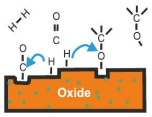
RUHR
UNIVERSITÄT
BOCHUM

RUB

SFB 558



Berechnung der Schwingungsspektren von Adsorbaten auf Zinkoxidoberflächen und von Defekten in ZnO

— Dissertation —

Zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Biochemie
der Ruhr-Universität Bochum

Vorgelegt von

Jörg Koßmann

Gewidmet *Anna Dombrowski*
(*2. September 1929, †6. Dezember 2007)

„*Nur wer die Oberfläche sieht, ist schuld am Trugschluss, den er zieht.*"
Erich Limpach (*1899, †1965), deutscher Dichter, Schriftsteller und Aphoristiker

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Prof. Dr. Christof Hättig danken, der mich bereits als Master-Student in seiner Arbeitsgruppe aufgenommen hat. Von ihm habe ich stets Unterstützung erfahren und eine Menge gelernt. Es ist mir eine große Ehre, einer seiner ersten Doktoranden zu sein. Ebenfalls besonders danken möchte ich Guido Roßmüller für die unzähligen fachlichen Diskussionen und die stete Zusammenarbeit bei dem Bestreben, der Methanolsynthese ein paar Geheimnisse zu entlocken. Im Laufe der Jahre ist er zu einem hochgeschätzten Freund und Kollegen geworden. Gleichermaßen geht mein Dank auch an meine anderen langjährigen Weggefährten auf dem Wege zur Promotion: Nina Winter, Dorothee Stodt und Daniel Friese, für die stete Unterstützung und das kollegiale Arbeitsklima in unserer Arbeitsgruppe. Gleiches gilt auch für die übrigen Mitglieder des Lehrstuhls für Theoretische Chemie, wobei ich besonders Holger Langer und Harald Forbert für ihre Hilfe bei technischen Problemen danken möchte.

Natürlich geht mein Dank auch an die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die meine Arbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 558 „Metall-Substrat-Wechselwirkung in der heterogenen Katalyse" (SFB 558) finanziert und damit erst möglich gemacht hat. Die enge Kooperationen mit anderen Arbeitsgruppen des SFBs und die innerhalb des SFBs gewonnenen Erkenntnisse sind die soliden Fundamente, auf denen viele der hier diskutierten Ergebnisse fußen. Besonders positiv hervorheben möchte ich dabei den produktiven wissenschaftlichen Dialog mit Dr. Hengshan Qiu, Dr. Heshmat Noei und Dr. Yuemin Wang.

Ich bedanke mich auch bei Karsten Schulz und Stephan Brokopf, die mir bei der finalen Jagd nach Tippfehlern in der vorliegenden Arbeit eine große Hilfe waren. Abschließend danke ich meinen Eltern und meinem Verlobten Christian: Ihr seid Stütze und Antrieb in meinem Leben. Ebenso verdanke ich viel meiner Großmutter Anna Dombrowski, deren Güte, Lebenseinstellung und letztlicher Leidensweg mich entscheidend geprägt haben. In Gedenken an sie, möchte ich eben ihr diese Arbeit widmen.

Folgende Publikationen bzw. Manuskripte basieren auf Teilen der vorliegenden Arbeit:

- Roßmüller, G. ; Kleinschmidt, V. ; Koßmann, J. ; Hättig, C.:
  „A density functional study of the methanol synthesis at an oxygen vacancy on the polar ZnO($000\overline{1}$) surface"
  J. Phys. Chem. C **113** (2009), S. 1418–1425

- Koßmann, J. ; Roßmüller, G. ; Hättig, C.:
  „Prediction of vibrational frequencies of possible intermediates and side products of the methanol synthesis on ZnO($000\overline{1}$) by *ab initio* calculations."
  J. Chem. Phys. **136** (2012), 034706

- Heshmat, N.; Koßmann, J.; Hättig C.; Wang, Y.
  „Interstitial Hydrogen in ZnO bulk" *in Vorbereitung*

- Qiu, H.; Koßmann, J.; Hättig, C.; Wang, Y.
  „Adsorption of CO on the polar O-terminated ZnO($000\overline{1}$)surface" *in Vorbereitung*

