegensatz zu den konstanten Kern-Kernabstoßungstermen V_{NN} berücksichtigt werden.

Anschließend können die so bestimmten Ladungen festgehalten werden, wenn es um die Beschreibung von Defekten geht. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, die Ladungen q_J fest vorzugeben. Auf diese Weise kann ein isolierter Defekt wie beispielsweise eine Fehlstelle in das Madelungfeld des idealen Festkörpers eingebettet werden. Die Ladungen q_J^{ideal} werden dazu zunächst selbstkonsistent in einer Rechnung für das ideale System berechnet. Dann wird eine zweite Rechnung durchgeführt, in der die Ladungen q_J^{ideal} eingelesen und zur Einbettung des Systems mit Defekt verwendet werden. Für die Gesamtenergie $E_{\text{ges,d}}$ des Systems mit Defekt erhält man bei Einbettung in das Madelungpotenzial des idealen Festkörpers den folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned}
E_{\text{ges,d}} &= \frac{1}{2} \text{Tr} [\mathbf{P}_d (\mathbf{H}_d + \mathbf{F}_d^M)] + V_{NN,d} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{A_d}^{\text{Cluster}} Z_{A_d}^* \left[V_{mD}(\mathbf{d}_{A_d}) - \sum_J^{\text{WSZ}(A_d)} \omega(A_d, J) \frac{q_J^{\text{ideal}}}{|\mathbf{d}_{A_d} - \mathbf{d}_J|} \right] \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{A_d} q_{A_d} \bar{V}_{mD}(\mathbf{d}_{A_d}) - \frac{1}{2} \sum_A q_A \bar{V}_{mD}(\mathbf{d}_A)
\end{aligned} \tag{5.22}$$

$$\text{mit } \bar{V}_{mD}(\mathbf{d}_A) = V_{mD}(\mathbf{d}_A) - \sum_J^{\text{WSZ}(A)} \omega(A, J) \frac{q_J^{\text{ideal}}}{|\mathbf{d}_A - \mathbf{d}_J|}$$

Größen mit dem Index d beziehen sich dabei auf das System mit Defekt. Die Summationen über A_d und A laufen über alle Atome des Clusters mit bzw. ohne Defekt. Die letzten beiden Terme in (5.22) kommen durch die Berücksichtigung der Wechselwirkungen der idealen Umgebung mit der den Defekt beinhaltenden Zelle zustande.

6 Simulationen von Festkörper- und Oberflächeneigenschaften

Um den Einfluss der langreichweitigen Wechselwirkungen auf Eigenschaften von Metalloxiden zu untersuchen, werden zunächst Ergebnisse von MSINDO-Rechnungen an freien Clustern, an zyklischen Clustern ohne Madelungkorrekturen sowie an zyklischen Clustern mit Madelungkorrekturen verglichen. Als Modellsysteme werden Magnesiumoxid (MgO) sowie Titandioxid (TiO_2) in Form der Modifikationen Rutil und Anatas verwendet. Die einzelnen Cluster werden in der Symmetrie des jeweiligen Festkörpers optimiert, und die Konvergenz der Bindungs- bzw. Oberflächenenergien mit zunehmender Clustergröße wird im Rahmen der verschiedenen Modelle untersucht.

Anschließend folgen detaillierte Untersuchungen von Zinkoxid (ZnO) und Aluminiumoxid ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Korund). Mit Hilfe des zyklischen Clustermodells werden Eigenschaften der idealen Festkörper beider Systeme modelliert. Für Aluminiumoxid werden ferner periodische Dichtefunktionalrechnungen mit dem CRYSTAL98-Programm [64] durchgeführt und mit den MSINDO-Ergebnissen verglichen. Die Strukturen werden optimiert und die erhaltenen Werte für die strukturellen Parameter, die Bindungsenergie sowie für die elektronische Struktur werden mit den Ergebnissen von experimentellen und theoretischen Untersuchungen aus der Literatur verglichen. Darüber hinaus werden die $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche sowie die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche als ideale Oberflächen und unter Berücksichtigung von Relaxationseffekten untersucht und die Resultate im Rahmen experimenteller und theoretischer Befunde aus der Literatur diskutiert.

6.1 Freie und zyklische Cluster-Rechnungen an MgO und TiO_2

6.1.1 Experimentelle Grundlagen und Auswahl der Cluster

Magnesiumoxid. Magnesiumoxid (MgO) kristallisiert in einer kubischen Struktur (Raumgruppe $\text{Fm}\bar{3}\text{m} \hat{=} \text{O}_h^5$). Jedes Atom ist von sechs Atomen des jeweils anderen Elements oktaedrisch umgeben. Die experimentelle Atomisierungsenthalpie für den Festkörper beträgt $\Delta_a H_0 = 990 \text{ kJ/mol}$ [83]. Die stabilste Oberfläche des Magnesiumoxids ist die unpolare (001)-Oberfläche. Jedes Oberflächenatom ist fünffach koordiniert. Die experimentell bestimmte Oberflächenenergie beträgt 55-63 kJ/mol pro MgO-

Einheit der Oberfläche [84]. Dies entspricht einer Energie von 1.03-1.18 J/m², wenn die experimentelle Gitterkonstante [85] $a_0 = 4.205 \text{ \AA}$ zu Grunde gelegt wird.

Um die Ergebnisse freier und zyklischer Cluster-Rechnungen vergleichen zu können, werden für die Modellierung der Festkörper und Oberflächen Ausschnitte gewählt, die sowohl im Rahmen des freien Clustermodells als auch im Rahmen des zyklischen Clustermodells verwendet werden können. Durch die Transformation

$$\mathbf{A}_i = \sum_j \mathbf{L}_{ij} \mathbf{a}_j \quad (6.1)$$

der primitiven Gittervektoren $\{\mathbf{a}_i\} \Rightarrow \{\mathbf{A}_i\}$ mit der Transformationsmatrix \mathbf{L} werden Fragmente der jeweiligen Festkörperstrukturen definiert, die $L = |\mathbf{L}|$ PUCs enthalten [86]. Für Magnesiumoxid wurde die folgende Transformationsmatrix verwendet:

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} -n & n & n \\ n & -n & n \\ n & n & -n \end{pmatrix}; \quad L = 4n^3; \quad n \in \mathbb{N} \quad (6.2)$$

Durch Wahl von $n \in \{2, 3, 4, 5\}$ erhält man die stöchiometrischen Cluster $\text{Mg}_{32}\text{O}_{32}$, $\text{Mg}_{108}\text{O}_{108}$, $\text{Mg}_{256}\text{O}_{256}$ und $\text{Mg}_{500}\text{O}_{500}$. Sie sind aus konventionellen Einheitszellen Mg_4O_4 als kleinste Translationseinheit aufgebaut (vergleiche Abbildung 4.3 und Abbildung 6.1) und können sowohl zur Modellierung des Festkörpers als auch zur Untersuchung der (001)-Oberfläche verwendet werden. Bezeichnet man mit $n_{[100]}$, $n_{[010]}$ und $n_{[001]}$ die Anzahl der Translationseinheiten in [100]-, [010]- und [001]-Richtung, so können diese Cluster mit Hilfe der Nomenklatur $(n_{[100]} \times n_{[010]} \times n_{[001]})$ auch als $(2 \times 2 \times 2)$ -, $(3 \times 3 \times 3)$ -, $(4 \times 4 \times 4)$ - und $(5 \times 5 \times 5)$ -Cluster bezeichnet werden. Abbildung 6.1 verdeutlicht dies anhand des $(2 \times 2 \times 2)$ -Clusters.

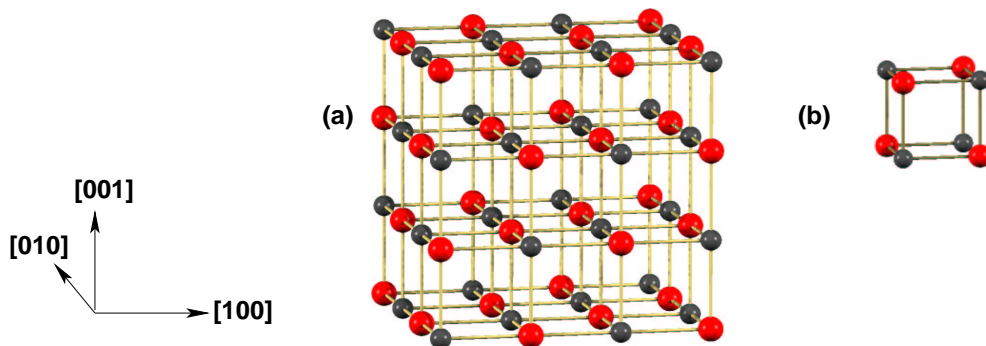


Abbildung 6.1: (a) $(2 \times 2 \times 2)$ -Cluster mit 32 MgO-Einheiten. Sauerstoff ist rot, Magnesium grau dargestellt. (b) Translationseinheit Mg_4O_4 .

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Clustern wurde ein $(2 \times 2 \times 4)$ -Cluster ($\text{Mg}_{64}\text{O}_{64}$) verwendet, um den Einfluss der Vergrößerung des Clusters in z -Richtung auf die Oberflächenenergie zu untersuchen.

Titandioxid. Titandioxid (TiO_2) tritt in den drei Modifikationen Rutil, Anatas und Brookit auf. Die beiden stabilsten Modifikationen Rutil ($P4_2/mnm \hat{=} D_{4h}^{14}$) und Anatas ($I4_1/amd \hat{=} D_{4h}^{19}$) besitzen jeweils eine tetragonale Symmetrie. Jedes Titanatom ist von sechs Sauerstoffatomen verzerrt oktaedrisch koordiniert, und die Sauerstoffatome sind verzerrt trigonal von Titanatomen umgeben. Rutil ist mit einer Atomisierungsenthalpie [83] von $\Delta_a H_0 = 1899$ kJ/mol etwas stabiler als Anatas ($\Delta_a H_0 = 1894$ kJ/mol, [83]). Die stabilste Oberfläche von Rutil ist die (110)-Oberfläche [1]. Experimentelle Untersuchungen zur Größe der Oberflächenenergie gibt es bislang nicht. Dichtefunktionalrechnungen [87] mit ebenen Wellen unter Verwendung der lokalen Dichteapproximation (LDA) im Austauschkorrelationsfunktional sowie des gradientenkorrigierten PBE-Funktional (Perdew, Burke, Ernzerhof) [88] ergeben Energien von 1.78 J/m² bzw. 1.38 J/m² für die unrelaxierte Oberfläche. Die Oberflächeneigenschaften von Anatas sind experimentell noch wenig untersucht [1]. Die (001)-Oberfläche spielt vermutlich bei katalytischen Prozessen als Grenzfläche zwischen TiO_2 und Vanadiumpentoxid eine Rolle [89]. Aus Dichtefunktionalrechnungen [87] werden Energien von 1.46 J/m² bzw. 1.12 J/m² bei Verwendung des LDA- bzw. des PBE-Funktional für diese Oberfläche erhalten.

Zur Modellierung des Rutil-Festkörpers sowie der (110)-Oberfläche wurden Cluster verwendet, die mit Hilfe der folgenden Transformationsmatrix aus der primitiven Einheitszelle Ti_2O_4 erzeugt wurden:

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} n_1 & -n_1 & 0 \\ n_1 & n_1 & 0 \\ 0 & 0 & n_2 \end{pmatrix}; \quad L = 2n_1^2 n_2; \quad n_1, n_2 \in \mathbb{N} \quad (6.3)$$

Hieraus erhält man die stöchiometrischen Cluster $\text{Ti}_{48}\text{O}_{96}$ ($n_1 = 2, n_2 = 3$), $\text{Ti}_{80}\text{O}_{160}$ ($n_1 = 2, n_2 = 5$) und $\text{Ti}_{108}\text{O}_{216}$ ($n_1 = 3, n_2 = 3$). Diese Cluster sind aus $(\text{TiO}_2)_4$ -Translationseinheiten aufgebaut und können entsprechend der Nomenklatur $(n_{[1\bar{1}0]} \times n_{[001]} \times n_{[110]})$ als $(2 \times 3 \times 2)$ -, $(2 \times 5 \times 2)$ - und $(3 \times 3 \times 3)$ -Cluster bezeichnet werden. Abbildung 6.2 zeigt den $(2 \times 3 \times 2)$ -Cluster und die Translationseinheit $(\text{TiO}_2)_4$.

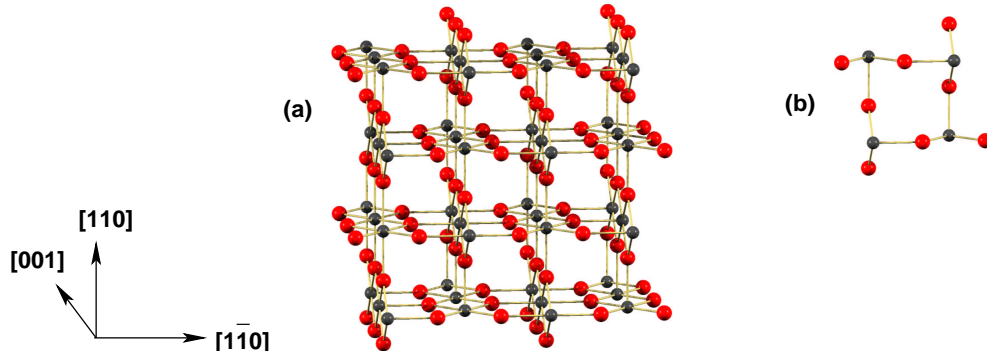


Abbildung 6.2: (a) $(2 \times 3 \times 2)$ -Rutilcluster mit 48 TiO_2 -Einheiten. Sauerstoff ist rot, Titan grau dargestellt. (b) Translationseinheit $(\text{TiO}_2)_4$.

Die zyklischen Cluster zur Untersuchung von Anatas wurden mittels der Transformationsmatrix (6.4) erhalten.

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} 0 & n_1 & n_1 \\ n_1 & 0 & n_1 \\ n_2 & n_2 & 0 \end{pmatrix}; \quad L = 2n_1^2n_2; \quad n_1, n_2 \in \mathbb{N} \quad (6.4)$$

Hierbei wurden vier Cluster ausgewählt (Nomenklatur: $(n_{[100]} \times n_{[010]} \times n_{[001]})$): Der $(2 \times 2 \times 1)$ -Cluster ($\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$, $n_1 = 2, n_2 = 1$) und der $(2 \times 2 \times 2)$ -Cluster ($\text{Ti}_{32}\text{O}_{64}$, $n_1 = 2, n_2 = 2$) zur Untersuchung des Effekts der Clustervergrößerung senkrecht zur (001) Ebene sowie der $(4 \times 4 \times 1)$ -Cluster ($\text{Ti}_{64}\text{O}_{128}$, $n_1 = 4, n_2 = 1$) und der $(6 \times 6 \times 1)$ -Cluster ($\text{Ti}_{144}\text{O}_{288}$, $n_1 = 6, n_2 = 1$), um die Auswirkungen der Vergrößerung des Clusters in der (001)-Ebene auf die Konvergenz der berechneten Energien und Strukturen zu untersuchen. Abbildung 6.3 zeigt den $(2 \times 2 \times 1)$ -Cluster sowie die zu Grunde liegende Translationseinheit $(\text{TiO}_2)_4$.

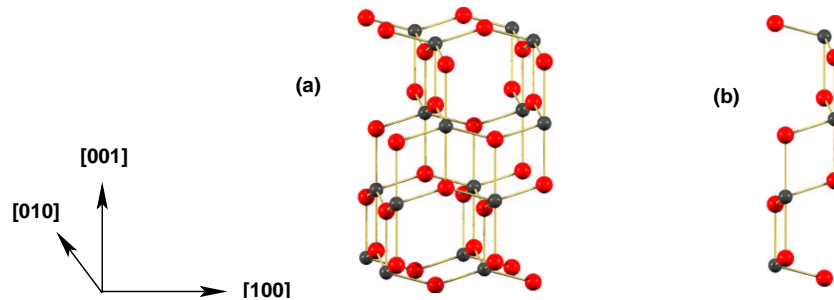


Abbildung 6.3: (a) $(2 \times 2 \times 1)$ -Anatascluster mit 16 TiO_2 -Einheiten. Sauerstoff ist rot, Titan grau dargestellt. (b) Translationseinheit $(\text{TiO}_2)_4$.

Für die vorliegenden Untersuchungen an Rutil und Anatas mit MSINDO wurde eine Modifikation der Terme $L_{\mu_A\nu_B}$ für die Wechselwirkungen zwischen d - und s -Orbitalen der Titanatome mit den Sauerstoffatomen verwendet [81].

$$L'_{\mu_A\nu_B} = -\frac{1}{2} (\zeta_{\mu_A}^2 + \zeta_{\nu_B}^2) \frac{S_{\mu_A\nu_B} (1 - S_{\mu_A\nu_B})}{1 + \rho^2} \quad (6.5)$$

Außerdem wurde der atomare Parameter $\kappa_4^{\text{TE}}(\text{Ti})$ [20, 81] zu null gesetzt. Durch diese Änderungen konnten die optimierten Strukturen und Bindungsenergien verbessert werden. Auch für andere Systeme hat sich eine Modifikation dieser Terme bewährt [33].

6.1.2 Ergebnisse freier und zyklischer Cluster-Rechnungen

In Tabelle 6.1 sind die berechneten Bindungsenergien E_B für die jeweiligen optimierten Cluster im freien Clustermodell (FCM), im zyklischen Clustermodell ohne Madelungkorrekturen (CCM) sowie im zyklischen Clustermodell mit Madelungkorrekturen (CCMM) für Magnesiumoxid angegeben.

Tabelle 6.1: Bindungsenergien E_B [kJ/mol] pro MgO-Einheit für Magnesiumoxid aus FCM-, CCM- und CCMM-Rechnungen.

Cluster	FCM	CCM	CCMM
Mg ₃₂ O ₃₂ (2×2×2) ($k = 0.750$)	878	1031	1028
Mg ₆₄ O ₆₄ (2×2×4) ($k = 0.792$)	909	1028	1027
Mg ₁₀₈ O ₁₀₈ (3×3×3) ($k = 0.833$)	934	1023	1023
Mg ₂₅₆ O ₂₅₆ (4×4×4) ($k = 0.875$)	959	1023	1023
Mg ₅₀₀ O ₅₀₀ (5×5×5) ($k = 0.900$)	972	1023	1023
extrapoliert ($k = 1.000$)	1036	—	—
Experiment ^a			990

^a [83]

Die Bindungsenergie für Magnesiumoxid zeigt im FCM mit zunehmender Größe der Cluster eine deutlich langsamere Konvergenz zum Festkörperwert als die Ergebnisse der entsprechenden CCM-Rechnungen. Dieser Trend wurde bereits bei früheren Rechnungen beobachtet [4]. Darüber hinaus konnte mittels Rechnungen an Clustern, die mit Pseudoatomen eingebettet wurden, gezeigt werden, dass die Madelungterme in

MgO auf Grund der kubischen Symmetrie des Systems mit zunehmender Anzahl der Schalen von Pseudoatomen rasch konvergieren [4]. Eine entsprechende Entwicklung ist bei den zyklischen Cluster-Rechnungen zu beobachten. Die Resultate für die Bindungsenergien aus CCM- und CCMM-Rechnungen für die jeweiligen Magnesiumoxidcluster sind praktisch identisch (Tabelle 6.1) und konvergieren schnell. Das bedeutet, für kubische Systeme zeigen die Madelungterme mit zunehmender Größe der zyklischen Cluster rasche Konvergenz. Abbildung 6.4 stellt die Bindungsenergie in Abhängigkeit der mittleren relativen Koordinationszahl k dar.

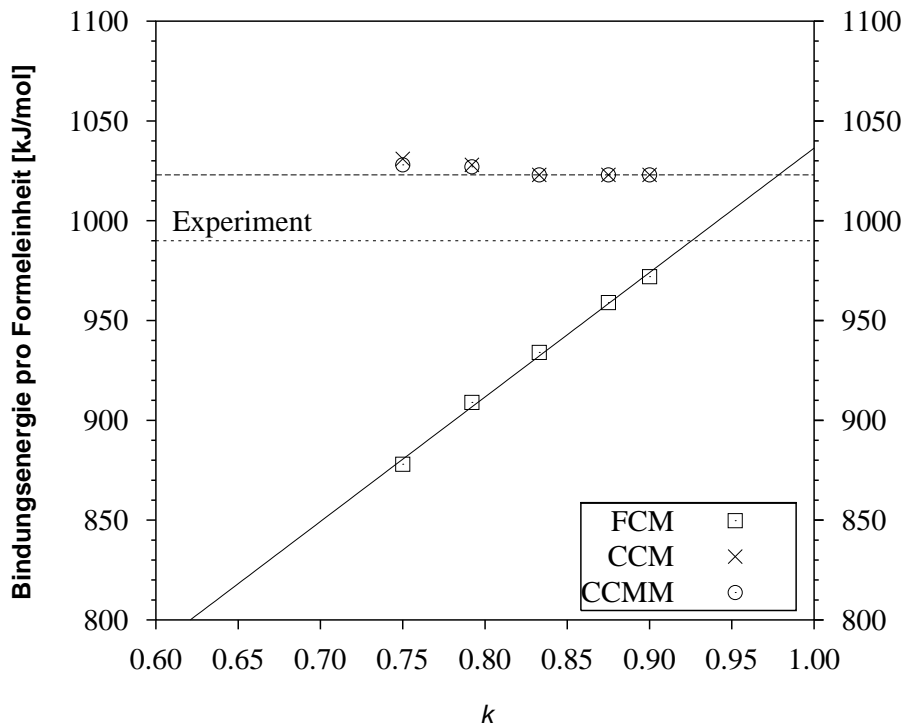


Abbildung 6.4: Bindungsenergie E_B [kJ/mol] pro MgO-Einheit für Magnesiumoxid in Abhängigkeit der mittleren relativen Koordinationszahl k .

Obwohl alle CCM- und CCMM-Rechnungen dem Wert $k = 1$ entsprechen, wurden die Ergebnisse der zyklischen Rechnungen den k -Werten der entsprechenden freien Cluster zugeordnet, um einen Vergleich zu ermöglichen. Die konvergierte Bindungsenergie von $E_{B,CCMM} = 1023$ kJ/mol weicht von dem auf $k = 1$ extrapolierten Wert $E_{B,FCM} = 1036$ kJ/mol nur wenig ab (Abbildung 6.4). Beide Energien liegen 33 kJ/mol bzw. 46 kJ/mol höher als der experimentelle Wert.

Im Gegensatz zum kubischen Magnesiumoxid spielt die Berücksichtigung des elektro-

statischen Potentials in zyklischen Clusterrechnungen an tetragonalem Rutil eine entscheidende Rolle. Auf Grund der Anisotropie des Systems hat eine Vergrößerung des Clusters in Richtung der [001]-Achse (Abbildung 6.2) andere Auswirkungen auf die Form des Clusters als eine Änderung in [110]- und $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Dadurch wird auch das Konvergenzverhalten der Madelungsterme unterschiedlich beeinflusst, wie Tabelle 6.2 zeigt.

Tabelle 6.2: Bindungsenergien E_B [kJ/mol] für Rutil aus FCM-, CCM- und CCMM-Rechnungen.

