Lehrstuhl für Theoretische Chemie
Ruhr-Universität Bochum
Sommersemester 2007



Ab initio-Berechnungen von Schwingungsfrequenzen für eingebettete Zinkoxid-Cluster

MASTER-ARBEIT

Jörg Koßmann
108001218508

Gewidmet meiner Familie

Mit besonderen Dank an

Professor Dr. Christof Hättig
und
Professor Dr. Volker Staemmler

für die
interessanten Themenstellungen und
beständige Anleitung und Unterstützung im Laufe meines bisherigen Studiums,
sowie für die freundliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppen.

Bessere "Geburtshelfer" am Anfang des Lebens
als eigenständiger Wissenschaftler
kann sich ein junger Student wohl kaum wünschen.

Außerdem möchte ich mein Dank aussprechen an

den gesamten Lehrstuhl
für Theoretische Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

für die
stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei
wissenschaftlichen, technischen und organisatorischen Problemen
und
das einzigartig angenehme, anregende und kollegiale Arbeitsklima.

„O glücklich, wer noch hoffen kann,
Aus diesem Meer des Irrtums aufzutauchen!
Was man nicht weiß, das eben brauchte man,
Und was man weiß, kann man nicht brauchen.“

J.W. von Goethe in „Faust, der Tragödie erster Teil“, Vers 1064 ff. / Faust

Table of Contents

1. Einleitung..... 7
2. Theorie..... 9
2.1 Die Dichtefunktionaltheorie..... 9
2.1.1 Die Grundidee der Dichtefunktionaltheorie..... 9
2.1.2 Die Hohenberg-Kohn-Theoreme und das Kohn-Sham-Verfahren: Warum und wie DFT „funktioniert“..... 10
2.1.3 Austausch-Korrelations-Funktionale..... 13
2.1.4 Das Kohn-Sham-Verfahren im LCAO-Ansatz und Näherungen zur Berechnung der Coulomb-Integrale..... 16
2.2 Die Methode der eingebettete Cluster in der ab initio Behandlung von Festkörperoberflächen..... 18
2.3 Kraftfelder und Potentiale von Streck- und Biegeschwingungen..... 19
2.3.1 Kraftfeldansätze..... 19
2.3.2 Streck- und Biegeschwingungen in der harmonischen Näherung und Ermittlung von Kraftkonstanten aus ab initio Berechnungen..... 20
2.4 Berechnung von Schwingungsfrequenzen von Molekülen in der harmonischen Näherung..... 22
3. Rechnungen und Ergebnisse..... 25
3.1 Schwingungsfrequenzen und Bindungslängen im herkömmlichen embedded cluster-Ansatz..... 25
3.1.1 Methodische Details..... 25
3.1.2 Auswirkungen unterschiedlicher Austausch-Korrelations-Funktionale und verschiedener Größen des Integrationsgitters..... 27
3.1.3 Größere Cluster in PBE und B3-LYP..... 32
3.1.4 Zweite Schicht und zusätzliche relaxierte Atome..... 35
3.2 Mechanische Einbettung..... 44
3.2.1 Bestimmung der Kraftkonstanten..... 44
3.2.2 Berechnung und Vergleich mit bisherigen rein-quantenmechanischen Rechnungen..... 47
4. Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick..... 52
Konventionen, Schreibweisen und Abkürzungen..... 54
Konventionen..... 54
Feste Variablenamen..... 54
Mathematische Schreibweisen..... 54
Abkürzungen..... 55
Abbildungsverzeichnis..... 56
Tabellenverzeichnis..... 56
Literaturverzeichnis..... 57

1. Einleitung

Schon seit dem Mittelalter wird Zinkoxid als Pigment genutzt und ist seit der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts unter dem Namen Zinkweiß als Färbemittel in Europa weit verbreitet und bekannt, doch existieren neben dieser noch mehrere andere Anwendungsgebiete. So wird es zum Beispiel als Halbleiter in der Elektrotechnik genutzt [1] und kommt ebenso in der Vulkanisation von Kautschuk zum Einsatz [2]. Eine weitere bedeutende industrielle Anwendung des Zinkoxids ist die Verwendung in der heterogenen Katalyse, wie zum Beispiel in der Synthese von Methanol.

Methanol ist eine der wichtigsten Ausgangsverbindungen in der industriellen Chemie für die großtechnische Synthese von zahlreichen Derivaten, wie zum Beispiel Methyl-tert-butylether, Formaldehyd und Essigsäure. Methanol selbst wird im industriellen Maßstab schon seit den 1920ern durch heterogene Katalyse aus Synthesegas gewonnen, wobei Zinkoxid die aktive Komponente des Katalysators ist [3]. In dem ersten, 1923 von BASF patentierten, Verfahren wurde zunächst ein Katalystorgemisch aus Zinkoxid und Chrom(III)oxid eingesetzt [4]. Im Jahre 1966 verbesserte die britische Imperial Chemistry Industries (ICI) dieses Verfahren unter anderem durch Einsatz eines $Cu/ZnO/Al_2O_3$-Katalysator-Gemischs, so dass die Synthese von nun an schon bei etwa 50 bar und 250 °C, statt wie zuvor bei 400 °C und 300 bar, durchgeführt werden konnte [5]. Dieses Verfahren wird mit nur wenigen Änderungen auch heute noch angewandt.

Doch trotz intensiver Bemühungen zahlreicher Forschungsgruppen konnte der genaue Reaktionsmechanismus der katalytischen Methanol-Synthese und die genaue Rolle des Zinkoxids bis heute nicht vollständig und sicher geklärt werden. Es konnte aber bebobachtet werden, dass die polaren ZnO-Oberflächen die höchste Aktivität für die Methanol-Synthese aufweisen [6, 7]. Tatsächlich konnten sogar Modell-Mechanismen vorgeschlagen werden, in denen von Sauerstofffehlstellen auf der $(000\bar{1})$-Oberfläche als aktive Zentren des Katalysators ausgegangen wird [8, 9]. Ein großes Hindernis bei der Aufklärung des Mechanismuses ist jedoch das fehlende Wissen um die tatsächliche Struktur der polaren Oberfläche. So gilt zwar als unstrittig, dass die O-terminierte $(000\bar{1})$-Oberfläche des Zinkoxids unter experimentellen Bedingungen mit Wasserstoffatomen bedeckt ist [10], jedoch lassen experimentelle Untersuchung das Vorliegen einer vollständig mit Wasserstoff besetzten $(000\bar{1})$-Oberfläche vermuten (H(1x1)O-ZnO) [11, 12], während hingegen in auf periodischen DFT-Rechnungen basierenden thermodynamischen Beschreibungen der Oberfläche gezeigt werden konnte, dass bei dem Druck und der Temperatur, bei denen die katalytische Methanol-Synthese abläuft, eine zu 50% mit Wasserstoff bedeckte polare O-terminierte ZnO-Oberfläche (H(2x1)-O-ZnO) am stabilsten ist [13]. Einen hervorragenden und umfassenden Überblick über den aktuellen Erkenntnisstand und offene Fragen bezüglich Struktur der Oberflächen des Zinkoxids und deren Adsorbtionsverhalten bietet der Übersichtsartikel von C. Wöll [14].

Eine Möglichkeit, einige der offenen Fragen bezüglich der Rolle des Zinkoxids in der Methanol-Synthese zu beantworten, wäre der Vergleich von in experimentellen IR-Messungen bestimmten Schwingungsfrequenzen der OH-Streckschwingung auf der mit Wasserstoff bedeckten $(000\bar{1})$-Oberfläche mit theoretisch berechneten Spektren, wie sie zum Beispiel aus DFT-Rechnungen an in Punktladungsfeldern eingebetteten Clustern (embedded Clustern) zugänglich sind. Ein Problem hierbei ist allerdings das Auftreten von in diesem Ansatz unvermeidlichen Randeffekten, da der Cluster aus Gründen der Rechenkosten eine nur all zu endliche Größe besitzen kann..

Die der vorliegenden Master-Arbeit zu Grunde liegenden Unteruschungen, beschäftigten sich nun mit der Berechnung von Schwingungsfrequenzen der OH-Streckschwingung auf der idealen

H(2x1)-O-ZnO-Oberfläche durch embedded Cluster-Rechnung auf RI-DFT-Niveau und lassen sich in zwei Teile gliedern.

Ziel des ersten Teils war es nun, erste Untersuchungen die Umsetzbarkeit herkömmlicher embedded Cluster-Rechnungen und die Größe der zu erwartenden Randeffekte betreffend durchzuführen. Hierzu wurden zum einen Rechnungen an Clustern verschiedener Größe durchgeführt, aber auch die Auswirkungen der Wahl verschiedener Funktionale, unterschiedlicher Größen des Integrationsgitters und der Wahl der in den Geometrieoptimierungen und während der numerischen Berechnungen der Schwingungsfrequenzen relaxierten Atome wurde betrachtet.

Im zweiten Teil rückte eine vielversprechende Möglichkeit, um die Größe der auftretenden Randeffekte bei embedded Cluster-Rechnungen zu verringern ohne dabei auf größere Cluster zurückzugreifen, in das Zentrum des Interesses: die zusätzliche mechanische Einbettung des Clusters. Dabei werden die Wechselwirkung des relaxierten Quantensystems mit seiner Umgebung, also z.B. den fixierten Randatomen und gegebenenfalls einem Teil des Punktladungsfeldes, im Rahmen eines Kraftfeldansatzes approximiert. Sollte sich dieser Ansatz als realisierbar erweisen, könnten auch komplizierte Cluster, bei denen eine Vergrößerung des Systems zur Verringerung der Randeffekte zu kostenintensiv oder wegen zu hoher Rechenkosten derzeit gar unmöglich ist, behandelt werden. Wenn die Randeffekte durch die mechanische Einbettung hinreichend reduziert würden, könnte so mit geringen Rechenkosten bereits an kleinen Clustern zuverlässige Aussagen zu Schwingungsfrequenzen und Geometrien getroffen werden. Auch die Untersuchung von Reaktionspfaden wäre damit kostengünstig durchführbar.

Dieser Idee folgend wurde ein Programm entwickelt, dass bei der Berechnung der Schwingungsfrequenzen eine mechanische Einbettung des relaxierten Quantensystems nutzt. Damit wurde so dann die Auswirkung einer solchen Einbettung auf die Größe der Randeffekte untersucht. Dabei wurden die Ergebnisse der Rechnungen aus Teil 1 zur Parameterisierung des Kraftfeldes genutzt.

Im nachfolgenden 2. Kapitel, werden die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit besprochen. Anschließend werden in Kapitel 3 die erhaltenen Ergebnisse ausführlich vorgestellt und im abschließenden Kapitel zusammengefasst und diskutiert.

2. Theorie

Dieses Kapitel behandelt die wesentlichen theoretischen Grundlagen der Arbeit. So werden zunächst die Grundzüge der Dichtefunktionaltheorie resümiert und diese Zusammenfassung mit einem kurzen Einblick in Methodische Details und die Methode der RI-J-Näherung beendet. Anschließend wird die Methode der eingebetteten Cluster skizziert. Dieses Kapitel endet dann mit einer Vorstellung des Kraftfeldansatzes, in dem insbesondere die Grundlagen für die in Kapitel 3-2 diskutierte mechanische Einbettung dargelegt werden, und einer Behandlung der Berechnung von Schwingungsfrequenzen innerhalb der doppelt harmonischen Näherung.

2.1 Die Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) stellt eine Alternative zu den Wellenfunktions-basierten ab initio-Methoden da, die eine breite Anwendung für Untersuchungen insbesondere größerer Systeme findet. Dies liegt vor allem daran, dass sie bei Rechenkosten, die vergleichbar zu entsprechenden Hartree-Fock-Rechnungen sind, prinzipiell in der Lage ist, Elektronenkorrelation zu berücksichtigen. In den nachfolgenden Abschnitten sollen vor allem die Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie, und die Methode der RI-DFT rekapituliert werden.

2.1.1 Die Grundidee der Dichtefunktionaltheorie

Die Grundidee hinter der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist der Versuch, das komplizierte Viel-Teilchen-Problem in den auf Wellenfunktionen basierten Methoden, deren Ausgangspunkt meist Hartree-Fock (HF) ist, zu umgehen. Bei diesen Methoden ist die Energie E_0 des Grundzustandes ein Funktional der Wellenfunktion ψ_0 des Grundzustandes, die wiederum von den Koordinaten $\{\vec{r}_i\}=\{\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots,\vec{r}_{N_e}\}$ *aller* Elektronen N_e des Systems abhängt.

$$E_0=E_0[\psi_0(\{\vec{r}_i\})] \qquad \text{(Gl. 1)}$$

Es erscheint wünschenswert, eine Methode zu entwickeln, in der die Energie als Funktional einer einfacheren Größe angesetzt wird. In der DFT greift man hierzu, wie schon der Name vermuten lässt, auf die Elektronendichte ρ_0 des Grundzustandes zurück, die nur von den drei räumlichen Koordinaten abhängt. Die zu einer normierten Zustandsfunktion ψ_i gehörende Elektronendichte ρ_i eines Systems mit N_e Elektronen, lasst sich durch Integration über N_e-1 Koordinaten bilden.

$$\rho_i(\vec{r}_1)=N_e\int\int\ldots\int|\psi_i(\{\vec{r}_j\})|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3\ldots d\vec{r}_r \qquad \text{(Gl. 2)}$$

Die Wellenfunktion ψ_0 des Grundzustandes des Systems lässt sich durch eine aus den N_e orthonormierten Molekülorbitalen (MOs) $\{\varphi_i\}$ gebildete Slaterdeterminante annähern,

$$\psi_0\approx\psi_{SD}=\frac{1}{\sqrt{N_e!}}\begin{vmatrix}\varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_1) & .. & \varphi_{N_e}(\vec{r}_1)\\ .. & .. & ... & ...\\ \varphi_1(\vec{r}_{N_e}) & \varphi_2(\vec{r}_{N_e}) & .. & \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e})\end{vmatrix} \qquad \text{(Gl. 3)}$$

wobei die Molekülorbitale Spinorbitale seien sollen, die jeweils das Produkt einer Ortsfunktion ϕ_i mit einer Spinfunktion η_i seien sollen.

$$\varphi_i(\vec{r}_i)=\phi_i(\vec{r})\cdot\eta_i \qquad \text{(Gl. 4)}$$

In diesem Fall lässt sich dann die Dichte ρ_0 einfach und schnell aus den Orbitalen $\{\varphi_i\}$ bilden:

$$\rho_0 = \sum_{i \in occ} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \qquad \text{(Gl. 5)}$$

Die essentiellen Grundlagen der DFT sind die berühmten Hohenberg-Kohn-Theoreme [15] und die Kohn-Sham-Theorie [16]. Beide werden im nächsten Abschnitt erörtert.

2.1.2 Die Hohenberg-Kohn-Theoreme und das Kohn-Sham-Verfahren: Warum und wie DFT „funktioniert“

Pierre Hohenberg und Walter Kohn publizierten 1964 ihre berühmten Hohenberg-Kohn-Theoreme [15], die das Fundament der DFT bilden. Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem, welches die wichtige Aussage trifft, dass das Energiefunktional $E_0[\rho_0]$ tatsächlich existiert und DFT-Rechnungen somit prinzipiell möglich sind, ist schnell bewiesen.

In der Born-Oppenheimer-Näherung kann man den elektronischen Hamiltonoperator $\hat{H}$ aufstellen als Summe aus einem Operator $\hat{T}_e$ für die kinetische Energie der Elektronen, einen Operator $\hat{V}_{ee}$, der die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wiedergibt und einem effektiven Potential $v_{ne}(\vec{r})$ für die Kern-Elektron-Wechselwirkung.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + v_{ne}(\vec{r}) \qquad \text{(Gl. 6)}$$

Diesen Ansatz kann man verallgemeinern, indem man statt des effektiven Kern-Elektron-Potential ein allgemeines, externes Potential $v_{ext}(\vec{r})$ definiert, das auch diesen Term enthalten soll.

Seien nun $\hat{H}'$ und $\hat{H}''$ zwei Hamiltonoperatoren, die sich in diesem effektiven Potential $v_{ext}(\vec{r})$ um mehr als eine additive Konstante unterscheiden, und die Potentiale seien ferner so gewählt, dass sie zwar verschieden sind, jedoch auf derselben Elektronendichte ρ_0 des Grundzustandes beruhen. Dann legen die Hamiltonoperatoren gemäß der Schrödingergleichung eindeutig die zugehörige Wellenfunktion und die Energie des Grundzustandes fest.

$$\begin{aligned} \hat{H}'\psi'_0 &= E'_0\psi'_0 \\ \hat{H}''\psi''_0 &= E''_0\psi''_0 \end{aligned} \qquad \text{(Gl. 7A u. B)}$$

Nimmt man nun ψ''_0 als Testfunktion für $\hat{H}'$, so folgt aus dem Variationsprinzip für den Grundzustand, dass der resultierende Erwartungswert größer als die tatsächliche Grundzustandsenergie E'_0 ist.

$$\begin{aligned} E'_o < \langle\psi''_0|\hat{H}'|\psi''_0\rangle &= \langle\psi''_0|\hat{H}' + \hat{H}'' - \hat{H}''|\psi''_0\rangle \\ &= \langle\psi''_0|\hat{H}''|\psi''_0\rangle + \langle\psi''_0|\hat{H}' - \hat{H}''|\psi''_0\rangle \\ &= \langle\psi''_0|\hat{H}''|\psi''_0\rangle + \langle\psi''_0|v_{ext}' - v_{ext}''|\psi''_0\rangle \\ &= E''_0 + \int \rho_0(\vec{r})(v'_{ext}(\vec{r}) - v''_{ext}(\vec{r}))\,d\vec{r} \end{aligned} \qquad \text{(Gl. 8)}$$

Nimmt man ψ'_0 als Testfunktion für $\hat{H}''$, so ergibt sich ganz analog die Ungleichung:

$$E''_o < E'_0 + \int \rho_0(\vec{r})(v''_{ext}(\vec{r}) - v'_{ext}(\vec{r}))\, d\vec{r} \qquad \text{(Gl. 9)}$$

Addiert man nun die beiden Ungleichung ***Gl.8*** und ***Gl. 9***, so ergibt sich der Widerspruch:

$$E'_0 + E''_0 < E''_0 + E'_0 \qquad \text{(Gl. 10)}$$

Demnach legt die Elektronendichte $\rho_0(\vec{r})$ eindeutig das externe Potential v_{eff} und damit den Hamiltonoperator $\hat{H}$ fest, der wiederum über die Schrödingergleichung eindeutig die Wellenfunktion und vor allem die Energie des Grundzustandes bestimmt. Somit muss tatsächlich ein Funktional $E_0[\rho_0]$ existieren, das sich analog zum HF-Energiefunktional in der Born-Oppenheimer-Näherung zusammen setzt aus einem Funktional für die Kinetische Energie der Elektronen (T), einem , das die Attraktion der Elektronen und Kerne wiedergibt (E_{ne}), und einem für die Wechselwirkung der Elektronen untereinander (E_{ee}), das wiederum unterteilt werden kann in einen Coulomb-($J[\rho_0]$) und einen großen Austausch-Korrelations-Anteil($E'_{xc}[\rho_0]$).

Da das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem ferner besagt, dass für jede Testdichte $\tilde{\rho}(r)$ ein Variationsprinzip gilt, lässt sich zusammengefasst formulieren:

$$E_0[\tilde{\rho}] \geq E_0 := E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ne}[\rho_0] + J[\rho_0] + E'_{xc}[\rho_0] \qquad \text{(Gl. 11)}$$

Diese Theoreme lassen allerdings ein zentrales Problem ungelöst. So belegt zwar das HK-Theorem die Existenz dieses Dichtefunktionals $E_0[\rho_0]$, die genaue Form bleibt allerdings unklar. Lediglich für das Kern-Elektron-Potential und das Coulomb-Potential lassen sich leicht klassische Formulierungen finden, nämlich[1]:

$$E_{ne}[\rho_0] = \sum_{\alpha=1}^{N_n} \int \frac{Z_\alpha \rho_0(\vec{r})}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}|}\, d\vec{r} \qquad \text{(Gl. 12)}$$

$$J[\rho_0] = \frac{1}{2} \int\int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|}\, d\vec{r}\, d\vec{r}\,' \qquad \text{(Gl. 13)}$$

Jedoch ist die Kinetische Energie eines Systems wechselwirkender Elektronen, ebenso wie die Austausch-Energie, nicht einfach als Dichtefunktional formulierbar.

Eine für dieses Problem und somit eine Art „Anleitung“ zur praktischen Realisierung lieferten Walter Kohn und Lu Jeu Sham nur ein Jahr nach dem HK-Theorem mit der Kohn-Sham-Theorie [16]. Der wesentliche Trick im Kohn-Sham-Verfahren ist vor allem die Aufteilung der kinetischen Energie des Systems in die leicht bestimmbare kinetische Energie (T_{ideal}) eines Modellsystems, in welchem die Elektronen nicht miteinander wechselwirken, und in einen kleinen Restbetrag, der durch die tatsächliche Wechselwirkung, die Elektronenkorrelation, bedingt ist(T_{corr}).

$$T[\rho_0] = T_{ideal}[\rho_0] + T_{corr}[\rho_0] \qquad \text{(Gl. 14)}$$

Setzt man die Zustandsfunktion des Grundzustandes wieder als eine Slaterdeterminante an (vgl. ***Gleichungen 3*** bis ***5***), so ist die kinetische Energie im Falle nicht-wechselwirkender Elektronen vollständig gegeben durch:

1 wie alle Formeln in dieser Arbeit (so weit nicht anders vermerkt) in a.u.

$$T_{ideal} = -\frac{1}{2}\sum_{i\in occ}\left\langle \varphi_i \middle| \nabla^2 \middle| \varphi_i \right\rangle \qquad \text{(Gl. 15)}$$

Dies ist schon für sich alleine genommen, wegen des kleinen T_{corr} auch eine gute Näherung für die tatsächliche kinetische Energie des wechselwirkenden, realen Systems. Allerdings ist man nun wieder gezwungen auf einen Satz von Orbitalen, nämlich die MOs $\{\varphi_i\}$ des nicht-wechselwirkenden Systems, zurück zu greifen.

Fasst man nun die verbliebenen problematischen Term zum Austausch-Korrelations-Funktional E_{xc} zusammen,

$$E_{xc}[\rho_0] = E'_{xc}[\rho_0] + T_{corr}[\rho_0] = (T[\rho_0] - T_{ideal}[\rho_0]) + (E_{ee}[\rho_0] - J[\rho_0]) \qquad \text{(Gl. 16)}$$

so ergibt sich als Ausdruck für das Energiefunktional des realen Systems, in dem die Elektronen mit einander wechselwirken:

$$E_0[\rho_0] = T_{ideal}[\rho_0] + E_{ne}[\rho_0] + J[\rho_0] + E_{xc}[\rho_0] \qquad \text{(Gl. 17)}$$

Die ersten beiden Terme in ***Gleichung 17*** liefern die Energie des nicht-wechselwirkenden Modellsystems, während die letzten beiden Terme zusammen als ein effektives Potential-Funktional $E_{eff}[\rho_0]$ aufgefasst werden können, das auf das Modellsystem angewandt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung des realen System wiedergibt, wodurch insgesamt die exakte Energie des realen Systems erhalten wird.

Zur Minimierung des Gesamtenergie-Funktionales unter der Nebenbedingung orthonormierter Orbitale, kann die Lagrange-Methode gewählt werden. Die zu minimierende Lagrange-Funktion lautet in diesem Fall:

$$L = E_0 - \sum_{i=1}^{N_{occ}}\sum_{j=i}^{N_{occ}} \lambda_{ij}(\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}) \qquad \text{(Gl. 18)}$$

Variation bezüglich der Orbitale und der Lagrange-Koeffizienten, sowie eine anschließende unitäre Transformation zur Diagonalisierung der Lagrange-Koeffizienten λ_{ij}, führt auf die bekannten Kohn-Sham-Gleichungen:

$$\begin{gathered}\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r})\}\varphi_i^{KS}(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i^{KS}(\vec{r}) \quad \forall i \in occ \\ \hat{f^{KS}}\varphi_i^{KS}(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i^{KS}(\vec{r})\end{gathered} \qquad \text{(Gl. 19)}$$

Hierbei ist das effektive Potential v_{eff} die partielle Ableitung des effektiven Potential-Funktionales $E_{eff}[\rho_0(\vec{r})]$ nach der Elektronendichte.

$$\begin{aligned} v_{eff}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{eff}[\rho_0]}{\partial \rho_0} &= \frac{\partial E_{ne}[\rho_0]}{\partial \rho_0} + \frac{\partial J[\rho_0]}{\partial \rho_0} + \frac{\partial E_{xc}[\rho_0]}{\partial \rho_0} := v_{ne} + v_{ee} + v_{xc} \\ &= -\sum_{\alpha}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}|} + \int \frac{\rho_0(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} d\vec{r}\,' + \frac{\partial E_{xc}[\rho_0(\vec{r})]}{\partial \rho_0} \end{aligned} \qquad \text{(Gl. 20)}$$

Der Einelektronen-Operator $\hat{f^{KS}}$ wird analog zum HF-Verfahren Kohn-Sham-Fock-Operator genannt, die Orbitale $\{\varphi_i^{KS}\}$ entsprechend Kohn-Sham-Orbitale. Gemäß des Koopman'schen Theorems können die Koeffizienten ϵ_i als Orbitalenergien der zugehörigen Kohn-Sham-Orbitale interpretiert werden.