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **3**

1.1 Zinkoxid – Eigenschaften, Anwendungen und Aufbau 3

1.2 Die Methanolsynthese durch heterogene Katalyse 5

1.3 Gliederung und Zielsetzung dieser Arbeit 7

2 Theoretische Grundlagen **8**

2.1 Der Embedded-Cluster-Ansatz 8

2.2 Beschreibung der Modellsysteme und Technische Details 11

2.3 Skalierungsfaktoren für harmonische Schwingungsfrequenzen 17

3 Adsorbate auf Zinkoxidoberflächen **19**

3.1 Hydroxylgruppen und Hydrid 19

3.2 Kohlenstoffmonoxid 28

3.3 Kohlenstoffdioxid 32

3.4 Formiat 41

3.5 Formyl und Hydroxymethylen 50

3.6 Formaldehyd, Acetal und Hydroxymethyl 53

3.7 Methanol und Methoxy 59

3.8 Zusammenfassung 67

4 Defekte und Fremdatome in Zinkoxid **70**

4.1 Atomarer Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen 70

4.2 Molekularer Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen 76

4.3 Sauerstofffehlstellen und Substitution 79

4.4 Zinkfehlstellen und Substitution 84

4.5 Zusammenfassung 92

5 Zusammenfassung und Ausblick **94**

Literaturverzeichnis **98**

Abbildungsverzeichnis **112**

Tabellenverzeichnis **114**

Anhang **115**

A Farbschema **115**

B Zusätzliche Informationen **116**

B.1 Bestimmung der Skalierungsfaktoren 116

B.2 Quantencluster 121

1 Einleitung

1.1 Zinkoxid – Eigenschaften, Anwendungen und Aufbau

Zinkoxid ist ein Material mit einer Vielzahl praktischer Anwendungen [1, 2], wobei es am bekanntesten als antiseptische Komponente in Wund- und Heilsalben sowie unter dem Namen Zinkweiß als Pigment ist. Es gehört zu den Halbleitern, hat aber mit 3.4 eV [3] eine relative große Bandlücke. Aufgrund dieser Eigenschaften wird es auch zunehmend verstärkt als Halbleiter in der Optoelektronik eingesetzt [4–8]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit von besonderem Interesse ist die Verwendung als Katalysator oder Trägermaterial in der heterogenen Katalyse [9, 10], auf die im Abschnitt 1.2 näher eingegangen wird.

Zinkoxid kristallisiert in der Wurtzitstruktur, deren hexagonale Einheitszelle Abb. 1.1 zeigt. Diese Struktur ergibt sich aus der des Lonsdaleit („hexagonaler Diamant"), indem man jeweils die eine Hälfte der Gitterpositionen mit Zink- und die andere mit Sauerstoffatomen besetzt, so dass beide Atomsorten jeweils in der hexagonal dichtesten Kugelpackung vorliegen. Die Verschiebung zwischen Anionen- und Kationengitter ist dabei durch den Vektor $u \cdot \vec{c}$ gegeben, der durch die interne Koordinate u bestimmt wird. Im Falle einer perfekten tetraedrischen Koordination der Kationen und Anionen wäre $u = 0.375$. Dies ist allerdings im Zinkoxid nicht gegeben, da hier die Tetraederstruktur leicht verzerrt ist ($u = 0.3825$) [11, 12]. Die Einheitszelle weist ferner kein Inversionszentrum auf. Daher führen Dehnungen bzw. Stauchungen der Kristallstruktur in Richtung der c-Achse zu einer Trennung des positiven und negativen Ladungsschwerpunkts, weshalb ZnO ein piezoelektrisches Material ist.

Entlang der c-Achse wechseln sich positiv geladen Zink- und negativ geladene Sauerstoffschichten ab. Führt man gedanklich im unendlich ausgedehnten Kristall einen Schnitt ortho-

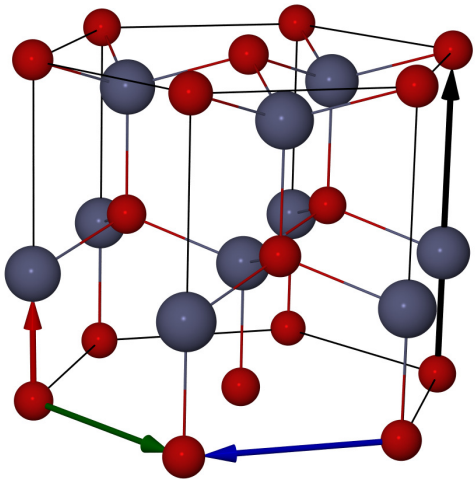


Abbildung 1.1: Einheitszelle der Wurtzitstruktur des Zinkoxids. Ebenfalls eingezeichnet sind die Einheitsvektoren $\vec{a}$ (blau), $\vec{b}$ (grün) und $\vec{c}$ (schwarz), sowie der durch die interne Koordinate u definierten Vektor $u \cdot \vec{c}$ (rot), der die Verschiebung zwischen Kationen- und Anionengitter angibt.

