

Beschreibung von Oberflächenphänomenen  
durch relativistische Clusterrechnungen  
unter Verwendung eines  
Einbettungsverfahrens

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt beim Fachbereich Physik  
der Universität Kassel

von  
Dipl.-Phys. Timo Jacob  
aus Kassel

Kassel, Dezember 2001

*für meine Mutter*

Als Dissertation vom Fachbereich Physik  
angenommen am: 13. Dezember 2001  
Erster Gutachter: Prof. Dr. B. Fricke  
Zweiter Gutachter: Priv. Doz. Dr. St. Fritzsche  
Tag der mündlichen Prüfung: 06. Februar 2002

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Vielteilchenproblem . . . . .	5
2.2	Dichtefunktionaltheorie (DFT) . . . . .	8
2.3	Relativistische Kohn–Sham-Gleichungen . . . . .	10
2.4	Lösung der relativistischen Kohn–Sham-Gleichungen . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Technische Aspekte</b>	<b>15</b>
3.1	Wahl der Basisfunktionen . . . . .	16
3.2	Coulomb-Potential . . . . .	16
3.2.1	Mulliken-Analyse . . . . .	18
3.2.2	Least-Square-Fit der molekularen Ladungsdichte . . . . .	19
3.3	Frozen-Core-Approximation (FC) . . . . .	25
3.3.1	Behandlung der Basisfunktionen . . . . .	25
3.3.2	Die totale Energie in der FC-Näherung . . . . .	27
3.4	Zustandsverfolgung . . . . .	29
3.5	Parallelisierung . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Relaxation und Strukturen</b>	<b>35</b>
4.1	Suchverfahren . . . . .	37
4.2	Berechnung der Potentiale . . . . .	40
4.2.1	Zweikörper-Potentiale . . . . .	41
4.2.2	Mehrkörper-Potentiale . . . . .	42
4.3	Anwendung auf Cluster und Oberflächen . . . . .	45

<b>5</b>	<b>Laserinduzierte Desorption</b>	<b>51</b>
5.1	Experiment . . . . .	52
5.2	Theoretisches Modell . . . . .	54
5.3	Na auf Na (100) . . . . .	55
5.4	K auf K (100) . . . . .	57
5.5	Resümee . . . . .	59
<b>6</b>	<b>Adsorption an Oberflächen</b>	<b>61</b>
6.1	Theoretische Modelle zur Beschreibung von Oberflächen . . . . .	62
6.1.1	Semi-empirische Verfahren . . . . .	63
6.1.2	Jellium-Modell . . . . .	65
6.1.3	Slab-Modell und Superszellen . . . . .	66
6.1.4	Cluster-Näherung . . . . .	67
6.2	Einbettungsmethoden . . . . .	68
6.2.1	LCLU-Modell . . . . .	69
6.2.2	Modell des chemisch vollständigen Clusters . . . . .	71
6.2.3	MLEC-Modell . . . . .	73
<b>7</b>	<b>Cluster-Einbettung</b>	<b>75</b>
7.1	Methode . . . . .	76
7.1.1	Umgebungsbesetzung . . . . .	80
7.2	Al auf Al(100) . . . . .	82
7.2.1	Clustervergrößerung ohne Umgebung . . . . .	84
7.2.2	Clustervergrößerung mit Umgebung . . . . .	87
7.3	Cu auf Cu(100) . . . . .	91
7.3.1	Clustervergrößerung ohne Umgebung . . . . .	92
7.3.2	Clustervergrößerung mit Umgebung . . . . .	97
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>101</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>103</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>109</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>111</b>
	<b>Erklärung</b>	<b>113</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Schon seit 1796, als van Marum die Erkenntnis gewann, daß die Dehydrierung von Alkohol durch heiße Kupferoberflächen begünstigt wird, besteht ein besonderes Interesse an dem Verständnis von Oberflächenphänomenen. Prinzipiell wird dabei zwischen der Adsorption, also der direkten Bindung an einer Oberfläche und der Desorption, dem Ablösevorgang von einer Oberfläche unterschieden. Beide Prozesse haben in der Regel unterschiedliche Ursachen.

In den Jahren 1912 bis 1918 veröffentlichte Langmuir seine Ideen und Erkenntnisse über die Adsorption. Danach findet dieser Prozeß lediglich an bestimmten Stellen der Oberfläche statt, ist also lokalisiert. Die Veränderungen, die das Adsorbat bei der Annäherung an die Oberfläche erfahren kann, sind unterschiedlicher Natur. Es wird dabei zwischen dissoziativer und molekularer Adsorption unterschieden. Bei der dissoziativen Adsorption, die beispielsweise bei hohen Temperaturen auftritt, wird die Struktur des Adsorbat-Moleküls aufgespalten, wohingegen es bei der zweiten Form der Adsorption unversehrt bleibt.

In der ersten Hälfte des letzten Jahrhunderts führte Taylor eine Unterscheidung des molekularen Adsorptionsprozesses ein. Wird das Adsorbat an der Oberfläche chemisch gebunden, handelt es sich um Chemisorption. Bei nur geringer Veränderung der elektronischen Struktur während der Adsorption wird dies als Physisorption bezeichnet.

Da heutzutage etwa 90 % aller chemischen Stoffe über katalytische Reaktionen gewonnen werden, bei denen ein Atom oder Molekül begünstigt durch die Anlagerung an einer Oberfläche seine chemische Reaktivität erhöht, besteht auch ein besonderes Interesse am theoretischen Verständnis der ablaufenden Prozesse. Damit kann zum einen ein Einblick in den Ablauf der katalytischen Reaktion gewonnen, zum anderen aber auch eine Optimierung der Katalysatoren durchgeführt werden, welche die technischen Realisierungsverfahren verbessert oder sogar erst ermöglicht.

Die theoretische Beschreibung des Adsorptions- bzw. Desorptionsvorganges an Oberflächen erfordert das Lösen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Als ein

Anfang ist dazu die Kenntnis der statischen Potentialkurve von Vorteil, welche als Grundlage einer darauffolgenden dynamischen Rechnung dienen kann. Desweiteren läßt sich daraus eine Vielzahl an Informationen, unter anderem über das Elektronenspektrum des Systems, die Bindungsart und die an der Bindung beteiligten Orbitale extrahieren. Doch erfordert die theoretische Modellierung einer Oberfläche, also eines in Realität unendlich ausgedehnten Systems, geeignete vereinfachende Methoden.

Eine Möglichkeit stellt die Cluster-Näherung dar, der die Annahme zugrunde liegt, daß ab einer gewissen Distanz zur Stelle, an der das Adsorbat anlagert, die direkten Wechselwirkungen zwischen dem Adsorbat und den Oberflächenatomen vernachlässigbar werden. Wird dies vorausgesetzt, scheint eine Simulation der Oberfläche durch einen endlichen Cluster an Atomen angebracht zu sein. Das Problem dabei ist es, die angemessene Zahl von Atomen zu finden, die einerseits eine ausreichend genaue Beschreibung der Oberfläche liefern, aber andererseits noch mit durchführbarem Aufwand berechnet werden können. Es sind aber gerade diese Bedingungen nur für wenige Oberflächen erfüllt.

Damit sind die Schwierigkeiten der Festkörpersimulation klar aufgezeigt. Es müssen Approximationen entwickelt werden, die zum einen den Aufwand zur Berechnung der gewünschten Eigenschaften in einem moderaten Bereich halten, aber zum anderen dabei so wenig Informationen wie möglich verlieren lassen. Basierend auf der Cluster-Näherung, sollen in dieser Arbeit gerade solche Näherungen vorgestellt werden, die für eine realistische Beschreibung von Oberflächenphänomenen nötig sind.

In Kapitel 2 wird zunächst auf die Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie und insbesondere der relativistischen Formulierung eingegangen. Dazu werden die grundlegenden Gleichungen erläutert und das hier benutzte Lösungsverfahren geschildert. Die beim Lösen gemachten Näherungen und technischen Details werden in Kapitel 3 besprochen. Hierbei sind für die Oberflächensimulation die Zustandsverfolgung, sowie die Parallelisierung des Programmcodes von besonderem Interesse. Mit letzterer Entwicklung ist es nun möglich, auch Cluster von mehr als 100 schweren Atomen in vergleichsweise kurzer Zeitdauer zu berechnen.

Da eine Oberfläche kein starres Gebilde ist, sondern vielmehr die Struktur auch von den äußeren Bedingungen, wie z. B. der Anlagerung eines Adsorbats, bestimmt ist, wurde die in Kapitel 4 dargestellte Form der Berücksichtigung von Relaxationseffekten implementiert. Damit lassen sich nun sowohl die Strukturen freier Cluster als auch Oberflächenrelaxationen und -rekonstruktionen unter Einfluß von Mehrkörperkräften behandeln. Erste Anwendungen auf freie Silber-Cluster und eine Kupferoberfläche werden dargestellt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen die Wichtigkeit von Mehrkörperkräften beim Element Silber und den entsprechenden Homologen.

Die in Kapitel 5 ausgeführten Betrachtungen stellen eine Anwendung des Dichtefunktionalansatzes bezüglich angeregter Zustände dar. Experimente zum Einfluß von

Laserlicht auf Natrium- und Kalium-Cluster haben bei konstanter Laserfluenz eine erhöhte Desorptionsrate für bestimmte Laserenergien gezeigt. Ausgehend von der Cluster-Näherung konnte für diese beiden Fälle die elektronische Anregung innerhalb eines an den Clustern angelagerten Adsorbat-Atoms als Ursache für die laserinduzierte Desorption bestätigt werden.

Neben dem in dieser Arbeit entwickelten Einbettungsverfahren wurden, aufgrund des schon erwähnten großen Interesses an Oberflächenphänomenen, im Laufe der Zeit eine Vielzahl an theoretischen Beschreibungsmodellen entwickelt. Der Beschreibung einer grundlegenden Auswahl dieser Modelle ist das Kapitel 6 gewidmet. Nach einer kurzen historischen Motivation werden sowohl Modelle zur Beschreibung von Physisorptions- als auch Chemisorptionsprozessen geschildert. Unter besonderem Augenmerk auf die Chemisorption schließt dieser Abschnitt mit der Schilderung einiger alternativer Einbettungsmethoden, deren Ansätze zu denen in dieser Arbeit benutzten teilweise ähnlich sind.

Das letzte Kapitel beschäftigt sich mit der konkreten Oberflächensimulation. Dazu wird zunächst das Einbettungsverfahren, welches einen Cluster in eine Umgebung einbettet, geschildert und die dabei gemachten Näherungen besprochen. Danach werden unterschiedliche Formen der Spezifizierung der Umgebung und damit des auf den Cluster wirkenden externen Potentials dargestellt. Angewandt wird das Verfahren auf die Adsorptionen eines Aluminium-Atoms an einer Al(100)-Oberfläche und eines Kupfer-Atoms an einer Cu(100)-Oberfläche. Für beide Systeme werden zuerst ohne jegliche Einbettung Untersuchungen bezüglich der Konvergenz von Bindungsenergie und -abstand des Adsorbats bei steigender Clustergröße durchgeführt. Für das Kupfer-System konnten letztlich die Konvergenzuntersuchungen aufgrund der Parallelisierung des Programmcodes mit bis zu etwa 100 Atomen durchgeführt werden. Nach diesen Betrachtungen werden für beide Oberflächen einige der Cluster in unterschiedliche Umgebungen eingebettet, um ebenfalls das Verhalten unter Clusterausdehnung zu untersuchen.





# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

Ein quantenmechanisches System bestehend aus  $N$  Kernen und  $M$  Elektronen, welche miteinander wechselwirken, kann in guter Näherung<sup>1</sup> durch folgenden Hamilton-Operator beschrieben werden<sup>2</sup>:

$$\mathcal{H} = \underbrace{\sum_{\nu=1}^N \hat{T}_{\nu} + \sum_{i=1}^M \hat{t}_i - \sum_{i=1}^M \sum_{\nu=1}^N \frac{Z_{\nu}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\nu}|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^M \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu,\mu=1 \\ \nu \neq \mu}}^N \frac{Z_{\nu} Z_{\mu}}{|\vec{R}_{\nu} - \vec{R}_{\mu}|}}_{\mathcal{H}_{\text{el}}}. \quad (2.1)$$

Hierbei sind die  $\vec{r}_i$  ( $i = 1, \dots, M$ ) die Ortskoordinaten<sup>3</sup> der Elektronen und  $\vec{R}_{\nu}$  ( $\nu = 1, \dots, N$ ) diejenigen der Kerne. Die ersten beiden Terme sind die Operatoren der kinetischen Energie der Kerne und der Elektronen. Danach folgen der Operator für die Wechselwirkung Elektron–Kern, der repulsive Elektron–Elektron Wechselwirkungsoperator und der Kern–Kern Wechselwirkungsoperator. Der unterklammerte Teil faßt die elektronischen Terme zusammen.

### 2.1 Vielteilchenproblem

Das Lösen der Schrödinger-Gleichung, die durch den zuvor definierten Hamilton-Operator (2.1) bestimmt ist, führt auf die Berechnung der Eigenwertgleichung

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi. \quad (2.2)$$

Allerdings ist für komplexere Systeme die exakte Lösung dieses Vielteilchenproblems nicht mehr zugänglich. Vielmehr muß auf Näherungen zurückgegriffen wer-

<sup>1</sup>Ausgelassen sind hierbei die Spin–Bahn- und die Breit-Wechselwirkung, sowie QED-Effekte.

<sup>2</sup>Es werden sämtlich atomare Einheiten benutzt:  $\hbar = m_e = e = 1$ , Lichtgeschwindigkeit  $c = 137.0359$ , atomare Energieeinheit 1 a.u. = 27.211396 eV.

<sup>3</sup>Bezogen auf den Koordinatenursprung des Gesamtsystems.

den, die einerseits das Lösen der Gleichung vereinfachen oder sogar erst ermöglichen, aber andererseits auch den dabei gemachten Fehler im Rahmen der gewünschten Genauigkeit gering halten.

Die erste Näherung, die auch Born–Oppenheimer-Näherung [1, 2] genannt wird, ist die Separation von Kern- und Elektronenbewegung. Begründen läßt sich diese Annahme damit, daß sich die Kerne aufgrund des großen Massenunterschiedes zwischen Kern und Elektron deutlich langsamer bewegen als die Elektronen. Es kann daher angenommen werden, daß sich die Elektronen zu jedem Zeitpunkt adiabatisch der gegebenen Kernkonfiguration anpassen. Somit entfällt der erste Term aus Gl. (2.1), und der konstante letzte Term beeinflusst lediglich die Eigenwerte und nicht die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators. Schließlich läßt sich somit der Hamilton-Operator auf den elektronischen Anteil  $\mathcal{H}_{\text{el}}$  reduzieren. Die entsprechende Schrödinger-Gleichung nimmt damit folgende Form an<sup>4</sup>:

$$\mathcal{H}_{\text{el}}(\{\vec{R}_\nu\}) \Psi_{\text{el}} = E_{\text{el}}(\{\vec{R}_\nu\}) \Psi_{\text{el}}, \quad \text{wobei} \quad \Psi_{\text{el}} = \Psi_{\text{el}}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_\nu\}). \quad (2.3)$$

Die elektronische Wellenfunktion  $\Psi_{\text{el}}$  hängt jetzt nur noch parametrisch von den Kernpositionen ab. Da im weiteren ausschließlich das elektronische Problem untersucht werden soll, werden der Index (el) sowie die Angabe der Kernkoordinaten ausgelassen.

Dennoch ist der Zugang zur Gesamtwellenfunktion schwierig, da diese eine Funktion von allen Ortskoordinaten der Elektronen und deren Spinvariablen ist. Hartree [3] hatte die Idee, die Bewegung der Elektronen als unabhängig voneinander (unkorreliert) zu betrachten. Danach bewegt sich jedes Elektron im wesentlichen in einem mittleren, von allen anderen Elektronen hervorgerufenen Feld<sup>5</sup>. Fock [4] übernahm diesen Ansatz von Hartree, der für die Gesamtwellenfunktion ein einfaches Produkt von Einteilchen-Wellenfunktionen annahm, berücksichtigte darüber hinaus aber den fermionischen Charakter der Elektronen. Für die Gesamtwellenfunktion benutzte er ein Produkt aus antisymmetrischen Einteilchen-Wellenfunktionen. Der einfachste Ansatz dafür ist eine Slater-Determinante [5]

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{M!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1, s_1) & \psi_1(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_M, s_M) \\ \psi_2(\vec{r}_1, s_1) & \psi_2(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_M, s_M) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_M(\vec{r}_1, s_1) & \psi_M(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \psi_M(\vec{r}_M, s_M) \end{vmatrix}, \quad (2.4)$$

wobei  $\psi_i(\vec{r}_j)$  den  $i$ -ten Zustand des  $j$ -ten Elektrons beschreibt. Zur Berechnung des Zustandes, bei dem die Energie des Systems minimal ist, kann eine Aussage von Ritz [6] benutzt werden, nach der gerade für den Grundzustand diese Bedingung

<sup>4</sup> $E_{\text{el}}$  ist auch die potentielle Energie, innerhalb derer sich die Kerne bewegen. Die Anwendung dessen erfolgt in Kapitel 4.

<sup>5</sup>Modell der unabhängigen Elektronen – effektives Einteilchenmodell.

erfüllt ist. Wird also mit dem Ansatz der Slater-Determinante die Variation unter der Nebenbedingung der Orthonormiertheit<sup>6</sup> ausgeführt

$$\delta \left\{ E - \sum_{i,j=1}^M \varepsilon_{ij} \langle \psi_i | \psi_j \rangle \right\} = 0, \quad (2.5)$$

führt dies schließlich auf die Hartree–Fock-Gleichungen (HF):

$$\hat{F}(\vec{r}) |\psi_i\rangle = \sum_{j=1}^M \varepsilon_{ij} |\psi_j\rangle, \quad i = 1, 2, \dots, M. \quad (2.6)$$

$\hat{F}$  wird als Fock-Operator bezeichnet und schreibt sich wie folgt<sup>7</sup>

$$\hat{F}(\vec{r}) = \hat{t} - \sum_{\nu=1}^N \frac{Z_{\nu}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\nu}|} + \sum_{j=1}^M \int \psi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_j(\vec{r}') d^3 r' + V^{\text{ex}}(\vec{r}). \quad (2.7)$$

Der letzte Term, der von der Berücksichtigung des Pauli-Prinzips im Ansatz herrührt, ist das nicht-lokale Austauschpotential. Für diesen Ausdruck existiert kein klassischen Analogon

$$V^{\text{ex}}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = - \sum_{j=1}^M \int \psi_j^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_i(\vec{r}') d^3 r' \psi_j(\vec{r}). \quad (2.8)$$

Die Berechnung des Austauschterms wird aufgrund des nicht-lokalen Charakters erschwert. Für ein freies Elektronengas haben Dirac [7] und Bloch [8] unabhängig voneinander gezeigt, daß sich das Austauschintegral als Funktion der elektronischen Dichte schreiben läßt. Slater nutzte diesen Ansatz [9, 10] und versah den Ausdruck für das freie Elektronengas mit einem Skalierungsfaktor  $X_{\alpha}$

$$V^{\text{ex}}(\vec{r}) = -3X_{\alpha} \left( \frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3}. \quad (2.9)$$

Für das freie Elektronengas hat der Parameter gerade den Wert  $\frac{2}{3}$ , wohingegen sich im Vergleich zu atomaren Rechnungen die besten Resultate mit  $X_{\alpha} = 0.7$  erzielen lassen [11].

Wird die Slater-Näherung für das Austauschpotential in die HF-Gleichungen eingesetzt, werden die so erhaltenen Gleichungen Hartree–Fock–Slater-Gleichungen (HFS) genannt.

<sup>6</sup>Die Nebenbedingungen werden mit Lagrange-Multiplikatoren  $\varepsilon_{ij}$  hinzugefügt.

<sup>7</sup>Die Spinvariablen werden ab hier nicht mehr explizit genannt.

## 2.2 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Bei der Untersuchung der elektronischen Eigenschaften eines Systems mehrerer Teilchen stellen die Hartree–Fock-Gleichungen gegenüber den von Hartree ursprünglich abgeleiteten Gleichungen eine wichtige Erweiterung dar. Es werden darin sowohl die schon in den Hartree-Gleichungen enthaltenen statischen Korrelationen<sup>8</sup> berücksichtigt, als auch das Pauli-Prinzip in Form des Austauschpotentials. Sollen aber auch die Korrelationswechselwirkungen aufgrund der sich bewegenden Elektronen berücksichtigt werden, genügt diese Näherung nicht mehr. Einen angemessenen Zugang bietet die Dichtefunktionaltheorie.

Grundlegend für die Entwicklung dieser Theorie waren zwei wichtige Aussagen, die 1964 von Hohenberg und Kohn [12] bewiesen wurden:

- Befindet sich ein wechselwirkendes, inhomogenes Elektronengas in einem externen Potential  $v^{\text{ext}}(\vec{r})$ , so ist die Energie des Grundzustandes  $E$ , bis auf eine vom Potential unabhängige Konstante  $G$ , ein eindeutiges Funktional der elektronischen Dichte  $\rho(\vec{r})$ . Es läßt sich also schreiben

$$E_{v^{\text{ext}}}[\rho] = \int v^{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + G[\rho], \quad (2.10)$$

wobei der Term  $G[\rho]$  ebenfalls ein Funktional der Dichte ist.

- Für das Energiefunktional gilt ein Variationsprinzip<sup>9</sup>  $\delta_\rho E[\rho] = 0$ . Die Lösung liefert diejenige Dichte, die zu dem gegebenen  $v^{\text{ext}}(\vec{r})$  die Grundzustandsdichte ist und das Energiefunktional minimiert<sup>10</sup>

$$E_0 = \min_{\int \rho(\vec{r}) d^3r = N} E_{v^{\text{ext}}}[\rho]. \quad (2.11)$$

Das Hohenberg–Kohn-Theorem postuliert damit zwar die Existenz des Energiefunktionals, trifft allerdings keinerlei Aussage über Berechnung des darin unbestimmten Funktionals  $G[\rho]$ .

Etwas ein Jahr später veröffentlichten Kohn und Sham [13] eine Arbeit, in der zunächst das unbekannte Funktional analog zur Hartree-Methode in zwei Teile aufgeteilt wurde

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E^{\text{xc}}[\rho]. \quad (2.12)$$

<sup>8</sup>Das einzelne Elektron bewegt sich in einem mittleren statischen Feld der übrigen (siehe Abschnitt 2.1).

<sup>9</sup>Dies geht auf Ritz zurück.

<sup>10</sup>Es gilt die Bedingung, daß das Integral der Dichte über den gesamten Raum gleich der Gesamtzahl der Elektronen  $N$  ist.

$T_s$  gibt die Energie eines Systems nicht-wechselwirkender Elektronen der Dichte  $\varrho(\vec{r})$  an, sowie  $E^{\text{xc}}$  die Austausch- und Korrelationsenergie des wechselwirkenden Systems. Die Ausführung der schon zuvor beschriebenen Variation des Energiefunktional nach den Wellenfunktionen

$$\int \delta \varrho(\vec{r}) \left\{ V^{\text{eff}}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\varrho(\vec{r})]}{\delta \varrho(\vec{r})} + V^{\text{xc}}[\varrho(\vec{r})] \right\} d^3 r = 0 \quad (2.13)$$

mit

$$\begin{aligned} V^{\text{eff}}(\vec{r}) &= v^{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{\varrho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r', \\ V^{\text{xc}}[\varrho(\vec{r})] &= \frac{\delta E^{\text{xc}}[\varrho(\vec{r})]}{\delta \varrho(\vec{r})} \end{aligned} \quad (2.14)$$

liefert mit dem sogenannten Austausch–Korrelations-Potential  $V^{\text{xc}}$  unter Ladungserhalt für den Grundzustand folgende effektiven Einteilchen-Schrödinger-Gleichungen<sup>11</sup>:

$$\left\{ \hat{t} + V^{\text{eff}}(\vec{r}) + V^{\text{xc}}[\varrho(\vec{r})] \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (2.15)$$

Durch Lösen dieser Kohn–Sham-Gleichungen (2.15) läßt sich die elektronische Dichte über die eingeführten Einteilchen-Wellenfunktionen folgendermaßen bestimmen<sup>12</sup>:

$$\varrho(\vec{r}) = \sum_i n_i |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.16)$$

Zur Berechnung des elektronischen Anteils zur totalen Energie  $E^{\text{el}}$  müssen die Gleichungen (2.14)–(2.16) beginnend mit einer (nahezu beliebigen) Anfangsdichte selbstkonsistent<sup>13</sup> gelöst werden.

Schließlich ergibt sich die totale Energie zu

$$\begin{aligned} E^{\text{tot}} &= E^{\text{el}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \mu=1 \\ \nu \neq \mu}}^N \frac{Z_\nu Z_\mu}{|\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu|} \\ &= \sum_i n_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\varrho(\vec{r}) \varrho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r d^3 r' - \int \varrho(\vec{r}) V^{\text{xc}}[\varrho(\vec{r})] d^3 r + E^{\text{xc}}[\varrho(\vec{r})] \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \mu=1 \\ \nu \neq \mu}}^N \frac{Z_\nu Z_\mu}{|\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu|}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

<sup>11</sup>Der Anteil zur kinetischen Energie aufgrund der Korrelation der Elektronen ist in  $V^{\text{xc}}$  enthalten.

<sup>12</sup>Die Summation läuft hier über alle Einteilchen-Zustände. Aus diesem Grund wurde die Variable  $n_i$  eingeführt, die die Besetzung des jeweiligen Orbitals angibt. Es sind damit auch nicht-ganzzahlige Besetzungen (meist  $0 \leq n_i \leq 1$ ) möglich. Die Wahl der besetzten Orbitale bestimmt letztlich den Zustand.

<sup>13</sup>Im weiteren als SCF-Methode bezeichnet (engl.: *self-consistent field*).

Nicht zuletzt wegen der Reduzierung des Rechenaufwandes stellt die Dichtefunktionaltheorie eine elegante Methode zur Behandlung des Vielteilchenproblems dar. Die Schwierigkeit dabei besteht in der Findung eines „korrekten“, berechenbaren Ausdrucks für  $E^{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$ . Der Beweis für dessen Existenz ist in einigen Arbeiten beschrieben worden [14, 15]. Zur Approximation des Austausch–Korrelations-Funktional gibt es unterschiedliche Ansätze. Zum einen wird versucht, bei der Bestimmung der Austauschenergie von der (lokalen) Dichte auszugehen. Diese Näherungen werden unter *local density approximation* (LDA) zusammengefaßt<sup>14</sup> [17]. Weitergehende Näherungen versuchen, Inhomogenitäten der Dichte über eine Entwicklung nach Gradienten zu berücksichtigen. Diese nicht-lokalen Verfahren stellen die Gruppe der *generalised gradient approximations* (GGA) dar. Einige dieser Funktionale finden im weiteren für die Austausch- bzw. Korrelationsenergie Verwendung [18–20].

Die vor der Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie verbreiteten Methoden (HFS, Slatersche  $X_\alpha$ -Methode, usw.) lassen sich ebenfalls der DFT-Familie zuordnen. Je-ne können ebenso als Näherungen verstanden werden, das Energiefunktional unter Berücksichtigung unterschiedlicher Wechselwirkungen zu approximieren.

## 2.3 Relativistische Kohn–Sham-Gleichungen

Die relativistische Formulierung der Dichtefunktionaltheorie geht auf Rajagopal und Callaway [21, 22] zurück. Beide untersuchten zunächst die spinabhängigen Effekte eines inhomogenen Elektronengases im nicht-relativistischen Grenzfall, woraus fünf Jahre später Rajagopal die relativistischen Kohn–Sham-Gleichungen (rKS) ableitete. Die wesentlichen Unterschiede zur nicht-relativistischen Form sind<sup>15</sup>:

- Der Operator der kinetischen Energie ist der Dirac-Operator

$$\hat{t} = c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + c^2(\beta - 1). \quad (2.18)$$

Hier ist  $\vec{p}$  der Impuls-Operator und  $\alpha_k$  sowie  $\beta$  sind Dirac  $4 \times 4$ -Matrizen:

$$\alpha_k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_k \\ \sigma_k & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad k = x, y, z. \quad (2.19)$$

Es ist  $I$  die  $2 \times 2$  Einheitsmatrix, und  $\sigma_k$  sind die Pauli-Spinmatrizen.

<sup>14</sup>Die Anwendung der LDA auf die Korrelationsenergie wurde von Vosko, Wilk und Nusair [16] beschrieben.

<sup>15</sup>Durch die Wahl von  $\beta - 1$  statt  $\beta$  wird die Nulllage verschoben. Somit haben gebundene Zustände negative Energiewerte bzw. nicht-gebundene Zustände positive Energiewerte. Unabhängig von der Wahl der Indizes in den übrigen Abschnitten laufen hier griechische Indizes von  $0, \dots, 4$  und lateinische von  $1, \dots, 3$ .

- Die Energie ist ein Funktional der Viererstromdichte

$$E = E [j_\mu(\vec{r})], \quad \mu = 0, \dots, 3. \quad (2.20)$$

Den Betrachtungen wird ein elektronisches System zugrunde gelegt, welches sich zu einem bestimmten Zeitpunkt unter dem Einfluß eines Vierervektorpotentials  $A_\mu(\vec{r}) = [v(\vec{r}), \vec{A}(\vec{r})]$  befindet. Der diesem System entsprechende Hamilton-Operator kann in vier Anteile aufgeteilt werden:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_C + \mathcal{H}_I + \mathcal{H}_{\text{ext}}. \quad (2.21)$$

1. Der erste Term umfaßt die Beiträge nicht-wechselwirkender, freier Teilchen sowie des wechselwirkungsfreien Strahlungsfeldes.
2. Unter Verwendung der Coulomb-Eichung gibt der zweite Term explizit die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen an

$$\mathcal{H}_C = \iint \frac{\varrho(\vec{r})\varrho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r'. \quad (2.22)$$

3.  $\mathcal{H}_I$  beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem transversalen Anteil des Strahlungsfeldes<sup>16</sup>  $\vec{A}^{\text{tr}}$  und den Elektronen. In zweiter Ordnung Störungstheorie würde dieser Term die Breit-Korrektur [24] zur gewöhnlichen Coulomb-Wechselwirkung (2.22) liefern<sup>17</sup>

$$\mathcal{H}_I = - \sum_{i=1}^3 \int j_i(\vec{r}) A_i^{\text{tr}}(\vec{r}) d^3r. \quad (2.23)$$

4. Analog zum vorigen Ausdruck beschreibt der letzte Term die Wechselwirkung der Elektronen mit einem externen, nicht-quantisierten elektromagnetischen Feld  $A_\mu^{\text{ext}}(\vec{r}) = [v^{\text{ext}}(\vec{r}), \vec{A}^{\text{ext}}(\vec{r})]$ , welches ebenfalls das Coulomb-Feld der Kerne enthalten soll

$$\mathcal{H}_{\text{ext}} = - \sum_{\mu=0}^3 \int j_\mu(\vec{r}) A_\mu^{\text{ext}}(\vec{r}) d^3r. \quad (2.24)$$

Mit diesem Hamilton-Operator lassen sich völlig analog<sup>18</sup> zur Vorgehensweise in Abschnitt 2.2 relativistische Kohn–Sham-Gleichungen (rKS) erhalten

$$\left\{ c \vec{\alpha} \cdot \left( \vec{p} - \frac{1}{c} \vec{A}^{\text{ext}} \right) + c^2(\beta - 1) + v^{\text{ext}}(\vec{r}) + V^{\text{eff}}[j_\mu] + V^{\text{xc}}[j_\mu] \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.25)$$

<sup>16</sup>Das Strahlungsfeld wird in einen longitudinalen und einen transversalen Anteil aufgespalten (siehe [23]).

<sup>17</sup>Retardierungen und transversale Strom–Strom-Beiträge.

<sup>18</sup>In ihrer Arbeit haben Rajagopal und Callaway die Gültigkeit der Aussagen von Hohenberg und Kohn im relativistischen Regime gezeigt.

mit

$$V_{\mu}^{\text{eff}}[j_{\mu}] = \int \frac{j_{\mu}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \quad \text{und} \quad V_{\mu}^{\text{xc}}[j_{\nu}] = \frac{\delta E^{\text{xc}}[j_{\nu}]}{\delta j_{\mu}}. \quad (2.26)$$

Allerdings sind nun die  $\psi_i(\vec{r})$  Einteilchen-Dirac-Spinoren. Die Stromdichte des Grundzustandes läßt sich schließlich folgendermaßen als Summe über die besetzten Zustände bestimmen:

$$j_0(\vec{r}) = \varrho(\vec{r}) = \sum_i n_i \psi_i^{\dagger}(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}), \quad j_k(\vec{r}) = \sum_i n_i \psi_i^{\dagger}(\vec{r}) \alpha_k \psi_i(\vec{r}). \quad (2.27)$$

Genauso wie im nicht-relativistischen Fall müssen die Gleichungen (2.25)–(2.27) iterativ gelöst werden.

## 2.4 Lösung der relativistischen Kohn–Sham-Gleichungen

Zum Lösen der relativistischen Kohn–Sham-Gleichungen (2.25) wird angenommen, daß sich die Elektronen im statischen Feld der Atomkerne bewegen und keine weiteren externen Magnetfelder wirken. Durch diese Annahmen, die auch als *elektrostatistischer Limes* bezeichnet werden, koppelt der Viererstrom lediglich an die Nullkomponente des externen Vektorpotentials, und die Grundzustandsenergie wird nur noch zu einem Funktional von  $j_0(\vec{r}) = \varrho(\vec{r})$ .

Die Einteilchen-Wellenfunktionen<sup>19</sup>  $\psi_i(\vec{r})$  werden nach bekannten atomaren Wellenfunktionen entwickelt. Um allerdings die Symmetrie des Systems auszunutzen und damit die zu lösende Matrix-Gleichung zu vereinfachen, werden die  $\psi_i(\vec{r})$  zunächst in Symmetrie-Orbitale (SOs)  $\chi_j(\vec{r})$  und erst diese in atomare Orbitale (AOs)  $\varphi_k(\vec{r})$  entwickelt:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_j c_{ij} \chi_j(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad \chi_j(\vec{r}) = \sum_k d_{jk} \varphi_k(\vec{r}). \quad (2.28)$$

Es sind hierbei  $c_{ij}$  und  $d_{jk}$  die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten<sup>20</sup>.

Dieses Verfahren, welches auch LCAO–Methode (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) genannt wird, erlaubt die Benutzung systemangepaßter atomarer Wellenfunktionen als Basis<sup>21</sup>. Diese gehen aus der Lösung relativistischer atomarer Rechnungen (z. B. Dirac–Fock–Slater-Rechnungen) hervor und sind daher vierkomponentige Dirac-Spinoren:

$$\varphi_k^{n\kappa m} = \frac{1}{r_a} \begin{pmatrix} f_k^{n\kappa}(r_a) \mathcal{Y}_{\kappa}^m(\theta_a, \phi_a, s) \\ i g_k^{n\kappa}(r_a) \mathcal{Y}_{-\kappa}^m(\theta_a, \phi_a, s) \end{pmatrix}. \quad (2.29)$$

<sup>19</sup>Molecular Orbitals (MOs).

<sup>20</sup>In Kapitel 5 werden diese Koeffizienten für die Berechnung angeregter Systeme verwendet.

<sup>21</sup>Es läßt sich damit die Anzahl der benötigten Basisfunktionen und somit auch der zu berechnenden Matrixelemente nochmals reduzieren.



Es sind hierbei  $f^{n\kappa}$  und  $g^{n\kappa}$  die Radialanteile der Vierer-Dirac-Spinoren bezüglich der großen und der kleinen Komponente,  $r_a$  der radiale Abstand zum Atom  $a$  (dieses korrespondiert zur  $k$ -ten Wellenfunktion) und  $\mathcal{Y}_\kappa^m$  die Spinor-Kugelflächenfunktionen. Die Energie ist bestimmt durch die Hauptquantenzahl  $n$  und die Dirac-Quantenzahl  $\kappa$ , welche zusammen mit  $m$  die üblichen atomaren Drehimpulsquantenzahlen darstellen. Es gelten die Beziehungen

$$\kappa = \begin{cases} -(j + \frac{1}{2}) & = -(l + 1) & \text{für } j = l + \frac{1}{2}, \\ j + \frac{1}{2} & = l & \text{für } j = l - \frac{1}{2}. \end{cases} \quad (2.30)$$

Da die SOs lediglich von der Systemstruktur bestimmt werden und wie die AOs von der Lösung der rKS-Gleichungen unberührt bleiben, kann das Lösungsverfahren statt in der AO-Basis auch in der SO-Basis durchgeführt werden. Wird der Basisentwicklungsansatz (2.28) in die rKS-Gleichungen (2.25) eingesetzt und der Erwartungswert gebildet, ergibt sich die äquivalente Gleichung<sup>22</sup>

$$\sum_j c_{ij} \mathcal{H} |\chi_j\rangle = \varepsilon_i \sum_j c_{ij} |\chi_j\rangle \quad (2.31)$$

oder in Matrix-Schreibweise

$$\underline{\underline{H}} \underline{\underline{c}} = \underline{\underline{S}} \underline{\underline{c}} \underline{\underline{\varepsilon}} \quad (2.32)$$

mit den Entwicklungskoeffizienten  $c_{ij}$  zu den jeweiligen Energieeigenwerten  $\varepsilon_i$  der Diagonalmatrix<sup>23</sup>  $\underline{\underline{\varepsilon}}$ . Die Matrix  $\underline{\underline{H}}$  wird Fock-Matrix genannt, und die  $\underline{\underline{S}}$ -Matrix ist die Überlappmatrix. Sie lassen sich berechnen aus

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \int \chi_i^+(\vec{r}) \mathcal{H} \chi_j(\vec{r}) d^3r, \\ S_{ij} &= \int \chi_i^+(\vec{r}) \chi_j(\vec{r}) d^3r. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Damit ist über die LCAO-Methode das Lösen der rKS-Gleichungen auf ein Matrix-Eigenwertproblem (2.32) zurückgeführt, durch dessen Berechnung sowohl die Einteilchen-Energien  $\varepsilon_i$ , als auch die Entwicklungskoeffizienten  $c_{ij}$  bestimmt werden.

Die bei der Berechnung der Matrixelemente auftretenden Integrationen werden numerisch durchgeführt. Dabei wird das Integral ersetzt durch eine endliche Summe der Funktionswerte an diskreten Integrationspunkten  $\vec{r}_i$ , welche jeweils eine dem Funktionsverlauf angemessene Gewichtung erhalten

$$\int f(\vec{r}) d^3r \approx \sum_i w_i f(\vec{r}_i). \quad (2.34)$$

<sup>22</sup>Diese Gleichung wird auch Säkulargleichung genannt.

<sup>23</sup>Es gilt:  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij}$ .

Um den Rechenaufwand möglichst gering zu halten, wird eine Minimierung der Anzahl an Integrationspunkten bei gleichbleibender Genauigkeit angestrebt. Benutzt werden dazu Verfahren [25–27], die den Raum angemessen in verschiedene Bereiche aufteilen, denen unterschiedliche Integrationsgenauigkeiten zugeordnet werden können. Beispielsweise werden in dem Verfahren von Baerends *et al.* um die Atomkerne herum Kugeln konstruiert, an die Pyramidenstümpfe anschließen. Der verbleibende Bereich bildet den Außenraum.

# Kapitel 3

## Technische Aspekte

Dieses Kapitel beschäftigt sich inhaltlich mit einigen wichtigen Näherungen, die bei der praktischen Realisierung der Berechnung der totalen Energie hilfreich und zuweilen auch erforderlich sind. Die Auswahl der nachfolgend behandelten Aspekte richtet sich dabei nach der dieser Arbeit zugrundeliegenden Problematik: Die Untersuchung von großen Systemen hinsichtlich unterschiedlicher Fragestellungen.

Zunächst wird die Benutzung von numerischen atomaren Basisfunktionen motiviert. Auf der Grundlage dieser wird danach auf die Formulierung des Coulomb-Potentials mittels der elektronischen Ladungsdichte eingegangen und die Notwendigkeit der Modellierung der Ladungsdichte aufgezeigt. Die darauffolgenden Abschnitte widmen sich den unterschiedlichen Möglichkeiten, die modellierte Dichte zu bestimmen. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf den *Least-Square-Fit* gelegt, da dieser hinsichtlich des Einbettungsverfahrens (Kap. 7.1) eine ausgezeichnete Rolle spielt.

In Abschnitt 3.3 werden die Grundprinzipien der *Frozen-Core-Approximation* dargelegt und die modifizierte Formulierung des Ausdrucks für die totale Energie abgeleitet. Die Näherung erlaubt die Berechnung schwerer Systeme (hohe  $Z$ ) unter Verwendung einer moderaten Anzahl von Basisfunktionen.

Die Zustandsverfolgung ist Grundlage des anschließenden Abschnitts. Nach einer kurzen Motivation, die die Notwendigkeit dieses Verfahrens für die in Kapitel 5 dargestellten Berechnungen aufzeigt, werden die Grundgedanken sowie die technische Realisierung beschrieben.