Die KS-Gleichungen erlauben, gemeinsam mit den HK-Theoremen, eine SCF-artige, exakte Lösung des Problems, *wenn* das Austausch-Korrelation-Funktional ist. Tatsächlich ist dies allerdings (noch ?) nicht der Fall. Es existieren allerdings eine Reihe von Näherungsansätzen für $E_{xc}[\rho]$, die im nächsten Abschnitt erörtert werden sollen.

2.1.3 Austausch-Korrelations-Funktionale

Auch wenn das erste HK-Theorem die eindeutige Existenz des Energie-Funktionales $E[\rho]$, und damit die Existenz des Austausch-Korrelation-Funktionales $E_{xc}[\rho]$ vorhersagt, ist die tatsächliche Form dieses Funktionales unbekannt und somit die exakte Lösung der KS-Gleichungen und damit die Berechnung der exakten Grundzustandsenergie unmöglich, was das eigentliche Dilemma, zugleich aber auch die wichtigste Herausforderung im Bereich der Methodenentwicklung für die angewandte DFT ist. Dementsprechend existieren eine Reihe von Vorschlägen für Näherungen des Austausch-Korrelation-Funktionales, so dass wenigstens eine approximierte Grundzustandsenergie mit dem KS-Verfahren erhalten werden kann. Zu Beachten ist dabei allerdings, dass dadurch die KS-Theorie zwar praktisch anwendbar, aber eben auch zu einem Näherungsverfahren wird. Außerdem muss in diesem Fall das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem nicht mehr streng gelten, so dass als Grundzustandsenergie auch eine tiefere Energie als die tatsächliche gefunden werden kann.

Allen Näherungsverfahren für das Austausch-Korrelations-Funktional gemein ist aber die Unterteilung von $E_{xc}[\rho]$ in ein Austausch-Funktional $E_x[\rho]$ und ein Korrelation-Funktional $E_c[\rho]$ gemäß der folgenden Form:

$$E_{xc}[\rho] = E_x + E_c = \int \rho(\vec{r})\,\epsilon_x[\rho(\vec{r})]\,d\vec{r} + \int \rho(\vec{r})\,\epsilon_c[\rho(\vec{r})]\,d\vec{r} \underset{\epsilon_{xc} := \epsilon_c + \epsilon_x}{=} \int \rho(\vec{r})\,\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\,d\vec{r} \qquad \text{(Gl. 21)}$$

ϵ_{xc}, ϵ_c und ϵ_x können als Energiedichten bei gegebener Elektronendichte interpretiert werden. Diese Form erlaubt eine einfache Ableitung des effektiven Potentials (***Gl. 20***), das in den KS-Gleichungen benötigt wird.

$$v_{eff} = \frac{\partial E_{eff}}{\partial \rho} = -\sum_{\alpha}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{\left|\vec{R}_\alpha - \vec{r}\right|} + \int \frac{\rho(\vec{r})}{\left|\vec{R}_\alpha - \vec{r}\right|} d\vec{r} + \epsilon_x[\rho] + \epsilon_c[\rho] + \rho(\vec{r})\left(\frac{\partial \epsilon_x(\vec{r})}{\partial \rho} + \frac{\partial \epsilon_c(\vec{r})}{\partial \rho}\right) \qquad \text{(Gl. 22)}$$

In der einfachsten Näherung, der Lokalen Dichtenäherung (Local Density Approximation, LDA), wird von einem vernachlässigbar kleinen Gradienten der örtlichen Elektronendichte ausgegangen, so dass die Elektronendichte lokal der Dichte eines uniformen Elektronengases entspricht. Daher werden ϵ_x und ϵ_c als Funktionen der Dichte $\rho(\vec{r})$ angenähert. Das Slater-Funktional liefert den Austausch-Anteil eines homogenen Elektronengases:

$$E_x^{Slater}[\rho] = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}}\,d\vec{r} \qquad \text{(Gl. 23)}$$

Diesen kann man auch entsprechend als Energiedichte schreiben:

$$\epsilon_x^{Slater} = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \qquad \text{(Gl. 24)}$$

Für die Korrelations-Energiedichte ϵ_c wurde beispielsweise von Vosko, Wilk und Nusair (VWN) Funktionen $\epsilon_c^{VWN}(\rho)$ angepasst an die Ergebnisse von Monte-Carlo-Rechnungen für das homogene Elektronengas bei verschiedenen Elektronendichten [17].

Bisher wurde immer vorausgesetzt, dass die Elektronendichte ρ^{α} der Elektronen mit dem Spin α und der Elektronendichte ρ^{β} der Elektronen mit dem Spin β gleich ist. Ist dies nicht der Fall, wie beispielsweise in einem polarisierten System, muss auf die Lokale Spin-Dichtennäherung (Local Spin Density Approximation, LSDA) zurückgegriffen werden, wobei hier die Elektronendichte in ρ^{α} und ρ^{β} aufgeteilt wird.

$$\rho(\vec{r}) = \rho^{\alpha}(\vec{r}) + \rho^{\beta}(\vec{r}) \qquad \text{(Gl. 25)}$$

Das Austausch-Funktional des homogenen Elektronengases ist dann ein Funktional der beiden Spin-Elektronendichten:

$$E_x^{LSDA}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\alpha}(\vec{r})^{\frac{4}{3}} + \rho^{\beta}(\vec{r})^{\frac{4}{3}}\, d\vec{r} \qquad \text{(Gl. 26)}$$

Die LDA sollte naturgemäß primär in homogenen System genutzt werden. Sie sagt zu starke Bindungen in Molekülen und Festkörpern vorher, aber chemische Trends werden im allgemeinen gut wiedergegeben.

Ein weiterer Schritt zur Verbesserung des Austausch-Korrelations-Integrals ist die Verallgemeinerte Gradientenkorrektur (Genaralized Gradient Approximation, GGA), bei der das Austausch-Korrelations-Funktional nun nicht nur von der Elektronendichte, sondern zusätzlich auch von dem Gradient der Dichte abhängt. Die GGA-Energiedichte wird oft aus dem Produkt der LDA-Energiedichte mit einem Korrekturfunktional F_{xc}^{GGA} (bzw. entsprechend F_x^{GGA} und F_c^{GGA}) geformt:

$$\begin{aligned} \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho, |\nabla\rho|] &= \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho] F_{xc}^{GGA}[\rho, |\nabla\rho|] \\ &= \left(\epsilon_x^{Slater}[\rho] + \epsilon_c[\rho]\right)\left(F_x^{GGA}[\rho, |\nabla\rho|] + F_c^{GGA}[\rho, |\nabla\rho|]\right) \end{aligned} \qquad \text{(Gl. 27)}$$

Auch hier ist natürlich die Berücksichtigung unterschiedlicher Spin-Dichten möglich:

$$\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}, |\nabla\rho^{\alpha}|, |\nabla\rho^{\alpha}|] = \epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}] F_{xc}^{LDA}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}, |\nabla\rho^{\alpha}|, |\nabla\rho^{\alpha}|] \qquad \text{(Gl. 28)}$$

Für die Wahl der funktionalen Form von F_{xc}^{GGA} werden zwei entgegengesetzte Philosophien verfolgt. Entweder folgt man dem "everything is legal"-Prinzip, demnach F_{xc}^{GGA} ein beliebiges Funktional sein kann, das nachträglich dem physikalischen System angepasst wird. Oder aber man leitet dieses Funktional aus physikalischen Grundlagen ab.

Ein besonders beliebter Vertreter der GGA-Funktionale ist das von John P. Perdew, Kieron Burke und Matthias Ernzerhof vorgeschlagene PBE-Funktional [18-20], das nicht auf empirischen Parametern, sondern auf bekannten physikalischen Gegebenheiten basiert. Dabei lautet die Austausch-Energiedichte:

$$\epsilon_x^{PBE}[\rho,|\nabla\rho|]=\epsilon_x^{Slater}[\rho]F_x^{PBE}[\rho,|\nabla\rho|] \quad \text{(Gl. 29)}$$

mit

$$F_x^{PBE}(\rho(\vec{r}),|\nabla\rho(\vec{r})|)=1+\kappa-\frac{\kappa}{1+\frac{\mu}{\kappa}s^2} \quad \text{(Gl. 30)}$$

Hierbei ist der reduzierte Dichtegradient s definiert als:

$$s=\frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2\sqrt[3]{3\pi^2\rho(\vec{r})^4}} \quad \text{(Gl. 31)}$$

Die Parameter $\kappa=0{,}804$ und $\mu=0{,}21951$ wurden so gewählt, dass das lineare Verhalten der Elektronendichte des homogenen Elektronengases für $|\rho|\to 0$ ebenso wie die Lieb-Oxford-Ungleichung [21], im Besonderen für $|\rho|\to\infty$, erfüllt ist. Entsprechend wurden auch die Parameter $\beta=0{,}667246$ und $\gamma=0{,}0310907$ der Korrelationsenergiedichte ϵ_c^{PBE} an exakt bekannte Eigenschaften angepasst:

$$\epsilon_c^{PBE}=\epsilon_c^{e^- - gas}+\gamma\log\left(1+\frac{\beta}{\gamma}\left[\frac{1+As^2}{1+As^2+A^2s^4}\right]\right) \quad \text{(Gl. 32)}$$

mit

$$A=\frac{\beta}{\gamma}\exp(\epsilon_c^{e^- - gas}+1) \quad \text{(Gl. 33)}$$

wobei hier $\epsilon_c^{e^- - gas}$ die Korrelation-Energiedichte des homogenen Elektronengases ist.

Eine weitere Verbesserung der Qualität des Austausch-Korrelations-Funktionals erzielen die Hybrid-Funktionale, bei denen zur Austausch-Energiedichte etwas „exakter“ Austausch beigemischt wird. Dies kann zum Beispiel dadurch erfolgen, dass die Austausch-Energiedichte als Linearkombination aus einem LDA (oder LSDA oder GGA)-Anteil und einem „exakten“ Anteil gebildet wird, zum Beispiel:

$$\epsilon_x^{Hybrid}[\rho]=(1-a)\epsilon_x^{\mathrm{L(S)DA\ oder\ GGA}}+a\,\epsilon_x^{''exakt''}[\{\varphi_i\}] \quad \text{(Gl. 34)}$$

$\epsilon_x^{''exakt''}$ ist hierbei der „exakte“, HF-artig berechnete Austausch des Modellsystems der nicht-wechselwirkenden Elektronen. Der Parameter a ist hierbei ein Fit-Parameter. Die Hybird-Funktionale liefern stellenweise überraschend gute Ergebnisse (s.u.), dies allerdings zum Preis der höheren Rechenkosten, da nun ein Teil eben jener Integrale über den Hilfsbasissatz $\{\varphi_i\}$ ausgewertet werden müssen, die man ursprünglich mit der DFT-Methode vermeiden wollte.

Ein beliebtes Beispiel ist das B3-LYP-Funktional [22], dass aus den bereits erwähnten LDA-Energiedichten ebenso wie aus zwei GGA-Energiedichten, nämlich der Becke-88-Austausch-Energiedichte ϵ_x^{B88} [23] und einer von Lee Yang und Paar entwickelten Näherungsenergiedichte für den Korrelations-Anteil ϵ_c^{LYP} [24], zusammengesetzt ist.

$$\epsilon_{xc}^{\mathrm{B3\text{-}LYP}}=\epsilon_{xc}^{Slater}+0{,}20(\epsilon_x^{\mathrm{"exakt"}}-\epsilon_x^{Slater})+0{,}72(\epsilon_x^{B88}-\epsilon_x^{Slater})+0{,}81(\epsilon_C^{LYP}-\epsilon_C^{VWN}) \quad \text{(Gl. 35)}$$

Bei der Berechnung von IR-Intensitäten und harmonischen Schwingungsfrequenzen konnte gezeigt

werden [25], dass LDA und GGA-Funktionale in etwa gleichwertige Ergebnisse liefern, obwohl die GGA-Funktionale Zeit-intensiver sind. Beide Methoden liefern dort [25] im Vergleich mit auf Wellenfunktionen basierten ab initio-Methoden das beste Leistungs/Rechenkosten-Verhältnis. Ferner übertreffen laut dieser Referenz Hybrid-Funktionale bei geringeren Rechenkosten sogar anspruchsvolle MP2-Rechnungen bei der Berechnung von IR-Intensitäten.

Bei der Anwendung von DFT-Methoden muss stets beachtet werden, dass die gegenwärtigen Austausch-Korrelation-Funktionale die schwachen van der Waals-Wechselwirkungen faktisch nicht beinhalten. Systeme und Fragestellungen, bei denen eben jene Wechselwirkungen von Bedeutung seien könnten müssen mit einer anderen Methode untersucht werden.

2.1.4 Das Kohn-Sham-Verfahren im LCAO-Ansatz und Näherungen zur Berechnung der Coulomb-Integrale

Um das Kohn-Sham-Verfahren an größeren System anwenden zu können, wird im Allgemeinen ein LCAO-Ansatz für die Kohn-Sham-Orbitale gewählt, so dass jedes Spinorbital als Linearkombination von N_{bas} atomaren Basisfunktionen (AOs) entwickelt wird.

$$\varphi_i^{KS}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_{bas}} c_{ij}\chi_j(\vec{r}) \qquad \text{(Gl. 36)}$$

Dies kann man in die Kohn-Sham-Gleichungen (***Gl. 19***)einsetzen.

$$\begin{aligned} \hat{f^{KS}}\varphi_i^{KS}(\vec{r}) &= \epsilon_i\varphi_i^{KS}(\vec{r}) \quad \forall i \in occ \\ \hat{f^{KS}}\sum_j c_{ij}\chi_i(\vec{r}) &= \epsilon_i\sum_j c_{ij}\chi_i(\vec{r}) \end{aligned} \qquad \text{(Gl. 37)}$$

Multipliziert man diese Gleichung von links mit $\chi_k^*(\vec{r})$ und integriert über $d\vec{r}$, so erhält man die Roothaan-Hall-Gleichungen für das KS-System.

$$\begin{aligned} \sum_j \langle\chi_k|\hat{f^{KS}}|\chi_i\rangle c_{ij} &= \epsilon_i\sum_j c_{ij}\langle\chi_k|\chi_i\rangle \\ \sum_j f_{ki}^{KS}c_{ij} &= \epsilon_i\sum_j c_{ij}S_{ki} \quad \forall i \wedge k \end{aligned} \qquad \text{(Gl. 38)}$$

Diese lassen sich auch als Matrix-Eigenwertproblem schreiben:

$$\underline{\underline{f^{KS}}}\,\underline{c} = \underline{\underline{S}}\,\underline{c}\,\vec{\epsilon} \qquad \text{(Gl. 39)}$$

Hierbei wird $\underline{\underline{f^{KS}}}$ als Kohn-Sham-Fock-Matrix, $\underline{c}$ als Koeffizientenmatrix und $\underline{\underline{S}}$ als Überlappungsmatrix bezeichnet. Stellt man die Dichtematrix $\underline{\underline{D}}$ auf,

$$D_{ij} = \sum_{n=1}^{N_e} c_{\mathrm{in}}c_{\mathrm{jn}}^* \qquad \text{(Gl. 40)}$$

so lässt sich die Definition der Elektronendichte (***Gl. 5***) in die handliche AO-Schreibweise überführen:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{N_e}|\varphi_n(\vec{r})|^2 = \sum_{i=1}^{N_{bas}}\sum_{j=1}^{N_{bas}} D_{ji}\chi_i^*\chi_j \qquad \text{(Gl. 41)}$$

Nutzt man die Definition des Kohn-Sham-Fock-Operators aus ***Gleichungen 19*** und ***20***, so lassen

sich die Elemente der Kohn-Sham-Fock-Matrix jeweils in 4 Beiträge gliedern:

$$f_{ij} = \langle \chi_i | \hat{f} | \chi_j \rangle = -\frac{1}{2} \langle \chi_i | \vec{\nabla}^2 | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | v_{ne} | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | v_{ee} | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | v_{xc} | \chi_j \rangle \qquad \text{(Gl. 42)}$$

Die ersten beiden Terme in ***Gleichung 42***, welche die kinetische Energie und die potentielle Energie durch die Kern-Elektron-Attraktion wiedergeben, sind schnell und somit kostengünstig berechenbar. Die Integration im Austausch-Korrelations-Anteil (4.Term) wird in der Regel numerisch über ein Integrationsgitter durchgeführt, wobei die Anzahl und die Lage der Gitterpunkte natürlich entscheidend ist, so dass, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, Rechnungen mit identischem Integrationsgitter durchgeführt werden müssen. Die Rechenkosten zur Auswertung des Integrationsgitters wachsen nahezu linear mit der Systemgröße, und Insgesamt wächst der Rechenaufwand dann etwa kubisch mit der Systemgröße, außer bei den den Hybrid-Funktionalen, die durch die etwas aufwendigere Berechnung des beigemischten Hartree-Fock-Austausches in etwa mit der vierten Potenz der Systemgröße skalieren [26].

Kostenintensiver und in der Regel die Geschwindigkeit bestimmend ist die Auswertung des Coulomb-Anteil (3.Term), der durch Einsetzen von ***Gl. 41*** in die Definition aus ***Gl. 20*** in die LCAO-Formulierung überführt werden kann:

$$\begin{aligned} \langle \chi_i | \int \frac{\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} d\vec{r}\,' | \chi_j \rangle &= \sum_{k=1}^{N_{bas}} \sum_{l=1}^{N_{bas}} D_{lk} \int\int \chi_i^*(\vec{r}) \chi_j(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} \chi_k^*(\vec{r}\,') \chi_l(\vec{r}\,') d\vec{r}\,' d\vec{r} \\ &=: \sum_{k=1}^{N_{bas}} \sum_{l=1}^{N_{bas}} D_{lk} (\chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l) \end{aligned} \qquad \text{(Gl. 43)}$$

Die Rechenzeit zur Berechnung dieser 4-Funktionen-Integrale wächst formal mit N_{bas}^4, weshalb zur Anwendung der DFT an größeren Systemen, Näherungsmethoden für diese Coulomb-Integrale gefunden wurden [26].

Eine Möglichkeit zur Verkürzung der Rechenzeit stellt die Resolution of Identity-Näherung (RI-J-Näherung) dar, die statt der Dichte ρ eine genäherte, gefittete Hilfsdichte ρ^{aux} zur Berechnung des Coulomb-Terms nutzt. Diese Hilfsdichte kann als Linearkombinationen mehrere Funktionen eines orthonormierten Hilfsbasissatz $\{f_i\}$ angesetzt werden [27].

$$\rho \approx \rho^{aux} := \sum_i a_i f_i \qquad \text{(Gl. 44)}$$

Nimmt man nun diese Hilfsdichte als Näherung, so folgt aus ***Gl. 20*** ein vereinfachter Ausdruck für den Coulomb-Term in der Kohn-Sham-Fock-Matrix.

$$\langle \chi_i | \int \frac{\rho^{aux}(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} d\vec{r}\,' | \chi_j \rangle = \sum_{k=1}^{N_{bas}} D_{lk} \int\int \chi_i^*(\vec{r}) \chi_j(\vec{r}) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} f_k(\vec{r}\,') d\vec{r}\,' d\vec{r} \qquad \text{(Gl. 45)}$$

Die Coulomb-Integrale hängen nun nur noch von 3 Funktionen ab, was wie gewünscht zu einer Verkürzung der Rechenzeit bei der Auswertung der Coulomb-Terme führt, die nun noch etwa mit N_{bas}^3 ansteigt [28]. Die Koeffizienten $\{a_i\}$ (und somit die Hilfsdichte selbst) werden dabei an die Dichte ρ durch Minimierung einer Kontrollfunktion J^{check} angepasst.

$$J^{\text{check}} = \int\int (\rho(\vec{r}) - \rho^{aux}(\vec{r})) \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} (\rho(\vec{r}\,') - \rho^{aux}(\vec{r}\,')) d\vec{r}\,' d\vec{r} \qquad \text{(Gl. 46)}$$

Wäre der Hilfsbasissatz vollständig, so wäre ***Gl. 44*** keine Näherung sondern eine exakte Beziehung. In der Praxis ist dies natürlich nicht möglich, um eine hinreichend große Flexibilität und damit eine gute Repräsentation der Elektronendichte zu gewähren, genügt ein Hilfsbasissatz, der etwa aus dreimal so groß ist wie die Anzahl an Basisfunktionen N_{bas} [30].

2.2 Die Methode der eingebettete Cluster in der ab initio Behandlung von Festkörperoberflächen

Bei der Untersuchung von Eigenschaften und Strukturen von Festkörpern und Festkörperoberflächen mittels quantenmechanischer Rechnungen, stößt man schnell an die Grenze der in der jeweils benutzten Methode maximal handhabbaren Systemgröße, da selbst auf modernen Computern kaum eine solche Menge an Atomen vollständig behandelbar ist. Daher ist man, um dennoch brauchbare Aussagen treffen zu können auf Näherungsmethoden angewiesen, welche die langreichweitigen (v.a. elektrostatischen) Wechselwirkung mit der ausgedehnten Struktur des Festkörpers möglichst gut berücksichtigen. Neben periodischen Rechnungen, haben sich für diesen Zweck Rechnungen an eingebetteten Clustern bewährt.

Hierbei wird nur ein kleiner Cluster quantenmechanisch „exakt“ behandelt, die langreichweitige elektrostatische Wechselwirkung, die im realen Festkörper von entscheidender Bedeutung ist, wird dadurch simuliert, das dieser Cluster in ein wesentlich größeres Punktladungsfeld „eingebettet“ wird. Die Koordinaten und die Ladungen des Punktladungsfeldes werden dabei so gewählt, dass der betrachtete Festkörper gut repräsentiert wird.

Um eine unphysikalische Anziehung der Elektronen zu verhindern, müssen die positven Punktladungen in der direkten Nähe des Quantensystems mit effektiven Kernpotentialen (ECPs) versehen werden, die vor allem die Elektron-Elektron-Repulsion gut wiedergeben.

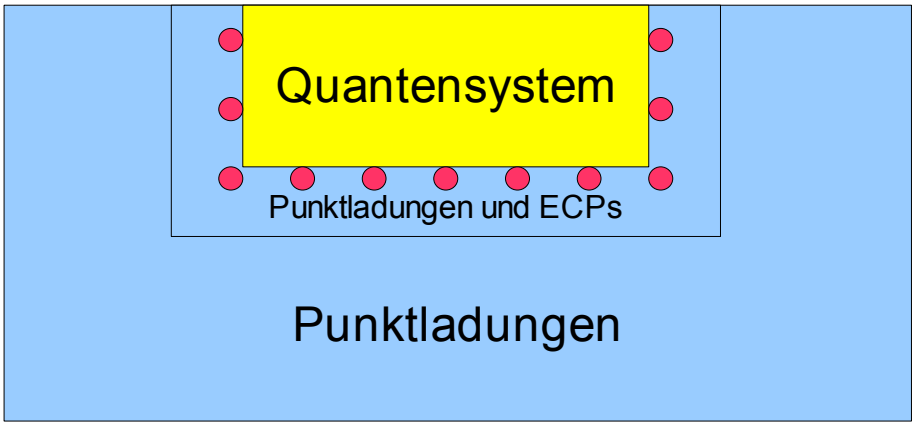


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Prinzips der Methode eingebetteter Cluster zur Bestimmung von Oberflächenstrukturen und -eigenschaften

2.3 Kraftfelder und Potentiale von Streck- und Biegeschwingungen

Nun soll ein kurzer Einblick in die Kraftfeld-Methoden erfolgen. Anschließend wird erklärt, wie, unter Verwendung von Parametern aus ab initio-Rechnung, Potentiale für Bindungs- und Biege-Schwingung eines Systems in der Kraftfeld-Methodik approximiert werden können.

2.3.1 Kraftfeldansätze

Kraftfeldansätze umgehen die rechnerisch aufwendige Lösung der Schrödingergleichung, um zwar keine exakten Ergebnisse, dafür aber oft qualitativ aussagekräftige, genäherte Resultate, auch für große Systeme, zu erhalten, die für herkömmliche ab initio-Berechnungen zu groß und damit gar nicht behandelbar sind oder nur mit zu großen Rechenkosten verbunden sind.