gonal zur c-Achse durch, erhält man zwei polare Oberflächen, eine Sauerstoffterminierte mit einem positiven Restdipolmoment (die ZnO$(000\overline{1})$-Oberfläche) und eine Zinkterminierte (die ZnO(0001)-Oberfläche) mit einem entsprechenden negativen Dipolmoment. Diese Art von polaren Oberflächen wird nach Tasker [13] als eine des Typs 3 klassifiziert. Polare Oberflächen sind instabil und müssen stabilisiert werden, indem die jeweils verbleibende Restladung an den Oberflächen neutralisiert wird. Dies kann nun durch Adsorption, Einlagerung von Fremdatomen, Rekonstruktion oder durch die Ausbildung von Fehlstellen erfolgen.

In der vorliegenden Arbeit ist die polare sauerstoffterminierte ZnO$(000\overline{1})$-Oberfläche von besonderem Interesse. Diese wird bevorzugt durch Adsorption von H_2 bzw. H_2O oder durch Rekonstruktion stabilisiert [14]. Es konnte nachgewiesen werden, dass diese Oberfläche eine hohe Affinität für Wasserstoff besitzt, so dass eine wasserstofffreie ZnO$(000\overline{1})$-Oberfläche nur durch spezielle Präparation unter striktem Wasserstoffausschluss bei niedrigen Drücken ($\approx 10^{-10}$ mbar) vorliegt [15–17]. Diese Beobachtungen werden durch theoretische Berechnungen gestützt, die zeigen, dass unter den meisten experimentellen Bedingungen die ZnO$(000\overline{1})$-Oberfläche bevorzugt durch Adsorption einer halben Monolage H_2 stabilisiert [17] wird.

Die Untersuchung von Defekten im ZnO-Bulk rückte in jüngster Zeit in den Fokus der wissenschaftlichen Diskussion (s. Ref. 18 für einen Überblick über einige aktuelle Erkenntnisse).

Antrieb hinter diesen Bemühungen ist unter anderem die mögliche Anwendungen von ZnO z. B. in lichtemittierenden Dioden (LEDs), wobei ZnO aufgrund seiner geringen Herstellungskosten und der vergleichsweise leichteren Herstellung von ZnO-Einkristallen sogar das Potential hätte, das gegenwärtig in der Halbleitertechnik bevorzugte Galiumnitrid abzulösen [5]. Dafür müssen jedoch effiziente Wege zur *n*- und *p*-Dotierung des Zinkoxids gefunden werden.

Bereits in den 1950er Jahren konnten Thomas und Lander feststellten, dass Zinkoxid, wenn es bei bestimmten Temperaturen in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeheizt wird, eine erhöhte Leitfähigkeit zeigt [19]. Erst fast ein halbes Jahrhundert später gelang es Van de Walle diese Beobachtung in theoretischen Berechnungen zu verifizieren und durch Wasserstoffatome, die Zwischengitterplätze in der Kristallstruktur besetzen und als schwache Donorspezies wirken, zu erklären [20]. Seitdem wurde die Metallisierung, die durch in den ZnO-Bulk hinein diffundierenden Wasserstoff erfolgt, verstärkt untersucht und experimentell bestätigt [21–24]. Mittlerweile konnte sogar gezeigt werden, dass die *n*-Dotierung von Zinkoxid durch „versteckte" – d.h. spektroskopisch nicht beobachtbare – Wasserstoffspezies auch unbeabsichtigt an nicht speziell mit Wasserstoff vorbehandelten Proben erfolgen kann [25]. Die Identifizierung dieser „versteckten" Spezies war Thema zahlreicher Untersuchungen und wurde in der Literatur kontrovers diskutiert und erst in jüngster Vergangenheit, parallel zu den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit, verdichteten sich die Hinweise darauf, dass es sich bei dieser Spezies um molekular eingelagerten Wasserstoff handeln könnte [25–29].