Cluster	FCM	CCM	CCMM
Ti ₄₈ O ₉₆ (2×3×2) ($k = 0.806$)	1721	2292	2040
Ti ₁₀₈ O ₂₁₆ (3×3×3) ($k = 0.833$)	1778	2211	2042
Ti ₈₀ O ₁₆₀ (2×5×2) ($k = 0.850$)	1785	2437	2043
extrapoliert ($k = 1.000$)	2019	—	—
Experiment ^a			1899

^a [83]

Während die Ergebnisse für die Bindungsenergie der FCM-Rechnungen langsam aber kontinuierlich mit zunehmender Größe der Cluster zum Festkörperwert konvergieren, zeigen die Resultate der zyklischen Cluster-Rechnungen ohne Madelungkorrektur eine starke Abhängigkeit von der Form der zyklischen Cluster. Beginnend mit dem (2×3×2)-Cluster ($E_{B,CCM} (2 \times 3 \times 2) = 2292$ kJ/mol) führt eine Vergrößerung des Clusters in [001]-Richtung zum (2×5×2)-Cluster, dessen Bindungsenergie höher liegt ($E_{B,CCM} (2 \times 5 \times 2) = 2437$ kJ/mol). Eine Ausdehnung des Clusters senkrecht zu dieser Richtung hingegen ergibt den (3×3×3)-Cluster mit einer Bindungsenergie von lediglich $E_{B,CCM} (3 \times 3 \times 3) = 2211$ kJ/mol. Diese Werte liegen zudem deutlich höher als der extrapolierte FCM-Wert von 2019 kJ/mol. Wird dagegen das Madelungpotenzial in die Rechnungen einbezogen, so erhält man eine sehr gute Konvergenz der zyklischen Cluster-Rechnungen, wie die Werte in der vierten Spalte von Tabelle 6.2 zeigen. Bereits der kleinste der untersuchten Cluster hat eine Bindungsenergie von $E_{B,CCMM} (2 \times 3 \times 2) = 2040$ kJ/mol. Dieser Wert weicht nur um 21 kJ/mol von dem extrapolierten Wert für die FCM-Rechnungen ab und ändert sich für die größeren Cluster praktisch nicht mehr

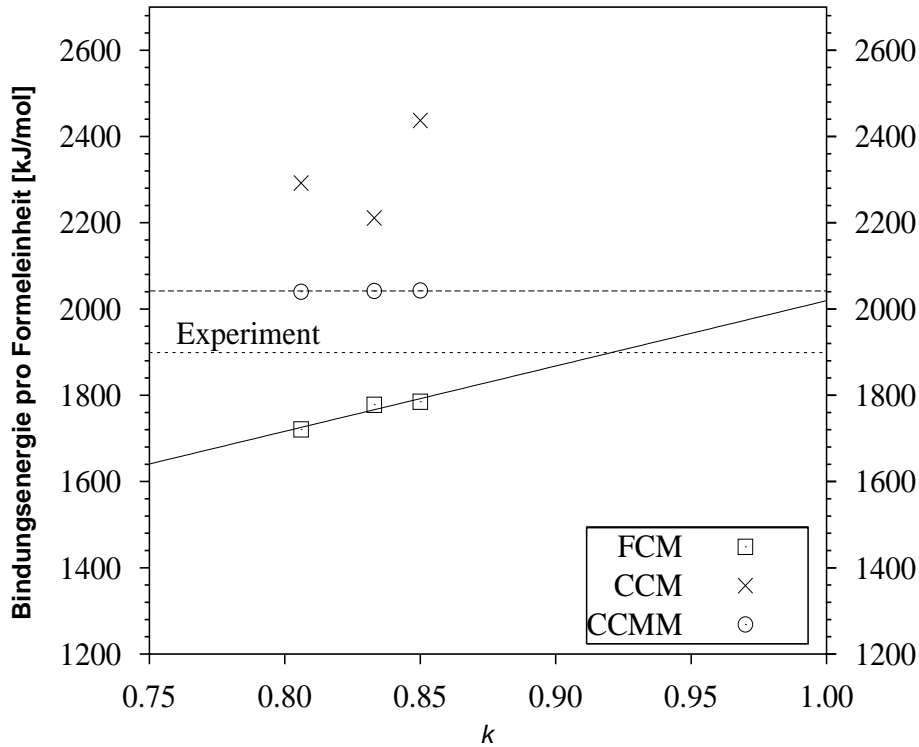


Abbildung 6.5: Bindungsenergie E_B [kJ/mol] pro TiO_2 -Einheit für Rutil in Abhängigkeit der mittleren relativen Koordinationszahl k .

($E_{B,\text{CCMM}}(2 \times 5 \times 2) = 2043$ kJ/mol, $E_{B,\text{CCMM}}(3 \times 3 \times 3) = 2042$ kJ/mol). Die Auftragung der Bindungsenergie gegen k ist für Rutil in Abbildung 6.5 dargestellt. Verglichen mit dem experimentellen Wert $\Delta_a H_0 = 1899$ kJ/mol [83] liegt der CCMM-Wert um 143 kJ/mol zu hoch. Der Absolutwert dieser Abweichung ist ähnlich dem aus periodischen B3LYP-Rechnungen erhaltenen Fehler für die Bindungsenergie von -115 kJ/mol [90]. Einen ähnlichen Trend zeigen die Ergebnisse der Rechnungen an den Anatasclustern (Tabelle 6.3).

Tabelle 6.3: Bindungsenergien E_B [kJ/mol] pro TiO_2 -Einheit für Anatas aus FCM-, CCM- und CCMM-Rechnungen.

Cluster	FCM	CCM	CCMM
$\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$ ($2 \times 2 \times 1$) ($k = 0.750$)	1617	2280	2105
$\text{Ti}_{32}\text{O}_{64}$ ($2 \times 2 \times 2$) ($k = 0.792$)	1694	2175	2105
$\text{Ti}_{64}\text{O}_{128}$ ($4 \times 4 \times 1$) ($k = 0.833$)	1753	2445	2014
$\text{Ti}_{144}\text{O}_{288}$ ($6 \times 6 \times 1$) ($k = 0.861$)	1814	2843	2014
extrapoliert ($k = 1.000$)	2050	—	—
Experiment ^a			1894

^a [83]

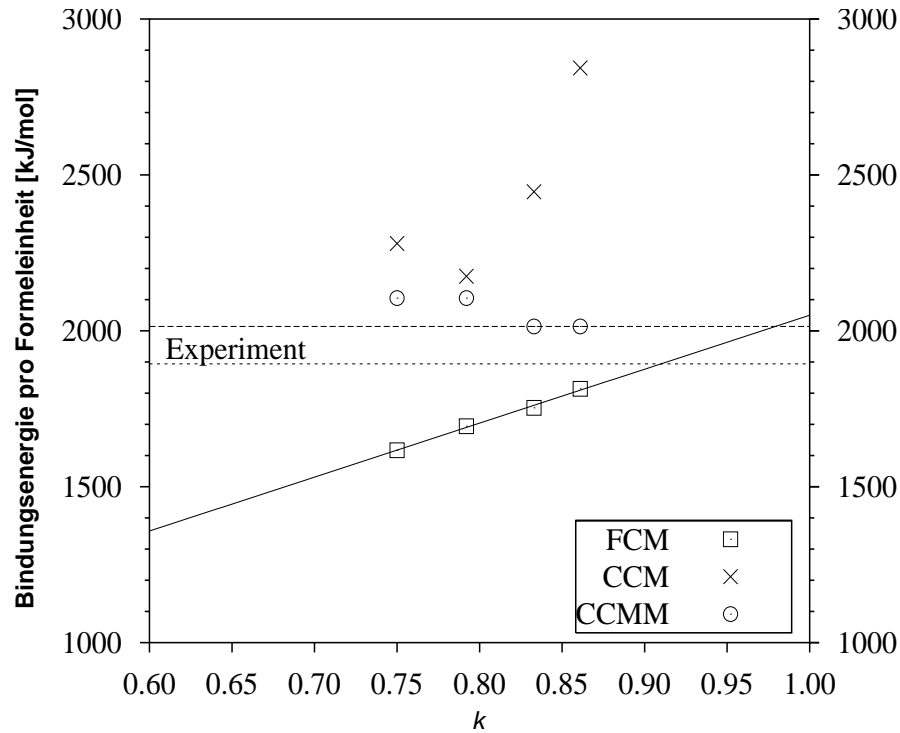


Abbildung 6.6: Bindungsenergie E_B [kJ/mol] pro TiO_2 -Einheit für Anatas in Abhängigkeit der mittleren relativen Koordinationszahl k .

Wiederum zeigt die Vergrößerung der Cluster in eine Richtung (hier entlang der [001]-Achse, vom $(2 \times 2 \times 1)$ - zum $(2 \times 2 \times 2)$ -Cluster) bei den CCM-Rechnungen eine andere Auswirkung auf die berechneten Bindungsenergien als bei Ausdehnung des Clusters senkrecht zu dieser Richtung. Im ersten Fall nimmt die Bindungsenergie ab im zweiten hingegen zu. Die Werte von bis zu 2843 kJ/mol für den $(6 \times 6 \times 1)$ -Cluster sind verglichen mit dem extrapolierten Wert (2050 kJ/mol) sowie dem CCMM-Wert von $E_{B,CCM} = 2014$ kJ/mol deutlich zu groß. Die Abweichung der CCMM-Bindungsenergie vom experimentellen Wert ist mit 120 kJ/mol mit dem Fehler für die berechnete Bindungsenergie von Rutil vergleichbar. Die relative Stabilität von Rutil und Anatas zueinander wird durch die MSINDO Rechnungen qualitativ richtig wiedergegeben.

Abbildung 6.6 stellt die Abhängigkeit der Bindungsenergie von k für Anatas dar. Betrachtet man die Resultate der CCMM-Rechnungen für die Bindungsenergie in Tabelle 6.3, so zeigt sich, dass eine Vergrößerung des Clusters in [001]-Richtung keinen Einfluss auf die erhaltene Bindungsenergie hat ($E_{B,CCMM}(2 \times 2 \times 1) = E_{B,CCMM}(2 \times 2 \times 2) = 2105$ kJ/mol). Zur Modellierung der (001)-Oberfläche sollte daher ein Cluster mit nur einer Translationseinheit in dieser Richtung ausreichend sein. Demgegenüber ist der $(2 \times 2 \times 1)$ -Cluster bezüglich der Ausdehnung in der (001)-Ebene noch nicht konver-

giert. Eine Vergrößerung zum $(4 \times 4 \times 1)$ -Cluster ist notwendig.

Zur Charakterisierung der idealen Oberflächen wurden die Oberflächenenergien E_s für die MgO(001)-, Rutil(110)- sowie Anatas(001)-Oberflächen wie folgt berechnet [4]:

$$E_s = \frac{E_{2D} - E_{3D}}{A} \quad (6.6)$$

Dabei ist E_{3D} die Gesamtenergie eines zyklischen Clusters mit dreidimensionaler Periodizität und E_{2D} ist die Gesamtenergie des gleichen Clusters, jedoch zweidimensional periodisch gerechnet (Slab). Die Differenz der Energien wird auf die Gesamtfläche A des Slabs bezogen. E_s gibt also diejenige Energie an, die pro Flächeneinheit aufgewendet werden muss, um den jeweiligen Festkörper entlang einer Fläche zu spalten.

Die Oberflächenenergien aus CCM- und CCMM-Rechnungen für Magnesiumoxid sowie für Rutil und Anatas sind in Tabelle 6.4 zusammen mit den entsprechenden Literaturwerten angegeben.

Tabelle 6.4: Oberflächenenergien E_s für MgO, Rutil und Anatas aus CCM- und CCMM-Rechnungen sowie Literaturdaten [J/m^2].

System	Cluster	$E_{s,CCM}$	$E_{s,CCMM}$
MgO (001)	Mg ₃₂ O ₃₂ (2×2×2)	1.46	1.36
	Mg ₆₄ O ₆₄ (2×2×4)	1.36	1.32
	Mg ₁₀₈ O ₁₀₈ (3×3×3)	1.39	1.39
	Mg ₂₅₆ O ₂₅₆ (4×4×4)	1.40	1.39
	Literatur ^a	1.03 - 1.18	
Rutil (110)	Ti ₄₈ O ₉₆ (2×3×2)	8.77	2.83
	Ti ₈₀ O ₁₆₀ (2×5×2)	11.53	2.80
	Ti ₁₀₈ O ₂₁₆ (3×3×3)	8.81	2.88
	Literatur ^b	1.38 - 1.78	
Anatas (001)	Ti ₁₆ O ₃₂ (2×2×1)	3.82	0.98
	Ti ₃₂ O ₆₄ (2×2×2)	1.32	0.98
	Ti ₆₄ O ₁₂₈ (4×4×1)	15.12	1.61
	Ti ₁₄₄ O ₂₈₈ (6×6×1)	34.21	1.61
	Literatur ^b	1.12 - 1.46	

^a Experimentelle Untersuchungen [84]

^b Dichtefunktionalrechnungen, unrelaxierte Oberfläche [87]

Die Oberflächenenergien zeigen ein ähnliches Verhalten wie die Bindungsenergien der entsprechenden dreidimensionalen Systeme. Für Magnesiumoxid spielen die Madelung-

terme bei der Berechnung der Oberflächenenergien praktisch keine Rolle analog zu der bereits diskutierten Festkörperbindungsenergie. Die Ergebnisse der CCM- und der CCMM-Rechnungen sind nahezu gleich. Darüber hinaus ist bereits der kleinste gewählte Cluster, der $(2 \times 2 \times 2)$ -Cluster, zur Beschreibung der idealen (001) Oberfläche ausreichend. Eine Vergrößerung des Clusters senkrecht zur Oberfläche hin zum $(2 \times 2 \times 4)$ -Cluster hat nur geringen Einfluss auf die berechnete Energie. Der Wert der Oberflächenenergie von $E_{S,CCMM} = 1.39 \text{ J/m}^2$ ist im Vergleich zu den experimentellen Befunden [84] um $0.18\text{-}0.36 \text{ J/m}^2$ zu hoch. Der Grund hierfür sind vor allem Relaxationseffekte, die in den vorliegenden Rechnungen nicht berücksichtigt wurden, da nicht eine detaillierte Analyse von Oberflächenstrukturen sondern das Konvergenzverhalten der verschiedenen Modelle im Mittelpunkt dieser Untersuchungen steht.

Für Rutil und Anatas zeigt der Vergleich der Oberflächenenergien von CCM- und CCMM-Rechnungen wiederum deutlich die Bedeutung der Madelungterme für nicht kubische Systeme. Die Werte der zyklischen Cluster-Rechnungen ohne Madelungterme zeigen eine sehr schlechte Konvergenz mit Clustervergrößerung. Dagegen liegt die CCMM-Oberflächenenergie des $\text{Ti}_{48}\text{O}_{96}$ -Rutilclusters bereits nahe der des $\text{Ti}_{108}\text{O}_{216}$ -Clusters. Für Anatas können zwei Schlüsse aus den Werten der berechneten Oberflächenenergien in Tabelle 6.4 gezogen werden. Zum einen sind die beiden kleinen $(2 \times 2 \times 1)$ - und $(2 \times 2 \times 2)$ -Cluster bezüglich der Größe der Cluster in der (001)-Ebene noch nicht konvergiert. Eine Vergrößerung zum $(4 \times 4 \times 1)$ -Cluster ist notwendig, um Konvergenz zu erhalten. Zum anderen ist eine Translationseinheit senkrecht zur (001)-Oberfläche für die Modellierung ausreichend, wie bereits bei der Analyse der Bindungsenergien vermutet wurde. Eine Erhöhung der Anzahl von Translationseinheiten in $[00\bar{1}]$ -Richtung ($E_{S,CCMM} (2 \times 2 \times 2) = 0.98 \text{ J/m}^2$) ändert den Wert der Oberflächenenergie im Vergleich zum $(2 \times 2 \times 1)$ -Cluster nicht.

Sowohl für die Rutil(110)- als auch die Anatas(001)-Oberfläche sind die berechneten Oberflächenenergien verglichen mit den Ergebnissen der periodischen Dichtefunktionalrechnungen zu groß. Die relativen Stabilitäten sind jedoch qualitativ gleich.

6.2 Zinkoxid (ZnO)

6.2.1 Experimentelle Grundlagen

Zinkoxid (ZnO) kristallisiert in der hexagonalen Wurtzit-Struktur (Raumgruppe $P6_3mc \cong C_{6v}^4$). Zink- und Sauerstoffatome bilden gewellte Schichten, die in der Schichtfolge ABAB \dots übereinander gestapelt sind. Jedes Atom eines Elements ist verzerrt tetraedrisch von vier Atomen des anderen Elements umgeben. Röntgenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen [91] ergaben für die Gitterparameter Werte von $a_0 = 3.252 \text{ \AA}$ und $c_0 = 5.213 \text{ \AA}$. Der Strukturparameter für die Sauerstoffposition beträgt $u_O = 0.382$. Der Zink-Sauerstoff-Abstand in Richtung der c-Achse beträgt $r_1(\text{Zn-O}) = 1.991 \text{ \AA}$, die übrigen Abstände sind mit $r_2(\text{Zn-O}) = 1.976 \text{ \AA}$ etwas kürzer. Die Elementarzelle für Zinkoxid ist in Abbildung 6.7 dargestellt.

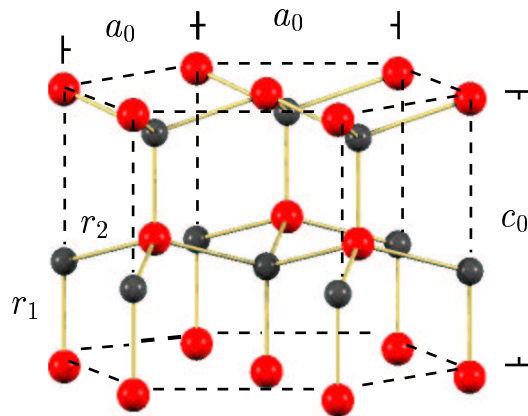


Abbildung 6.7: Elementarzelle von Zinkoxid, Sauerstoff ist rot, Zink grau dargestellt.

Die experimentelle Atomisierungsenthalpie beträgt $\Delta_a H_0 = 728 \text{ kJ/mol}$ [83]. Die Bandlücke von Zinkoxid wird in der Literatur zwischen $B_L = 3.2 \text{ eV}$ [83] und $B_L = 3.44 \text{ eV}$ [92] angegeben. Die Ursache für diese Diskrepanz liegt in den unterschiedlichen Präparationsmethoden des Zinkoxids, das den jeweiligen Messungen zu Grunde liegt [93]. Die Valenzbandstruktur wurde mit Hilfe von Photoemissionsmessungen untersucht [94]. Die Bindungsenergien der Elektronen wurden relativ zur Valenzbandkante E_v angegeben. Das Valenzband besitzt zwei Maxima bei Bindungsenergien von ca. $E_b = 2 \text{ eV}$ und $E_b = 4\text{-}5 \text{ eV}$, die im Wesentlichen durch $O2p$ - sowie $Zn4s$ - und $O2p$ -Zustände charakterisiert sind. Die $Zn3d$ -Zustände bilden eine separate Bande mit einem Maximum bei ca. $E_b = 7.5 \text{ eV}$.

6.2.2 Modellierung des idealen Festkörpers

Der Zinkoxidfestkörper wird im Rahmen des freien und des zyklischen Clustermodells untersucht. Mit Hilfe der Transformationsmatrix

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} n_1 & -n_1 & 0 \\ n_1 & 2n_1 & 0 \\ 0 & 0 & n_2 \end{pmatrix}; \quad L = 3n_1^2n_2; \quad n_1, n_2 \in \mathbb{N} \quad (6.7)$$

werden Cluster aus der primitiven Einheitszelle Zn_2O_2 erhalten, die sowohl als freie als auch als zyklische Cluster verwendet und systematisch vergrößert werden können.

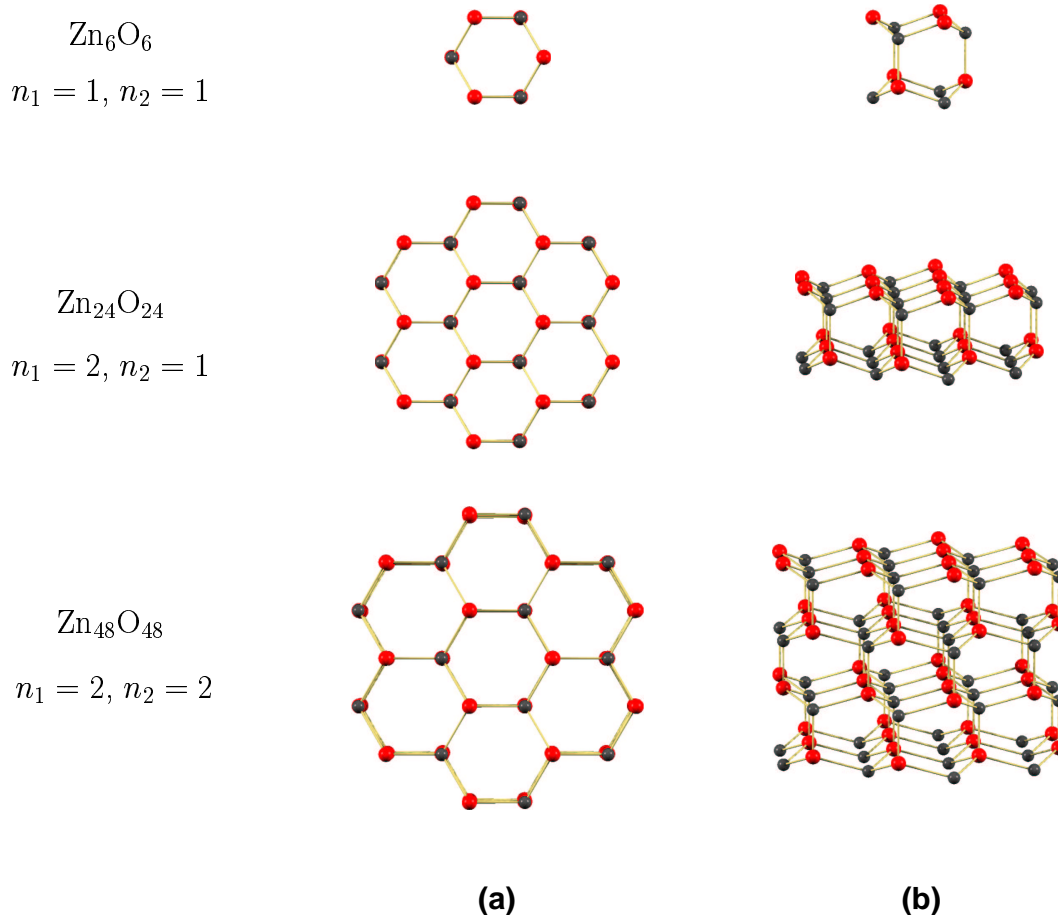


Abbildung 6.8: Systematik der verwendeten ZnO-Cluster; (a) Sicht auf die (0001)-Ebene, (b) seitliche Ansicht.

Der kleinste Cluster, der dieser Systematik entspricht, ist der Zn_6O_6 -Cluster (Abbildung 6.8). Er besteht aus $|L| = 3$ primitiven Elementarzellen und umfasst eine Doppelschicht AB senkrecht zur (0001)-Ebene. Durch Variation des Parameters n_1 wird die Ausdehnung der Cluster in der (0001)-Ebene verändert, während durch n_2 die Zahl

der Doppelschichten senkrecht dazu variiert werden kann (Abbildung 6.8). Die Auftragung der Bindungsenergie pro ZnO-Einheit in Abhängigkeit der mittleren relativen Koordinationszahl k ist in Abbildung 6.9 für die optimierten Cluster dargestellt.