Die Atome werden in Kraftfeldansätzen als klassiche Massenpunkte angesehen, die der Newton'schen Bewegungsgleichung gehorchen.

$$m_i \ddot{\vec{R}}_i = -\frac{d\, E_{ges}(\{\vec{R}_i\})}{d\, \vec{R}_i} = \vec{F}_i \qquad \text{(Gl. 47)}$$

Die Gesamtenergie E_{ges} des Systems, die eine Funktion der Ortsvektoren aller Kerne ist, wird als Summe mehrerer, parametrisierter und nur von wenigen Ortsvektoren abhängender Potentiale angesetzt, wobei die Parameter empirisch aus experimentellen Ergebnissen oder durch ab initio-Rechnungen bestimmt werden können.

$$E_{ges}(\{\vec{R}_i\}) \approx \sum_i \epsilon_i(\vec{R}_i) + \sum_{i<j} \epsilon_{ij}(\vec{R}_i, \vec{R}_j) + \sum_{i<j<k} \epsilon_{ijk}(\vec{R}_i, \vec{R}_j, \vec{R}_k) + \ldots \qquad \text{(Gl. 48)}$$

Im Allgemeinen werden keine Terme verwendet, die von mehr als 4 Vektoren abhängen. Bei den Potentialtermen ϵ_i, die nur von dem Ortsvektor eines Atoms abhängen, kann es sich zum Beispiel um die kinetische Energie des Atoms i handeln, oder um eine potentielle Energie, falls z.B. ein äußeres (inhomogenes) Feld auf das System wirkt. Die Paarpotentiale ϵ_{ij} können Bindungsenergien sein, falls i und j mit einander verbundene Atome sind, oder van der Waals-Wechselwikungen zwischen nicht direkt miteinander verbundenen Atomen oder aber polare Wechselwirkungen. Die 3-Zentrenpotentiale ϵ_{ijk} können Biege-Potentiale sein, die Rückstellkräfte aus Deformationen von Winkeln aus der Gleichgewichtsgeometrie repräsentieren, während 4-Zentrenpotentiale z.B. Torsions-Energien beschreiben.

Fasst man jeweils alle kinetischen Energieterme (E_{kin}), alle Bindungsenergien ($E_{stretch}$), alle van der Waals-Potentiale (E_{vdw}), alle Biege-Potential-Terme (E_{bend}), alle Terme (E_{pol}), die polare Wechselwirkungen beschreiben, und alle Torsionsenergie-Beiträge (E_{tors}) zusammen und vernachlässigt alle Funktionen, die von mehr als 4 Ortsvektoren abhängen, so gelangt man zum allgemeinen Kraftfeldansatz:

$$\begin{aligned} E_{ges}(\{\vec{R}_i\}) \approx E_{ges}^{FF} &= \sum_i \epsilon_i(\vec{R}_i) + \sum_{i<j} \epsilon_{ij}(\vec{R}_i, \vec{R}_j) + \sum_{i<j<k} \epsilon_{ijk}(\vec{R}_i, \vec{R}_j, \vec{R}_k) \\ &\quad + \sum_{i<j<k<l} \epsilon_{ijkl}(\vec{R}_i, \vec{R}_j, \vec{R}_k, \vec{R}_l) \\ &= E_{kin} + E_{stretch} + E_{pol} + E_{vdw} + E_{bend} + E_{tors} \end{aligned} \qquad \text{(Gl. 49)}$$

Kraftfeldmethoden sind schnell, doch neben der Tatsache, dass man von ihnen keine exakten Ergebnisse erwarten darf, weißen sie vor allem das Manko auf, dass die Güte der Ergebnisse von der Güte der Parameter abhängt. Und je mehr unterschiedliche Atomsorten, also unterschiedliche Elemente, aber auch gleiche Elemente mit unterschiedlichen Oxidationszahlen / Hybridisierung etc., um so mehr Parameter werden benötigt. So benötigt man für die Bindungsenergie einer C(alkan)-O-Bindung andere Parameter als für eine C(alken)-O-Bindung oder eine C-O-Doppelbindung und so weiter. Bedenkt man dann noch, dass die Parameter sich von System zu System natürlich unterscheiden, experimentelle Daten immer mit Fehlern behaftet sind und sehr genaue ab initio-Berechnungen für verschiedene Systeme meist mit hohen Rechenkosten verbunden sind, ist es leicht ersichtlich, welcher Aufwand betrieben werden muss, um Kraftfelder zu parameterisieren, die wenigstens für eine Reihe von „ähnlichen" System geeignet sind.

Gelegentlich werden, um auf die teilweise schwierig zugänglichen Parameter zu verzichten, oder aber auch um Rechezeit einzusparen, strukturelle Einheiten wie beispielsweise eine Methyl-Gruppe in ihrer Gleichgewichtsgeometrie (z.B. aus ab inito-Rechnungen bekannt) eingefroren und im Rahmen der Kraftfeldnäherung jeweils als große „starre Kugel" betrachtet (Super-Atom-Näherung).

2.3.2 Streck- und Biegeschwingungen in der harmonischen Näherung und Ermittlung von Kraftkonstanten aus ab initio Berechnungen

Die Bindungsenergie zwischen 2 gebundenen Atomen i und j mit einen Abstandsvektor $\vec{R}_{ij}$ (***Gl. 50***) kann,

$$\vec{R}_{ij} =: \vec{R}_i - \vec{R}_j =: \begin{pmatrix} R_{\mathrm{i},1} \\ R_{\mathrm{i},2} \\ R_{\mathrm{i},3} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} R_{\mathrm{j},1} \\ R_{\mathrm{j},2} \\ R_{\mathrm{j},3} \end{pmatrix} \qquad \text{(Gl. 50)}$$

wenn der Abstand $\left|\vec{R}_{ij}\right|$ in der Nähe des Gleichgewichtabstandes $\left|\vec{R}_{ij}^{\mathrm{eq}}\right|$ liegt, natürlich auch durch eine Taylor-Reihe als Funktion der Auslenkung $\Delta R_{ij} := \left|\vec{R}_{ij}\right| - \left|\vec{R}_{ij}^{\mathrm{eq}}\right|$ angenähert werden:

$$\epsilon_{ij}^{stretch}(\Delta R_{ij}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n \epsilon_{ij}^{bend}}{d \Delta R_{ij}{}^n} \right)_{\Delta R_{ij}=0} \Delta R_{ij}^n \qquad \text{(Gl. 51)}$$

Die erste Ableitung ist am Gleichgewichtsabstand per Definition null. Setzt man die Energie am Gleichgewichstabstand ebenfalls gleich Null und vernachlässigt, unter der Annahme kleiner Auslenkungenen ΔR_{ij}, alle Terme dritter und höherer Ordnung (harmonische Näherung), so folgt daraus:

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij}^{stretch}(\Delta R_{ij}) &\underset{|\vec{R}_{ij}| \approx |\vec{R}_{ij}^{\mathrm{eq}}|}{\approx} \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 \epsilon_{ij}^{bend}}{d \Delta R_{ij}{}^2} \right)_{\Delta R_{ij}=0} \Delta R_{ij}{}^2 \\ &=: \frac{1}{2} k_{ij} \Delta R_{ij}{}^2 \end{aligned} \qquad \text{(Gl. 52)}$$

Die Bindungsenergie hängt also in der harmonischen Näherung nur ab von dem Quadrat der Auslenkung aus dem Gleichgewichtsabstand und der Kraftkonstante k_{ij}, die für jedes Paar von Atomtypen definiert werden müssen.

Ebenso kann das Biege-Potential in Abhängigkeit der Auslenkung $\Delta\theta_{ijk} := \theta_{ijk} - \theta_{ijk}^{eq}$ des Winkels

θ_{ijk} zwischen den drei Atomen i, j und k aus seinem Gleichgewichtswert θ_{ijk}^{eq} als harmonisches Potential geformt werden:

$$\epsilon_{ijk}^{bend}(\Delta\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{ijk} \Delta\theta_{ijk}^2 \qquad \text{(Gl. 53)}$$

Unter Verwendung dieser beiden Terme kann dann die Energie eines Systems aus N_n Atomen als Funktion der quadratischen Auslenkung von Bindungslängen und -winkel aus der Gleichgewichtsgeometrie angesetzt werden.

$$E^{FF}(\Delta R_{ij}) = \sum_{ij} \frac{1}{2} k_{ij}^{str} \Delta R_{ij}{}^2 + \sum_{ijk} \frac{1}{2} k_{ijk}^{bend} \Delta\theta_{ijk}^2 \qquad \text{(Gl. 54)}$$

Die Parameter in dieser Funktion sind neben den Kraftkonstanten auch die Gleichgewichtsabstände und Gleichgewichtswinkel, die aus experimentelle Messungen schwer zugänglich sind. Alternativ hierzu können diese Werte auch aus einer quantenchemischen Geometrieoptimierung gewonnen werden. Ebenfalls kann durch nummerische Differenzierung die kartesische Hesse-Matrix eines Systems gebildet werden.

$$H_{\mathrm{i,n,j,m}}^{QM} = \frac{\partial^2 E^{QM}}{\partial R_{\mathrm{i,n}} \partial R_{\mathrm{j,m}}} \qquad \forall i, j \in \{1,2,\ldots N_n\} \wedge n, m \in \{1,2,3\} \qquad \text{(Gl. 55)}$$

Hierbei sei $E^{QM}(\{\vec{R}_i\})$ die von den Kernkoordinaten abhängende Energie, die bei der quantenmechanischen Rechnung erhalten wird. Entsprechend kann die Hesse-Matrix ausgehend vom Kraftfeldansatz abgeleitet werden:

$$H_{\mathrm{i,n,j,m}}^{FF} = \frac{\partial^2 E^{FF}}{\partial R_{\mathrm{i,n}} \partial R_{\mathrm{j,m}}} \qquad \forall i, j \in \{1,2,\ldots N_n\} \wedge n, m \in \{1,2,3\} \qquad \text{(Gl. 56)}$$

Die Krafkonstanten können dann z.B. durch Optimierung der mittleren quadratischen Abweichungen erhalten werden.

$$\frac{\partial}{\partial k} \sqrt{\left(H_{\mathrm{i,n,j,m}}^{FF} - H_{\mathrm{i,n,j,m}}^{QM}\right)^2} \stackrel{!}{=} 0$$
$$\forall i, j \in \{1,2,\ldots N_n\} \wedge n, m \in \{1,2,3\} \wedge k \in \{k_{ij}^{str}\} \cup \{k_{ijk}^{bend}\} \qquad \text{(Gl. 57)}$$

So können aus einer (oder aus mehreren) ausführlichen QM-Rechnung, Parameter gewonnen werden, die einen genäherten Kraftfeldansatz in ähnlichen Systemen erlauben.

2.4 Berechnung von Schwingungsfrequenzen von Molekülen in der harmonischen Näherung

Für ein zweiatomiges Molekül lässt sich die Potentielle Energie als Funktion der Auslenkung $\Delta R_{12}=|\vec{R}_{12}|-|\vec{R}_{12}^{eq}|$ des interatomaren Abstandes aus dem Gleichgewichtsabstand bilden. Greift man unter der Annahme einer kleinen Auslenkung auf die harmonische Näherung zurück, so lautet der Hamilton-Operator für die Schrödingergleichung der Kernwellenfunktion dieses Systems:

$$\begin{aligned}\hat{H}=\hat{T}+\hat{V}&=[-\frac{1}{2}(\frac{1}{m_1}\frac{\vec{\partial}^2}{\partial\vec{R}_1}+\frac{1}{m_2}\frac{\vec{\partial}^2}{\partial\vec{R}_2})]+[\frac{1}{2}(\frac{d^2E}{d\Delta R_{12}{}^2})\Delta R_{12}^2]\\ &:=[-\frac{1}{2}(\frac{1}{m_1}\frac{\vec{\partial}^2}{\partial\vec{R}_1}+\frac{1}{m_2}\frac{\vec{\partial}^2}{\partial\vec{R}_2})]+[\frac{1}{2}k\Delta R_{12}^2]\end{aligned} \qquad \text{(Gl. 58)}$$

Aus der Schrödingergleichung der Kernwellenfunktion $\chi(\vec{R}_{1,}\vec{R}_2)$

$$\hat{H}\chi_i=E_i\chi_i \qquad \text{(Gl. 59)}$$

ergeben sich für die Energien der Vibrationszustände die bekannten Lösungen des harmonischen Oszillators:

$$\begin{aligned}&E_i=(i+\frac{1}{2})\omega \qquad\qquad i=0,1,2,3,...\\ &\text{mit}\quad \omega=\sqrt{\frac{k}{\mu}}\quad\text{und}\quad \mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}\end{aligned} \qquad \text{(Gl. 60)}$$

Entwickelt man das Übergangsdipolment als Funktion kleiner Auslenkungen als Taylorpolynom 1.Ordnung, so kann leicht gezeigt werden, das für Schwingungsübergänge die Auswahlregel $\Delta i=\pm1$ gelten muss. Da die Energieniveaus äquidistant liegen, ist also nur eine Absorbtionsenergie ΔE zu beobachten, die üblicher Weise als Wellenzahl $\tilde{\nu}$ angegeben wird:

$$\tilde{\nu}=\frac{1}{2\pi c}\Delta E=\frac{\omega}{2\pi c} \qquad \text{(Gl. 61)}$$

Verallgemeinert man nun diesen Ansatz auf ein aus N_n Atomen bestehendes Molekül, so ist zu beachten, dass die potentielle Energie V nun von den Auslenkungen aller Atome aus ihrer Gleichgewichtsgeometrie abhängt. Zur übersichtlicheren Notation sei der $3N_n$-Dimensionale Vektor $\vec{x}$ über ***Gl. 62*** definiert, dessen Komponenten die Koordinaten aller Atomkerne seien sollen.

$$\begin{aligned}(\vec{R}_i)^T&=:(R_{\mathrm{i,x}}\quad R_{\mathrm{i,y}}\quad R_{\mathrm{i,z}})\,\forall\, i\\ \Rightarrow(\vec{x})^T&:=(R_{1,\mathrm{x}}\quad R_{1,\mathrm{y}}\quad R_{1,\mathrm{z}}\quad ...\quad R_{N_n,\mathrm{x}}\quad R_{N_n,\mathrm{y}}\quad R_{N_n,\mathrm{z}})\end{aligned} \qquad \text{(Gl. 62)}$$

Ebenso sei $\vec{x^{eq}}$ aus den Kernkoordinaten des Systems im Gleichgewicht geformt. Die einzelnen Auslenkungen des Systems aus der Äquivalenzstruktur sind dann die Differenzen der

entsprechenden Komponenten dieser Vektoren.

$$\Delta x_i = x_i - x_i^{eq} \qquad \text{(Gl. 63)}$$

Entwickelt man das Potential für kleine $|\Delta x_i|$ analog in der harmonischen Näherung:

$$\hat{V} = V(\{\Delta x_i\}) \approx \sum_{ij} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \Delta x_i \partial \Delta x_j}\right)_{\Delta x_i = \Delta x_j = 0} \Delta x_i \Delta x_j \qquad \text{(Gl. 64)}$$

So ergibt sich der Kern-Hamilton-Operator:

$$\hat{H}(\{\vec{x}_i\}) = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \sum_{ij} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \Delta x_i \partial \Delta x_j}\right)_{\Delta x_i = \Delta x_j = 0} \Delta x_i \Delta x_j \qquad \text{(Gl. 65)}$$

Eine Vereinfachung wird durch die Einführung Massen-gewichteter Ortsvektoren erreicht:

$$q_i := \sqrt{m_i} x_i \qquad \text{(Gl. 66)}$$

Defininert man ferner die massenreduzierten kartesischen Kraftkonstanten,

$$k_{ij} := \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \Delta x_i \partial \Delta x_j}\right)_{\Delta x_i = \Delta x_j = 0} \qquad \text{(Gl. 67)}$$

so lautet der Hamilton-Operator nun:

$$\hat{H}(\{q_i\}) = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \sum_{ij} \frac{1}{2} k_{ij} \Delta q_i \Delta q_j \qquad \text{(Gl. 68)}$$

Diagonalisiert man die Kraftkonstanten-Matrix $\underline{\underline{k}}$ durch eine unitäre Transformation zur Diagonalmatrix $\underline{\underline{\kappa}}$, so resultiert der einfache Hamilton-Operator in ***Gl. 23***, in der Q_l die als Normalmoden bezeichneten Linearkombinationen der Massen-gewichteten Auslenkungsvektoren Δq_i sind, und wobei $\hat{h}_i$ nun ein eindimensionaler Hamilton-Operator ist.

$$\begin{aligned} \hat{H}(\{Q_i\}) &= -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \sum_i \frac{1}{2} \kappa_i Q_i^2 \\ &= \sum_i \left(\left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} \right) + \kappa_i Q_i^2 \right) \\ &=: \sum_{i=1}^{3N_n} \hat{h}_i(Q_i) \end{aligned} \qquad \text{(Gl. 69)}$$

Wenn man einen entsprechenden Produktansatz für die Wellenfunktion wählt,

$$\chi_l(\{Q_i\}) = \prod_{i=1}^{3N_n} \phi_{il}(\vec{Q}_i) \qquad \text{(Gl. 70)}$$

so ist eine Separation der Kern-Schrödingergleichung des Systems in $3N_n$ eindimensionale Gleichungen möglich:

$$\begin{aligned} &\hat{H}(\{Q_i\})\chi_{\vec{l}}(\{Q_i\}) = E_{\vec{l}}\chi_{\vec{l}}(\{Q_i\}) \\ \Leftrightarrow\ &\hat{h}_i(\vec{Q}_i)\phi_{il_i}(\vec{Q}_i) = \epsilon_{il_i}\phi_{il_i}(\vec{Q}_i) \qquad \forall i \in \{1,2,3,\ldots,3N_N\} \end{aligned} \tag{Gl. 71}$$

Die Form der ***Gleichungen 71*** entspricht jeweils derjenigen des Problem eines eindimensionalen harmonischen Oszillators mit der Masse 1 und der Kraftkonstante κ_i, so dass die Eigenwerte ϵ_{il_i} bekannt sind:

$$\epsilon_{il_i} = (l_i + \frac{1}{2})\sqrt{\kappa_i} \qquad l_i = 0,1,2,3,\ldots \tag{Gl. 72}$$

Damit lässt sich die gesamte Schwingungsenergie des Moleküls berechnen.

$$E_{\vec{l}} = \sum_i (l_i + \frac{1}{2})\sqrt{\kappa_i} \tag{Gl. 73}$$

Wobei $\vec{l}$ ein Vektor ist, dessen Komponenten l_i jeweils die Quantenzahlen der i. Normalmode angeben.

Insbesondere gilt für den Schwingungsgrundzustand:

$$E_0 = E_{\vec{0}} = \sum_i \frac{1}{2}\sqrt{\kappa_i} \tag{Gl. 74}$$

Aus der bekannten Auswahlregel $\Delta l_i = \pm 1$ für die einzelnen Normalmoden, können dann die Energiedifferenzen und somit die Schwingungsfrequenzen berechnet werden.

3. Rechnungen und Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen die Rechnungen und die Ergebnisse der Master-Arbeit vorgestellt und die methodische/technische Vorgehensweise erklärt werden. Im Abschnitt 3.1 werden die Ergebnisse der Untersuchungen an in Punktladungsfeldern eingebetten Clustern vorgestellt. Abschnitt 3.2 zeigt die Resultate, die bei Verwendung der Methode der mechanischen Einbettung erhalten wurden.

3.1 Schwingungsfrequenzen und Bindungslängen im herkömmlichen embedded cluster-Ansatz

Betrachtet wurde die zu 50% mit Wasserstoffatomen bedeckte, O-terminierte $(000\bar{1})$ -Oberfläche des Zinkoxids, wobei insbesondere die Frequenzen O-H-Streckschwingungen von Interesse waren. Zunächst wurde untersucht, wie sich die Wahl des Austausch-Korrelations-Funktional und die Größe des Integrationsgitters sowie die Systemgröße auf die Größe der Randeffekte bei RI-DFT-Rechnungen im herkömmlichen embedded Cluster-Ansatz (vgl. Abschnitt 2.2) auswirkt. Ebenso wurde untersucht, wie die Fixierung einzelner Atome während der Geometrieoptimierung und der numerischen Berechnung des Schwingungsspektrums, die bei größeren Systemen derzeit zur Reduzierung der Rechenkosten unumgänglich ist, die Ergebnisse beeinflusst.

3.1.1 Methodische Details

Es wurden jeweils die Koordinaten einiger Atome der untersuchten Cluster in einer Geometrieoptimierung relaxiert. Die so optimierten Strukturen wurden dann in einer numerischen Berechnung der Schwingungsfrequenzen genutzt. Bei allen Rechnungen handelte es sich um DFT-Rechnungen, die mit dem Programmpaket Turbomol innerhalb der RI-J-Näherung [31-33] durchgeführt wurden. Zusätzlich wurde zur schnelleren Berechnung der Coulomb-Terme (***Gl. 45***) die Methode der Multipol-beschleunigten RI-DFT gewählt, in welcher die Coulomb-Integrale aufgeteilt werden in einen Nahfeldanteil, der in der RI-J-Näherung berechnet wird, und einen Fernfeldanteil, der durch eine Multipol-Entwicklung approximiert wird. Der Schwellenwert für die Konvergenz der Energie der einzelnen single-point-Rechnungen war 10^{-8} Hartree, der für die Konvergenz der mittleren quadratischen Abweichung der Dichtematrix betrug 10^{-7}. Die Konvergenzkriterien der Geometrieoptimierungen der untersuchten Strukturen waren eine Energiekonvergenz bis auf 10^{-6} Hartree und eine Konvergenz der maximal auftretenden Norm der kartesischen Gradienten auf $10^{-4\ \mathrm{Hartree}/_{\mathrm{Bohr}}}$ unter Berücksichtigung der Ableitungen der quadratischen Gewichtungen. Die Schwingungsfrequenzen der optimierten Strukturen wurden durch numerische Ableitung der Gradienten mit dem Turbomole-Tool NumForce und dem Modul aoforce [34-36] bei einer Differentiationsschrittweite von 0,02 Bohr bestimmt. Atome, die in den Geometrieoptimierungen fixiert wurden, wurden in den vorliegenden Berechnungen stets auch bei der numerischen Differenzierung nicht variiert. Wurden mehrere Rechnungen am selben Cluster durchgeführt, zum Beispiel mit unterschiedlichen Funktionalen und/oder Gittergrößen, so wurde jeweils eine für dieses Funktional bzw. diese Gittergröße optimierte Struktur verwendet.

Als Quelle für die Cluster und die jeweils zugehörigen Punktladungsfelder wurde ein Ausschnitt aus der Wurtzit-Kristallstruktur des ZnO-Festkörper genutzt (***Abb. 5***), der in Richtung [0001], die hier als z-Richtung definiert werden soll, aus 20 Schichten besteht und eine Ausdehnung von 52,07 Å hat, in x-Richtung 82,22 Å und in y-Richtung 94,25Å misst. Die Gitterkonstanten der Wurtzit-Struktur a=3,2495 Å, b=5,2069 Å und u=0,3825 Å wurden experimentellen Daten entnommen [37-40]. Damit war der Abstand benachbarter Zink und Sauerstoffatome von einander innerhalb einer

Schicht 1,974 Å und 1,972 Å zwischen den Schichten. Für die O-terminierte Oberfläche wurde zum Ausgleich des Dipolmoments eine H-Bedeckung von 50 % angenommen. Die Wasserstoffatome wurden 0,95 Å über jedem zweiten Sauerstoffatom der Oberfläche in y-Richtung platziert, so dass O-H-Reihen entstanden, die parallel zur x-Achse verlaufen. Für diese H wurde im Punktladungsfeld eine effektive Ladung von +0,9413906 angenommen. Entsprechend wurden auf der Zn-terminierten Oberfläche Gegen-Ionen mit einer Ladung von -0,9413906 im Abstand von 0,95 Å über jeden zweiten Zinkatom platziert. Der Ausschnitt bestand insgesamt aus 13500 zweifach postiv geladenen Zink-, eben so vielen zweifach negativ geladenen Sauerstoffatomen und jeweils 337 Protonen und Gegen-Ionen.