Dieses Kapitel schließt mit einem Abschnitt über die Parallelisierung der seriellen Programmstruktur. Dabei werden die zahlreichen Vorteile geschildert, die sich durch das Verwenden eines parallelen Programms ergeben. Außerdem wird kurz auf die Stärken und Schwächen unterschiedlicher Parallelisierungsmechanismen eingegangen, worauf abschließend einige Analysen zur Effizienz des gewählten Verfahrens und eine schematische Schilderung der parallelen Programmstruktur folgen.

### 3.1 Wahl der Basisfunktionen

Zur Darstellung der Wellenfunktionen während der selbstkonsistenten Rechnung gibt es verschiedene Methoden, die in zwei Kategorien eingeteilt werden können: numerische und analytische Basisfunktionen<sup>1</sup>. Der Vorteil einer numerischen Basis liegt in der direkten Verwendbarkeit zur Berechnung des Austausch–Korrelations-Terms (2.14). Aufgrund der Nichtlinearität des Austausch–Korrelations-Funktional in der Dichte muß dieses unabhängig von der Darstellung der Basis numerisch berechnet werden. Bei Verwendung analytischer Basisfunktionen bedeutet dies also eine Inkonsistenz in der rein analytischen Behandlung. Daher sind analytische Basisfunktionen, sofern man über die Hartree–Fock-Näherung hinausgeht, keine echte Alternative zur numerischen Basis. Jedoch kann sich bei numerischen im Vergleich zu analytischen Basisfunktionen die Fülle an Integrationspunkten problematisch auswirken, da diese schon bei mittelgroßen Systemen zu langen Rechenzeiten führen können.

Ein weiterer Vorteil der numerischen Basisfunktionen ist die Möglichkeit der direkten Verwendung einer selbstkonsistenten, atomaren Basis. Diese kann als Lösung der Dirac–Fock–Slater-Gleichungen (DFS), welche aus oben benannten Gründen ebenfalls eine numerische Integration erfordern, hervorgehen. Damit können also Basisfunktionen benutzt werden, die sowohl der Problematik angepaßt sind, als auch grundlegende Annahmen beinhalten können.

### 3.2 Coulomb-Potential

Zur Berechnung der totalen Energie eines Systems aus  $N$  Zentren muß unter anderem das Coulomb-Potential berechnet werden<sup>2</sup>

$$V^C(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'. \quad (3.1)$$

Sofern die elektronische Dichte des Systems bekannt ist, läßt sich das Coulomb-Potential als Lösung der entsprechenden Poisson-Gleichung erhalten

$$\Delta V^C(\vec{r}) = -4\pi \rho(\vec{r}). \quad (3.2)$$

Das Lösen dieser Differentialgleichung erfordert allerdings die Kenntnis der elektronischen Ladungsdichte auf einem regulären, mehrdimensionalen Gitter, was numerische Fehler aufgrund zusätzlicher Interpolationen hervorrufen kann. Diese Vorgehensweise wäre prinzipiell ebenso aufwendig wie die konkrete Lösung der Schrödinger-Gleichung selbst.

---

<sup>1</sup>Als analytische Basisfunktionen werden häufig Gaußfunktionen, STO (*Slater Type Orbitals*) oder ebene Wellen verwendet.

<sup>2</sup>Vergleiche hierzu Gleichung (2.17).

Eine andere Möglichkeit zur Berechnung des Coulomb-Potentials besteht in der direkten Berechnung des Integrals (3.1). Da die elektronische Dichte, die für diese Integration notwendig ist, die Summe der Betragsquadrate der Wellenfunktionen darstellt (2.16) und diese numerisch an den entsprechenden Integrationspunkten bekannt sind, müssen zur vollständigen Bestimmung des Coulomb-Potentials für sämtliche Integrationspunkte Dreifachintegrale berechnet werden. Schon bei kleinen Systemen kann je nach Symmetrie die Anzahl der Integrationspunkte sehr groß sein, was einen erheblichen Aufwand bedeuten würde. Aus diesem Grund sind alternative Methoden erforderlich. Meist wird dazu an der Ladungsdichte angesetzt und diese über einen leichter zugänglichen Ausdruck approximiert.

Es wird versucht, die elektronische Dichte durch eine *Näherungsdichte*<sup>3</sup>  $\tilde{\varrho}(\vec{r})$  darzustellen. Wegen des Verwendens von atomaren Wellenfunktionen als molekulare Basis liegt eine Entwicklung der Modelldichte in „atomare“ Dichten nahe<sup>4</sup>:

$$\tilde{\varrho}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N \sum_{r=1}^{M_k} \sum_{l=0}^{L_r} \sum_{m=-l}^l Q_{rm}^{kl} F_k^r(\xi_k) Y_l^m(\theta_k, \phi_k). \quad (3.3)$$

Es läuft dabei der Index  $k$  über alle Zentren,  $r$  über die vorkommenden Radialanteile des  $k$ -ten Zentrums und  $l$  sowie  $m$  über die Winkelanteile<sup>5</sup>. Die  $Q_{rm}^{kl}$  sind hierbei die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten der prinzipiell frei wählbaren Basisdichten<sup>6</sup>  $F_k^r$ , und  $|\vec{\xi}_k|$  bezeichnet den Abstand des Punktes  $\vec{r}$  vom  $k$ -ten Zentrum.

Das entsprechende *Modellpotential* kann aufgrund der Linearität der Gleichung (3.1) direkt erhalten werden

$$V^C(\vec{r}) \approx \tilde{V}^C(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N \sum_{r=1}^{M_k} \sum_{l=0}^{L_r} \sum_{m=-l}^l Q_{rm}^{kl} \int \frac{F_k^r(\xi_k) Y_l^m(\theta_k, \phi_k)}{|\vec{\xi}_k - \vec{\xi}_k'|} d^3\xi_k'. \quad (3.4)$$

Wird nun der Term  $\frac{1}{|\vec{\xi}_k - \vec{\xi}_k'|}$  durch Legendre-Polynome  $P_l$  und diese wiederum durch reelle Kugelflächenfunktionen ausgedrückt, läßt sich unter Ausnutzung der Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen

$$\int Y_l^m(\Omega) Y_{l'}^{m'}(\Omega) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (3.5)$$

<sup>3</sup>Im weiteren wird diese Näherungsdichte auch *Modelldichte* genannt.

<sup>4</sup>Die Modelldichte stellt eine Vielzentren-Multipolentwicklung dar. Abweichend von den übrigen Kapiteln zeigen hier aus Gründen der Übersicht die lateinischen Indizes  $k$  und  $k'$  den Bezug zu den Kernen an.

<sup>5</sup>Das Winkelverhalten wird über Kugelflächenfunktionen modelliert.

<sup>6</sup>Auf die Bestimmung dieser wird in den nächsten Abschnitten eingegangen.

das Coulomb-Potential folgendermaßen umformulieren:

$$\begin{aligned} \tilde{V}^C(\vec{r}) &= \sum_{k=1}^N \sum_{r=1}^{M_k} \sum_{l=0}^{L_r} \sum_{m=-l}^l Q_{rm}^{kl} \frac{4\pi}{2l+1} Y_l^m(\theta_k, \phi_k) \\ &\times \left[ \frac{1}{\xi_k^{l+1}} \int_0^{\xi_k} \xi_k^l F_k^r(\xi_k') d^3 \xi_k' + \xi_k^l \int_{\xi_k}^{\infty} \frac{1}{\xi_k^{l+1}} F_k^r(\xi_k') d^3 \xi_k' \right]. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Somit ist die Berechnung des dreidimensionalen Integrals aus (3.1) auf eine Summe von zwei Einfachintegralen reduziert worden, was eine erhebliche Aufwandsverminderung darstellt.

Zusätzlich muß nun allerdings auch die Modelldichte adäquat bestimmt werden, wozu es drei unterschiedliche Verfahren gibt:

- Mulliken-Analyse,
- Least-Square-Fit der Modelldichte an die SCF-Dichte,
- Minimierung der Restenergie.

Aus chronologischen Gründen wird zunächst kurz die Mulliken-Analyse dargestellt. Daraufhin werden in Abschnitt 3.2.2 die anderen beiden Verfahren behandelt, da sie prinzipiell auf ähnlichen Ideen basieren. Allerdings wird dabei wegen seiner späteren Relevanz der Least-Square-Fit der Modelldichte an die SCF-Dichte ausführlicher besprochen.

### 3.2.1 Mulliken-Analyse

Diese Methode zur Bestimmung einer genäherten Ladungsdichte geht davon aus, daß die elektronische Ladungsdichte strukturell ähnlich ist zu einer Linearkombination von Dichten, die an den Atomen zentriert sind. Werden nämlich zur Darstellung der molekularen Orbitale AOs (2.28) verwendet, läßt sich die SCF-Dichte auch mittels derselben formulieren:

$$\varrho(\vec{r}) = \sum_{\nu} \sum_{\mu} C_{\nu\mu} \varphi_{\nu}^+(\vec{r}) \varphi_{\mu}(\vec{r}). \quad (3.7)$$

Die Entwicklungskoeffizienten geben hierbei sowohl die Besetzungen der reinen AO-Anteile ( $C_{\nu\nu}$  – *net population*) als auch der gemischten Anteile ( $C_{\nu\mu}$  – *overlap population*) an.

Bei der Analyse der molekularen Wellenfunktionen, die 1955 von Mulliken [28, 29] eingeführt wurde<sup>7</sup>, wird die Ladungsdichte folgendermaßen als eine Summe von atomaren Ladungsdichten dargestellt<sup>8</sup>:

$$\varrho(\vec{r}) \approx \tilde{\varrho}(\vec{r}) = \sum_{\nu} q_{\nu} \varphi_{\nu}^{+}(\vec{r}) \varphi_{\nu}(\vec{r}), \quad \text{mit} \quad q_{\nu} = C_{\nu\nu} + \sum_{\mu \neq \nu} C_{\nu\mu} S_{\nu\mu}. \quad (3.8)$$

Da die Summe über alle  $\mu$  und  $\nu$  läuft, heben sich die imaginären Anteile in  $C_{\nu\mu} S_{\nu\mu}$  heraus. Ist ein Elektron klar einem Atom zuzuordnen, so ist  $q_{\nu} = 1$ . Trägt das Elektron aber maßgeblich zur Bindung bei, wird es auf beide AOs aufgeteilt. Das bedeutet, daß die quadratischen Terme an dem jeweiligen Zentrum lokalisierte Monopole sind, wohingegen zwei unterschiedliche atomare Dichten eines Zentrums eine Einzentren-Multipolentwicklung darstellen. Zwei atomare Dichten unterschiedlicher Zentren werden auf die beiden Monopole aufgeteilt. Obwohl dadurch auch nicht-ganzzahlige Besetzungen möglich sind, ist die Bedingung des Ladungserhaltes erfüllt. Der Vorteil bei diesem Verfahren liegt darin, daß lediglich die Überlappmatrix sowie die Matrix der Entwicklungskoeffizienten  $C_{\nu\mu} = \sum_{\lambda} c_{\nu\lambda}^{*} c_{\lambda\mu}$  der MOs (2.28) bekannt sein müssen.

### 3.2.2 Least-Square-Fit der molekularen Ladungsdichte

In der Mulliken-Näherung wird die Ladungsdichte lediglich als kugelsymmetrische Ladungsverteilung dargestellt. Sollen allerdings etwaige Winkelabhängigkeiten mitberücksichtigt werden, kann ein Least-Square-Fit der Modelldichte (3.3) an die selbstkonsistent berechnete SCF-Dichte durchgeführt werden, der entweder das Integral über die Quadrate der Differenzen der Dichten

$$\int (\varrho(\vec{r}) - \tilde{\varrho}(\vec{r}))^2 d^3 r \stackrel{!}{=} \min \quad (3.9)$$

oder das Integral über die Differenz beider Coulomb-Energien<sup>9</sup> entsprechend nachfolgender Gleichung minimiert

$$\iint \frac{(\varrho(\vec{r}) - \tilde{\varrho}(\vec{r})) (\varrho(\vec{r}') - \tilde{\varrho}(\vec{r}'))}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r d^3 r' \stackrel{!}{=} \min. \quad (3.10)$$

Im Gegensatz zur Mulliken-Analyse werden jetzt die radialen Dichten  $F_k^r(\xi_k)$  als radiale Schalendichten des jeweiligen Zentrums angesetzt<sup>10</sup>:

$$F_k^r(\xi_k) = (f_k^r(\xi_k))^2 + (g_k^r(\xi_k))^2. \quad (3.11)$$

<sup>7</sup>Die Mulliken-Analyse tritt in der Literatur häufig auch unter dem Namen *self consistent charge* (SCC) [30] auf.

<sup>8</sup>Programmtchnisch werden von den atomaren Ladungsdichten lediglich die Radialanteile genutzt.

<sup>9</sup>Diese Vorgehensweise wird als *Energiefit* bezeichnet.

<sup>10</sup> $f$  und  $g$  sind die große und die kleine Komponente des Radialanteils.

Nach einer Zusammenfassung der Summationen, die bei der Formulierung der Modelldichte (3.3) auftraten

$$\tilde{\varrho}(\vec{r}) = \sum_{\nu} [Q_{rm}^{kl}]_{\nu} [F_k^r(\xi_k) Y_l^m(\theta_k, \phi_k)]_{\nu} = \sum_{\nu} q_{\nu} \eta_{\nu}(\xi_k, \theta_k, \phi_k), \quad (3.12)$$

lassen sich die beiden Gleichungen (3.9) und (3.10) umschreiben zu

$$\int \left( \varrho(\vec{r}) - \sum_{\nu} q_{\nu} \eta_{\nu}(\vec{r}) \right)^2 d^3 r \stackrel{!}{=} \min \quad (3.13)$$

bzw.

$$\iint \frac{\left( \varrho(\vec{r}) - \sum_{\nu} q_{\nu} \eta_{\nu}(\vec{r}) \right) \left( \varrho(\vec{r}') - \sum_{\nu} q_{\nu} \eta_{\nu}(\vec{r}') \right)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r d^3 r' \stackrel{!}{=} \min. \quad (3.14)$$

### Dichtefit

Die Variation des Ausdrucks (3.13), auch als *Dichtefit* bezeichnet, wird derart durchgeführt, daß über die Methode der Lagrange-Multiplikatoren [31] die zusätzlichen physikalischen Nebenbedingungen des Erhaltes der Multipol-Momente des Gesamtsystems hinzugefügt<sup>11</sup> werden. Mit der Modelldichte lassen sich die Multipol-Momente folgendermaßen darstellen:

$$\begin{aligned} \text{Monopol :} & \quad \int \tilde{\varrho}(\vec{r}) d^3 r = \sum_{k,r} Q_{r0}^{k0} = Q, \\ \text{Dipol :} & \quad \int \tilde{\varrho}(\vec{r}) \cdot r_i d^3 r = d_i \quad \text{mit } i,j=x,y,z. \\ \text{Quadrupol :} & \quad \int \tilde{\varrho}(\vec{r}) \cdot r_i r_j d^3 r = D_{ij} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Es ist dabei  $Q$  die Gesamtladung des Systems und  $d_i$  bzw.  $D_{ij}$  sind die Komponenten des Dipolmoment-Vektors bzw. des Quadrupolmoment-Tensors. Zum Erhalt des Quadrupolmoments müssen lediglich fünf Nebenbedingungen erfüllt sein, da der entsprechende Tensor nur fünf unabhängige Komponenten besitzt [32]:

$$\begin{aligned} D_{xx} &= \sum_{\nu} q_{\nu} \int x^2 \eta_{\nu}(\vec{r}) d^3 r, & D_{yy} &= \sum_{\nu} q_{\nu} \int y^2 \eta_{\nu}(\vec{r}) d^3 r, \\ D_{zz} &= \sum_{\nu} q_{\nu} \int z^2 \eta_{\nu}(\vec{r}) d^3 r, & D_{xy} &= \sum_{\nu} q_{\nu} \int xy \eta_{\nu}(\vec{r}) d^3 r, \\ D_{xz} + D_{yz} &= \sum_{\nu} q_{\nu} \int (xz - yz) \eta_{\nu}(\vec{r}) d^3 r. \end{aligned} \quad (3.16)$$

<sup>11</sup>Programmtechnisch werden meist nur die Monopol- und Dipol-Nebenbedingungen berücksichtigt.



Wird nun der Ausdruck (3.13) nach Addition der Nebenbedingungen mit Lagrange-Multiplikatoren  $\lambda_i$  bezüglich der Koeffizienten der Basisfunktionen und eben bezüglich dieser Multiplikatoren variiert, ist lediglich die strukturell einfache symmetrische Matrix-Gleichung zu lösen:

$$\underline{\underline{A}}x = \underline{b}. \quad (3.17)$$

Für den Dichtefit, auf den hier weiter eingegangen werden soll<sup>12</sup>, läßt sich die Struktur der Matrix-Gleichung folgendermaßen angeben<sup>13</sup>

$$\left( \begin{array}{c|c} (\eta_\mu|\eta_\nu) & (\eta_\nu) \\ \hline (\eta_\nu) & 0 \end{array} \right) \cdot \begin{pmatrix} q_\nu \\ -\frac{\lambda_i}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\varrho|\eta_\nu) \\ \text{NB} \end{pmatrix}. \quad (3.18)$$

Die Komponenten des Vektors  $\underline{b}$  sind zum einen die Projektionen der SCF-Dichte auf die Basisfunktionen  $(\varrho|\eta_\nu)$  und zum anderen die Nebenbedingungen (NB) bezüglich der Multipolmoment-Erhaltung  $\{Q, d_x, d_y, d_z, D_{xx}, D_{yy}, D_{zz}, D_{xy}, D_{xz} + D_{yz}\}$ .

### Energiefit

Beim Energiefit wird die Restenergie, die aufgrund des Verwendens der Modelldichte auftritt, minimiert [33]. Dazu wird der Ausdruck (3.14) analog zum Dichtefit nach den Entwicklungskoeffizienten  $q_\nu$  und den Lagrange-Multiplikatoren  $\lambda_i$  variiert. Als Ergebnis dieser Variation wird eine zu Gl. (3.18) analoge Matrix-Gleichung erhalten, in der allerdings ein zusätzliches Integral über die atomaren Wellenfunktionen auftaucht

$$v_\nu(\vec{r}) = \int \frac{\varphi_\nu(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (3.19)$$

Die einzigen Modifikationen zu Gl. (3.18) liegen darin, daß das Überlapp-Integral  $(\eta_\mu|\eta_\nu)$  und die Projektion der Wellenfunktion auf die Dichte  $(\varrho|\eta_\nu)$  zu ersetzen sind durch  $(\eta_\mu|v_\nu)$  bzw.  $(\varrho|v_\nu)$ .

Problematisch bei dieser Methode wirkt sich die numerische Stabilität der Potentiale (3.19) aus. Wird nur innerhalb der Monopol-Näherung gerechnet, sind die Potentiale

<sup>12</sup>Für den Energiefit laufen die Betrachtungen völlig analog.

<sup>13</sup>Die Klammern haben analog zu Erwartungswerten bei Wellenfunktionen die Bedeutung einer Integration über den gesamten Raum. Da es sich hierbei aber um Basisdichten handelt, soll diese Modifikation der Schreibweise Verwechslungen mit Matrixelementen von Wellenfunktionen vermeiden.

$v_\nu$  zu gleichen Hauptquantenzahlen sehr ähnlich, was zu unphysikalischen Ergebnissen führen kann. Erst das Verwenden höherer Multipolmomente stabilisiert dieses Verfahren. Der Vorteil gegenüber dem Dichtefit ist die variationale Konsistenz dieses Verfahrens, da zum einen das genäherte Energiefunktional  $\tilde{E}$ , als auch der energetische Fehler  $\Delta E$  aufgrund der Näherung variiert wird [34]:

$$\delta E = \delta \tilde{E} + \delta \Delta E. \quad (3.20)$$

### Symmetrieadaptierte Basisfunktionen

Die Lösung der Matrix-Gleichung (3.17) ist recht aufwendig, da sie einerseits auf dreidimensionale Integrale führt und andererseits keine Vereinfachung durch Ausnutzung der systemimmanenten Symmetrie verwendet. Um aber dennoch der molekularen Symmetrie Rechnung zu tragen, wird eine unitäre Transformation  $C$  der zur Darstellung der Ladungsverteilung verwendeten Basis durchgeführt. Die derart erhaltenen symmetrieadaptierten Fitfunktionen  $\zeta_k$  können wieder als Linearkombination der ursprünglichen Basisfunktionen  $\eta_\nu$  dargestellt werden

$$\zeta_k = \sum_{\nu} C_{\nu k} \eta_{\nu}, \quad (3.21)$$

wobei die  $C_{\nu k}$  die Symmetriekoeffizienten sind. Die ursprüngliche Matrix-Gleichung (3.17) transformiert sich völlig analog zu

$$\underbrace{\underline{C} \underline{A} \underline{C}^+}_{\tilde{\underline{A}}} \underbrace{\underline{C} \underline{x}}_{\tilde{\underline{x}}} = \underbrace{\underline{C} \underline{b}}_{\tilde{\underline{b}}} \iff \tilde{\underline{A}} \tilde{\underline{x}} = \tilde{\underline{b}}. \quad (3.22)$$

Da die Dichte vollsymmetrisch sein soll, werden nur diejenigen  $\eta_\nu$  verwendet, die ebenfalls vollsymmetrisch sind. Damit erhält die Matrix  $\tilde{\underline{A}}$  eine Blockstruktur mit zueinander orthogonalen Blöcken, wobei jeder Symmetrieblock eine irreduzible Darstellung der Gruppe ist [35].

Die modifizierte Struktur der Matrix-Gleichung (3.18) ist folgende:

$$\left( \begin{array}{c|c} \boxed{\phantom{0}} & \\ \hline \boxed{\phantom{0}} & \ddots \\ \hline \text{Nebenbedingungen} & \end{array} \right) \cdot \begin{pmatrix} \tilde{q}_1 \\ \vdots \\ \tilde{\lambda}_1 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{b}_1 \\ \vdots \\ \tilde{b}_l \\ 0 \\ \vdots \\ \hline \tilde{Q} \\ \tilde{d}_x \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (3.23)$$

Dabei werden sämtliche Größen nach Gleichung (3.22) transformiert. Für den Vektor  $\tilde{b}$  verschwinden bis auf die Nebenbedingungen alle Komponenten nach  $\tilde{b}_l$ . Die Ursache dafür liegt in der Blockstruktur der  $\tilde{A}$ -Matrix begründet. Da die molekulare, selbstkonsistente Dichte vollsymmetrisch ist<sup>14</sup> und es lediglich eine vollständig symmetrische, irreduzible Darstellung gibt, die im ersten Symmetrie-Block der  $\tilde{A}$ -Matrix zusammengefaßt werden kann, müssen alle anderen Komponenten der  $\tilde{b}$ -Matrix gleich Null sein. Zum besseren Verständnis transformiere man den  $\tilde{b}$ -Vektor

$$\tilde{b}_i = \sum_{\nu} C_{\nu i} \int \varrho(\vec{r}) \eta_{\nu}(\vec{r}) d^3 r \equiv \int \varrho(\vec{r}) \zeta_i(\vec{r}) d^3 r. \quad (3.24)$$

Da, wie oben schon erwähnt, die molekulare SCF-Dichte vollsymmetrisch ist, kann sie aus den symmetrieadaptierten Basisdichten  $\zeta_{\nu}$  dargestellt werden, die zur einzigen vollständig symmetrischen, irreduziblen Darstellung gehören. Das bedeutet aber, daß für alle anderen Basisfunktionen  $\zeta_i(\vec{r})$  das Integral aus Gleichung (3.24) verschwindet. Sei nun der erste Symmetrie-Block der  $\tilde{A}$ -Matrix der vollsymmetrische, so erhält die Matrix-Gleichung die Struktur aus Gleichung (3.23). Es ist also ein Gleichungssystem zu lösen, das bis auf  $l$  (+Anzahl der Nebenbedingungen) inhomogenen nur aus homogenen Gleichungen besteht. Allerdings hat das homogene Gleichungssystem mindestens die triviale Lösung ( $\tilde{x}_i = 0$ ) als eine mögliche Lösung. Damit reduziert sich das Problem aufgrund der symmetrieadaptierten Basis auf das Lösen des Gleichungssystems bestehend aus dem ersten, vollständig symmetrischen Symmetrieblock und den Nebenbedingungen.

Um die für die Berechnung des Coulomb-Potentials notwendigen Besetzungszahlen  $q_{\nu}$  der atomaren Dichten zu erhalten, ist es natürlich notwendig, eine Rücktransformation der  $\tilde{x}_i$  mittels der Transformationsmatrix  $\underline{C}^{-1}$  durchzuführen.

### Zusätzliche Nebenbedingungen

Die Formulierung der Modelldichte (3.3) als Linearkombination von atomaren radialen Dichten (bzw. der symmetrieadaptierten atomaren Dichten) berücksichtigt nicht, daß es zwischen den einzelnen Basisfunktionen, die zur Erzeugung der Modelldichte herangezogen werden, lineare Abhängigkeiten geben kann<sup>15</sup>, die zu Instabilitäten in der Lösung führen können. Um diesen linearen Abhängigkeiten in der Matrix-Gleichung (3.22) Rechnung zu tragen, wird diese in der Basis der Eigenvektoren des ersten Blocks der Matrix  $\tilde{A}$  dargestellt<sup>16</sup>.

<sup>14</sup>Die Anwendung eines jeden Symmetrie-Operators bildet die Dichte wieder auf sich selbst ab.

<sup>15</sup>Beispielsweise sind unter Berücksichtigung der Relativistik Radialfunktionen von Zuständen nahezu gleicher Hauptquantenzahl bei leichten Systemen fast identisch ( $p_{3/2} \leftrightarrow p_{1/2}$ ).

<sup>16</sup>Zur Beseitigung der linearen Abhängigkeiten wäre normalerweise das Bilden der inversen Matrix nötig. Da diese jedoch singular ist, wird analog zum kanonischen Verfahren zur Lösung einer verallgemeinerten Eigenwertgleichung vorgegangen [36]. Im weiteren wird nur der erste Block der  $\tilde{A}$ -Matrix berücksichtigt, weil nur dieser für die Lösung relevant ist.

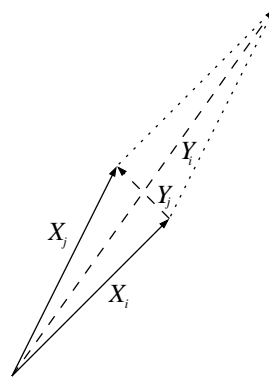
Die zu diagonalisierenden Eigenwertgleichungen lauten

$$\underline{\tilde{A}}\underline{Y} = \underline{a}\underline{Y}, \quad (3.25)$$

wobei die Eigenwerte  $a_{ii}$  die Norm der Eigenvektoren  $Y_i$  darstellen. Da die Eigenvektoren lediglich sämtlich orthogonal und nicht orthonormal aufeinander sind, müssen diese nachnormiert werden. Hat die Norm allerdings einen kleinen Betrag, so bedeutet dies die Division durch eine kleine Zahl. Die dem numerischen Verfahren anhaftenden Fehler wirken sich dort jedoch besonders stark aus. Weil aber die Eigenvektoren, deren Norm kleiner einem Betrag  $\epsilon$  ist<sup>17</sup>, nur einen kleinen Bereich des ursprünglichen Raumes aufspannen (siehe Abb. 3.1) und lediglich die restlichen den physikalisch wichtigen Teil, ist es gerechtfertigt, diese aus der Fitprozedur auszuschließen.

Außerdem sollte gelten, daß, sofern der Betrag des Eigenvektors klein ist, auch der Beitrag zur Gesamtladungsdichte gering ist. Somit können in der transformierten Matrix-Gleichung

$$\underline{a} \underline{\tilde{x}} = \underline{\tilde{b}} \quad \text{mit} \quad \underline{\tilde{b}} = \underline{Y} \underline{\tilde{b}} \\ \text{und} \quad \underline{\tilde{x}} = \underline{Y} \underline{\tilde{x}} \quad (3.26)$$



für diese Anteile die Besetzungszahlen  $\tilde{x}_i$  gleich Null gesetzt werden. In der programmtechnischen Realisierung muß, aufgrund der Durchführung des Fits in der symmetrieadaptierten Darstellung (siehe Abschnitt 3.2.2), die Rücktransformation auf die symmetrieadaptierte Basis erfolgen:

**Abbildung 3.1:** Dargestellt ist der Zusammenhang zwischen den symmetrieadaptierten Basisfunktionen  $X$  und den Eigenvektoren der Matrix  $Y$ . Ungenauigkeiten in den Basisfunktionen  $X$  erzeugen aufgrund des Normunterschiedes prozentual einen größeren Fehler bei  $Y_j$  als bei  $Y_i$ .

$$\underbrace{0}_{\text{zu } \underline{\tilde{b}}} = \tilde{x}_i = \sum_j \underbrace{Y_{ji}}_{\text{zu } \underline{\tilde{A}}} \underbrace{\tilde{x}_j}_{\text{zu } \underline{\tilde{x}}}. \quad (3.27)$$

Bei der Variation in der symmetrieadaptierten Basis lassen sich diese Bedingungen als zusätzliche Nebenbedingungen berücksichtigen. Analog den Multipol-Nebenbedingungen sind diese in die Matrix-Gleichung (3.23) zu integrieren. Letztlich wird auf diese Weise teilweise eine Kompensation der Übervollständigkeit der benutzen Basisdichten erreicht.

<sup>17</sup>Es hat sich gezeigt, daß  $1 \cdot 10^{-4}$  ein der Problematik angemessener Schwellenwert ist.

### 3.3 Frozen-Core-Approximation (FC)

Untersucht man das Bindungsverhalten miteinander wechselwirkender Atome, fällt auf, daß sich die elektronischen Bindungen im Bereich chemischer Abstände primär auf die Bereiche zwischen den Atomen beschränken. Die nahe der Atomkerne lokalisierten Elektronen tragen nur geringfügig zur Bindung bei und werden auch nur sehr schwach von dieser beeinflusst. Es ist daher legitim, die innersten Elektronen der einzelnen Atome als *Core* zu definieren und deren Wellenfunktionen während der selbstkonsistenten Lösung der Kohn–Sham-Gleichungen konstant zu halten, also in der Variation nicht weiter zu berücksichtigen<sup>18</sup>. Hingegen werden die verbleibenden Elektronen, die auch *Valenz*-Elektronen genannt werden, in der üblichen Weise (siehe Kap. 2.4) mit einer durch den Core bedingten effektiven Kernladung behandelt.

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß zum einen für den Core reine atomare Wellenfunktionen genutzt werden können, und zum anderen, daß bei der Bestimmung der totalen Energie einige Terme durch atomare Werte, deren Berechnung zum Teil erheblich weniger Aufwand benötigt, ersetzt werden können<sup>19</sup>.

#### 3.3.1 Behandlung der Basisfunktionen

Zum Aufstellen der Säkulargleichung (2.32) wird die Überlappmatrix in der SO-Darstellung benötigt. Unter Verwendung gruppentheoretischer Aussagen [37, 38] kann diese in eine Blockstruktur gebracht werden<sup>20</sup>. Jeder Symmetrieblock  $\underline{S}$  ist in der FC-Behandlung wiederum unterteilt in einen reinen Core-Anteil  $S_{cc}$ , einen reinen Valenz-Anteil  $S_{vv}$  und zwei Mischelemente<sup>21</sup>

$$\underline{S} = \begin{pmatrix} S_{cc} & S_{cv} \\ S_{vc} & S_{vv} \end{pmatrix}. \quad (3.28)$$

Da die jeweiligen Symmetrieblocke orthogonal zueinander sind, können die Operationen, die zum Lösen der Matrix-Gleichung notwendig sind, blockweise erfolgen. Diese Operationen sind:

1. Orthonormierung aller Core-Orbitale untereinander,

<sup>18</sup>Die Wellenfunktionen der innersten Elektronen werden *eingefroren*, wodurch dieses Verfahren seinen Namen erhält.

<sup>19</sup>Diese Anteile werden konstant gehalten und müssen daher bei der selbstkonsistenten Lösung nur einmal berechnet werden.

<sup>20</sup>Die Unterteilung der Matrix in Symmetrieblocke erfolgt ähnlich der  $\tilde{\underline{A}}$ -Matrix im vorigen Abschnitt. Allerdings bilden nun die jeweils entsprechenden Spalten sämtlicher Symmetrieblocke eine irreduzible Darstellung der Symmetriegruppe.

<sup>21</sup> $\underline{S}$  bezeichnet nur einen Symmetrieblock der gesamten Überlapp-Matrix.

2. Orthogonalisierung der Valenz-Orbitale auf die Core-Orbitale,
3. Orthonormierung aller Valenz-Orbitale untereinander.

Die Transformation, die  $\underline{S}$  in die orthonormierte Matrix  $\underline{\tilde{S}}$  überführt, kann geschrieben werden als

$$\underline{U} = \begin{pmatrix} U_{cc} & 0 \\ U_{vc} & U_{vv} \end{pmatrix}, \quad (3.29)$$

wobei die einzelnen Matrizen aus der kanonischen Transformation [36] hervorgehen. Diese Matrix kann ihrerseits wiederum in drei Matrizen aufgeteilt werden, welche die oben angesprochenen Schritte ausführen. Sind die interatomaren Abstände groß genug, so daß der Überlapp der Core-Zustände unterschiedlicher Atome vernachlässigbar ist, kann die Core–Core-Orthonormierung entfallen<sup>22</sup>. Unter Benutzung der expandierten Transformationsmatrix [34] erhält man nach Anwendung der ersten beiden Teilmatrizen die transformierte Überlapp-Matrix

$$\underline{\tilde{S}} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & \tilde{S}_{vv} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & S_{vv} - S_{vc}S_{cc}^{-1}S_{cv} \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

und die aus den ursprünglichen Core- und Valenz-Wellenfunktionen  $\psi_c$  und  $\psi_v$  hervorgehenden transformierten Wellenfunktionen

$$\begin{aligned} |\tilde{\psi}_c\rangle &= U_{cc} |\psi_c\rangle \approx I |\psi_c\rangle, \\ |\tilde{\psi}_v\rangle &= |\psi_v\rangle - S_{vc}S_{cc}^{-1} |\psi_c\rangle. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Auf diese Weise hat man schließlich eine neue Valenz-Basis bekommen, die auf den Core-Orbitalen orthogonal ist und daher keine Anteile des Cores enthält. Der dritte Schritt, der die Valenz-Zustände untereinander orthonormiert, wird in der üblichen Form entsprechend der *Allelektronen*-Rechnung ausgeführt. Somit erhalten die Fock- und die Koeffizienten-Matrix aus Gleichung (2.32) die transformierten Formen<sup>23</sup>:

$$\underline{\tilde{H}} = \underline{U} \underline{H} \underline{U}^+ \quad \text{und} \quad \underline{\tilde{c}} = \underline{U} \underline{c}. \quad (3.32)$$

Die eigentliche Näherung im FC-Verfahren besteht in der Behandlung der transformierten Fock-Matrix. Diese kann nach der Transformation wiederum in drei unabhängige Anteile aufgeteilt werden

$$\underline{\tilde{H}} = \begin{pmatrix} \tilde{H}_{cc} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \tilde{H}_{vv} \end{pmatrix} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & \tilde{H}_{cv} \\ \tilde{H}_{vc} & 0 \end{pmatrix}}_{\text{vernachlässigt}}, \quad (3.33)$$

<sup>22</sup>Die Core-Zustände, die an einem Atom positioniert sind, sind aufgrund des Verwendens einer atomaren Basis (Abschnitt 3.1) schon orthonormal.

<sup>23</sup>Folglich ist die Nebenbedingung der Orthogonalität im Variationsproblem erfüllt.

wobei der letzte Term vernachlässigt wird. Dies führt schließlich für die Core- und die Valenz-Elektronen auf zwei voneinander unabhängige Säkulargleichungen. Der reine Core-Anteil gibt einen während des iterativen Lösungsverfahrens konstanten Beitrag, wohingegen der zweite Term im wesentlichen das Bindungsverhalten des Systems dominiert.

### 3.3.2 Die totale Energie in der FC-Näherung

Dadurch, daß die Core-Wellenfunktionen nicht weiter in die Variation eingehen, lassen sich einige Energierterme durch die atomaren Werte ersetzen.

Wie im vorigen Abschnitt angesprochen, können die molekularen Orbitale in zwei Anteile aufteilt werden:

$$|\psi_i\rangle = \begin{cases} |\psi_i^c\rangle = |\chi_i\rangle = \sum_{k=1}^N \sum_{\mu=1}^{N_k^c} d_{\mu i}^k |\varphi_\mu^k\rangle & i = 1, \dots, M^c \in \text{Core}, \\ |\psi_i^v\rangle & i = M^c + 1, \dots, M \in \text{Valenz}. \end{cases} \quad (3.34)$$

Hier sind  $\psi_i^c$  die festgehaltenen Orbitale des Cores und  $\psi_i^v$  die Valenz-Orbitale. Die Summe läuft über alle  $N$  Atome und alle Core-Zustände  $N_k^c$  des  $k$ -ten Atoms. Da die Core-Orbitale aus einer Linearkombination atomarer Wellenfunktionen  $\varphi_\mu^k$  hervorgehen und für den Core diese in guter Näherung als orthonormal aufeinander angesehen werden können, lassen sie sich durch die korrespondierenden SOs ersetzen.

Auch erfüllen die atomaren Basisfunktionen die atomaren Kohn–Sham-Gleichungen

$$\left( \hat{t} + {}^k\hat{v}^N + {}^k\hat{v}^C + {}^k\hat{v}^{xc} \right) \varphi_\mu^k(\vec{\xi}) = \varepsilon_\mu^k \varphi_\mu^k(\vec{\xi}). \quad (3.35)$$

Anhand dieser Aufteilung läßt sich die elektronische Dichte schreiben als

$$\varrho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{M^c} n_i^c \chi_i^+ \chi_i + \sum_{i=M^c+1}^M n_i^v (\psi_i^v)^+ \psi_i^v = \varrho_c(\vec{r}) + \varrho_v(\vec{r}). \quad (3.36)$$

Diese aufgeteilte Dichte kann nun in den Ausdruck für die totale Energie (2.17) eingesetzt werden.

Unter Ausnutzung der folgenden Beziehungen:

- Orthogonalität der Core-Zustände

$$\langle \varphi_\mu^{k'} | \varphi_\nu^k \rangle = \delta_{\mu\nu} \delta_{k'k}, \quad (3.37)$$

- die atomaren Core-Dichten  $\varrho_c^k = \sum_{i=1}^{M^c} n_i^c \sum_{\mu=1}^{N_k^c} |d_{\mu i}^k|^2 \varrho_\mu^k$  können mittels der atomaren Besetzungszahlen  $n_k^{c\mu} = \sum_{i=1}^{M^c} n_i^c |d_{\mu i}^k|^2$  ausgedrückt werden

$$\varrho_c^k = \sum_{\mu=1}^{N_k^c} n_k^{c\mu} \varrho_\mu^k, \quad (3.38)$$

- die gesamte Core-Dichte  $\varrho_c$  sowie das elektronische Core-Potential  $V_c^C$  lassen sich als Summe der atomaren Werte ausdrücken

$$\varrho_c = \sum_{k=1}^N \varrho_c^k \quad \text{und} \quad V_c^C = \sum_{k=1}^N {}^k v_c^C, \quad (3.39)$$

läßt sich schließlich für die totale Energie folgender Ausdruck erhalten:

$$\begin{aligned} E^{\text{tot}} &= \sum_{k=1}^N \sum_{\mu=1}^{N_k^c} n_k^{c\mu} \varepsilon_\mu^k - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \int {}^k v_c^C \varrho_c^k d^3r - \sum_{k=1}^N \int {}^k v_v^C \varrho_c^k d^3r - \sum_{k=1}^N \int {}^k v^{\text{xc}} \varrho_c^k d^3r \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k \neq k'}}^N \int {}^k v_c^C \varrho_c^{k'} d^3r + \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k \neq k'}}^N \int {}^k v^N \varrho_c^{k'} d^3r \\ &+ \sum_{i=M^c+1}^M n_i^v \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int V_v^C \varrho_v d^3r - \int V^{\text{xc}} \varrho_v d^3r + E^{\text{xc}} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k \neq k'}}^N \frac{Z_{k'} Z_k}{|\vec{R}_{k'} - \vec{R}_k|}. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Die Terme in der ersten Zeile sind rein atomare Beiträge, die sich bei der Berechnung von Bindungsenergien aufheben<sup>24</sup>. Die zweite Zeile umfaßt die Wechselwirkungsenergien zwischen den Core-Elektronen eines Atoms und den Core-Elektronen bzw. den Kernladungen der anderen Atome. Die restlichen Ausdrücke entsprechen der Gleichung (2.17) für die Valenz-Zustände. Bei der Berechnung der Energieeigenwerte der Valenz-Elektronen wird das Coulomb-Potential aller Core-Elektronen berücksichtigt.