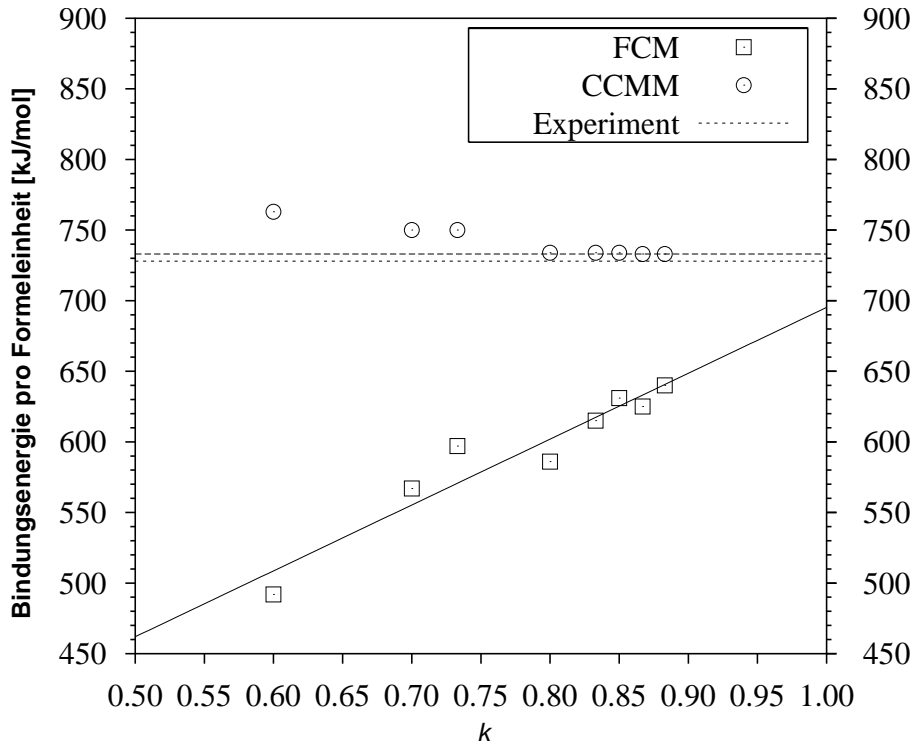


Abbildung 6.9: Bindungsenergie E_B [kJ/mol] pro ZnO-Einheit in Abhängigkeit der mittleren relativen Koordinationszahl k .

Die Bindungsenergien der Cluster mit den drei kleinsten Werten für k (Zn_6O_6 , $\text{Zn}_{24}\text{O}_{24}$ und $\text{Zn}_{54}\text{O}_{54}$) zeigen sowohl in FCM- als auch in CCMM-Rechnungen die größten Abweichungen von der Linearität. Diese Cluster bestehen senkrecht zur (0001)-Ebene aus lediglich einer Doppelschicht ($n_2 = 1$). Dies ist offensichtlich unzureichend. Der extrapolierte FCM-Wert von $E_{B,\text{FCM}} = 695$ kJ/mol liegt 38 kJ/mol unter der mit zyklischen Cluster-Rechnungen erhaltenen Energie, die wiederum mit $E_{B,\text{CCMM}} = 733$ kJ/mol in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment ist (728 kJ/mol) [83]. Die langsame Konvergenz der Bindungsenergie im FCM mit zunehmender Clustergröße zeigt sich in Tabelle 6.5, in der neben der Bindungsenergie auch die optimierten Gitterparameter angegeben sind, die in freien und zyklischen Cluster-Rechnungen für die verwendeten Cluster erhalten wurden. Während die Bindungsenergie des $\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}$ -Clusters in CCMM-Rechnungen mit $E_{B,\text{CCMM}} = 734$ kJ/mol bereits konvergiert ist, zeigt selbst

der $\text{Zn}_{288}\text{O}_{288}$ -Cluster mit $E_{\text{B,FCM}} = 640$ kJ/mol im FCM noch eine deutliche Abweichung von extrapolierten Wert für $k = 1$.

Tabelle 6.5: Relative mittlere Koordinationszahl k , Gitterparameter a_0 und c_0 [Å], Sauerstoffparameter u_{O} sowie Bindungsenergien E_{B} [kJ/mol] für die verwendeten ZnO-Cluster aus FCM- und CCMM-Rechnungen.

Cluster	n_1	n_2	k	Modell	a_0	c_0	u_{O}	E_{B}
Zn_6O_6	1	1	0.600	FCM	3.249	3.936	0.500	492
				CCMM	3.158	5.170	0.374	763
$\text{Zn}_{24}\text{O}_{24}$	2	1	0.700	FCM	3.303	4.076	0.500	567
				CCMM	3.184	5.172	0.370	750
$\text{Zn}_{54}\text{O}_{54}$	3	1	0.733	FCM	3.317	4.122	0.500	597
				CCMM	3.185	5.170	0.370	750
$\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}$	2	2	0.800	FCM	3.345	4.174	0.500	586
				CCMM	3.190	5.220	0.375	734
$\text{Zn}_{108}\text{O}_{108}$	3	2	0.833	FCM	3.345	4.246	0.500	615
				CCMM	3.192	5.222	0.375	734
$\text{Zn}_{192}\text{O}_{192}$	4	2	0.850	FCM	3.350	4.278	0.500	631
				CCMM	3.192	5.220	0.375	734
$\text{Zn}_{162}\text{O}_{162}$	3	3	0.867	FCM	3.360	4.248	0.500	625
				CCMM	3.192	5.222	0.375	733
$\text{Zn}_{288}\text{O}_{288}$	4	3	0.883	FCM	3.370	4.274	0.500	640
				CCMM	3.192	5.222	0.375	733

Betrachtet man die Werte für die Gitterparameter a_0 und c_0 sowie für den Sauerstoffparameter u_{O} , die aus den FCM-Rechnungen erhalten wurden (Tabelle 6.5), so zeigt sich eine starke Abweichung dieser Werte von den experimentellen Resultaten selbst für den größten Cluster $\text{Zn}_{288}\text{O}_{288}$. a_0 ist um ca. 0.15 Å zu groß, während c_0 um nahezu 1 Å zu kurz ist. Der Sauerstoffparameter ist für alle Cluster konstant $u_{\text{O}} = 0.5$. Abbildung 6.10 zeigt den $\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}$ -Cluster im Rahmen des FCM optimierten Cluster. Der Einfluss der zwei- bzw. dreifach koordinierten Randatome auf die Geometrie des Clusters ist offenbar so groß, dass die freien Cluster während der Geometrieoptimierung stark planarisiert werden. Die k -Werte in Tabelle 6.5 sowie in Abbildung 6.9 beziehen sich auf die planare Struktur, das heißt, die Koordinationszahl der Atome für diese Festkörperstruktur ist 5. Die strukturellen Parameter zeigen bei der Modellierung mit

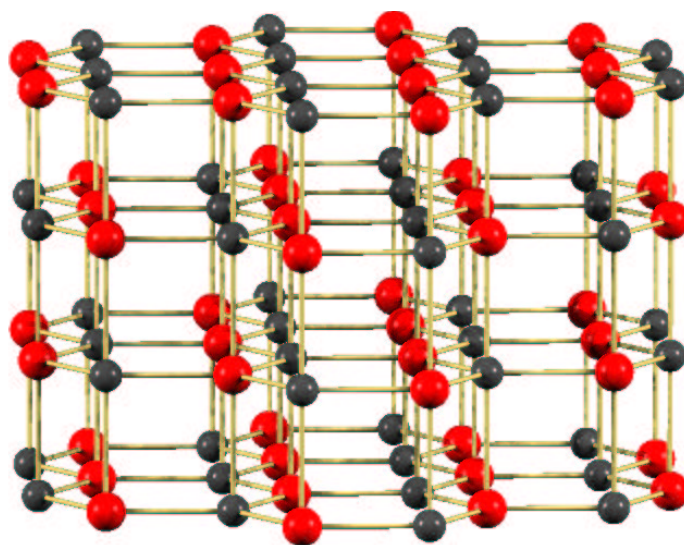


Abbildung 6.10: Optimierte FCM-Struktur des $\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}$ -Clusters.

zyklischen Clustern eine schnelle Konvergenz mit zunehmenden k -Werten der Cluster. Hier werden nur zyklische Cluster mit Madelungstermen (CCMM) betrachtet. Die optimierten Gitterparameter $a_0 = 3.192 \text{ \AA}$ und $c_0 = 5.223 \text{ \AA}$ weichen um 1.8 % bzw. 0.2 % von den experimentellen Werten [91] ab. Auch der Sauerstoffparameter $u_{\text{O}} = 0.375$ zeigt mit einer Abweichung von 1.8 % gute Übereinstimmung zum Experiment. Die resultierenden Zink-Sauerstoff-Bindungslängen $r_1(\text{Zn-O}) = 1.957 \text{ \AA}$ und $r_2(\text{Zn-O}) = 1.955 \text{ \AA}$ sind um lediglich 0.034 \AA bzw. 0.021 \AA zu kurz. Die Struktur wird also im Gegensatz zum FCM korrekt beschrieben, es tritt keine Planarisierung der Schichten auf.

Die Struktur des Valenzbandes wurde im Rahmen des zyklischen Clustermodells für den $\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}$ -Cluster (CCMM) berechnet (Abbildung 6.11). Ein Vergleich mit dem Experiment (Abbildung 6.12) zeigt eine qualitativ gute Übereinstimmung. Das obere Valenzband ist im experimentellen Spektrum zusätzlich vergrößert und gepunktet dargestellt. Es wurde an einer $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche mit Hilfe einer Aluminium $K\alpha$ -Strahlungsquelle aufgenommen, wobei die Wahl der Oberfläche keinen relevanten Einfluss auf die Spektren hat. Das Valenzband ist in zwei Bereiche unterteilt. Der energetisch höhere Anteil von 0 eV bis ca. 8 eV relativ zur Valenzbandkante E_{v} besteht im Wesentlichen aus $\text{O}2p$ -Zuständen und besitzt mindestens zwei Maxima bei ca. 2 eV und 7 eV, wobei im Bereich des zweiten Maximums zusätzlich $\text{Zn}4s$ -Zustände ihren größten Anteil am Valenzband aufweisen.

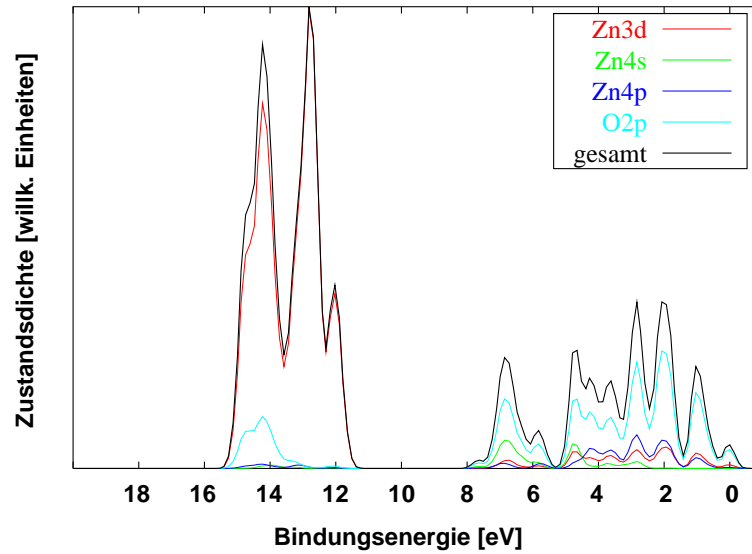


Abbildung 6.11: Berechnete Struktur des Valenzbandes (CCMM, $\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}$). Die Anteile der einzelnen Orbitale an den Zuständen sind farbig dargestellt.

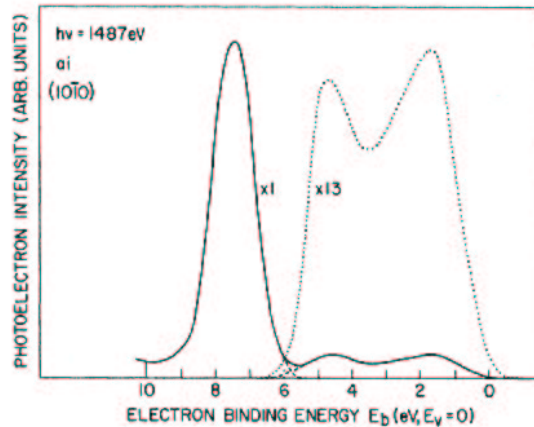


Abbildung 6.12: Experimentelles Photoelektronenspektrum [94] der $(10\bar{1}0)$ ZnO-Oberfläche.

Der zweite Teil des Valenzbandes ($E_b = 12 - 15$ eV) besteht hauptsächlich aus $\text{Zn}3d$ -Zuständen. Die Bandlücke E_L wird wiederum für den $\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}$ -Cluster berechnet (Tabelle 6.6). Während die direkte Berechnung aus den unmodifizierten Orbitalenergien einen deutlich zu großen Wert von $E_L^{\text{unkorr}} = 8.38$ eV ergibt, kann mit Hilfe der IVO-Korrektur (2.24) für die virtuellen Orbitale eine Verbesserung auf $E_L^{\text{IVO}} = 5.12$ eV erzielt werden. Für eine genauere Berechnung der Bandlücke werden CI-Rechnungen durchgeführt. Dabei ist die Bandlücke E_L^{CI} die Energiedifferenz zwischen dem Grund-

Tabelle 6.6: CCMM-Bandlücke für den $\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}$ -Cluster sowie experimenteller Wert $B_{\text{L}}^{\text{exp}}$ [eV].

$E_{\text{L}}^{\text{unkorr}}$	8.38
$E_{\text{L}}^{\text{IVO}}$	5.12
E_{L}^{CI}	4.91
$B_{\text{L}}^{\text{exp}a}$	3.44

^a [92]

zustand und dem niedrigsten angeregten Singulettzustand, für den die Übergangswahrscheinlichkeit nicht null ist. Zur Ermittlung derjenigen Konfigurationen, die die größten Beiträge zum angeregten Zustand liefern, werden schrittweise die Beiträge aller Einzelanregungen überprüft [95]. Dazu wird zunächst der aktive Raum der besetzten Orbitale, der für diese Rechnung 4 Orbitale umfasst, konstant gehalten. Der aktive Raum der unbesetzten Orbitale wird, beginnend mit den energetisch niedrigsten Orbitalen, in Blöcken zu 12 Orbitalen nach den wichtigsten Einzelanregungen mit den größten Anteilen am Zustandsvektor abgesucht. Anschließend wird der aktive Raum um den nächsten Block besetzter Orbitale erweitert. Auf diese Weise können alle Einzelanregungen geprüft und diejenigen mit den größten Beiträgen zum angeregten Zustand berücksichtigt werden. Für den $\text{Zn}_{48}\text{O}_{48}$ -Cluster wurden auf diese Weise die 65 wichtigsten Konfigurationen ermittelt. Die Bandlücke aus der CI-Rechnung beträgt $E_{\text{L}}^{\text{CI}} = 4.91$ eV. Die Einbeziehung von weiteren Determinanten hat keinen signifikanten Einfluss auf diesen Wert.

6.2.3 Die $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche

Für die Zinkoxidstruktur sind vier Oberflächen von Bedeutung. Die (0001)- sowie die (000 $\bar{1}$)-Fläche entstehen durch Spaltung des Kristalls senkrecht zur c -Achse. Es sind polare Oberflächen, die durch dreifach koordiniertes Zink bzw. dreifach koordinierten Sauerstoff terminiert werden. Entlang der (000 $\bar{1}$)-Fläche findet hauptsächlich das Kristallwachstum statt [1]. Die beiden nicht polaren Oberflächen (11 $\bar{2}0$) und (10 $\bar{1}0$) entstehen durch Spaltung entlang der c -Achse, wobei die (10 $\bar{1}0$)-Fläche experimentell als stabilste Oberfläche des Zinkoxids bestimmt wurde [1]. Die (10 $\bar{1}0$)-Oberfläche ist aus Schichten von Zn-O-Paaren aufgebaut. Jedes Atom der äußersten Schicht ist dreifach koordiniert (Abbildung 6.13). Experimentelle ELEED-Untersuchungen (ela-

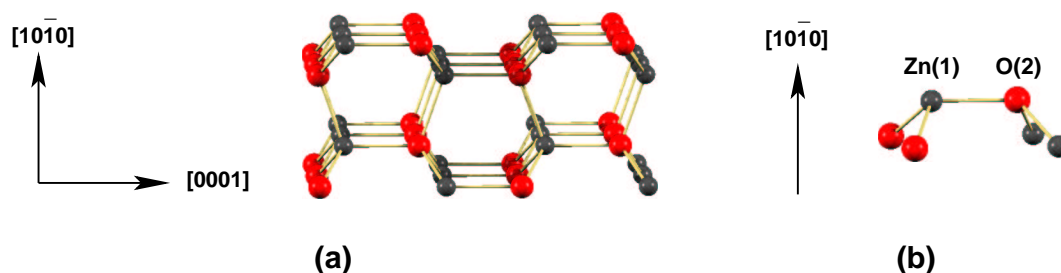


Abbildung 6.13: ZnO (10 $\bar{1}0$)-Fläche, seitliche Ansicht. (a) Es sind 4 Schichten von Zn-O-Paaren senkrecht zur (10 $\bar{1}0$)-Fläche gezeigt, (b) Oberflächenpaar Zn(1)O(2) mit nächsten Nachbarn der zweiten Atomschicht zur Verdeutlichung der Dreifachkoordination der Oberflächenatome; Zink ist grau, Sauerstoff rot dargestellt.

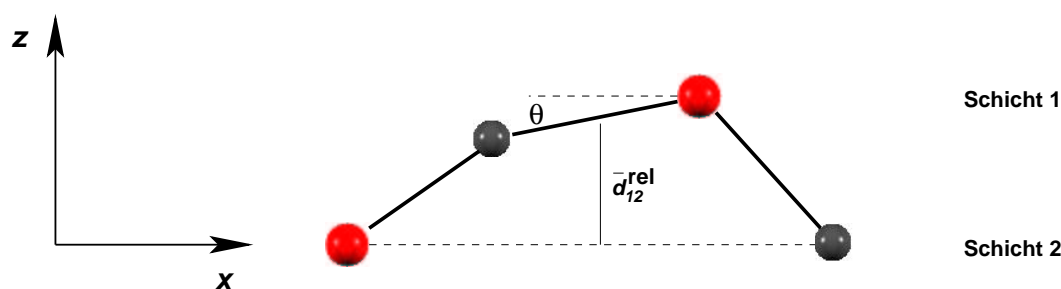


Abbildung 6.14: Definitionen von Größen zur Beschreibung der Oberflächenrelaxation der ZnO(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche.

stic low-energy-electron diffraction) [96] ergaben, dass die ZnO(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche im Wesentlichen durch vertikale Änderungen der Positionen der äußersten Schicht von Zn-O-Paaren relaxiert. Die einzelnen Größen zur Beschreibung der Oberflächenrelaxation sind in Abbildung 6.14 definiert. Bei der Untersuchung der Relaxation [96] wurden die von Abrahams *et al.* [97] experimentell bestimmten Werte für den idealen Festkörper zu Grunde gelegt. Es wurde eine Änderung der z -Koordinate des Sauerstoffs senkrecht zur Oberfläche von $\Delta z_1(\text{O}) = -0.05 \pm 0.1 \text{ \AA}$ ermittelt. Der Index der Koordinate (hier 1) bezeichnet die Schicht, zu der das jeweilige Atom gehört. $\Delta z_1(\text{O})$ bedeutet also die Änderung der z -Koordinate eines Sauerstoffatoms in der ersten (äußersten) Schicht. Der entsprechende Wert für die Relaxation der Zinkatome beträgt $\Delta z_1(\text{Zn}) = -0.45 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Hieraus resultiert, dass die Zn-O-Paare der relaxierten Oberfläche unter einem Winkel

von $\theta = 12 \pm 7^\circ$ zur zweiten Schicht hin geneigt sind. Der mittlere Abstand der ersten zur zweiten Schicht beträgt $\bar{d}_{12}^{\text{rel}} = 0.69 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Gegenüber dem Schichtabstand $d_{12}^{\text{Festk}} = 0.94 \text{ \AA}$ im Festkörper entspricht dies einer absoluten Änderung von $\Delta d_{12} = -0.25 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Die relative Änderung des Schichtabstandes

$$\delta_{12} = \frac{\bar{d}_{12}^{\text{rel}} - d_{12}^{\text{Festk}}}{d_{12}^{\text{Festk}}} \cdot 100 \quad (6.8)$$

beträgt damit $\delta_{12} = -27 \pm 11\%$. Änderungen der Positionen der Atome der äußersten Schicht parallel zur Oberfläche wurden zu $\Delta x_1(\text{O}) = 0.0 \pm 0.1 \text{ \AA}$ sowie $\Delta x_1(\text{Zn}) = 0.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$ bestimmt. Hieraus ergibt sich eine Verkürzung des Zn-O-Abstandes der Zn-O-Paare der Oberfläche um 2.5% auf den mittleren Abstand $d_1(\text{Zn-O}) = 1.94 \text{ \AA}$ gegenüber dem zu Grunde liegenden Festkörperwert [97] von $d_1(\text{Zn-O}) = 1.99 \text{ \AA}$. Auslenkungen senkrecht zur x - und z -Richtung wurden nicht beobachtet. Rekonstruktionen der tiefer liegenden Schichten wurden zwar vermutet, konnten experimentell jedoch nicht nachgewiesen werden [96].

Röntgenstrukturuntersuchungen von Jedrecy *et al.* [98] ergeben ein etwas anderes Bild der relaxierten Oberfläche. Im Gegensatz zu den ELEED-Untersuchungen wurde hier eine Änderung der z -Koordinate des Oberflächensauerstoffs von $\Delta z_1(\text{O}) = -0.12 \pm 0.06 \text{ \AA}$ gefunden, wohingegen die Relaxation des Zinks lediglich $\Delta z_1(\text{Zn}) = -0.06 \pm 0.02 \text{ \AA}$ beträgt. Der Neigungswinkel der Zn-O-Paare der Oberfläche ist dementsprechend mit $\theta = -1.8 \pm 2.3^\circ$ im Mittel negativ, er besitzt jedoch einen relativ großen Fehlerbereich, der auch positive Neigungswinkel umfaßt. Die Zn-O-Bindungslänge nimmt auf $1.90 \pm 0.06 \text{ \AA}$ ab (-4.5%).

Darüber hinaus liegen eine Reihe von theoretischen Untersuchungen der ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche vor, die mittels periodischer Hartree-Fock-Rechnungen [99] und DFT-Rechnungen mit dem B3LYP-Funktional [100] und lokaler Dichteanäherung [101] durchgeführt wurden. Die Ergebnisse dieser Rechnungen werden im Folgenden mit den Ergebnissen von MSINDO-CCMM-Rechnungen verglichen.

Zur Simulation der ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche im Rahmen des CCMM werden zyklische Cluster verwendet, die durch die folgende Transformationsmatrix aus der primitiven Zelle Zn_2O_2 erhalten werden:

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} n_1 & 0 & 0 \\ n_2 & 2n_2 & 0 \\ 0 & 0 & n_3 \end{pmatrix}; \quad L = 2n_1n_2n_3; \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{N} \quad (6.9)$$

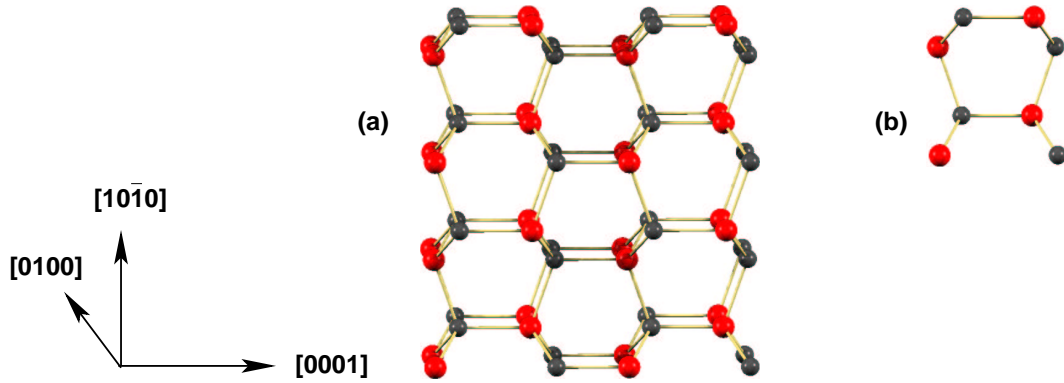


Abbildung 6.15: (a) $(2 \times 2 \times 2)$ -Zinkoxidcluster mit 32 ZnO-Einheiten und acht Schichten von Zn-O-Paaren senkrecht zur $(10\bar{1}0)$ -Ebene; (b) Translations-einheit $(\text{ZnO})_4$; Sauerstoff ist rot, Zink grau dargestellt.