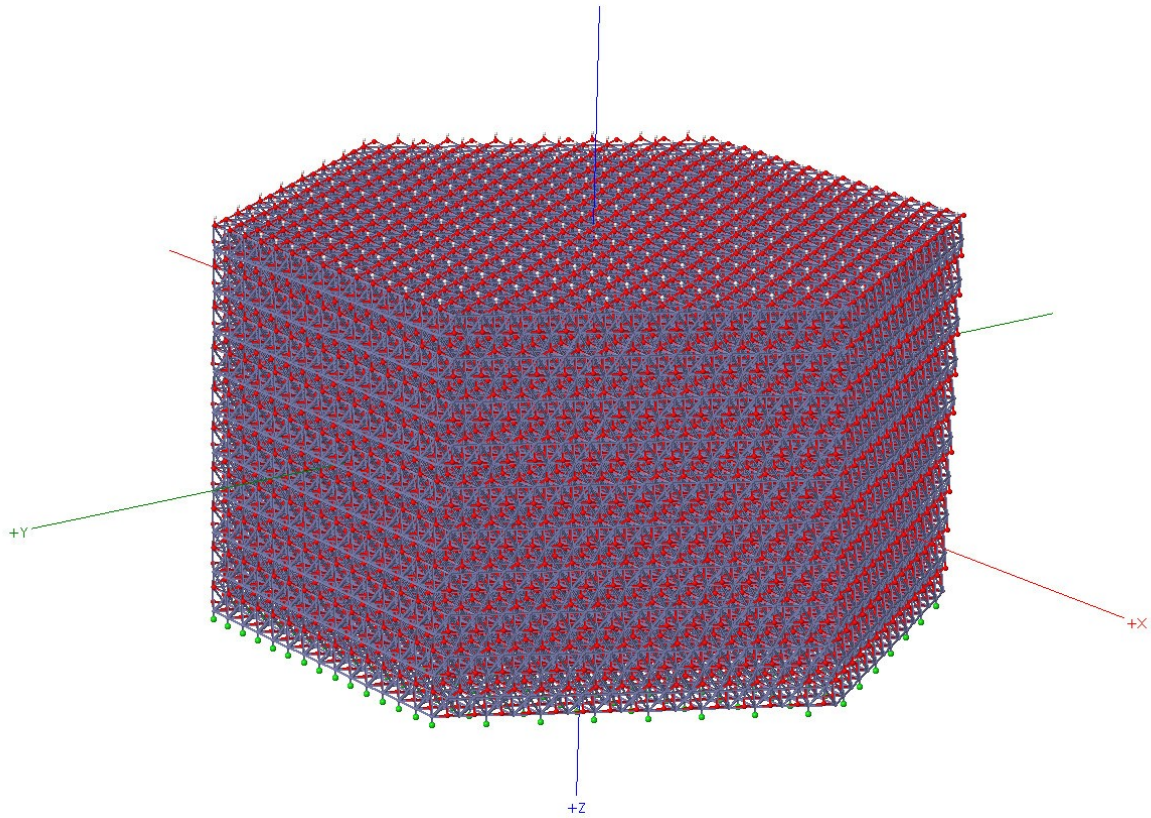


Abbildung 2: Quellstruktur, Ausschnitt aus der Wurtzit-Struktur des ZnO-Festkörpers. 50%H-Bedeckung der O-terminerten und 50%Cl-Bedeckung der Zn-terminierten Oberfläche zur Beseitigung des Dipolmomentes in Richtung [0001]

Aus dem Zentrum der O-terminierten Oberfläche dieser Grundstruktur wurden dann die in den nachfolgenden Abschnitten beschriebenen und abgebildeten Cluster ausgeschnitten, die quantenmechanisch mit RI-DFT beschrieben wurden, während die restlichen Atome der Grundstruktur das Punktladungsfeld bildeten, in welches die jeweiligen Quantensysteme eingebettet wurden. Für die Atome im Cluster wurde jeweils ein polarisierter Split-Valence-Basissatz [41] gewählt, der für Wasserstoffatome 3AOs ([2s1p|4s1p]), für die Sauerstoffatome 6AOs ([3s2p1d|7s4p1d]), und für die Zinkatome 10AOs ([5s3p2d|14s9p5d]) als Basisfunktionen nutzt. Die direkt an den Cluster angrenzenden positiven Punktladungen wurden mit einem geeigneten effektiven 28-Elektronen-Kernpotential (ECP-28-MWB) [42] versehen, um die Repulsion durch die Rumpfelektronen der Zn^{2+} zu repräsentieren und eine unphysikalische Anziehung der Elektronen des Quantensystems durch diese Punktladungen zu verhindern.

3.1.2 Auswirkungen unterschiedlicher Austausch-Korrelations-Funktionale und verschiedener Größen des Integrationsgitters

Zum Einstieg in die Problematik wurde an einem kleinen Cluster die Auswirkung der Wahl verschiedener Austausch-Korrelations-Funktionale und verschiedener Größen des Integrationsgitters auf die O-H-Bindungslängen nach Geometrieoptimierung und die berechneten Schwingungsfrequenzen untersucht. Hierzu wurde ein kleiner Cluster gewählt (***Abb. 3***), der aus 30 Atomen bestand (486 Basisfunktionen, 51 angrenzende positive Punktladungen mit ECPs versehen). Um eine einfache Systematik zur Nomenklatur dieses und der nachfolgend untersuchten Cluster einzuführen, soll er im weiteren als Cluster 7R bezeichnet werden, da er aus 7 vollständigen „Zn_3O_3"-Ringen besteht.

Nur die H-Atome dieses Systems wurden in den Geometrieoptimierungen relaxiert und bei der numerischen Berechnung des Schwingungsspektrums variiert, alle anderen Atome wurden fixiert. Von den sechs Wasserstoffatomen in diesem Quantensystem, befinden sich zwei, nämlich H2 und H6, direkt am Rand des Clusters.

Als Funktionale wurden zwei Vertreter der LDA-, zwei der GGA- und zwei Hybrid-Methoden gewählt. So wurde einmal eine Kombination des Slater-Austausch-Funktionals des homgenen Elektronengases mit dem fünften VWN-Korrelations-Funktional (S-VWN) [17] und einmal eine mit dem von Perdew und Wang formuliert PW92-Korrelations-Funktional (S-PW92) [43] benutzt. Neben dem bereits beschriebenen PBE-Funktional [18-20], wurde als weiteres gradientenkorrigierte Austtausch-Korrelations-Funktional das B-LYP-Funktional herangezogen, das den Becke88-Austausch [23] mit dem von Lee, Yang und Parr entwickelten LYP-Korrelation-Funktional [24] kombiniert. Hybrid-Funktionale waren durch das B3-LYP-Funktional [22] und das 1996 von Perdew, Becke und Ernzerhof vorgeschlagenen Hybrid-Funktional (PBE0) [44] vertreten.

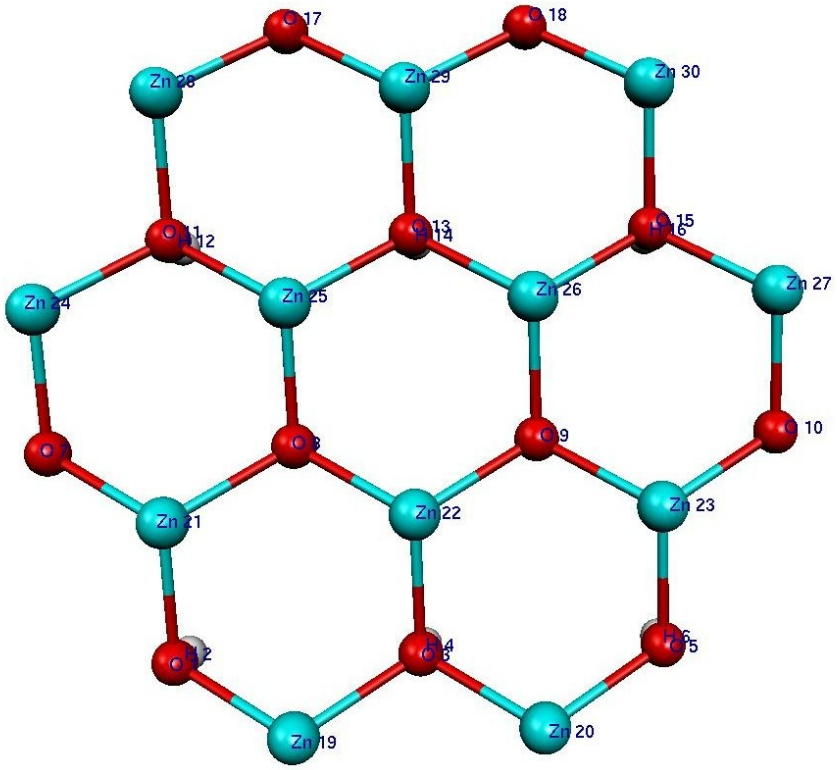


Abbildung 3: Cluster 7R

Es wurden zwei verschiedene Integrationsgittergrößen untersucht, die als m4 (weniger dicht) und m5 bezeichnet werden. Bei diesen beiden Einstellungen für die Gittergröße wird jeweils für die SCF-Iterationen ein gröberes Gitter benutzt als in der finalen Berechnung der Gesamtenergie und der kartesischen Gradienten.

		O-H- Bindungslänge in a.u.		O-H-Streckschw. / cm^-1	
Funktional	Gittergr.	Mittelwert	Std.abw.	Mittelwert	Std.abw.
S-VWN	m4	1,8510	0,001750	3601,53	10,58
	m5	1,8510	0,001743	3601,25	10,56
S-PW92	m4	1,8513	0,001748	3599,82	10,57
	m5	1,8513	0,001740	3599,54	10,53
PBE	m4	1,8470	0,001525	3598,11	9,01
	m5	1,8470	0,001514	3598,02	8,94
B-LYP	m4	1,8502	0,001595	3556,08	9,03
	m5	1,8503	0,001578	3555,80	8,92
PBE0	m4	1,8268	0,001487	3753,41	9,58
	m5	1,8269	0,001475	3753,15	9,49
B3-LYP	m4	1,8327	0,001550	3692,17	9,54
	m5	1,8327	0,001531	3691,96	9,38

Tabelle 1: Bindungslängen und Schwingungsfrequenzen bei Verwendung verschiedener Funktionale und Gittergrößen am Cluster 7R

In ***Tabelle 1*** sind die Ergebnisse aller Rechnungen zusammengefasst. Angegeben ist jeweils die Energie der Struktur nach Relaxation der sechs H-Positionen, die mittleren O-H-Bindungslängen und die zugehörige Standardabweichung nach der Geometrieoptimierung, sowie der Mittelwert und die Standardabweichung der Frequenzen der O-H-Streckschwingungen. Die Standardabweichung soll hier und in den nachfolgenden Betrachtungen als grobes Maß für die Größe der Randeffekte in den nachfolgend untersuchten Clustern interpretiert werden.

Die Wahl der Dichte des Integrationsgitters scheint unwesentlich zu sein, so unterscheiden sich alle betrachteten Größen nicht nennenswert bei unterschiedlichen Gittergrößen. Hingegen hängen die Ergebnisse zum Teil deutlich von der Wahl des Austausch-Korrelation-Funktionales ab. Während die O-H-Bindungslängen mit etwa 1,85 Å bei den LDA- und GGA-Funktionalen und 1,83 Å bei den Hybrid-Funktionalen sehr nahe beieinander liegen, so dass allenfalls von einer relativ geringen Abhängigkeit der O-H-Bindungslängen von der Wahl des Funktionals gesprochen werden kann, hängen die Wellenzahlen der O-H-Streckschwingungen hingegen sehr stark davon ab. Mit Ausnahme der LDA-Funktionale, S-VWN und S-PW92, und des PBE-Funktionals, die zu sehr ähnlichen Frequenzen führen, liefert jedes Funktional unterschiedliche Frequenzbereiche. Bemerkenswert ist hierbei, dass sich die Mittelwerte, die bei Verwendung der beiden GGA-Funktionale erhalten werden, um etwa 50 cm^{-1} von einander unterscheiden. Die Werte der Rechnungen, in denen die beiden Hybrid-Funktionale benutzt wurden, liegen sogar etwa 60 cm^{-1} auseinander, so dass diese Unterschiede nicht gut nach dem Funktionaltyp (LDA, GGA, Hybrid) klassifiziert werden können. Allerdings ist erkennbar, dass die Hybrid-Funktionale größere Schwingungsfrequenzen vorhersagen. Das heißt, dass die Hybrid-Funktionale größere Kraftkonstanten für die O-H-Bindungen anzeigen. Dies passt auch zu den im Vergleich zu den LDA- und GGA-Ergebnissen etwas kürzeren, optimierten O-H-Bindungslängen.

Funktional:S-VWN				Funktional: PBE				Funktional: B3-LYP			
Gittergröße	m4	Gittergröße	m5	Gittergröße	m4	Gittergröße	m5	Gittergröße	m4	Gittergröße	m5
Frequenz in 1/cm	Intensität in km/mol	Frequenz in 1/cm	Intensität in km/mol	Frequenz in 1/cm	Intensität in km/mol	Frequenz in 1/cm	Intensität in km/mol	Frequenz in 1/cm	Intensität in km/mol	Frequenz in 1/cm	Intensität in km/mol
559.92	1.67	557.1	2.66	586.7	3.95	582.85	4.96	622.19	10.1	619.12	11.13
574.88	8.58	571.26	8.35	598.33	6.93	594.1	6.74	632.85	7.77	629.59	7.57
590.62	294.63	587.67	292.33	613.33	257.42	609.58	255.35	650.65	324.85	647.74	321.65
620.83	1.36	620.26	0.93	637.22	0.87	636.56	0.59	663.9	1.45	663.38	1.36
645.07	29.85	645.45	28.09	658.9	24.18	658.93	22.75	684.17	20.75	683.97	19.81
659.85	318.28	659.82	319.83	672.04	272.99	671.77	275.06	698.87	281.67	698.49	284.75
731.36	139.37	730.92	140.45	747.83	127.63	747.09	128.48	775.37	165.94	774.76	166.83
778.78	5.02	778.23	4.96	789.87	4.02	789.15	3.98	815.93	3.12	815.38	3.09
784.62	239.77	784.74	237.22	796.1	218.18	796.04	215.28	820.08	269.08	820.15	266.3
794.64	31.62	794.18	31.51	806.37	22.77	805.7	22.78	835.36	18.87	834.81	18.82
839.49	3.85	841.43	4.09	846.41	2.73	848.34	2.96	867.94	1.58	869.73	1.63
862.3	44.89	863.25	48.74	868.55	39.03	869.36	43.09	892.19	32	892.85	35.75
3578.75	72.42	3578.61	72.39	3578.23	56.28	3578.3	56.27	3671.69	58.62	3671.79	58.42
3601.13	3.11	3600.63	3.72	3599.45	0.73	3599.16	0.57	3692.6	3.48	3692.49	3.49
3604.56	3.86	3604.17	3.87	3601.38	2.44	3601.19	2.53	3693.5	145.47	3693.39	144.3
3605.99	173.75	3605.57	177.28	3602.74	62.64	3602.53	81.39	3696.52	10.6	3696.15	9.77
3608.79	17.39	3608.68	15.71	3602.95	5.69	3602.99	5.59	3698.11	4.01	3697.77	4.02
3609.97	239.17	3609.84	235.72	3603.95	265.95	3603.95	246.72	3700.58	232.89	3700.19	234.56

Tabelle 2: Vergleich der berechneten Schwingungsspektren bei Verwendung eines LDA-, eines GGA- und eines Hybrid-Funktionals bei unterschiedlicher Größe des Integrationsgitters

Die Standardabweichungen der Bindungslängen unterscheiden sich bei den unterschiedlich Funktionalen ein wenig, sie sind bei den LDA-Rechnungen am größten und nehmen bei Verwendung der GGA-Funktionale ab. Der Übergang zu Hybrid-Funktionalen bringt keine Veränderung. Im Falle der Standardabweichungen der O-H-Streckschwingungen sieht es ähnlich aus, allerdings liefern die GGA-Funktionale geringere Werte als die Hybrid-Funktionale. Die Wahl des dichteren Integrationsgitter ändert auch diese Größe erwartungsgemäß praktisch nicht.

In ***Tabelle 2*** sind die vollständigen Spektren der S-VWN, der PBE und der B3-LYP-Rechnungen wiedergegeben. Es wurde jeweils ein Spektrum aus 18 Schwingungsfrequenzen erhalten. Die ersten 6 davon, die unterhalb von 700 cm^{-1} liegen, gehören zu Normalmoden, welche die Kippschwingungen der O-H-Bindungen in y-Richtung (also senkrecht zu den O-H-Reihen) repräsentieren. Die nächsten sechs Wellenzahlen, die zwischen 700 cm^{-1} und 900 cm^{-1} angesiedelt sind, gehören zu Kippschwingungen der O-H-Bindungen in x-Richtung, also in Richtung der O-H-Reihen. Diese Schwingung liegen aufgrund der Repulsion der Wasserstoffatome innerhalb einer OH-Reihe höher. Hierbei ist bemerkenswert, dass jeweils die beiden größten Frequenzen dieser Gruppe, zu Normalmoden gehören, in denen die Kippschwingung der Atome H2, H4 und H6, also der eher am Rand angesiedelten Atome, dominieren. Die höchsten 6 Frequenzen gehören zu den Streckschwingungen der O-H-Gruppen, die, wie bereits erwähnt, von zentralem Interesse in dieser Arbeit sind. Interessant ist hierbei, dass von diesen jeweils die Niedrigste, die jeweils eine um etwa 20 cm^{-1} geringere Wellenzahl als die Nächste hat, zu einer Normalmode gehört, die von der Bewegung des direkt am Rand gelegenen Atoms H4 dominiert wird. Die Frequenzen der restlichen Streckschwingungen liegen deutlich näher beieinander. Die beiden energetisch höchsten Normalmoden werden jeweils wieder durch die Schwingung der Randatome H2, H4 und H6 verursacht.

Zur Überprüfung dieser Erkenntnisse wurde nun ein größerer Cluster herangezogen, der aus 67 Atomen besteht (***Abb. 4***). Den zuvor festgelegten Basissatz anwendend, verfügt dieses System über 1091 Basisfunktionen. Ferner grenzen 81 Zink-Positionen des Punktladungsfeldes direkt an den Cluster an und müssen mit ECPs versehen werden.

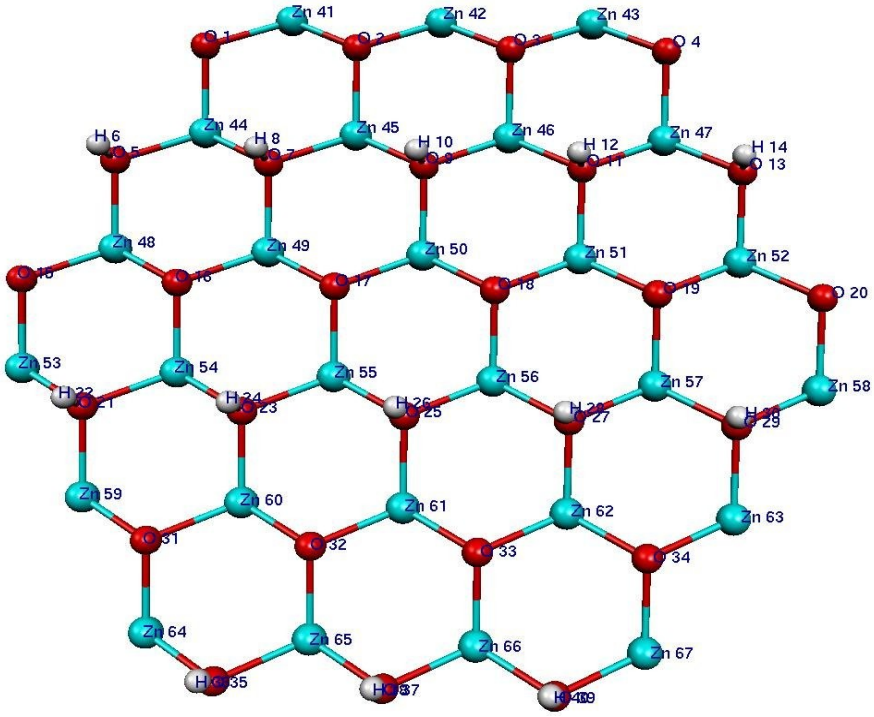


Abbildung 4: Cluster 19R

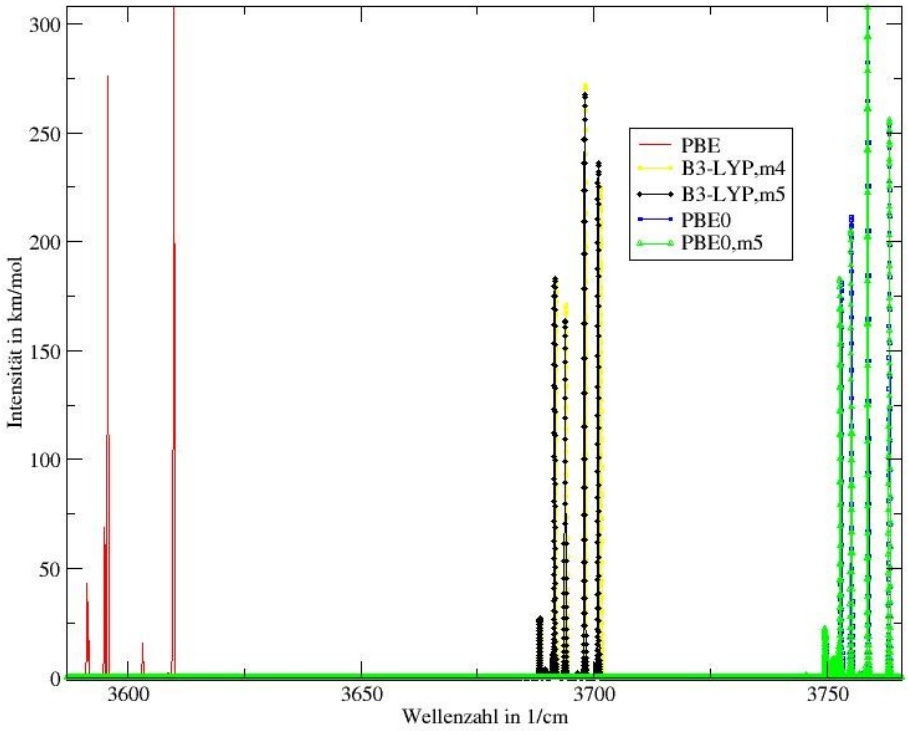


Abbildung 5: Schwingungsspektren der OH-Streckschwingungen des Clusters 19R bei Verwendung verschiedene Funktionale und Gittergrößen

Es wurde als Vertreter der GGA-Funktionale das PBE-Funktionale gewählt und, um noch einmal die unterschiedlichen Ergebnisse der B3-LYP und des PBE0-Funktionals zu untersuchen, wurden noch einmal beide Hybrid-Funktionale benutzt. Auf einen erneuten Vergleich mit den LDA-Funktionalen, deren Ergebnisse nahe an denen der PBE-Rechnung lagen, wurde verzichtet.

		O-H- Bindungslänge in a.u.		O-H-Streckschw. / cm^-1	
Funktional	Gittergr.	Mittelwert	Std.abw.	Mittelwert	Std.abw.
pbe	m4	1,8468	9,27E-04	3598,6	8,0581
b3-lyp	m4	1,8324	7,11E-04	3693,0	5,0064
b3-lyp	m5	1,8324	7,12E-04	3692,7	4,9187
pbe0	m4	1,8267	6,88E-04	3754,1	5,1762
pbe0	m5	1,8267	6,92E-04	3753,9	5,3231

Tabelle 3: Rechnungen am Cluster 19R

Die ***Tabelle 3*** zeigt die Übersicht der Ergebnisse, während in ***Abbildung 2*** jeweils die zugehörigen Schwingungsspektren[2] der OH-Streckschwingungen zu sehen sind (siehe auch ***Abbildung 6*** und ***Abbildung 7***). Die Verwendung der unterschiedlichen Dichten des Integrationsgitters, ändert die betrachteten Größen wieder praktisch nicht. Das GGA-Funktional sagt wieder eine größere Bindungslänge und niedrigerer Schwingungsfrequenzen voraus als die Hybrid-Funktionale. Der Mittelwert der Wellenzahlen der Streckschwingungen hat sich, ebenso wie der Bindungslängen, jeweils beim Übergang vom Cluster 7R auf den größeren Cluster 19R bei Beibehaltung von Funktional und Gittergröße praktisch nicht verändert. Jedoch sind die Standardabweichungen der O-H-Bindungslängen deutlich kleiner geworden und die Standardabweichungen der Wellenzahlen sind nun bei den Hybrid-Funktionalen geringer als bei dem GGA-Funktional.

Das PBE-Funktional sagt nun für die OH-Streckschwingungen leicht niedrigere Wellenzahlen voraus verglichen mit den Ergebnissen der Rechnungen am Cluster 7R. Die Streckschwingungen lassen sich in zwei Bereiche unterteilen. Im Bereich von 3588 cm^{-1} bis 3596 cm^{-1} liegen Schwingungen von Normalmoden, an denen die inneren Wasserstoffatome stark beteiligt sind, wobei an den vier Schwingungen mit Wellenzahlen zwischen 3594 cm^{-1} und 3596 cm^{-1} eine starke Beteiligung der nahe am Rand des Quantensystems liegenden Wasserstoffatomen H22 und H30 festzustellen ist, während unterhalb von 3594 cm^{-1} die innersten Atome H24, H26, H28 die Normalmoden bestimmen. Von diesem ersten Bereich durch eine 6 cm^{-1} große „Lücke“ im Spektrum getrennt folgen dann zwischen 3603 cm^{-1} und 3610 cm^{-1} die Schwingungen der Randatome H6, H14, H36, H38 und H40.