Eine weitere Vereinfachung läßt sich bezüglich der Wechselwirkung des Cores eines Atoms mit den Kernen, sowie den Cores der übrigen Atome machen. Diese können in guter Näherung als wirkende Punktladungen betrachtet werden, wodurch die zweite

<sup>24</sup>Zur Berechnung von Bindungsabständen oder -energien werden von der totalen Energie des Gesamtsystems die Energien der Einzelsysteme subtrahiert. Somit heben sich die rein atomaren Core-Beiträge in Gl. (3.40) auf.



Zeile von (3.40) folgende Form erhält:

$$\sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k \neq k'}}^N \int \left( {}^k v^N + \frac{1}{2} {}^k v^C \right) \varrho_c^{k'} d^3 r \approx - \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{k'=1 \\ k \neq k'}}^N \frac{Z_{k'}^c \left( Z_k - \frac{1}{2} Z_k^c \right)}{|\vec{R}_{k'} - \vec{R}_k|}. \quad (3.41)$$

Somit erlaubt es die FC-Näherung aufgrund der Reduzierung der freien Basisfunktionen auf die Valenz-Zustände, den Rechenaufwand zu verringern. Um trotz der Näherungen den Genauigkeitsverlust in der Energie zu minimieren, ist es allerdings wichtig, daß sämtliche zuvor geschilderten Bedingungen erfüllt sind, d. h. vor allem der Core darf nicht zu groß gewählt werden<sup>25</sup>.

Nachteilig ist die Orthogonalisierung der Valenz-Zustände auf die Core-Zustände. Diese muß aus rechentechnischen Gründen nach jeder Iteration<sup>26</sup> wiederholt werden und erhöht daher den Zeitaufwand.

### 3.4 Zustandsverfolgung

In der üblichen Form der selbstkonsistenten Rechnung werden die MOs nach ihren Energieeigenwerten  $\varepsilon_i$  sortiert und der Reihe nach mit den zur Verfügung stehenden Elektronen besetzt. Schon bei größeren Systemen mit relativ kleinen Basissätzen können die Energieunterschiede ähnlicher MOs<sup>27</sup> nur wenige meV betragen. Für den nahezu auskonvergierten Zustand liegt dies gerade im Bereich der Energieeigenwertänderungen von zwei aufeinanderfolgenden SCF-Iterationen. Eine Folge dessen sind etwaige Vertauschungen der Reihenfolge der MOs, die anhand der stärksten SO-Beiträge leicht identifiziert werden können. Waren zwei miteinander vertauschende MOs vor der Vertauschung mit derselben Anzahl an Elektronen besetzt, hat diese aufgrund von Gl. (2.17) keinen Einfluß auf das Konvergenzverhalten der Rechnung. Anders ist es allerdings, sofern sich die vertauschenden MOs nahe der Fermi-Kante befinden und sich mit der Vertauschung auch die Besetzungen ändern. Dies kann zu einer Divergenz der totalen Energie oder letztlich einem unkorrekten Energiewert führen.

Eine Methode, diesem vorzubeugen, ist die Verwendung einer „Temperatur“ ungleich Null. Dabei werden die MOs nahe der Fermi-Kante nach einer Fermi-Verteilung besetzt, wodurch der Übergang von den besetzten zu den unbesetzten

<sup>25</sup>Eine optimale Größe des Cores läßt sich leicht mit einer zuvor durchgeführten Rechnung ohne Ausnutzung der FC-Näherung bestimmen. Dabei können die Koeffizienten der Mulliken-Analyse (siehe Abschnitt 3.2.1) nützlich sein.

<sup>26</sup>Prinzipiell würde eine einmalige Orthogonalisierung genügen, was allerdings die Kenntnis sämtlicher Wellenfunktionen an allen Integrationspunkten erfordern würde. Schon bei mittelgroßen Systemen würde dies einen erheblichen Speicherbedarf mit sich ziehen. Aus diesem Grund ist eine erneute Orthogonalisierung nach jeder Iteration praktikabler.

<sup>27</sup>In einem Festkörper werden diese MOs zu einem Band zusammengefaßt.

Zuständen etwas stetiger verläuft<sup>28</sup>. Es sei angemerkt, daß dem Modell lediglich eine endliche Anzahl an MOs zugrunde liegt und sich daher die fermiverteilte Besetzung nur auf diese diskreten Energieeigenwerte beziehen kann. Dadurch haben je nach Temperatur zwei energetisch sehr dicht beieinanderliegende MOs fast gleiche Besetzung, womit die Auswirkungen einer Vertauschung vermindert werden. Im Idealfall konvergiert eine zuvor divergierende Rechnung.

In einigen Fällen kann es hingegen vorkommen, daß es unerwartete Vertauschungen zwischen Orbitalen gibt, die energetisch weiter auseinanderliegen. Sind damit auch Änderungen der Besetzungen verbunden, so kann dies nicht mehr allein durch das Verwenden der Fermi-Temperatur-Methode kontrolliert werden. Andere Beispiele, die eine erweiterte Methode erfordern, sind das Berechnen von angeregten Zuständen und Potentialenergieflächen<sup>29</sup> sowie von Adsorptionsenergien eines Adatoms (Ad) auf einem Cluster (Cl). In letzterem Fall werden diese meist durch Differenzbildung von totalen Energien

$$E = E_{\text{Ad+Cl}} - (E_{\text{Ad}} + E_{\text{Cl}}) \quad (3.42)$$

der Einzelsysteme bestimmt. Konvergiert eine der dazu benötigten Rechnungen nicht, so kann der Ausdruck  $E_{\text{Ad}} + E_{\text{Cl}}$  in guter Näherung auch durch die totale Energie des Gesamtsystems bei großem Abstand des Adatoms von der Oberfläche ersetzt werden. Dies aber erfordert, daß sich das Adatom in seinem Grundzustand befindet<sup>30</sup>. Um diesem Rechnung zu tragen und aus den anderen zuvor genannten Gründen, wurde ein Verfahren zur *Zustandsverfolgung* [39, 40] implementiert. Damit läßt sich nach einer Variation des Systems oder der Systemgeometrie eine äquivalente Besetzung erzielen. Wird beispielsweise der Abstand des Adatoms von  $R$  auf  $R + \Delta R$  verändert, haben die Wellenfunktionen nach Gl. (2.28) die Form

$$\psi_i^R = \sum_j c_{ij}^R \chi_j^R, \quad \psi_i^{R+\Delta R} = \sum_j c_{ij}^{R+\Delta R} \chi_j^{R+\Delta R}, \quad (3.43)$$

wobei  $\chi_j$  wiederum die Symmetrie-Orbitale sind. Desweiteren gilt

$$\langle \chi | \psi \rangle = \underline{\underline{S}} \underline{\underline{c}}. \quad (3.44)$$

Mit diesem Ausdruck kann der Überlapp einer Wellenfunktion beim Abstand  $R$  mit ihrer korrespondierenden beim Abstand  $R + \Delta R$

$$\langle \psi^R | \psi^{R+\Delta R} \rangle = (\underline{\underline{c}}^R)^+ \tilde{\underline{\underline{S}}} \underline{\underline{c}}^{R+\Delta R} \quad (3.45)$$

berechnet werden, wobei die Überlappmatrix der SOs angenähert wird durch

$$\tilde{S}_{ij} = \langle \chi_i^R | \chi_j^{R+\Delta R} \rangle \approx \frac{1}{2} \left( \langle \chi_i^R | \chi_j^R \rangle + \langle \chi_i^{R+\Delta R} | \chi_j^{R+\Delta R} \rangle \right). \quad (3.46)$$

<sup>28</sup>Es sind dabei auch nicht-ganzzahlige Besetzungen möglich.

<sup>29</sup>Hierauf wird in Kapitel 5 näher eingegangen.

<sup>30</sup>Dies wird nicht durch die übliche Form der energetischen Besetzung der Orbitale erreicht.

Es läßt sich also schreiben

$$\tilde{\underline{S}} = \frac{1}{2} (\underline{S}^R + \underline{S}^{R+\Delta R}). \quad (3.47)$$

Sofern die Differenz  $\Delta R$  beider Abstände klein ist, scheint es gerechtfertigt, für korrespondierende Wellenfunktionen bei verschiedenen Abständen

$$\langle \psi_i^R | \psi_j^{R+\Delta R} \rangle = \max, \quad \text{falls } i = j \quad (3.48)$$

anzusetzen. Dies erfordert das Berechnen der Überlapps zwischen allen MOs beim Abstand  $R$  mit allen bei  $R+\Delta R$ . Danach wird dem MO  $\psi_i^R$  diejenige Besetzungszahl  $n_i$  des MOs  $\psi_i^{R+\Delta R}$  zugeordnet, mit welchem der Überlapp maximal wird. Auf diese Weise sind die Besetzungszahlen der Einteilchen-Zustände beim Abstand  $R$  denen beim Abstand  $R + \Delta R$  angepaßt.

Vor der Verwendung der Zustandsverfolgung ist es wichtig, die physikalischen Hintergründe und Konsequenzen eines solchen Eingreifens in die Besetzungen zu kennen und abschätzen zu können. Richtig angewandt, gibt es einen tieferen Aufschluß über die elektronischen Eigenschaften eines Systems und eröffnet das große Feld der angeregten Systeme.

## 3.5 Parallelisierung

Bei der voll-quantenmechanischen Berechnung größerer Systeme steigt die Zeit, die zur Berechnung des Systems notwendig ist, kubisch<sup>31</sup> mit der Größe des Systems. So kann die Berechnung einer Konfiguration<sup>32</sup> mit einem zur Zeit handelsüblichen *Personal Computer* (PC) mehrere Monate betragen (vgl. Kap. 7.3.1). Soll der Verlauf einer kompletten Potentialenergiekurve bestimmt werden, ist bei Vorhandensein mehrerer unabhängiger PCs eine Optimierung der rein seriellen Bearbeitung derart möglich, daß jeder einzelne PC mit der seriellen Berechnung eines Wertes der Potentialenergiekurve betraut wird. Bei dieser Vorgehensweise ist der limitierende Faktor diejenige Zeit, die eine einzelne Rechnung benötigt. Problematisch dabei ist allerdings die Stabilität der Konvergenz, welche nur durch eine geeignete Wahl der Rechenparameter<sup>33</sup> erzielt werden kann. Da verschiedene Systeme sehr unterschiedlich auf eine Variation dieser Parameter reagieren können, bleibt meist nur der Weg des sukzessiven Optimierens, was die Gesamtrechnenzeit aber erheblich verlängern kann. In einigen Fällen ist es für eine Konvergenz der totalen Energie auch nötig, die Werte der Potentialenergiekurve nacheinander bei unterschiedlichen Abständen zu

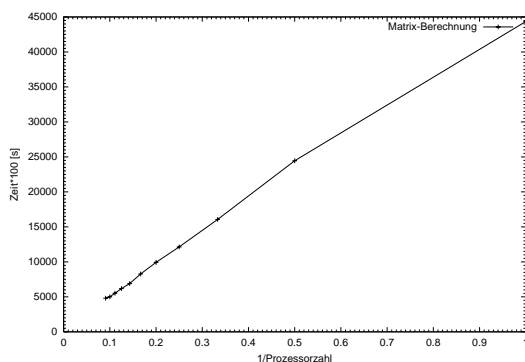
<sup>31</sup>Quadratisch in der Anzahl der Matrixelemente und linear in den Integrationspunkten.

<sup>32</sup>Ein Energiewert einer Potentialenergiekurve.

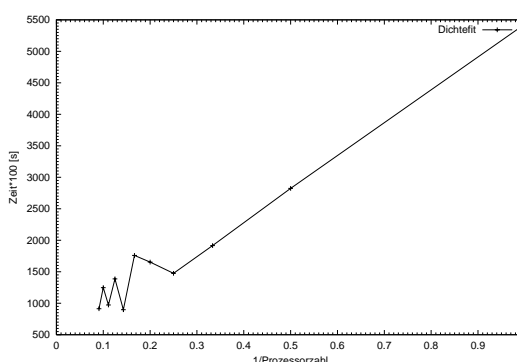
<sup>33</sup>Z. B. das Einschalten einer Temperatur oder das Verändern des sog. Mixing-Parameters bei der Berechnung des Potentials.

berechnen und jeweils mit der auskonvergierten Modelldichte (3.3) der vorangegangenen Rechnung zu starten<sup>34</sup>. Dies macht allerdings eine Optimierung in der zuvor beschriebenen Weise unmöglich.

Da bei der Bereitstellung massiver Rechenkapazitäten der aktuelle Trend nicht bei schnellen Single-Prozessor-Rechnern, sondern bei PC-Clustern<sup>35</sup> liegt, besteht eine Möglichkeit, die Berechnung kleiner oder mittelgroßer Systeme zu beschleunigen und große Systeme erst berechenbar zu machen, in der Parallelisierung des Codes, d. h. in der Verteilung der Aufgaben auf mehrere Prozessoren. Eine Analyse der Programmstruktur zeigt, daß innerhalb eines selbstkonsistenten Zyklusses die Berechnung der Matrizen (2.33) 75–80 % und der Fit der Dichte (siehe Abschnitt 3.2.2) 15–20% der Rechenzeit benötigen. Da diese beiden Routinen hauptsächlich auf der numerischen Berechnung von Integralen beruhen und die Behandlung der verschiedenen Integrationspunkte unabhängig voneinander ist, läßt sich hier eine sehr effiziente Parallelisierung durchführen.



**Abbildung 3.2:** Verkürzung der Rechenzeit bei der Matrixberechnung



**Abbildung 3.3:** Verkürzung der Rechenzeit bei dem Fit der Dichte

Die Abbildungen 3.2 und 3.3 zeigen für beide Routinen den Verlauf der benötigten Rechenzeit eines fünf-atomigen Cu-Clusters bei Verteilung auf eine unterschiedliche Anzahl von Prozessoren<sup>36</sup>. In beiden Abbildungen ist deutlich der lineare Verlauf zu erkennen, dessen Regressionsgerade in Richtung des jeweiligen Koordinatenursprungs weist. Sicherlich werden die benötigten Rechenzeiten mit steigender Prozessoranzahl einen endlichen Wert einnehmen. Die Fluktuationen, die in Abbildung 3.3 für größere Prozessorzahlen erkennbar sind, liegen in der endlichen Geschwindigkeit der Übertragung innerhalb des Netzwerkes begründet. Bei der Berechnung komplexerer Systeme, deren Rechenzeiten deutlich höher sind, treten diese Schwankungen erst bei hohen Prozessorzahlen auf.

Zur technischen Realisierung einer Parallelisierung bieten sich unterschiedliche

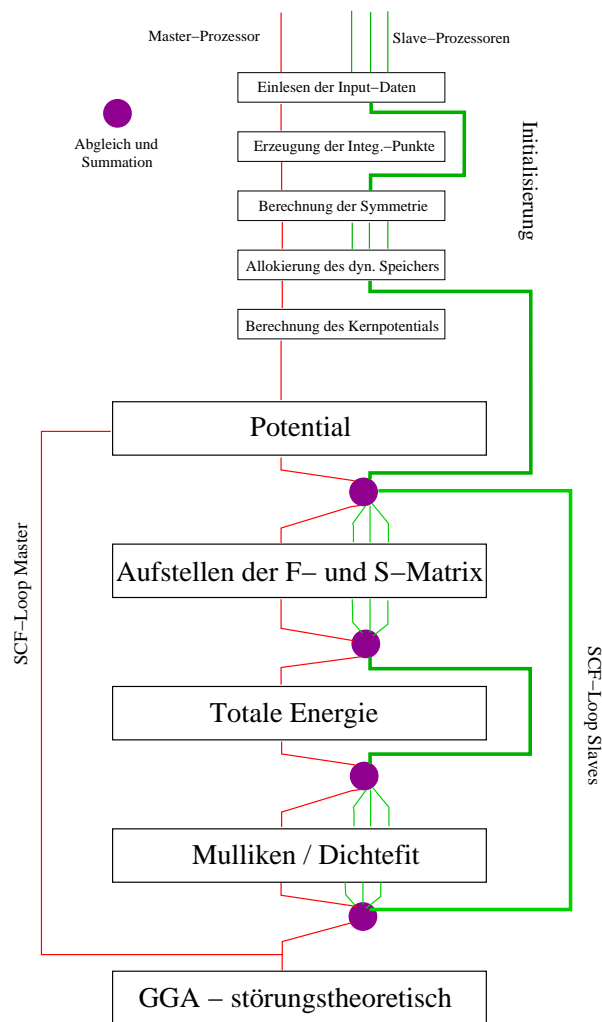
<sup>34</sup>Dies hat in vielen Fällen eine erhebliche Beschleunigung der Konvergenz zur Folge.

<sup>35</sup>Darunter sind viele miteinander vernetzte PCs „herkömmlicher“ Güte zu verstehen.

<sup>36</sup>Die Prozessorzahlen wurden zwischen 1 und 11 variiert.

Möglichkeiten<sup>37</sup> [41]: *Message Passing Interface* (MPI); OpenMP; Parallel Virtual Machine (PVM). Die Wahl erfolgt nach Problemstellung und Rechnerarchitektur. So sind OpenMP und PVM Programmpakete, die es ermöglichen, ein heterogenes Rechnernetz als Grundlage für die Entwicklung von parallelen Programmen einzusetzen. Allerdings bedeutet dies gleichzeitig, daß zum Abgleich ständig Kommunikation zwischen den Prozessen, also den Prozessoren erfolgen muß<sup>38</sup>.

Besteht hingegen die Rechnerarchitektur wie in unserem lokalen Fall aus mehreren homogenen, vernetzten Einzelrechnern, ist MPI die favorisierte Methode. Der Vorteil dabei ist die Reduzierung der Prozessorkommunikation auf ein Minimum. Ein ausgezeichneter Prozessor übernimmt dabei die Funktion des *Masters*, die anderen sind *Slave*-Prozessoren. Lediglich auf dem Rechner, dessen Prozessor den Master darstellt, genügt die Installation der MPI-Bibliotheken. Abbildung 3.4 zeigt eine schematische Darstellung der Programmstruktur nach der Parallelisierung. Alle Prozesse führen, bis auf die Erzeugung der Integrationspunkte, die komplette Initialisierung durch<sup>39</sup>. Das hat die Vorteile, daß unerwünschte Kommunikation entfällt und ein Minimum an Prozessorleistung ungenutzt bleibt. Danach berechnet der Master die Potentiale, wohingegen alle Slaves am Beginn der Matrixberechnungsroutine warten. Hat der Master diesen Programmschritt erreicht, wird ein Abgleich der für diese Routine notwendigen Variablen durchgeführt. Als dann beginnt die nach Integrationspunkten aufgeteilte Berechnung der Matrizen. Haben



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung der parallelisierten Programmstruktur.

<sup>37</sup>Nur die gebräuchlichsten Methoden werden genannt.

<sup>38</sup>Hierfür geeignet sind besonders Multi-Prozessor-Rechner.

<sup>39</sup>Für die Slaves ist es zum störungsfreien Betrieb erforderlich, daß das Verzeichnis, von dem sämtliche Daten eingelesen werden, mit der *noac*-Option (no attribute cache) gemountet wird.

alle Prozessoren die Routine durchlaufen, ruft der Master die Einzelanteile von den Slaves ab und summiert diese zu den kompletten Matrizen. Hierauf springen die Slaves direkt zur Routine, welche den Fit der Dichte ausführt, und der Master diagonalisiert die Matrix-Gleichung zur Berechnung der totalen Energie. Ist dies beendet, starten alle Prozessoren in gleicher Weise mit der parallelen Berechnung des Dichtefits. Hierauf wird in dargestellter Form der selbstkonsistente Zyklus bis zum Erreichen der gewünschten Genauigkeit wiederholt. Letztlich enden danach alle Slaves und nur der Master-Prozeß schließt mit der störungstheoretischen Berechnung der GGA-Energien ab.

# Kapitel 4

## Relaxation und Strukturen

Mit der Weiterentwicklung der Computermöglichkeiten hat sich den Naturwissenschaftlern bei der Untersuchung von strukturellen Eigenschaften oder dynamischem Verhalten das Instrumentarium der Computersimulation eröffnet.

Die dabei benutzten Methoden lassen sich prinzipiell in Monte-Carlo-Verfahren (MC) und Molekulardynamik (MD) [42] unterteilen. Beiden auf der statistischen Physik [43,44] basierenden Methoden ist gemeinsam, daß eine definierte Anzahl von Teilchen in einem Kasten verteilt wird und die Wechselwirkungen der Teilchen meist als Summe von Paar-Potentialen beschrieben werden. Bei einer MC-Rechnung wird die Lage eines Teilchens willkürlich geändert, und die dieser neuen Konfiguration entnommene Gesamtenergie des Systems entscheidet, ob die Änderung rückgängig gemacht oder beibehalten wird. Die dabei durchlaufene Folge von Konfigurationen (Markoff-Kette) konvergiert allmählich zum thermodynamischen Gleichgewicht. Hingegen wird das Bewegungsverhalten bei der Molekulardynamik durch Lösen der klassischen Bewegungsgleichungen beschrieben. Dabei wird für jedes einzelne Teilchen die Kenntnis über das zeitliche Verhalten des Ortes und des Impulses erlangt, wodurch eine vollständige Beschreibung des Gesamtsystems erreicht ist.

Die Idee der MD-Methode entstammt Alder und Wainwright [45], die eine aus harten Kugeln zusammengesetzte Flüssigkeit untersuchten. Die erste Simulation einer realen Flüssigkeit wurde von Rahman 1964 [46] durchgeführt<sup>1</sup>. Darauf folgten auch mit anderen Potentialen die Simulationen von molekularen Flüssigkeiten [47] sowie Elektrolytlösungen [48].

Die rasante Entwicklung der Computersimulationen erlaubt es heute, sehr komplexe Systeme zu simulieren. Damit sind zum Teil Voraussagen möglich, die noch einer experimentellen Untersuchung bedürfen, oder direkt nicht zugänglich sind. Allerdings hängt die Qualität der Simulationsergebnisse entscheidend von der Güte der verwendeten Potentiale ab, welche im wesentlichen zwei unterschiedliche Quellen haben können.

---

<sup>1</sup>Er modellierte flüssiges Argon unter Benutzung eines Lennard-Jones-Potentials.

Zum einen werden empirische Potentiale benutzt. Es handelt sich dabei um eine parameterabhängige, analytische Darstellung des realen Potentials. Die den Verlauf des Potentials bestimmenden Parameter werden durch Vergleich mit experimentellen Ergebnissen ermittelt. Die andere Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Teilchen geht auf quantenmechanische Rechnungen zurück. Die hiermit bestimmten Potentiale enthalten je nach Modell unterschiedliche Anteile. Bei der Anwendung quantenmechanischer Potentiale bieten sich wiederum zwei mögliche Vorgehensweisen. Bei der voll-quantenmechanischen Molekulardynamik wird nach jedem Iterationsschritt eine komplette Berechnung der totalen Energie des modifizierten Systems durchgeführt. In den meisten Fällen genügt allerdings die Berücksichtigung von Paar-Wechselwirkungen, d. h. es ist lediglich die Kenntnis der voll-quantenmechanischen Potentialenergiekurve des Zwei-Teilchen Systems erforderlich. Zuweilen kann jedoch die Mitnahme von Dreikörper-Wechselwirkungen nützlich sein (siehe Abschnitt 4.2.2).

Außer für dynamische Betrachtungen bietet die Kenntnis über den Verlauf des Potentials auch die Möglichkeit, Strukturen von Systemen zu bestimmen<sup>2</sup>. Die Wichtigkeit zeigt sich beispielsweise bei der Bestimmung der Strukturen von Clustern unterschiedlicher Teilchenzahl. Es zeigen sich dort häufig eine Vielzahl an stabilen, als auch metastabilen Formen. Ein anderer großer Anwendungsbereich solcher nicht-dynamischer Rechnungen besteht in der Festkörper- oder Oberflächenphysik. Bezogen auf eine Oberfläche kann die Rekonstruktion<sup>3</sup> derselben zu Veränderungen der chemischen und elektronischen Eigenschaften führen. Neben der Rekonstruktion der Oberfläche [49] aufgrund der gegenüber dem Festkörper geringeren Koordination der Teilchen, wirkt sich auch die Adsorption einzelner Teilchen auf die Positionen der Oberflächenatome aus (siehe Abschnitt 4.3).

Entscheidend für die Anforderungen solcher Strukturbestimmungen sind neben der Komplexität der Potentiale auch die dem iterativen Prozeß zugrunde gelegten Suchverfahren. Ziel ist es, mit angepaßten Suchalgorithmen über eine minimale Anzahl an Iterationsschritten zum globalen oder zu einem lokalen Minimum zu gelangen.

In den nachfolgenden Abschnitten wird sukzessive das benutzte Verfahren zur Strukturbestimmung erarbeitet. Dazu werden zunächst zwei Verfahren zur Findung des Energieminimums einer beliebigen Potentialenergiefläche vorgestellt. Daraufhin werden die verschiedenen zugrunde gelegten Potentiale spezifiziert und abschließend an einigen Systemen angewandt.

---

<sup>2</sup>Hierzu wird diejenige Struktur gesucht, die zur geringsten Gesamtenergie des Systems führt, d. h. das globale Minimum der mehrdimensionalen Potentialenergiefläche. Allerdings können auch die lokalen Minima von Interesse sein.

<sup>3</sup>Es handelt sich hierbei um eine Umordnung der einzelnen Teilchen, was zu veränderten Bindungsverhältnissen und Atomabständen führen kann.



## 4.1 Suchverfahren

Zur Bestimmung der Struktur eines Systems ist, wie in der Einleitung zu diesem Kapitel beschrieben, die Form der mehrdimensionalen Potentialenergiefläche entscheidend. Dabei nimmt das zu untersuchende System, sei es ein Cluster oder eine Oberfläche, eine Struktur an, welche die Gesamtenergie minimiert. Es kann sich hierbei um das globale Minimum, aber auch um eines der möglichen lokalen Minima der Potentialhyperfläche handeln. Die theoretische Bestimmung von Systemstrukturen ist daher gleichzusetzen mit der Auffindung der Minima der Potentialhyperfläche. Es ist daher wichtig, geeignete Suchverfahren zu finden, die möglichst wenige Iterationsschritte zum Erreichen des Minimums benötigen.

Die große Anzahl an Suchverfahren [50] läßt sich einteilen in solche, die lediglich den Funktionsverlauf und diejenigen, welche ebenfalls die Kenntnis der ersten Ableitungen<sup>4</sup> erfordern. Der Einsatz der verschiedenen Verfahren richtet sich nach den Anforderungen, die die Gradientenberechnung benötigt. Werden die Strukturuntersuchungen beispielsweise voll-quantenmechanisch durchgeführt, kann die Effektivität der gradientenbasierenden Suchverfahren gemindert sein. Dies ist besonders der Fall, sofern Basisfunktionen verwendet werden, die ausser von den Elektronen- noch von den Kernkoordinaten abhängen. So müssen neben den Hellmann–Feynman-Kräften [51, 52] noch Korrekturterme berücksichtigt werden [53].

Für die in diesem Kapitel behandelten Systeme wurden aufgrund des relativ einfach zugänglichen Gradienten und der geforderten schnellen Konvergenz gradientenbasierende Verfahren benutzt. Als besonders effektiv hat sich eine Kombination der im weiteren beschriebenen beiden Suchverfahren erwiesen:

betragsmäßig kleiner Gradient  $\longrightarrow$  Verfahren der konjugierten Gradienten  
 betragsmäßig großer Gradient  $\longrightarrow$  Variable-Metrik-Verfahren

### Verfahren der konjugierten Gradienten

Zur Bestimmung der Extrema einer Funktion  $f(\vec{x})$  wird diese zunächst um einen ausgezeichneten Punkt  $\vec{x}_0$  in eine Taylor-Reihe entwickelt:

$$\begin{aligned}
 f(\vec{x}_0 + \vec{x}) &= f(\vec{x}_0) + \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} x_i x_j + \dots & (i, j = x, y, z) \\
 &\approx c - \vec{b} \cdot \vec{x} + \frac{1}{2} \vec{x} \cdot \underline{\underline{A}} \cdot \vec{x}, & (4.1)
 \end{aligned}$$

---

<sup>4</sup>Im mehrdimensionalen Fall ist dies der Gradient.

wobei

$$c \equiv f(\vec{x}_0), \quad \vec{b} \equiv -\nabla f|_{\vec{x}_0}, \quad [A]_{ij} \equiv \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\vec{x}_0}. \quad (4.2)$$

In der quadratischen Näherung (4.1) der Funktion  $f$  ist der Gradient

$$\nabla f = \underline{\underline{A}} \cdot \vec{x} - \vec{b}. \quad (4.3)$$

Beim Ortswechsel um  $\delta \vec{x}$  ändert er sich folgendermaßen:

$$\delta(\nabla f) = \underline{\underline{A}} \cdot (\delta \vec{x}). \quad (4.4)$$

Zur Minimierung der Funktion  $f$  werden iterativ Bewegungsschritte ausgeführt<sup>5</sup>. Damit allerdings der aktuelle Minimierungsschritt  $\vec{v}$  nicht einen zuvor durchgeführten Schritt  $\vec{w}$  teilweise kompensiert, wird Orthogonalität gefordert

$$0 = \vec{v} \cdot \delta(\nabla f) = \vec{v} \cdot \underline{\underline{A}} \cdot \vec{w}. \quad (4.5)$$

Erfüllen die beiden Vektoren  $\vec{v}$  und  $\vec{w}$  diese Gleichung, werden sie als konjugiert zueinander bezeichnet. Zum Auffinden des Minimums einer Funktion, die exakt in einer quadratischen Form (4.1) dargestellt werden kann, genügen zum Erreichen des exakten Minimums genau  $N$  Schritte<sup>6</sup>, sofern die Bewegung stets in zueinander konjugierte Richtungen erfolgt.

Zur praktischen Durchführung dieses Verfahrens werden zuerst zwei Startvektoren gewählt:

$$\vec{g}_0 = \vec{h}_0 = -\nabla f(\vec{x}_0). \quad (4.6)$$

Daraufhin beginnt die iterative Bestimmung des Minimums in folgender Weise:

1.  $f(\vec{x}_k + \lambda \vec{h}_k)$  wird minimiert und der entsprechende Wert des Parameters mit  $\lambda^*$  bezeichnet. Desweiteren ist

$$\vec{x}_{k+1} := \vec{x}_k + \lambda^* \vec{h}_k. \quad (4.7)$$

2. Über das aktuelle  $\vec{x}_{k+1}$  lassen sich die Vektoren  $\vec{g}$  und  $\vec{h}$  definieren:

$$\vec{g}_{k+1} := -\nabla f(\vec{x}_{k+1}), \quad \vec{h}_{k+1} := \vec{g}_{k+1} + \gamma_k \vec{h}_k \quad (4.8)$$

$$\text{mit } \gamma_k = \begin{cases} \frac{\|\vec{g}_{k+1}\|^2}{\|\vec{g}_k\|^2} & \text{Fletcher-Reeves,} \\ \frac{(\vec{g}_{k+1} - \vec{g}_k) \cdot \vec{g}_{k+1}}{\|\vec{g}_k\|^2} & \text{Polak-Ribiere.} \end{cases}$$

Mit dem derart bestimmten Vektor  $\vec{h}_{k+1}$  wird die nächste Iteration gestartet.

<sup>5</sup>In den Extrema verschwindet der Gradient.

<sup>6</sup>Bei jedem Schritt wird eine lineare Minimierung durchgeführt.

Die ursprüngliche Form dieses Algorithmus geht auf Fletcher und Reeves zurück. Sie benutzten die oben angegebene Form zur Berechnung des Parameters  $\gamma_k$ . Später führten Polak und Ribiere eine etwas modifizierte Version ein, die prinzipiell der Orthogonalitätsbedingung (4.5) zu entsprechen scheint. Weil jedoch meist die zugrundeliegende Funktion keine exakte quadratische Form hat, kann hierbei diese Darstellung von  $\gamma_k$  konvergenzbeschleunigend wirken [54].

Da dieses Verfahren auf die Gradienteninformationen zurückgreift, hat es verbesserte Eigenschaften beim Übergang zu nicht-quadratischen Funktionen, d. h. die Gefahr von linearen Abhängigkeiten ist geringer.

### Variable-Metrik-Verfahren

Der Grundgedanke dieser Methode besteht in der iterativen Bestimmung der inversen Hesse-Matrix  $\underline{\underline{A}}^{-1}$ , d. h. es wird eine Sequenz von Matrizen  $\underline{\underline{P}}_i$  mit folgender Eigenschaft bestimmt:

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \underline{\underline{P}}_i = \underline{\underline{A}}^{-1}. \quad (4.9)$$

Die Relevanz dieser Größe wird bei der Anwendung des Newton-Verfahrens zur Bestimmung des Minimums deutlich. Die Taylor-Entwicklung der Funktion  $f(\vec{x})$  um den Ort  $\vec{x}_i$  herum ist:

$$f(\vec{x}) \approx f(\vec{x}_i) + (\vec{x} - \vec{x}_i) \cdot \nabla f(\vec{x}_i) + \frac{1}{2} (\vec{x} - \vec{x}_i) \cdot \underline{\underline{A}} \cdot (\vec{x} - \vec{x}_i), \quad (4.10)$$

womit nach dem Newton-Verfahren<sup>7</sup> ( $\nabla f(\vec{x}) = 0$ ) der nächste Iterationsschritt folgendermaßen gegeben ist:

$$\vec{x} - \vec{x}_i = -\underline{\underline{A}}^{-1} \cdot \nabla f(\vec{x}_i). \quad (4.11)$$

Da für die inverse Hesse-Matrix meist Approximationen verwendet werden, wird diese Vorgehensweise häufig auch mit Quasi-Newton-Verfahren bezeichnet. Bei der praktischen Durchführung der Variable-Metrik-Methode wird derart vorgegangen<sup>8</sup>:

1.  $\vec{x}_0$  und  $P_0$  werden willkürlich gewählt. Da  $P_0$  zusätzlich noch symmetrisch und positiv definit sein soll, wird meist mit der Einheitsmatrix gestartet.
2. Berechnung des Verschiebungsvektors  $\vec{h}_k = -P_k \cdot \nabla f(\vec{x}_k)$ .
3. Die lineare Minimierung in  $\vec{h}_k$ -Richtung ergibt den Parameter  $\lambda_k$  und den neuen Ortsvektor  $\vec{x}_{k+1} = \vec{x}_k - \lambda_k P_k \cdot \nabla f(\vec{x}_k)$ .

<sup>7</sup>Das Newton-Verfahren dient hier zur Nullstellenbestimmungen des Gradienten von  $f$ .

<sup>8</sup>Zur vereinfachten Notation wird die  $\underline{\underline{P}}$ -Matrix im weiteren ohne Unterstriche dargestellt.

4. Damit ergibt sich die aktuelle Approximation der inversen Hesse-Matrix zu<sup>9</sup>:

$$P_{k+1} = \begin{cases} P_k + \frac{\vec{u}\vec{u}^T}{\vec{u}\cdot\vec{v}} - \frac{P_k\vec{v}\vec{v}^T P_k}{\vec{v}\cdot P_k\cdot\vec{v}} & \text{DFP,} \\ \dots \text{ wie oben } \dots + (\vec{v}\cdot P_k\cdot\vec{v}) \vec{w}\vec{w}^T & \text{BFGS} \end{cases} \quad (4.12)$$

$$\text{mit} \quad \vec{u} = \vec{x}_{k+1} - \vec{x}_k = \lambda_k \vec{h}_k, \quad \vec{v} = \nabla f(\vec{x}_{k+1}) - \nabla f(\vec{x}_k),$$

$$\vec{w} = \frac{\vec{u}}{\vec{u}\cdot\vec{v}} - \frac{P_k\cdot\vec{v}}{\vec{v}\cdot P_k\cdot\vec{v}}.$$

5. Der iterative Prozeß wird mit  $k := k + 1$  beim Arbeitsschritt 2 fortgesetzt.

Verbesserungen des Variable-Metrik-Verfahrens bestehen darin, nicht die inverse Matrix, sondern direkt die Hesse-Matrix zu approximieren [55, 56]. Die Berechnung von Gleichung (4.11) reduziert sich somit auf das Lösen eines Satzes von linearen Gleichungen

$$\underline{\underline{A}} \cdot (\vec{x}_m - \vec{x}_i) = -\nabla f(\vec{x}_i). \quad (4.13)$$

Hierbei wirkt sich vorteilhaft aus, daß bei der iterativen Berechnung der genäherten Hesse-Matrix die Cholesky-Zerlegung [57] verwendet werden kann und sich dadurch der Aufwand erheblich reduziert. Zusätzlich verbleibt damit die Matrix positiv definit und nicht singulär.

## 4.2 Berechnung der Potentiale

Entscheidend für die makroskopischen Eigenschaften von Systemen sind zu einem großen Teil die Kräfte, welche zwischen den einzelnen elementaren Bausteinen bestehen. Da sich die Richtung und der Betrag der Kräfte aus dem Verlauf des Potentials  $V$  ableiten, ist eine genaue Kenntnis desselben erwünscht. Jedoch sind für den Verlauf unterschiedlicher Bereiche der Potentialhyperfläche auch verschiedene Wechselwirkungen maßgeblich, was eine Modellierung dieser mehrdimensionalen Funktion erschwert.

Allgemein läßt sich die Potentialhyperfläche eines Systems, das aus  $N$  miteinander wechselwirkender Teilchen zusammengesetzt ist, als Summe unterschiedlicher Beiträge schreiben [58]

$$V(\vec{R}) = \sum_{i=1}^N v_1(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N v_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j>i}^N v_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots, \quad (4.14)$$

<sup>9</sup>Da es sich nicht um die reale Hesse-Matrix handelt, sondern nur um eine Approximation an diese, gibt es unterschiedliche Methoden der Neubestimmung der aktuellen Näherungsmatrix. Meist werden die Approximationen von Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) und Davidon–Fletcher–Powell (DFP) angewandt.

wobei  $v_1$  die Beiträge äußerer Felder,  $v_2$  der Paar-Wechselwirkungen und  $v_3$  die Dreikörper-Wechselwirkungen sind.

Zur genaueren Spezifizierung des Potentials gibt es verschiedene Ansätze. Meist werden die unterschiedlichen Wechselwirkungen, deren Zusammenspiel den Verlauf des Potentials bestimmt, durch parameterabhängige, analytische Ausdrücke approximiert. Erst der Vergleich mit Experimenten liefert die nötigen Parameter. So lassen sich nicht-bindende Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken-Potentiale über Lennard-Jones-Potentiale [59], sowie Valenz-Kräfte aufgrund innerer Freiheitsgrade<sup>10</sup> über ein harmonisches Potential beschreiben. Für die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen eines Vielteilchensystems läßt sich damit folgender Ausdruck formulieren:

$$\begin{aligned}
 V(\vec{R}, \vec{l}, \vec{\theta}, \vec{\varphi}) = & \sum_{m < n}^{\text{nicht geb. Paare}} \left( U^{\text{el}}(\vec{r}_{mn}) + \frac{C_{12}^{mn}}{r_{mn}^{12}} - \frac{C_6^{mn}}{r_{mn}^6} \right) + \sum_{a,b}^{\text{H-Bind.}} \left( \frac{A^{ab}}{r_{ab}^{12}} - \frac{B^{ab}}{r_{ab}^{10}} \right) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_i^{\text{Bindungen}} f_i^l (l_i - l_0)^2 + \frac{1}{2} \sum_k^{\text{Bind.winkel}} f_k^\theta (\theta_k - \theta_0)^2 \\
 & + \frac{1}{2} \sum_j^{\text{Torsion}} U_j (1 - \cos(j\varphi - \delta)). \tag{4.15}
 \end{aligned}$$

Es bezeichnen dabei die Variablen  $a, b, n, m$  unterschiedliche Kraftzentren. Eine andere Möglichkeit, den Potentialverlauf analytisch zu beschreiben, basiert auf rein theoretischen Betrachtungen. Es werden dazu quantenmechanische *ab initio*-Berechnungen unterschiedlicher Systeme durchgeführt und daraufhin die Parameter der analytischen Funktion an diese angepaßt. Je nach Qualität der Darstellung enthält die analytische Funktion somit sämtliche Eigenschaften, auf denen die Rechnungen basierten. Gerade für schwere Systeme ist daher bei den *ab initio*-Rechnungen das Verwenden relativistischer Ansätze wichtig. Diese Variante der Potentialbestimmung ist Grundlage der weiteren Abschnitte.