Die Parameter n_1 und n_3 bestimmen dabei die Anzahl der Translationseinheiten in $[0100]$ - und $[0001]$ -Richtung und damit die Größe der $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche, der Parameter n_2 bestimmt die Anzahl der Einheiten senkrecht zur Oberfläche in $[10\bar{1}0]$ -Richtung (Abbildung 6.15). Zunächst wurde die Konvergenz der Oberflächenenergie E_s (6.6) der unrelaxierten Oberfläche in Abhängigkeit der Größe der zyklischen Cluster untersucht. Dazu wurden die Cluster unter Verwendung der optimierten CCMM-Festkörpergeometrie aus Abschnitt 6.2.2 zweidimensional und dreidimensional periodisch gerechnet. Die verwendeten Cluster sowie die Bindungsenergien E_B pro Formeleinheit und die entsprechenden Oberflächenenergien E_s sind in Tabelle 6.7 zusammengestellt.

Tabelle 6.7: Bindungsenergie pro Formeleinheit E_B [kJ/mol] und Oberflächenenergie E_s [J/m²] der unrelaxierten ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche für verschiedene ZnO-Cluster.

Cluster		E_B	E_s
Zn ₃₂ O ₃₂	$(2 \times 2 \times 2)$	733	2.10
Zn ₄₈ O ₄₈	$(2 \times 2 \times 3)$	732	2.13
Zn ₇₂ O ₇₂	$(3 \times 3 \times 2)$	733	2.18
Zn ₁₀₈ O ₁₀₈	$(3 \times 3 \times 3)$	733	2.17
Zn ₁₄₄ O ₁₄₄	$(3 \times 3 \times 4)$	733	2.17
Zn ₁₉₂ O ₁₉₂	$(4 \times 4 \times 3)$	733	2.17

Alle Cluster in Tabelle 6.7 sind von ihrer Größe her zur Beschreibung des ZnO-Festkörpers geeignet, da die Bindungsenergie pro ZnO-Einheit für alle verwendeten Cluster konvergiert ist. Für die Modellierung der $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche müssen in $[0100]$ - und $[0001]$ -Richtung mindestens drei Translationseinheiten verwendet werden, um Konvergenz bezüglich der Oberflächenenergie zu erhalten. Parallel zur $(10\bar{1}0)$ -Fläche reichen zwei Translationseinheiten aus. Der berechnete Wert von $E_s = 2.17 \text{ J/m}^2$ für die unrelaxierte Oberfläche liegt etwas höher als die mit Hilfe von periodischen Hartree-Fock- und B3LYP-DFT-Rechnungen [102] erhaltenen Werte von 1.86 J/m^2 und 1.76 J/m^2 für die nicht relaxierte ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche.

Zur Untersuchung von Relaxationseffekten der $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche wurde der $(3 \times 3 \times 4)$ -Cluster ($\text{Zn}_{144}\text{O}_{144}$) ausgewählt, und es wurden auf beiden Seiten des Clusters jeweils eine, zwei und vier äußere Schichten von Zn-O-Paaren optimiert. Die jeweils vierzehn, zwölf bzw. acht inneren Schichten wurden dabei in der optimierten Festkörpergeometrie festgehalten. Die Oberflächenenergie ist bereits nach der Relaxation der zwei äußersten Schichten mit $E_s = 1.78 \text{ J/m}^2$ konvergiert (Tabelle 6.8).

Tabelle 6.8: Oberflächenenergie E_s [J/m^2] der ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche in Abhängigkeit der Anzahl relaxierter Schichten ($\text{Zn}_{144}\text{O}_{144}$).

Anzahl relaxierter Schichten	Oberflächenenergie E_s
0	2.17
1	1.79
2	1.78
4	1.78

Die Einbeziehung weiterer Schichten in die Relaxation hat auf den Wert der Oberflächenenergie keine Auswirkungen mehr. Die strukturellen Parameter bei Relaxation der äußeren beiden Schichten, wie sie für den ($\text{Zn}_{144}\text{O}_{144}$)-Cluster aus MSINDO-CCMM-Rechnungen erhalten wurden, sind zusammen mit den Ergebnissen anderer theoretischer Untersuchungen sowie mit den experimentellen Ergebnissen in Tabelle 6.9 zusammengefasst. Alle Untersuchungen zeigen zunächst eine Verringerung der z -Koordinate der Atome der äußeren Schicht und damit eine Abnahme des mittleren Abstands zwischen der ersten und zweiten Schicht um $\delta_{12} = -18 \%$ (MSINDO) bis $\delta_{12} = -28 \%$ (LDA, [101]) auf $\bar{d}_{12}^{\text{rel}} = 0.757 \text{ \AA}$ bzw. $\bar{d}_{12}^{\text{rel}} = 0.680 \text{ \AA}$.

Tabelle 6.9: Strukturelle Parameter der ZnO(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche: Änderungen der Atompositionen Δx und Δz , Schichtabstände d_{ab}^{rel} und Bindungsabstände $d(\text{Zn-O})$ [Å], relative Änderungen der Schichtabstände δ_{ab} [%] sowie Neigungswinkel θ [°].

Parameter	Exp. ^a	Exp. ^b	HF ^c	B3LYP ^d	LDA ^e	MSINDO
$\Delta z_1(\text{Zn})$	-0.45 ± 0.1	-0.06 ± 0.02	-0.246	-0.312	-0.320	-0.175
$\Delta z_1(\text{O})$	-0.05 ± 0.1	-0.12 ± 0.06	-0.166	-0.161	-0.200	-0.104
$\Delta x_1(\text{Zn})$	0.10 ± 0.2	0.05 ± 0.02	0.099	0.065	0.060	0.019
$\Delta x_1(\text{O})$	0.0 ± 0.1	-0.04 ± 0.06	-0.030	-0.003	-0.100	-0.097
$\bar{d}_{12}^{\text{rel}}$	0.69 ± 0.1	—	0.718	0.702	0.680	0.757
δ_{12}	-27 ± 11	—	-22	-25	-28	-18
$d(\text{Zn-O})$	1.942 ± 0.15	1.90 ± 0.06	1.839	1.905	1.830	1.842
θ	12 ± 7	-1.8 ± 2.3	2.5	5.2	3.6	2.3
$\Delta z_2(\text{Zn})$	0.0	—	—	—	—	0.031
$\Delta z_2(\text{O})$	0.0	—	—	—	—	-0.026
$\Delta x_2(\text{Zn})$	0.0	—	—	—	—	-0.085
$\Delta x_2(\text{O})$	0.0	—	—	—	—	-0.063
$\bar{d}_{23}^{\text{rel}}$	1.88	—	—	—	—	1.875
δ_{23}	0.0	—	—	—	—	1.4

^a ELEED-Untersuchungen [96]

^b Röntgenstrukturuntersuchungen [98]

^c periodische LCAO-Hartree-Fock-Rechnung mit DFT-Korrekturen zur Beschreibung von Korrelationseffekten [99]

^d periodische LCAO-B3LYP-DFT-Rechnungen [100]

^e periodische LCAO-LDA-DFT-Rechnungen mit Pseudopotenzialen zur Beschreibung der Elektronen innerer Schalen [101]

Während jedoch die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen [98] (Spalte 3) eine stärkere Änderung der Sauerstoffkoordinate zeigen und damit auf einen negativen Neigungswinkel θ der Zn-O-Oberflächenpaare schließen lassen, ergeben alle theoretischen Untersuchungen eine stärkere Relaxation der Zinkatome und somit einen positiven Neigungswinkel in Übereinstimmung mit dem Experiment von Duke *et al.* [96]. Die Werte der MSINDO-Rechnungen für die Änderungen der z -Koordinaten der Atome der ersten Schicht stimmen qualitativ mit denen der übrigen Rechnungen überein. Sie zeigen jedoch die kleinsten Absolutwerte. Die Relaxation der Atome in x -Richtung

ist weniger stark als in z -Richtung und experimentell mit relativ großen Fehlern behaftet. Den generellen Trend, dass sich die Atome der Zn-O-Paare aufeinander zu bewegen, geben alle Untersuchungen wieder. Während aber die Hartree-Fock-Rechnung [99] und die B3LYP-Rechnung [100] eine größere Auslenkung der Zinkatome ($\Delta x_1(\text{Zn})$) gegenüber den Sauerstoffatomen ($\Delta x_1(\text{O})$) ermitteln, ergeben die LDA-Rechnung [101] sowie die Modellierung mit MSINDO den umgekehrten Trend. Die experimentellen Untersuchungen sind in dieser Hinsicht wenig aussagekräftig, da die Fehlergrenzen größer als die Absolutwerte der Koordinatenänderungen sind. Der experimentell bestimmte Neigungswinkel θ von etwa 12° ist deutlich größer als die aus theoretischen Untersuchungen bestimmten Werte. Der MSINDO-Wert von $\theta = 2.3^\circ$ stimmt gut mit den HF- und LDA-Ergebnissen von $\theta = 2.5^\circ$ und $\theta = 3.6^\circ$ überein. Alle Untersuchungen ergeben eine deutliche Kontraktion der Zn-O-Bindung der Zn-O-Paare in der ersten Schicht. Der MSINDO-Abstand von $d(\text{Zn-O}) = 1.842 \text{ \AA}$ stimmt mit dem HF-Wert [99] von $d(\text{Zn-O}) = 1.839 \text{ \AA}$ und dem LDA-Wert [101] von $d(\text{Zn-O}) = 1.830 \text{ \AA}$ gut überein. Diese Werte sind jedoch im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen um bis zu 0.1 \AA zu klein. Bessere Übereinstimmung zeigt mit $d(\text{Zn-O}) = 1.905 \text{ \AA}$ das Resultat der B3LYP-Rechnung [100].

Duke *et al.* [96] vermuteten eine Rekonstruktion der Atome der zweiten Schicht, konnten dies aber experimentell nicht nachweisen. Die MSINDO-Ergebnisse in Tabelle 6.9 zeigen für die Änderungen der z -Koordinaten der Atome der zweiten Schicht deutlich kleinere Abweichungen von den Festkörperpositionen als für die Atome der ersten Schicht. Sie liegen mit $\Delta z_2(\text{Zn}) = 0.031 \text{ \AA}$ und $\Delta z_2(\text{O}) = -0.026 \text{ \AA}$ unterhalb der Fehlergrenzen von 0.1 \AA bzw. 0.2 \AA für die Messwerte. Während die Sauerstoffe der zweiten Schicht eine Relaxation zum Inneren des Festkörpers hin zeigen, bewegen sich die Zinkatome der zweiten Schicht nach außen. Dadurch wird der mittlere Abstand zwischen der zweiten und dritten Schicht nur leicht um $\delta_{23} = 1.4 \%$ auf $\bar{d}_{23}^{\text{rel}} = 1.875 \text{ \AA}$ vergrößert. Die Größe der Relaxation in x -Richtung ist mit der der Atome der ersten Schicht vom Absolutwert her vergleichbar. Allerdings bewegen sich die Zinkatome im Gegensatz zur ersten Schicht in die negative Richtung. Die Atome der zweiten Schicht zeigen also im Verhältnis zu den Zn-O-Paaren der ersten Schicht deutlich kleinere Relaxationen.

6.3 Aluminiumoxid (α -Al₂O₃, Korund)

6.3.1 Experimentelle Grundlagen

α -Al₂O₃ (Korund) besitzt eine rhomboedrische Struktur (Raumgruppe $R\bar{3}c \hat{=} D_{3d}^6$). Die Sauerstoffatome bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung, in der die Aluminiumatome $2/3$ aller Oktaederlücken füllen. Jedes Aluminiumatom ist dabei verzerrt oktaedrisch umgeben. Experimentelle Untersuchungen [103] ergaben, dass jedes Aluminiumatom zu drei der benachbarten Sauerstoffatome einen Abstand von $r_1(\text{Al-O}) = 1.857$ Å und zu drei weiteren einen Abstand von $r_2(\text{Al-O}) = 1.969$ Å besitzt. Die primitive Elementarzelle umfasst zwei Al₂O₃-Einheiten, die Gitterparameter für diese rhomboedrische Zelle wurden experimentell zu $a'_0 = 5.128$ Å und $\alpha = 55.333^\circ$ bestimmt. Mit Hilfe der Transformationsmatrix

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} 0 & n_1 & -n_1 \\ n_1 & -n_1 & 0 \\ n_2 & n_2 & n_2 \end{pmatrix}; \quad L = 3n_1^2n_2; \quad n_1, n_2 \in \mathbb{N} \quad (6.10)$$

kann eine hexagonale Anordnung erhalten werden, deren Elementarzelle ($n_1 = 1$ und $n_2 = 1$) aus $L = 3$ primitiven Zellen besteht (Abbildung 6.16). Die Gitterparameter für diese hexagonale Struktur betragen $a_0 = 4.763$ Å und $c_0 = 13.003$ Å. Darüber hinaus besitzt die Korundstruktur zwei weitere interne Strukturparameter $u_{\text{Al}} = 0.352$ und $u_{\text{O}} = 0.306$ [103]. Das Al₂O₃ ist mit einer Atomisierungsenthalpie von $\Delta_a H_0 = 3049$ kJ/mol [83] deutlich stabiler als Magnesiumoxid, Titandioxid oder Zinkoxid und findet wegen seiner großen Härte unter anderem als Schleifmittel Verwendung. Die Bandlücke wurde experimentell zu $B_L = 8.5$ eV bis $B_L = 9.9$ eV bestimmt [104–106]. Die Struktur des Valenzbandes wurde von Gignac *et al.* [107] mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) an der Al₂O₃(1 $\bar{1}$ 02)-Oberfläche untersucht. Dabei wurden die Energien der Bänder relativ zum Leitungsbandminimum angegeben. Das Leitungsbandminimum wurde definiert, indem zur ermittelten Valenzbandkante (VBK) die experimentelle Bandlücke $B_L = 8.5$ von Olivier [104] addiert wurde. Um eine bessere Vergleichbarkeit der Werte mit den MSINDO-Ergebnissen zu ermöglichen, werden sie im Folgenden relativ zur VBK angegeben. Das Valenzband besitzt zwei Maxima, die 3.3 eV und 7.3 eV unterhalb der VBK liegen, und es hat eine Breite von ca. 9.7 eV.

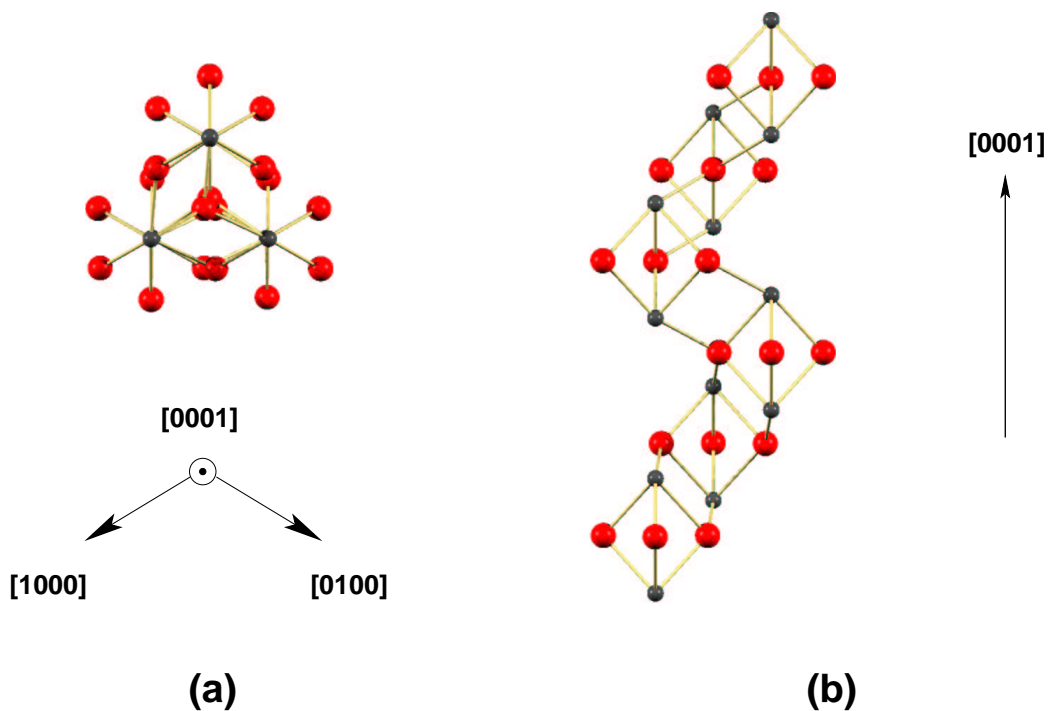


Abbildung 6.16: Elementarzelle $\text{Al}_{12}\text{O}_{18}$ der hexagonalen Anordnung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ansicht (a) entlang der $[0001]$ -Richtung (b) senkrecht zur $[0001]$ -Richtung. Aluminium ist grau, Sauerstoff rot dargestellt.

6.3.2 Modellierung des idealen Festkörpers

Der ideale Festkörper des Al_2O_3 wurde zunächst mit Hilfe des CCMM untersucht. Hierzu wurden vier zyklische Cluster gewählt, die durch Transformation (6.10) der primitiven Gittervektoren erzeugt wurden, und als Translationseinheit die hexagonale Elementarzelle $\text{Al}_{12}\text{O}_{18}$ (Abbildung 6.16) besitzen. Sie umfasst 18 Atomschichten senkrecht zur $[0001]$ -Richtung. Als kleinster zyklischer Cluster dieser Systematik kann die $\text{Al}_{12}\text{O}_{18}$ -Elementarzelle verwendet werden. Im Folgenden wird dieser Cluster als $(1 \times 1 \times 1)$ -Cluster bezeichnet. Die ersten beiden Zahlen geben dabei die Anzahl der Translationseinheiten in $[1000]$ - sowie $[0100]$ -Richtung an, die dritte Zahl entspricht der Anzahl der Einheiten in $[0001]$ -Richtung. Eine Vergrößerung senkrecht zur $[0001]$ -Richtung ($n_1 = 2$, $n_2 = 1$) führt dementsprechend auf den $(2 \times 2 \times 1)$ -Cluster ($\text{Al}_{48}\text{O}_{72}$), der in Abbildung 6.17 gezeigt ist. Darüber hinaus wurden der $(2 \times 2 \times 2)$ -Cluster ($\text{Al}_{96}\text{O}_{144}$) und der $(3 \times 3 \times 1)$ -Cluster ($\text{Al}_{108}\text{O}_{162}$) verwendet.

Der Al_2O_3 -Festkörper wurde ferner mit Hilfe periodischer DFT-Rechnung modelliert.

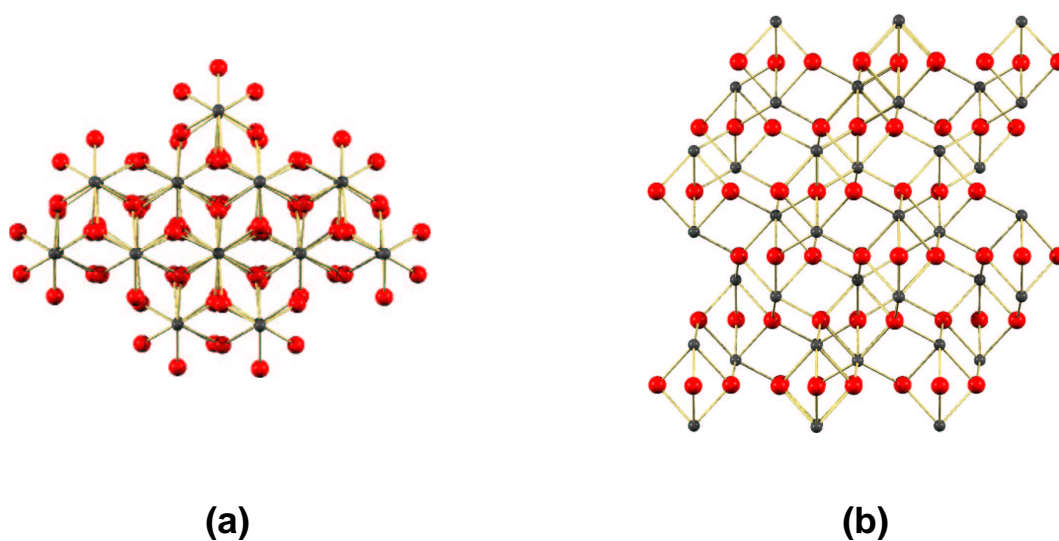


Abbildung 6.17: Al₄₈O₇₂-Cluster (2×2×1). Ansicht (a) entlang der [0001]-Richtung, (b) senkrecht zur [0001]-Richtung. Aluminium ist grau, Sauerstoff rot dargestellt.

Hierzu wurde das Programm CRYSTAL98 [64] mit dem B3LYP-Funktional als Austauschkorrelationsfunktional verwendet. Die Aluminiumatome wurden durch einen 8-511G*-Basissatz beschrieben [108], für die Sauerstoffatome wurde ein 8-411G*-Basissatz verwendet [108]. Für die Berechnung der atomaren Referenzen wurden diese Basissätze durch Hinzufügen diffuser *sp*- sowie *d*-Funktionen erweitert, bis Konvergenz bezüglich der atomaren Energien erreicht wurde. Als Hilfsbasis wurde für Aluminium und Sauerstoff jeweils ein Satz von acht *s*-Funktionen mit Exponenten zwischen 0.1 und 2000.0 verwendet. Aluminium erhielt darüber hinaus, wie in CRYSTAL vorgeschlagen [109], eine *i*-Funktion mit einem Exponent von 0.4. Die Berechnungen im reziproken Raum wurden auf einem (6 6 6)-Monkhorst-Pack-Gitter mit 32 **k**-Punkten durchgeführt. Die Ergebnisse der MSINDO-CCMM-Rechnungen für optimierte Strukturparameter, Bindungsenergien, Bandlücken im Rahmen der IVO-Näherung sowie atomare Ladungen der einzelnen Al₂O₃-Cluster sind in Tabelle 6.10 zusammen mit den experimentellen Ergebnissen gezeigt. Die Ergebnisse der CCMM-Rechnungen für Al₂O₃ zeigen eine ähnlich schnelle Konvergenz mit zunehmender Größe der zyklischen Cluster wie beim Zinkoxid. Strukturelle Parameter, Bindungsenergie, Bandlücke und atomare Ladungen, die mittels einer Löwdin-Populationsanalyse erhalten wurden, sind bereits für den (2×2×1)-Cluster konvergiert.

Tabelle 6.10: Ergebnisse für Gitterkonstanten a_0 und c_0 sowie Bindungsabstände r_1 und r_2 [Å], Parameter u_{Al} und u_{O} (dimensionslos), Bindungsenergie pro Formeleinheit E_{B} [kJ/mol], Bandlücke $B_{\text{L}}^{\text{IVO}}$ [eV] und atomare Ladungen [e^-] aus CCMM-Rechnungen sowie experimentelle Daten von Al_2O_3 .