Während die *n*-Dotierung demnach also leicht möglich ist, stellt sich die effiziente *p*-Dotierung als wesentlich problematischer heraus [30, 31]. Als ein möglicherweise viel versprechender Weg zu diesem Ziel wurde die Dotierung mit Elementen der V. Hauptgruppe, vor allem mit Stickstoff, oder aber die Dotierung mit Kupfer diskutiert [18, 30, 32–35]. Erst in den jüngsten Publikationen mehren sich die Hinweise, dass eine Dotierung mit Stickstoff nur Bulkspezies hervorruft, die so tiefe Akzeptoren sind, dass auch auf diese Wiese keine effiziente *p*-Dotierung erreicht werden kann [34, 36].

1.2 Die Methanolsynthese durch heterogene Katalyse

Eine Reihe von Substanzen, die in der chemischen Industrie von großer Bedeutung sind, wie z. B. Formaldehyd, Essigsäure, Methylhalogenide und Methyl-*t*-Buthylether, werden im tech-

nischen Maßstab aus Methanol synthetisiert [37]. Methanol selbst wird in einem heterogenen Katalyseprozess aus Synthesegas gewonnen, einem Gasgemisch, das hauptsächlich aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff besteht. Erstmals umgesetzt wurde die großtechnische Methanolsynthese durch heterogene Katalyse 1923 im von Pier entwickelten BASF-Hochdruckverfahren [37, 38]. Bei diesem Verfahren wird Synthesegas bei etwa 320 °C und 340 bar in Gegenwart eines Katalysatorgemisches aus Zinkoxid und Chrom(III)-oxid zu Methanol umgesetzt, gemäß der folgenden Reaktionsgleichungen [37]:

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH \qquad \Delta H = -92 \text{ kJ mol}^{-1} \tag{1.1}$$

Oder aber in Gegenwart von bzw. bei einem Überschuss an CO_2 gemäß:

$$CO_2 + 3H_2 \rightleftarrows CH_3OH + H_2O \qquad \Delta H = -50 \text{ kJ mol}^{-1} \tag{1.2}$$

Die in den Gleichungen 1.1 und 1.2 angegebenen Reaktionsenthalpien sind Ref. 37 entnommen. Abgelöst wurde dieses Verfahren erst 1966 durch die Entwicklung des ICI-Tiefdruckverfahrens [37,39–41]. In diesem Verfahren kommt Synthesegas zum Einsatz, das von Chlor- und Schwefelverunreinigungen befreit wurde. Ferner wird nun anstelle des Cr_2O_3/ZnO-Katalysators ein ternäres Katalysatorgemisch aus Kupfer, Zinkoxid und Aluminumoxid benutzt. Durch diese Modifikationen gelingt nun die Methanolsynthese bei deutlich günstigeren Rahmenbedingungen (etwa 250 °C und 50 bis 100 bar). Das ICI-Verfahren dominiert bis heute die industrielle Methanolsynthese. Die aktive Komponente in diesem Verfahren ist Kupfer, jedoch ist Zinkoxid in diesem Verfahren mehr als nur ein passives Trägermaterial. Auch reines ZnO selbst kann nämlich als aktive Komponente in der Methanolsynthese fungieren [42]. In diesem Fall weist die sauerstoffterminierte ZnO$(000\bar{1})$-Oberfläche die höchste Aktivität auf [43, 44]. Diese polare Oberfläche wird auch unter den Bedingungen des ICI-Tiefdruckverfahrens bevorzugt durch Adsorption einer halben Monolage Wasserstoff stabilisiert [17]. Als aktive Zentren für die Methanolsynthese auf dieser Oberfläche wurden Sauerstofffehlstellen vorgeschlagen [43, 45]. In Ref. 45 konnte desweiteren gezeigt werden, dass Kohlenstoffmonoxid der Kohlenstofflieferant in der Methanolsynthese ist und CO_2 als Inhibitor wirkt. Mehre Modelle wurden zur Beschreibung dieser Reaktion aufgestellt [45–52], wobei der Reaktionsmechanismus bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt werden konnte.

1.3 Gliederung und Zielsetzung dieser Arbeit

In dieser Arbeit werden mit *ab initio* Embedded-Cluster-Methoden berechnete Schwingungsspektren von Adsorbaten an Zinkoxidoberflächen und von Defekten im Zinkoxid vorgestellt und diskutiert.

Die wesentlichen theoretischen Grundlagen dieser Arbeit werden in Kapitel 2 benannt. Vor allem erfolgt dort auch die Beschreibung der benutzten Modellsysteme und die Diskussion der technischen Details.