### 4.2.1 Zweikörper-Potentiale

In die Zweikörper-Potentiale gehen lediglich die Informationen der Paar-Wechselwirkungen ein, was theoretische Berechnungen für alle möglichen Kombinationen von zwei Teilchen<sup>11</sup> erfordert. An jede der damit erhaltenen Potentialenergiekurven wird eine analytische Funktion angepaßt, wobei in dem hier dargestellten Fall zwei unterschiedliche Formen benutzt wurden:

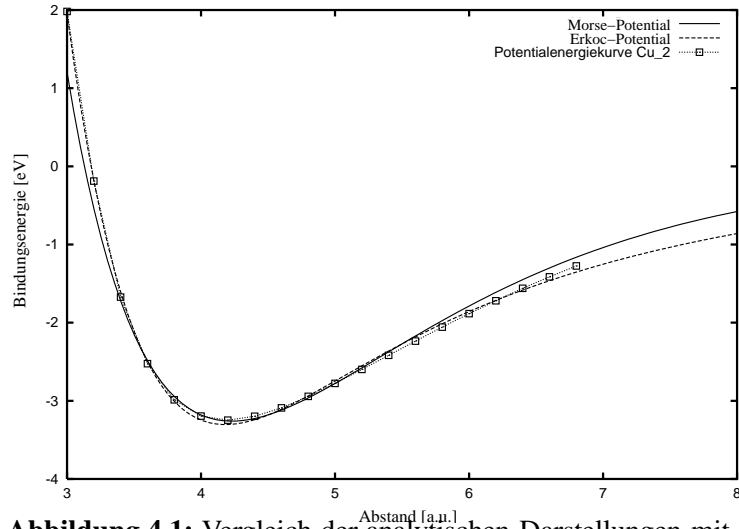
$$V(R) \approx \begin{cases} \alpha \left( 1 - e^{-\beta(R-R_0)} \right)^2 & \text{Morse-Potential,} \\ \lambda_1 \frac{e^{\alpha_1 R^2}}{R^{\beta_1}} + \lambda_2 \frac{e^{\alpha_2 R^2}}{R^{\beta_2}} & \lambda_1 \leq 0 \leq \lambda_2. \end{cases} \tag{4.16}$$

<sup>10</sup>Neben Torsionen beinhaltet dies auch Beiträge von Bindungs- und Knickschwingungen.

<sup>11</sup>Homo- und heteroatomar.

Sowohl in dem Morse-Potential [60] als auch in der zweiten Darstellung, die von Erkoç [61] vorgeschlagen wurde, sind  $\alpha_i, \beta_i, \lambda_i$  ( $i = 1, 2$ ) systemabhängige Parameter. Bei der zweiten Potentialdarstellung stellt, je nach Vorzeichen des Parameters  $\lambda$ , ein Term die attraktiven und der andere die repulsiven Anteile dar.

In der nebenstehenden Abbildung 4.1 ist der direkte Vergleich des berechneten Potentials mit den beiden analytischen Darstellungen gezeigt. Das Morse-Potential ist in der Nähe des Minimums angepasster, weist allerdings höhere Abweichungen bei größeren Distanzen auf. Hingegen läßt die von Erkoç motivierte Darstellung entgegengesetztes



**Abbildung 4.1:** Vergleich der analytischen Darstellungen mit der berechneten Kurve

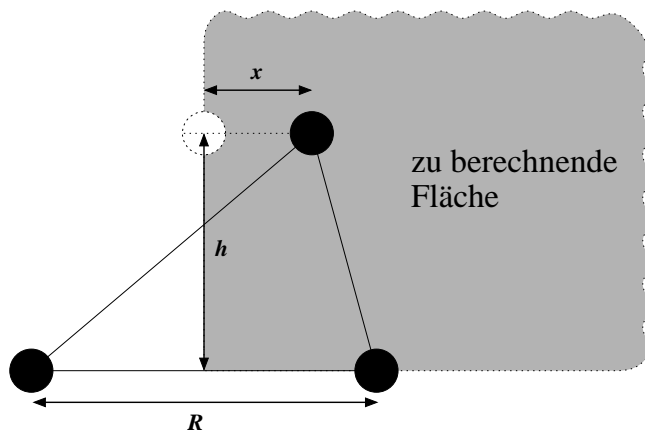
Verhalten erkennen. Welche Darstellung geeigneter ist, entscheidet die Größe des Systems. Wenig-atomige Systeme fordern ein gut reproduziertes Verhalten in der Nähe des Minimums. Das langreichweitige Verhalten ist aufgrund der meist geringen Distanzen der Teilchen sekundär.

Die gesamte Potentialhyperfläche ergibt sich, wie schon angesprochen, aus der Summe der Potentialenergiekurven sämtlicher Teilchenpaare. Gerade für umfangreichere Systeme ist daher aufgrund größerer Abstände eine gute Näherung erforderlich, da sich wegen der hohen Teilchenzahlen die Einzelfehler akkumulieren. Es kann dies sogar zu falschen Strukturen führen.

## 4.2.2 Mehrkörper-Potentiale

Nicht in allen vorkommenden Fällen genügt es, zur Simulation lediglich Paar-Wechselwirkungen zu benutzen. Vielmehr ist es gerade für kleine Kupfer-, Silber- oder Gold-Cluster auch erforderlich, Vielteilchen-Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Wie in Abschnitt 4.3 gezeigt wird, können sich die berechneten Strukturen solcher Systeme durch die Mitnahme von Dreikörper-Kräften erheblich verändern.

Soll auf experimentelle Ergebnisse verzichtet werden, also eine rein theoretische Ableitung des Dreikörper-Potentials aus Gleichung (4.14) angestrebt werden, bedeutet dies einen großen rechentechnischen Aufwand. So ist für homoatomare Systeme die Kenntnis über den Verlauf einer gesamten Potentialhyperfläche erforderlich<sup>12</sup>.



**Abbildung 4.2:** Darstellung der zu berechnenden Fläche eines drei-atomigen, heteroatomaren Systems

schon beim Paar-Potential, eine analytische Funktion an diese Stützstellen angepaßt. Es hat sich gezeigt, daß die von Aguado *et al.* [62, 63] vorgeschlagene funktionale Form besonders geeignet ist, um das globale Verhalten der Potentialhyperfläche mehr-atomiger Systeme abzubilden. Dazu wird für ein drei-atomiges System (ABC) analog zu Gl. (4.14) das Potential in reine Paar- und einen Dreikörper-Anteil aufgeteilt, wobei hier lediglich die Teilchenabstände relevant sind

$$V_{ABC}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) = - \sum_A v_A^{(1)} + \sum_{AB} v_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum_{ABC} v_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}). \quad (4.17)$$

In diesem Ausdruck sind  $v_A^{(1)}$  die Energien der separierten Atome in ihren entsprechenden elektronischen Zuständen, und die Zweikörper-<sup>14</sup> und Dreikörper-

<sup>12</sup>Für heteroatomare Systeme ist für alle vorkommenden Kombinationen von drei Teilchen und Teilchensorten die Berechnung der jeweiligen Potentialhyperfläche vonnöten.

<sup>13</sup>Die Dichte der zu berechnenden Stützstellen richtet sich nach dem Änderungsverhalten und der Relevanz des betrachteten Bereichs der Potentialhyperfläche. So ist die Dichte in Minimumnähe hoch und für große Teilchenabstände gering zu wählen.

<sup>14</sup>Diese enthalten die Kernabstoßung der unterschiedlichen Teilchen.

Dazu werden für verschiedene Konstellationen des drei-atomigen Systems voll-quantenmechanisch die totalen Energien bzw. die Bindungsenergien berechnet. Abbildung 4.2 zeigt ein Modell eines solchen Systems. Aufgrund der Symmetrie sind zur vollen Beschreibung des Potentials die drei Parameter  $R, h, x$  lediglich innerhalb des markierten Bereiches unabhängig voneinander zu variieren<sup>13</sup>. Nach den Rechnungen wird, wie

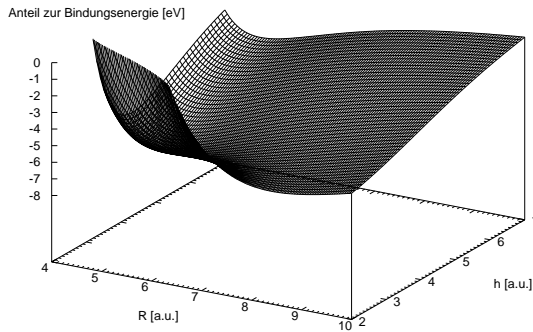
Terme sind als Polynome der Ordnung  $N$  bzw.  $M$  gegeben durch<sup>15</sup>:

$$v_{AB}^{(2)}(R_{AB}) = \underbrace{\frac{c_0 \cdot e^{-\alpha_{AB} R_{AB}}}{R_{AB}}}_{\text{kurz-}} + \underbrace{\sum_i^N c_i \cdot R_{AB}^i e^{-i\beta_{AB}^{(2)} R_{AB}}}_{\text{lang-reichweitig}}, \quad (4.18)$$

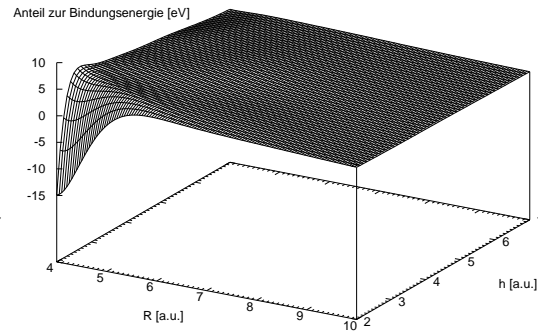
$$v_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) = \sum_{ijk}^M d_{ijk} \cdot R_{AB}^i e^{-i\beta_{AB}^{(3)} R_{AB}} \cdot R_{AC}^j e^{-j\beta_{AC}^{(3)} R_{AC}} \\ \times R_{BC}^k e^{-k\beta_{BC}^{(3)} R_{BC}}. \quad (4.19)$$

Für die sich aus dem Fit an die berechneten Werte ergebenden Parameter gelten sämtlich die Nebenbedingungen  $c_0, \alpha, \beta^{(2)}, \beta^{(3)} > 0$ . Die Aufteilung des Paar-Potentials bewirkt, daß das Potential  $v_{AB}^{(2)}$  für große Abstände gegen Null und für kleine Abstände gegen  $\infty$  strebt. Hingegen erzeugt beim Dreikörper-Term der Ausdruck<sup>16</sup>  $R_{AB} e^{-\beta_{AB}^{(3)} R_{AB}}$  den gewünschten Verlauf, daß, sofern eine der Abstandskordinaten gegen Null oder  $\infty$  strebt, dieser gesamte Anteil verschwindet.

Die Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigen für  $x = 0$  (vgl. Abb. 4.2) eines drei-atomigen Silbersystems den reinen Zweikörper- und den reinen Dreikörper-Anteil des mit der Fitfunktion bestimmten Gesamtpotentials.



**Abbildung 4.3:** Reiner Zweikörper-Anteil des Potentials



**Abbildung 4.4:** Reiner Dreikörper-Anteil des Potentials

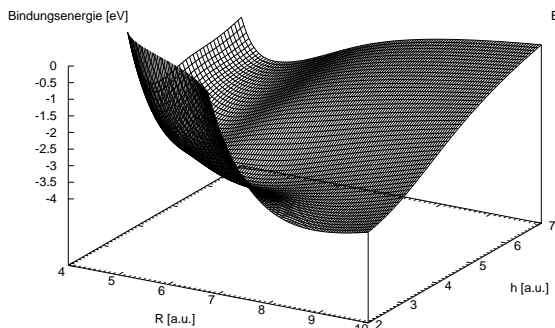
Im Limes für große Abstände zwischen den Teilchen verschwinden, wie erwartet, der Zweikörper- als auch der Dreikörper-Anteil.

<sup>15</sup>Die Indizes  $i, j, k$  haben tiefgestellt die Bedeutung eines Index und hochgestellt eines Exponenten.

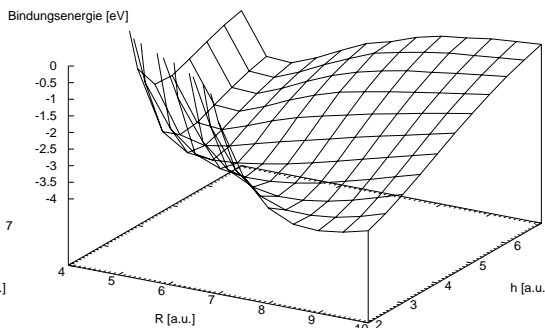
<sup>16</sup>Es handelt sich hierbei um eine modifizierte Form eines von Rydberg [64] eingeführten Ausdrucks.



Den Vergleich der berechneten Potentialenergiefläche für  $x = 0$  mit der nach der Fitprozedur erhaltenen analytischen Darstellung<sup>17</sup> geben die Abbildungen 4.5 und 4.6 wieder.



**Abbildung 4.5:** Mittels Fitfunktion berechneter Potentialverlauf für  $x = 0$



**Abbildung 4.6:** Voll-quantenmechanisch berechneter Potentialverlauf für  $x = 0$

Zu erkennen ist die hohe Qualität der nach dem Fit ermittelten funktionalen Form des Potentialverlaufs. Erst damit ist das Anwenden der gradientenbasierenden Suchverfahren, welche sensitiv auf Abweichungen reagieren, möglich.

Es sei noch bemerkt, daß die Berücksichtigung von Vierkörper-Kräften auf analoge Weise möglich ist und es auch für diesen Fall geeignete Fitprozeduren gibt. Problematisch dabei ist allerdings, daß dafür die Berechnung der Potentialhyperfläche des vier-atomigen Systems erforderlich ist, was aufgrund des zusätzlichen Freiheitsgrades gegenüber dem drei-atomigen Fall einen erheblichen Mehraufwand bedeutet.

### 4.3 Anwendung auf Cluster und Oberflächen

In diesem Abschnitt sollen unterschiedliche Beispielsysteme unter Verwendung der zuvor besprochenen Suchverfahren dargestellt werden. Das jeweils zugrunde gelegte Potential umfaßt im Fall der Oberflächen ausschließlich die Zweikörper-Anteile und für die Clusterstrukturen zusätzlich noch die Dreikörper-Anteile.

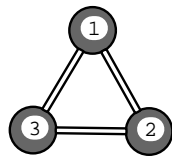
Bei der Untersuchung von Systemstrukturen besteht ein besonderes Interesse an kleinen Gold-, Silber- oder Kupfer-Clustern<sup>18</sup>, da sich bei diesen wider allen Erfahrungen bis zu einer bestimmten Teilchenzahl planare Strukturen finden lassen. Gerade für Gold wurden diese Ergebnisse experimentell und theoretisch bestätigt [65, 66].

<sup>17</sup>Diese Darstellung wird im Abschnitt 4.3 verwendet werden.

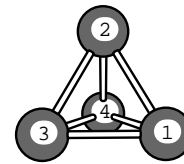
<sup>18</sup>Diese Elemente bilden die homologe Reihe.

In den Strukturuntersuchungen zu kleinen Silber-Clustern, die im folgenden dargestellt werden, konnte dieses Verhalten ebenfalls bestätigt werden und auf die Beimischungen der Dreikörper-Anteile zurückgeführt werden. Die dazu verwendete Potentialdarstellung entstammt dem in Abschnitt 4.2.2 besprochenen Verfahren. Eine vollständige Untersuchung der Strukturen kleiner Ag-Cluster findet sich in [67].

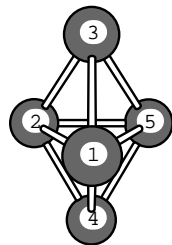
### Ag-Cluster



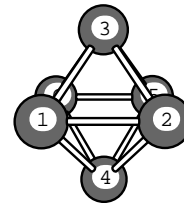
**Abbildung 4.7:** Ag<sub>3</sub> ohne Dreikörper-Anteil,  $r_{12} = 4.77$  a.u.



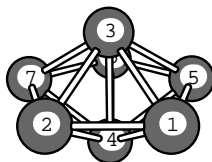
**Abbildung 4.8:** Ag<sub>4</sub> ohne Dreikörper-Anteil,  $r_{12} = 4.77$  a.u.



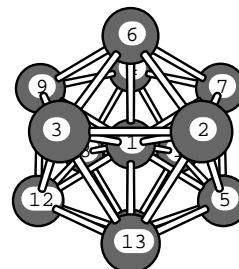
**Abbildung 4.9:** Ag<sub>5</sub> ohne Dreikörper-Anteil,  $r_{12} = 4.83$  a.u.,  $r_{13} = 4.70$  a.u.



**Abbildung 4.10:** Ag<sub>6</sub> ohne Dreikörper-Anteil,  $r_{12} = 4.68$  a.u.,  $r_{13} = 4.24$  a.u.

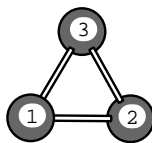


**Abbildung 4.11:** Ag<sub>7</sub> ohne Dreikörper-Anteil,  $r_{12} = 4.62$  a.u.,  $r_{13} = 4.69$  a.u.

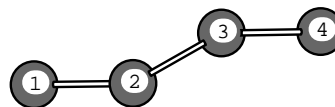


**Abbildung 4.12:** Ag<sub>13</sub> ohne Dreikörper-Anteil,  $r_{12} = 4.43$  a.u.,  $r_{13} = 4.66$  a.u.

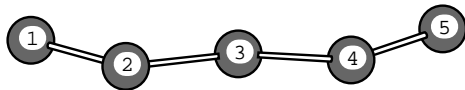
Die Abbildungen 4.7–4.12 zeigen die unter Auslassung der Dreikörper-Kräfte jeweils gefundene stabilste Struktur unterschiedlicher Silber-Cluster. Zusätzlich existieren ebenfalls zahlreiche andere Strukturen, deren Bindungsenergien allerdings geringer sind. Für Teilchenzahlen  $\geq 4$  zeigen sich räumliche Strukturen. Anders verhält es sich, sofern zusätzlich noch die Dreikörper-Kräfte berücksichtigt werden. Die nachfolgenden Abbildungen 4.13–4.16 geben einige der dabei erhaltenen stabilsten Clusterstrukturen wieder.



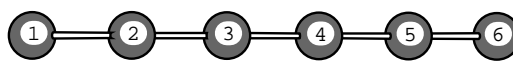
**Abbildung 4.13:**  $\text{Ag}_3$  mit Dreikörper-Anteil,  $r_{12} = 5.01$  a.u.



**Abbildung 4.14:**  $\text{Ag}_4$  mit Dreikörper-Anteil,  $r_{12} = 4.96$  a.u.,  $r_{13} = 9.75$  a.u.,  $r_{23} = 5.11$  a.u.



**Abbildung 4.15:**  $\text{Ag}_5$  mit Dreikörper-Anteil,  $r_{12} = 5.07$  a.u.,  $r_{13} = 10.49$  a.u.,  $r_{23} = 5.62$  a.u.,  $r_{24} = 11.19$  a.u.



**Abbildung 4.16:**  $\text{Ag}_6$  mit Dreikörper-Anteil,  $r_{12} = 5.02$  a.u.,  $r_{23} = 5.63$  a.u.,  $r_{34} = 5.86$  a.u.

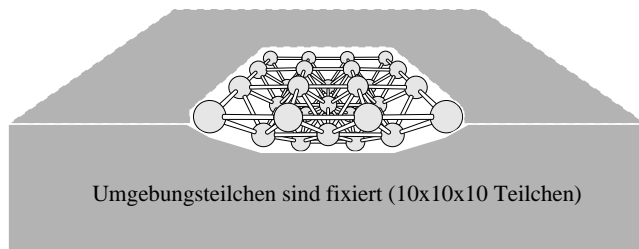
Wie für den  $\text{Ag}_6$ -Cluster läßt sich für den 7-atomaren Cluster die lineare Struktur als stabilste Form finden. Erst für Teilchenzahlen  $\geq 9$  sind die Formen wieder räumlich. Es läßt sich also schließen, daß zum einen die Mitnahme der Dreikörper-Wechselwirkungen und zum anderen die im gesamten Potential enthaltenen relativistischen Effekte erst die gewünschte Genauigkeit für eine korrekte Beschreibung liefern.

### Cu(100)-Oberfläche

Die Berechnung von Festkörper- oder Oberflächenstrukturen läßt sich auf viele unterschiedliche Fragestellungen anwenden. So können dadurch die Auswirkungen von Verunreinigungen oder Defekten innerhalb eines Festkörpers untersucht werden. Auch ist es möglich, das Verhalten der Teilchen unter Wirkung äußerer mechanischer Kräfte<sup>19</sup> abzuschätzen. Für die Oberflächenphysik besonders interessant sind Relaxationsprozesse. Darunter lassen sich die im Vergleich zum Festkörper veränderten

<sup>19</sup>Dies beinhaltet auch Verzerrungen.

Distanzen zwischen den Atomlagen nahe der Oberfläche verstehen. Ursache für dieses Verhalten kann einerseits die geringere Koordination der Oberflächenatome sein, aber auch die Anwesenheit einer Bedeckungsschicht. Ein anderes Anwendungsgebiet besteht in den Veränderungen der Oberflächenstrukturen aufgrund von Adsorptionsprozessen. Wird lediglich die Adsorption eines einzelnen Teilchens, d. h. ein stark lokalisierter Prozeß, betrachtet, erlaubt die Strukturbestimmung ebenfalls die Untersuchung der Reichweite von Sekundäreffekten<sup>20</sup>.



**Abbildung 4.17:** Modell des relaxierten Systems ( $10 \times 10 \times 10$  Teilchen). Die Umgebungsteilchen wurden währenddessen an ihren Positionen festgehalten. Aus Gründen der Übersicht sind die Umgebungsteilchen nur angedeutet.

dort lokalisierten Teilchen aber an ihren Positionen fixiert sind. Das Festhalten der Umgebungszentren legitimiert sich aus der Verwendung eines endlichen Systems als Oberfläche, da das System anderenfalls eine kugelförmige Struktur annehmen würde. Zur Durchführung der Strukturbestimmungen wird hier das im Abschnitt 4.2.1 dargestellte Zweikörper-Cu-Potential verwendet. Da das benutzte System relativ große Ausmaße besitzt, ist aufgrund der sich akkumulierenden Ungenauigkeiten der Dreikörper-Anteil nicht berücksichtigt.

Die Auswirkungen des Adsorbats auf die Positionen der Oberflächenatome soll Abbildung 4.18 verdeutlichen. Das Cu-Atom befindet sich etwa 0.9 a.u. oberhalb der Oberfläche. Zu erkennen ist eine deutliche Verschiebung der direkt unterhalb des Adatoms befindlichen Teilchen. Die dabei auftretenden Verschiebungen betragen bis zu 0.6 a.u. und haben weitere Auswirkungen auf benachbarte Teilchen. So führen für dieses System die schon erwähnten Sekundäreffekte zu merklichen Änderungen bis zu den übernächsten Nachbarn.

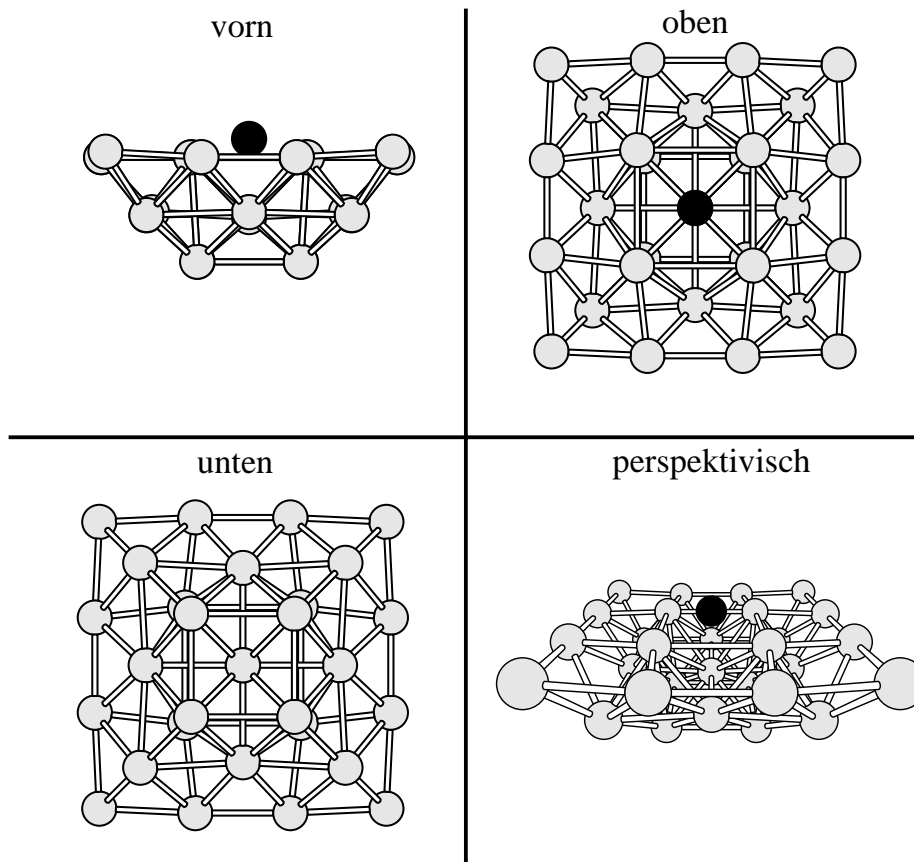
Speziell für den Adsorptionsprozeß läßt sich daraus schließen, daß in dem hier angeführten System für eine realistische Beschreibung die Relaxation der Oberflächenatome prinzipiell hilfreich sein kann, sofern der Bindungsabstand des Adsorbats

Abbildung 4.17 zeigt schematisch die praktische Durchführung einer Simulation zur Oberflächenrelaxation bzw. -rekonstruktion. In dem hier angeführten Beispiel wird die Cu(100)-Oberfläche in zwei Bereiche eingeteilt: Den inneren Teil<sup>21</sup>, dessen Teilchen sich frei rearrangieren können, sowie den äußeren Teil, dessen Wechselwirkungen auf den inneren Bereich zwar berücksichtigt werden, die

<sup>20</sup>Darunter sind Positionsänderungen von Teilchen zu verstehen, die aufgrund der Rekonstruktion der Oberfläche nahe der Adsorptionstelle hervorgerufen werden.

<sup>21</sup>Dieser Teil besteht aus 16 Teilchen in der ersten Lage, 9 in der zweiten und 4 in der dritten Lage.

klein ist. Da die Verschiebungen der einzelnen Atome im Vergleich zur Gitterkonstanten relativ groß sind, können damit ebenfalls Änderungen im Verlauf der Potentialenergiekurve erwartet werden.



**Abbildung 4.18:** Verschiedene Ansichten des relaxierten Systems. Analog zu Abb. 4.17 wurden die hier nicht dargestellten Umgebungsteilchen fixiert. Der Abstand des Adatoms zur Oberfläche beträgt  $\approx 0.9$  a.u.



# Kapitel 5

## Laserinduzierte Desorption

Wechselwirken Festkörper oder Moleküle mit elektromagnetischer Strahlung, kann dies zum Aufbrechen von chemischen Bindungen führen. Es wird dabei speziell das Aufbrechen einer Bindung an einer Festkörperoberfläche, dem das Ablösen eines Objektes<sup>1</sup> folgt, als *Desorption* oder *Ablation* bezeichnet [68]. Während bei der Desorption im wesentlichen Atome oder Moleküle von der Oberfläche abgelöst werden, existiert bei der Ablation eine größere Vielfalt an abgelösten Objekten. Eine Unterscheidungsmöglichkeit liefert die verwendete Einstrahlenergie, die bei der Laserdesorption deutlich kleiner ist, als bei der Laserablation. Daher lösen sich beim Desorptionsprozeß lediglich wenige, auf der Oberfläche adsorbierte Atome oder Moleküle ab.

Beim Desorptionsprozeß, der durch Lasereinstrahlung induziert ist, stellt sich die Frage, auf welche Weise die elektromagnetische Strahlung an die Adsorbate koppelt und diese sich dann schließlich von der Oberfläche ablösen können. Im allgemeinen erfolgt die Desorption in drei Teilschritten. Zunächst wird das eingestrahle Laserlicht vom Gesamtsystem<sup>2</sup> absorbiert. Aufgrund der dadurch erzeugten elektronischen oder vibronischen Anregung bricht die Bindung zwischen Substrat und Adsorbat, welches damit schließlich in die Gasphase entweichen kann.

Bei diesem Prozeß ist zu klären, wie eine elektronische Anregung des Systems zum Aufbrechen der chemischen Bindung führt. Hierbei unterscheidet man im wesentlichen die beiden folgenden Mechanismen:

- *Thermische Desorption*: Dieser Prozeß zeichnet sich dadurch aus, daß die elektronische Anregung an Gitterschwingungen im Festkörper ankoppelt und einen Temperaturanstieg beim Festkörper bewirkt<sup>3</sup>. Somit erhöht sich für das Adsorbat die Wahrscheinlichkeit, das bindende Potential der Oberfläche zu überwinden und sich von dieser abzulösen. Experimente zu diesem Prozeß, der auch

---

<sup>1</sup>Es kann sich dabei um Atome, Moleküle oder homo- bzw. heteroatomare Cluster handeln.

<sup>2</sup>Adsorbat–Substrat-Komplex.

<sup>3</sup>Dieser ist meist proportional zur eingestrahelten Laserfluenz.

laserinduzierte thermische Desorption genannt wird, geben Aufschluß über das Verhalten von Materialien bei hohen Heizraten [69, 70].

- *Nicht-thermische Desorption:* Bewirkt das eingestrahlte Laserlicht direkt eine Anregung in einen unbesetzten elektronischen Zustand des Systems, dem das Ablösen des Adsorbats folgt, handelt es sich um eine nicht-thermische Desorption [69, 71]. Es sollte mit dieser Art der photochemischen Reaktion möglich sein, gezielt Modifikationen an Oberflächen vorzunehmen.

Bezüglich der nicht-thermischen Desorption besteht ein besonderes Interesse darin, daß dieser Prozeß nicht nur bei Isolatoren oder Halbleitern, sondern auch bei Metallen auftreten kann. Dazu ermöglichen es die äußeren Bedingungen, daß die Stärke der Elektron–Phonon-Kopplung soweit reduziert ist, daß sich das Adsorbat ablösen kann, bevor die elektronische Anregung vollständig relaxiert ist. Der experimentelle Nachweis der nicht-thermischen Desorption von Atomen einer Metalloberfläche ist aufgrund der kurzen Lebensdauer der angeregten Zustände sehr schwierig. Allerdings ist mit rauhen Oberflächen<sup>4</sup> eine verbesserte experimentelle Untersuchbarkeit gegeben [72, 73].

## 5.1 Experiment

Die experimentellen Arbeiten, denen sich die in diesem Kapitel dargestellten Berechnungen widmen, sind in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Träger an der Universität Kassel durchgeführt worden [74].

Dazu wurden Natrium-Cluster bzw. Kalium-Cluster hinsichtlich ihres Verhaltens bei nicht-thermischer Desorption untersucht. Es sollte zum einen die schon in der Einleitung erwähnte elektronische Anregung näher untersucht werden, und zum anderen über spektrale Resonanzen der Desorptionsrate die Möglichkeit einer selektiven Ablösung bestimmter Bindungsplätze beantwortet werden.

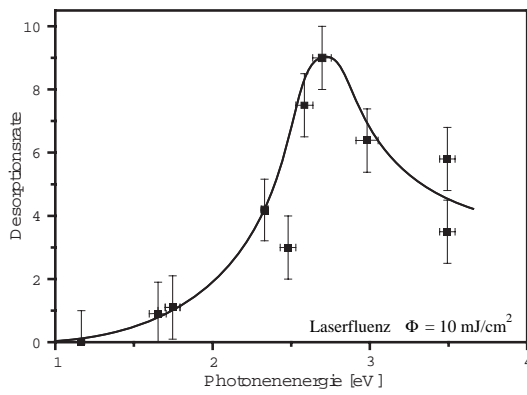
Die Cluster, die auf einer Quarzoberfläche aufgedampft sind, werden mit Laserlicht unterschiedlicher Energie, aber konstanter Laserfluenz bestrahlt. Die Abbildungen 5.1 und 5.2 zeigen resonanzartige Erhöhungen der Desorptionsraten bei jeweils einer Laserenergie, siehe nachfolgende Tabelle:

Na	2.7 eV
K	1.7 eV

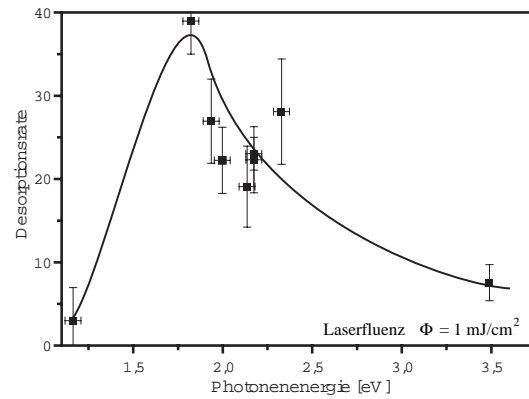
---

<sup>4</sup>Rauhe Oberflächen besitzen eine hohe Anzahl an gering koordinierten Bindungsplätzen.





**Abbildung 5.1:** Laserenergieabhängige Desorptionsrate für Natrium



**Abbildung 5.2:** Laserenergieabhängige Desorptionsrate für Kalium

Die Ursache der resonanten Erhöhung der Desorptionsrate kann unterschiedlichen Ursprungs sein<sup>5</sup>:

- Desorption aufgrund einer Feldverstärkung,
- direkte elektronische Anregung des Adatoms in einen ungebundenen Zustand.

Bei der aus der klassischen Elektrodynamik bekannten Feldverstärkung handelt es sich um eine durch Anwesenheit der meist mehratomigen Teilchen hervorgerufene Verstärkung des elektromagnetischen Feldes. Ursachen dafür sind zum einen Spitzeneffekte wegen der Krümmung der Teilchenoberflächen. Diese können allerdings als gering angesehen werden, da aufgrund der Teilchengröße die Cluster eine stark ellipsoide Struktur aufweisen und sich deshalb die Feldverstärkung hauptsächlich auf die Substratebene beschränkt [75]. Zum anderen wirkt ebenfalls die Anregung von Oberflächenplasmon-Polaritonen<sup>6</sup> feldverstärkend.

In Abbildung 5.3 ist der Vergleich zwischen der Desorptionsrate und der Extinktion<sup>7</sup>, die auch als Maß für die Anregbarkeit eines Plasmons angesehen werden kann, für Kalium gezeigt (für Natrium ist das Verhalten ähnlich). Die beiden Maxima in der Extinktionskurve können direkt den beiden unterschiedlichen Schwingungsmoden der Plasmonen (senkrecht und parallel zur Substratoberfläche) zugeordnet werden, welche aufgrund der ellipsoidalen Struktur der Teilchen existieren<sup>8</sup>. Die Lage des Maximums der Desorptionsrate liegt in dem energetischen Bereich zwischen den bei-

<sup>5</sup>Es werden nur die beiden wahrscheinlichsten Prozesse genannt.

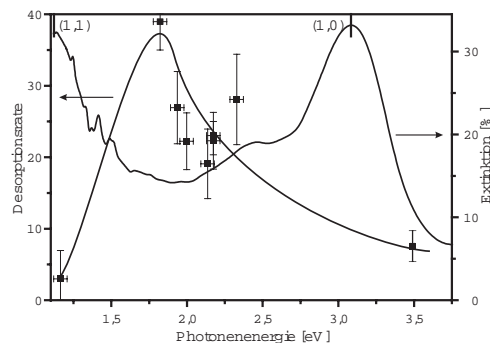
<sup>6</sup>Es handelt sich dabei um kollektive Elektronenschwingungen, die in der Clusterphysik als Oberflächenplasmon-Polaritonen bekannt sind und im weiteren als Plasmonen bezeichnet werden.

<sup>7</sup>Die Extinktion gibt den Anteil des Laserlichtes an, der vom Substrat absorbiert wird.

<sup>8</sup>Über die Lage der beiden Maxima läßt sich auf die Form (bzw. das Achsenverhältnis) der Teilchen rückschließen.

den Plasmonanregungen. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß auch bei dieser Energie der Anteil der Feldverstärkung aufgrund von Plasmonen gering ist.

Zusammenfassend läßt sich aus den durchgeführten Experimenten schließen, daß, aufgrund des geringen Anteils, die Feldverstärkung nicht die alleinige Ursache für die resonanzartigen Erhöhungen der Desorptionsraten sein kann. Vielmehr muß ein weiterer Prozeß die gesteigerte Desorption begünstigen. Aus diesem Grund wurden Rechnungen durchgeführt, die die Möglichkeit der Desorption aufgrund direkter Elektronanregung im Adatom untersuchen sollten.

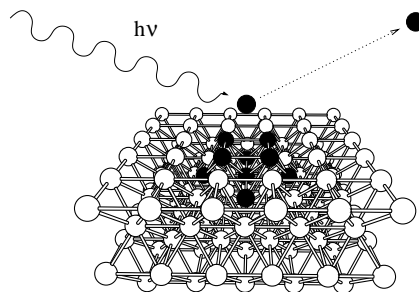


**Abbildung 5.3:** Vergleich der Desorptionsrate und der Extinktion für Kalium

## 5.2 Theoretisches Modell

Zur theoretischen Untersuchung der resonanzartigen Erhöhung des Desorptionssignals von rauen Alkalimetaloberflächen wird zunächst aus der aufgrund der Teilchengröße als eben angenommenen Teilchenoberfläche ein Modellcluster herausgenommen. Abbildung 5.4 zeigt ein Modell des Systems, wobei in die Berechnungen nur der dunkel markierte Teil einging. Dieser Ausschnitt aus der (100)-Oberfläche besteht aus 4 Atomen in der ersten und 5 Atomen in der zweiten Lage. Zusätzlich befindet sich ein Adatom des gleichen Elementes in variablem Abstand an der vierfach-koordinierten Position auf dem Cluster.

Unter Verwendung der jeweiligen Gitterkonstanten wird mittels dieses Modells zunächst die Potentialenergiekurve des Grundzustandes<sup>9</sup>, also die Bindungsenergie des Adatoms in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche bestimmt. Für die Austausch-Korrelations-Wechselwirkung wurde hier das Funktional von Becke und Perdew [18, 20] verwandt, da sich mit diesem für Bindungsenergien gute Übereinstimmungen erzielen lassen.



**Abbildung 5.4:** Modell des berechneten Systems. Lediglich der dunkle Teil des Oberflächenausschnitts ist Grundlage der Berechnungen.

Bei dem Abstand des Adatoms, welchem

<sup>9</sup>Es handelt sich um den Grundzustand des Gesamtsystems, Cluster + Adatom.

anhand der Potentialenergiekurve die größte Bindungsenergie zugeordnet werden kann, erfolgt daraufhin eine Untersuchung der Anregungsenergien unterschiedlicher Zustände des Adatoms.

Bei der Durchführung solcher Rechnungen erweist sich die Anregung als problematisch, da die  $\psi_i$  molekulare Orbitale sind, also Orbitale des gesamten Systems. Um dennoch einen Zugang zu bekommen, läßt sich ausnutzen, daß die MOs eine Linearkombination von AOs (2.28), also an Atomen zentrierte Orbitale sind. Die Analyse der atomaren Zusammensetzung aller MOs, die sich aus der Rechnung im Minimum der Grundzustandskurve ergeben haben, gibt unter Zuhilfenahme der Koeffizienten aus Gl. (2.28) Aufschluß über die Gewichtung der Beiträge der einzelnen AOs zum jeweiligen MO. Sind diejenigen MOs lokalisiert, bei denen der Anteil der AOs des Adatoms dominiert, kann zur Berechnung der totalen Energie des angeregten Systems ein Elektron von der Fermi-Kante in eines der zuvor bestimmten MOs gesetzt und dort fixiert werden. Bei der Fixierung des Anregungselektrons kann das in Kapitel 3.4 geschilderte Verfahren sehr nützlich sein. Abschließend gibt eine Bestimmung der Anregungsenergie des einzelnen, abgelösten Atoms Hinweise auf den möglichen Desorptionsverlauf.

In den nachfolgenden beiden Abschnitten werden derartige Berechnungen für die beiden experimentell behandelten Systeme Natrium und Kalium besprochen.

### 5.3 Na auf Na (100)

Zur Simulation der Desorption wird, wie schon im vorigen Abschnitt angesprochen, zunächst die Bindungsenergie des Adatoms in Abhängigkeit vom Abstand zum 9-atomigen Ausschnitt der (100)-Oberfläche bestimmt. Dabei wird zum einen aus Gründen der Genauigkeit das System in der Quadrupol-Näherung<sup>10</sup> behandelt, und zum anderen bei Raumtemperatur, wegen der verbesserten Konvergenz. Aus dieser Grundzustandskurve ergeben sich für Natrium eine Bindungsenergie von 1.00 eV und ein Bindungsabstand von 1.4 a.u.

Die Analyse der molekularen Orbitale hinsichtlich ihrer Zusammensetzung für diesen Abstand des Adatoms ist in Abb. 5.5 zusammengefaßt. Allerdings sind von den 280 möglichen MOs<sup>11</sup> lediglich die nahe des Fermi-Niveaus unbesetzten Orbitale dargestellt, da hauptsächlich diese für eine elektronische Anregung relevant sind. Desweiteren sind in der Abbildung sowohl der prozentuale Anteil bestimmter Adatom-Zustände angegeben, der aufgrund der LCAO-Koeffizienten bestimmt wurde, als auch die Anregungsenergien, die nötig sind, um ein Elektron vom Fermi-Niveau in einen dieser Zustände anzuregen.