Cluster	Strukturparameter	E_{B}	$B_{\text{L}}^{\text{IVO}}$	atomare Ladungen
$\text{Al}_{12}\text{O}_{18}$ ($1 \times 1 \times 1$)	$a_0 = 4.417$	3513	13.7	$q(\text{Al}) = +1.37$
	$c_0 = 13.752$			$q(\text{O}) = -0.91$
	$u_{\text{Al}} = 0.3118$			
	$u_{\text{O}} = 0.3341$			
	$r_1(\text{Al-O}) = 1.788$			
	$r_2(\text{Al-O}) = 1.929$			
$\text{Al}_{48}\text{O}_{72}$ ($2 \times 2 \times 1$)	$a_0 = 4.775$	3013	10.0	$q(\text{Al}) = +1.53$
	$c_0 = 13.068$			$q(\text{O}) = -1.02$
	$u_{\text{Al}} = 0.3543$			
	$u_{\text{O}} = 0.3007$			
	$r_1(\text{Al-O}) = 1.862$			
	$r_2(\text{Al-O}) = 1.979$			
$\text{Al}_{96}\text{O}_{144}$ ($2 \times 2 \times 2$)	$a_0 = 4.775$	3013	10.9	$q(\text{Al}) = +1.53$
	$c_0 = 13.068$			$q(\text{O}) = -1.02$
	$u_{\text{Al}} = 0.3543$			
	$u_{\text{O}} = 0.3007$			
	$r_1(\text{Al-O}) = 1.862$			
	$r_2(\text{Al-O}) = 1.979$			
$\text{Al}_{108}\text{O}_{162}$ ($3 \times 3 \times 1$)	$a_0 = 4.779$	3006	10.3	$q(\text{Al}) = +1.53$
	$c_0 = 13.074$			$q(\text{O}) = -1.02$
	$u_{\text{Al}} = 0.3543$			
	$u_{\text{O}} = 0.3007$			
	$r_1(\text{Al-O}) = 1.862$			
	$r_2(\text{Al-O}) = 1.980$			
Experiment	$a_0 = 4.763^a$	3049 ^b	8.5-9.9 ^c	$q(\text{Al}) = +1.32^d$
	$c_0 = 13.003^a$			$q(\text{O}) = -0.88^d$
	$u_{\text{Al}} = 0.352^a$			
	$u_{\text{O}} = 0.306^a$			
	$r_1(\text{Al-O}) = 1.86^a$			
	$r_2(\text{Al-O}) = 1.97^a$			

^a [103]^b [83]^c [104–106]^d [112]

Sowohl eine Vergrößerung in [0001]-Richtung zum $(2 \times 2 \times 2)$ -Cluster als auch senkrecht dazu zum $(3 \times 3 \times 1)$ -Cluster zeigen keine signifikanten Unterschiede in den erhaltenen Werten. Die konvergierten Werte für die Gitterkonstanten und die Bindungsabstände weichen um ca. 0.5 % von den experimentellen Daten [107] ab, lediglich der Sauerstoffparameter hat einen etwas größeren Fehler von -1.7 %. Die berechnete Bindungsenergie liegt mit 3006 kJ/mol nur um $\Delta E_B = -43$ kJ/mol unter dem experimentellen Wert. Demgegenüber ergeben periodische Hartree-Fock-Rechnungen [108, 110] zu kleine Bindungsenergie von 1924 kJ/mol bzw. 2282 kJ/mol pro Al_2O_3 -Einheit ($\Delta E_B = -1125$ kJ/mol bzw. $\Delta E_B = -759$ kJ/mol). Durch Berücksichtigung von Korrelationseffekten [108] kann eine Verbesserung auf $E_B = 2947$ kJ/mol erzielt werden. DFT-LDA-Rechnungen von Boettger hingegen überschätzen die Bindungsenergie ($E_B = 3518$ kJ/mol, $\Delta E_B = +469$ kJ/mol) [111]. Die berechneten atomaren Ladungen für Aluminium ($q(\text{Al}) = +1.53$) und Sauerstoff ($q(\text{O}) = -1.02$) sind in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten ($q(\text{Al}) = +1.32$, $q(\text{O}) = -0.88$) [112], die durch Anpassung der Ladungsdichte über Strukturformfaktoren aus Röntgenstrukturanalysen ermittelt wurden. Sie sind nur halb so groß wie für einen ideal ionischen Kristall zu erwarten wäre ($q(\text{Al}) = +3$, $q(\text{O}) = -2$). Dies deutet auf einen erheblichen kovalenten Bindungsanteil in Al_2O_3 hin. Dovesi *et al.* [113] erhalten aus periodischen Hartree-Fock-Rechnungen mit Hilfe einer Mulliken-Populationsanalyse etwas stärker ionische Werte von $q(\text{Al}) = +1.78$ und $q(\text{O}) = -1.19$, was typisch für die Mullikenanalyse ist. Die Ladungen aus DFT-LDA-Rechnungen [114] sind mit $q(\text{Al}) = +1.10$ und $q(\text{O}) = -0.74$ etwas kleiner. Beide Rechnungen bestätigen jedoch den kovalenten Bindungsanteil. Die berechneten Mullikenladungen von Catti *et al.* [108] sind mit $q(\text{Al}) = +2.30$ und $q(\text{O}) = -1.53$ deutlich größer. Die mit MSINDO-CCMM berechnete Bandlücke für den $\text{Al}_{48}\text{O}_{72}$ -Cluster, die im Rahmen der IVO-Näherung $B_L^{\text{IVO}} = 10.0$ eV beträgt, liegt lediglich 0.1 eV oberhalb des experimentellen Wertebereichs. Mit Hilfe einer CI-Rechnung unter Berücksichtigung von 82 ausgewählten Einzelanregungen mit den größten Beiträgen zum ersten angeregten Singulettzustand erhält man einen Wert von $B_L^{\text{CI}} = 9.67$ eV für die Bandlücke. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wertebereich von 8.5 eV bis 9.9 eV [104–106].

Da CRYSTAL98 über keine automatische Geometrieoptimierung verfügt, wurden die vier unabhängigen Strukturparameter a_0 , c_0 , u_{Al} und u_{O} im Rahmen der periodischen

Tabelle 6.11: Ergebnisse für Gitterkonstanten a_0 und c_0 [Å], Parameter u_{Al} und u_{O} (dimensionslos), Bindungsenergie pro Formeleinheit E_{B} [kJ/mol], Bandlücke B_{L} [eV] und atomare Ladungen [$|e^-|$] aus periodischen B3LYP-Modellierungen von Al_2O_3 .

Strukturparameter	E_{B}	B_{L}	atomare Ladungen
$a_0 = 4.800$	2880	8.3	$q(\text{Al}) = +2.20$
$c_0 = 13.086$			$q(\text{O}) = -1.47$
$u_{\text{Al}} = 0.3526$			
$u_{\text{O}} = 0.3057$			

DFT-B3LYP-Modellierungen nacheinander numerisch optimiert. Dazu wurde zunächst die Energie $E(a_0)$ in Abhängigkeit des Parameters a_0 für fünf Werte von a_0 nahe der experimentellen Größe der Gitterkonstante berechnet, während die übrigen Parameter konstant gehalten wurden. Das Minimum von $E(a_0)$ wurde mit Hilfe des Anpassens eines Polynoms zweiten Grades numerisch bestimmt. Entsprechend wurden anschließend die verbleibenden Parameter optimiert. Die erhaltenen strukturellen Parameter, die Bindungsenergie, die Bandlücke sowie die Mullikenladungen für die optimierte Al_2O_3 -Struktur sind in Tabelle 6.11 zusammengestellt. Die Gitterkonstanten sind mit $a_0 = 4.800$ Å und $c_0 = 13.086$ Å verglichen mit den experimentellen und den im Rahmen des CCMM erhaltenen Werten etwas zu groß. Die strukturellen Parameter $u_{\text{Al}} = 0.3526$ und $u_{\text{O}} = 0.3057$ sind hingegen in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Ladungen zeigen mit $q(\text{Al}) = +2.20$ und $q(\text{O}) = -1.47$ einen großen ionischen Anteil, vergleichbar mit den Ergebnissen von Catti *et al.* [108]. Die direkte Bandlücke beträgt $B_{\text{L}} = 8.3$ eV und liegt damit geringfügig unterhalb des experimentellen Wertebereichs.

Die Struktur des Valenzbandes in Al_2O_3 wurde im Rahmen des CCMM (Abbildung 6.18) sowie mit Hilfe periodischer DFT-Rechnungen untersucht (Abbildung 6.19). Beide Strukturen stimmen qualitativ überein. Während die berechnete Breite des Valenzbandes aus der CCMM-Rechnung mit ca. 11 eV verglichen mit der experimentellen Breite von ca. 9.7 eV [107] etwas zu groß ist, liefert die DFT-Rechnung eine etwas zu geringe Breite von 7 eV. Beide Rechnungen weisen größere Zustandsdichten im Bereich von etwa 0-3.0 eV auf. Der untere Teil des Valenzbandes ist in der CCMM-Rechnung deutlich

breiter als bei der B3LYP-Rechnung. [107].

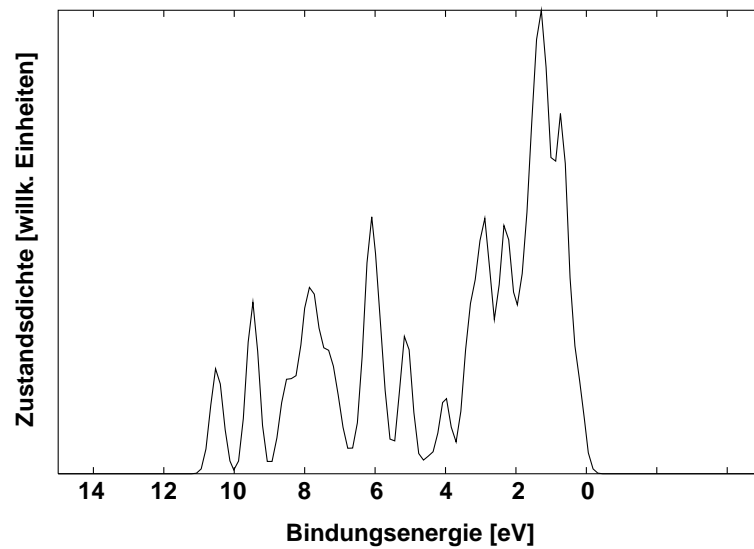


Abbildung 6.18: Berechnete Struktur des Valenzbandes für den $\text{Al}_{48}\text{O}_{72}$ -Cluster im Rahmen des CCMM. Bindungsenergie relativ zur VBK.

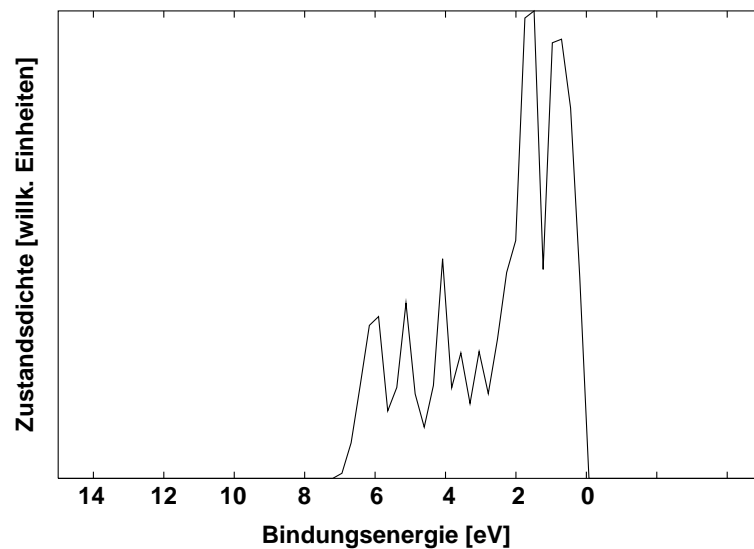


Abbildung 6.19: Berechnete Struktur des Valenzbandes (B3LYP). Bindungsenergien relativ zur VBK.

6.3.3 Modellierung von Punktdefekten

Die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Aluminiumoxid werden durch Gitterdefekte beeinflusst [115]. Dabei spielen insbesondere Defekte im Sauerstoffgitter eine wichtige Rolle. Neutrale Sauerstoff-Fehlstellen (F-Zentren) sowie einfach geladene Sauerstoff-Fehlstellen (F⁺-Zentren) sind Gegenstand zahlreicher experimenteller [115–118] und theoretischer [119–122] Arbeiten. Trotz einer großen Zahl von Untersuchungen sind Angaben zu den Bildungsenergien $E_{\text{de}}(\text{F})$ und $E_{\text{de}}(\text{F}^+)$ solcher Defekte kaum zu finden. Experimentelle Befunde sind bislang nicht veröffentlicht. Mit Hilfe von Superzellenrechnungen auf DFT-LDA-Niveau haben Xu *et al.* [121] eine Defektbildungsenergie für die neutrale Sauerstoff-Fehlstelle von $E_{\text{de}}(\text{F}) = 3701$ kJ/mol berechnet. Nach Relaxation der nächsten Aluminium- und Sauerstoffnachbarn der Fehlstelle erhielten sie einen Werte von $E_{\text{de}}(\text{F}) = 563$ kJ/mol, wobei sich der Abstand der Aluminiumatome von der Fehlstelle um ca. 16 % gegenüber dem entsprechenden Al-O-Abstand im defektfreien Festkörper vergrößerte. Als Referenz für die Defektbildungsenergie diente die Energie der defektfreien Superzelle $E(\text{SCM} : \text{ideal})$ sowie die eines einzelnen Sauerstoffatoms $E(\text{O})$:

$$E_{\text{de}}(\text{F}) = E(\text{SCM} : \text{F}) + E(\text{O}) - E(\text{SCM} : \text{ideal}) \quad (6.11)$$

Die Resultate der Modellierung des F-Zentrums in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mittels eingebetteter Cluster auf INDO-Niveau von Stashans *et al.* [120] ergeben in Übereinstimmung mit Xu *et al.* eine Relaxation der benachbarten Aluminiumatome von der Fehlstelle weg. Allerdings ist die Vergrößerung des Abstandes mit ca. 6 % gegenüber dem Festkörperwert deutlich geringer. Eine Angabe zur Defektbildungsenergie wird hier jedoch nicht gemacht. Stashans *et al.* [120] belassen $2s$ - und $2p$ -STOs in der Sauerstoff-Fehlstelle. Xu *et al.* [121] entfernen zur Modellierung des F-Zentrums ein Sauerstoffatom einschließlich seines Basissatzes aus der Superzelle. Gleichzeitig werden jedoch dem Basissatz der übrigen Sauerstoffatome $3s$ - und $3p$ -Orbitale, dem der Aluminiumatome $4s$ -, $4p$ - und $3d$ -Orbitale hinzugefügt. Mit diesen erweiterten Basissätzen werden sowohl das defektfreie System als auch das System mit Fehlstelle modelliert. Tanaka *et al.* [122] erhalten unter Verwendung von Superzellenrechnungen basierend auf ebenen Wellen Bildungsenergien von $E_{\text{de}}(\text{F}) = 688$ kJ/mol bzw. $E_{\text{de}}(\text{F}) = 683$ kJ/mol für die unrelaxierte und relaxierte neutrale Fehlstelle. Im Gegensatz zu Xu *et al.* finden sie eine Relaxation der

nächsten Nachbarn um -1.5% zur Fehlstelle hin. Alle theoretischen Untersuchungen stimmen jedoch darin überein, dass die beiden formal durch Entfernen eines Sauerstoffatoms verbliebenen Elektronen in der Fehlstelle lokalisiert sind. Dies wird durch experimentelle Untersuchungen bestätigt [115]. Der Grundzustand entspricht einem Singulettzustand. Defektbildungsenergien für das F^+ -Zentrum in Al_2O_3 konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

Zur Modellierung einer neutralen bzw. einfach geladenen Sauerstoff-Fehlstelle in α - Al_2O_3 mit Hilfe des CCMM wurde ein $Al_{192}O_{288}$ -Cluster ($4 \times 4 \times 1$) verwendet. Nach der Optimierung der Gitterparameter wurde ein Sauerstoffatom entfernt, und die 4 benachbarten Aluminiumatome (NN) sowie deren Sauerstoffnachbarn (NNN) wurden kartesisch optimiert. Da in α - Al_2O_3 jedes Sauerstoffatom verzerrt tetraedrisch von vier Aluminiumatomen umgeben ist, besitzen zwei benachbarte Aluminiumatome den Abstand r_1 und zwei weitere den Abstand r_2 . Zur Berücksichtigung der langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen wurden zunächst die Ladungen der Atome des defektfreien zyklischen Clusters mit Hilfe einer Löwdin-Populationsanalyse bestimmt. Diese Ladungen wurden anschließend in der Ewaldsumme für die Einbettung des defektbehafteten Clusters in das Madelungpotenzial des idealen Festkörpers verwendet. Das F-Zentrum wurde als Singulett, das F^+ -Zentrum als Dublett mit Hilfe der eingeschränkten HF-Methode (ROHF) gerechnet. Darüber hinaus wurden SCM-Rechnungen mit CRYSTAL98 zur Modellierung des F-Zentrums auf DFT-B3LYP-Niveau ohne Relaxation durchgeführt. Als Superzelle wurde die $Al_{12}O_{18}$ -Zelle gewählt, die Strukturparameter sind für das defektfreie System mit CRYSTAL optimiert worden (siehe Abschnitt 6.3.2). Die Sauerstoff-Leerstelle wurde auf zwei verschiedene Arten modelliert. Zum einen wurde ein Sauerstoffatom inklusive seines Basissatzes aus der Superzelle entfernt. Zum anderen wurde der Sauerstoffbasissatz in der Leerstelle belassen, nur die Kernladung und die Elektronen des neutralen Sauerstoffs wurden entfernt. Dadurch ist eine bessere Beschreibung der Lokalisierung der verbleibenden beiden Elektronen in der Fehlstelle möglich. Die Ergebnisse der CCMM- und SCM-Rechnungen sind in Tabelle 6.12 zusammengefasst. Die Defektbildungsenergie für das F^+ -Zentrum wird entsprechend der Definition von Scorza, Birkenheuer und Pisani [123] wie folgt berechnet:

$$E_{\text{de}}(F^+) = E(\text{SCM} : F^+) + E(O) - E(\text{SCM} : \text{ideal}) \quad (6.12)$$

Tabelle 6.12: Abstände der benachbarten Aluminiumatome von der Sauerstoff-Fehlstelle r_1 , r_2 [Å], relative Abstandsänderungen Δr_1 , Δr_2 [%] und Defektbildungsenergien E_{de} für CCMM-Rechnungen von Sauerstoff-Fehlstellen im $\text{Al}_{192}\text{O}_{288}$ -Cluster sowie SCM-B3LYP-Rechnungen.

Fehlstelle	MSINDO-CCMM			SCM (B3LYP)	
	r_a	Δr_a	E_{de}	$(E_{\text{de}})^a$	$(E_{\text{de}})^b$
F-Zentrum (unrelaxiert)	$r_1 = 1.862$	—	1443	1569	987
	$r_2 = 1.980$	—			
F-Zentrum (relaxiert)	$r_1 = 1.920$	+3	1413	—	—
	$r_2 = 2.050$	+4			
F ⁺ -Zentrum (unrelaxiert)	$r_1 = 1.862$	—	1438	—	—
	$r_2 = 1.980$	—			
F ⁺ -Zentrum (relaxiert)	$r_1 = 2.008$	+8	1268	—	—
	$r_2 = 2.085$	+5			

^a Fehlstelle ohne Basisfunktionen

^b Fehlstelle mit Basisfunktionen

Die Referenz bildet also wiederum ein einzelnes Sauerstoffatom. Das Elektron wird zur Bildung der positiven Ladung aus der Fehlstelle formal auf einen unendlich großen Abstand entfernt und besitzt somit die Referenzenergie null. Sowohl die Resultate für die Modellierung des neutralen als auch des geladenen F-Zentrums in Al_2O_3 zeigen eine Relaxation der benachbarten Aluminiumatome von der Fehlstelle um etwa 4 % bzw. 8 % weg. Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit den Resultaten von Xu *et al.* [121] und Stashans *et al.* [120]. Die Auswärtsrelaxation der Atome beim F⁺-Zentrum ist dabei größer, da sich auf Grund des fehlenden Elektrons die Aluminiumatome stärker abstoßen.

Die Defektbildungsenergie für das F-Zentrum liegt mit $E_{\text{de}}(\text{F}) = 1413$ kJ/mol deutlich über den Ergebnissen der anderen theoretischen Untersuchungen ($E_{\text{de}}(\text{F}) = 563$ kJ/mol, [121], $E_{\text{de}}(\text{F}) = 683$ kJ/mol, [122]). Eine Ladungsanalyse der relaxierten Atome um die neutrale Fehlstelle für die CCMM-Rechnungen zeigt, dass die relaxierten Atome gegenüber dem defektfreien Festkörper eine zusätzliche Ladung von etwa $1.5 e^-$ tragen. Entsprechend sind die beiden Elektronen nur zu ca. 75 % um die Fehlstelle lokalisiert. Bei der Modellierung des F⁺-Zentrums ist der Spin des verbleibenden Elektrons nur zu etwa 50 % auf den der Fehlstelle benachbarten Atomen lokalisiert. Diese teilweise

Delokalisierung der Elektronen ist möglicherweise für die große berechnete CCMM-Defektbildungsenergie verantwortlich, da das System mit Defekt zu instabil gegenüber dem defektfreien Cluster ist. Vergleicht man diese Resultate mit den Ergebnissen der SCM-Rechnungen, so zeigt sich, dass die Ursache für die zu geringe Stabilität des Systems mit Defekt der minimale Basissatz von MSINDO ist. Wird in der SCM-Rechnung der Basissatz aus der Fehlstelle komplett entfernt, erhält man eine Defektbildungsenergie von $E_{\text{de}}(\text{F}) = 1569$ kJ/mol, die mit dem MSINDO-CCMM-Resultat vergleichbar ist. Wird hingegen die Fehlstelle mit Basissatz modelliert, ergibt sich eine deutlich geringere Defektbildungsenergie von $E_{\text{de}}(\text{F}) = 987$ kJ/mol. Die Aluminiumatome in MSINDO besitzen nicht genügend diffuse Basisfunktionen, um die vollständige Lokalisierung der Elektronen in der Fehlstelle zu ermöglichen. Darüber hinaus ist dies möglicherweise auch der Grund, warum das F^+ -Zentrum eine geringere Defektbildungsenergie aufweist, als das F-Zentrum. Stashans *et al.* [120] nutzen zur Beschreibung der Fehlstelle zusätzlich Basisfunktionen in der Fehlstelle, Xu *et al.* [121] erweitern den Basissatz der Sauerstoff- und Aluminiumatome, um der Lokalisierung der Elektronen in der Fehlstelle besser Rechnung tragen zu können. Im Vergleich mit den vorgestellten B3LYP-Rechnungen sind die von Xu *et al.* und Tanaka *et al.* berechneten Defektbildungsenergien zu klein.

Die Relaxationsenergie beträgt bei den Resultaten der CCMM-Rechnungen 40 kJ/mol für die neutrale und 170 kJ/mol für die einfach positiv geladene Sauerstoff-Fehlstelle. Die Größenordnung dieser Relaxationsenergie stimmt mit der von Tanaka *et al.* [122] bestimmten Relaxationsenergie von 5 kJ/mol für das F-Zentrum überein. Die Energieänderung, die Xu *et al.* [121] erhalten (ca. 3100 kJ/mol), erscheint für die Relaxation von nur zwei Schalen von Atomen um die Fehlstelle deutlich zu groß.

6.3.4 Die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche

Die Oberfläche von Al_2O_3 ist technologisch von großer Bedeutung. Al_2O_3 wird als Substrat zur Abscheidung dünner Filme verschiedener Materialien (Metalle, Halbleiter sowie Isolatoren) beispielsweise mittels Molekularstrahlepitaxie verwendet. Darüber hinaus dient es als Trägermaterial für Katalysatoren. Insbesondere auf Aluminiumoxidoberflächen abgeschiedene Metalle wie Kobalt, Silber oder Rhodium sind katalytisch aktiv [124]. Es wird zudem vermutet, dass Al_2O_3 bei chemischen Prozessen innerhalb

der Stratosphäre eine wichtige Rolle spielt [125]. Aluminiumoxid wird in größeren Mengen durch die Rückstände von Feststoffraketen in der Atmosphäre freigesetzt und ist möglicherweise an Reaktionen beteiligt, die zum Ozonabbau führen [126].