Anders sieht dies bei der Verwendung der Hybrid-Funktionalen aus. Zwar werden auch hier die vier energetisch höchsten Schwingungen der resultierenden Spektren von eben diesen Randatomen verursacht (3696 cm^{-1} bis 3702 cm^{-1} bei B3-LYP, 3757 cm^{-1} bis 3763 cm^{-1} bei PBE0), jedoch sind die Randatome auch stärker an den meisten der übrigen Streckschwingungen beteiligt, bei einigen wenigen sogar dominierend, so zum Beispiel an der Schwingung bei 3751,4 cm^{-1} in der PBE0-Rechnung bzw. 3961,2cm^{-1} in der B3-LYP-Rechnung. Die Reihenfolge der Wellenzahlen der Schwingungen unterscheiden sich bei PBE0 und B3-LYP-Rechnung stellenweise, die Normalmoden sind aber bei beiden Hybrid-Funktionalen gleich.

2 Die berechneten Spektren-Peaks werden in dieser und den nachfolgenden Abbildungen durch Gaußkurven mit σ= 0,1 cm^{-1} dargestellt.

3.1.3 Größere Cluster in PBE und B3-LYP

Es wurde auch untersucht, wie sich die Wahl der Clustergröße auf die berechneten Schwingungsspektren und Bindungslängen auswirkt. Dafür wurden nun, zusätzlich zu den bereits bekannten Clustern 7R und 19R, zwei größere Systeme definiert, die in ***Abb. 8*** und ***Abb. 9*** zu sehen sind und analog als Cluster 33R und 69R bezeichnet werden sollen. In ***Tabelle 4*** werden die Eigenschaften all dieser Cluster gegenüber gestellt. So ist dort jeweils die Summenformel der Quantensysteme, die Atomanzahl, die Anzahl an Basisfunktionen, die Anzahl der angrenzenden Punktladungen, die mit ECPs versehen werden mussten, sowie die Anzahl der OH-Gruppen im Quantensystem angegeben.

Cluster	Summenformel	#Atome	#AOs	#ECPs	# O-H(ges)	#O-H (innen)
7R	$H_6O_{12}Zn_{12}$	30	486	51	6	1
19R	$H_{13}O_{27}Zn_{27}$	67	1091	81	13	6
33R	$H_{24}O_{48}Zn_{48}$	120	1949	117	24	14
69R	$H_{45}O_{95}Zn_{95}$	235	3835	198	45	28

Tabelle 4: Vergleich der Eigenschaften der eingebetteten Cluster

Wieder wurden nur die H-Atome der Quantensysteme relaxiert und in der numerischen Berechnung der Schwingungsspektren variiert. Es wurde sich auf die Funktionale B3-LYP und PBE und die Gittergröße m4 beschränkt. Eine Übersicht Ergebnisse der Berechnungen an diesen eingebetten Cluster ist in ***Tabelle 5*** aufgeführt, während die ***Abbildungen 6 und 7*** die Spektren der größeren Cluster zeigen**.**

		O-H- Bindungslänge in a.u.		O-H-Streckschw. / cm^-1	
System	Funktional	Mittelwert	Std.abw.	Mittelwert	Std.abw.
19R	**pbe**	1,8468	9,27E-04	3598,6	8,0581
	b3-lyp	1,8324	7,11E-04	3693,0	5,0064
33R	**pbe**	1,8478	1,69E-03	3591,3	9,8332
	b3-lyp	1,8333	1,71E-03	3686,8	10,3114
69R	**pbe**	1,8481	6,23E-04	3594,8	7,0954

Tabelle 5: Ergebnisse der Rechnungen zu 3.1.3 (nur H relaxiert, Gittergröße m4)

Die Bereiche der Frequenzen der Streckschwingungen ändern sich beim Übergang zu größeren Clustern nicht wesentlich, lediglich eine sehr leichte Tendenz zu niederen Wellenzahlen ist festzustellen, die Spektren insgesamt und die Mittelwerte liegen jedoch sehr nah beieinander. Ebenso, wie es schon bei den Rechnungen am Cluster 7R jeweils eine Normalmode gab, deren Wellenzahl deutlich unterhalb der Übrigen lag, haben auch im Spektrum des Clusters 33R drei Normalmoden Wellenzahlen, die deutlich geringer sind als jene der restlichen O-H-Streckschwingungen. Diese „Ausreißer“, mit Wellenzahlen zwischen 3566 cm^{-1} und 3572 cm^{-1} in der PBE-Rechnung bzw. 3659 cm^{-1} und 3665 cm^{-1} in der B3-LYP-Rechnung, sind Schwingungen der Atome H2, H4, H6, H8 und H10, also wieder der Wasserstoff-Atomen der äußersten OH-Reihe des Quantensystems. Durch sie vergrößert sich jeweils die Standardabweichung der Schwingungsfrequenzen des Clusters 33R, so dass der Trend zu niedriegeren Randeffekten, der durch die Cluster 7R, 19R und 69R bestätigt wird, hier durchbrochen wird.

Sowohl bei dem Cluster 69R als auch bei dem Cluster 33R sind bei Verwendung des PBE-Funktionals oberhalb von 3594cm^{-1} bzw. beim Cluster 33R und Benutzung des B3-LYP-Funktionals oberhalb von 3691cm^{-1} nur Schwingungen der Randatome zu beobachten. Die restlichen Schwingungen werden von den inneren Atomen dominiert, allerdings sind die Randatome meistens ebenfalls beteiligt.

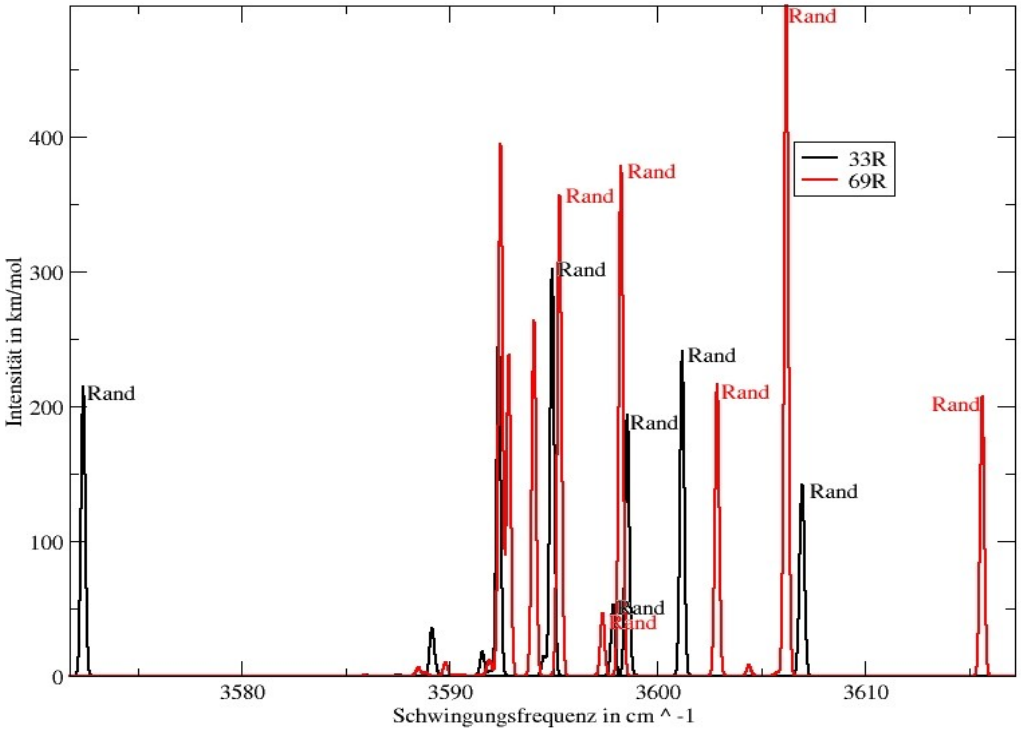


Abbildung 6: Spektrum der OH-Streckschwingungen der Clustern 33R und 69R bei Verwendung des PBE-Funktionals

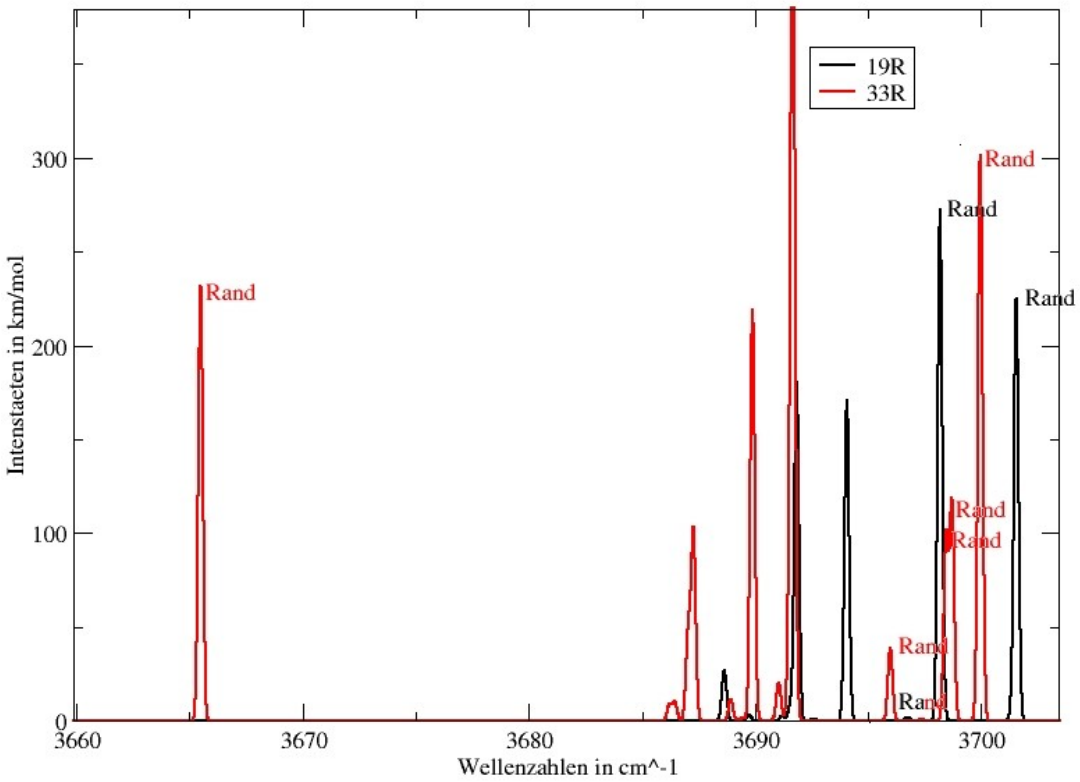


Abbildung 7: Spektrum der OH-Streckschwingungen der Clustern 19R und 33R unter Verwendung des Funktionals B3-LYP

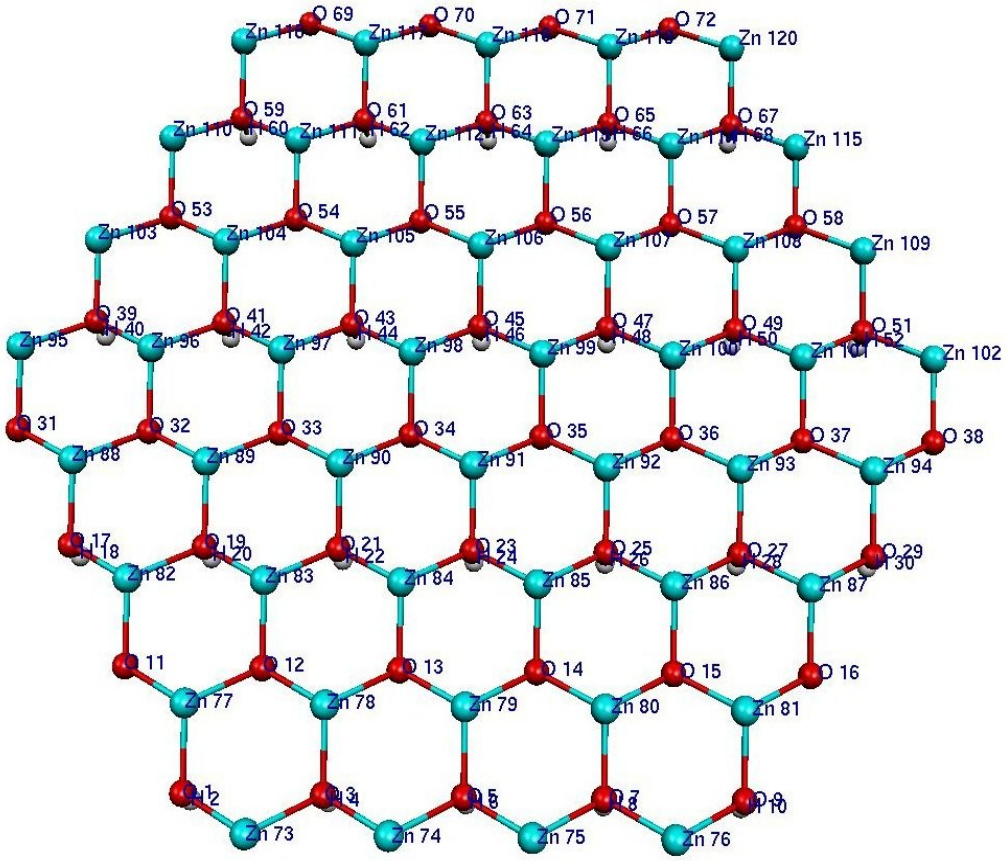


Abbildung 8: Cluster 33R

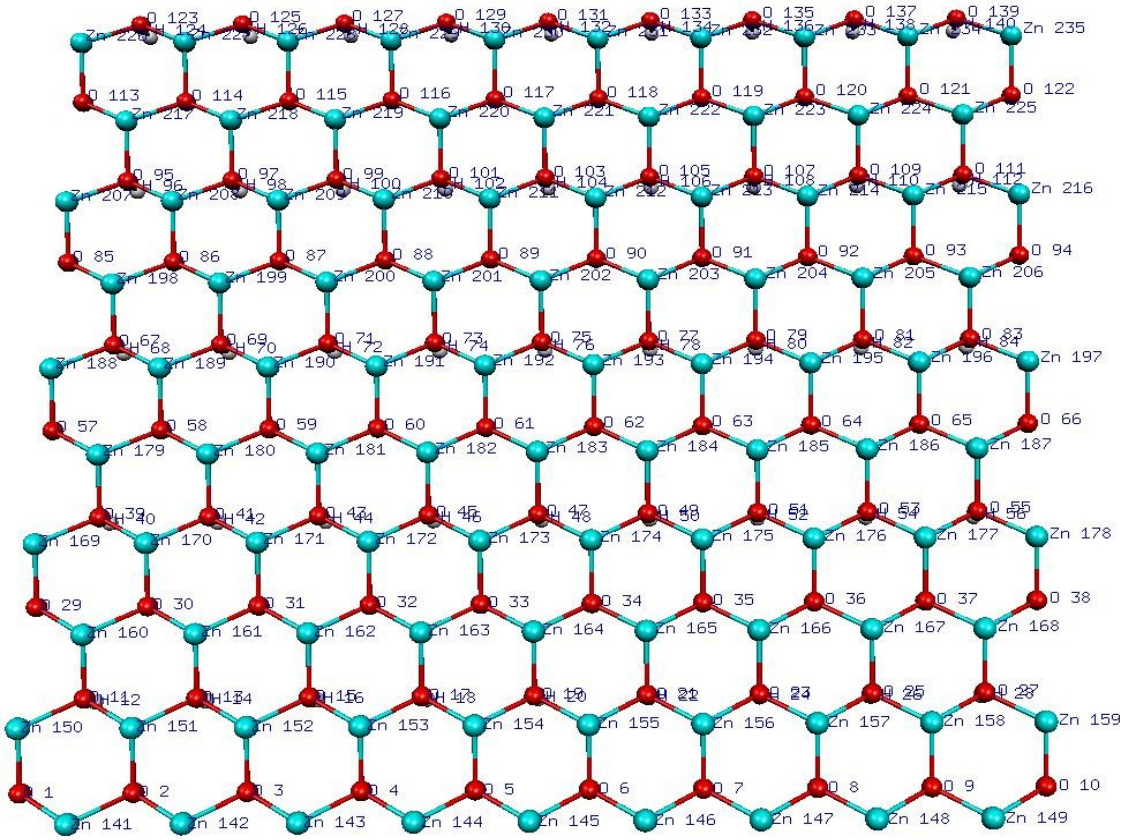


Abbildung 9: Cluster 69R

3.1.4 Zweite Schicht und zusätzliche relaxierte Atome

In den bisherigen Rechnungen, waren die Sauerstoffatome der OH-Gruppen stets fixiert. Es stellt sich die Frage, wie sich die Relaxierung dieser Atome und deren Berücksichtigung in der numerischen Berechnung der Schwingungsspektren, auf die Ergebnisse auswirkt. Ebenso könnte die Relaxierung (vor allem der an die OH-Gruppen angrenzenden) Zink-Atome bedeutend sein. Sinnvolle Ergebnisse können dabei allerdings nur erwartet werden, wenn eine zweite Schicht hinzugefügt wird, so dass diese Zink- und Sauerstoffatome ein realistisches Potential erfahren statt direkt an das Punktladungsfeld bzw. einer Punktladung mit ECP angrenzen.

Dieser Überlegung folgend wurde nun zunächst geprüft, welche Auswirkung das alleinige Hinzufügen einer zweiten Schicht hat, und anschließend, wie die Ergebnisse beeinflusst werden, wenn die Sauerstoff und Zinkatome in der Geometrieoptimierung und bei der Berechnung der Schwingungsfrequenzen relaxiert werden. Hierfür wurden vier weitere Cluster erzeugt, die aus den Cluster 19R und 33R durch Erweitern des Quantensystems um eine zweite Schicht verschiedener Größe gebildet wurden und 19R+7R, 19R+19R, 33R+19R und 33R+33R benannt wurden und in ***Abb.10*** bis ***Abb.12*** zu sehen sind. In ***Tabelle 6*** werden sie mit einander verglichen. Aufgrund der größeren Rechenkosten, wurden nur an den Clustern 19R+7R und 19R+19R PBE- *und* B3-LYP-Rechnungen durchgeführt, während bei den größeren Clustern 33R+19R und 33R+33R auf den Vergleich mit dem Hybrid-Funktional verzichtet wurde.

Cluster	Summenformel	#Atome	#AOs	#ECPs	# O-H(ges)	#O-H (innen)
19R+7R	$H_{13}O_{39}Zn_{39}$	91	1547	96	13	6
19R+19R	$H_{13}O_{54}Zn_{54}$	121	2117	114	13	6
33R+19R	$H_{24}O_{48}Zn_{48}$	174	2970	138	24	14
33R+33R	$H_{24}O_{96}Zn_{96}$	217	3768	158	24	14

Tabelle 6: Vergleich der Eigenschaften der eingebetteten Cluster mit zwei Schichten

Relaxiert man in diesen Clustern zunächst wieder nur die Wasserstoffatome, so ergeben sich die in der ***Tabelle 7*** zusammengefassten und in den ***Abbildungen 13***, ***14*** und ***15*** dargestellten Resultate. Die Bindungslängen verändern sich nicht wesentlich, die Streckschwingungen verschieben sich deutlich zu tieferen Wellenzahlen. Wenn die zweite Schicht kleiner als die erste Schicht ist (19R+7R und 33R+19R), so spaltet sich das Spektrum stärker auf. So erzeugen im Cluster 19R+7R die inneren Wasserstoffatome H24, H26 und H28 die Schwingungen mit den niedrigsten Frequenzen (3563 cm^{-1} bis 3566 cm^{-1} in der PBE-Rechnung bzw. 3669 cm^{-1} bis 3673 cm^{-1} bei Verwendung des B3-LYP-Funktionals). Im Bereich von 3569 cm^{-1} bis 3578 cm^{-1} (PBE) bzw. 3676 cm^{-1} bis 3680 cm^{-1} (B3-LYP) folgen Schwingungen der Atome H8, H10, H12, also der näher am Cluster-Rand gelegenen inneren H-Atome. Die Schwingungen, die bei Benutzung des PBE-Funktionals oberhalb von 3586 cm^{-1} bzw. oberhalb von 3681 cm^{-1} bei Wahl des B3-LYP-Funktionals auftreten, sind wieder den Randatomen H6, H14, H22, H30, H36, H38 und H40 zuzuordnen, wobei an der energetisch tiefsten Schwingung in diesem Bereich, die von den Atomen H6 und H14 bestimmt wird, eine deutlich Beteiligung der mit diesen Randatomen benachbarten OH-Gruppen (H8, H10, H12) festzustellen ist. Eine ähnliche deutlichere Aufspaltung ist auch bei der PBE-Rechnung am Cluster 33R+19R zu beobachten. Auch hier dominieren die Randatome die Normalmoden mit Wellenzahl oberhalb von 3581 cm^{-1}, aber wieder werden auch die niedrigsten Frequenzen, die hier zwischen 3549 cm^{-1} und 3555 cm^{-1} angesiedelt sind, durch die H-Atome H2 bis H10 verursacht

		O-H- Bindungslänge in a.u.		O-H-Streckschw. / cm^-1	
System	Funktional	Mittelwert	Std.abw.	Mittelwert	Std.abw.
19R+7R	**pbe**	1,8484	1,86E-03	3586,1	17,3116
	b3-lyp	1,8335	1,15E-03	3684,6	10,4891
19R+19R	**pbe**	1,8497	1,04E-03	3573,6	9,5920
	b3-lyp	1,8343	6,98E-04	3675,5	5,6437
33R+19R	**pbe**	1,8542	2,16E-03	3573,4	15,6149
33R+33R	**pbe**	1,8508	1,50E-03	3565,8	9,7228

Tabelle 7: Ergebnisse der Rechnungen zu 3.1.4 (nur H relaxiert, Gittergröße m4)