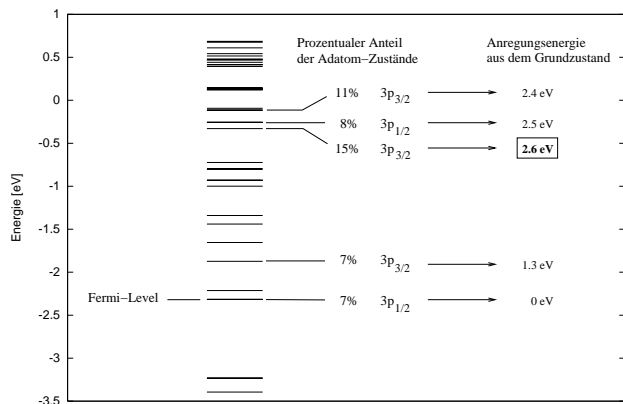
---

<sup>10</sup>D. h. die Winkelabhängigkeit der Modelldichte, Gl. (3.3), geht bis zum Drehimpuls  $l = 2$ .

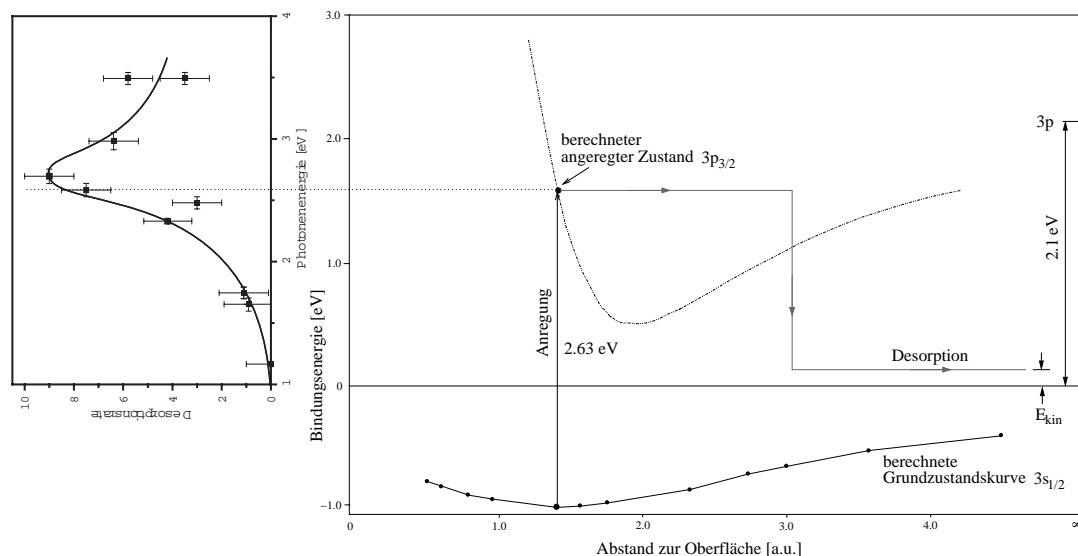
<sup>11</sup>Diese Anzahl ergibt sich aus der für Natrium gewählten Basis (1s–3p, 3d).

Problematisch bei der Analyse der MO-Zusammensetzung ist einerseits die hohe Anzahl derselben, allerdings auch die umfangreiche Zusammensetzung eines einzelnen MOs. Wohingegen die energetisch tiefliegenden Zustände meist eindeutig einem bestimmten Zentrum zugeordnet werden können, d.h. stark lokalisiert sind, tragen zu den MOs nahe der Fermi-Energie bis zu 50 unterschiedliche Symmetrie-Orbitale bei. Vor diesem Hintergrund ist klar, daß ein prozentualer Anteil von

10–20 % ebenfalls ein Indiz für eine signifikante Zuordenbarkeit ist. Abbildung 5.5 sind zwei MOs zu entnehmen, die einen Adatom-Anteil >10 % haben.



**Abbildung 5.5:** Darstellung der Einteilchen-Energien der Grundzustandsrechnung mit einer Zuordnung zu den entsprechenden Adatom-Zuständen und den Anregungsenergien.



**Abbildung 5.6:** Darstellung des Desorptionsprozesses. Das Adatom wird angeregt, entfernt sich von der Oberfläche und desorbiert schließlich in einem energetisch niedrigerem Zustand.

Die Anregungsenergie eines Elektrons in das MO mit dem maximalen Adatom-Beitrag (15 %) ist 2,63 eV, was sich sehr gut mit dem experimentellen Wert deckt<sup>12</sup>.

<sup>12</sup>Die Abhängigkeit der berechneten Anregungsenergien vom verwendeten Austausch-

Dies würde eine Anregung des Elektrons in den  $3p_{3/2}$ -artigen Zustand des Adatoms, welcher aufgrund der Anwesenheit einer Oberfläche modifiziert ist, bedeuten. Es sei bemerkt, daß bei den Rechnungen zum angeregten System verglichen mit den Grundzustandsbetrachtungen nur ein geringer Ladungstransfer<sup>13</sup> zum Adatom beobachtbar ist. Dieses kann als weiterer Hinweis für eine am Adatom lokalisierte Anregung gesehen werden.

Schließlich stellt sich noch die Frage, ob das Elektron während des Desorptionsprozesses in dem angeregten Zustand verharrt oder wieder in den Grundzustand zurückfällt. Rechnungen zum Anregungsspektrum des abgelösten Na-Atoms zeigen nahezu eine energetische Entartung<sup>14</sup> des  $3p_{1/2}$ - und des  $3p_{3/2}$ -Zustands mit einer Anregungsenergie von etwa 2.1 eV. Dieser Wert liegt allerdings fast 0.5 eV oberhalb der Energie des angeregten Systems (Cluster + Adatom), weshalb anzunehmen ist, daß das Adatom nach der Desorption in seinem Grundzustand vorliegt.

Somit läßt sich der in Abb. 5.6 dargestellte Desorptionsverlauf skizzieren: Das einstrahlte Laserlicht regt im System ein Elektron in einen Zustand an, der dem  $3p_{3/2}$ -Zustand des Adsorbats entspricht, worauf sich das Adatom auf der angeregten Potentialenergiekurve<sup>15</sup> von der Oberfläche entfernen kann. Während des Entfernens geht das Adatom wieder in seinen Grundzustand über und desorbiert schließlich mit einer kinetischen Restenergie<sup>16</sup>. Es ist anzunehmen, daß der Übergang des Adatoms vom angeregten Zustand zum Grundzustand über mehrere, sich kreuzende Potentialenergiekurven dieses Vielteilchensystems verläuft, womit sich auch die gemessene kinetische Restenergie legitimiert. Allerdings ist eine Berechnung des Desorptionsverlaufes, d.h. die Bestimmung der totalen Energie des angeregten Systems bei unterschiedlichen Adatom-Abständen, aufgrund der Dichte an Zuständen und der Fülle an sich kreuzenden Potentialenergiekurven trotz Zustandsverfolgung nicht durchführbar.

## 5.4 K auf K (100)

Bei den Berechnungen für das Kalium-System wird analog zum Natrium vorgegangen. Als atomare Basis werden  $1s-4p$ -Wellenfunktionen (inkl.  $3d$ ) verwendet. Für das System im Grundzustand ergibt sich damit bei einem Bindungsabstand von 4.2 a.u. eine Bindungsenergie von 0.72 eV.

---

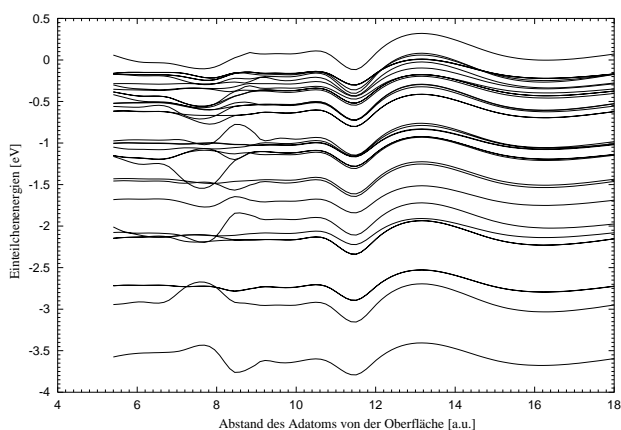
Korrelations-Funktional ist sehr gering. Die funktionalimmanenten Fehler scheinen sich bei der dazu nötigen Differenzbildung von totalen Energien nahezu aufzuheben.

<sup>13</sup>Dieser wurde über die Mulliken-Zahlen (siehe Kapitel 3.2.1) bestimmt.

<sup>14</sup>Für Natrium ( $Z=11$ ) sind die relativistischen Korrekturen gering.

<sup>15</sup>Diese ist lediglich schematisch angedeutet.

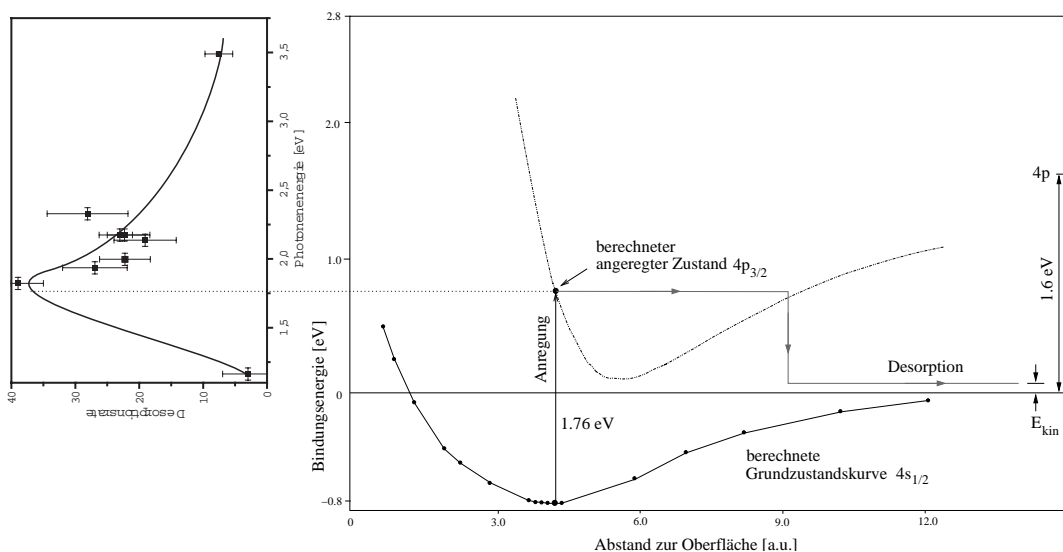
<sup>16</sup>Experimentell wurde diese zu  $\approx 100$  meV bestimmt, allerdings mit einem großen Fehlerbalken.



**Abbildung 5.7:** Verlauf der Einteilchen-Energien in Abhängigkeit vom Abstand des K-Adatoms von der Oberfläche (Grundzustandsrechnung).

In der nachfolgenden Analyse der MOs sind aufgrund der größeren atomaren Basis im Vergleich zum Natrium nun 360 Orbitale zu betrachten. Die Schwierigkeit unter dieser großen Anzahl an MOs diejenigen zu bestimmen, die primär am Adatom lokalisiert sind, soll Abb. 5.7 verdeutlichen. Der dargestellte Energieausschnitt zeigt zum einen die Dichte der unterschiedlichen MOs als auch die zahlreichen Kreuzungen der Einteilchen-Zustände.

Beide Aspekte wirken sich erschwerend auf die Energieberechnungen des angeregten Systems aus. Mit der schon erwähnten Zustandsverfolgung lassen sich wie beim Natrium unterschiedliche Anregungsenergien finden, die ebenfalls nur einen geringen Ladungstransfer zum Adatom bewirken. Diejenige mit dem maximalen Adatom-Anteil (12.9 %) beträgt 1.76 eV und entspricht einer Anregung in den  $4p_{3/2}$ -artigen Zustand des Adatoms.



**Abbildung 5.8:** Darstellung des Desorptionsprozesses. Das Adatom wird angeregt, entfernt sich von der Oberfläche und desorbiert schließlich in einem energetisch niedrigerem Zustand.

Eine weitere Anregungsmöglichkeit ist der  $4p_{1/2}$ -artige Zustand bei 1.92 eV. Allerdings liegt der Adatom-Anteil nur bei etwa 7%. In den nach diesen Rechnungen durchgeführten experimentellen Messungen konnte der Wert 1.76 eV nahezu exakt bestätigt werden.

Abbildung 5.8 zeigt den Desorptionsverlauf des Kalium-Adatoms, wobei ebenfalls die Potentialenergiekurve des angeregten Systems wieder nur angedeutet ist.

## 5.5 Resümee

Anhand der durchgeführten Rechnungen zur direkten Elektronenanregung konnte für Natrium die energetische Lage der resonanzartigen Erhöhung der Desorptionsrate reproduziert werden. Für Kalium konnte in den nach den Rechnungen durchgeführten Experimenten ebenfalls die über Elektronenanregung bestimmte Anregungsenergie manifestiert werden.

Es läßt sich also aussagen, daß der Mechanismus der laserinduzierten Desorption in diesem Fall auf eine Anregung innerhalb des Adatoms und ein darauffolgendes Ablösen von der Cluster-Oberfläche zurückführbar ist. Während des Desorptionsvorganges geht das Adatom wieder in seinen Grundzustand über.

Außerdem kann aufgrund der in den Rechnungen benutzten Systemgeometrie und der guten Übereinstimmung mit den experimentellen Werten angenommen werden, daß sich wegen der geringeren Koordination an Terrassenplätzen die Desorption der einzelnen Atome zunächst von diesen und darauffolgend von Kanten- oder Eckpositionen vollzieht. Allerdings hat diese Aussage nur Gültigkeit, sofern eine höher koordinierte Bindung des Adsorbats an die Oberfläche mit einer meßbaren Veränderung des elektronischen Verhaltens des Adsorbats verbunden ist. Dieses Resultat kann von experimenteller Seite dazu verwandt werden, mittels Laserlicht definierter Energie gezielte Manipulationen von Cluster-Oberflächen auf atomarer Skala durchzuführen.





# Kapitel 6

## Adsorption an Oberflächen

Oberflächenreaktionen haben im Laufe der Entwicklung stetig an Bedeutung gewonnen. So werden heute etwa 90 % aller chemischen Produkte über katalytische Reaktionen hergestellt, wobei der eigentliche Prozeß an der Oberfläche des Katalysators stattfindet. Dazu ist es notwendig, daß ein Atom oder Molekül aus der Gasphase an die Oberfläche eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit anlagert. Dieser Vorgang wird als *Adsorption* bezeichnet. Das an die Oberfläche (*Absorbent*) anlagernde Teilchen ist das *Adsorbat*<sup>1</sup>.

Entdeckt wurde die Adsorption wahrscheinlich 1777 sowohl von Scheele als auch von Fontana. Scheele [76] fand heraus, daß beim Erhitzen von Holzkohle zuvor adsorbiertes Gas desorbierte und nach Abkühlen der Holzkohle wieder an derselben adsorbierte. Priestley machte ähnliche Untersuchungen, bemerkte allerdings, daß sich die Zusammensetzung des zunächst adsorbierten und dann desorbierten Gases ändert, sofern Frischluft angeboten wird.

Die Grundlagen der Adsorption wurden kontrovers diskutiert. In einer frühen Veröffentlichung von Faraday [77] legte er die Möglichkeit dar, daß die Gase aufgrund einer elektrischen Kraftwirkung adsorbierten. Hingegen war Berzelius [78] der Ansicht, daß die besten Absorbenten poröse Materialien seien und somit die Adsorption ein Prozeß sei, der durch die Oberflächenspannung oder eine ähnliche Kraftwirkung hervorgerufen werde. 1881 schlug Kayser [79] die Unterscheidung zwischen Adsorption und *Absorption* vor. Die Adsorption zeichnet sich dadurch aus, daß die Gasmoleküle lediglich an der Oberfläche des Absorbenten binden. Dagegen dringen bei der Absorption die Gasmoleküle direkt in den Festkörper oder die Flüssigkeit ein und werden dort gebunden. Somit skaliert die Menge an adsorbierten Molekülen mit der Größe der Oberfläche des Absorbenten, wohingegen bei der Absorption das Volumen entscheidend ist.

Zur Natur der Bindung bei der Adsorption schlug Taylor 1931 wiederum eine Unterscheidung in zwei grundsätzlich unterschiedliche Mechanismen vor:

---

<sup>1</sup>Der umgekehrte Vorgang des Ablösens von der Oberfläche wird *Desorption* genannt.

- *Physisorption*: Das Molekül adsorbiert ohne signifikante Änderung der elektronischen Struktur,
- *Chemisorption*: Der Prozeß der Adsorption bewirkt eine signifikante Störung der elektronischen Struktur.

So ist es auch verständlich, daß die Bindungsenergien bei der Chemisorption etwa um einen Faktor zehn größer sind als bei der Physisorption. Allerdings ist anzumerken, daß der Übergang zwischen beiden Mechanismen unscharf ist. Beispielsweise ändert sich zwar bei der Adsorption von CO an einer Pt(111)-Oberfläche die Geometrie des CO-Moleküls kaum, jedoch gibt es starke Änderungen in der Vibrationsfrequenz des Moleküls.

In den 1960er Jahren erhielt die Oberflächenphysik einen wichtigen Aufschwung, da mit dem Beginn der amerikanischen Raumfahrt neue Fragestellungen aufkamen. Zur Simulation der außeratmosphärischen Bedingungen wurden zahlreiche Ultrahochvakuum-Systeme (UHV) hergestellt. Damit war es dann möglich, Oberflächenreaktionen ohne äußere Atmosphäre bzw. unter kontrollierten Druckverhältnissen durchzuführen.

Neben der Raumfahrt wirkte sich auch die Entwicklung integrierter Schaltkreise als sehr förderlich aus. Es bestand ein Bedarf daran, die Prozeßtechnik<sup>2</sup> zur Herstellung der Schaltkreise präzise zu kontrollieren. Als Folge davon wurden zahlreiche Apparaturen zur Oberflächenanalyse entwickelt, die heute sogar auf molekularer Ebene arbeiten.

Außer an der Weiterentwicklung experimenteller Verfahren zur Oberflächenanalyse und Reaktionskontrolle bestand und besteht auch weiterhin ein großes Interesse an theoretischen Beschreibungsmethoden. Diese sollen einen tieferen Einblick in die bei katalytischen Reaktionen ablaufenden Prozesse liefern. Da allerdings eine Oberfläche ein unendlich ausgedehntes System dargestellt, das gegenüber einem Molekül zusätzliche Effekte aufweist, sind bei den theoretischen Beschreibungsversuchen zusätzliche Näherungen nötig. Zum einen die Art, aber auch der Bereich, in dem Approximationen vorgenommen werden, limitieren dabei die Anwendbarkeit des individuellen theoretischen Modells.

## 6.1 Theoretische Modelle zur Beschreibung von Oberflächen

Zum theoretischen Verständnis des Bindungsverhaltens von Molekülen an Oberflächen gibt es verschiedene Ansätze. Die ersten Versuche beschränkten sich auf die Physisorption [80]. London schlug 1930 ein quantitatives Modell vor, welches die Adsorption auf das Wirken physikalischer Kräfte zurückführte. Er nahm an, daß

---

<sup>2</sup>Es wird dabei ein Film auf ein Halbleitersubstrat aufgebracht.

das Adsorbat mit jedem Oberflächenatom über ein additives Paar-Potential wechselwirkt. Unter der Voraussetzung, daß sowohl das Gas, als auch die nicht-metallische Oberfläche unpolar<sup>3</sup> sind, konnte die Wechselwirkung über ein Lennard-Jones-6–12-Potential dargestellt werden. Aus diesen beiden Annahmen leitete er für die Bindungsenergie den Ausdruck

$$E_{M-S}(z_M) = \varrho_S \pi C_{\text{Lond}} \left( \frac{(r_e^S)^6}{5 z_M^9} - \frac{1}{z_M^3} \right) \quad \text{mit} \quad C_{\text{Lond}} = \frac{3}{2} \alpha_M \alpha_S \frac{I_M I_S}{I_M + I_S} \quad (6.1)$$

ab. Hierbei ist  $\varrho_S$  die Teilchendichte der Oberfläche (engl: *surface*),  $z_M$  der Abstand des Moleküls vom Substrat,  $r_e^S$  die Distanz im Minimum des angenommenen Lennard-Jones-Potentials, und  $C_{\text{Lond}}$  ist ein Parameter, der sich aus der nach London benannten Gleichung ergibt. In diesen Parameter gehen die Polarisierbarkeiten  $\alpha$  und die Ionisationspotentiale  $I$  von Molekül und Substrat ein.

Im Laufe der darauffolgenden Jahre wurde dieses Modell stetig verbessert [81, 82]. So konnten die mit damaliger Genauigkeit gemessenen Werte erstaunlich gut reproduziert werden. Allerdings zeigte dieses Modell bei der Anwendung auf Metalloberflächen Schwächen, obwohl schon 1936 Lennard-Jones für diesen Fall eine Gleichung ableitete, die strukturell Gl. (6.1) entsprach. Die Ursachen dafür lagen allerdings in der starken Idealisierung, die Lennard-Jones vornahm<sup>4</sup>. Doch auch für diesen Fall der Physisorption konnten wichtige Verbesserungen erzielt werden (siehe hierzu [80]). Somit wird heute ebenfalls der Physisorptionsprozeß einfacher Gase an Metalloberflächen sehr gut verstanden.

Hingegen sind die Modelle zur Beschreibung von Chemisorptionsprozessen nicht derart weit entwickelt. Zunächst wurden sehr einfache Methoden angewandt, die auf experimentellen Parametern beruhten. Diese semi-empirischen Verfahren führten bei der Berechnung von Adsorptionseigenschaften zu erstaunlich guten Ergebnissen, ließen sich jedoch theoretisch kaum verifizieren. Um aber auch dem theoretischen Verständnis genüge zu tun, wurden daraufhin quantenmechanische Methoden entwickelt<sup>5</sup>.

### 6.1.1 Semi-empirische Verfahren

#### Pauling-Verfahren

Das erste Modell zur Beschreibung der Chemisorption wurde von Pauling [83] vorgeschlagen. Dazu betrachtete er zwei Atome A und B, die jeweils ein freies Elektron

<sup>3</sup>Z. B. kein permanentes Dipolmoment besitzen.

<sup>4</sup>Beispielsweise wurde die Metalloberfläche mit einer unendlichen Leitfähigkeit angenommen und die durch die Oberfläche hervorgerufenen Polarisierungen des Moleküls sowie etwaige abstoßende Kräfte aufgrund sich überlappender Orbitale vernachlässigt.

<sup>5</sup>Diese sind zum Teil ungenauer als die einfachen Methoden, lassen sich aber theoretisch untermauern.

zur Bindung beitragen können. Werden nun die beiden Atome einander angenähert, läßt sich die Energie im gebundenen Zustand als eine Taylor-Reihe der *Bindungsordnung*<sup>6</sup> schreiben. Unter Anwendung dieses Grundgedankens erhielt er schließlich für die Bindungsenergie beider Atome:

$$E_{A-B} = \frac{1}{2} (E_{A-A} + E_{B-B}) + \gamma_{\text{Pa}} (\chi_A - \chi_B)^2. \quad (6.2)$$

$\gamma_{\text{Pa}} = \frac{1}{\text{eV}}$  bezeichnet eine universelle Konstante, und  $\chi$  sind die sogenannten *Elektronegativitäten*. Durch Anpassung dieser Gleichung an experimentell bestimmte Bindungsenergien berechnete Pauling die Elektronegativitäten einzelner Elemente<sup>7</sup>.

Eine Erweiterung dieses Verfahrens auf die Adsorption von Molekülen (M) an Metalloberflächen (S) wurde von Eley [84] durchgeführt. Er ersetzte die Elektronegativitäten durch die Austrittsarbeit<sup>8</sup> der Oberfläche:

$$E_{M-S} = E_M^0 + E_S^0 + \gamma_{\text{Pa}} (\chi_M - \chi_S)^2. \quad (6.3)$$

Der erste Term entspricht der Bindungsenergie des Moleküls  $E_M^0 = \frac{1}{2} E_{M-M}$ , und der zweite ist bestimmt über die Sublimationsenthalpie des Metalls  $E_S^0 = \frac{1}{12} \Delta H_{\text{subl}}$ . Die  $\chi$  sind proportional zur Austrittsarbeit. Mit diesem Modell konnte die Größenordnung der Bindungsenergie korrekt angegeben werden. Erst durch Anpassung von  $E_S^0$  an Bandstrukturrechnungen [85] ließen sich gute Übereinstimmungen mit experimentell gemessenen Bindungsenergien erzielen.

## Hückel-Verfahren

Die ersten Adsorptionsrechnungen, die auf quantenmechanischen Prinzipien beruhen, benutzten die Hückel-Methode. Dabei wird der Erwartungswert des Hamilton-Operators in der Hartree-Fock- oder Kohn-Sham-Darstellung angenähert durch

$$\langle \psi_i | \mathcal{H} | \psi_j \rangle = \begin{cases} \varepsilon_i & i = j, \\ \varepsilon_{ij}^{\text{xc}} \langle \psi_i | \psi_j \rangle & i \neq j, \end{cases} \quad (6.4)$$

wobei  $\varepsilon_i$  und  $\varepsilon_{ij}^{\text{xc}}$  an experimentelle Festkörperwerte angepaßt werden. Limitiert ist der Anwendungsbereich des Hückel-Verfahrens auf atomare Chemisorptionsprozesse an einfachen Metalloberflächen. Erst durch zahlreiche Erweiterungen konnte dieser Bereich ausgedehnt werden. So können mit dem *extended Hückel-Verfahren* auch Adsorptionen an Übergangsmetallen beschrieben werden [86].

<sup>6</sup>Diese Größe verringert um 1 gibt in Elektronenladungen den Ladungstransfer aufgrund der Bindung an.

<sup>7</sup>Gleichung (6.2) kann zur Definition der Elektronegativität benutzt werden.

<sup>8</sup>Energie, die zum sukzessiven Auslösen von Elektronen aus der Oberfläche aufgebracht werden muß. Im Englischen wird dies mit *work function* bezeichnet.

### Embedding-Atom-Verfahren

Bei dieser Methode [87], die ihren Ursprung in der Dichtefunktionaltheorie hat, wird die totale Energie einer metallischen Oberfläche als Summe einer *Einbettungsfunktion*  $F_i(\varrho_i)$  und der Kern–Kern-Abstoßung zweier Atome  $\phi_{ij}(R_{ij})$  dargestellt:

$$E^{\text{tot}} = \sum_i F_i(\varrho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(R_{ij}). \quad (6.5)$$

Dabei ist  $\varrho_i = \sum_{j \neq i} \varrho_j^a(R_{ij})$  eine Superposition atomarer Ladungsdichten und  $R_{ij}$  der Abstand der Atome  $i$  und  $j$ . Die Einbettungsfunktion ist definiert als diejenige Energie, die nötig ist, ein Atom in die lokale, homogene Ladungsverteilung der übrigen Metallatome einzubetten.

Ermittelt werden die beiden Funktionen  $F_i$  und  $\phi_{ij}$  durch Anpassung an unterschiedliche<sup>9</sup> experimentelle Daten [88]. Der Anwendungsbereich dieser Methode ist bestimmt durch das verwendete Potential und die dabei einfließenden experimentellen Werte. So lassen sich mit dem entsprechenden Potential Aussagen über Gitterdynamiken, Oberflächenphononen sowie Diffusionsprozesse treffen. Problematisch und limitierend ist allerdings, daß nur für wenige Elemente entsprechende Potentiale zur Verfügung stehen.

Neben diesen drei Methoden gibt es noch zahlreiche andere semi-empirische Verfahren, die allerdings hier nicht näher ausgeführt werden können. Eine Zusammenfassung findet sich in [86, 89].

### 6.1.2 Jellium-Modell

Das einfachste, rein-quantenmechanische Modell zur Beschreibung von Festkörpern und Oberflächen ist das Jellium-Modell. Die Idee dabei ist es, die Ladungen der Kerne  $Z_k$  über das gesamte System mit dem Volumen  $V$  als konstante, verschmierte Ionenladungen darzustellen:

$$\varrho(\vec{r}) = \sum_k \frac{Z_k}{V}. \quad (6.6)$$

Die Elektronen bewegen sich daher innerhalb des Festkörpers in einem konstanten effektiven Potential. Somit wird erreicht, daß die Wellenfunktionen innerhalb des Festkörpers ebene Wellen sind und an den Oberflächen exponentiell abfallen. Problematisch ist allerdings der stufenhafte Abfall der Ionenladungsdichte an den Rändern, dem die Wellenfunktionen nur langsam folgen können. Dies führt zu effektiven Dipolen an den Rändern und Oberflächen.

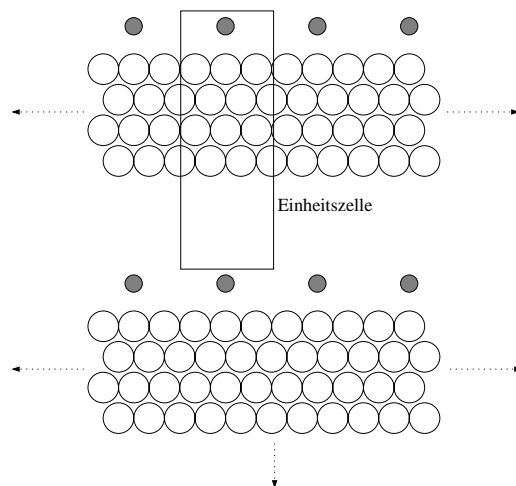
<sup>9</sup>Gleichgewichtsdichten, Sublimationsenergien, Elastizitätskonstanten, usw.

Aufgrund der homogen verteilten Kernladung ist dieses Modell auf Metalle beschränkt, deren Potentiale nur gering unter Ortsveränderung variieren. Es kann zur Beschreibung von Festkörpern oder Oberflächen herangezogen werden, die von s- oder p-Bändern dominiert werden<sup>10</sup>, was vor allem auf Alkalimetalle zutrifft.

### 6.1.3 Slab-Modell und Superzellen

Einen neueren Zugang zur Beschreibung von Adsorptionsprozessen stellen das Slab-Modell und die Verwendung von Superzellen dar. Die Idee beim Slab-Modell [90–92] ist es, die Oberfläche als eine endliche Scheibe von Atomen zu betrachten. Diese Scheibe ist entlang der Oberfläche unendlich ausgedehnt, in senkrechter Richtung allerdings auf wenige Atomlagen beschränkt. Erreicht wird die zweidimensionale Unbeschränktheit dadurch, daß lediglich eine Einheitszelle betrachtet und diese in Richtung der Oberfläche periodisch fortgesetzt wird. Die Einheitszelle besteht aus mehreren Atomlagen sowie dem Adsorbat auf einer Oberflächenseite der Scheibe. Zur Beschreibung der Wellenfunktionen werden meist Bloch-Wellen als Basisfunktionen benutzt<sup>11</sup>.

Auf diese Weise lassen sich leicht Festkörpereigenschaften sowie Bandstrukturen bestimmen. Ebenfalls findet es Anwendung bei der Untersuchung von Adsorptionen. Nachteilig an diesem Modell ist zum einen, daß aufgrund der periodischen Fortsetzung stets eine effektive Bedeckung des Adsorbats vorliegt. Es treten somit unerwünschte Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten untereinander und zwischen einem Adsorbat mit den Oberflächenzentren der benachbarten Einheitszellen auf. Gerade zur Untersuchung lokaler Phänomene ist es daher notwendig, die Ausmaße der Einheitszelle in Oberflächenrichtung zu maximieren. Ein weiterer Punkt ist die vertikale Ausdehnung. Damit sich das System wie ein Festkörper verhält, kann die Berücksichtigung von 5–12 Atomlagen nötig sein. Diese beiden Aspekte können die Größe der Einheitszelle und damit das reell zu berechnende System erheblich vergrößern.



**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung der Verwendung von Superzellen.

<sup>10</sup>Daher entziehen sich Metalle mit d-Bändern diesem Modell.

<sup>11</sup>Die gesamte Behandlung wird im  $\vec{k}$ -Raum durchgeführt.

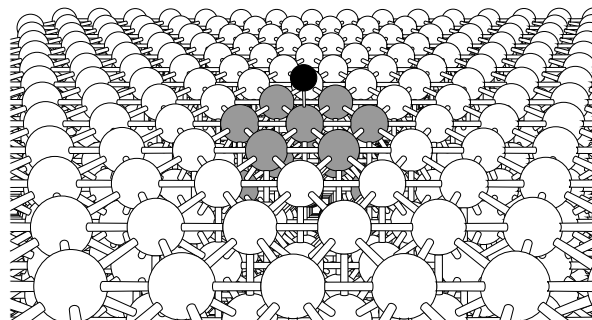
Eine Erweiterung des Slab-Modells stellt die Verwendung von Superzellen (siehe Abb. 6.1) dar. Die Vorgehensweise ist dabei analog zur Slab-Methode, hingegen wird die Einheitszelle zusätzlich noch in vertikaler Richtung periodisch fortgesetzt. Da die Einheitszelle auch das Adsorbat enthält, wird dieses beim Fortsetzungsprozeß ebenfalls übertragen. Es wird daher in  $z$ -Richtung zwischen jeder Einheitszelle ein Freiraum eingefügt. Die Anzahl dieser *leeren* Vakuumlagen muß derart gewählt werden, daß die Wechselwirkungen eines Adsorbats mit der Unterseite der darüberliegenden Einheitszelle klein sind.

Zwar lassen sich mit diesen beiden Methoden relativ einfach Bandstrukturen berechnen, da aber die Anzahl der zu berücksichtigenden Basisfunktionen stark mit der Größe der Einheitszelle zunimmt, kann der numerische Aufwand zur Aufstellung der benötigten Matrixelemente beträchtlich sein.

### 6.1.4 Cluster-Näherung

Unter der Annahme, daß der Adsorptionsprozeß ein lokales Phänomen ist und sich lediglich auf einen kleinen Ausschnitt der Oberfläche beschränkt, wird bei diesem Modell die Oberfläche durch einen Cluster der am Adsorptionort lokalisierten Atome simuliert. Die Atome, die die Oberfläche oder den Festkörper repräsentieren, sind an ihren Kristallpositionen fixiert. Hinsichtlich dieses einfachen Modells können somit für die Berechnung von Adsorptionsgrößen effiziente Methoden der Molekülphysik angewandt werden.

Bei fixierten Clusteratomen ist diese Methode auf nicht oder nur schwach<sup>12</sup> rekonstruierende Oberflächen beschränkt. Auch sollte sich die Oberflächenstruktur während des Adsorptionsprozesses kaum ändern. Allerdings gibt es hinsichtlich der Berücksichtigung von Relaxationsprozessen und Oberflächenrekonstruktionen in diesem Modell zahlreiche Erweiterungen<sup>13</sup>.



**Abbildung 6.2:** Schematische Darstellung der Cluster-Näherung

Das Hauptproblem liegt allerdings darin, eine angemessene Clustergröße zu bestimmen, da der Rechenaufwand bei großen Clustern und die Ungenauigkeit bei kleinen Clustern miteinander konkurrieren. Die untere Grenze der Clustergröße ist gegeben durch:

<sup>12</sup>Die Rekonstruktion muß sich auf ein bis zwei Atomlagen beschränken.

<sup>13</sup>Siehe hierzu Kapitel 4.

- Der Cluster sollte groß genug sein, daß sich Bandstrukturen ausbilden können. Dies ist erforderlich, damit der Cluster eine realistische Beschreibung eines Festkörpers liefert.
- Hervorgerufen durch die Endlichkeit des Clusters treten zusätzliche, unerwünschte Randeffekte auf, die in den Cluster hineinreichen. Daher sollte die Größe des Systems gewährleisten, daß diese Effekte keine oder nur geringe Auswirkungen auf den eigentlichen Adsorptionsprozeß haben.
- Bei nicht-metallischen Oberflächen treten meist Friedel-Oszillationen auf, die durch die lokale Störung des Adsorbats induziert werden. Diese periodischen Dichteschwankungen können langreichweitige Auswirkungen haben und sollten im Cluster enthalten sein.

Zur genauen Bestimmung der benötigten Clustergrößen gab es zahlreiche Ansätze [93–95]. Es zeigte sich, daß die Größe des zu wählenden Clusters stark vom jeweiligen System abhängt und zuweilen eine Konvergenz der berechneten Werte nur mit mehreren hundert Atomen erzielt werden kann<sup>14</sup>.

Es existieren aber einige Systeme, bei denen schon 10 bis 15 Atome eine gute Beschreibung liefern. An mehreren Systemen, wie z. B. CO an Pt(111) konnte die Wirksamkeit der Cluster-Näherung bestätigt werden [96].

## 6.2 Einbettungsmethoden

Die Einbettungsmethoden beruhen ähnlich wie schon die Cluster-Näherung auf der Annahme, daß die Auswirkungen der Adsorption auf die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche zu einem großen Anteil auf den näheren Bereich des Adsorptionsortes beschränkt sind. Der restliche Oberflächenbereich wird als vom Adsorbat ungestört betrachtet.

Viele Einbettungsmethoden gehen auf die Arbeiten von Grimley und Pisani [97] zurück, die ein System, bestehend aus Adsorbat und endlicher Oberfläche, als in einen (halb-)unendlichen Festkörper eingebettet betrachtet haben. Eine Erweiterung dieser auf dem Green-Funktionen-Formalismus beruhenden Methode wurde von Lang und Williams [98] durchgeführt, die die delokalisierten Energiebänder der Oberfläche zu modellieren versuchten. Es liegt dabei das Hauptaugenmerk auf den Wellenfunktionen des Systems, dessen Hamilton-Operator additiv aus der ungestörten Oberfläche in Jellium-Näherung und dem Potential eines radialsymmetrischen Adsorbatatoms hervorgeht. Sie konnten zeigen, daß die Bindung, die hauptsächlich die elektronische Dichte in Adsorbatnähe stört, zwischen dem Adsorbat und den Leitungsbandzuständen der Metalloberfläche stattfindet<sup>15</sup>. Allerdings

<sup>14</sup>In einigen Fällen wurde aufgrund der begrenzten Rechenkapazitäten keine Konvergenz erreicht.

<sup>15</sup>Die Bindung ist delokalisiert.



weist dieses Modell Schwächen bei der Berechnung von Bindungsenergien und -abständen auf.

Nördlinger [99] und Nørskov [100] dehnten das Modell von Lang und Williams, welches auf eine Darstellung der Oberfläche in Jellium-Näherung beschränkt war, auf die Beschreibung von Oberflächen aus, deren Atome auch d-Orbitale als Valenz-Zustände besitzen. In ihrem *effektives Medium-Modell* ersetzten sie die Jellium-Green-Funktion der Oberfläche durch die exakte. Neben diesen Verfahren gibt es noch eine Vielzahl anderer Einbettungsmethoden, die zum Teil Verbesserungen der bereits geschilderten darstellen. Einen guten Überblick liefern Masel [89] und Whitten [86] sowie die darin aufgeführten weiterführenden Literaturhinweise.

Daneben existiert noch die Methode der Cluster-Einbettung, die eine Erweiterung der Cluster-Näherung<sup>16</sup> darstellt. Dazu wird die unendlich ausgedehnte Oberfläche in Cluster und Umgebung aufgeteilt, wobei der Cluster vollständig behandelt wird und in der zum Teil endlichen Umgebung Approximationen vorgenommen werden. Da dieses Modell Grundlage der weiteren Betrachtungen ist, werden in diesem Kapitel verschiedene Arten der Einbettung eines Clusters in eine Umgebung vorgestellt.

Zunächst wird eine modifizierte Variante des von Whitten und Pakkanen [101] vorgeschlagenen Modells beschrieben, welches zum Teil als Grundlage der in Kapitel 7.1 beschriebenen Methode dient. Prinzipiell ähnlich ist das zweite Verfahren, in welchem über das Kopieren des Potentials versucht wird, Festkörperverhalten zu erreichen. Abschließend soll ein Modell geschildert werden, welches den Formalismus der Green-Funktionen zur Einbettung benutzt.

### 6.2.1 LCLU-Modell

Die Einbettung wird bei diesem von Duarte und Salahub [102] benutzten Verfahren zur Beschreibung von Chemisorptionsprozessen mittels Dichtefunktional-Rechnungen<sup>17</sup> durchgeführt. Wie schon zuvor angesprochen, basiert es auf einer Methode, die von Whitten und Pakkanen [101] entwickelt wurde.

Zur Unterteilung des Systems in *Cluster* und *Umgebung* dient eine selbstkonsistente Berechnung eines großen Clusters<sup>18</sup>. Die Größe des LCLU ergibt sich aus der Forderung, daß der überwiegende Anteil der Wechselwirkungen der auf der Metalloberfläche delokalisierten Elektronen mit dem Adsorbat enthalten sein sollen. Nach dieser Rechnung wird das System in Umgebungs- und Cluster-Bereich<sup>19</sup> unterteilt. Damit auch die elektronische Dichte, die sich nach Gl. (2.16) aus den MOs ergibt, aufgeteilt werden kann, werden die MOs des Gesamtsystems zunächst mittels eines

---

<sup>16</sup>siehe Abschnitt 6.1.4.