Das Kapitel 3 hat zunächst die Untersuchung und spektroskopische Charakterisierung von Intermediaten und Nebenprodukten der Methanolsynthese an Sauerstofffehlstellen auf der ZnO($000\overline{1}$)-Oberfläche als Gegenstand. Dabei werden – soweit möglich – die berechneten Schwingungsspektren mit experimentellen Ergebnissen verglichen, die mittels hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie (HR-EELS) an Einkristalloberflächen und mittels Infrarot- (IR) bzw. Ramanspektroskopie an polykristallinen Proben gewonnen wurden. Zum Vergleich werden auch einige stabile Spezies auf der ZnO($10\overline{1}0$)-Oberfläche diskutiert. Dies ist vor allem nötig, wenn der Vergleich zu Messungen an Nanopartikeln gezogen wird, da hier eine Unterscheidung zwischen den Adsorbatspezies auf den einzelnen Oberflächen *per se* nicht möglich ist. Auch der Einfluss von Fehlstellen (ohne Adsorbat) und von Adsorbaten auf die OH-Banden der Hydroxylgruppen der ZnO($000\overline{1}$)-Oberfläche wird betrachtet.

Anschließend werden in Kapitel 4 die Schwingungsspektren von Defekten in Zinkoxid diskutiert. Dabei liegt der Fokus auf der Untersuchung von atomaren und molekularen Wasserstoffspezies im Bulk. Auch hier erlaubt der Vergleich mit gemessenen IR- und Raman-Spektren im Idealfall die Identifizierung der Strukturen der vorherrschenden Spezies. Des Weiteren wird der Einfluss von Sauerstoff- und Zinkfehlstellen sowie von substitutionellen Fremdatomen, wie vor allem Kupfer, in Zinkposition auf die Spektren von Wasserstoffspezies auf angrenzenden Zwischengitterplätzen untersucht. Wie in der vorhergehenden Einleitung dargelegt wurde, sind auch die Defekte im Zinkoxid, die aus der Dotierung mit anderen Fremdatomen (z. B. Stickstoff) resultieren, von Interesse. Daher werden auch einige dieser Strukturen betrachtet.

Das abschließende Kapitel 5 fasst die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit zusammen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Der Embedded-Cluster-Ansatz

Es existieren verschiedene Ansätze, um Prozesse im Innern (im Bulk) von unendlich ausgedehnten ionischen Kristallen oder an deren Oberflächen zu beschreiben (siehe z. B. Refs. 53–56). Ein (einfacher) Cluster-Ansatz modelliert das System durch einen Ausschnitt der Kristallstruktur, der als freier Cluster im Vakuum betrachtet wird. Üblicherweise werden hierbei lose Bindungen ggf. durch Pseudoatome bzw. Wasserstoffatome abgesättigt. Verzichtet man auf diese Absättigung, so spricht man vom freien Cluster-Ansatz. Bei diesen beiden Modellierungen werden langreichweitige elektrostatische Wechselwirkungen vollkommen vernachlässigt. Dadurch unterscheiden sich bei diesen Cluster-Ansätzen insbesondere ionische Kristalle, aber auch polare Molekülkristalle, besonders am Rand des Clusters stark von der Situation im „realen System". Eine adäquate Beschreibung von Bulkatomen ist in dieser Näherung meistens nur bei sehr großen Clustern möglich. Doch selbst dort sind viele Atome des Systems Oberflächenatome, die naturgemäß eine andere Koordination als jene Atome im Bulk aufweisen. Um die dadurch entstehenden Randeffekte zu reduzieren, müssen möglichst große Cluster gewählt werden, was jedoch die Rechenkosten erhöht.

Alternativ dazu lassen sich Kristalle auch durch Rechnungen mit periodischen Randbedingungen beschreiben. Dabei wird eine geeignete Einheitszelle gewählt und die Translationsperiodizität des Kristalls ausgenutzt. Dadurch werden in diesem Ansatz Bandstrukturen gut beschrieben und eine Modellierung des Verhaltens von Bulkatomen ist leicht möglich. Auch Oberflächen können mit dieser Methode untersucht werden, indem periodische Slab-Rechnungen durchgeführt werden. Dabei wird eine stabförmige Einheitszelle gewählt, so dass in der periodischen Rechnung unendlich viele, hinreichend dicke Schichten der Kristallstruktur beschrieben werden, die jeweils senkrecht zur Oberfläche einen ausreichend großen Abstand aufweisen müssen, um eine artifizi-

elle Wechselwirkung zwischen den Oberflächen zu vermeiden. Um in periodischen Rechnungen auch Defekte oder gar Reaktionsprozesse modellieren zu können, müssen die Supereinheitszellen entsprechend groß genug sein, um eine künstliche Selbstwechselwirkung zu verhindern. Dadurch steigen jedoch die Rechenkosten dieser Methode wieder an.