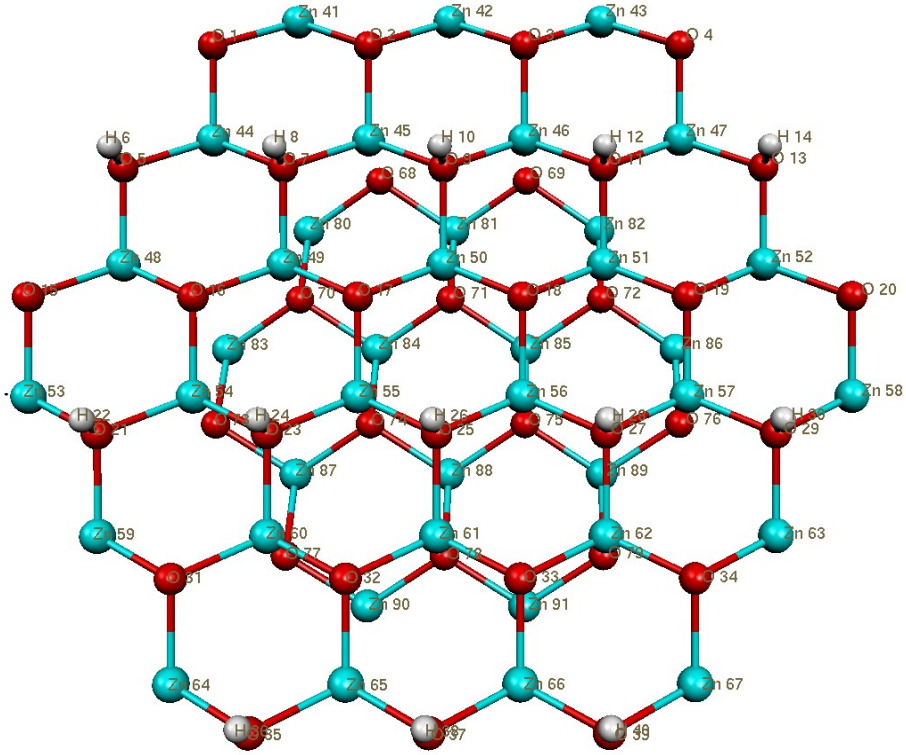


Abbildung 10: Cluster 19R+7R

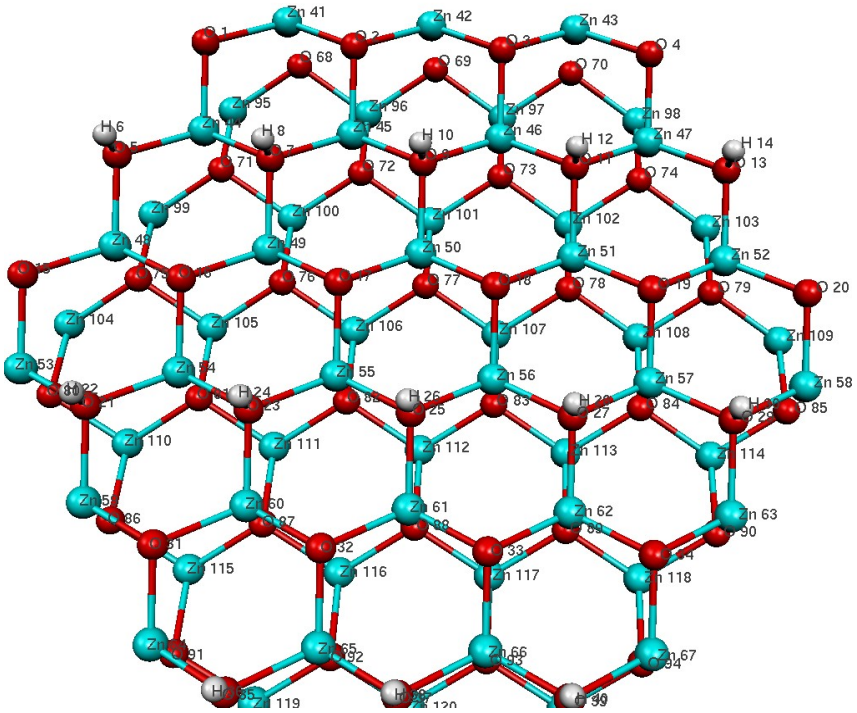


Abbildung 11: Cluster 19R+19R

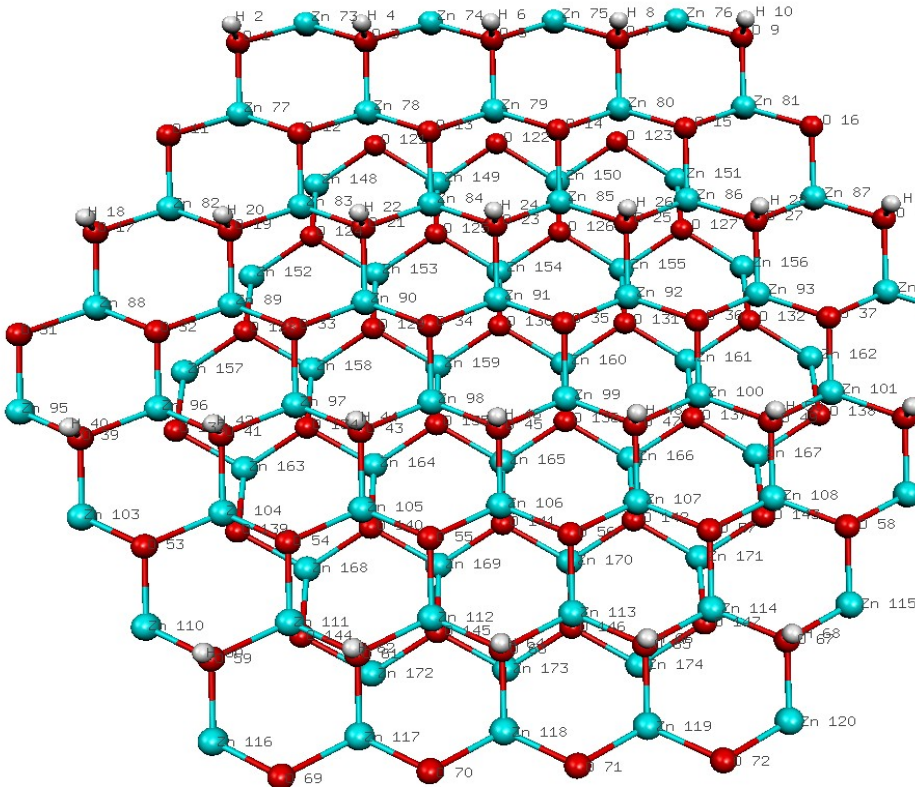


Abbildung 12: Cluster 33R+19R

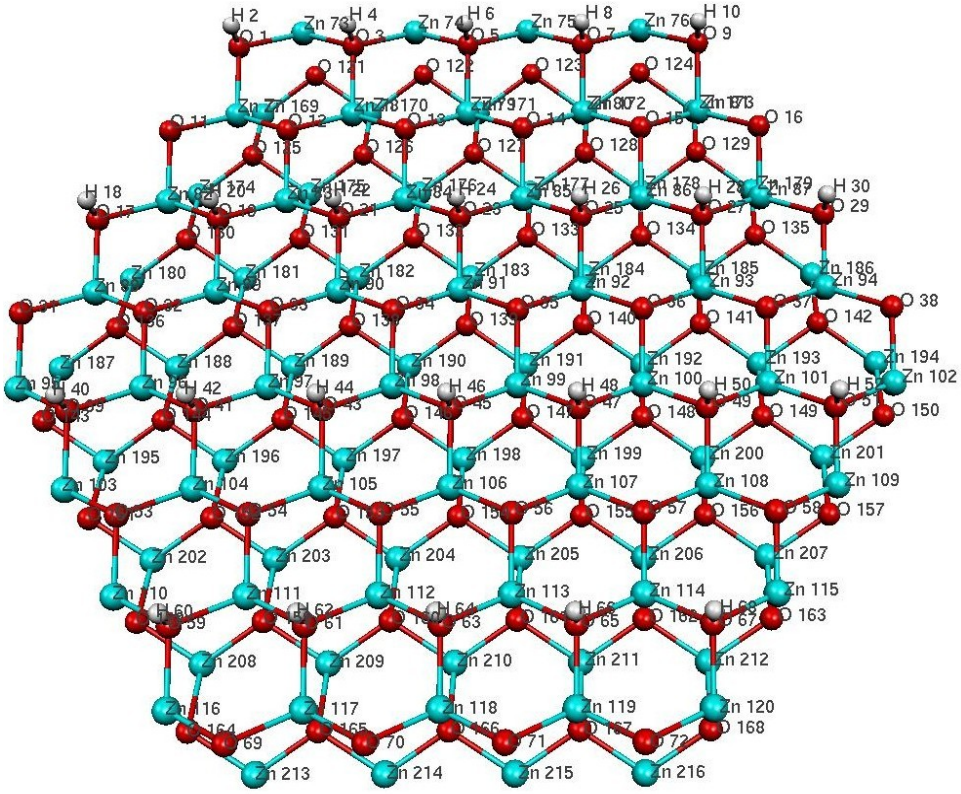


Abbildung 13: Cluster 33R+33R

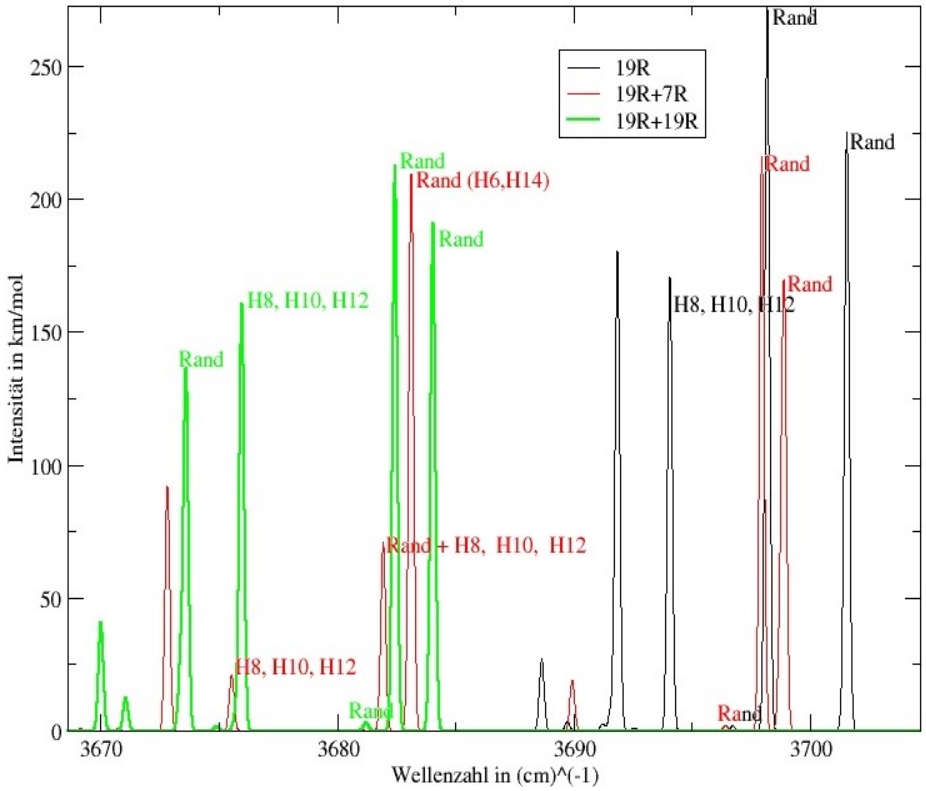


Abbildung 14: 2.Reihe am Cluster 19R, Funktional B3-LYP

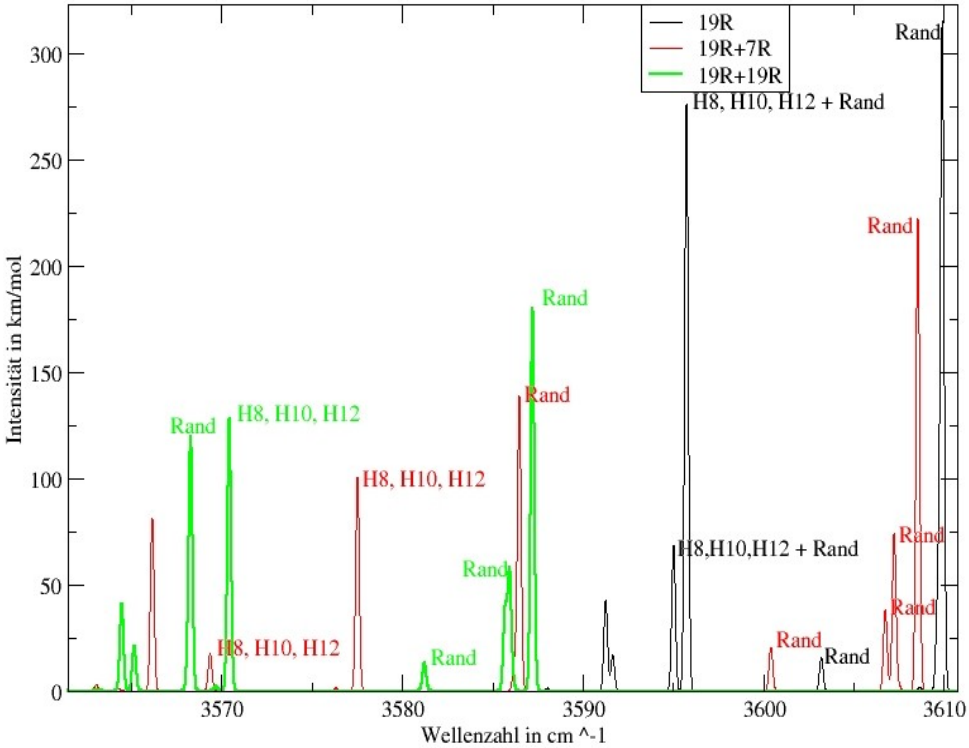


Abbildung 15: 2. Reihe am Cluster 19R, Funktional PBE

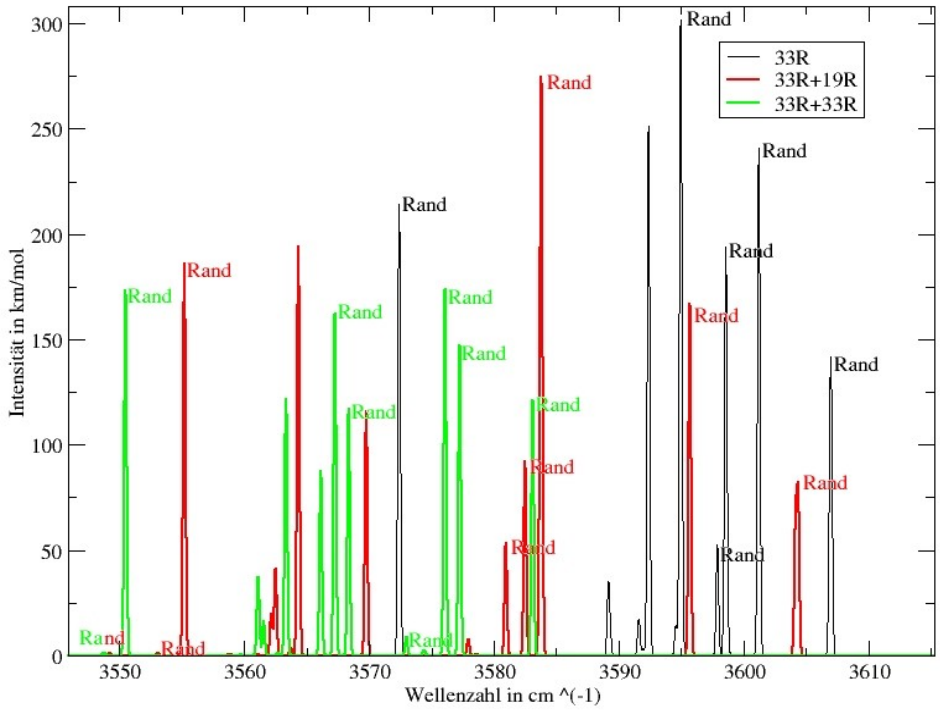


Abbildung 16.: 2. Reihe zum Cluster 33R, Funktional PBE

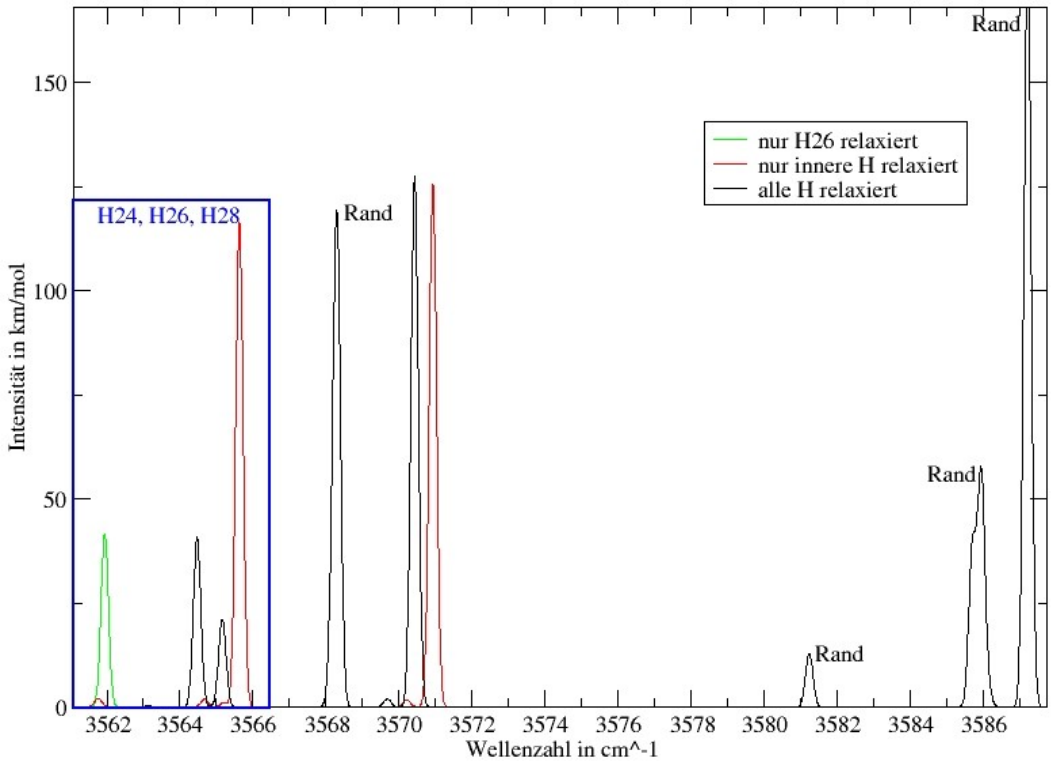


Abbildung 17.: Spektrum bei unterschiedlich vielen relaxierten H, Cluster19R+19R, PBE

Ist die zweite Schicht des Quantensystems hingegen ebenso groß wie die erste Schicht, so verringert sich die Aufspaltung der Spektren wieder und diese gleichen prinzipiell den Ergebnissen der Rechnungen an den nur die eine Schicht großen Clustern 19R und 33R, davon abgesehen, dass sie zu tieferen Frequenzen verschoben sind. Der Rotshift beträgt beim Übergang vom Cluster 19R zum Cluster 19R+19R etwa 21 cm^{-1} mit dem B3-LYP-Funktional und etwa 25 cm^{-1} in der PBE-Rechnung. Das Hinzufügen der zweiten Schicht bewirkt am Cluster 33R eine Rotverschiebung von etwa 24cm^{-1}. Die Größe der Randeffekt wird jeweils praktisch nicht beeinflusst, da zwar einige Normalmoden stärker verschoben werden als andere und sich so die energetische Abfolge einiger Normalmoden ändert, aber diese Unterschiede sind mit etwa 1 cm^{-1} bis 4 cm^{-1} sehr gering und nicht systematisch auf die Schwingungen bestimmter Atome (Rand oder die Inneren) bezogen.

Betrachtet man die am Cluster 19R+19R mit dem PBE-Funktionals erhaltenen Schwingungsspektren, die man erhält, wenn man nur die inneren H relaxiert oder gar nur das Wasserstoffatom, das am wenigsten vom Rand "sieht" (H26), so gelangt man zu den in ***Abb. 16*** zu sehenden Spektren. Fixiert man die Randatome und berücksichtigt sie folgerichtig nicht bei der Berechnung der Schwingungsfrequenzen, so ändern sich die Wellenzahlen der Schwingungen der inneren Atome nur geringfügig, alle wachsen um etwa 0,4 cm^{-1} an. Die Intensitäten hingegen ändern sich allerdings, wie in der Abbildung zu sehen ist, stellenweise erheblich.

Auch, wenn nur H26 in Geometrieoptimierung und Frequenzberechnung relaxiert und berücksichtigt wird, resultiert als einzige OH-Streckschwingung eine Normalmode, deren Wellenzahl mit 3562 cm^{-1} nur 0,2 cm^{-1} höher liegt als die entsprechende Mode der 19R+19R-Rechnung, die vor allem durch das Atomen H26 dominiert wurde. Allerdings verändert sich auch hier die Intensität deutlich, nämlich von 0,03 $^{km}/_{mol}$ auf 40 $^{km}/_{mol}$.

Relaxiert man in den Clustern 33R+33R und 19R+19R während der Geometrieoptimierungen und in der Berechnung der Schwingungsfrequenzen nicht nur alle H-Atome, sondern auch die innen liegenden Sauerstoffatome der ersten Schicht, so spalten sich die Spektren wieder auf, die Frequenzen der Schwingungen der inneren Wasserstoffatome vergrößern sich jeweils um über 120 cm^{-1}, während sich die restlichen Schwingungsfrequenzen nicht nennenswert verschieben (weniger als 1 cm^{-1}), wie in den ***Abbildungen 17, 18 und 19*** zu sehen ist. Die Wellenzahlen, die zu den Streckschwingungen der inneren Atome gehören, werden in ***Tabelle 8*** mit den Werten der vorherigen Rechnungen (O fixiert) verglichen. Die größten Frequenzen haben hier jeweils jene Streckschwingungen der inneren, aber näher am Rand gelegenen OH-Gruppen.

	nur H relaxiert	innere H und O relaxiert
19R+19R, PBE	**3561** bis **3570** (Mittelwert: 3565 ; RMS: 3)	**3708** bis **3716,** (Mittelwert: 3713 ; RMS: 3)
19R+19R, B3-LYP	**3667** bis **3676** (Mittelwert: 3672 ; RMS: 6)	**3809** bis **3820** (Mittelwert: 3814 ; RMS: 3)
33R+33R,PBE	**3558,0** bis **3566** (Mittelwert: 3562 ; RMS: 3)	**3705** bis **3721** (Mittelwert: 3711 ; RMS: 5)

*Tabelle 8: O-H-Streckschwingungen der **inneren** OH-Gruppen, alle Angaben in cm^{-1}*

Die Sauerstoffatome haben also einen erheblichen Einfluss auf die Frequenz der OH-Streckschwingungen, doch wie sieht es mit den Zinkatomen aus, die mit den Sauerstoffatome der OH-Gruppen benachbart sind?

Um diese Frage zu beantworten, wurde zunächst wieder die "innerste" OH-Gruppe (O25, H26) betrachtet. Relaxiert man zusätzlich zum Wasserstoffatom H26 das Sauerstoffatom O25, so vergrößert sich die Wellenzahl von 3562 cm^{-1} auf 3708 cm^{-1}. An dieser Schwingung ist das Sauerstoffatom nun deutlich beteiligt ist. Optimiert man nun auch noch die Koordinaten der benachbarten Zinkatome Zn55, Zn56 und Zn61 und berücksichtigt sie in der Frequenzberechnung, so reduziert sich die Wellenzahl der Streckschwingung leicht auf 3699 cm^{-1} , die reduzierte Masse ändert sich jedoch nicht, da die Zinkatome nur eine sehr geringe Beteiligung an dieser Schwingung haben.

Abschließend wurde mit der Absicht, eine möglichst genaue Frequenz-Berechnung zu versuchen und zur Bestätigung der bisherigen Erkenntnisse, am Cluster 19R+19R eine relativ kostenintensive Berechnung durchgeführt, bei der nur die äußeren Atome der ersten Schicht, die am Rande gelegen Wasserstoffatome und natürlich die Atome der 2. Schicht fixiert wurden. Wegen der hohen Rechenkosten wurde wieder nur das PBE-Funktional gewählt. Das damit produzierte Spektrum ist ebenfalls im Diagramm in ***Abb. 17*** eingezeichnet. Als OH-Streckschwingungen werden 5 Normalmoden zwischen 3695 cm^{-1} und 3705 cm^{-1} (Mittelwert 3700 cm^{-1}, Standardabweichung: 4 cm^{-1}) mit einer geringen Beteiligung der Sauerstoffatome und praktisch keiner Beteiligung der Zink-Atome erhalten. Auch hier haben die Schwingungen der OH-Gruppen mit den Atomen H8, H10, H12 höhere Wellenzahlen (3702 cm^{-1} bis 3705 cm^{-1}) als die der "innersten" OH-Gruppen (3695 cm^{-1} bis 3697 cm^{-1}).