Experimentelle LEED-Untersuchungen [127] der α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche ergaben, dass die Oberfläche bei einer Temperatur von bis zu 1100 °C im Ultrahochvakuum durch Aluminiumatome begrenzt wird. Die Ergebnisse zeigen ferner eine (1×1) -Rekonstruktion der Oberfläche, wobei sich der Abstand zwischen der äußeren Aluminiumschicht und der darunter liegenden Sauerstoffschicht um 62.5 % auf 0.3 ± 0.1 Å verringert. Die Sauerstoffatome weisen eine geringe laterale Relaxation auf, sodass sich der mittlere Aluminium-Sauerstoff-Abstand trotz der starken vertikalen Änderungen der Aluminiumpositionen um lediglich 7 % vom Festkörperwert unterscheidet [127]. Röntgenstrukturuntersuchungen von Guenard *et al.* [128] an Einkristallen kommen zu einem ähnlichen Ergebnis. Danach verringert sich der Abstand zwischen der ersten und zweiten Atomschicht um 51 % auf 0.41 ± 0.05 Å. Die Bindungslängen zwischen den Aluminiumatomen der äußeren Schicht zu den Sauerstoffen der darunter liegenden Schicht nimmt nach dieser Messung um etwa 5 % ab.

Für die Aluminiumatome der äußeren Schicht stehen drei unterschiedliche Positionen zur Verfügung. Die Struktur von α - Al_2O_3 kann aus Al_2O_3 -Einheiten aufgebaut werden, die die Form von trigonalen Bipyramiden besitzen. Die Al-Al-Achse zeigt dabei in die $[0001]$ -Richtung des Kristalls. Die (0001) -Oberfläche kann zunächst durch Aluminiumatome begrenzt werden, die dem oberen Atom der Bipyramiden entsprechen (Abbildung 6.20 (a)). Die zur entsprechenden Bipyramide zugehörigen Sauerstoffe bilden dabei die zweite Schicht relativ zur Oberfläche. Eine weitere Möglichkeit ist die Terminierung der Oberfläche durch Aluminiumatome, die dem unteren Atom der Bipyramiden entsprechen (Abbildung 6.20 (b)). Die zugehörigen Sauerstoffatome fehlen, da sie eine Schicht bilden, die oberhalb der Oberfläche liegt. Schließlich können die Aluminiumatome Positionen besetzen, die in der Festkörperstruktur von Al_2O_3 unbesetzt sind (Abbildung 6.20 (c)). Sie gehören zu keiner Al_2O_3 -Einheit und sind von drei Sauerstoffatomen der zweiten Schicht koordiniert, die zu drei unterschiedlichen Al_2O_3 -Einheiten gehören.

Mit Hilfe des CCMM soll die aluminiumterminierte α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche modelliert werden. Dazu wird der $(2\times 2\times 2)$ -Cluster ($\text{Al}_{96}\text{O}_{144}$) verwendet. Er besitzt 36

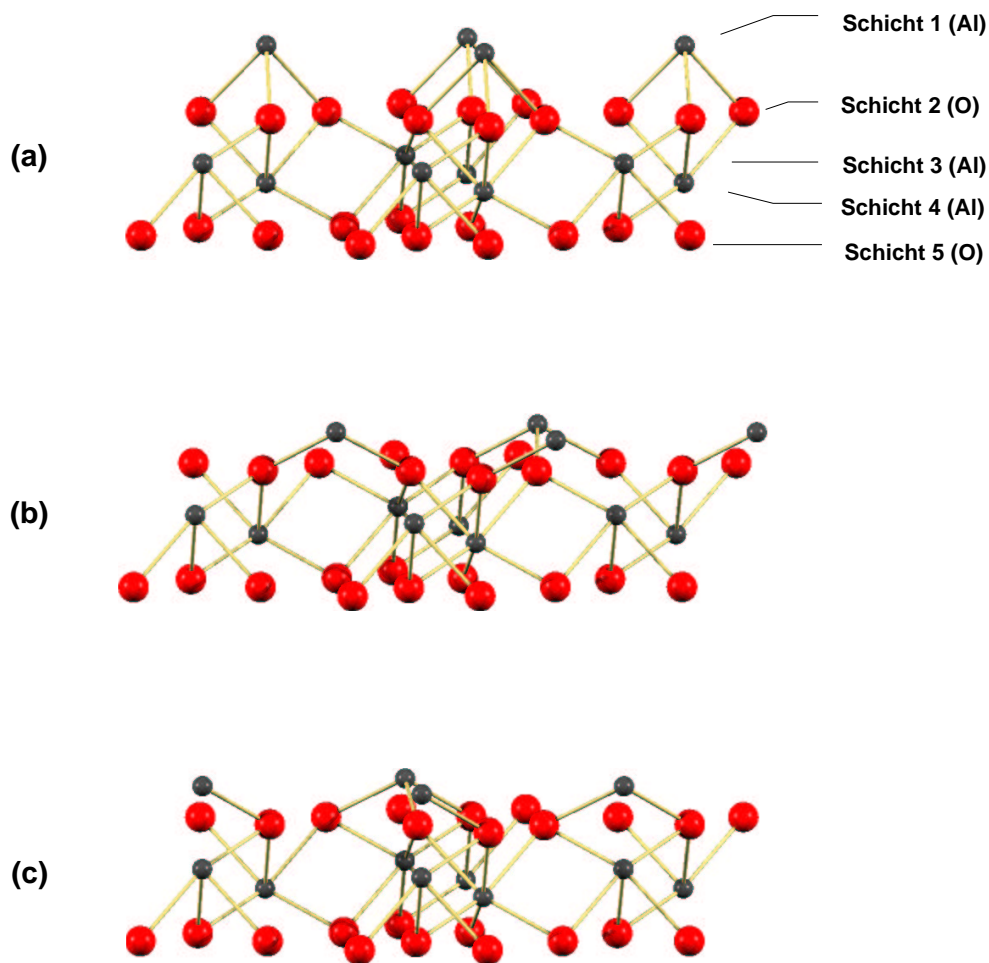


Abbildung 6.20: Mögliche aluminiumterminierte (0001)-Oberflächen (a), (b) und (c). Lediglich die fünf äußeren Schichten einer Oberfläche sind abgebildet.

Atomschichten, davon 12 Sauerstoff- und 24 Aluminiumschichten entsprechend der Nummerierung in Abbildung 6.20. Zur Untersuchung der Relaxation werden dabei nacheinander die äußeren fünf, acht, elf und vierzehn Atomschichten auf beiden Seiten des zweidimensional periodischen zyklischen Clusters optimiert. Die verbleibenden inneren Schichten werden in der optimierten Festkörperstruktur festgehalten. Abbildung 6.21 zeigt die berechneten Oberflächenenergien in Abhängigkeit der Anzahl relaxierter Atomschichten für die drei möglichen aluminiumterminierten α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberflächen. Betrachtet man zunächst die Werte für die unrelaxierten Oberflächen, so ist Oberfläche (a) mit $E_s = 8.22 \text{ J/m}^2$ gegenüber der Oberfläche (b) mit $E_s = 3.60 \text{ J/m}^2$ weniger stabil. Für die Oberfläche (c) ist die Berechnung einer Energie für die ideale, das heißt unrelaxierte Oberfläche nicht möglich, da diese Fläche nicht durch Spaltung

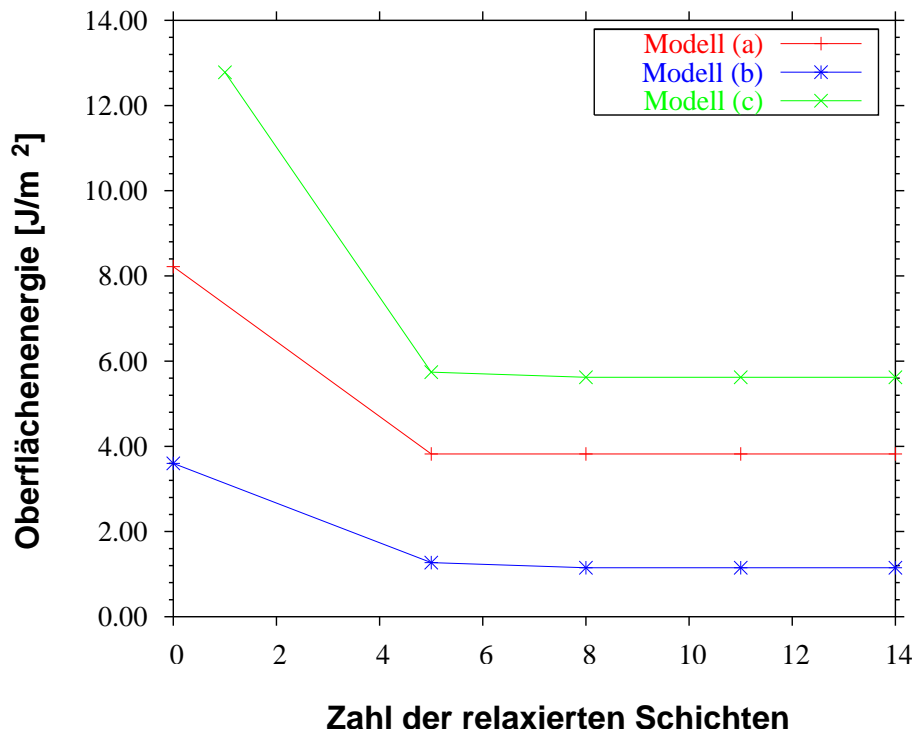


Abbildung 6.21: Oberflächenenergie E_s [J/m^2] der aluminiumterminierten α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche in Abhängigkeit der Anzahl relaxierter Schichten ($\text{Al}_{96}\text{O}_{144}$).

des Kristalls erhalten werden kann. Manassidis *et al.* [129] erhalten für die Energie der nicht relaxierten (0001)-Oberfläche (b) mit Hilfe von DFT-LDA-Rechnungen unter Verwendung von Pseudopotenzialen einen Wert von $E_s = 3.77 \text{ J/m}^2$, Ellis *et al.* [130] berechnen eine Energie von $E_s = 7.40 \text{ J/m}^2$ für die unrelaxierte Oberfläche (b). Die Relaxationseffekte erstrecken sich beim Al_2O_3 deutlich weiter in die Oberfläche hinein als beim Zinkoxid. Werden die ersten fünf Schichten relaxiert, so beträgt die Energie für Oberfläche (a) $E_s = 3.82 \text{ J/m}^2$. Diese ändert sich nicht mehr bei Relaxation weiterer Schichten. Für die Oberflächen (b) und (c) müssen insgesamt acht Schichten in die Optimierung einbezogen werden, um die konvergierten Oberflächenenergien von $E_s = 1.15 \text{ J/m}^2$ und $E_s = 5.62 \text{ J/m}^2$ zu erhalten. Die Oberfläche (b) ist eindeutig die stabilste der betrachteten drei Oberflächen. Experimentell sind bislang keine Oberflächenenergien ermittelt worden. Manassidis *et al.* [129] erhalten einen Energiewert von $E_s = 1.76 \text{ J/m}^2$ für die relaxierte Oberfläche (b), der 0.61 J/m^2 über dem CCMM-Wert liegt. Allerdings wurden hier lediglich die äußeren vier Schichten in die Relaxation einbezogen. Zudem

besteht die in der LDA-Studie verwendete Superzelle insgesamt nur aus neun Schichten, dementsprechend wurde lediglich die innerste Sauerstoffschicht bei der Optimierung der Oberfläche in der entsprechenden Festkörperstruktur festgehalten. Wechselwirkungen zwischen den beiden Oberflächen der Superzelle sind dadurch möglich und können das Resultat beeinflussen. Daher könnte hier eine Vergrößerung der Zelle möglicherweise die Oberflächenenergie weiter verringern. Der relaxierte Abstand zwischen erster und zweiter Schicht sowie die Änderungen der einzelnen Schichtabstände bei Relaxation sind für die betrachteten Oberflächen in Tabelle 6.13 zusammen mit Daten aus der Literatur angegeben.

Tabelle 6.13: Relaxierter Schichtabstand d_{12} [Å] sowie relative Änderungen der Inter-schichtabstände δ_{ab} und der mittleren Bindungslängen $|\Delta r(\text{Al-O})|$ [%].

Oberfläche	MSINDO CCMM			DFT (B3LYP) ^a	HF ^a	Exp. ^b	Exp. ^c
	a	b	c	b	b		
d_{12}	0.905	0.386	0.979	0.151	0.176	0.3±0.1	0.41±0.05
δ_{12}	-33	-53	—	-82	-79	-63	-51
δ_{23}	8	3	63	-4	-4	—	16
δ_{34}	26	-39	-66	-37	-44	—	-29
δ_{45}	-11	18	50	18	18	—	20
δ_{56}	-2	3	-6	—	—	—	—
δ_{67}	< 1	-1	36	—	—	—	—
δ_{78}	< 1	-1	-13	—	—	—	—
δ_{89}	< 1	-1	-1	—	—	—	—
δ_{910}	-1	2	-3	—	—	—	—
δ_{1011}	< 1	-1	-1	—	—	—	—
$ \Delta r(\text{Al-O}) $	10	9	—	—	—	7	5

^a [131]

^b [127]

^c [128]

Verglichen mit den experimentellen Werten für den Abstand der ersten beiden Schichten von $d_{12} = 0.3\pm 0.1$ Å bzw. $d_{12} = 0.41\pm 0.05$ Å sind die berechneten Abstände für die Oberflächenmodelle (a) und (c) mit $d_{12} = 0.905$ Å und $d_{12} = 0.979$ Å deutlich zu groß. Der CCMM-Wert für Oberflächenmodell (b) hingegen zeigt eine sehr gute Übereinstimmung ($d_{12} = 0.386$ Å). Die DFT-Rechnungen auf B3LYP-Niveau sowie die Hartree-Fock-Rechnung (beides periodische Rechnungen mit dem Programm CRY-

STAL98) [131] ergeben demgegenüber deutlich zu kleine Schichtabstände. Bei Modell (a) und (b) sind signifikante Änderungen bei den Interschichtabständen nur bis einschließlich zur sechsten Atomschicht zu beobachten, wobei die Größe der Abstandsänderungen in Modell (b) qualitativ mit den Änderungen aus den periodischen Rechnungen von Gomes *et al.* [131] übereinstimmen. In Modell (c) hingegen zeigen sich noch deutliche Relaxationseffekte bis hin zur achten Schicht ($\delta_{78} = -13\%$). Die Änderungen der Bindungsabstände zwischen den Aluminiumatomen der ersten und den Sauerstoffatomen der zweiten Atomschicht relativ zu ihren Abständen im idealen Festkörper entsprechen mit 10 % und 9 % für Modell (a) und (b) weitgehend den experimentellen Werten von 7 % [127] bzw. 5 % [128] .

Somit zeigt Oberflächenmodell (b) von den hier betrachteten Modellen die beste Übereinstimmung mit den Ergebnissen experimenteller und früherer theoretischer Untersuchungen für die Struktur und Energie der relaxierten α -Al₂O₃(0001)-Oberfläche und soll im Folgenden als Grundlage für die Simulation von Adsorptionsprozessen verwendet werden.

7 Wasseradsorption an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$

7.1 Experimentelle und theoretische Grundlagen

Durch Adsorption von Wasser kann die Reaktivität der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche sowie der Verlauf katalytischer Prozesse, die auf dieser Oberfläche stattfinden, beeinflusst werden. Dies gilt sowohl für die technisch relevanten Prozesse als auch für die vermuteten Reaktionen, die in der Stratosphäre ablaufen, da stets Wasser zugegen ist.

Die Adsorption von Wasser auf der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche wurde von Chen *et al.* mit Hilfe von EELS (electron-energy-loss spectroscopy) experimentell an Filmen von Al_2O_3 , die durch Oxidation der Al(111)-Oberfläche mit Sauerstoff bei 200 K hergestellt wurden, untersucht [132]. Das Spektrum der wasserfreien Oberfläche zeigt drei Maxima bei 410 cm^{-1} , 625 cm^{-1} und 845 cm^{-1} , die Al-O-Streckschwingungen zugeordnet werden. Durch Adsorption von Wasser bei 150 – 210 K ist eine Verschiebung der mittleren Schwingungsfrequenz auf 710 cm^{-1} zu beobachten, während die beiden anderen Werte unverändert bleiben. Chen *et al.* schließen daraus, dass die mittlere Schwingung zu einer Al-O-Oberflächenspezies gehört, die durch die Wasseradsorption zu einer Al-OH-Gruppe wird. Die beiden anderen Schwingungen gehören zu Al-O-Gruppen unterhalb der Oberfläche. Gleichzeitig kann eine scharfe O-H-Bande bei 3720 cm^{-1} nachgewiesen werden. Breite Banden bei ca. 3460 cm^{-1} sowie Scherschwingungen $\delta(\text{HOH})$ bei ca. 1650 cm^{-1} , wie sie für molekulares H_2O typisch sind, können nicht beobachtet werden. Die Adsorption von Wasser auf der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche erfolgt somit dissoziativ. HREELS-Untersuchungen (high resolution electron-energy-loss spectroscopy) an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)/\text{Pt}$ [133] bestätigen diese Ergebnisse ebenso wie Isotopenaustausch-Experimente von Elam *et al.* [134]. Liu *et al.* [135] konnten in PES-Experimenten (photoemission spectroscopy) ebenfalls keine molekulare Wasseradsorption nachweisen. Allerdings finden sie im Widerspruch zu Nelson *et al.* [136, 137] eine Sättigung der Oberfläche mit Wasser bei Drücken von $p(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-8}$ Torr. Eine Erhöhung des Wasserpartialdrucks auf bis zu 1 Torr lässt keine weitere Wasseradsorption erkennen. Erst bei Drücken über 1 Torr findet eine Hydroxilierung der Oberfläche statt. Liu *et al.* schließen hieraus, dass die Adsorption von Wasser auf der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche bei niedrigen Wasserdrücken nur an Defekten stattfindet, die ideale Oberfläche reagiert hingegen erst bei größeren Drücken.

Die Adsorptionsenergie von Wasser auf der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche wurde mit Hilfe von TPD-Experimenten (temperature-programmed desorption) untersucht [136, 137]. Hierzu wurde die polierte und getemperte Oberfläche bei 298 K Wasser ausgesetzt ($7.5 \cdot 10^7$ Torr·s) und anschließend für eine Minute bei verschiedenen Temperaturen zwischen 298 K und 475 K erhitzt. Anschließend wird die Probe wieder auf 298 K abgekühlt, und die TPD-Spektren werden bei einer Temperaturerhöhungsrate von $\beta = 1$ K/s aufgenommen. Die erhaltenen Spektren (Abbildung 7.1) zeigen unterschiedliche Desorptionstemperaturen. Hieraus folgt, dass die OH-Gruppen auf der Oberfläche

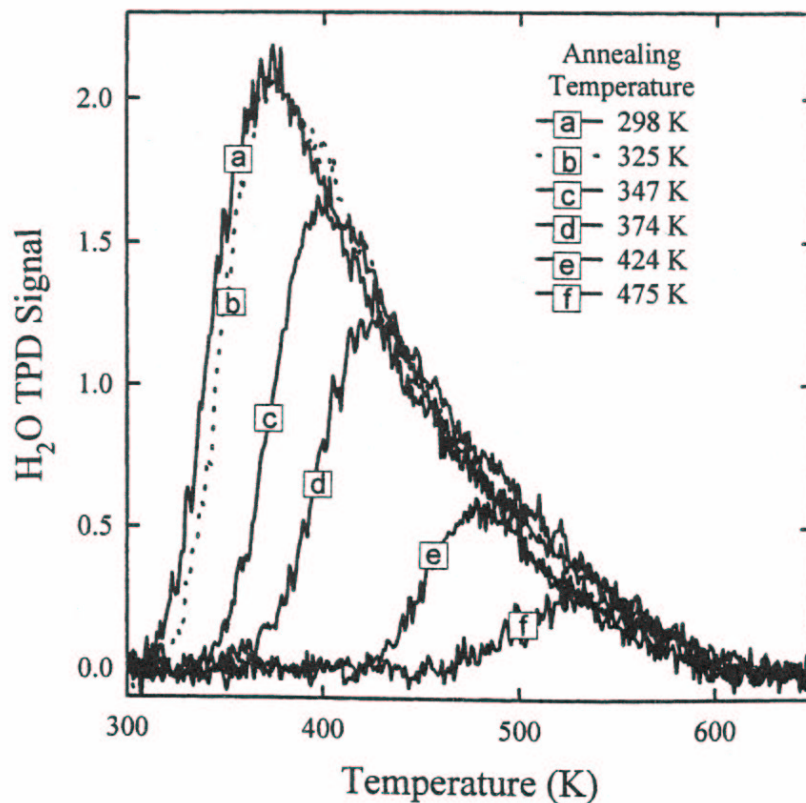


Abbildung 7.1: TPD-Spektrum zur Wasseradsorption auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ [136].

energetisch unterschiedliche Positionen besetzen. TPD-Experimente zur Wasseradsorption bei Temperaturen zwischen 190 K und 300 K ergeben das gleiche Bild [137]. Die Adsorptionsenergie kann hieraus zu $E_{\text{ad}} = -50$ kJ/mol bis -172 kJ/mol bestimmt werden. Die Unterschiede in den Adsorptionsenergien sind auf unterschiedliche Plätze auf der Oberfläche zurückzuführen, an denen die Adsorption erfolgen kann. Neben den Aluminiumatomen der defektfreien Oberfläche stellen insbesondere Defekte wie bei-

spielsweise Stufen oder Sauerstoff-Fehlstellen, die in geringen Konzentrationen auf der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche vermutet werden [136], bevorzugte Adsorptionsplätze dar. Theoretische Untersuchungen zur Wasseradsorption auf der idealen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche wurden mit Hilfe von Rechnungen an freien und eingebetteten Clustern auf HF- und DFT-B3LYP-Niveau [138] durchgeführt. Die berechneten Adsorptionsenergien zeigen eine starke Abhängigkeit von der verwendeten Methode und dem verwendeten Basissatz, liegen jedoch im Wesentlichen innerhalb oder leicht oberhalb des experimentell bestimmten Bereichs von $E_{\text{ad}} = -50$ kJ/mol bis -172 kJ/mol. Die molekulare Wasseradsorption ist danach im Vergleich zur dissoziativen Adsorption energetisch ungünstiger. Superzellenrechnungen von Hass *et al.* [139, 140] mit ebenen Wellen auf BLYP-Niveau ergeben für die molekulare Wasseradsorption eine Energie von $E_{\text{ad}} = -97$ kJ/mol. Darüber hinaus wurden die 1,2- sowie die 1,4-Dissoziation untersucht.

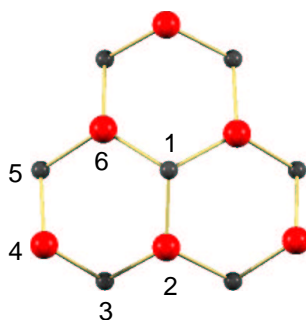


Abbildung 7.2: Ausschnitt der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche mit Nummerierung der Oberflächenatome; Sauerstoff ist rot, Aluminium grau dargestellt.