<sup>17</sup>Vergleiche Kapitel 2.

<sup>18</sup>LCLU-Rechnung (*large cluster*).

<sup>19</sup>Der Cluster-Bereich (typisch ca. 20 Atome) besteht aus Adsorbat und den nahegelegenen Oberflächenatomen.

Verfahrens, das von Foster und Boys [103] entwickelt wurde, lokalisiert<sup>20</sup>. Der Grad der Lokalisierung dieser MOs wird über den Überlapp  $\langle \psi_i | \psi'_i \rangle$  definiert. Dabei sind die  $\psi_i$  die am Cluster lokalisierten MOs und  $\psi'_i$  dieselben MOs, allerdings nur aus atomaren Orbitalen der Umgebungsatome zusammengesetzt<sup>21</sup>. Dieser Ansatz basiert darauf, daß sich die MOs aus einer Linearkombination atomarer Wellenfunktionen  $\varphi_i$  zusammensetzen. Hat der so ermittelte Überlapp einen Wert kleiner als ein frei wählbares<sup>22</sup>  $\epsilon$ , wird das MO dem Cluster ( $\psi_i^{\text{cl}}$ ) zugeordnet, ansonsten der Umgebung<sup>23</sup> ( $\psi_i^{\text{env}}$ ). Damit läßt sich die Dichte des Gesamtsystems additiv aus der Ladungsdichte des Clusters  $\varrho^{\text{cl}}$  und der Umgebung  $\varrho^{\text{env}}$  zusammensetzen:

$$\begin{aligned} \varrho(\vec{r}) &= \sum_i n_i |\psi_i(\vec{r})|^2 = \sum_i n_i^{\text{cl}} |\psi_i^{\text{cl}}(\vec{r})|^2 + \sum_i n_i^{\text{env}} |\psi_i^{\text{env}}(\vec{r})|^2 \\ &= \varrho^{\text{cl}}(\vec{r}) + \varrho^{\text{env}}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (6.7)$$

Es sind hierbei  $n_i$  die Besetzungszahlen der entsprechenden MOs. Die ursprünglichen MOs  $\tilde{\psi}_i$  sind Lösungen der Kohn–Sham-Gleichungen

$$\hat{F} \tilde{\psi}_i = \varepsilon_i \tilde{\psi}_i. \quad (6.8)$$

Daher wird dieselbe Aufteilung in Cluster und Umgebung jetzt beim Fock-Operator durchgeführt,  $F = F^{\text{cl}} + F^{\text{env}}$ , wobei die einzelnen Matrixelemente des Clusters gegeben sind durch

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{\text{cl}} &= h_{\mu\nu} + \langle \varphi_\mu | \int \frac{\varrho^{\text{cl}}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + v_{\text{xc}}[\varrho^{\text{cl}}] | \varphi_\nu \rangle \\ \text{mit } h_{\mu\nu} &= \langle \varphi_\mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{r}_A|} + \sum_B [V_{\text{MCP}} - P_{\text{MCP}}] | \varphi_\nu \rangle. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Hierbei laufen die Indizes  $\mu$  und  $\nu$  über alle Basisfunktionen des inneren Clusters. Die beiden Anteile mit dem Index MCP (*model core potential*) sind das Modell-Potential ( $V$ ) und der Projektionsoperator ( $P$ ) einer möglichen Frozen-Core-Rechnung [105]. Der Umgebungsteil des Fock-Operators wird beschrieben durch

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{\text{env}} &= \langle \varphi_\mu | V^{\text{eb}} | \varphi_\nu \rangle \\ &= \langle \varphi_\mu | -\sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{r}_A|} + \int \frac{\varrho^{\text{env}}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + \tilde{v}_{\text{xc}}[\varrho^{\text{env}}] + \hat{\varphi} | \varphi_\nu \rangle, \end{aligned} \quad (6.10)$$

wobei  $V^{\text{eb}}$  das Einbettungspotential beschreibt. Der Projektionsoperator der Umgebung  $\hat{\varphi}$  wird eingeführt, um ähnlich wie bei der Frozen-Core-Rechnung während

<sup>20</sup>Die Lokalisierungsprozedur stellt eine unitäre Transformation der Wellenfunktionen dar. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in [104].

<sup>21</sup>Der Grad der Lokalisierung ist also ein Maß für den Umgebungsanteil der MOs.

<sup>22</sup>Duarte und Salahub benutzten hierfür einen Wert von 0.5.

<sup>23</sup>Englisch: *environment*.

der SCF-Iterationen die MOs der Umgebung festzuhalten. Damit die Orthogonalität der Cluster-MOs und der Umgebungs-MOs gewährleistet ist, erhält der Operator die Form:

$$\hat{\phi} = -2 \sum_i^{\text{env}} \varepsilon_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|. \quad (6.11)$$

Der Faktor  $-2\varepsilon_i$  soll hierbei sicherstellen, daß die Einteilchen-Energien der Umgebung aus dem Bereich der Einteilchen-Energien des inneren Clusters „angehoben“ werden und damit von diesen klar unterschieden werden können. Das Austausch-Korrelations-Potential des inneren Clusters wird je nach Funktional aus der SCF-Dichte bestimmt, das der Umgebung aus der Differenz

$$\tilde{v}_{\text{xc}}(\varrho^{\text{env}}) = v_{\text{xc}}(\varrho^{\text{cl}} + \varrho^{\text{env}}) - v_{\text{xc}}(\varrho^{\text{cl}}). \quad (6.12)$$

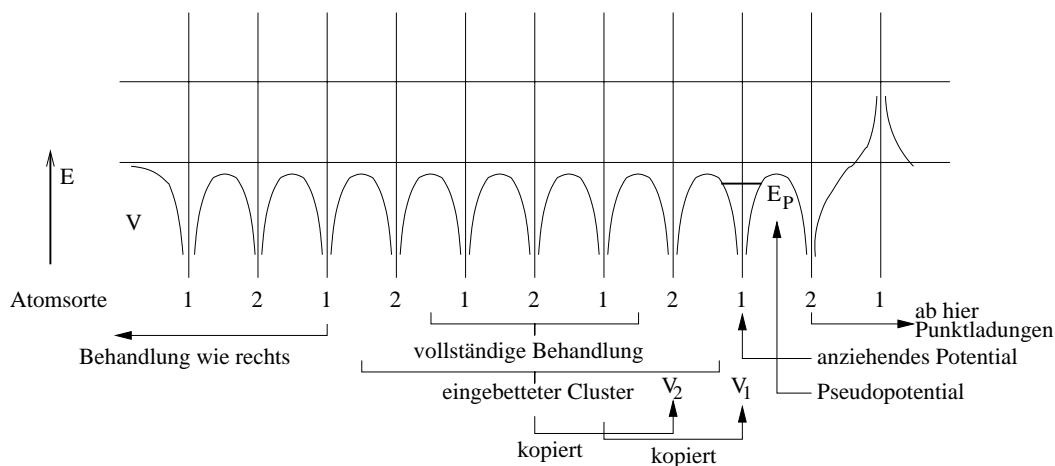
Die Problematik bei diesem Einbettungsmodell besteht in dem erheblichen Aufwand und der Qualität der Trennung zwischen Cluster und Umgebung, d. h. in der Lokalisierung der MOs. Da dies nicht vollständig möglich ist, haben auch die lokalisierten MOs des Clusters noch „Auswüchse“ in die Umgebung hinein, die beim Lösen der Kohn-Sham-Gleichungen des eingebetteten Systems<sup>24</sup> unberücksichtigt bleiben und einen Ladungsdefekt verursachen. So berichtet beispielsweise Krüger [106] bei einem eingebetteten  $\text{Li}_{12}$ -Cluster über einen Defekt von 3.6 Elektronen. Um diesem Effekt Rechnung zu tragen, kann die Umgebung wiederum unterteilt werden, wobei die verschiedenen Bereiche unterschiedlich behandelt werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, das chemische Potential des inneren Clusters über die Gesamtelektronenzahl derart zu manipulieren, daß es mit dem chemischen Potential eines unendlich ausgedehnten Festkörpers übereinstimmt<sup>25</sup>.

Die Einbettung auf Basis der zuvor geschilderten Form verbessert die Beschreibung lokaler Phänomene wie z. B. Adsorptionsverhalten, Geometrien, Kristalldefekte oder Unreinheiten des Kristalls. Hingegen wird bei Eigenschaften, die durch den Einfluß des gesamten Festkörpers bestimmt sind, keine Verbesserung gegenüber der reinen Cluster-Näherung erreicht.

### 6.2.2 Modell des chemisch vollständigen Clusters

Die Entwicklung dieses auf der DV- $X_\alpha$ -Methode [108] basierenden Verfahrens stammt von Goodman *et al.* [107], allerdings soll hier eine erweiterte Variante dieses Einbettungsmodells geschildert werden [109].

Ähnlich zu der in Abschnitt 6.2.1 vorgestellten Einbettung, ist die Umgebung in Schalen um einen inneren Cluster gegliedert. Abbildung 6.3 zeigt die unterschiedlichen Schichten um den inneren Cluster, wobei das dargestellte Beispielsystem eine



**Abbildung 6.3:** Einbettungsmodell mit zusätzlichen Potentialen

zwei-atomige Basis besitzt. Der innerste *Cluster*, der die Struktur des Valenz-Bandes beschreibt, wird vollständig selbstkonsistent behandelt (ca. 10 Atome) und ist umgeben von einer *Umgebungszone*. Dieser Bereich umfaßt die direkt angrenzenden Atome, wobei das entsprechende Wechselwirkungspotential nach jeder SCF-Iteration von einem Zentrum gleicher Sorte des inneren Clusters kopiert wird. Damit soll versucht werden, Potentiale zu erzeugen, die besser an einen Festkörper angepaßt sind. Die darauffolgende Schale ist eine *Pseudopotentialschicht*<sup>26</sup>, d. h. die darin liegenden Atome erhalten ihr Potential ebenfalls aus einem Kopierprozeß, ihnen haftet aber zusätzlich noch ein extern gewähltes Pseudopotential an. Die Höhe dieses Potentials wird derart variiert, daß der innere Cluster während der Rechnung ladungsneutral bleibt<sup>27</sup>. Befinden sich in dem *Restbereich* ionisierte Teilchen, werden diese als Punktladungen behandelt.

Das Gesamtsystem soll über das Kopieren der Potentiale von den inneren Atomen zu den äußeren in ein festkörperähnliches Gleichgewicht gebracht werden. Ein derartiges Übertragen der Potentiale vom inneren Cluster auf die Umgebung ist bei Adsorptions- oder Streuprozessen weniger geeignet. Es besteht daher eine Beschränkung auf statische Fragestellungen der reinen Festkörperphysik, wie z. B. Verunreinigungen.

<sup>24</sup>Dazu wird der Fock-Operator  $F = F^{cl} + F^{env}$  benutzt.

<sup>25</sup>Es wird an experimentelle Werte angepaßt.

<sup>26</sup>Ähnlich zur Frozen-Core-Näherung werden die inneren Schalen der Atome festgehalten. Allerdings werden sie hier durch ein effektives Potential ersetzt, das auf die verbleibenden Valenzelektronen wirkt.

<sup>27</sup>Dieser Bereich soll ebenfalls die Änderungen des chemischen Potentials des eingebetteten Clusters aufgrund von Randeffecten kompensieren.

### 6.2.3 MLEC-Modell

Grundlage dieses auf Green-Funktionen basierenden Modells sind die Arbeiten von Grimley, Pisani und Ravenek [97, 110, 111].

Analog der Aufteilung in Abschnitt 7.1 wird das Gesamtsystem in *Adsorbat*, inneren *Cluster* und *Umgebung* aufgeteilt<sup>28</sup>. Das wechselwirkende System wird beschrieben durch eine Green-Funktion  $G(z)$ , die sich aus der Überlappmatrix  $S$ , der Fock-Matrix  $F$  und einer komplexen Energie  $z = \varepsilon + i0$  ergibt

$$G(z) = (zS - F(P))^{-1} \quad \text{und} \quad Q(z) = zS - F(P). \quad (6.13)$$

Die Einelektronen-Dichtematrix  $P$  ist hierbei gegeben als das Integral um die Polstellen der besetzten Orbitale:

$$P = \frac{1}{2\pi i} \oint G(z) dz. \quad (6.14)$$

Unter den Annahmen, daß die Wechselwirkungen zwischen A und D und umgekehrt zu vernachlässigen sind und zwischen B und D während des Adsorptionsprozesses konstant bleiben, läßt sich das Problem unter Verwendung eines LCAO-Ansatzes (2.28) auf das Lösen folgender Matrix-Gleichung zurückführen:

$$\begin{pmatrix} G_{AA} & G_{AB} \\ G_{BA} & G_{BB} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{G}_{AA} & \bar{G}_{AB} \\ \bar{G}_{BA} & \bar{G}_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 - Q_{BD}^f G_{DB}^f \end{pmatrix}. \quad (6.15)$$

Die Indizes spezifizieren jeweils die zur Aufstellung der Matrix benutzten Basisfunktionen und damit auch das wechselwirkende System, wohingegen der Index  $f$  sich auf das freie System ohne Adsorbat bezieht<sup>29</sup>. Prinzipiell entspricht diese Gleichung einer Dyson-Gleichung  $G = G^0 + G^0 V G$  des ungestörten Systems  $G^0$  unter Einwirkung einer Störung  $V$ . Mit Gleichung (6.15) wird iterativ<sup>30</sup> die Matrix  $G$  bestimmt. Die konstanten Matrizen  $Q^f$  und  $G^f$  ergeben sich aus einer zuvor durchgeführten Hartree-Fock-Rechnung der Region  $B \cup D$  und die Startwerte von  $\bar{G}$  aus einer HF-Rechnung der Region  $A \cup B$ .

Diese Methode hängt stark von der Größe des Clusters ab. So deuten die Resultate, die Fukunishi und Nakatsuji [112] bei der Beschreibung ihrer Einbettungsmethode anführen, darauf hin, daß der Einfluß der Umgebung D bei dem von ihnen gewählten System<sup>31</sup> nicht nur eine kleine Störung darstellt. Zur korrekten Behandlung der Um-

<sup>28</sup>Moderately large emdedded cluster (MLEC).

<sup>29</sup>Hierin ist die Annahme der konstanten Wechselwirkung während des Adsorptionsprozesses enthalten.

<sup>30</sup>Der Iterationsablauf ist:  $\bar{G} \xrightarrow{(6.15)} G \xrightarrow{(6.14)} P \rightarrow F(P) \xrightarrow{(6.13)} G = \bar{G}$ .

<sup>31</sup>Adsorption von Wasserstoff auf Li(100): B mit 4 oder 6 Atomen; D mit 10 oder 14 Atomen.

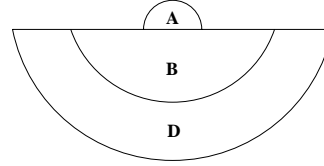


Abbildung 6.4: Systemaufteilung

gebung ist zunächst eine vollständig auskonvergierte Rechnung des großen Systems vonnöten, und diese sollte einerseits auftretende Clusterrandeffekte kompensieren, aber andererseits später auch die Polarisierungen, die das Adatom verursacht, umfassen. Aus diesem Grund sollte das BUD-System etwas größer gewählt werden, was aber durch den stark ansteigenden Rechenaufwand beschränkt ist.

# Kapitel 7

## Cluster-Einbettung

Wie schon im vorigen Kapitel angesprochen, sind zur Simulation einer realistischen Oberfläche auf Basis der reinen Cluster-Näherung (Kap. 6.1.4) meist Teilchenzahlen nötig, die in vollständig selbstkonsistenter Behandlung mit normalen Methoden nicht zu bewältigen sind. Es sind vielmehr zusätzliche Näherungen erforderlich, die einem endlichen System den Charakter eines unendlich ausgedehnten Festkörpers vermitteln. Daher soll in diesem Kapitel, ausgehend von der Cluster-Näherung, ein Einbettungsverfahren eines Clusters in eine Umgebung vorgestellt werden. Dabei wird der Cluster als ein großes Molekül behandelt, welches sich in einem zusätzlichen äußeren Potential befindet. Dieses Potential ist derart bestimmt, daß der Cluster sich gegenüber dem zu untersuchenden, lokalen Phänomen (z. B. Adsorptionsprozessen) entsprechend einem Ausschnitt aus einer realen Oberfläche verhält. Zur Bestimmung des äußeren Potentials werden unterschiedliche Verfahren geschildert.

Daraufhin wird das Einbettungsverfahren an zwei Beispielsystemen angewandt. Es handelt sich dabei jeweils um die Adsorption eines Atoms an einer Oberfläche, wobei sich das Adsorbat in beiden Fällen an der vierfach-koodinierten Position befindet. Die Systeme sind Al–Al(100) und Cu–Cu(100). Es werden zunächst Untersuchungen zur Konvergenz von Bindungsenergie und -abstand mit steigender Clustergröße ohne jegliche Einbettung, d. h. in reiner Cluster-Näherung durchgeführt. Diese sollen zum einen die Notwendigkeit der Einbettung, zum anderen aber auch die Grenzen der Cluster-Näherung aufzeigen. Außerdem lassen sich damit Aussagen über das Verhalten der Potentialenergiekurven bei Expansion des Clusters in unterschiedliche Richtungen treffen.

Daraufhin werden jeweils einige dieser Systeme in eine Umgebung eingebettet und ebenfalls die Verläufe der Potentialenergiekurven berechnet. Zur Spezifizierung der Umgebung dienen unterschiedliche Verfahren, die in Abschnitt 7.1.1 näher besprochen werden.

## 7.1 Methode

Betrachtet werden soll ein System bestehend aus  $N$  Kernen und  $M$  Elektronen. Die totale Energie ist nach Gleichung (2.17) gegeben durch

$$E^{\text{tot}} = \sum_i n_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int V^{\text{C}} \varrho d^3r - \int V^{\text{xc}} \varrho d^3r + E^{\text{xc}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \mu=1 \\ \nu \neq \mu}}^N \frac{Z_\nu Z_\mu}{|\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu|}. \quad (7.1)$$

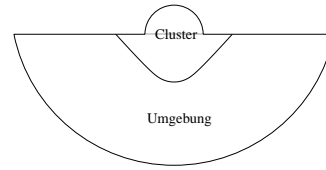
Dabei wird die Ladungsdichte der Elektronen aus den Lösungen der relativistischen Kohn–Sham-Gleichungen (2.25)

$$\left( \hat{t} + V^{\text{N}}(\vec{r}) + V^{\text{C}}(\vec{r}) + V^{\text{xc}}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (7.2)$$

über die molekularen Wellenfunktionen bestimmt

$$\varrho(\vec{r}) = \sum_i n_i |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (7.3)$$

Da es in rein selbstkonsistenter Weise nicht möglich ist, die totale Energie größerer Systeme ( $>30$  Atome) in moderater Zeit zu ermitteln, wird eine räumliche Unterteilung in zwei Bereiche vorgenommen. Einen zentralen Bereich, dessen Verhalten für die zu untersuchende Fragestellung entscheidend ist und der im weiteren als *Cluster*<sup>1</sup> bezeichnet wird, sowie den restlichen Bereich, der als *Umgebung* definiert wird. Für den Adsorptionsprozeß läßt sich die Raumaufteilung an Abb. 7.1 einfach erkennen. Der Cluster umfaßt sowohl das Adsorbat, als auch die nahe des Adsorptionsortes lokalisierten Oberflächenatome. Dieser Bereich sollte für das Bindungsverhalten maßgeblich sein. Hingegen besteht die Hauptaufgabe der Umgebung darin, unerwünschte Randeffekte, hervorgerufen durch die Simulation einer unendlich ausgedehnten Oberfläche über einen endlichen Cluster, zu eliminieren.



**Abbildung 7.1:** Systemaufteilung in Cluster und Umgebung

Wird nun die Gesamtdichte des Systems durch die Modelldichte<sup>2</sup> repräsentiert (siehe hierzu Gl. 3.12)

$$\tilde{\varrho}(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^N \sum_{r=1}^{M_\mu} \sum_{l=0}^{L_r} \sum_{m=-l}^l Q_{rm}^{\mu l} F_\mu^r(\xi_\mu) Y_l^m(\theta_\mu, \phi_\mu) = \sum_\nu q_\nu \eta_\nu(\xi_\mu, \theta_\mu, \phi_\mu), \quad (7.4)$$

<sup>1</sup>Häufig auch als innerer Cluster.

<sup>2</sup>Diese Äquivalenz gilt insbesondere für die SCF- bzw. Modelldichte nach einer auskonvergierten selbstkonsistenten Rechnung. Aus Konsistenzgründen läuft im Gegensatz zu Gl. (3.12) der Index  $\mu$  über alle Kerne.



läßt sich diese entsprechend den atomaren Beiträgen ebenfalls in Cluster- und Umgebungsanteil unterteilen

$$\tilde{\varrho}(\vec{r}) = \tilde{\varrho}^{\text{Cl}}(\vec{r}) + \tilde{\varrho}^{\text{Um}}(\vec{r}). \quad (7.5)$$

Da in den Clusterbereich keine zusätzlichen Näherungen eingehen und dieser vollselbstkonsistent berechnet wird, läßt sich  $\tilde{\varrho}^{\text{Cl}}(\vec{r})$  durch die SCF-Dichte  $\varrho^{\text{Cl}}(\vec{r})$  gemäß Gl. (7.3) ersetzen.

Ist die Ausdehnung des Clusters groß genug, daß das Adsorbat den Charakter der Umgebung in vernachlässigbarem Maße verändert, können die Einflüsse der Umgebung auf den inneren Cluster zusammengefaßt werden als ein auf den Cluster wirkendes zusätzliches externes Potential  $V^{\text{ext}}(\vec{r})$ , das bestimmt ist von der Ladungsdichte der Umgebung  $\tilde{\varrho}^{\text{Um}}(\vec{r})$ .

Dieses Potential setzt sich additiv aus drei Anteilen zusammen

$$V^{\text{ext}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}^{\text{N}}(\vec{r}) + V_{\text{ext}}^{\text{C}}(\vec{r}) + V_{\text{ext}}^{\text{xc}}(\vec{r}), \quad (7.6)$$

die gegeben sind durch:

- das Coulomb-Potential der  $N^{\text{Um}}$  Umgebungskerne

$$V_{\text{ext}}^{\text{N}}(\vec{r}) = - \sum_{\nu}^{N^{\text{Um}}} \frac{Z_{\nu}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\nu}|}, \quad (7.7)$$

- das Coulomb-Potential der elektronischen Ladungsdichte der Umgebung

$$V_{\text{ext}}^{\text{C}}(\vec{r}) = \int \frac{\tilde{\varrho}^{\text{Um}}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r', \quad (7.8)$$

- das Austausch–Korrelations-Potential der gesamten Dichteverteilung in der Slater-Näherung

$$V_{\text{ext}}^{\text{xc}}(\vec{r}) = V^{\text{xc}}(\varrho^{\text{Cl}} + \tilde{\varrho}^{\text{Um}}) - V_{\text{Cl}}^{\text{xc}}(\varrho^{\text{Cl}}) - V_{\text{Um}}^{\text{xc}}(\tilde{\varrho}^{\text{Um}}). \quad (7.9)$$

Aufgrund der Nichtlinearität des Austausch–Korrelations-Potentials in der Dichte läßt sich dieser Ausdruck nicht weiter vereinfachen.

Ist die Umgebung in sich neutral, so kompensieren sich in weiter Entfernung die Coulomb-Potentiale der Umgebungskerne (7.7) und der Elektronen der Umgebung (7.8). Daher rührt das effektive Coulomb-Potential lediglich von der Region der Umgebung her, die sich relativ nah an dem Cluster befindet. Dasselbe gilt für das externe Austausch–Korrelations-Potential (7.9), da das entsprechende Energieintegral lediglich in dem Überlappungsbereich von  $\varrho^{\text{Cl}}(\vec{r})$  und  $\tilde{\varrho}^{\text{Um}}(\vec{r})$  ungleich Null ist.

Mit dem zusätzlichen äußeren Potential lassen sich die rKS-Gleichungen (7.2) des eingebetteten Clusters nun derart formulieren

$$\left(\hat{t} + V_{\text{Cl}}^{\text{N}}(\vec{r}) + V_{\text{Cl}}^{\text{C}}(\varrho^{\text{Cl}}) + V_{\text{Cl}}^{\text{xc}}(\varrho^{\text{Cl}}) + V^{\text{ext}}\right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (7.10)$$

wobei das Lösen ebenfalls selbstkonsistent hinsichtlich der elektronischen Dichte des Clusters erfolgt<sup>3</sup>

$$\varrho^{\text{Cl}}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{M^{\text{Cl}}} n_i \psi_i^+(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}). \quad (7.11)$$

Hierbei gibt  $M^{\text{Cl}}$  die Anzahl der Elektronen im Cluster an.

Die totale Energie des eingebetteten Clusters ist damit gegeben durch die Summe der totalen Energie des Clusters  $E^{\text{Cl}}$ , die sich analog zu Gl. (7.1) berechnet, sowie dem Erwartungswert des externen Potentials (7.6). Allerdings sind die  $\psi_i$  nun die aufgrund der Umgebung gestörten Wellenfunktionen:

$$E^{\text{tot}} = E^{\text{Cl}} + \sum_{i=1}^{M^{\text{Cl}}} \langle \psi_i | V^{\text{ext}}(\vec{r}) | \psi_i \rangle. \quad (7.12)$$

Unter Verwendung der rKS-Gleichungen (7.10) kann dieser Ausdruck umgeschrieben werden

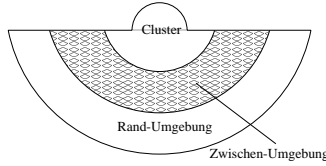
$$\begin{aligned} E^{\text{tot}} &= \sum_{i=1}^{M^{\text{Cl}}} n_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int (V_{\text{Cl}}^{\text{C}} + V_{\text{ext}}^{\text{C}}) \varrho^{\text{Cl}} d^3r - \int (V_{\text{Cl}}^{\text{xc}} + V_{\text{ext}}^{\text{xc}}) \varrho^{\text{Cl}} d^3r + E^{\text{xc}} \\ &+ \sum_{\nu=1}^{N^{\text{Cl}}} Z_{\nu} \left( V_{\text{ext}}^{\text{N}}(\vec{R}_{\nu}) + V_{\text{ext}}^{\text{C}}(\vec{R}_{\nu}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\nu, \mu=1 \\ \nu \neq \mu}}^{N^{\text{Cl}}} \frac{Z_{\nu} Z_{\mu}}{|\vec{R}_{\nu} - \vec{R}_{\mu}|}. \end{aligned} \quad (7.13)$$

Für den elektronischen Anteil ist diese Gleichung prinzipiell identisch zum Ausdruck der totalen Energie eines freien, nicht-eingebetteten Clusters. Die Einflüsse der Umgebung auf die Elektronen sind in den Energieeigenwerten  $\varepsilon_i$  und den Eigenfunktionen<sup>4</sup>  $\psi_i$  enthalten.

Eine Abschätzung der Auswirkungen des externen Potentials läßt sich störungstheoretisch bekommen. Danach sind bei einer Potentialveränderung, welche hier durch das externe Potential gegeben ist, die Beiträge zur totalen Energie linear und quadratisch in den Wellenfunktionen. Das bedeutet aber, daß bei der technischen Realisierung der Einbettungsmethode das äußere Potential möglichst exakt zu bestimmen ist. Da dieses wiederum durch die Modelldichte (7.4) definiert ist, läßt sich dies auf die genaue Ermittlung der Entwicklungskoeffizienten  $q_{\nu}$  der atomaren Basisdichten  $\eta_{\nu}$  zurückführen. Damit ist also die Qualität der Einbettung durch eine angemessene Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten dominiert, welche im weiteren *Besetzungszahlen* genannt werden. Entsprechende Ansätze sollen im nächsten Abschnitt 7.1.1 genauer behandelt werden.

<sup>3</sup>Bei nicht-ganzzahligen Besetzungen läuft die Summe über alle besetzten Zustände.

<sup>4</sup>Damit auch in der elektronischen Dichte des Clusters  $\varrho^{\text{Cl}}$ .



**Abbildung 7.2:** Modell zur Aufteilung des Gesamtsystems in Cluster, Zwischen-Umgebung und Rand-Umgebung.

Umgebungskerne stark variiert, ist in der Übergangszone eine verbesserte Beschreibung erforderlich. Aus diesem Grund wird die Umgebung wiederum unterteilt in zwei getrennte Regionen. Abbildung 7.2 zeigt die Aufteilung der Umgebung in *Zwischen-Umgebung* und *Rand-Umgebung*. Bestimmend für die Zwischen-Umgebung ist die Eigenschaft, daß sie den Cluster komplett umschließt<sup>5</sup>, wohingegen der Rest die Rand-Umgebung bildet.

Für eine verbesserte Genauigkeit bei der numerischen Berechnung der Integrale in der Übergangszone zwischen Cluster und Umgebung werden analog zum Clusterbereich auch Integrationspunkte an den Zentren der Zwischen-Umgebung berücksichtigt. Für die Rand-Umgebung ist dies zum einen nicht erforderlich, würde zum anderen aber auch den rechnerischen Aufwand drastisch erhöhen.

Die Umgebungsdichte teilt sich demnach additiv in Zwischen- und Rand-Umgebungsdichte  $\tilde{\rho}^Z(\vec{r})$  und  $\tilde{\rho}^R(\vec{r})$  auf. Damit ist das Austausch-Korrelations-Potential aus Gleichung (7.9) gegeben als

$$V^{\text{xc}} = V^{\text{xc}}(\rho^{\text{Cl}} + \tilde{\rho}^Z + \tilde{\rho}^R). \quad (7.14)$$

In den Kohn-Sham-Gleichungen und bei der Berechnung der totalen Energie wird aufgrund des vernachlässigbaren Überlapps der Dichten von Cluster und Rand-Umgebung in  $V^{\text{xc}}$  die elektronische Ladungsdichte der Rand-Umgebung ausgelassen. Außerdem wird die Ladungsdichte der Zwischen-Umgebung bei der Berechnung des Austausch-Korrelations-Potentials explizit berücksichtigt. Damit berechnet sich der dritte Term aus Gleichung (7.13) nach

$$\begin{aligned} \int (V_{\text{Cl}}^{\text{xc}} + V_{\text{ext}}^{\text{xc}}) \rho^{\text{Cl}} d^3r &\equiv \int (V^{\text{xc}}(\rho^{\text{Cl}} + \tilde{\rho}^Z + \tilde{\rho}^R) - V_{\text{Um}}^{\text{xc}}(\tilde{\rho}^R)) \rho^{\text{Cl}} d^3r \\ &\approx \int (V^{\text{xc}}(\rho^{\text{Cl}} + \tilde{\rho}^Z)) \rho^{\text{Cl}} d^3r. \end{aligned} \quad (7.15)$$

Eine weiteres Charakteristikum der Zwischen-Umgebung ist ebenfalls die explizite Berücksichtigung der dortigen Ladungsdichte bei der Berechnung der Austausch-Korrelations-Energie in Gleichung (7.13)

$$E^{\text{xc}} = E^{\text{xc}}[\rho^{\text{Cl}} + \tilde{\rho}^Z]. \quad (7.16)$$

<sup>5</sup>Meist genügt die Schale der direkt angrenzenden Teilchen.

Ein weiterer Aspekt bei der technischen Realisierung der Einbettung ist die Behandlungsweise der Übergangszone zwischen Cluster und Umgebung. Da am äußeren Rand die Wellenfunktionen des Clusters noch in nicht zu vernachlässigbarem Masse in die Umgebung hineinreichen und das Coulomb-Potential der Umgebungszentren in den Bereichen der

Die Notwendigkeit, die Ladungsdichte der Zwischen-Umgebung beim Potential und der Energie der Austausch–Korrelations–Wechselwirkung direkt einzuschließen, hat sich schon bei den Adsorptionsuntersuchungen eines Al-Atoms an einer Al(100)-Oberfläche gezeigt<sup>6</sup>. Dort treten ohne Mitnahme der Zwischen-Umgebungsichte unerwünschte Ladungsverschiebungen innerhalb des Clusters auf. Zwar berücksichtigt die hier zugrunde gelegte Behandlungsmethode des inneren Clusters dessen Ladungserhalt, doch kann dies bei alternativen Einbettungsmethoden zu erheblichen Ladungsverlusten führen<sup>7</sup>.

Formal ist das hier geschilderte Einbettungsverfahren unabhängig von einer relativistischen oder nicht-relativistischen Behandlung des Systems. Da aber die atomaren Basisdichten über die Lösung der relativistischen Kohn–Sham-Gleichungen des Gesamtsystems ermittelt werden und die Umgebungsbesetzung teilweise selbstkonsistenten Ursprung hat, sind die relativistischen Effekte in der Umgebung indirekt enthalten.

### 7.1.1 Umgebungsbesetzung

Die in der Dichtefunktionaltheorie bestimmende Größe eines Systems ist die elektronische Ladungsdichte. Daher konnten die Eigenschaften der Umgebung im vorigen Abschnitt auf die Dichte innerhalb dieses Raumbereiches zurückgeführt werden. Gleichung (2.28) zufolge ist die Dichte und damit das auf den inneren Cluster zusätzlich wirkende Umgebungspotential bestimmt durch die atomaren Besetzungszahlen der an den Positionen der Umgebungsatome zentrierten Basisdichten. Soll erreicht werden, daß sich der selbstkonsistent behandelte Cluster verhält wie ein Ausschnitt aus einem Festkörper, so besteht die Schwierigkeit in der angemessenen Wahl der Besetzungszahlen. Für einen isotropen Festkörper ist sicherlich die Annahme richtig, daß alle äquivalenten Atome gleiche Ionisation besitzen<sup>8</sup>. Liegt beispielsweise ein in alle drei Raumrichtungen unendlich ausgedehnter Festkörper vor, bei dem der Abstand benachbarter Zentren sämtlich derselbe ist, so wird zwar jedes Atom für sich neutral sein, allerdings kann sicherlich für das einzelne Atom keine Elektronenverteilung entsprechend einem neutralen, freien Atom vorausgesetzt werden. Vielmehr entstehen Änderungen durch die Bindungen, die zwischen den Atomen herrschen.

*In praxi* liegt statt des idealisierten Modells eines unendlich ausgedehnten Objektes gerade bei der Katalyse eher die Aufgabe darin, ein Atom oder Molekül auf einer Oberfläche, also einem halb-unendlichen System, zu charakterisieren. Es ist daher aufgrund des zusätzlichen Teilchens, welches durch das Adsorbat gegeben ist, und

---

<sup>6</sup>Siehe hierzu Abschnitt 7.2.

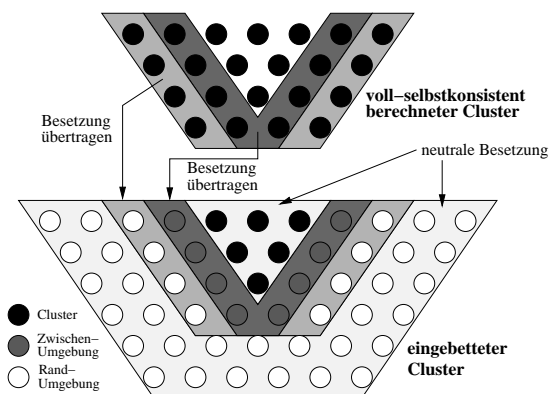
<sup>7</sup>Vergleiche Kapitel 6.2.1.

<sup>8</sup>Für den Fall, daß in dem Festkörper je nach Kristallstruktur nicht jedes Atom den gleichen Abstand zu seinen Nachbarn hat oder kein homoatomares System vorliegt, bezieht sich diese Aussage auf eine Einheitszelle.

der Oberflächengrenzschicht, eine im Vergleich zum reinen Festkörper veränderte Elektronenverteilung zu erwarten, die das Bindungsverhalten der Oberflächenatome modifiziert. Diese Effekte verursachen ihrerseits Polarisierungen im Festkörper, deren Ausprägung system- und konfigurationsabhängig variiert. Verwendet werden drei unterschiedliche Arten der Umgebungsbesetzungen, d. h. unterschiedliche Wahl der Koeffizienten  $q_\nu$  der atomaren Basisdichten  $\eta_\nu$  aus Gleichung (7.4), die während der selbstkonsistenten Behandlung des eingebetteten Clusters konstant gehalten werden:

- *neutral*: Dies ist die wohl einfachste Form, die Besetzungen der Basisdichten der Umgebung zu wählen. Es wird hierzu für jedes Umgebungsatom<sup>9</sup> die Elektronenverteilung des neutralen, freien Atoms angenommen. Dabei erhält jede Basisdichte der Umgebung, die von denen des inneren Clusters verschieden sein kann, stets eine ganzzahlige Besetzung. Zwar erfordert diese Umgebungsform eine etwas größer dimensionierte Clusterregion, doch lassen sich damit gute Ergebnisse erzielen.

- *SCF*:



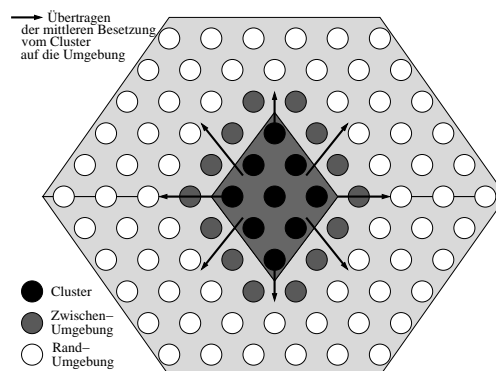
**Abbildung 7.3:** Übertragung der SCF-Besetzung nach der selbstkonsistenten Clusterrechnung

Die Besetzungszahlen der Umgebung werden bei dieser Form über eine zuvor durchgeführte selbstkonsistente Berechnung eines großen Clusters ohne Adsorbat bestimmt. Dabei wird der große Cluster ohne jegliche Einbettung in der in den Grundlagen beschriebenen Weise behandelt. Nach dieser einmaligen großen Clusterrechnung (je nach Elementen variiert die Größe zwischen 50 und 100 Atomen) werden die auskonvergierten Besetzungen auf die entsprechenden Umgebungscentren übertragen. Abbildung 7.3 zeigt schematisch die Vorgehensweise beim Übertragen. Dadurch wird erreicht, daß die Umgebungscentren eine der Oberfläche adäquate Elektronenverteilung besitzen. Diejenigen Umgebungsatome, die über die Größe des berechneten Clusters hinausgehen, erhalten eine neutrale Besetzung. Gleiches gilt für die Atome, die bei der Einbettungsrechnung den inneren Cluster bilden. Sie erhalten ebenfalls eine neutrale Startbesetzung, was während der selbstkonsistenten Rechnung Ladungsneutralität des Clusters gewährleisten soll.

<sup>9</sup>Zwischen- und Rand-Umgebung.

- *kopiert*: Dieser Ansatz versucht, die Umgebungszentren homogen entsprechend eines Festkörpers zu besetzen. Es wird dazu ein in alle drei Raumrichtungen eingebetteter Cluster von etwa 10–20 Atomen berechnet und nach jeder SCF-Iteration eine mittlere Besetzung auf die Basisdichten der Umgebung kopiert.

Zur Bestimmung dieser Besetzung wird jeweils über alle gleichen Basisdichten der Atome des inneren Clusters gemittelt. Nachdem diese Rechnung auskonvergiert ist, erhält somit jedes Umgebungsatom für dieselbe Basisdichte die gleiche, gemittelte Besetzung. Geprägt ist dieser Ansatz von der schon angesprochenen Annahme, daß in einem unendlich ausgedehnten, homoatomaren, regelmäßigen Festkörper jedes Atom äquivalent zu allen anderen ist und daher auch dieselbe Dichteverteilung besitzen sollte. Hierbei werden etwaige Effekte des Oberflächenrandes vernachlässigt.



**Abbildung 7.4:** Übertragung der gemittelten Clusterbesetzung auf die Umgebung nach jeder SCF-Iteration

Neben der zuvor geschilderten Variante zur Ermittlung einer kopierten Besetzung wurden noch andere Methoden probiert, nach jeder SCF-Iteration eine Besetzung homogen auf die Umgebung zu übertragen. Allerdings führte keines der übrigen Verfahren zu einer Konvergenz während der selbstkonsistenten Clusterrechnung.

Es sei noch erwähnt, daß diese Ansätze teilweise auf der Näherung gründen, daß der eingebettete Cluster derartige Ausmaße besitzt, daß die Einflüsse des Adsorbats auf die Umgebungsdichte gering sind und daher das Adsorbat bei der Bestimmung der Umgebungsbesetzung ausgelassen werden kann.

## 7.2 Al auf Al(100)

Im folgenden Abschnitt wird die Adsorption eines Aluminium-Atoms an einer Al(100)-Oberfläche untersucht. Dabei befindet sich das Adatom stets in der vierfach (*hollow*) Position. Die Oberflächenatome sind bei einer Gitterkonstanten (*fcc*<sup>10</sup>) von 4.05 Å an ihren Kristallpositionen fixiert. Innerhalb einer Oberflächenlage ist der

<sup>10</sup>Englisch: *face centered cubic*.