In der vorliegenden Arbeit wird der Embedded-Cluster-Ansatz zur Beschreibung der ZnO-Systeme gewählt, bei dem es sich um eine weitere Variante der zuvor diskutierten Cluster-Modelle handelt. Auch hierbei wird ein kleiner Cluster (Quantencluster) vollständig quantenmechanisch beschrieben, z. B. im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT). Dieser wird jedoch in ein Punktladungsfeld eingebettet, dessen Ladungskoordinaten einem ausgedehnten Ausschnitt der idealen Kristallstruktur entsprechen. Dadurch werden die langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen nachempfunden. Dieser Ansatz ähnelt den weitverbreiteten QM/MM-Methoden (siehe z. B. Ref. 57), in denen ein quantenmechanisch beschriebenes System (QM-Teil) in ein mit klassischer Mechanik modelliertes System (MM-Teil) eingebettet wird, nur das hier die Einbettung fixiert ist.

Im Beispiel einer DFT-Rechnung bedeutet die praktischen Umsetzung des Embedded-Cluster-Ansatzes, dass dem Energiefunktional $E[\rho]$, ein Term $J_{QM-PC}[\rho]$ für die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen des Quantenclusters mit den Punktladungen der Einbettung hinzugefügt werden muss. Das Dichtefunktional nimmt dann folgende Form an:

$$E[\rho] = E_{QM}[\rho] + J_{QM-PC}[\rho] \tag{2.1}$$

$$= v_{ne}[\rho] + T[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + J_{QM-PC}[\rho] \tag{2.2}$$

Dabei ist $E_{QM}[\rho]$ das Energiefunktional des Quantenclusters ohne Einbettung, das sich aus den Beiträgen der kinetischen Energie im Falle nicht-wechselwirkender Elektronen $T[\rho]$, den Coulomb-Termen der Kern-Elektron- ($v_{ne}[\rho]$) und der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen ($J[\rho]$) und dem Austausch-Korrelationsfunktional $E_{XC}[\rho]$ zusammensetzt. Die Einelektronendiche $\rho(\vec{r})$ des Quantenclusters ist in der Basis der besetzten Spinorbitale ψ_i gemäß der folgenden Gleichung definiert:

$$\rho[\vec{r}] = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \tag{2.3}$$

$T[\rho]$, $v_{ne}[\rho]$ und $J[\rho]$ sind in Gl. 2.2 gegeben durch die folgenden Gleichungen:

$$T[\rho] = \sum_i \left\langle \psi_i(\vec{r}) \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \psi_i(\vec{r}) \right\rangle \tag{2.4}$$

$$v_{ne}[\rho] = -\sum_A \int \frac{\rho(\vec{r})Z_A}{|\vec{r}_A - \vec{r}|} d\vec{r} \tag{2.5}$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int\int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \tag{2.6}$$

Dabei sind $\vec{r}_A$ die Ortsvektoren der Kerne mit den Kernladungen Z_A. Der hinzugefügte Term der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen des Quantensystems mit dem Punktladungsfeld ($J_{QM-PC}[\rho]$) ist dann:

$$J_{QM-PC}[\rho] = -\sum_K \int \frac{\rho(\vec{r})q_K}{|\vec{r}_K - \vec{r}|} d\vec{r} \tag{2.7}$$