Bei der 1,2-Dissoziation des Wassers adsorbiert die O-H-Gruppe an einem Aluminiumatom Al1 der Oberfläche (Abbildung 7.2), während das verbleibende Proton an den unmittelbar benachbarten Oberflächensauerstoff O2 wandert. Sie ist nach den Resultaten von Hass *et al.* [140] mit einer Adsorptionsenergie von $E_{\text{ad}} = -139$ kJ/mol etwas stabiler als die 1,4-Dissoziation ($E_{\text{ad}} = -136$ kJ/mol), bei der das Proton zum übernächsten Oberflächensauerstoffatom O4 bindet. Kinetisch ist jedoch die 1,4-Dissoziation begünstigt, wie anhand von Molekulardynamik-Rechnungen gezeigt wurde [140]. Shapovalov und Truong [141] haben die Energie für die molekulare Wasseradsorption sowie die 1,2-Dissoziation im Rahmen des ONIOM-Modells [142] zu -98 kJ/mol bzw. -132 kJ/mol unter Verwendung verschiedener quantenchemischer Methoden bestimmt.

7.2 Adsorption auf der defektfreien Oberfläche

Zur Modellierung der Wasseradsorption auf der defektfreien α -Al₂O₃(0001)-Oberfläche wird im Rahmen des CCMM der (3×3×1)-Cluster (Al₁₀₈O₁₆₂) verwendet. Die Oberfläche entsprechend dem Oberflächenmodell (b) aus Abschnitt 6.3.4 wird relaxiert, wobei die äußeren acht Atomschichten einer Oberfläche in die Relaxation einbezogen werden. Die verbleibenden Schichten werden in der optimierten Festkörperstruktur festgehalten. Die Struktur der relaxierten Oberfläche sowie des Festkörpers entsprechen den in Abschnitt 6.3.4 angegebenen Werten. Für die Adsorption von Wasser auf Al₂O₃ werden zusätzlich am Wasserstoff *p*-Orbitale angesetzt, um auftretende Wasserstoffbrückenbindungen zu Sauerstoffatomen auf der Oberfläche korrekt beschreiben zu können [143, 144].

Im Folgenden wird die Adsorption eines einzelnen Wassermoleküls auf der Oberfläche des zyklischen Clusters modelliert. Dies entspricht im Experiment einer niedrigen Bedeckung der Oberfläche, bei der keine Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen auftreten. Die Adsorptionsenergie E_{ad} wird wie folgt berechnet:

$$E_{\text{ad}} = E(\text{Cluster} + \text{H}_2\text{O}) - E(\text{Cluster}) - E(\text{H}_2\text{O}) \quad (7.1)$$

Dabei bezeichnet $E(\text{Cluster} + \text{H}_2\text{O})$ die Gesamtenergie des zyklischen Clusters mit Adsorbat, $E(\text{Cluster})$ die des zweidimensional periodischen zyklischen Clusters ohne Wasser und $E(\text{H}_2\text{O})$ ist die Energie eines freien Wassermoleküls. In den ersten beiden Termen wurde die Oberflächenrelaxation des Clusters berücksichtigt. Eine negative Adsorptionsenergie bedeutet dementsprechend, dass beim Adsorptionsvorgang Energie freigesetzt wird. Durch die Wechselwirkung der Oberfläche mit dem Wasser kann es zu starken lokalen Relaxationseffekten kommen. Diese Effekte werden bei der Modellierung berücksichtigt, indem Atome der Oberfläche in die Strukturoptimierung einbezogen werden. Um die Reichweite der Effekte zu untersuchen, wird die Anzahl der bei der Optimierung berücksichtigten Atome schalenförmig um die Adsorptionsstelle erhöht.

Zunächst soll die molekulare Wasseradsorption betrachtet werden. Die Oberfläche wird von dreifach koordinierten Aluminiumatomen terminiert, denen im Vergleich zum Festkörper drei Nachbaratome fehlen. Daher erfolgt die Adsorption durch Anlagerung des Sauerstoffs des Wassermoleküls an eines der unterkoordinierten Aluminiumatome der

Tabelle 7.1: Adsorptionsenergien E_{ad} [kJ/mol] für die molekulare Wasseradsorption auf der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche unter Berücksichtigung von Relaxationseffekten.

Relaxation	Einbettung	Adsorptionsenergie E_{ad}
—	ideal	−86
	selbstkonsistent	−86
NN	ideal	−97
	selbstkonsistent	−96
NNN	ideal	−97
	selbstkonsistent	−99
Acht Atomschichten	selbstkonsistent	−107

Oberfläche. Tabelle 7.1 zeigt die Ergebnisse der CCMM-Rechnungen für die Adsorptionsenergien der molekularen Wasseradsorption. Dabei wurden verschiedene Relaxationsumgebungen berücksichtigt. NN bedeutet, dass die nächsten Nachbarn der Adsorptionsstelle relaxiert wurden (entspricht einem Aluminiumatom und drei benachbarten Sauerstoffatomen), NNN bezieht die nächste Schale von Atomen ein. Außerdem wurden zwei unterschiedliche Einbettungen zur Beschreibung des Madelungpotenzials verwendet (*ideal* und *selbstkonsistent*). Bei der *idealen* Einbettung werden zunächst die Ladungen der Atome für den relaxierten, adsorbatfreien zyklischen $\text{Al}_{108}\text{O}_{162}$ -Cluster mit Hilfe einer Löwdin-Populationsanalyse berechnet. Der zyklische Cluster mit Adsorbat wird anschließend in das Madelungpotenzial, das aus diesen Ladungen mittels Ewaldsummation berechnet wird, eingebettet. Cluster und Adsorbat spüren also das elektrostatische Potenzial der relaxierten Oberfläche ohne weitere Adsorbatmoleküle. Bei der *selbstkonsistenten* Einbettung hingegen werden die Ladungen, aus denen das Madelungpotenzial berechnet wird, in jedem SCF-Zyklus aus der Dichtematrix neu berechnet. Cluster und Adsorbat besitzen somit elektrostatische Wechselwirkungen mit weiteren Wassermolekülen. Diese Wechselwirkungen sind jedoch auf Grund der geringen Ladungen des Sauerstoffs und der Wasserstoffe des Wassermoleküls klein. Für die molekulare Wasseradsorption auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ beträgt die berechnete Adsorptionsenergie etwa -107 kJ/mol, in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Superzellenrechnungen von Hass *et al.* [140] ($E_{\text{ad}} = -97$ kJ/mol) und den ONIOM-Simulationen von Shapovalov *et al.* [141] ($E_{\text{ad}} = -98$ kJ/mol). Wie aus Tabelle 7.1 her-

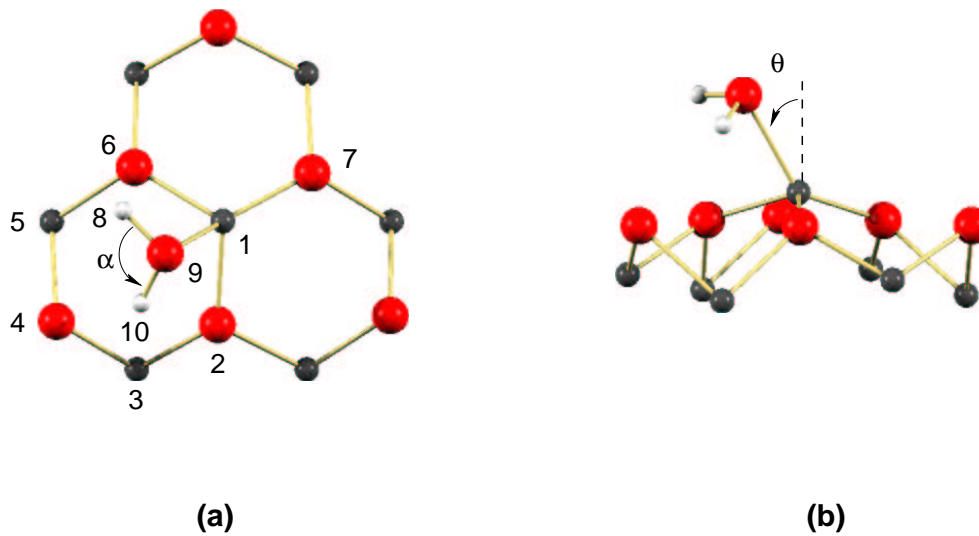


Abbildung 7.3: Optimierte Struktur für die molekulare Wasseradsorption. (a) Ansicht auf die Oberfläche; (b) seitliche Ansicht. Sauerstoff ist rot, Aluminium grau und Wasserstoff weiß dargestellt.

vor geht, sind die Relaxationseffekte auf die nächsten Nachbarn der Adsorptionsstelle beschränkt. Eine Einbeziehung weiterer Atomschichten in die Optimierung führt zu keiner wesentlichen Änderung der Adsorptionsenergie, wie die Einbeziehung der äußeren acht Atomschichten in die Relaxation zeigt (Tabelle 7.1, letzte Zeile). Darüber hinaus zeigt sich, dass zwischen idealer und selbstkonsistenter Einbettung kein signifikanter Energieunterschied besteht. Die elektrostatischen Wechselwirkungen mit weiteren Wassermolekülen, die bei selbstkonsistenter Einbettung auftreten, spielen somit keine Rolle. Die molekulare Wasseradsorption ist in Abbildung 7.3 dargestellt, wobei zur besseren Übersicht lediglich das Wassermolekül sowie ein Ausschnitt der Oberfläche gezeigt ist. Die geometrischen Parameter der optimierten Struktur sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Das Wassermolekül adsorbiert mit dem Sauerstoffatom an einem Aluminiumatom der Oberfläche. Dabei bildet die Sauerstoff-Aluminium-Bindung einen Winkel von $\theta = 34^\circ$ mit der Oberflächennormalen. Das Aluminiumatom ist im Verhältnis zur adsorbatfreien Oberfläche um $\Delta z = 0.086 \text{ \AA}$ aus der Oberfläche herausgetreten. Die beiden Wasserstoffatome des Wassermoleküls sind über Wasserstoffbrückenbindungen zu Oberflächensauerstoffen gebunden. Wasserstoff H10 bildet dabei sowohl zu O2 als auch zu O4 eine Brückenbindung aus. Seine p -Orbitale sind mit $0.06 e^-$ etwa doppelt so stark besetzt, wie die des Atoms H8 ($0.03 e^-$), das einen Bindungsabstand

Tabelle 7.2: Bindungslängen r und Änderung Δz der Atomposition senkrecht zur Oberfläche [\AA] sowie Winkel θ , α [$^\circ$] der optimierten Struktur für die molekulare Wasseradsorption. Die Atome sind entsprechend Abbildung 7.3 nummeriert.

$r(\text{O9-Al1})$	1.905
$r(\text{O9-H8})$	0.972
$r(\text{O9-H10})$	0.996
$r(\text{H8-O6})$	2.153
$r(\text{H10-O2})$	2.058
$r(\text{H10-O4})$	2.126
$r(\text{Al1-O2})$	1.738
$r(\text{Al1-O6})$	1.740
$r(\text{Al1-O7})$	1.706
$\Delta z(\text{Al1})$	+0.086
θ	34.4
α	106.7

von $r(\text{H8-O6}) = 2.153 \text{ \AA}$ zum Sauerstoff O6 aufweist. Entsprechend sind die O-H-Bindungen innerhalb des Wassermoleküls mit $r(\text{O9-H10}) = 0.996 \text{ \AA}$ bzw. $r(\text{O9-H8}) = 0.972 \text{ \AA}$ gegenüber dem Abstand des freien Wassermoleküls ($r(\text{O-H}) = 0.960 \text{ \AA}$) um 0.036 \AA bzw. 0.012 \AA länger. Die Bindungsabstände zwischen Al1 und den benachbarten Oberflächensauerstoffen ändern sich mit maximal 0.04 \AA nur wenig im Vergleich zum Al-O-Abstand der relaxierten Oberfläche (1.703 \AA).

Die Dissoziation von Wasser auf der (0001)-Oberfläche wurde anhand der 1,2- und der 1,4-Dissoziation untersucht (Abbildung 7.4). Zur Modellierung wurde wiederum der $(3 \times 3 \times 1)$ -Cluster mit selbstkonsistenter Einbettung verwendet. Um die Relaxationseffekte bei der Dissoziation vollständig zu berücksichtigen, wurden die äußeren acht Atomschichten kartesisch optimiert. Die erhaltenen strukturellen Parameter der optimierten Geometrien sowie die Adsorptionsenergien sind in Tabelle 7.3 für die 1,2- und die 1,4-Dissoziation zusammengefasst.

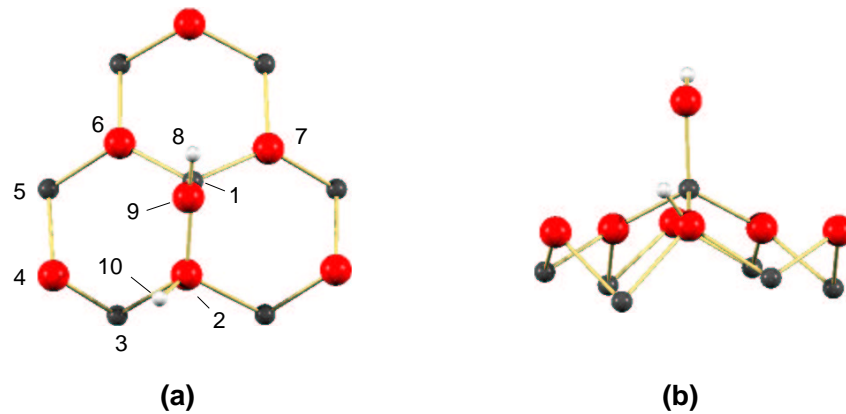
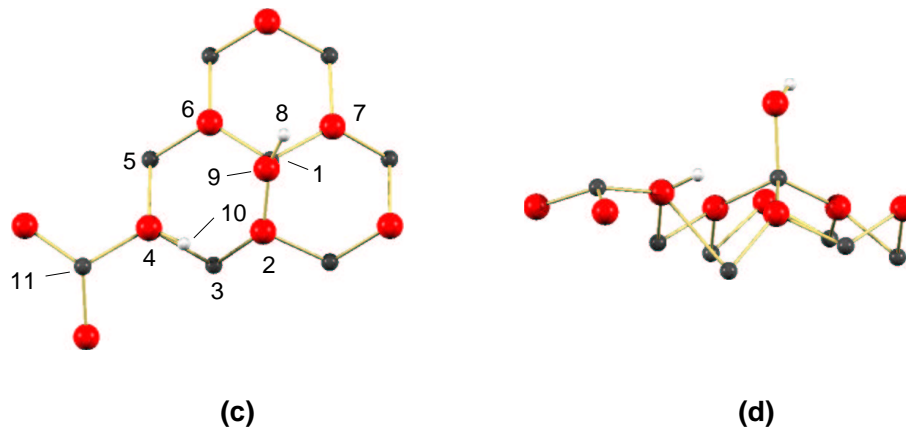
1,2-Dissoziation**1,4-Dissoziation**

Abbildung 7.4: Ausschnitt der optimierten Struktur für die 1,2- und 1,4-Dissoziation eines Wassermoleküls auf der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche. Sicht auf die Fläche ((a) und (c)) sowie seitliche Ansicht ((b) und (d)). Sauerstoff ist rot, Aluminium grau und Wasserstoff weiß dargestellt.

θ_{OH} bezeichnet dabei den Winkel, den die Sauerstoff-Aluminium-Bindung der adsorbierten O-H-Gruppe zur Oberflächennormalen bildet, θ_{H} ist der Winkel den die zweite O-H-Gruppe zur Oberflächennormalen bildet. Der Abstand der adsorbierten O-H-Gruppe von der Oberfläche ist mit $r(\text{O9-Al1}) = 1.711 \text{ \AA}$ bzw. $r(\text{O9-Al1}) = 1.719 \text{ \AA}$ für die 1,2- und die 1,4-Dissoziation deutlich kürzer, als der berechnete Abstand des Wassermoleküls von der Oberfläche bei der molekularen Adsorption (1.905 \AA), und entspricht im Wesentlichen der Längen der O-Al-Bindungen auf der Oberfläche. Bei der

Tabelle 7.3: Bindungslängen r und Änderung Δz der Atomposition senkrecht zur Oberfläche [\AA] sowie Winkel θ [$^\circ$] und Adsorptionsenergien E_{ad} [kJ/mol] der optimierten Struktur für die Dissoziation eines Wassermoleküls. Die Atome sind entsprechend Abbildung 7.4 nummeriert.

	1,2-Dissoziation	1,4-Dissoziation
$r(\text{O9-Al1})$	1.711	1.719
$r(\text{O9-H8})$	0.942	0.942
$r(\text{O2-H10})$	0.964	—
$r(\text{O4-H10})$	—	0.969
$r(\text{Al1-O2})$	1.877	1.796
$r(\text{Al1-O6})$	1.742	1.770
$r(\text{Al1-O7})$	1.736	1.760
$\Delta z(\text{Al1})$	+0.35	+0.25
θ_{OH}	10.4	7.1
θ_{H}	44.6	64.9
E_{ad}	-248	-186

1,2-Dissoziation ist ein Proton des Wassers zum benachbarten Sauerstoff O2 gewandert. Dadurch wird die Bindung zwischen dem Aluminiumatom Al1 und dem Sauerstoff O2 geschwächt, was sich in der Vergrößerung des Bindungsabstandes $r(\text{Al1-O2}) = 1.877 \text{ \AA}$ zeigt. Sowohl bei der 1,2-Dissoziation als auch bei der 1,4-Dissoziation tritt das Atom Al1, an dem die O-H-Gruppe adsorbiert ist, mit $\Delta z(\text{Al1}) = +0.35 \text{ \AA}$ und $\Delta z(\text{Al1}) = +0.25 \text{ \AA}$ stärker aus der Oberfläche heraus, als bei der molekularen Wasseradsorption. Die Relaxationseffekte sind darüber hinaus in beiden Fällen insgesamt stärker und weitreichender, als bei der molekularen Adsorption. Besonders deutlich zeigt sich dies bei der 1,4-Dissoziation an dem Aluminiumatom Al3, das sich um $\Delta z(\text{Al3}) = -0.2 \text{ \AA}$ nach unten bewegt. Die Atome Al11 und O4 zeigen eine Relaxation von $\Delta z(\text{Al11}) = +0.11 \text{ \AA}$ bzw. $\Delta z(\text{O4}) = +0.37 \text{ \AA}$ aus der Oberfläche heraus.

Die Adsorptionsenergie ist für die 1,2-Dissoziation mit $E_{\text{ad}} = -248 \text{ kJ/mol}$ größer, als die der 1,4-Dissoziation ($E_{\text{ad}} = -186 \text{ kJ/mol}$). Die energetische Reihenfolge ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Hass *et al.* [140] ($E_{\text{ad}} = -139 \text{ kJ/mol}$ und $E_{\text{ad}} = -136 \text{ kJ/mol}$). Allerdings sind die Absolutwerte sowie die Differenz zwischen den Energien beider Dissoziationstypen deutlich größer. Die ermittelten MSINDO-Adsorptionsenergien für die Dissoziation liegen um 70 kJ/mol bzw. 14 kJ/mol außer-

halb des experimentellen Wertebereichs für die Adsorptionsenergien von -50 kJ/mol bis -172 kJ/mol [137].

Die Ergebnisse der CCMM-Rechnungen im Rahmen der MSINDO-Methode zeigen in qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment sowie anderen theoretischen Resultaten, dass die Wasserdissoziation auf der α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche gegenüber der molekularen Adsorption energetisch bevorzugt ist.

7.3 Adsorption an einem F_s -Zentrum

Experimentell wurde ein Bereich für die Adsorptionsenergien von Wasser auf der α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche von -50 kJ/mol bis -172 kJ/mol gemessen. Diese Variation der Energien wurde auf das Vorhandensein verschiedener Adsorptionsstellen auf der Oberfläche zurückgeführt, wie beispielsweise Sauerstoff-Fehlstellen (F_s -Zentren), die in geringen Konzentrationen auf der (0001)-Oberfläche vermutet werden [136]. Mit Hilfe des CCMM wurde die Dissoziation eines Wassermoleküls auf der α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche an einem F_s -Zentrum modelliert. Dazu wurde eine O-H-Gruppe in der Sauerstoff-Fehlstelle platziert (Atome O6 und H10 in Abbildung 7.5) und das verbleibende Proton des Wassers an ein Oberflächensauerstoffatom angelagert. Als Modellsystem diente wiederum der selbstkonsistent eingebettete $(3 \times 3 \times 1)$ -Cluster. Es wurden die äußeren acht Atomschichten einer Oberfläche kartesisch optimiert. In Tabelle 7.4 sind die strukturellen Parameter der optimierten Geometrie zusammengefasst. $\theta_{\text{O}_6\text{H}_{10}}$ und $\theta_{\text{O}_2\text{H}_{11}}$ sind die Winkel, die die beiden O-H-Gruppen mit der Oberflächennormalen bilden. Die Bindungsabstände der Sauerstoffe der beiden O-H-Gruppen zum benachbarten Aluminiumatom sind gegenüber den Al-O-Abständen auf der defekt- und adsorbatfreien Oberfläche deutlich größer, während der Abstand des Oberflächensauerstoffatoms O7 zum Atom Al1 nur wenig vergrößert ist. Ursache ist die starke Auswärtsrelaxation des Aluminiumatoms um $\Delta z(\text{Al}1) = +0.84$ Å. Die O-H-Gruppen sind mit einem Winkel von $\theta_{\text{O}_6\text{H}_{10}} = 39.9^\circ$ und $\theta_{\text{O}_2\text{H}_{11}} = 43.2^\circ$ zur Oberflächennormalen geneigt, wodurch Wasserstoffbrückenbindungen zu weiteren Oberflächensauerstoffen ausgebildet werden können. H10 bildet mit einem Abstand von 2.061 Å eine H-Brücke zum Oberflächensauerstoffatom O8 aus, H11 mit einem Abstand von 2.065 Å zum Oberflächensauerstoffatom O9. Die Adsorptionsenergie von $E_{\text{ad}} = -185$ kJ/mol ist mit der Adsorptionsenergie der 1,4-Dissoziation auf der idealen Oberfläche vergleichbar.

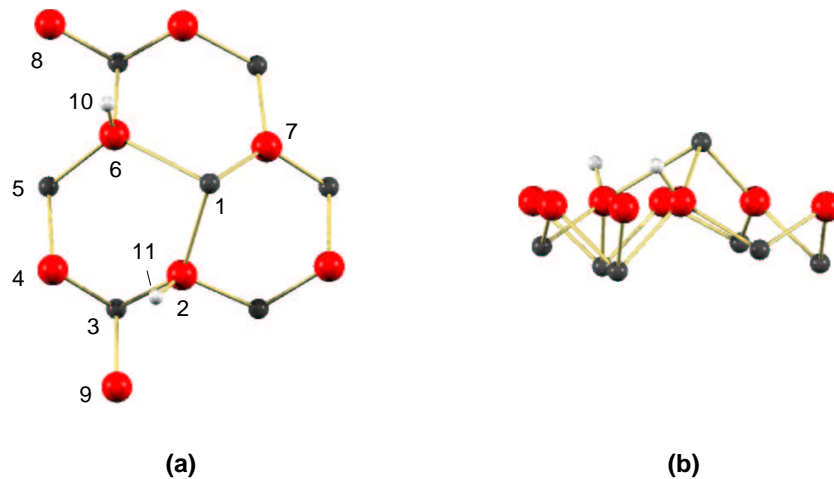


Abbildung 7.5: Ausschnitt der optimierten Struktur für die Dissoziation eines Wassermoleküls an einer Sauerstoff-Fehlstelle auf der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche. (a) Sicht auf die Fläche, (b) seitliche Ansicht. Sauerstoff ist rot, Aluminium grau und Wasserstoff weiß dargestellt.

Tabelle 7.4: Bindungslängen r und Änderung Δz der Atomposition senkrecht zur Oberfläche [\AA] sowie Winkel θ [$^\circ$] und Adsorptionsenergien E_{ad} [kJ/mol] der optimierten Struktur für die Dissoziation eines Wassermoleküls an einer Sauerstoff-Fehlstelle auf der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche. Die Atome sind entsprechend Abbildung 7.5 nummeriert.