Abstand zwischen benachbarten Zentren  $2.87 \text{ \AA}$  und zwischen den einzelnen Lagen  $2.03 \text{ \AA}$ . Zur Untersuchung der Bindung des Adatoms wird der Verlauf der Potentialenergiekurve bestimmt. Hierzu wird abstandsabhängig die totale Energie des Gesamtsystems berechnet und davon die separaten totalen Energien sowohl der Oberfläche als auch des Adsorbats subtrahiert.

Gerade bei der Untersuchung von größeren Systemen ist es wichtig, eine angemessene atomare Basis für die beteiligten Atomsorten zu wählen. Dabei konkurriert die Unvollständigkeit der Basis mit dem Rechenaufwand. Eine mögliche Basis ist von Başıtuğ vorgeschlagen worden [34]. Die Zentren erhalten jeweils einen 0.5-fach ionisierten atomaren Basissatz aus 1s- bis 3p-Wellenfunktionen, der mit einem Dirac-Fock-Slater-Code generiert wird. Zusätzlich werden an jedem Zentrum noch 3d-Wellenfunktionen angeboten, die aus einer 2.5-fach ionisierten Aluminium-Basis, zusammengesetzt aus 1s–3d-Wellenfunktionen, gewonnen werden. Würde diese atomare Basis für die Untersuchung der Einbettung genutzt, wären an jeder Atomposition zwei separate Basissätze (für die minimale (1s–3p) und die erweiterte Basis (3d)) anzusiedeln, was den Rechenaufwand erheblich erhöhen würde. Es hat sich jedoch gezeigt [104], daß der Umfang des Basissatzes mit anwachsender Systemgröße an Bedeutung verliert. Daher wird den nachfolgenden Rechnungen ein 0.375-fach ionisierter atomarer Basissatz aus 1s–3p-Wellenfunktionen zugrunde gelegt. Die Optimierung des Ionisationsgrades wurde hinsichtlich der Minimierung der totalen Energie des Dimers durchgeführt.

In den nächsten beiden Abschnitten werden die Ergebnisse der Al-Adsorption auf unterschiedlich großen Clustern besprochen. Dabei wird zunächst der Fall der nicht-eingebetteten Cluster behandelt, wohingegen in Abschnitt 7.2.2 einige dieser Systeme in eine Umgebung eingebettet werden.

Die gewählte Notation richtet sich nach der Anzahl der Atome einer jeden Lage. Beispielsweise entspricht  $\text{Al-Al}_{12.5.4}$  der Adsorption an einem Cluster mit 12 Atomen in der ersten, 5 Atomen in der zweiten und 4 in der dritten Lage.

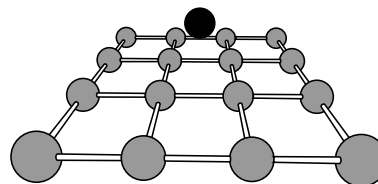
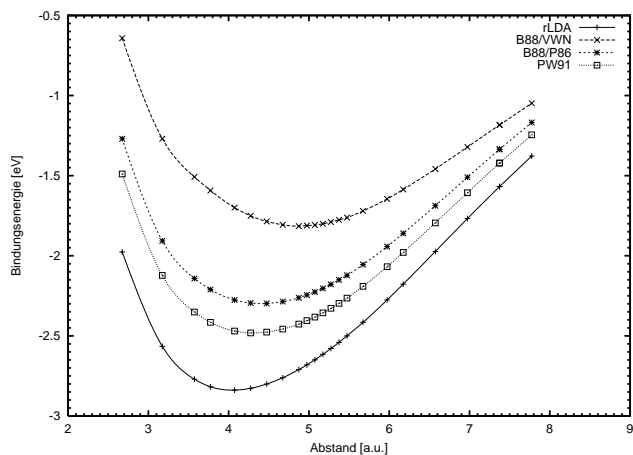
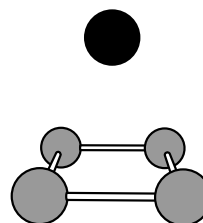
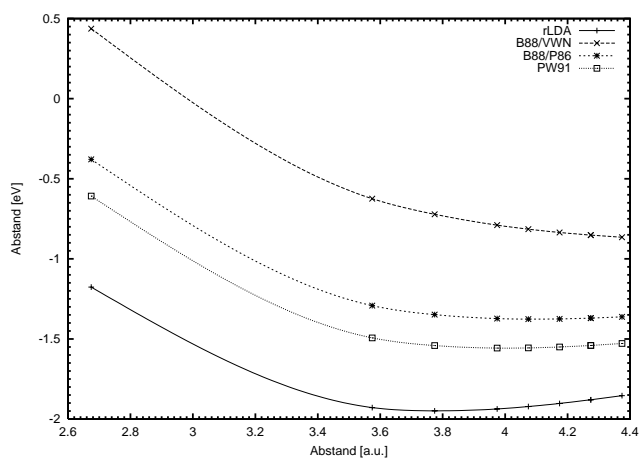
Verglichen werden die Ergebnisse mit den Berechnungen von drei anderen Arbeitsgruppen. Kürpick [113] und Feibelman [114] verwenden die embedding-atom-Methode zur Behandlung eines etwa 20-atomigen Systems. Hingegen benutzen Stumpf und Scheffler [115] unter Verwendung einer auf der Dichtefunktionaltheorie gründenden Slab-Methode eine sechs-lagige Einheitszelle mit etwa 100 Atomen. Das Austausch-Korrelations-Funktional wird in ihren nicht-relativistischen Untersuchungen in LDA-Näherung behandelt<sup>11</sup>, weshalb sich in den nachfolgenden Abschnitten der Vergleich der Ergebnisse ausschließlich auf die LDA- bzw. rLDA-Werte bezieht.

---

<sup>11</sup>Da die relativistischen Effekte bei Aluminium nur gering sind, ist der Vergleich mit den nicht-relativistischen LDA-Werten möglich.

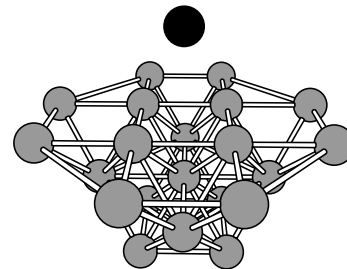
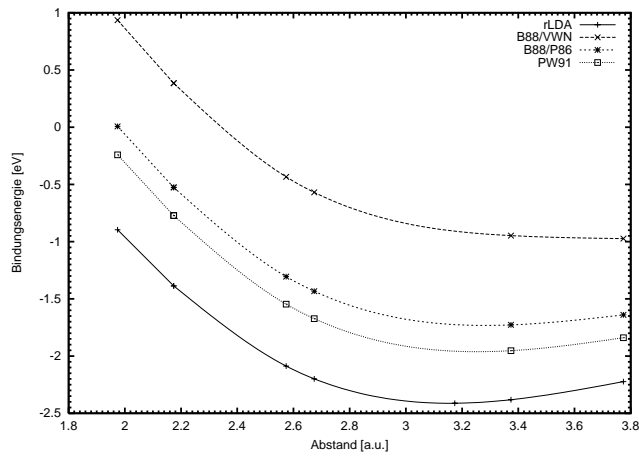
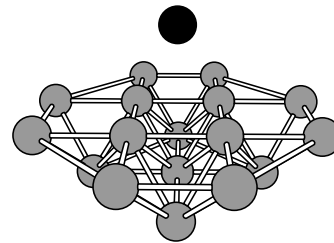
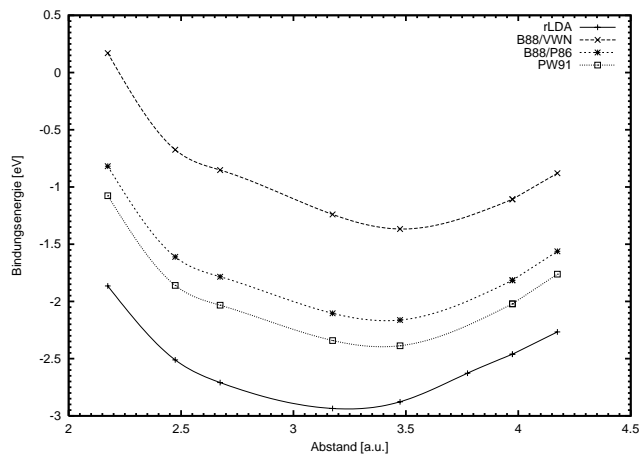
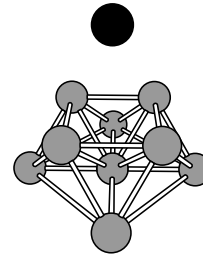
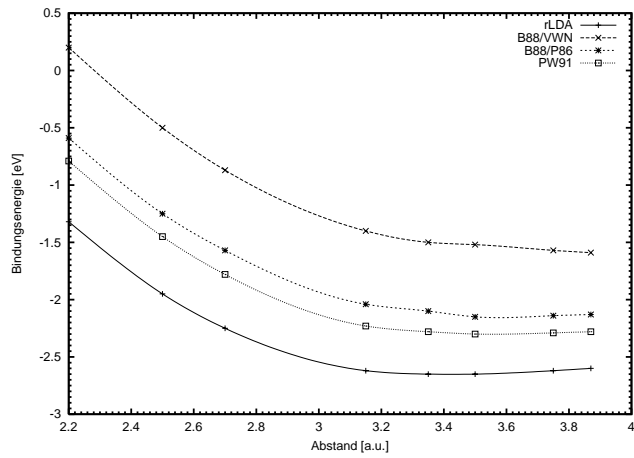
## 7.2.1 Clustervergrößerung ohne Umgebung

Soll eine Festkörperoberfläche im Zuge einer Cluster-Näherung durch ein endliches System simuliert werden, stellt sich die Frage nach der Systemgröße. Dabei konkurriert die Genauigkeit der Beschreibung, die mit der Clustergröße zunehmen sollte, mit dem Rechenaufwand. Zur Minimierung der benötigten Clustergröße soll nachfolgend das Konvergenzverhalten von Bindungsenergie und -abstand betrachtet werden. Hierzu wird der Oberflächencluster sukzessive in lateraler sowie in vertikaler Richtung ausgedehnt und jeweils der Verlauf der Potentialenergiekurve für unterschiedliche Austausch-Korrelations-Funktionale<sup>12</sup> bestimmt. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die Potentialenergiekurven der unterschiedlichen Systeme: Al–Al<sub>4</sub>, Al–Al<sub>16</sub>, Al–Al<sub>4.5</sub>, Al–Al<sub>12.5</sub> und Al–Al<sub>12.5.4</sub>.



<sup>12</sup>Siehe Kapitel 2.2.





Die Variation der Adsorbatabstände in den vorangegangenen Abbildungen ist dadurch begrenzt, daß sich bei größeren als den dargestellten Abständen keine oder nur sehr schlechte Konvergenz bei der Berechnung der Bindungsenergien zeigte. Da es zu mehreren Umbesetzungen der Einteilchen-Zustände um das Fermi-Niveau herum kam, sind die bei größeren Abständen gewonnenen Ergebnisse weder signifikant noch miteinander vergleichbar. Sie wurden aus diesem Grund hier ausgelassen.

Der Vergleich der Systeme Al–Al<sub>4</sub> mit Al–Al<sub>16</sub> und Al–Al<sub>4,5</sub> mit Al–Al<sub>12,5</sub> zeigt, daß eine Ausdehnung in lateraler Richtung zu höheren Adsorptionsenergien führt. Eine Ursache dafür liegt in der Mitnahme der übernächsten Nachbarn, die einen großen Anteil an der Bindung des Adsorbats haben können. Hingegen zieht eine vertikale Expansion beim größeren System Al–Al<sub>12,5</sub> den gegenteiligen Effekt nach sich, d. h. eine Bindungsschwächung. Eine Erklärung hierfür könnte die aufgrund von Randeffekten unphysikalische negative Polarisationsladung der untersten Atomlage sein, die durch die vertikale Ausdehnung eine größere Distanz zum Adsorbat hat. Der damit verbundene geringere Überlapp verursacht eine Schwächung der Bindung. Für die GGA-Werte mit dem B88/P86-Funktional<sup>13</sup> ist dieses Verhalten nicht so stark ausgeprägt.

Es läßt sich also für die Bindungsenergie folgender Zusammenhang erschließen:

laterale Ausdehnung	→	Stärkung der Bindung
senkrechte Ausdehnung	→	Abschwächung der Bindung.

Wie den Bindungsenergien in Tabelle 7.1 zu entnehmen ist, liegen die Schwankungen zwischen den unterschiedlichen Systemen bei 0.2–0.5 eV. Dies deutet darauf hin, daß für die Konvergenz in der Bindungsenergie bei der Adsorption von Al an einer Al(100)-Oberfläche weitaus größere Clusterdimensionierungen erforderlich sind. Stumpf und Scheffler haben mit ihrer Methode erst bei etwa 100 Atomen in 6 Lagen pro Einheitszelle Konvergenz erzielt, was den Unterschied in der Bindungsenergie von mindestens 0.8 eV gegenüber den größten hier untersuchten Oberflächenclustern plausibel erscheinen läßt. Zwar streuen die hier berechneten Werte sämtlich um die von Kürpick und Feibelman bestimmten Adsorptionsenergien, doch liegt der Grund dafür sicherlich in der Berücksichtigung ähnlich ausgedehnter Oberflächencluster.

Die Ergebnisse für den Bindungsabstand zeigen ein anderes Verhalten bei Clustervergrößerung. Die Expansion des Clusters führt nur zu einer geringen Abnahme des Bindungsabstandes für Systeme größer als Al–Al<sub>4,5</sub>. Die Unterschiede zu den Vergleichswerten liegen innerhalb des numerischen Fehlers der Integrationen. Es führt also hierbei schon das 10-atomige System zu einer guten Übereinstimmung.

<sup>13</sup>Die mit diesem Funktional bestimmten Werte zeigen stets die beste Übereinstimmung mit dem Experiment [96].

System	Bindungsenergie [eV]				Abstand [a.u.]
	rLDA	B88/VWN	B88/P86	PW91	rLDA
Al-Al <sub>4</sub>	-1.96	-	-1.39	-1.57	3.72
Al-Al <sub>16</sub>	-2.84	-1.81	-2.30	-2.48	4.03
Al-Al <sub>4,5</sub>	-2.66	-	-2.12	-2.31	3.40
Al-Al <sub>12,5</sub>	-2.95	-1.35	-2.19	-2.37	3.25
Al-Al <sub>12,5,4</sub>	-2.41	-0.98	-1.75	-1.96	3.15
Kürpick [113]	-2.90				3.21
Feibelman [114]	-2.93				3.25
Stumpf, Scheffler [115]	-3.77				3.21

**Tabelle 7.1:** Bindungsenergien und -abstände (nur rLDA) für die Al-Systeme unter Verwendung verschiedener Austausch-Korrelations-Funktionale

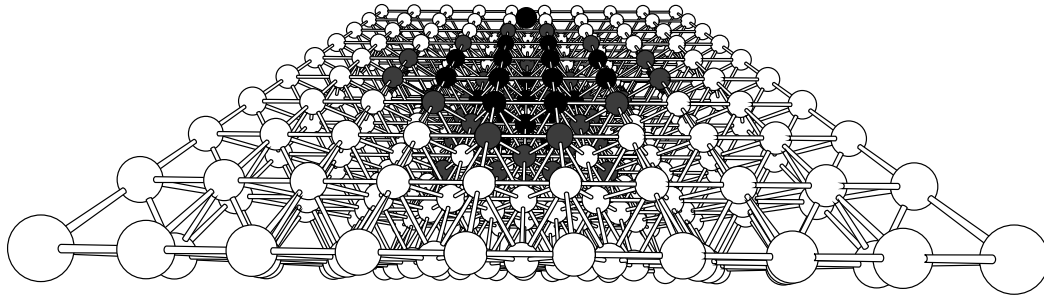
Zusammenfassend zu den Berechnungen ohne Umgebung, also in reiner Cluster-Näherung, läßt sich schließen, daß Systeme größer als Al-Al<sub>4,5</sub> zu guten Ergebnissen im Bindungsabstand führen. Eine Konvergenz in der Adsorptionsenergie konnte mit den hier untersuchten Clustergrößen nicht erreicht werden. Es sei noch angemerkt, daß schon die Untersuchung des 22-atomigen Systems mehrere Wochen beansprucht hat und daher von einer weiteren Expansion abgesehen wurde.

## 7.2.2 Clustervergrößerung mit Umgebung

Die sukzessive Clustervergrößerung, die im vorigen Abschnitt durchgeführt wurde, hat gezeigt, daß in dem hier betrachteten System für eine gute Beschreibung von Bindungsabstand und Bindungsenergie des Adatoms in lateraler Richtung über die übernächsten Nachbarn hinausgegangen werden muß und in vertikaler Richtung mehr als zwei Atomlagen nötig sind. Allerdings sind trotz dieser Systemgröße noch erhebliche Schwankungen zu erkennen. Ebenfalls ist der energetische Unterschied zu den Slab-Rechnungen von Stumpf und Scheffler von teilweise mehr als 1 eV ein Indiz für eine unzureichende Beschreibung. Wird allerdings nun der Cluster in der in Abschnitt 7.1 beschriebenen Weise in ein externes Umgebungspotential eingebettet, so ist es möglich, den selbstkonsistenten Bereich auf eine minimale Größe zu beschränken.

Untersucht werden drei verschiedene Größen des inneren Clusters, die in eine Umgebung eingebettet sind: Al-Al<sub>4</sub>, Al-Al<sub>4,5</sub> und Al-Al<sub>12,5,4</sub>. Dabei ist jeweils der Cluster umgeben von der Zwischen-Umgebung, die ihn vollständig umschließt. Daraufhin bettet die Rand-Umgebung, deren Dimensionierung zwischen 200 und 300 Zentren

liegt, den Cluster und die Zwischen-Umgebung komplett ein. Dadurch wird erreicht, daß keine weiteren Randeﬀekte auf die Atome der Zwischen-Umgebung wirken. Abbildung 7.5 zeigt beispielhaft die Struktur und Raumaufteilung des Al–Al<sub>12.5.4</sub> Systems.



**Abbildung 7.5:** Modell des eingebetteten Systems Al–Al<sub>12.5.4</sub>. Die dunklen Oberflächenteilchen und das Adsorbat bilden den Cluster. Die grauen Zentren sind die Zwischen-Umgebung (38 Atome), und der Rest gehört zur Rand-Umgebung (272 Atome).

Zum Vergleich mit den Berechnungen unter Verwendung der reinen Cluster-Näherung und den Berechnungen anderer Arbeitsgruppen dienen lediglich die rLDA-Werte. Die Potentialenergiekurven der übrigen Funktionale zeigen eine starke Abhängigkeit von der Verteilung der Ladungsdichte. Zur Verbesserung des Konvergenzverhaltens wurde meist mit einem Fermi-Temperaturwert von ca. 300 K gerechnet<sup>14</sup>. Da hier ausschließlich Differenzen von totalen Energien untersucht werden, heben sich die dadurch induzierten Fehler nahezu auf [34].

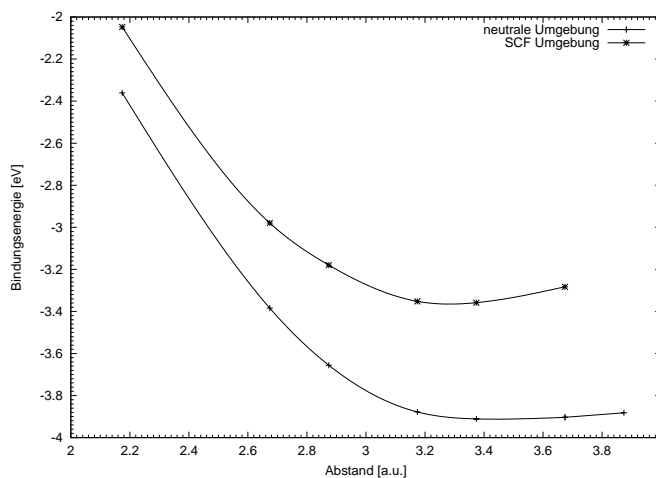
Für die Dichte, die sich aus der Umgebungsbesetzung (siehe Abschnitt 7.1.1) ergibt, wurden zwei unterschiedliche Ansätze gemacht:

- *neutral*: Jedes Umgebungsatom erhält bei einer Basis von 1s–3p-Wellenfunktionen 13 Elektronen, die entsprechend der Besetzung im neutralen, freien Al-Atom ganzzahlig verteilt sind.
- *SCF*: Diese Umgebungsbesetzung basiert auf einer zuvor durchgeführten vollselbstkonsistenten Berechnung eines Al<sub>36.25.12</sub>-Clusters<sup>15</sup> (ohne Adsorbat). Die damit erhaltenen Besetzungen werden für die Berechnungen mit Einbettung auf die entsprechenden Umgebungsatome übertragen. Für die übrigen Atome der Rand-Umgebung und des inneren Clusters werden atomare Besetzungen angesetzt. Damit wird erreicht, daß der selbstkonsistente Anteil des Systems, also Cluster und Adatom, nach außen hin neutral ist.

<sup>14</sup>Siehe hierzu Kapitel 3.4.

<sup>15</sup>Die Berechnung dieses Systems dauerte mit einem herkömmlichen PC etwa 3–4 Monate.

In den beiden Abbildungen 7.6 und 7.7 sind für die unterschiedlichen Umgebungsbesetzungen die berechneten Potentialenergiekurven der eingebetteten Systeme  $\text{Al}-\text{Al}_{4,5}$  und  $\text{Al}-\text{Al}_{12,5,4}$  dargestellt. Der Verlauf für das eingebettete  $\text{Al}-\text{Al}_4$  Systems mit neutraler Umgebung zeigt kein erkennbares Minimum, sondern einen stetigen Abfall. Der energetisch günstigste Abstand des Adsorbats würde bei etwa



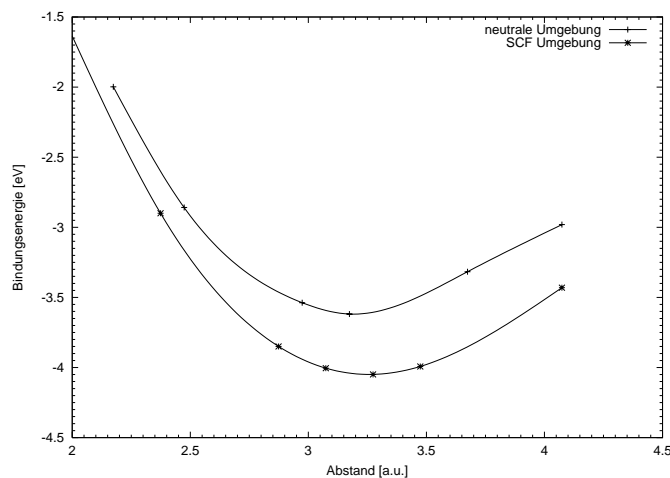
**Abbildung 7.6:** Potentialenergiekurven für das eingebettete  $\text{Al}-\text{Al}_{4,5}$  System mit unterschiedlicher Umgebung

11 a.u. oder höher liegen. Allerdings ist der extrapolierte asymptotische Wert der Bindungsenergie kaum verändert zum 5-atomigen Cluster ohne Umgebung. Wird bei diesem System die Umgebung in ihrer SCF-Variante behandelt, liegt der Bindungsabstand bei etwa 8 a.u., und der Betrag der Bindungsenergie verringert sich um etwa 0.5 eV. Dies hängt damit zusammen, daß der innere Cluster und das Adatom jetzt das Potential einer leicht ionisierten Umgebung spüren. Eine Analyse des Gesamtionsisationsgrades der Umgebung ist dabei wenig aussagekräftig, vielmehr kommt es auf das Zusammenspiel aller atomaren Ionisationen an. Da die Bindung des Adatoms auf der Oberfläche elektromagnetischer Natur ist, können schon kleine Ladungsverschiebungen die Bindungsverhältnisse stark modifizieren.

Es läßt sich daher folgern, daß die Einbettung eines solch kleinen Clusters von nur 5 Atomen keine ausreichende Beschreibung liefert. Aus diesem Grund wurden die entsprechenden Potentialenergieverläufe nicht dargestellt.

Wird der innere Cluster des eingebetteten Systems auf 10 Atome erhöht, läßt sich bei neutraler Umgebung ein Minimum der Potentialenergiekurve bestimmen: Bindungsenergie  $-3.31$  eV und -abstand 3.28 a.u. Ein Vergleich mit den Werten von Stumpf und Scheffler (Tabelle 7.2) zeigt gute Übereinstimmung im Bindungsabstand, aber Abweichungen von ca. 0.5 eV in der Energie. Erst mit der SCF-Umgebungsbesetzung ist auch eine gute Übereinstimmung in der Bindungsenergie gegeben. Im Gegensatz zum eingebetteten Cluster mit 5 Atomen ist die komplette Potentialkurve um mehr als 2.5 eV in Richtung zu tieferen Energien verschoben. Zur Verifizierung, ob sich mit dem eingebetteten System  $\text{Al}-\text{Al}_{4,5}$  schon ein realistisches Bindungsverhalten einstellt, oder ob sich auftretende, fehlerhafte Effekte gerade kompensieren, wird der Cluster nochmals vergrößert.

Das dritte und größte System ist der eingebettete Al–Al<sub>12.5.4</sub> Cluster. Auch hier wurden beide Umgebungstypen angewandt. Bei den Ergebnissen für die Bindungsabstände zeigen sich nur geringe Schwankungen, wohingegen die Bindungsenergien um den von Stumpf und Scheffler bestimmten Wert Variationen von 0.2–0.3 eV aufweisen. Der Vergleich mit dem eingebetteten 10-atomigen Cluster deutet darauf hin, daß ein weiterer Vorteil des größeren Systems in der besseren Identifizierung des Minimums liegt.



**Abbildung 7.7:** Potentialenergiekurven für das eingebettete Al–Al<sub>12.5.4</sub> System mit unterschiedlicher Umgebung

System	Umgebungsbesetzung	Bindungsenergie [eV] rLDA	Abstand [a.u.] rLDA
Al–Al <sub>4</sub>	neutral	nicht gebunden	–
Al–Al <sub>4</sub>	SCF	nicht gebunden	–
Al–Al <sub>4.5</sub>	neutral	–3.31	3.28
Al–Al <sub>4.5</sub>	SCF	–3.92	3.33
Al–Al <sub>12.5.4</sub>	neutral	–3.62	3.17
Al–Al <sub>12.5.4</sub>	SCF	–4.05	3.25
Kürpick [113]		–2.90	3.21
Feibelman [114]		–2.93	3.25
Stumpf, Scheffler [115]		–3.77	3.21

**Tabelle 7.2:** Bindungsenergien und Bindungsabstände für unterschiedlich eingebettete Systeme

Zusammenfassend zu den in Tabelle 7.2 berechneten Werten läßt sich schließen, daß die Einbettung die Konvergenz in den Bindungsgrößen mit steigender Clustergröße beschleunigt. Wo ohne Umgebung die Schwankungen in der Bindungsenergie darauf schließen ließen, daß ein 22-atomiger Cluster unzureichend ist, die Al(100)-Oberfläche zu repräsentieren, liegen die Unterschiede mit Umgebung in kleineren Bereichen. Überraschend ist der Zuwachs der Bindungsenergie um etwa 0.8 eV, so

fern die Einbettung verwandt wird. Es scheint, daß lediglich die zusätzlichen Einflüsse der Umgebung die Bindungsenergie mit der von Stumpf und Scheffler berechneten vergleichbar machen. Dazu sei angemerkt, daß deren Betrachtungen auf derart großen Superzellen basieren, daß sie mit auskonvergierten Clustergrößen rechnen. Damit scheint für eine Simulation der Al(100)-Oberfläche schon das eingebettete Al–Al<sub>4,5</sub> mit SCF-Umgebung zu guten Ergebnissen zu führen. Mit einer neutralen Umgebungsbesetzung ist das eingebettete Al–Al<sub>12,5,4</sub> System erforderlich, was allerdings den Vorteil hat, keine Großrechnung zur Bestimmung der Umgebungsbesetzung zu benötigen.

### 7.3 Cu auf Cu(100)

Nach den Untersuchungen zur Adsorption von Aluminium, welches mit nur 13 Elektronen ein relativ leichtes Metall darstellt, wird in den nachfolgenden Abschnitten die Adsorption eines Kupfer Atoms an einer Cu(100)-Oberfläche behandelt. Die Oberflächenstruktur sowie der Adsorptionsplatz werden dazu analog den Betrachtungen zum Aluminium gewählt. Bei der Cu-Oberfläche herrscht lediglich eine veränderte Gitterkonstante von 3.61 Å vor. Somit ist nun die Distanz zweier Atome innerhalb einer Oberflächenschicht 2.55 Å und zwischen zwei Oberflächenschichten 1.81 Å.

Die Berechnungen zu den eingebetteten Al-Clustern konnten ohne weitere Schwierigkeiten durchgeführt werden und zeigten auch ein relativ gutes Konvergenzverhalten bei der selbstkonsistenten Bestimmung der totalen Energien. Die Ursache dafür liegt darin, daß Aluminium eine geschlossene 3s-Schale besitzt und sich lediglich ein Valenz-Elektron im 3p-Zustand befindet. Desweiteren sind im Grundzustand keine d-Zustände besetzt. Hingegen handelt es sich bei Kupfer um ein d-Metall, dessen theoretische Beschreibung wegen der Winkelabhängigkeit der d-Wellenfunktionen erhöhte Anforderungen aufwirft. Daher wurde als zweites Anwendungssystem der Cluster-Näherung und des Einbettungsverfahrens die Adsorption an einer Kupferoberfläche gewählt.

Bei den Berechnungen, die zu den nachfolgend dargestellten Ergebnissen führen, erhält jedes Kupfer-Atom aus dem Cluster und der Umgebung eine neutrale, atomare Basis von 1s–4p-Wellenfunktionen, welche ebenfalls die 3d-Orbitale einschließt. Entsprechend der Vorgehensweise beim Aluminium werden zunächst die Potentialenergiekurven der Adsorption an unterschiedlich großen Oberflächenclustern ohne jegliche Einbettung, also in rein selbstkonsistenter Behandlung, bestimmt, woraufhin ebenfalls einige der kleineren Cluster nacheinander in verschiedenartige Umgebungen gebracht werden.

Für Aluminium konnte ohne Einbettung bei sukzessiver Vergrößerung der Oberflächencluster zwar eine Konvergenz im Bindungsabstand erzielt werden, jedoch

gilt dies nicht für die Adsorptionsenergie<sup>16</sup>. Eine weitere Expansion der Größe wurde, basierend auf den Erkenntnissen anderer, im vorigen Abschnitt benannter Arbeitsgruppen zur Mindestgröße der Cluster, nicht weiterverfolgt. Obwohl die Untersuchungen der eingebetteten Cluster zu Resultaten führten, die im Einklang mit festkörpertheoretischen Berechnungen sind, kann damit eine Kompensation von Fehlern im zugrunde gelegten Modell<sup>17</sup> und im Einbettungsverfahren nicht ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund soll daher die Clustervergößerung des Kupfers ohne Einbettung bis zur vollständigen Konvergenz in Bindungsabstand und -energie ausgeführt werden. Erst durch eine Übereinstimmung dieser, mit auskonvergierten Clustergrößen berechneten Werte mit den Ergebnissen der eingebetteten Systeme, lassen sich schließlich Aussagen über die modellunabhängige Korrektheit des Einbettungsverfahrens treffen.

Verglichen werden die in den anschließenden Abschnitten präsentierten Ergebnisse mit zwei verschiedenen festkörpertheoretischen Berechnungen [116, 117], welche auf einer nicht-relativistischen Behandlung des Slab-Modells in LDA-Näherung gründen, und zwei embedding-atom-Rechnungen [118, 119]. Den beiden embedding-atom-Ergebnissen liegen unterschiedliche Potentiale zugrunde.

### 7.3.1 Clustervergrößerung ohne Umgebung

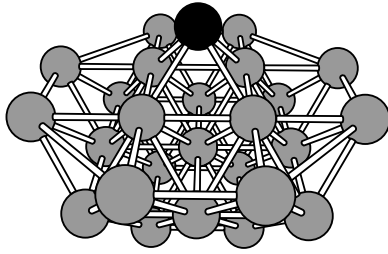
Die Expansion der Oberflächencluster bei den Betrachtungen ohne Umgebung wird nicht wie beim Aluminium sukzessive in lateraler und senkrechter Richtung durchgeführt, sondern in Hinsicht auf den Abstand zum Adsorbat. Dazu ist das Adatom bei einer Distanz zur Oberfläche von etwa 3 a.u. fixiert, und es werden jeweils die nächsten Nachbarn zum Oberflächencluster hinzugefügt. Dies führt schließlich auf die sieben verschiedenen Clustergrößen, die in reiner Cluster-Näherung die Oberfläche simulieren sollen: Cu–Cu<sub>4</sub>, Cu–Cu<sub>4.5</sub>, Cu–Cu<sub>12.9.4</sub>, Cu–Cu<sub>16.13.12.1</sub>, Cu–Cu<sub>16.21.12.5</sub>, Cu–Cu<sub>24.21.16.9</sub> und Cu–Cu<sub>32.25.24.13.4</sub>. Die Abbildungen 7.8 bis 7.12 zeigen schematisch diejenigen Systeme, deren Modell nicht schon in Abschnitt 7.3.1 dargestellt ist. Es werden damit die Potentialenergiekurven ausgehend vom 5-atomigen bis hin zum 99-atomigen Cu-System berechnet, wobei sich die senkrechte Ausdehnung über bis zu 5 Lagen erstreckt.

---

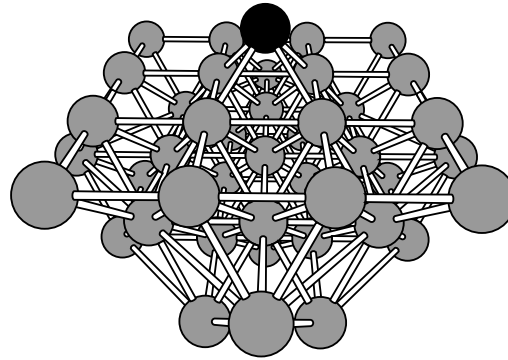
<sup>16</sup>Siehe hierzu Abschnitt 7.2.1.

<sup>17</sup>Hiermit ist das in den Kapiteln 2 und 3 beschriebene DFT-Verfahren angesprochen.

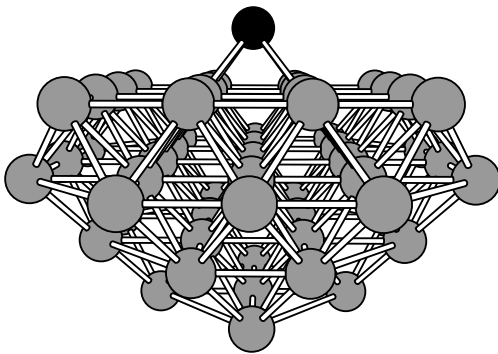




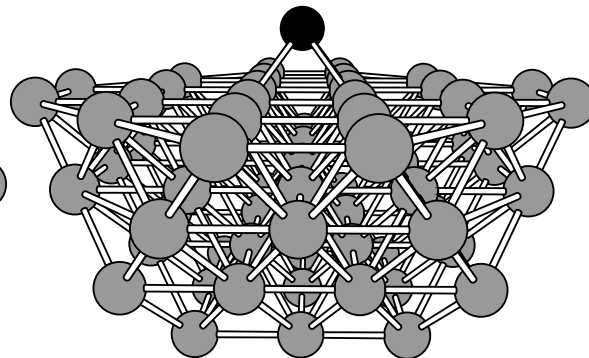
**Abbildung 7.8:** Modell des 26-atomigen Cu-Cu<sub>12.9.4</sub> Systems



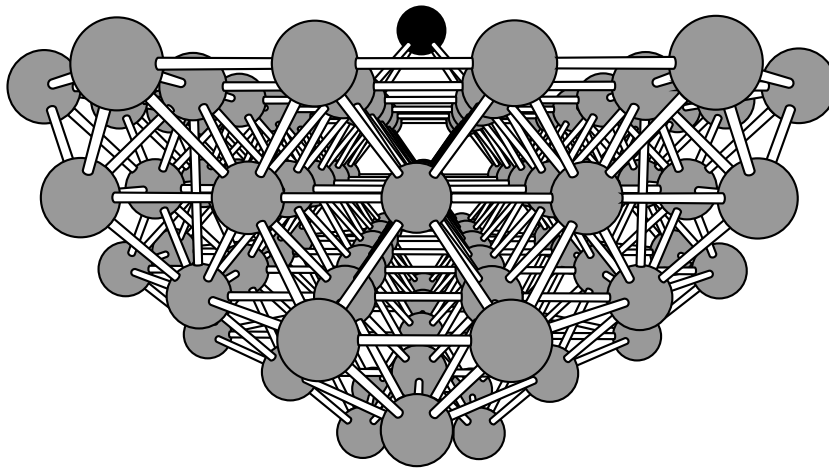
**Abbildung 7.9:** Modell des 43-atomigen Cu-Cu<sub>16.13.12.1</sub> Systems



**Abbildung 7.10:** Modell des 55-atomigen Cu-Cu<sub>16.21.12.5</sub> Systems



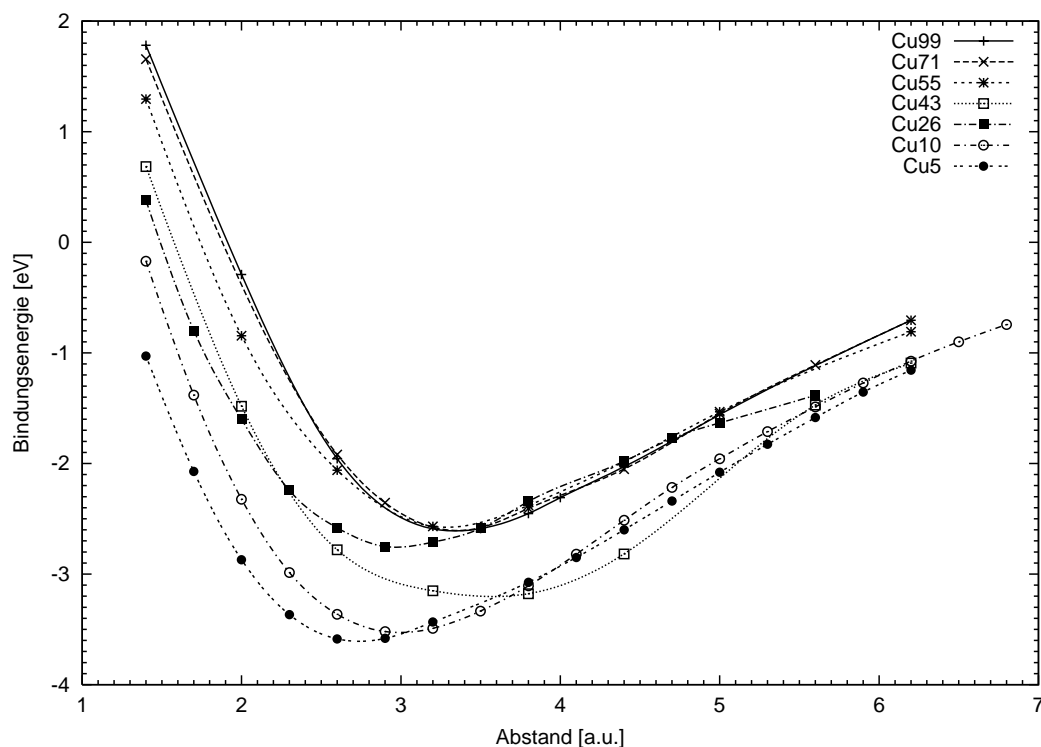
**Abbildung 7.11:** Modell des 71-atomigen Cu-Cu<sub>24.21.16.9</sub> Systems



**Abbildung 7.12:** Modell des 99-atomigen Cu-Cu<sub>32.25.24.13.4</sub> Systems

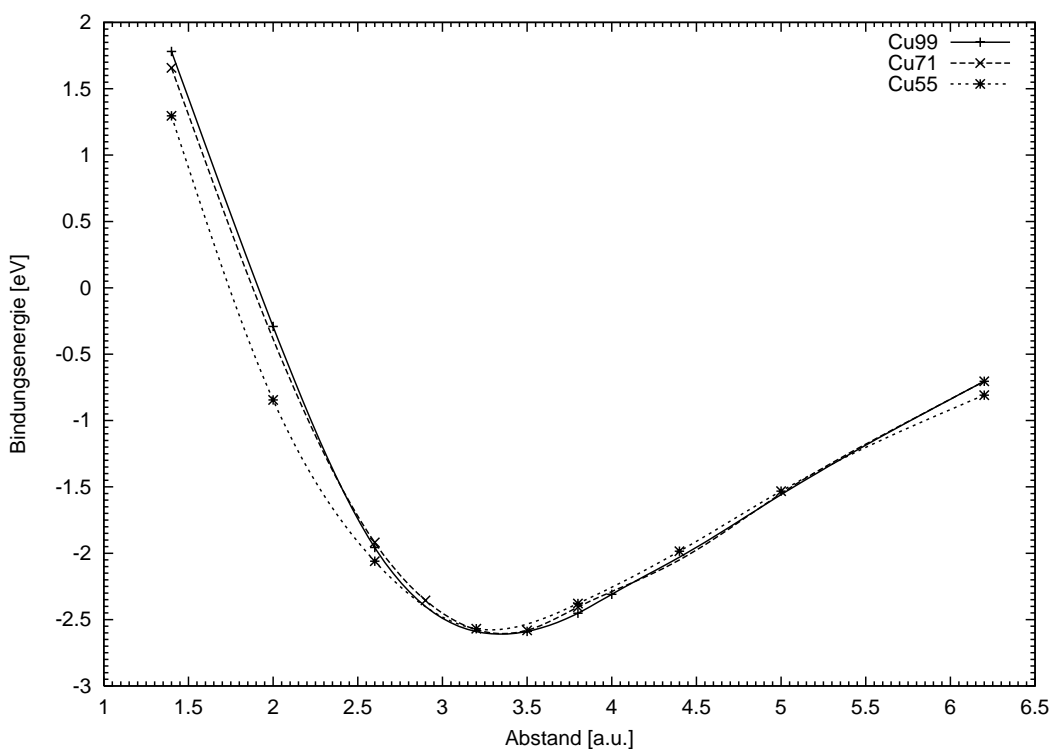
Die Durchführung der Berechnungen dieser Systeme beanspruchte etwa die Dauer eines kompletten Jahres. Allein die Berechnung des Energiewertes bei einem Abstand des Adsorbats von der Oberfläche benötigte unter Verwendung des 99-atomigen Systems fast 9 Monate Rechenzeit mit einem herkömmlichen PC (650 MHz). Diese Zeitangabe umfaßt die reine Rechenzeit, d. h. anfängliche Schwierigkeiten, angemessene Berechnungsparameter zu definieren, sind aus diesem Wert extrahiert. Nur die simultane Berechnung der verschiedenen Systeme bei unterschiedlichen Adatom-Abständen erlaubte die Vermeidung zusätzlicher Verzögerungen. Anhand dieser Zahlen wird schnell deutlich, welche Rechner- sowie Speicherkapazitäten und welcher Zeitaufwand in der Ermittlung der Potentialenergiekurven und der bindungscharakteristischen Größen stecken.