Ganz analog muss das Kern-Kern-Potential der, in der Born-Oppenheimer-Näherung separierten, Kern-Schrödingergleichung um einen Beitrag der Coulomb-Wechselwirkungen der Kerne mit der Einbettung ergänzt werden:

$$v_{QM-PC} = \sum_{A,K} \frac{Z_A q_K}{|\vec{r}_K - \vec{r}_A|} \tag{2.8}$$

Anstelle der Einbettung in ein finites Punktladungsfeld, ist auch eine periodische elektrostatische Einbettung (PEECM) möglich [54]. Bei der periodischen Einbettung muss die elektrostatische Wechselwirkung des Quantenclusters mit den unendlich vielen Punktladungen berücksichtigt werden. Wenn die Einheitszelle der Einbettung N_{UC} Punktladungen mit den Koordinaten $\vec{r}_K$ enthält, sind die Ortsvektoren aller anderen Punktladungen durch Anwendung der Translationsvektoren ($\vec{L}$) zu ermitteln. Damit nimmt Gl. 2.7 nun die Form an:

$$J_{QM-PC}[\rho] = -\sum_K^{N_{UC}} \sum_{\vec{L}}^{\infty} \int \frac{\rho(\vec{r})q_K}{\left|\vec{r}_K - \vec{L} - \vec{r}\right|} d\vec{r} \tag{2.9}$$

Dabei sind die Translationsvektoren, die zu Positionen im Quantencluster führen, natürlich aus der Summation ausgeschlossen. Dieses Funktional kann dann, wie in Ref. 54 beschrieben, mit Hilfe der periodischen schnellen Multipol-Methode (PFMM) [58] analytisch ausgewertet wer-

den.

Ganz gleich welche der beiden Varianten der elektrostatischen Einbettungen gewählt wird, in jedem Fall müssen an der Grenze zum Quantencluster positive Ladungspositionen des Punktladungsfeldes mit effektiven Kernpotentialen (ECPs) versehen werden, die die innere Elektronenschale der Kationen nachempfinden. Ohne diese Modifikation in der dadurch definierten Grenzschicht (Isolationsschicht) würden die Elektronen des Quantenclusters eine unphysikalische Attraktionen durch die freiliegenden positiven Ladungen erfahren. Ferner müssen die Atome des Quantenclusters, die direkt an das Punktladungsfeld angrenzen, z. B. in Geometrieoptimierungen fixiert gehalten werden, da auch ihre direkte chemische Umgebung physikalisch nicht sinnvoll ist und es daher andernfalls zu unphysikalischen Relaxationen kommen würde. Die so verursachten Randeffekte müssen beachtet werden, indem die Größe des Quantenclusters so gewählt wird, dass die betrachteten Eigenschaften des Systems bezüglich der Größe des Quantenclusters konvergieren. Solche entsprechenden Vorarbeiten für die ZnO-Systeme, die in dieser Arbeit betrachtet werden, finden sich in Ref. 59 und Ref. 50.

2.2 Beschreibung der Modellsysteme und Technische Details

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Ergebnisse unserer Embedded-Cluster-Rechnungen für Spezies an der ZnO($000\bar{1}$)- und der ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche sowie für Spezies im ZnO-Bulk berichtet. Alle Rechnungen wurden mit dem TURBOMOLE-Programmpaket [60, 61] durchgeführt. Für die Konstruktion der Startgeometrien der Quantencluster und des umgebenden Punktladungsfeldes wird von der Wurtzitstruktur des ZnO ausgegangen mit den experimentell bestimmten [11, 12, 62, 63] Gitterkonstanten $|\vec{a}| = |\vec{b}| = 3.2495$ Å, $|\vec{c}| = 5.2069$ Å und der internen Koordinate $u = 0.3825$ (vgl. auch Abb. 1.1).

Entsprechend der Erkenntnisse aus Ref. 17 wird hier an der ZnO($000\bar{1}$)-Oberfläche eine Bedeckung mit einer halben Monolage Wasserstoff angenommen, so dass über jedem zweitem Sauerstoffatom ein Wasserstoffatom im Abstand von 0.95 Å. positioniert ist. Dadurch wechseln sich Reihen aus Hydroxylgruppen (OH-Reihen) mit reinen Sauerstoffreihen auf der Oberfläche regelmäßig ab. Die Zn-terminierte Oberfläche ist in diesem Modell durch eine entsprechende