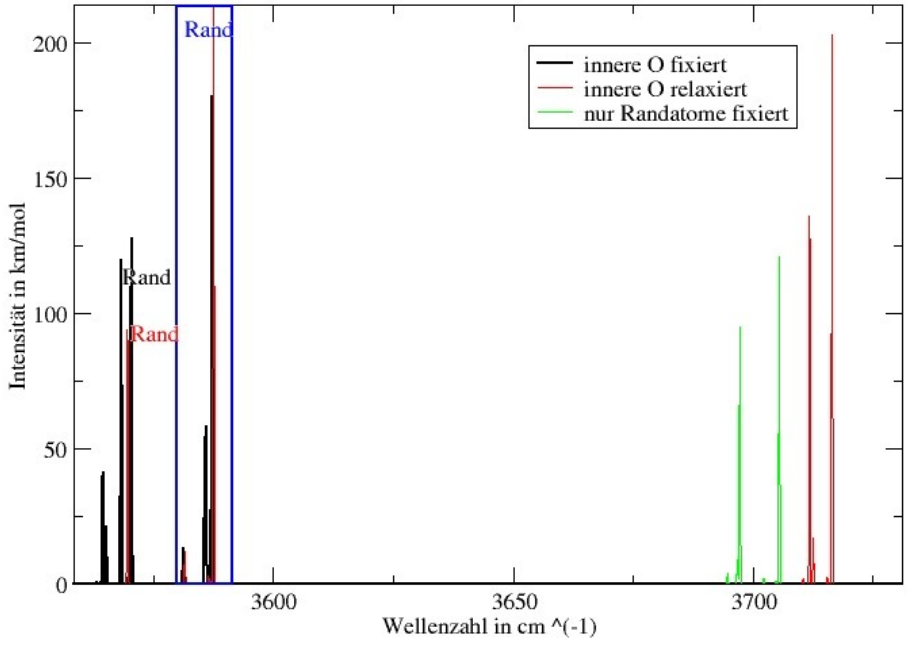


Abbildung 18.: Cluster 19R+19R, Funktional PBE, Auswirkung der Relaxierung der O- und Zn-Atome

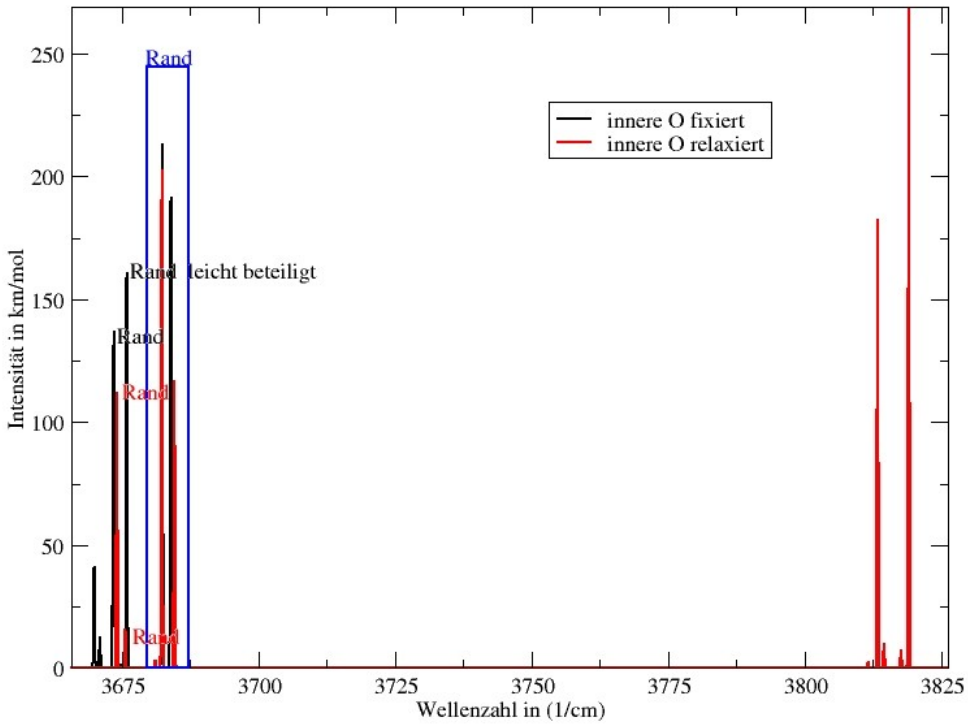


Abbildung 19.: Cluster 19R+19R, B3-LYP, Auswirkung der Relaxierung der O-Atome

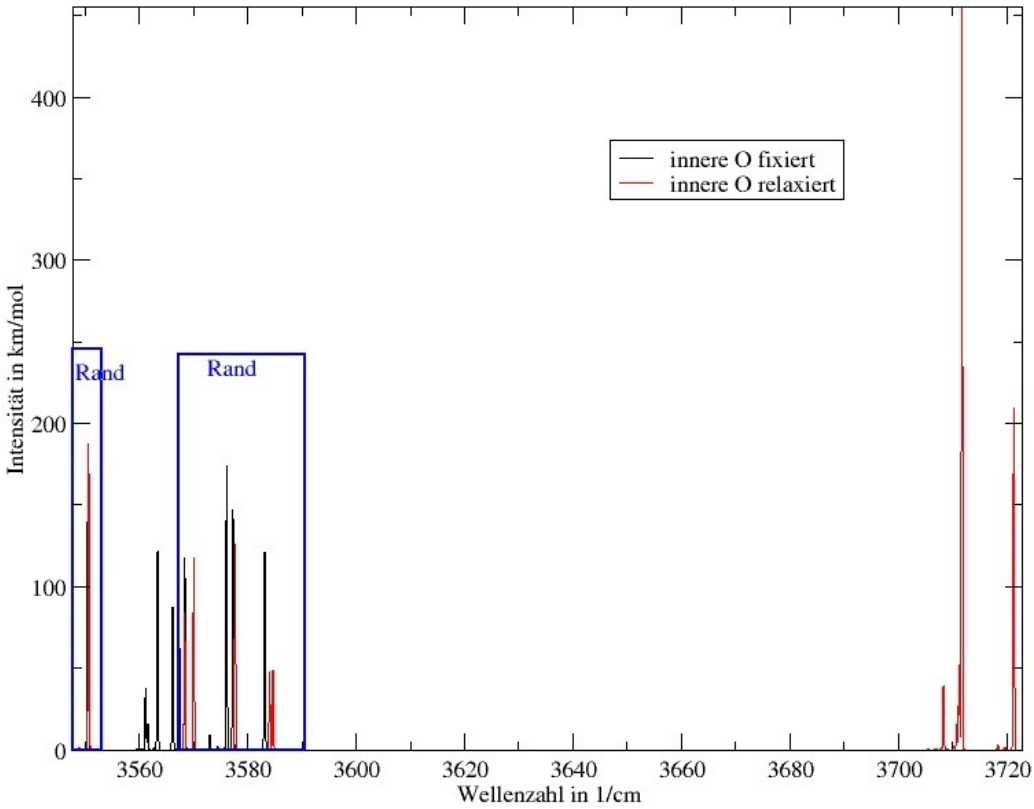


Abbildung 20.: Cluster 33+33, PBE, Auswirkung der Relaxierung der inneren O-Atome der OH-Gruppen

3.2 Mechanische Einbettung

Ein Ansatz, um die Randeffekte bei der Berechnung der Schwingungsspektren weiter zu verringern und die Rechenkosten zu reduzieren, bietet die Methode der mechanische Einbettung (vgl. auch Abscnitt 2.3.2). Hierbei ist die Grundidee, einen geometrieoptimierten Cluster, für den z.B. im Rahmen der im Kapitel 3.1.1 beschriebenen Vorgehensweise zur Bestimmung von Schwingungsfrequenzen bereits die Hesse-Matrix berechnet wurde, nicht direkt in ein Punktladungsfeld, sondern in einen Satz von Atomen einzubetten und die Wechselwirkung des Clusters mit diesen Atomen durch einen Kraftfeldansatz zu approximieren. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, könnten durch einen solchen Ansatz die zuvor beschrieben Randeffekte bei embedded Cluster-Rechnungen verringert werden, so dass mit dieser Methode bereits mit kleinen relaxierten Quantensystemen sinnvolle Ergebnisse bei der Berechnung von Geometrien, Schwingungsfrequenzen etc. erhalten werden könnten. Neben einer Reduzierung der Rechenkosten, würden damit auch Berechnung von komplizierteren Strukturen, wie zum Beispiel Kanten oder Stufen auf den polaren Zinkoxid-Oberflächen, ermöglicht, bei denen aus Gründen der Rechenkosten eine Vergrößerung des Clusters zur Verringerung der Randeffekte nicht möglich ist, verbessert und/oder realisierbar. Bedenkt man die Ergebnisse aus 3.1, die zeigten, dass die Verringerung der Randeffekte ab einer bestimmten Clustergröße unwesentlich klein wird und das auch bei größeren Clustern (z.B. 33R) starke Randeffekte auftreten (die „Ausreißer“), die bei kleineren Clustern (19R) nicht zu beobachten waren, was bedeutet, dass die Systemgröße alleine keine Garantie für kleine Randeffekte ist, so verdeutlicht dies, wie hilfreich eine Umsetzung dieses Ansatzes ist.

Nachfolgend wird erklärt, wie dieser Ansatz im Rahmen dieser Arbeit genutzt wurde, um ein mit dem Programm-Paket Turbomole kompatibles Programm zu entwickeln, dass eine solche Einbettung vornimmt und auf dieser Basis Schwingungsspektren berechnet. Abschließend werden die damit erhaltenen Ergebnisse vorgestellt.

3.2.1 Bestimmung der Kraftkonstanten

Es wurde eine einfacher Kraftfeldansatz gewählt, der vor allem geeignet seien sollte die höheren Schwingungsfrequenzen, sprich vor allem diejenigen der OH-Streckschwingungen, brauchbar repräsentieren zu können. In diesem würde für die Streckschwingungen der Zink-Sauerstoffbindungen und der Sauerstoff-Wasserstoff-Bindungen ebenso wie für die Biegeschwingungen der Bindungswinkel $\theta_i := (\sphericalangle ZnOH)_i$ die harmonische Näherung gewählt, wobei hier benachbarte Atome, die weniger als 4 a.u. Abstand von einander haben, als gebunden betrachtet werden. Dem folgend mussten vier Kraftkonstanten definiert werden, eine für die Zink-Sauerstoff-Bindungen innerhalb Schicht (k_1), eine weitere für die Zn-O-Bindungen zwischen zwei Schichten (k_2), dann noch eine für die O-H-Bindungen (k_3) und eine letzte (k_4) für die Biegeschwingungen der Zn-O-H-Winkel (vgl. ***Abb. 21***). Die Gleichgewichtsabstände $\vec{R}_{ij}^{eq}$ und Gleichgewichtswinkel θ_l^{eq} wurden jeweils aus den quantenmechanischen Geometrieoptimierungen übernommen. Wenn N_θ die Anzahl der Zn-O-H-Bindungswinkel und $N_{Nb}(i)$ der Atome ist, mit denen das Atom i verbunden ist, so lässt sich die Gesamtenergie des Systems gemäß ***Gleichung 54*** auch schreiben als:

$$E^{FF}(\{\vec{R}_{ij}\},\{\theta_l\}) = \sum_{i=1}^{N_n} \sum_{j=1}^{N_{Nb}(i)} \frac{1}{2} k_{ij}^{str} \left(\vec{R}_{ij} - \vec{R}_{ij}^{eq} \right)^2 + \sum_{l=1}^{N_\theta} \frac{1}{2} k_4 \left(\theta_l - \theta_l^{eq} \right)^2 \qquad (75)$$

Wobei dann für die Kraftkonstanten k_{ij}^{str} in dieser Gleichung gilt:

$$k_{ij}^{str} = \begin{cases} k_1\,, \textit{für Zn-O-Bindungen innerhalb einer Schicht} \\ k_2\,, \textit{für Zn-O-Bindungen zwischen den Schichten} \\ k_3\,, \textit{für OH-Bindungen} \end{cases} \tag{76}$$

Da hier die optimierte Geometrie als Gleichgewichtsstruktur angenommen wird, ist die Energie für diese folgerichtig Null. Wenn alle Kraftkonstanten bekannt sind, sind somit die kartesischen Kräfte $\{\vec{F}_i\}$ durch analytische Ableitung nach den Kernkoordinaten zugänglich:

$$\vec{F}_i(\{\vec{R}_{ij}\},\{\theta_l^i\}) = -\frac{\partial E^{FF}(\{R_j\},\{\theta_l\})}{\partial \vec{R}_i} = -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_i}\left[\sum_{j=1}^{N_{Nb}(i)} \frac{1}{2} k_{ij}^{str}\left(\vec{R}_{ij} - \vec{R}_{ij}^{eq}\right)^2 + \sum_{l=1}^{N_\theta^i} \frac{1}{2} k_4 \left(\theta_l^i - \theta_l^{i,eq}\right)^2\right] \tag{77}$$

Hierbei sei N_θ^i die Anzahl der Zn-O-H-Bindungswinkel θ_l, an denen das Atome i beteilig ist, und $\{\theta_j^i\}$ die Menge eben dieser Winkel. Aus den kartesischen Kräften lässt sich sodann die klassisch-machenische Hesse-Matrix $\underline{\underline{H^{FF}}}$ im Rahmen des gewählten Kraftfeldansatzes bilden, gemäß der Beziehung (vgl. auch ***Gl.55***):

$$H_{\mathrm{i,n,j,m}}^{QM} = \frac{\partial^2 E^{QM}}{\partial R_{\mathrm{i,n}} \partial R_{\mathrm{j,m}}} = -\frac{\partial F_{\mathrm{j,m}}}{\partial R_{\mathrm{i,n}}} \qquad \forall\, i\,, j \in \{1,2\,, \ldots N_n\} \wedge n\,, m \in \{1,2,3\} \tag{Gl. 78}$$

Diese Differentiation wurde hier numerisch über den mittleren Differentialquotienten mit einer Schrittweite von 0,001a.u. vorgenommen.

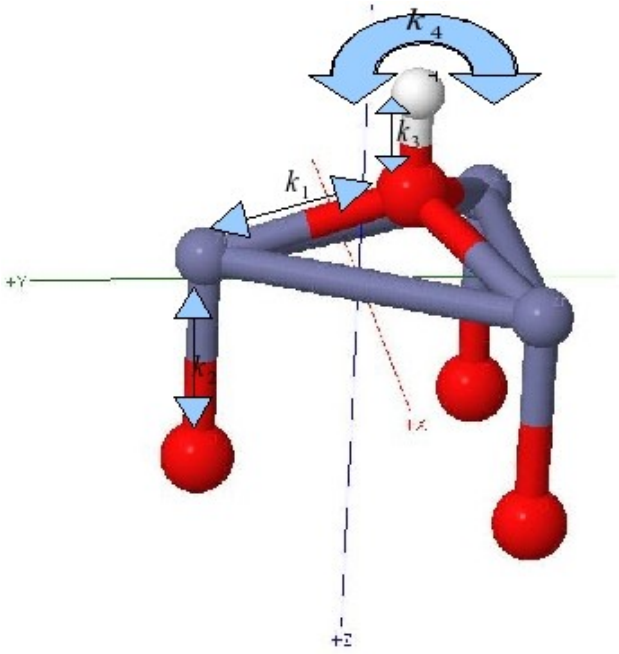


Abbildung 21.: Schematische Darstellung des gewählten Kraftfeldansatzes

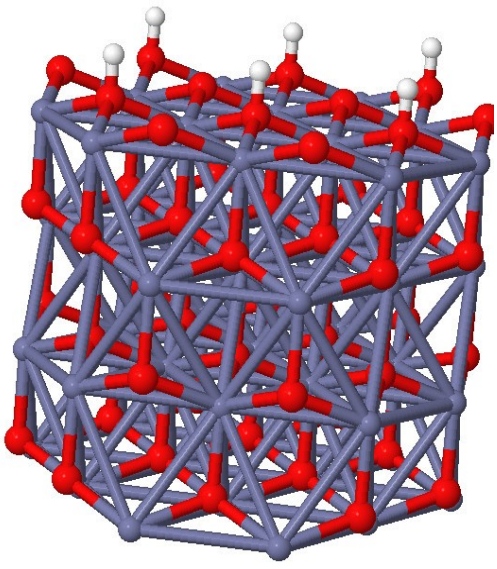


*Abbildung 22.: Cluster 7R*4*

Für die Berechnung der Kraftkonstanten wurden die bisherigen, rein quantenmechanischen Rechnungen herangezogen, von den jeweils die aus der quantenmechanischen Rechnung resultierende Hesse-Matrix $\underline{\underline{H}}^{QM}$ und die aus der Geometrieoptimierung erhaltene Gleichgewichtsgeometrie des jeweiligen Clusters, und damit die Gleichgewichtswinkel und -bindungslängen, bekannt waren. Mittels eines Metropolis-Algorithmus wurden nun die Kraftkonstanten so optimiert, dass die mittlere quadratische Abweichung (RMS) der Elemente beider Matrizen (siehe ***Gl. 57***) minimal wurde, wobei natürlich nur die Elemente berücksichtigt wurden, die ausschließlich Ableitungen nach den Koordinaten von in der ab initio-Rechnung relaxierten Atomen enthalten. Diese Einschränkung ist nötig, da in der Matrix der QM-Rechnung die Elemente, die Ableitungen nach den Koordinaten von fixierten Atomen enthalten, nicht berechnet werden. Die Kraftkonstanten, die zur minimalen RMS führen, konnten mit dieser Methode sehr zügig mit einer Genauigkeit von etwa $10^{-8\ Hartree}/_{Bohr^2}$ bestimmt werden.

CLUSTER	FUNKTIONAL	Anmk.	k3	k4	RMS
7R	pbe		0,493985	0,045517	0,00270
19R	pbe		0,493924	0,045517	0,00251
33R	pbe		0,491967	0,045575	0,00260
9x9	pbe		0,492924	0,047269	0,00242
19R+19R	pbe		0,487141	0,047901	0,00221
	b3-lyp		0,515308	0,050958	0,00220
	pbe	1	0,495085	0,038716	0,00477
	pbe	2	0,491669	0,03516	0,01397
	b3-lyp	1	0,521421	0,042689	0,00535
33R+33R	pbe		0,485001	0,047721	0,00231
	pbe	1	0,492928	0,037900	0,00494

1: Innere O der OH-Gruppen nicht fixiert
2: Alle inneren Atome relaxiert

Tabelle 9: Berechnete Kraftkonstanten k_3 und k_4 an einigen Quantensystemen

Auf diese Weise konnten nun aus den im Rahmen der in Abschnitt 3.1 besprochen Berechnungen Kraftkonstanten bestimmt werden. In der ***Tabelle 9*** sind die gefundenen Kraftkonstanten zusammengefasst. Die Werte ändern sich nur geringfügig mit der Systemgröße. Passend zu den Erkenntnissen der voran gegangenen Untersuchungen sind die an die B3-LYP-Rechnungen angepassten Konstanten größer. Betrachtet man die Beiträge zu RMS in den jeweiligen Rechnung, so zeigt sich, dass die Randatome geringfügig höher zum Gesamtwert beitragen, also durch den Kraftfeldansatz schlechter repräsentiert werden.

In den meisten bisherigen Rechnungen waren die Zink-Atome fixiert, so dass nur die Rechnung am Cluster 19R+19R, in der alle inneren Atome relaxiert wurden, eine Bestimmung von k_1 ermöglichte. Um k_2 zu ermitteln, musste ein neuer Cluster herangezogen werden, da die 2. Schicht bisher stets fixiert gehalten wurde. Dieser Cluster (7R*4) ist in ***Abbildung 2*** abgebildet. Hier wurde entsprechend der Vorgehensweise, die in Abschnitt 3.1.1 dargelegt wurde, eine Rechnung durchgeführt, in der sowohl während der Geometrieoptimierung als auch in der nachfolgenden numerischen Berechnung der Schwingungsfrequenzen alle inneren Atome relaxiert wurden. ***Tabelle 10*** zeigt die Kraftkonstanten, die an die Ergebnisse der Rechnungen an diesen beiden Clustern angepasst wurden.

CLUSTER	k1	k2	k3	k4	RMS
19R+19R	0,091766	0,090757	0,491669	0,035163	0,0140
7R*4	0,093383	0,086663	0,491488	0,042726	0,0102

*Tabelle 10: Berechnung der Kraftkonsten an den Clustern 19R+19R und 7R*4, nur die äußersten Atome der Cluster fixiert*

Um nun einen Satz von Kraftkonstanten zu erhalten. der geeignet ist für die beabsichtigte mechanische Einbettung, wurde k_2 am Cluster 7R*4 optimiert, wobei für die Werte der restlichen Kraftkonstanten k_1, k_3 und k_4 die Ergebnisse des Fits an die Rechnung am Cluster 19R+19R, bei der alle inneren Atome relaxiert wurden, erzwungen wurden. Damit erhält man als Wert für die Kraftkonstante $k_2 = 0{,}086962\ ^{Hartree}/_{Bohr^2}$ (RMS: 0,0102).

CLUSTER	Anmk.	RMS	RMS(opt)	Differenz in %
7R		0,00366	0,00270	35,64
19R		0,00344	0,00251	37,21
33R		0,00382	0,00260	46,63
9x9		0,00351	0,00242	44,91
19R+19R		0,00376	0,00220	70,88
	1	0,00494	0,00477	3,58
	2	0,01480	0,01397	5,94
33R+33R		0,00412	0,00231	78,46
	1	0,00509	0,00494	3,03

1: Innere O der OH-Gruppen nicht fixiert

2: Alle inneren Atome relaxiert

Tabelle 11: RMS der Elemente von HQM und HFF bei Verwendung der optimierten Kraftkonstanten, Vergleich zu den Minima aus Tabelle 10

In ***Tabelle 11*** sind die mittlere Quadratischen Abweichungen der Elemente der quantenmechanischen Hesse-Matrix und der genäherten Hesse-Matrix im Rahmen des Kraftfeldansatzes, die mit dem so erhaltenen Satz von Kraftkonstanten (k_1=0,09177 $^{Hartree}/_{Bohr^2}$; k_2=0,086962 $^{Hartree}/_{Bohr^2}$; k_3=0,491669 $^{Hartree}/_{Bohr^2}$; k_4=0,03516 $^{Hartree}/_{Bohr^2}$) gebildet wurde. Es zeigt sich, dass diese Wahl der Kraftkonstanten einen sehr guten Fit an die vorherigen Rechnungen darstellt (vergleiche auch ***Tabelle 9***), besonders die Rechnung an den zweischichtigen Clustern, bei den die Sauerstoffatome relaxiert wurden, sind gut repräsentiert.

3.2.2 Berechnung und Vergleich mit bisherigen rein-quantenmechanischen Rechnungen

Mit dem so ermittelten Satz von Kraftkonstanten, konnte nun die Berechnung der Schwingungsfrequenzen mit mechanischer Einbettung vorgenommen werden. Hierfür werden die Hesse-Matrix $\underline{\underline{H}}^{QM}$ und die optimierte Geometrie eines Clusters, die durch eine rein quantenmechanische Rechnung, wie in ***Kapitel 3.1.1*** beschrieben, erhalten wurden, als Basis benötigt. Da die Kraftkonstanten aus Rechnungen mit dem PBE-Funktional stammen, müssen auch diese rein quantenmechanischen Daten aus RI-DFT-Rechnungen mit eben diesem Austausch-Korrelations-Funktional stammen.

Zunächst werden die Atome der mechanischen Einbettung zum Cluster hinzugefügt. Das heisst,

dass aus der Quellstruktur ***(Abb. 1)***, aus der die Quantensysteme und die Punktladungsfelder gebildet wurden, die Atome, die an den Cluster angrenzen, zum Cluster hinzugefügt werden. Für diesen erweiterten Cluster lässt sich nun mit den ermittelten Kraftkonstanten die klassisch-mechanische Hesse-Matirx $\underline{\underline{H}}^{FF}$ innerhalb des besprochenen Kraftfeldansatzes bilden. Die Elemente in $\underline{\underline{H}}^{FF}$, die ausschließlich Ableitungen nach den in der quantenmechanischen Rechnung relaxierten Atomen enthalten und für die somit ab initio-Werte aus $\underline{\underline{H}}^{QM}$ vorliegen, werden durch eben diese Werte aus der quantenmechanischen Matrix ersetzt (vgl. ***Abb.1***).

$$H^{ext}_{i,n,j,m} = \begin{cases} H^{QM}_{i,n,j,m} & ,falls\ i\ und\ j\ relaxierte\ Atome\ i.d.\ QM\text{-}Rechnung\ waren \\ H^{FF}_{i,n,j,m} & ,sonst \end{cases} \tag{79}$$

Mit der so erhaltenen erweiterten Hesse-Matrix $\underline{\underline{H}}^{ext}$ können dann numerisch Schwingungsfrequenzen berechnet werden. Dabei treten jeweils imaginäre Schwingungsfrequenzen auf, da das relaxierte Quantensystem nicht mit der Einbettung im Gleichgewicht steht.

Bei den nachfolgenden Untersuchungen wurden als mechanische Einbettung jeweils die Atome, die direkt mit dem ursprünglichen Cluster benachbart sind, hinzugefügt. Eine größere Einbettung ändert die nachfolgend dargestellten Ergebnisse nicht, die erhaltenen Frequenzen der OH-Schwingungen sind dabei absolut identisch, was zum einen an der schon festgestellten geringen Dispersion dieser Schwingungen liegt und zum anderen natürlich auch daran, dass die fixierten Atome bereits als mechanische Einbettung fungieren.

Wendet man dieses Verfahren nun auf die Ergebnisse der Rechnung am Cluster 19R+19R an, in denen unterschiedlich viele Atome relaxiert wurden, so ergeben sich die in ***Tabelle 13*** dargestellten Wellenzahlen. Die Rechnungen, aus denen die quantenmechanische Hesse-Matrix und die optimierte Struktur stammen, wird nachfolgend Basisrechnung genannt.

Tabelle 12 zeigt zum Vergleich noch einmal die Ergebnisse der reinen ab initio-Rechnung am Cluster 19R+19R, in der alle inneren Atome relaxiert wurden. Diese Rechnung wird nachfolgend als Referenzrechnung betrachtet und bezeichnet.

87 – 602	***659,9 – 697 u. 706***	***698 u. 715 bis 781***	***3694,8 – 3697,2***	***3702,2 – 3705,4***
Zn-O-Gitterschwingungen	Zn-O-H-Biegeschw. in y-Richtung	Zn-O-H-Biegeschw. in x-Richtung	OH-Streckschw. H24, H26, H28	OH-Streckschw. H8, H10, H12

Tabelle 12: Schwingungsfrequenzen, Cluster 19R+19R (nur Randatome fixiert,PBE,m4), alle Angaben in cm^{-1}

Nicht verwunderlich ist, dass die Biege-Schwingungen der fixierten Atome und der Atome der Einbettung sowohl in x-Richtung als auch in y-Richtung hier annähernd identische Frequenzen haben, da im vorliegenden Kraftfeldansatz die Repulsion der Wasserstoffatome innerhalb einer OH-Reihe nicht berücksichtigt wird.