Eine gemeinsame Darstellung der mit den unterschiedlich großen Oberflächenclustern bestimmten Verläufe der Potentialenergiekurven zeigt die Abbildung 7.13. Dabei sind aus Gründen der Übersicht lediglich die unter Verwendung des rLDA-Funktional für die Austausch-Korrelations-Wechselwirkung berechneten Kurven dargestellt.



**Abbildung 7.13:** Potentialenergiekurven für die Adsorption eines Cu-Atoms auf unterschiedlich großen Clustern zum Vergleich. Dargestellt ist jeweils der Verlauf der Bindungsenergie für das rLDA-Funktional der Austausch-Korrelations-Wechselwirkung. Das abweichende Verhalten für Cu<sub>43</sub> liegt am schlechten Konvergenzverhalten der Rechnung zwischen 3.5 und 5.0 a.u.

In Abbildung 7.14 sind lediglich die Potentialenergiekurven der drei größten Oberflächencluster extrahiert worden, um einen besseren Eindruck von dem Konvergenzverhalten bei diesen Clustergrößen zu bekommen. Dabei mußten für das 71- und das 99-atomige System die Kurvenverläufe zwischen etwa 4 und 5.5 a.u. interpoliert werden, da bei diesen Adatom-Abständen keine Konvergenz innerhalb der selbstkonsistenten Bestimmung der totalen Energie erreicht werden konnte. Ursache hierfür sind unkontrollierbare Umbesetzungen der molekularen Orbitale um das Fermi-Niveau herum. Eine komplette Zusammenstellung der Bindungsenergien in rLDA- sowie in GGA-Näherung und der Bindungsabstände in rLDA-Näherung findet sich in Tabelle 7.3. Aus Gründen der erfahrungsgemäß guten Entsprechung der Ergebnisse unter Anwendung des B88/P86-Funktional mit experimentellen Werten sind ausschließlich diese Werte als Repräsentanten der nicht-lokalen Dichtefunktionale angegeben.



**Abbildung 7.14:** Potentialenergiekurven, die mit den drei größten Oberflächenclustern berechnet wurden. Der Verlauf der Kurven für das 71- und das 99-atomige System wurde im Abstandsbereich von etwa 4–5.5 a.u. interpoliert.

Ein genereller Vergleich sämtlicher Kurvenformen aus Abb. 7.13 läßt um die Minima herum bis auf Cu–Cu<sub>16,13,12,1</sub> eine nahezu perfekte Übereinstimmung im Verlauf erkennen. Lediglich die Positionen der Minima sind verschieden. Daraus läßt sich eine von der Größe des Oberflächenclusters weitgehend unabhängige, konstante Vibrationsfrequenz des Adatoms postulieren.

Über einen reinen Vergleich der Clustergröße mit den Verschiebungen der Potentialenergiekurven ist kein tieferer Zusammenhang erkennbar. Erst die konkrete Auflistung der Bindungsabstände und -energien erlaubt es, das schon beim Aluminium erkannte Verhalten wiederzufinden. Dort hatten die Clusterexpansionen in unterschiedliche Richtungen gegensätzliche Veränderungen der Bindungsenergie zur Folge.

System	Bindungsenergie [eV]		Abstand [a.u.]
	rLDA	B88/P86	
Cu–Cu <sub>4</sub>	–3.60	–2.55	2.70
Cu–Cu <sub>4,5</sub>	–3.52	–2.64	2.95
Cu–Cu <sub>12,9,4</sub>	–2.75	–1.84	2.95
Cu–Cu <sub>16,13,12,1</sub>	–3.19	–2.46	3.55
Cu–Cu <sub>16,21,12,5</sub>	–2.59	–1.68	3.25
Cu–Cu <sub>24,21,16,9</sub>	–2.70	–1.79	3.35
Cu–Cu <sub>32,25,24,13,4</sub>	–2.70	–1.79	3.34
Pentcheva [116]	–2.84		
Shin [117]	–2.74		3.15
Kürpick [118]	–2.91		3.08
[119]	–2.80		2.97

**Tabelle 7.3:** Bindungsenergien und -abstände (nur rLDA) für die Cu-Systeme unter Verwendung des Austausch–Korrelations-Funktional in rLDA- und B88/P86-Näherung

So ist unter Zugrundelegung der rLDA-Werte beim Kupfer eine Vergrößerung in lateraler Richtung mit einer Stärkung der Bindung verbunden – Vergleich: Cu–Cu<sub>12,9,4</sub> mit Cu–Cu<sub>16,13,12,1</sub> und Cu–Cu<sub>16,21,12,5</sub> mit Cu–Cu<sub>24,21,16,9</sub>. Obwohl bei den gewählten Clustern meist beide Ausbreitungsrichtungen gekoppelt auftreten, ist hingegen bei senkrechter Expansion eine Bindungsschwächung zu verzeichnen – Vergleich: Cu–Cu<sub>4</sub> mit Cu–Cu<sub>4,5</sub>, Cu–Cu<sub>4</sub> mit Cu–Cu<sub>12,9,4</sub> und Cu–Cu<sub>16,13,12,1</sub> mit Cu–Cu<sub>16,21,12,5</sub>. Ebenfalls erkennbar ist eine Abnahme der Differenz aufeinanderfolgender Bindungsenergien, sofern der Vergleich mit Rücksicht auf die Zunahme an Clusteratomen erfolgt. Konvergenz in der Bindungsenergie ist mit dem 55-atomigen Oberflächencluster bei einem Wert von –2.59 eV nahezu erreicht. Die Systemerweiterung um zusätzliche 16 Atome ändert diesen Wert nur um etwa 0.1 eV. Schließlich ist mit einer Oberflächenclustergröße von 71 Atomen die endgültige Konvergenz in der Bindungsenergie erreicht, was die Untersuchungen mit dem 99-atomigen Cu-System bestätigen. Für die Adsorptionsenergie läßt sich somit unter der Akzeptanz einer Ungenauigkeit von ca. 0.1 eV eine Mindestclustergröße von etwa 55 Atomen festhalten. Eine Minimierung dieses Fehlerbalkens auf ca. 0.01–0.02 eV ist mit  $\geq 71$  Cu-Atomen erreicht. Gleiche Aussagen lassen sich auf die GGA-Werte übertragen.

Es sei noch bemerkt, daß mit 99 Cu-Atomen aufgrund der betragsmäßig hohen totalen Energie die Grenzen der Genauigkeit der numerischen Integrationen erreicht sind. Das bedeutet, daß größere Systeme auf jeden Fall in Frozen-Core-Näherung behandelt werden sollten. Ein Vergleich der hier gewonnenen Bindungsenergien mit den festkörpertheoretischen Slab-Rechnungen von Pentcheva [116] und Shin [117] zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Auf der Grundlage einer 5-lagigen Einheitszelle mit etwa 50 Cu-Atomen ergaben die Untersuchungen von Pentcheva eine Adsorptionsenergie von 2.84 eV und die neueren Berechnungen von Shin einen Wert von 2.74 eV. Beiden Ergebnissen liegt das Austausch-Korrelations-Funktional in LDA-Näherung zugrunde. Auch zeigt sich eine gute Entsprechung mit den Werten von Kürpick [118, 119], wobei die embedding-atom-Rechnungen auf einem etwa 1000-atomigen Cluster gründen. Allerdings zeigen diese Werte eine gewisse Abhängigkeit vom benutzten Potential.

Für den Bindungsabstand ist keine Korrelation mit der Expansionsrichtung des Clusters erkennbar. Sofern der Verlauf der Potentialenergiekurve für das Cu-Cu<sub>16.13.12.1</sub>-System im Bereich von 3.5–5.0 a.u. aufgrund mangelnder Signifikanz unberücksichtigt bleibt, zeigt sich hier vielmehr eine nahezu stete Zunahme des Wertes mit anwachsender Teilchenzahl. Analog zur Bindungsenergie ergibt sich für Cluster mit mehr als 55 Atomen ein konvergierter Bindungsabstand von 3.35 a.u. Dieser Wert steht auch im Einklang mit dem aufgrund des homoelementaren Systems zu erwartenden. Da sich das Adatom entsprechend einer Fortführung der Kristallstruktur an die Oberfläche anlagert, sollte auch der Bindungsabstand ähnlich dem Abstand von zwei Oberflächenebenen (3.42 a.u.) sein. Hervorgerufen durch die gegenüber einem Cu-Atom aus dem Kristall geringere Koordination des Adatoms zeigt dieses eine schwache Annäherung an die Oberfläche. Verglichen mit den Werten von Pentcheva, Shin und Kürpick ergeben sich Differenzen von bis zu 0.35 a.u. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich darin, daß deren Rechnungen eine Relaxation der Oberfläche zulassen, wodurch die nächsten Nachbarn des Adsorbats etwas in den Festkörper hineingedrängt werden.

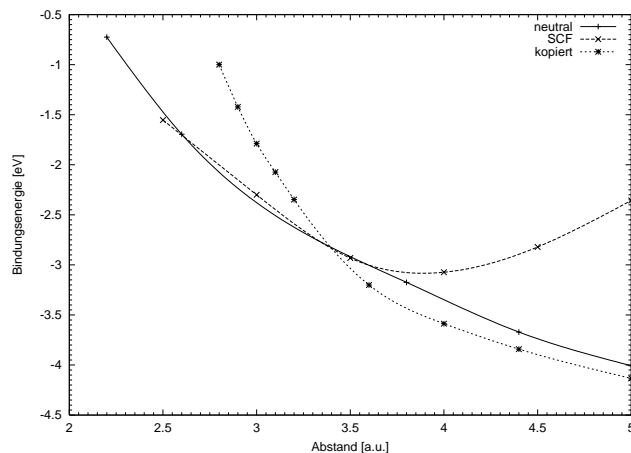
Mit der Adsorptionsenergie von  $-2.70$  eV und dem Bindungsabstand von 3.34 a.u. sind nun Werte gegeben, die im nächsten Abschnitt mit kleineren eingebetteten Clustern zu reproduzieren versucht werden.

### 7.3.2 Clustervergrößerung mit Umgebung

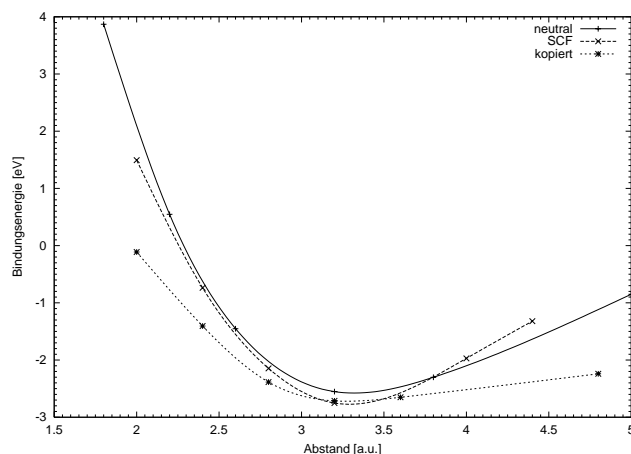
Die Untersuchungen des vorangegangenen Abschnitts haben gezeigt, daß eine angemessene Simulation der Cu(100)-Oberfläche durch einen in voll-selbstkonsistenter Weise beschriebenen Cluster mindestens 55–71 Atome erfordert. Erst ab diesen Systemgrößen zeigten sich keine weiteren großen Veränderungen in Bindungsabstand und -energie.

Es soll nun versucht werden, diese auskonvergierten Werte<sup>18</sup> ebenfalls durch die Einbettung kleiner Cluster in unterschiedliche Umgebungsformen zu reproduzieren. Analog zum Aluminium werden von den Clustern ohne Umgebung die drei kleinsten Systeme eingebettet: Cu–Cu<sub>4</sub>, Cu–Cu<sub>4,5</sub> und Cu–Cu<sub>12,9,4</sub>. Dabei werden nun sämtliche drei Umgebungsarten, die in Abschnitt 7.1.1 erläutert wurden, angewandt. Zu den Umgebungen sei erwähnt, daß der SCF-Umgebung die selbstkonsistente Cu<sub>98</sub>-Rechnung<sup>19</sup> des Clusters ohne Adsorbat zugrunde liegt. Für die kopierte Umgebung wurde ein drei-lagiger Cluster mit 4 Cu-Atomen in der ersten und dritten Lage und 12 Cu-Atomen in der mittleren Lage in allen drei Raumrichtungen eingebettet<sup>20</sup>.

Die Abbildungen 7.15 und 7.16 zeigen für den eingebetteten 10- bzw. 26-atomigen Cluster die unterschiedlichen Verläufe der Potentialenergiekurven. Da sich für das 5-atomige System mit allen drei Umgebungen keine Bindung einstellt, sondern die Potentialenergiekurven einen stetigen Abfall aufweisen, ist eine entsprechende Abbildung ausgelassen worden. Eine komplette Darstellung der berechneten Bindungsenergien und Bindungsabstände ist in Tabelle 7.4 zusammengefaßt. Entsprechend



**Abbildung 7.15:** Potentialenergiekurven für das eingebettete Cu–Cu<sub>4,5</sub> System mit unterschiedlichen Umgebungen



**Abbildung 7.16:** Potentialenergiekurven für das eingebettete Cu–Cu<sub>12,9,4</sub> System mit unterschiedlichen Umgebungen

<sup>18</sup>Im weiteren werden die Ergebnisse des Cu–Cu<sub>32,25,24,13,4</sub> Systems ohne Umgebung als *auskonvergierte Werte* bezeichnet.

<sup>19</sup>Diese Rechnung wurde im Abschnitt 7.3.1 zur Bestimmung der Bindungsenergie beim System Cu–Cu<sub>32,25,24,13,4</sub> durchgeführt.

<sup>20</sup>Zur genaueren Erläuterung zur Umgebungsbestimmung sei auf Abschnitt 7.1.1 verwiesen.

den Erfahrungen mit der Einbettung beim Aluminium liefert das Cu–Cu<sub>4</sub> System eine unzureichende Beschreibung. Ähnlich ist das Verhalten bei Verwendung von 10 eingebetteten Atomen mit neutraler oder kopierter Umgebung. Auch dort ist kein Minimum der jeweiligen Potentialenergiekurven erkennbar. Dies ändert sich allerdings, sobald eine SCF-Umgebung benutzt wird. Damit können Bindungsenergie und -abstand bestimmt werden zu  $-3.10$  eV und  $3.87$  a.u. Verglichen mit den angestrebten auskonvergierten Werten von  $-2.70$  eV und  $3.34$  a.u. sind gerade im Adsorptionsabstand noch Differenzen erkennbar. Die Bindungsenergie liegt analog zum entsprechenden Al-System tiefer als der jeweils angestrebte Wert.

System	Umgebungs- besetzung	Bindungsenergie [eV] rLDA	Abstand [a.u.] rLDA
Cu–Cu <sub>4</sub>	neutral	nicht gebunden	–
Cu–Cu <sub>4</sub>	SCF	nicht gebunden	–
Cu–Cu <sub>4</sub>	kopiert	nicht gebunden	–
Cu–Cu <sub>4,5</sub>	neutral	nicht gebunden	–
Cu–Cu <sub>4,5</sub>	SCF	$-3.10$	$3.87$
Cu–Cu <sub>4,5</sub>	kopiert	nicht gebunden	–
Cu–Cu <sub>12,9,4</sub>	neutral	$-2.57$	$3.31$
Cu–Cu <sub>12,9,4</sub>	SCF	$-2.77$	$3.30$
Cu–Cu <sub>12,9,4</sub>	kopiert	$-2.71$	$3.29$
Cu–Cu <sub>32,25,24,13,4</sub> Pentcheva [116]	ohne	$-2.70$	$3.34$
Shin [117]		$-2.84$	
Kürpick [118]		$-2.74$	$3.15$
[119]		$-2.91$	$3.08$
		$-2.80$	$2.97$

**Tabelle 7.4:** rLDA-Werte für Bindungsenergien und Bindungsabstände unterschiedlich eingebetteter Cu-Cluster

Wird das eingebettete System auf 26 Atome erhöht, verschwinden die Differenzen im Bindungsabstand nahezu vollständig. Mit allen drei Umgebungsformen sind lediglich Schwankungen von maximal  $0.05$  a.u. zu verzeichnen. Auch dieses Ergebnis steht in Einklang mit den Al-Clustern. Hingegen ist mit neutraler Umgebung die Differenz in der Bindungsenergie noch über  $0.1$  eV in Richtung einer schwächeren Bindung. Wird eine SCF-Umgebung verwandt, vermindert sich dieser Wert auf unter  $0.07$  eV, allerdings mit entgegengesetztem Vorzeichen. Erst unter Benutzung der kopierten Umgebung lassen sich auch die Schwankungen in der Bindungsenergie

auf maximal 0.05 eV senken. Der Vorteil dieser Umgebung im Gegensatz zur SCF-Umgebung besteht darin, daß keine zuvor durchzuführende voll-selbstkonsistente Berechnung eines großen Clusters erforderlich ist.

Zusammenfassend kann daher geschlossen werden, daß sich mit einem eingebetteten Cluster von 26 Atomen die auskonvergierten Werte für Bindungsenergie und -abstand sehr gut reproduzieren lassen. Eine umfangreiche Clustererweiterung auf 99 Atome kann also ersetzt werden durch einen vergleichsmäßig kleinen eingebetteten Cluster. Dabei lassen sich die genauesten Ergebnisse mit der kopierten Umgebung gewinnen. Allerdings ist bei dieser Form der Umgebung der Kurvenverlauf im Gegensatz zu den beiden anderen extrem gestaucht. Zusammen mit den sonstigen Unterschieden in den Kurvenverläufen, kann daher gefolgert werden, daß für eine angemessene Wiedergabe von Vibrationsfrequenzen mehr als 26 eingebettete Cu-Atome nötig sind.

Zur Genauigkeit der mit der Einbettung ermittelten Werte läßt sich aussagen, daß auf der Grundlage eines 26-atomigen inneren Clusters die Schwankungen in der Bindungsenergie je nach Umgebungswahl zwischen 0.05 und 0.15 eV liegen. Bei dieser Clustergröße liegen die Differenzen im Bindungsabstand nahezu unabhängig von der Umgebungsform bei maximal 0.05 a.u. Die im Vergleich zur Al(100)-Oberfläche geringeren Schwankungen sind zum einen auf das etwas größere System zurückzuführen, zum anderen liegt die Ursache aber auch in der Cu(100)-Oberfläche, welche eine etwas geringere Delokalisierung der Elektronen aufweist. So wird beispielsweise in Slab-Rechnungen zu Kupfer [120] eine etwas kleinere Einheitszelle verwendet als beim Aluminium [115].

Ein weiterer Vergleich mit den Ergebnissen aus festkörpertheoretischen oder embedding-atom-Berechnungen entfällt, da dieser schon im vorigen Abschnitt mit den auskonvergierten Werten erfolgte.



# Kapitel 8

## Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Erweiterung des Anwendungsgebietes molekülphysikalischer Methoden auf Fragestellungen der Cluster- und Oberflächenphysik. Basierend auf einem voll-relativistischen, vierkomponentigen Dichtefunktional-Code, der zur Beschreibung von kleinen Molekülen mit maximal 15–20 Atomen entwickelt wurde, erforderte dies einige Neuerungen in der Art der Anwendung wie auch in der Methodik.

Die erste Anwendung im Gebiet der Clusterphysik war eine Untersuchung zur laserinduzierten Desorption. Experimentell wurden bei Natrium- und Kalium-Clustern unter Einstrahlung von Laserlicht konstanter Laserfluenz erhöhte Desorptionsraten bei jeweils einer festen Laserenergie beobachtet. Über eine theoretische Simulation des Systems durch einen endlichen Cluster, an den ein Adatom anlagert, konnte eine durch das Laserlicht induzierte elektronische Anregung innerhalb des Adatoms als Ursache für die Desorption manifestiert werden. Erforderlich dabei war die Anwendung des Dichtefunktionalansatzes, welcher im eigentlichen Sinn zur Beschreibung des Grundzustandes dient, auf angeregte Systeme. Desweiteren erwies sich die Entwicklung der Zustandsverfolgung gerade für die Durchführung der selbstkonsistenten Rechnungen der angeregten Systeme als äußerst hilfreich.

Eine weitere Entwicklung wurde im Hinblick auf die Strukturbestimmungen von Clustern, Festkörpern oder Oberflächen erreicht. Als ein erster Ansatz wurden die zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte durch eine Überlagerung von Paar-Kräften approximiert. Allerdings ergaben sich für kleine Gold- und Silber-Cluster im Vergleich zu reinen DFT-Untersuchungen abweichende Strukturen. Erst die zusätzliche Berücksichtigung von Dreikörper-Kräften führte aufgrund höherer Genauigkeit zur Übereinstimmung. Für die Potentiale, welche Grundlage der Berechnung der Kräfte darstellen, wurden verschiedene analytische, parameterabhängige Darstellungen bestimmt. Dies erforderte aber jeweils Kenntnis über den Verlauf der gesamten Potentialenergiekurve bzw. -fläche, was mit umfangreichen Rechnungen verbunden war. Neben der Anwendung auf Clusterstrukturen erlaubt die Methode auch die Berech-

nung von Oberflächenstrukturen, wodurch zukünftig ebenfalls Relaxationen oder Rekonstruktionen berücksichtigt werden können.

Den Kern dieser Arbeit bildete die Beschreibung von Oberflächenphänomenen. Bei der Untersuchung lokalisierter Phänomene (Adsorption an Oberflächen, Fehlstellen oder Verunreinigungen innerhalb eines Kristalls, usw.) kann angenommen werden, daß sich die Auswirkungen aufgrund der lokalen Störung lediglich auf einige benachbarte Teilchen beschränken. Mit diesem als Cluster-Näherung bekannten Modell läßt sich daher das unendlich ausgedehnte System durch einen „kleinen“ Ausschnitt simulieren. Allerdings ist auch die Teilchenzahl dieses Ausschnitts in Größenordnungen, welche sich einer voll-selbstkonsistenten Behandlung entziehen. Aus diesem Grund wurde ein Einbettungsverfahren entwickelt, wobei das Gesamtsystem in inneren Cluster und Umgebung aufgeteilt wird. Die Bereiche unterscheiden sich in der Behandlungsweise, d. h. in der Art der gemachten Näherungen, welche auf die in dem jeweiligen Bereich positionierten Teilchen wirken.

Angewandt wurde das Einbettungsverfahren auf zwei Adsorptionsprozesse: Al an Al(100) und Cu an Cu(100). Da es sich bei beiden Elementen um metallische Leiter handelt, stellten diese Oberflächen aufgrund der damit verbundenen starken Zustandsdelokalisierung eine Herausforderung dar. Zunächst wurde versucht, ohne Einbettung eine Konvergenz von Bindungsenergie und -abstand mit steigender Clustergröße zu erreichen. Dies war aus Gründen des Rechenaufwandes beim Al nicht möglich, wohingegen sich für die Cu(100)-Oberfläche 55–70 Atome als ausreichend erwiesen. Unter Anwendung des Einbettungsverfahrens konnte in darauffolgenden Untersuchungen gezeigt werden, daß sich bei unterschiedlichen Umgebungsformen nahezu gleiche Ergebnisse mit lediglich 20–30 Atomen erzielen lassen. Dies stellt wegen der mindestens kubischen Skalierung des Rechenaufwandes mit anwachsender Teilchenzahl eine erhebliche Aufwandsreduzierung dar.

Es sei noch angemerkt, daß im Zuge der Cu-Referenzrechnungen (ohne Einbettung) der gesamte Programmcode parallelisiert wurde, was die Untersuchung des 99-atomigen Cu-Oberflächenclusters erst ermöglichte. Aufgrund der guten Effizienz sowohl der Parallelisierung als auch des entwickelten Einbettungsverfahrens kann in Zukunft die Kombination beider Aspekte hinsichtlich diffiziler Fragestellungen, wie z. B. Bedeckungen auf Oberflächen, Diffusion an Stufen oder Kanten, Corelevel-Shifts, usw. angewandt werden. Es wird damit möglich sein, auch auf diesen Gebieten, die meist mit enormen Systemgrößen verbunden sind, Ergebnisse voll-relativistischer Molekülrechnungen einzubringen.

Insgesamt darf festgestellt werden, daß sich erstens lokale Oberflächenphänomene mit der hier vorgestellten Methode gut beschreiben lassen und zweitens, daß dies auch in der relativistischen, vierkomponentigen Form technisch möglich ist. Somit steht der Berechnung auch schwerer Systeme nichts mehr im Wege.

# Literaturverzeichnis

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **84**, 457 (1927)
- [2] M. Born, *Gött. Nachr. math. phys. Kl.*, 1 (1951)
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **84**, 457 (1927)
- [4] V. A. Fock, *Z. Physik* **61**, 126 (1930)
- [5] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929)
- [6] A. S. Dawydow, *Quantenmechanik*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1978)
- [7] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **26**, 376 (1930)
- [8] F. Bloch, *Zeitschrift für Physik* **57**, 545 (1929)
- [9] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951)
- [10] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* **6**, Academic, New York (1972)
- [11] R. Gaspar, *Acta Phys. Akad. Sci. Hungaria* **3**, 263 (1954)
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964)
- [13] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965)
- [14] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer Verlag, Berlin (1990)
- [15] H. Eschrig, *The Fundamentals of Density Functional Theory*, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Leipzig (1996)
- [16] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1994)
- [17] *Symposium on Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Theory (1982: University of Copenhagen)*, ed. J. Avery, J. P. Dahl, Plenum Press, New York (1984)

- [18] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38(6)**, 3098 (1988)
- [19] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992)
- [20] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **22**, 8822 (1986)
- [21] A. K. Rajagopal, J. Callaway, *Phys. Rev. B* **7**, 1912 (1973)
- [22] A. K. Rajagopal, *J. Phys. C* **11**, L943 (1978)
- [23] A. Messiah, *Quantenmechanik* 2, 3. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1990)
- [24] G. Breit, *Phys. Rev.* **34(4)**, 553 (1929)
- [25] P. M. Boerrigter, G. te Velde, E. J. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.* **33**, 87 (1988)
- [26] G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comp. Phys.* **99**, 84 (1992)
- [27] A. Heitmann, *Mehrzentren-Integrationsverfahren für Molekülstruktur-Rechnungen*, Dissertation, Universität Kassel (2000)
- [28] R. S. J. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955)
- [29] R. S. J. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 2338 (1955)
- [30] A. Rosén, D. E. Ellis, H. Adachi, F. W. Avarill, *J. Chem. Phys.* **65**, 3629 (1976)
- [31] G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, San Diego (1985)
- [32] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Bd. II, Klassische Feldtheorie*, Akademie-Verlag, Berlin (1984)
- [33] B. I. Dunlap, J. W. D. Conolly, J. R. Sabin, *J. Chem. Phys.* **71**, 3396 (1979)
- [34] T. Baştuğ, *Genaue Berechnung der totalen Energie für kleine Moleküle und Atomcluster mit der Dirac–Fock–Slater Methode*, Dissertation, Universität Kassel (1994)
- [35] P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Third Edition, Oxford University Press, Oxford (1997)
- [36] P. O. Löwdin, *Adv. Phys.* **5**, 51 (1956)
- [37] J. Meyer, *Int. J. Quantum Chem.* **33**, 445 (1988)

- [38] J. Meyer, W.–D. Sepp, A. Rosén, B. Fricke, *Comp. Phys. Comm.* **54**, 55 (1989)
- [39] J. Anton, *Eine generalistische Lösung der zeitabhängigen Dirac–Fock–Slater–Gleichung mit Hilfe angepaßter atomarer Basissätze und expliziter elektronischer Translationsfaktoren*, Dissertation, Universität Kassel (1998)
- [40] J. Anton, *private Aufzeichnungen*
- [41] W. Gropp, E. Lusk, A. Skjellum, *Using MPI: Portable Parallel Programming With the Message–Passing Interface (Scientific and Engineering Computation Series)*, 2<sup>nd</sup> printing, MIT Press (1999)
- [42] R. Haberlandt, S. Fritzsche, G. Peinel, K. Henzinger, *Molekulardynamik: Grundlagen und Anwendungen*, F. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden (1995)
- [43] A. Münster, *Statistische Thermodynamik*, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1956)
- [44] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Bd. V, Statistische Physik*, Akademie-Verlag, Berlin (1966)
- [45] B. J. Alder, T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **31**, 459 (1959)
- [46] A. Rahman, *Phys. Rev. A* **136**, 405 (1964)
- [47] A. Rahman, F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **55**, 3336 (1971)
- [48] K. Heinzinger, P. C. Vogel, *Z. Naturforsch.* **29a**, 1164 (1974)
- [49] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag, München (1991)
- [50] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*, 2<sup>nd</sup> Edition, Cambridge University Press (1996)
- [51] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*, Deuticke, Leipzig (1937)
- [52] R. Feynman, *Phys. Rev. B* **36**, 340 (1939)
- [53] S. Varga, *Relativistische Molekülstruktur: Implementierung der Geometrieoptimierung und neuer Dichtefunktionale*, Dissertation, Universität Kassel (1998)
- [54] E. Polak, *Computational Methods in Optimization*, Academic Press, New York (1971)

- [55] J. E. Dennis, R. B. Schnabel, *Numerical Methods for Unconstrained Optimization and Nonlinear Equations*, Englewood Cliffs, NJ (1983)
- [56] D. A. H. Jacobs (Hrsg.), *The State of the Art in Numerical Analysis*, Academic Press, Kap. III.1, Par. 3–6 (von K. W. Brodlie), London (1977)
- [57] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, 3. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a. M., Thun (1997)
- [58] A. J. C. Varandas, *Adv. Chem. Phys.* **74**, 255 (1988)
- [59] J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. A*, **106**, 463 (1924)
- [60] G. Joos, *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, 15. Auflage, Aula-Verlag, Wiesbaden (1989)
- [61] Ş. Erkoç, *Z. Phys. D* **32**, 257 (1994)
- [62] A. Aguado, M. Paniagua, *J. Chem. Phys.* **96**(2), 1265 (1992)
- [63] A. Aguado, C. Tablero, M. Paniagua, *Com. Phys. Comm.* **108**, 259 (1998)
- [64] R. Rydberg, *Z. Phys.* **73**, 25 (1931)
- [65] H. Grönbeck, W. Andreoni, *Chem. Phys.* **262**, 1 (2000)
- [66] H. Häkkinen, U. Landman, *Phys. Rev. B* **62**(4), R2287 (2000)
- [67] C. Ache, *Berechnung der Potentialenergiefläche von Ag<sub>3</sub> als Startpunkt für molekuldynamische Rechnungen*, Examensarbeit, Universität Kassel (2001)
- [68] R. Haglund, *App. Surf. Sci.* **96–98**, 1 (1996)
- [69] H.-L. Dai, W. Ho (Hrsg.): *Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surfaces*, Bd. 5 von *Advanced Series in Physical Chemistry*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (1995)
- [70] P. Voumard, R. Zenobi, *J. Chem. Phys.* **103**(15), 6795 (1998)
- [71] A. Burns, E. Stechel, D. Jennison (Hrsg.): *Desorption Induced by Electronic Transitions (DIET VI)*, Bd. 31 von *Springer Series in Surface Science* (1993)
- [72] W. Hoheisel, M. Vollmer, F. Träger, *Phys. Rev. B* **48**(23), 17463 (1993)
- [73] R. Gerlach, J. Manson, H.-G. Rubahn, *Opt. Lett.* **21**(15), 1183 (1996)
- [74] D. Martin, *Untersuchungen zur Laserdesorption an rauhen Alkalimetalloberflächen*, Dissertation, Universität Kassel (2001)

- [75] C. F. Bohren, D. R. Huffman (Hrsg.), *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons, Inc. (1983)
- [76] C. W. Scheele, *Chemische Ubhandlung von der Luft und dem Feuer*, S. 96, Bergmann Press, Upsalla (1777)
- [77] M. Faraday, *Philos. Trans. Royal Soc. London* **124**, 55 (1834)
- [78] J. J. Berzelius, *Edinburg New Philos. J.* **21**, 243 (1836)
- [79] H. Kayser, *Wiederman's Ann. Phys. Chem.* **14**, 451 (1881)
- [80] H. J. Kreuzer, Z. W. Gortel, *Physisorption Kinetics*, Springer-Verlag, Berlin (1986)
- [81] A. D. Crowell, *J. Chem. Phys.* **22**, 1397 (1954)
- [82] A. V. Kiselev, 2<sup>nd</sup> *Int. Congr. Surfactivity Activity* **2**, 168, Butterworths, NY (1957)
- [83] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, 3<sup>rd</sup> ed., Ithaca, NY (1939)
- [84] D. D. Eley, *Trans. Faraday Soc.* **8**, 34 (1950)
- [85] F. Flores, I. Gabbay, N. H. March, *Chem. Phys.* **63**, 391 (1981)
- [86] J. L. Whitten, H. Yang, *Surface Science Reports* **24**, 55 (1996)
- [87] M. S. Daw, S. M. Foiles, M. I. Baskes, *Mat. Sci. Rep.* **9**, 251 (1993)
- [88] A. F. Voter, S. P. Chen, *Proc. Mat. Res. Soc.* **82**, 175(1986)
- [89] R. I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, John Wiley & Sons, New York (1996)
- [90] P. J. Feibelman, *Phys. Rev. B* **39**, 4866 (1989)
- [91] R. Wu, A. J. Freeman, G. B. Olson, *Phys. Rev. B* **47**, 6855 (1993)
- [92] G. te Velde, E. J. Baerends, *Chem. Phys.* **177**, 399 (1993)
- [93] D. Post, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **78**, 5663 (1983)
- [94] L. G. M. Petterson, T. Faxen, *Theor. Chim. Acta* **85**, 345 (1993)
- [95] K. Hermann, P. S. Bagus, C. J. Nelin, *Phys. Rev. B* **35**, 9467 (1987)

- [96] D. Geschke, *Adsorption von CO an Platin: Eine theoretische Untersuchung mit einer Cluster-Näherung im Rahmen einer relativistischen Dichtefunktionaltheorie*, Dissertation, Universität Kassel (1999)
- [97] T. B. Grimley, C. Pisani, *J. Phys. C* **7**, 2831 (1974)
- [98] N. D. Lang, A. R. Williams, *Phys. Rev. B* **18**, 616 (1978)
- [99] P. Nördlinger, S. Holloway, J. N. Nørskov, *Surf. Sci.* **136**, 59 (1984)
- [100] J. N. Nørskov, *Rep. Prog. Phys.* **50**, 1253 (1990)
- [101] J. L. Whitten, T. A. Pakkanen, *Phys. Rev. B* **21**, 4357 (1980)
- [102] H. A. Duarte, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **108**, 743 (1998)
- [103] J. M. Foster, S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 300 (1960)
- [104] T. Jacob, *Einbettungsverfahren zur Simulation von Festkörperoberflächen*, Diplomarbeit, Universität Kassel (1999)
- [105] J. Andzelm, E. Radzio, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **83**, 4573 (1985)
- [106] S. Krüger, N. Rösch, *J. Phys. C* **6**, 8149 (1994)
- [107] G. L. Goodman, D. E. Ellis, E. E. Alp, L. Sonderholm, *J. Chem. Phys.* **91**, 2983 (1989)
- [108] A. Rosén, and D. E. Ellis, *J. Chem. Phys.* **62**, 3039 (1973)
- [109] B. Song, H. Nakamatsu, R. Sekine, T. Mukoyama, K. Taniguchi, *J. Phys. Cond. Matter* **10**, 9443 (1998)
- [110] C. Pisani, *Phys. Rev. B* **17**, 3143 (1978)
- [111] W. Ravenek, F. M. M. Geurts, *J. Chem. Phys.* **84**, 1613 (1986)
- [112] Y. Fukunishi, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* **97(9)**, 6536 (1992)
- [113] U. Kürpick, *private Mitteilungen*
- [114] P. J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 729 (1990)
- [115] R. Stumpf, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **53**, 4958 (1996)
- [116] R. Pentcheva, *Theory of adsorption, diffusion, and growth of cobalt on Cu(001)*, Dissertation, FU Berlin (2000)
- [117] Y. Shin, *private Mitteilungen*



[118] U. Kürpick, *private Mitteilungen*

[119] U. Kürpick, *private Mitteilungen*

[120] F. Nouvertné, U. May, M. Bamming, A. Rampe, U. Korte, G. Güntherodt, R. Pentcheva, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **60**, 14382 (1999)



# Danksagung

Hiermit möchte ich Herrn Prof. Dr. B. Fricke für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Arbeit ganz herzlich danken. Nicht nur seine fast väterliche Art und Weise, der Arbeitsgruppe voranzustehen, sondern auch die Möglichkeit der freien Ideenentwicklung waren sehr hilfreich. Auch war sicherlich sein Gespür für zukünftsträchtige Forschungsbereiche der zügigen Fertigstellung äußerst förderlich. Zudem hat er mich gelehrt, daß zwar der Forschungsaspekt sehr wichtig ist, es allerdings auch sehr auf eine angemessene Präsentation ankommt.

Desweiteren danke ich Herrn Dr. W.-D. Sepp für seine vielfältigen Anregungen und die ständige Bereitschaft zum fachlichen Gespräch. Dank seiner Kompetenz in physikalischen Fragestellungen konnte er stets beeindruckend treffsicher Unterstützung geben. Nicht zuletzt seine badische Umgangsweise machte die Zusammenarbeit sehr angenehm.

Besonderer Dank gebührt ebenso Herrn Dr. J. Anton für die fruchtbare Zusammenarbeit und tatkräftige Unterstützung bei der Realisierung so mancher Idee.

Nicht zu vergessen ist der Rest der Arbeitsgruppe, durch den ein sehr angenehmes Klima in der theoretischen Physik herrschte.

Abschließend sei auch den Rechenzentren der GhK, der Universität Marburg und der GSI in Darmstadt gedankt. Ohne die bereitgestellten Rechenmöglichkeiten und -leistungen hätten die recht aufwendigen Berechnungen nicht in dieser Zeit erledigt werden können. Außerdem möchte ich noch der Studienstiftung des Deutschen Volkes für die finanzielle und ideelle Unterstützung dieser Arbeit und meiner Person danken.



# Lebenslauf

01. April 1975	geboren in Kassel
1981–1985	Grundschule, Mergellschule in Kassel
1985–1994	Gymnasium, Engelsburg in Kassel
Juli 1994–Juli 1995	Grundwehrdienst in Hardheim und Rothwesten
Okt. 1995	Beginn des Physikstudiums an der Universität Kassel
Okt. 1997	Vordiplom in Physik
Feb. 1999	Beginn der Diplomarbeit
Okt. 1999	Diplom in Physik
seit Nov. 1999	wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Kassel
seit Juni 2000	Promotionsstipendiat der Studienstiftung des Deutschen Volkes



# Erklärung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.