$r(\text{Al1-O2})$	2.174
$r(\text{Al1-O6})$	2.385
$r(\text{Al1-O7})$	1.768
$r(\text{O6-H10})$	0.959
$r(\text{O2-H11})$	0.965
$\Delta z(\text{Al1})$	+0.84
θ_{O6H10}	39.9
θ_{O2H11}	43.2
E_{ad}	-185

Die Resultate der Untersuchungen der Wasseradsorption auf der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche zeigen, dass die dissoziative Adsorption von Wasser sowohl an der defektfreien Oberfläche als auch an Sauerstoff-Fehlstellen auf der Oberfläche stattfinden kann und gegenüber der molekularen Adsorption energetisch begünstigt ist.

8 Zusammenfassung

Eigenschaften von Metalloxidfestkörpern und -oberflächen wurden mit Hilfe quantenchemischer Methoden untersucht. Der Ansatz des freien Clustermodells (FCM), des Superezellenmodells (SCM) sowie des zyklischen Clustermodells (CCM) zur Beschreibung von Festkörpern und Oberflächen wurden miteinander verglichen. Das zyklische Clustermodell vereinigt dabei die Vorteile des freien Clustermodells, wie beispielsweise die Möglichkeit zur Behandlung von isolierten Defekten und zur Modellierung geladener Defekte, sowie die des Superezellenmodells (korrekte Symmetrie, keine Randeffekte) und bietet daher einen guten Ansatz zur Beschreibung von Festkörpern und Oberflächen. Das zyklische Clustermodell wurde für den MSINDO-Formalismus kurz beschrieben und seine Implementierung im Rahmen des Dichtefunktionalprogramms ALLCHEM wurde vorgestellt. Das Wichtungsschema für Zweizentrenwechselwirkungen konnte dabei direkt aus MSINDO-CCM übernommen werden. Die Erweiterung dieses Schemas auf die Dreizentrensterme sowie die numerische Integration in ALLCHEM wurde anhand von zyklischen Rechnungen an einem Mg_4O_4 -Cluster sowie einer H_4 -Kette überprüft. Die mit ALLCHEM-CCM gefundenen Entartungen der Einelektronenzustände des zyklischen Mg_4O_4 -Clusters stimmen mit denen aus MSINDO-CCM- sowie Superezellenrechnungen erhaltenen Entartungen überein. Somit wird die Symmetrie des Festkörpers im Rahmen des CCM in ALLCHEM richtig beschrieben. Die numerische Berechnung der Elektronenzahl für die zyklische Wasserstoffkette ist zudem korrekt.

Zur Berücksichtigung von langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen in ionischen Festkörpern wurde die Ewald-Technik verwendet. Die Summationstechnik wurde erläutert und ihre Implementierung in MSINDO-CCM vorgestellt. Anhand von freien und zyklischen Clusterrechnungen ohne und mit Berücksichtigung des Madelungpotenzials wurden die Effekte der langreichweitigen Wechselwirkungen auf die Resultate der quantenchemischen Modellierungen untersucht. Dabei zeigte sich, dass die elektrostatischen Wechselwirkungen im kubischen Magnesiumoxid schnell konvergieren. Im Gegensatz dazu zeigen Festkörperbindungs- sowie Oberflächenenergien in den tetragonalen TiO_2 -Modifikationen Rutil und Anatas die Bedeutung der korrekten Beschreibung des Madelungpotenzials. Ohne die Madelungsterme ist eine sehr starke Abhängigkeit der Energien von Form und Größe der Cluster zu beobachten, wohinge-

gen bei Berücksichtigung der Terme bereits kleine bis mittlere zyklische Cluster auf den Festkörperwert konvergiert sind.

Die Geometrieoptimierung des hexagonalen Zinkoxids mit dem MSINDO-CCMM ergab sehr gute Übereinstimmungen der berechneten Gitterparameter und der Bindungsenergie pro Formeleinheit mit experimentellen Befunden. Die erhaltene Struktur des Valenzbandes ist mit der experimentellen Struktur vergleichbar. Lediglich die Bandlücke ist mit 4.9 eV gegenüber dem experimentellen Werte von 3.2 eV bis 3.4 eV etwas zu groß. Bei der Modellierung der $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche mit MSINDO konnte gezeigt werden, dass die Relaxationseffekte der zweiten bis vierten Atomschicht unterhalb der Oberfläche verglichen mit experimentellen Fehlergrenzen klein sind. Daher konnten sie in den experimentellen Untersuchungen nur vermutet nicht jedoch nachgewiesen werden. Die berechnete Oberflächenstruktur stimmt qualitativ mit den experimentellen Resultaten und den Ergebnissen anderer theoretischer Untersuchungen aus der Literatur gut überein.

Zur Modellierung von Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) wurden neben CCMM-Rechnungen auch Supperzellenrechnungen auf DFT-B3LYP-Niveau durchgeführt. Ähnlich wie beim Zinkoxid stimmen die optimierten Gitterparameter sehr gut mit experimentellen Daten überein. Auch die im Rahmen von MSINDO-CCMM mit Hilfe von Konfigurationswechselwirkungen ermittelte Bandlücke von 9.62 eV liegt im experimentell ermittelten Bereich der Bandlücke von 8.5 eV bis 9.9 eV. Defektbildungsenergien von F-Zentren bzw. F^+ -Zentren in Al_2O_3 sind bislang experimentell nicht ermittelt worden. Die mit MSINDO-CCMM berechneten Werte konnten daher lediglich mit Resultaten anderer Rechnungen verglichen werden. In diesem Vergleich liegen sie deutlich über den Literaturwerten. Zudem ist die Energie des F^+ -Zentrums im Vergleich zu der des F-Zentrums zu niedrig. Anhand von Referenzrechnungen auf B3LYP-Niveau unter Verwendung des SCM konnte gezeigt werden, dass die Ursache hier vermutlich eine nicht ausreichende Lokalisierung der Elektronen in der Fehlstelle in den MSINDO-Rechnungen ist. Zu strukturellen Umgebung der Fehlstellen herrschen widersprüchliche Angaben in der Literatur. Die MSINDO-optimierten Strukturen zeigen eine deutliche Relaxation der Atome von der Fehlstelle weg, sowohl für die neutrale als auch für die geladene Fehlstelle.

Aus experimentellen Untersuchungen geht hervor, dass die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche

mit Aluminium terminiert ist. In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Möglichkeiten einer solchen Terminierung vorgestellt. Die Untersuchung der Oberflächenenergien und Rekonstruktionen dieser drei Modelle ergab, dass eine Oberflächenstruktur gegenüber den beiden anderen energetisch klar bevorzugt ist. Der Vergleich der berechneten Schichtabstände für die stabilste Oberfläche zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit Resultaten vorliegender experimenteller Untersuchungen. Die Änderung des Abstandes zwischen den äußeren beiden Atomschichten wird im Gegensatz zu DFT-basierten Ergebnissen, die eine zu starke Verminderung des Abstandes ermitteln, richtig beschrieben.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde die Adsorption eines Wassermoleküls auf der defektfreien α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche simuliert. Es konnte gezeigt werden, dass die Dissoziation eines Wassermoleküls gegenüber der molekularen Adsorption energetisch bevorzugt ist. Dies ist in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen. Die dissoziative Adsorption von Wasser an einer Sauerstoff-Fehlstelle der Oberfläche ist energetisch mit der Dissoziation auf der idealen Oberfläche vergleichbar. Der experimentelle Befund eines Wertebereichs für die Adsorptionsenergien kann durch die Adsorption an unterschiedlichen Stellen der idealen und defektbehafteten Oberfläche erklärt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] V. E. Henrich, P. A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, Cambridge (1996).
- [2] P. Deák, *phys. stat. sol. (b)* **217**, 9 (2000).
- [3] B. Ahlswede, K. Jug, *J. Comput. Chem.* **20**, 563 (1999).
- [4] T. Bredow, G. Geudtner, K. Jug, *J. Comput. Chem.* **22**, 89 (2001).
- [5] A.M. Köster, Habilitationsschrift, Fachgebiet für Theoretische Chemie der Universität Hannover (1998).
- [6] P. P. Ewald, *Ann. Phys. (Leipzig)* **64**, 253 (1921).
- [7] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84**, 457 (1927).
- [8] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Inc. Mineola, New York 1996.
- [9] F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, 2nd ed. Dover Publications, Inc. Mineola, New York 2001.
- [10] T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).
- [11] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [12] M. Scholz, H.-J. Köhler, *Quantenchemie: Ein Lehrgang*, Bd. 3, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1981.
- [13] S. Huzinaga, C. Arnau, *J. Chem. Phys.* **54**, 1948 (1971).
- [14] D. N. Nanda, K. Jug, *Theor. Chim. Acta* **57**, 95 (1980).
- [15] J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.* **47**, 2026 (1967).
- [16] M. C. Zerner, *Mol. Phys.* **23**, 963 (1972).
- [17] R. S. Mulliken, *J. Chim. Phys.* **46**, 497 (1949).
- [18] P.-O. Löwdin, *J. Chem. Phys.* **18**, 365 (1950).

- [19] K. Jug, G. Geudtner, T. Homann, *J. Comput. Chem.* **21**, 974 (2000).
- [20] T. Bredow, G. Geudtner, K. Jug, *J. Comput. Chem.* **22**, 861 (2001).
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [22] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press New York 1989.
- [23] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [24] B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, J. R. Sabin, *J. Chem. Phys.* **71**, 4993 (1979).
- [25] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, *Phys. Rev. A* **25**, 88 (1982).
- [26] J. W. Mintmire, J. R. Sabin, S. B. Trickey, *Phys. Rev. B* **26**, 1743 (1982).
- [27] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [28] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [29] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [30] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7th ed., John Wiley & Sons, Inc. New York 1996.
- [31] K. Jug, G. Geudtner, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 537 (1993).
- [32] J. Sauer, *Chem. Rev.* **89**, 199 (1989).
- [33] T. Homann, T. Bredow, K. Jug, *Surf. Sci.* **515**, 205 (2002).
- [34] C. A. Coulson, M. J. Kearsley, *Proc. Roy. Soc. A* **241**, 433 (1957).
- [35] C. Sousa, G. Pacchioni, F. Illas, *Surf. Sci.* **429**, 217 (1999).
- [36] T. Bredow, G. Geudtner, K. Jug, *J. Chem. Phys.* **105**, 6395 (1996).
- [37] C. Pisani, R. Dovesi, *Theor. Chim. Acta* **72**, 277 (1987).
- [38] C. Pisani, F. Corà, R. Nada, R. Orlando, *Comput. Phys. Commun.* **82**, 139 (1994).

- [39] C. Pisani, U. Birkenheuer, *Comput. Phys. Commun.* **96**, 152 (1996).
- [40] F. Bloch, *Z. Physik* **57**, 545 (1929).
- [41] R. Dovesi in *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*, C. Pisani (Ed.), Springer-Verlag Berlin 1996, S. 31 ff.
- [42] A. Baldereschi, *Phys. Rev. B* **7**, 5212 (1973).
- [43] D. J. Chadi, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8**, 5747 (1973).
- [44] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [45] A. M. Dobrotvorskii, R. A. Evarestov, *phys. stat. sol. (b)* **66**, 83 (1974).
- [46] A. J. Bennett, B. McCarroll, R. P. Messer, *Phys. Rev. B* **3**, 1397 (1971).
- [47] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **43**, 129 (1965).
- [48] A. Zunger, *J. Phys. C* **7**, 96 (1974).
- [49] A. Zunger, *J. Chem. Phys.* **62**, 1861 (1975).
- [50] A. Zunger, *J. Chem. Phys.* **63**, 1713 (1975).
- [51] P. G. Perkins, J. J. P. Stewart, *J. Chem. Soc. Faraday II* **76**, 520 (1980).
- [52] P. Deák, *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae* **50**, 247 (1981).
- [53] J. Chandrasekhar, P. K. Das, *J. Phys. Chem.* **96**, 679 (1992).
- [54] J. Miro, P. Deák, C. P. Ewels, R. Jones, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 9555 (1997).
- [55] J. Noga, P. Baňcký, S. Biskupič, R. Boča, P. Pelikán, M. Svrček, A. Zajac, *J. Comput. Chem.* **20**, 253 (1999).
- [56] T. Bredow, R. A. Evarestov, K. Jug, *phys. stat. sol. (b)* **222**, 495 (2000).
- [57] T. Bredow, R. A. Evarestov, *phys. stat. sol. (b)* **220**, R5 (2000).
- [58] H. M. Evjen, *Phys. Rev.* **39**, 675 (1932).
- [59] P. Deák, L. C. Snyder, *Phys. Rev. B* **36**, 9619 (1987).

- [60] A.M. Köster, *J. Chem. Phys.* **104**, 4114 (1996).
- [61] M. Krack, A.M. Köster, *J. Chem. Phys.* **108**, 3226 (1998).
- [62] B. Zimmermann, Dissertation, Universität Hannover, 1999.
- [63] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **88**, 2547 (1988).
- [64] V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causà, N. M. Harrison, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, *CRYSTAL98 User's Manual*. University of Torino: Torino, 1998.
- [65] S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [66] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, Harcourt Brace College Publishers Forth Worth (1976), S. 355
- [67] E. Madelung, *Phys. Zeitschr.* **19**, 524 (1918).
- [68] J. C. Slater, *Insulators, Semiconductors and Metals*, Vol III, McGraw-Hill, New York 1967, S. 215 ff.
- [69] A. Redlack, J. Grindlay, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 73 (1975).
- [70] E. R. Smith, J. W. Perram, *Evaluation of lattice sums in disordered ionic systems in The Physics of Superionic Conductors and Electrode Materials*, J. W. Perram (Ed.), Plenum Press New York 1983, S. 57-78.
- [71] E. R. Smith, *Proc. R. Soc. A* **375**, 475 (1981).
- [72] J. P. Hansen in *Proceedings of the International School of Physics Enrico Fermi, Course XCVII*, G. Ciccotti, W. G. Hoover (Eds.), North-Holland Amsterdam 1986, S. 89-129.
- [73] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press San Diego 1996, S. 347-362.
- [74] L. N. Kantorovich, I. I. Tupitsyn, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 6159 (1999).
- [75] D. E. Parry, *Surf. Sci.* **49**, 433 (1975).

- [76] D. E. Parry, *Surf. Sci.* **54**, 195 (1976).
- [77] S. W. de Leeuw, J. W. Perram, *Mol. Phys.* **37**, 1313 (1979).
- [78] F. E. Harris, *Int. J. Quant. Chem.* **68**, 385 (1998).
- [79] I.-C. Yeh, M. L. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **111**, 3155 (1999).
- [80] J. E. Jaffe, A. C. Hess, *J. Chem. Phys.* **105**, 10983 (1996).
- [81] F. Janetzko, T. Bredow, K. Jug, *J. Chem. Phys.* **116**, 8994 (2002).
- [82] P. Saalfrank, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 2621 (1991).
- [83] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79th ed., CRC Press Boca Raton (1998/1999).
- [84] M. D. Towler, N. M. Harrison, M. I. McCarthy, *Phys. Rev. B* **52**, 5375 (1995).
- [85] K. Hirata, K. Moriya, Y. Waseda, *J. Mat. Sci.* **12**, 838 (1977).
- [86] R. A. Evarestov, V. P. Smirnov, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 3023 (1997).
- [87] M. Lazzeri, A. Vittadini, A. Selloni, *Phys. Rev. B* **63**, 155409 (2001).
- [88] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett* **77**, 3865 (1996).
- [89] D. C. Sayle, C. R. A. Catlow, M.-A. Perrin, P. Nortier, *Catal. Lett.* **38**, 203 (1996).
- [90] A. R. Gerson, R. Jones, D. Simpson, G. Pacchioni, T. Bredow, *Int. J. Ionics* **7**, 290 (2001).
- [91] H. Schulz, K. H. Thiemann, *Solid State Commun.* **32**, 783 (1979).
- [92] K. Hümmer, *phys. stat. sol. (b)* **56**, 249 (1973).
- [93] V. Srikant, *Mat. Eng.* **10**, 77 (1999).
- [94] W. Göpel, J. Pollmann, I. Ivanov, B. Reihl, *Phys. Rev. B* **26**, 3144 (1982).
- [95] T. Bredow, unveröffentlicht.

- [96] C. B. Duke, R. J. Meyer, A. Paton, P. Mark, *Phys. Rev. B* **18**, 4225 (1978).
- [97] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *Acta. Cryst. B* **25**, 1233 (1969).
- [98] N. Jedrecy, S. Gallini, M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, *Surf. Sci.* **460**, 136 (2000).
- [99] J. E. Jaffe, N. M. Harrison, A. C. Hess, *Phys. Rev. B* **49**, 11153 (1994).
- [100] A. Wander, N. M. Harrison, *Surf. Sci.* **457**, L342 (2000).
- [101] P. Schröer, P. Krüger, J. Pollmann, *Phys. Rev. B.* **49**, 17092 (1994).
- [102] A. Beltrán, J. Andrés, M. Calatayud, J. B. L. Martins, *Chem. Phys. Lett.* **338**, 224 (2001).
- [103] R. G. W. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd Ed., Vol. 2, Interscience New York (1964), S. 6 ff.
- [104] J. Olivier, R. Poirier, *Surf. Sci.* **105**, 347 (1981).
- [105] V. N. Abramov, B. G. Ivanov, A. I. Kuznetsov, I. A. Meriloo, M. I. Musatov, *phys. stat. sol. a* **48**, 287 (1978).
- [106] E. T. Arakawa, M. W. Williams, *J. Phys. Chem. Solids.* **29**, 735 (1968).
- [107] W. J. Gignac, R. S. Williams, S. P. Kowalczyk, *Phys. Rev. B* **32**, 1237 (1985).
- [108] M. Catti, G. Valerio, R. Dovesi, M. Causà, *Phys. Rev. B* **49**, 14179 (1994).
- [109] http://www.chimifm.unito.it/teorica/crystal/AuxB_Sets/aluminum.html
- [110] M. Causà, R. Dovesi, C. Roetti, E. Kotomin, V. R. Saunders, *Chem. Phys. Lett.* **140**, 120 (1987).
- [111] J. C. Boettger, *Phys. Rev. B* **55**, 750 (1997).
- [112] J. Lewis, D. Schwarzenbach, H. D. Flack, *Acta Cryst., Sect A: Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **38**, 733 (1982).
- [113] L. Salasco, R. Dovesi, R. Orlando, M. Causà, V. R. Saunders, *Mol. Phys.* **72**, 267 (1991).

- [114] S.-D. Mo, W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **57**, 15219 (1998).
- [115] B. D. Evans, G. J. Pogatshnik, Y. Chen, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **91**, 258 (1994).
- [116] B. D. Evans, M. Stapelbroek, *Phys. Rev. B* **18**, 7089 (1978).
- [117] B. G. Draeger, G. P. Summers, *Phys. Rev. B* **19**, 1172 (1979).
- [118] A. I. Surdo, V. S. Kortov, V. A. Pustovarov, *Radiation Measurements* **33**, 587 (2001).
- [119] S. Ciraci, I. P. Batra, *Phys. Rev. B* **28**, 982 (1983).
- [120] A. Stashans, E. Kotomin, J.-L. Calais, *Phys. Rev. B* **49**, 14854 (1994).
- [121] Y.-N. Xu, Z.-Q. Gu, X.-F. Zhong, W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* **56**, 7277 (1997).
- [122] I. Tanaka, K. Tatsumi, M. Nakano, H. Adachi, *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 68 (2002).
- [123] E. Scorza, U. Birkenheuer, C. Pisani, *J. Chem. Phys.* **107**, 9645 (1997).
- [124] G. Ertl, H.-J. Freund, *Physics Today* **52**, 32 (1999).
- [125] H. C. Jackman, D. B. Consideine, E. L. Fleming, *J. Geophys. Res.* **101**, 12523 (1996).
- [126] Q. Dai, G. N. Robinson, A. Freedman, *J. Phys. Chem. B* **101**, 4940 (1997).
- [127] J. Ahn, J. W. Rabalais, *Surf. Sci.* **388**, 121 (1997).
- [128] P. Guenard, G. Renaud, A. Barbier, M. Gautier-Soyer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **437**, 15 (1996).
- [129] I. Manassidis, M. J. Gillan, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 335 (1994).
- [130] D. E. Ellis, J. Guo, D. J. Lam, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 398 (1994).
- [131] J. R. B. Gomes, I. de P. R. Moreira, P. Reinhardt, A. Wander, B. G. Searle, N. M. Harrison, F. Illas, *Chem. Phys. Lett.* **341**, 412 (2001).
- [132] J. G. Chen, J. E. Crowell, J. T. Yates, Jr., *J. Chem. Phys.* **84**, 5906 (1986).

- [133] V. Coustet, J. Jupille, *Surf. Sci.* **307-309**, 1161 (1994).
- [134] J. W. Elam, C. E. Nelson, M. A. Cameron, M. A. Tolbert, S. M. George, *J. Phys. Chem. B* **102**, 7008 (1998).
- [135] P. Liu, T. Kendelewicz, G. E. Brown, Jr., E. J. Nelson, S. A. Chambers, *Surf. Sci.* **417**, 53 (1998).
- [136] C. E. Nelson, J. W. Elam, M. A. Cameron, M. A. Tolbert, S. M. George, *Surf. Sci.* **416**, 341 (1998).
- [137] C. E. Nelson, J. W. Elam, M. A. Tolbert, S. M. George, *Appl. Surf. Sci.* **171**, 21 (2001).
- [138] J. M. Wittbrodt, W. L. Hase, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6539 (1998).
- [139] K. C. Hass, W. F. Schneider, A. Curioni, W. Andreoni, *Science* **282**, 265 (1998).
- [140] K. C. Hass, W. F. Schneider, A. Curioni, W. Andreoni, *J. Phys. Chem. B* **104**, 5527 (2000).
- [141] V. Shapovalov, T. N. Truong, *J. Phys. Chem. B* **104**, 9859 (2000).
- [142] M. Svensson, S. Humbel, R. D. J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **100**, 19357 (1996).
- [143] K. Jug, G. Geudtner, *J. Comput. Chem.* **14**, 639 (1993).
- [144] B. Ahlswede, Dissertation, Universität Hannover, 1998.

Lebenslauf

Florian Janetzko

29. August 1973	geboren in Eutin
1980 - 1984	Grundschule, Bad Malente
1984 - 1993	Carl-Maria-von-Weber-Schule, Eutin
Juni 1993	Erwerb des Abiturs
1993 - 1994	Wehrdienst
1994 - 2000	Chemiestudium, Universität Hannover
1997 - 1999	Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes
Januar 2000	Erwerb des Diploms in Chemie Thema der Diplomarbeit: Berechnung thermodynamischer Daten mit quantenchemischen Methoden
Januar 2000	Beginn der Promotion im Fachgebiet für Theoretische Chemie, Universität Hannover
2000 - 2002	Stipendiat der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie (FCI)

Publikationen

1. K. Jug, F. Janetzko, A. M. Köster, Calculation of heat capacities and entropies of metal halides with quantum chemical methods, *J. Chem. Phys.* **114**, 5472 (2001).
2. N. Schievenhövel, M. Binnewies, F. Janetzko, K. Jug, Zur Thermodynamik der Dimerisierung von gasförmigem CrI_2 , MnI_2 , FeI_2 und CoI_2 : Experimentelle und quantenchemische Untersuchungen, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **627**, 1513 (2001).
3. F. Janetzko, T. Bredow, K. Jug, Effects of Long Range Interactions in Cyclic Cluster Calculations of Metal Oxides, *J. Chem. Phys.* **116**, 8994 (2002).
4. K. Jug, S. Chiodo, F. Janetzko, Polarizabilities and first hyperpolarizabilities of stilbene analogues, *Chem. Phys.* **287**, 161 (2003).