Nimmt man die Rechnung, in der nur das Wasserstoffatom H26 relaxiert wurde, als Basisrechnung und führt die Einbettung durch, so verändern sich die Wellenzahlen der Biegeschwingungen der innersten OH-Gruppe, die in der rein quantenmechanischen Rechnung 672 cm^{-1} und 796 cm^{-1} betrugen, praktisch nicht. Die Wellenzahl der OH-Streckschwingung hingegen erhöht sich durch die Einbettung von 3562 cm^{-1} um 112 cm^{-1} und nähert sich so deutlich den Werten der Referenzrechnung an.

CLUSTER (relaxierte Atome)	**SPEKTRUM**				
19R+19R ***(nur H26)***	***654 bis 655*** OH-Biegeschw. (fixiert und mech. Einbettung)	***672*** OH-Biegeschw. in y-Richtung H26	***796*** OH-Biegschw. in x-Richtung H26	***3676*** OH-Streckschwingung H26	***3702*** OH-Streckssch w. (fix. + mech. Einbettung)
19R+19R ***(nur H26 und O25)***	***638*** OH-Biegeschw. in y-Richtung (H26))	***654 – 655*** OH-Biegeschw. (fix. u. Einbett.)	***762*** OH-Biegschw. in x-Richtung H26	***3702*** OH-Streckssch w. (fix. + mech. Einbettung)	***3708*** OH-Streckschwingung H26
19R+19R ***(nur H26, 025, Zn55, Zn56 und Zn61)***	***645 – 655*** OH-Biegeschw. (fix. u. Einbett.)	***671*** OH-Biegeschw. in y-Richtung (H26))	***762*** OH-Biegschw. in x-Richtung H26	***3699*** OH-Streckschwingung H26	***3702*** OH-Streckssch w. (fix. + mech. Einbettung)

Tabelle 13: Ergebnisse der mechanischen Einbettung in Abhängigkeit der Wahl der relaxierten Atome, alle Angaben in cm^{-1}

Nimmt man die Koordinaten und die Hesse-Matrix der Rechnung, in der zusätzlich das Sauerstoffatom der innersten OH-Gruppe (O25) relaxiert wurde, als Grundlage für die mechanische Einbettung, so verringert sich die in der reinen DFT-Rechnung ermittelte Frequenz der OH-Streckschwingung lediglich um 0,1 cm^{-1}, was im Rahmen der Rechengenauigkeit vernachlässigbar klein ist. Dies entspricht auch der zuvor erlangten Erkenntnis, dass die Relaxierung des Sauerstoffatoms der OH-Gruppe einen größeren Einfluss auf die Schwingungsfrequenz hat als die umgebenden Zinkatome.

Dies bestätigt auch die Wahl der Basisrechnung, in der neben der OH-Gruppe auch die Koordinaten der angrenzenden Zink-Atome optimiert wurden, da dort ohne Einbettung dieselben Werte für die Frequenzen der Streckschwingungen wie mit mechanischer Einbettung ermittelt werden.

In der ***Tabelle 14*** werden die Ergebnisse der Einbettung einiger der Anderen im vorherigen Kapitel besprochen Cluster verglichen. Die Wellenzahlen der Streckschwingungen nähern sich jeweils deutlich den Werten der Referenzrechnung an. Die Wellenzahlen der Normaldmoden der Schwingungen der Randatome vergrößert sich ebenfalls im gleichen Maße, so dass diese, wenn sie in den Basisrechnungen relaxiert wurden, nun wieder oberhalb der Schwingsfrequenzen der Inneren OH-Gruppen liegen.

CLUSTER (relaxierte Atome)	**SPEKTRUM (nur O-H-Streckschwingungen)**				
19R+19R	***3677***	***3679***	***3680***	***3683***	***3702***
(nur innere H)	H26	H24, H28	H10	H12, H8	fix. + mech. Einbett.
19R+19R	***3702***	***3702***	***3704***	***3706 -3707***	***3715***
(alle H)	H24, H26, H28	mech. Einbettung	H10	H30, H22, H12, H8	H38
19R+19R	***3683***	***3695***	***3699***	***3702***	***3709-3711***
(alle H und innere O)	H22, H30	H38	H36, H40, H6, H14	mech. Einbettung	H24, H26, H28 (an relax. O)
7R	***3691***	***3702***	***3712***	***3712***	***3714***
(alle H)	H4	mech. Einbettung	H14	H12,H16	H6,H2
19R	***3702***	***3702***	***3704***	***3706***	***3715***
(alle H)	H24,H26,H28	mech. Einbettung	H10	H22, H30, H12, H8	H38 (Rand)
69R	***3699,1-3701,8***	***3701,9***	***3702,2-3705,0***	***3708,4-3708,9***	***3713,1-3715,1***
(alle H)	Zentrale OH-Gruppen	mech. Einbettung	Zwischen Zentrum und Rand	H40, H56, H60, H84 (nahe am Rand)	H126 – 130, 134 – 138; 12, 28 (RAND)

Tabelle 14: Ergebnisse nach mechanischer Einbettung bei verschiedenen Basisrechnungen

4. Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisse der Berechnung von Schwingungsfrequenzen über die Methode der in Punktladungsfelder eingebetten Cluster auf RI-DFT-Niveau praktikabel ist. Die ermittelten Frequenzen hängen dabei jedoch stark von der Wahl des Funktionals ab. Die Hybrid-Funktionale sagen stärkere O-H-Bindungen und dementsprechend höhere Frequenzen für die OH-Streckschwingungen voraus als die LDA- und GGA-Funktionale. Die Spektren, die sich bei Funktionalen des gleichen Funktionaltyps (GGA, Hybrid) ergeben, können sich deutlich von einander unterscheiden, und zwar nicht nur durch die Lage des vorhergesagten Frequenzbereichs der Streckschwingungen sondern auch in der energetische Reihenfolge der Normalmoden. Es hat sich auch auch herausgestellt, dass die Randeffekte bei der Wahl der Gittergröße m4 des Integrationsgitters diesbezüglich konvergiert sind, die Wahl des dichteren Gitters m5 beeinflusste die Ergebnisse praktisch nicht.

Wie bereits erwartet wurde, konnte auch gezeigt werden, dass größere Cluster geringere Randeffekte aufweisen, allerdings verringert sich die Größe der Randeffekte ab einer gewissen Clustergröße (hier 19R) kaum mehr. *Aber* wie die "Ausreißer", die bei den Cluster 7R, 33R, 33R+19R, 33R+33R beobachtet werden, zeigen, ist die Wahl eines großen Clusters alleine keine Garantie für kleine Randeffekte. Von eben diesen Ausreißern abgesehen, haben die OH-Streckschwingungen, die von der Bewegung der am Rand oder nahe am Rand gelgenen OH-Gruppen dominiert werden, tendenziell höhere Frequenzen, als die inneren Atome.

Das Hinzufügen einer zweiten Schicht, die eben so groß wie die erste ist, führt unabhängig von der Clustergröße und dem gewählten Austausch-Korrelations-Funktional zu einer systematischen Rotverschiebung von etwa 25 cm^{-1}. Ist die zweite Schicht kleiner als die erste, so vergrößern sich die Randeffekte dramatisch, so dass davon nur abgeraten werden kann.

Werden die Atome der nahe am Rand gelegenen OH-Gruppen in der Geometrieoptimierung und bei der Berechnung der Schwingungsfrequenzen fixiert, so ändern sich die Frequenzen der Schwingungen der inneren Atome, von einem sehr geringen Blaushift von weniger als 2 cm^{-1} abgesehen, nicht. Die Relaxierung der Sauerstoffatome der OH-Gruppen führt bei den Clustern mit zwei Schichten zu einer deutlichen Erhöhung der Frequenzen der OH-Streckschwingungen dieser Gruppen von etwa 120 cm^{-1}, unabhängig von Clustergröße und Funktional. Relaxiert man zusätzlich noch die benachbarten Zn-Atome, oder gar alle inneren Zink- und Sauerstoffatme, so verschieben sich die Frequenzen zu etwa 10 cm^{-1} bis 20 cm^{-1} tieferen Werten.

Will man also herkömmliche embedded Cluster-Rechnungen zur Berechnung der Frequenzen der OH-Streckschwingung auf der polaren, Sauerstoff-terminierten Oberfläche des Zinkoxids durchführen, so empfiehlt es sich auf jeden Fall, vergleichende Rechnungen bei unterschiedlichen Funktionalen durchzuführen. Die Randatome des Quantensystems sollten bei der Berechnung der Schwingungsfrequenzen nicht relaxiert werden. Ferner sollte der Cluster, wenn dies im Rahmen der zu untersuchenden Fragestellung möglich ist, möglichst groß gewählt werden, da auch die inneren OH-Gruppen, die nicht direkt am Rand des Clusters, aber nahe daran liegen, meistens blauverschobene Frequenzen verursachen und ebenfalls fixiert werden sollten. Auch die Zinkatome, die mit den OH-Gruppen benachbart sind, können ruhig fixiert gehalten werden, da sie nur einen relativ geringen Einfluss auf die Schwingungsfrequenz haben, aber eine deutliche Erhöhung der Rechenkosten bewirken. Die Sauerstoffatome der OH-Gruppen hingegen sollten relaxiert werden, wodurch leider eine zweite Schicht im Quantensystem unumgänglich wird. Will man die Sauerstoffe fixiert halten, so lassen sich die Wellenzahlen für die ideale Oberfläche zwar mit den

hier festgestellten Verschiebung (etwa +120 cm^{-1} vom Cluster mit 2 Schichten ausgehend beziehungsweise ca. +100 cm^{-1} bei Clustern, die nur eine Schicht groß sind) grob abschätzen, jedoch kann basierend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit für problematischere Strukturen, wie zum Beispiel OH-Gruppen nahe von Sauerstoff-Defekten oder Kanten, nur gesagt werden, dass die Sauerstoffatome der OH-Gruppen einen große Einfluss auf die zugehörige Schwingungsfrequenz haben, der beachtet und im jeweiligen System überprüft werden sollte.

Die mechanische Einbettung, wie sie im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt wurde, kann in der Tat die Größe der Randeffekte reduzieren und außerdem die Rechenkosten senken. Es konnte ein einfacher Kraftfeldansatz für die OH-Streckschwingungen der idealen H(2x1)O-ZnO-Oberfläche umgesetzt werden, der mit Hilfe der vorherigen ab initio-Rechnungen erfolgreich parametrisiert werden konnte. Es wurde ein Programm geschrieben, das diesen Ansatz nutzt, um eine mechanische Einbettung eines zuvor geometrieoptimierten Clusters vorzunehmen und die zuvor (ohne mechanische Einbettung) ermittelte, quantenmechanische Hesse-Matrix um die aus dem Kraftfeldansatz zugänglichen approximierten Werte für die Beiträge der Einbettungs-Atome zu erweitern, so dass die Wechselwirkung des relaxierten Quantensystems mit der nun als mechanische Einbettung dienenend Umgebung bei der Berechnung der Schwingungsfrequenzen näherungsweise berücksichtigt wird.

Nimmt man Basisrechnungen, in denen nur die Wasserstoffatome der OH-Gruppen relaxiert wurden, und nutzt diese Methode, so verschieben sich die Schwingungsfrequenzen verglichen mit den rein quantenmechanischen Ergebnissen der Basisrechnung in den Bereich, der im herkömmlichen embedded Cluster Ansatz bei zusätzlicher Relaxierung der Sauerstoffatome und der benachbarten Zink-Atome erreicht wird. Schon der relativ kleine Cluster 19R zeigt geringe Randeffekte auf, ein Übergang zu größeren Clustern ist unnötigt. Es empfiehlt sich hierbei allerdings die Randatome und auch die nahe am Rand gelegenen inneren Atome bei der Berechnung der Schwingungsfrequenzen zu fixieren, da sonst die Randeffekte, die bei der quantenmechanischen Rechnung ohne Einbettung auftauchen, unnötiger Weise bei der Einbettung mit übernommen werden. Die Sauerstoffatome der OH-Gruppen müssen nicht mehr mit relaxiert werden, da der Einfluss der Relaxierung der Sauerstoffatome im vorliegenden Kraftfeldansatz gut nachgeahmt wird. Ebenso ist eine 2. Schicht im Quantensystem unnötig, natürlich nur, so lange in der quantenchemischen Rechnung die Sauerstoff- und Zinkatome fixiert bleiben.

Es empfielt sich, auf diese Methode bei der Untersuchung der Sauerstoff-terminierten, polaren ZnO-Oberfläche zurück zu greifen, da deutlich gezeigt werden konnte, das dadurch bereits kleinere Cluster genügen, um eine von Randeffekten relativ unbeeinflusst Berechnung durchzuführen. Mit den zuvor gegeben Ratschlägen, scheint eine kostengünstige Berechnung von Schwingungsfrequenzen zum Beispiel in der Nähe von Kanten oder Stufen auf der Oberfläche bzw. O-Defekten möglich und sollte angestrebt werden.

Eine weitere Verbesserung der Methode der Mechanischen Einbettung kann durch die Beseitigung des Ungleichgewichts zwischen dem relaxierten Quantensystem und der mechanischen Einbettung, das sich in den auftretenden imaginären Schwingungsfrequenzen zeigte, erreicht werden. Um dies zu ermöglichen, muss die mechanische Einbettung bereits während der Geometrieoptimierung des Quantensystems hinzugefügt werden. So dann muss hier die Energie der mechanischen Einbettung im Kraftfeldansatz berechnet werden und die Summe aus dieser und der RI-DFT-Energie des Quantensystems muss in der Geometrieoptimierung mininmiert werden. Diese Umsetzung dieser Verbesserung wird bald in Angriff genommen und verspricht die Anwendbarkeit dieser Methode weiter zu verbessern.

Konventionen, Schreibweisen und Abkürzungen

Hier werden in der Arbeit benutzte Abkürzungen, Symbole, feste Variablenamen und eingehaltene Konventionen aufgelistet.

Konventionen

Soweit nicht anders angegeben, sind alle Formeln und Ergebnisse in atomaren Einheiten

($a_{Bohr} = m_{e^-} = q_e = \frac{h}{2\pi} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1\,a.u.$) angegeben.

Feste Variablenamen

N_e	Anzahl der Elektronen im System
N_n	Anzahl der Kerne im System
N_{bas}	Anzahl der Orbitale / Basisfunktionen
m_i	Atomare Masse des Atoms i
$\vec{r}_i$	Ortsvektor zum i. Elektron
$\vec{R}_i$	Ortsvektor zum i. Kern
$\vec{R}_{ij}$	Abstandsvektor zwischen i. und j. Kern
$\{\vec{r}_i\}$	Menge aller Ortsvektoren der Elektronen, also $r_{1,} r_{2,} r_{3,} \ldots, r_{N_e}$
$\{\vec{R}_i\}$	entsprechend die Menge aller Ortsvektoren der Kerne
Z_α	Kernladung des α . Atoms

Mathematische Schreibweisen

$\underline{\underline{M}}$	Matrix
f(...)	f ist Funktion von ...
f[...]	f ist Funktional von ...
$\{x_i\}$	Menge aller Variablen x_i, also x_1,x_2, x_3, x_4, ...
$\hat{O}$	Operator
$\vec{v}$	Vektor
$\sum_{i \in occ}$	Summe über alle besetzten Orbitale
$\langle f(\vec{x}) \vert g(\vec{x}) \rangle := \int f^*(\vec{x}) g(\vec{x})\, d\vec{x}$	Überlappungsintegral in Dirac-Notation
$\langle f(\vec{x}) \vert \hat{O} \vert g(\vec{x}) \rangle := \int f^*(\vec{x}) \hat{O}\, g(\vec{x})\, d\vec{x}$	Matrix-Element in Dirac-Notation
$(f(\vec{x}_1) g(\vec{x}_1) \vert h(\vec{x}_2) i(\vec{x}_2)) := \int\int f^*(\vec{x}_1) g(\vec{x}_1) h^*(\vec{x}_2) i(\vec{x}_2)\, d\vec{x}_1\, d\vec{x}_2$	Ladungsdichte-Notation

Abkürzungen

AO	Atomorbitale, Basisfunktionen
DFT	Dichtefunktionaltheorie
GGA	Genaralized Gradient Approximation
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg-Kohn
KS	Kohn-Sham
LCAO	linear combination of atomic orbitals
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
MO	Molekülorbital
MP2	Störungstheoretische Rechnung nach Møller-Plesset, 2. Ordnung
QM	Quantenmechanik
RMS	Mittlere Quadratische Abweichung
SCF	Self-consistent-field
WF	Wellenfunktion

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung des Prinzips der Methode eingebetteter Cluster zur Bestimmung von Oberflächenstrukturen und -eigenschaften..... 13
Abbildung 2: Quellstruktur, Ausschnitt aus der Wurtzit-Struktur des ZnO-Festkörpers. 50%H-Bedeckung der O-terminerten und 50%Cl-Bedeckung der Zn-terminierten Oberfläche zur Beseitigung des Dipolmomentes in Richtung [0001].....21
Abbildung 3: Cluster 7R.....22
Abbildung 4: Cluster 19R.....25
Abbildung 5: Schwingungsspektren der OH-Streckschwingungen des Clusters 19R bei Verwendung verschiedene Funktionale und Gittergrößen.....25
Abbildung 6: Spektrum der OH-Streckschwingungen der Clustern 33R und 69R bei Verwendung des PBE-Funktionals 28
Abbildung 7: Spektrum der OH-Streckschwingungen der Clustern 19R und 33R unter Verwendung des Funktionals B3-LYP.....28
Abbildung 8: Cluster 33R.....29
Abbildung 9: Cluster 69R.....30
Abbildung 10: Cluster 19R+7R.....32
Abbildung 11: Cluster 19R+19R.....32
Abbildung 12: Cluster 33R+19R.....33
Abbildung 13: Cluster 33R+33R.....33
Abbildung 14: 2.Reihe am Cluster 19R, Funktional B3-LYP.....34
Abbildung 15: 2. Reihe am Cluster 19R, Funktional PBE.....34
Abbildung 16.: 2. Reihe zum Cluster 33R, Funktional PBE.....35
Abbildung 17.: Spektrum bei unterschiedlich vielen relaxierten H, Cluster19R+19R, PBE.....35
Abbildung 18.: Cluster 19R+19R, Funktional PBE, Auswirkung der Relaxierung der O- und Zn-Atome.....37
Abbildung 19.: Cluster 19R+19R, B3-LYP, Auswirkung der Relaxierung der O-Atome.....38
Abbildung 20.: Cluster 33+33, PBE, Auswirkung der Relaxierung der inneren O-Atome der OH-Gruppen.....38
Abbildung 21.: Schematische Darstellung des gewählten Kraftfeldansatzes.....40
Abbildung 22.: Cluster 7R*4.....40

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bindungslängen und Schwingungsfrequenzen bei Verwendung verschiedener Funktionale und Gittergrößen am Cluster 7R..... 23
Tabelle 2: Vergleich der berechneten Schwingungsspektren bei Verwendung eines LDA-, eines GGA- und eines Hybrid-Funktionals bei unterschiedlicher Größe des Integrationsgitters.....24
Tabelle 3: Rechnungen am Cluster 19R..... 26
Tabelle 4: Vergleich der Eigenschaften der eingebetteten Cluster.....27
Tabelle 5: Ergebnisse der Rechnungen zu 3.1.3 (nur H relaxiert, Gittergröße m4).....27
Tabelle 6: Vergleich der Eigenschaften der eingebetteten Cluster mit zwei Schichten.....31
Tabelle 7: Ergebnisse der Rechnungen zu 3.1.4 (nur H relaxiert, Gittergröße m4).....31
Tabelle 8: O-H-Streckschwingungen der inneren OH-Gruppen, alle Angaben in cm-1.....36
Tabelle 9: Berechnete Kraftkonstanten k3 und k4 an einigen Quantensystemen..... 41
Tabelle 10: Berechnung der Kraftkonsten an den Clustern 19R+19R und 7R*4, nur die äußersten Atome der Cluster fixiert..... 42
Tabelle 11: RMS der Elemente von HQM und HFF bei Verwendung der optimierten Kraftkonstanten, Vergleich zu den Minima aus Tabelle 10..... 42
Tabelle 12: Schwingungsfrequenzen, Cluster 19R+19R (nur Randatome fixiert,PBE,m4), alle Angaben in cm-1.....43
Tabelle 13: Ergebnisse der mechanischen Einbettung in Abhängigkeit der Wahl der relaxierten Atome, alle Angaben in cm-1..... 44
Tabelle 14: Ergebnisse nach mechanischer Einbettung bei verschiedenen Basisrechnungen..... 45

Literaturverzeichnis

[1] J. Zhang, W. Lu, L. Thang, *Phys. Lett. A*, **299**, 276 (2002)
[2] P. Nieuwenhuizen, *Appl. Catal. A-Gneral*, **207**, 55 (2001)
[3] J.B. Hansen, *Handbook of Heterogenous Catalysis*, Vol. 4, 1856 – 1876 (Wiley-VCH, Weinheim, 1997)
[4] BASF, Deutsches Patent, 415686, 441433, 462837 (1923)
[5] D. Cornthwaite, ICI, UK Patent,1296212 (1966)
[6] H. Wilmer et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**,4736 (2003)
[7] H.H. Kung, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **22**, 235 (1980)
[8] M. Kurtz, J. Strunk, O. Hinrichsen, M. Muhler, K. Fink, B. Meyer, C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2790 (2005)
[9] S.A. French, A.A. Sokol, S.T. Bromley, C.R.A. Catlow, S.C. Rogers, F. King, P. Sherwood, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 4437 (2001)
[10] V. Staemmler, K. Fink, B. Meyer, D. Marx, M. Kunat, S.G. Girol, U. Burghaus, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 106102 (2003)
[11] M. Kunat, S. Gil-Girol, T. Becker, U. Burghaus, C. Wöll, *Phys. Rev. B*, **66**, 081402-1-081402-3 (2002)
[12] M. Kunat, B. Meyer, F. Traeger, C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 1499-1504 (2006)
[13] B. Meyer, *Phys. Rev. B*, **69**, 045416 (2004)
[14] C. Wöll, *Progress in Surface Science*, **82**, 55-120 (2007)
[15] P.Hohenberg, W.Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964)
[16] W.Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965)
[17] S.J.Vosko, L. Wilk, M. Nusair,*Can J. Phys*, **58**, 1200 (1980)
[18] J.P. Perdew, *Electronic Structur of Solids '91*, 11-20 (Akademie Verlag, Berlin, 1991)
[19] K. Burke, J.P. Perdew, Y. Wang, *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, 81 – 121 (Plenum, NY, 1997)
[20] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996)
[21] E.H. Lieb, S. Oxford, *Int. J. Quant. Chem.*, **19,** 427 (1981)
[22] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993)
[23] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988)
[24] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988)
[25] M.D. Halls, H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, **109**, 10587 (1998)
[26] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 190 (Wiley&Sons, 1999)
[27] E. Baerends, P.Ros, D. Ellis, *Chem Phys.*, **2**,41 (1973)
[28] R. Ahlrichs, S. Elliot, U. Huniar, *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, Vol. 3, 7-25 (John von Neuman Institute, NIC Series, Jülich, 2000)
[30] K.Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theo. Chem. Acc.*, **97**, 119 (1997)
[31] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem Phys.*, **4**,4285 (2002)
[32] K. Eichkorn, O. Treufler, H. Oehm, M. Haeser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **242**,652 (1995)
[33] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. chem. Phys.* , **102**, 346 (1998)
[34] P. Degelman, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **384**, 103 (2004)
[35] P. Deglmann, F.Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **362**, 511 (2002)
[36] P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.*, **117**, 9535 (2002)
[37] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures*, vol. I (Interscience Publishers, New York, 1965)
[38] *Landolt-Börnstein, New Series*, vol.III 17b (Springer-Verlag, Berlin 1982)
[39] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *Acta Crystallogr.*, **B25**, 1233 (1969)
[40] T. M. Sabine, S. Hogg, *Acta Crystallogr.*, **B25**, 2254 (1969)
[41] A.Schäfer,H.Horn, R. Ahlrichs, *J.Chem. Phys*, **97**, 2571 (1992)
[42] F. Schautz,H.-J. Flad,M. Dolg,*Theor. Chem. Aa.'**99***, 231 (1998); f-Projektor vernachlässigt
[43] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45**, 13244-13249 (1988)
[44] J.P.Perdew, M.Ernzerhof, K.Burke, *J. Chem. Phys.*, **102**, 9982-9985 (1996)