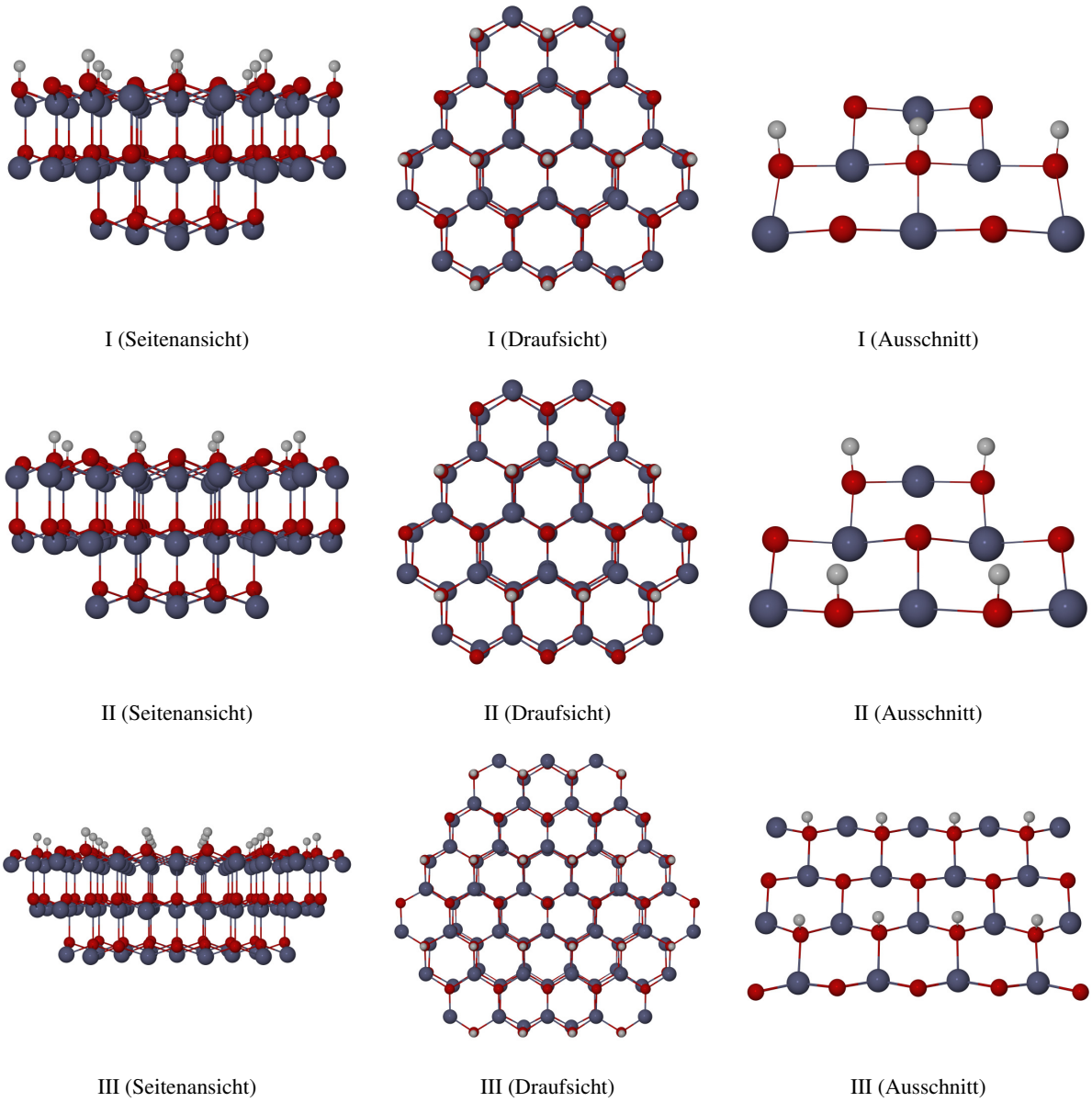


Abbildung 2.1: Darstellung der zu Grunde liegenden ZnO(000$\bar{1}$)-Cluster. Aufschlüsselung der Farbcodierung: s. Abb. A.1 auf Seite 115. Die Cluster werden jeweils in der Draufsicht (Sicht auf die ZnO(000$\bar{1}$)-Oberfläche) und in einer Seitenansicht (Sicht auf die (1000)-Oberfläche). Ferner ist auch jeweils der zentrale Ausschnitt zu sehen, wie er in dieser Arbeit zur Visualisierung genutzt wird.

Tabelle 2.1: Technische Details der zu Grunde liegenden Cluster . Summenformel der Cluster, aus denen alle Systeme generiert wurden (vgl. Abb. 2.1 - 2.3). Außerdem ist jeweils die Ladung, die Anzahl der mit ECPs versehenden angrenzenden Punktladung (n_{ECP}) und die Anzahl der Punktladungen (n_{PC}) bei finiter Einbettung angegeben. Für die periodisch eingebetteten Cluster ist zusätzlich jeweils die Abmessung der benutzten Einheitszelle angegeben.

Cluster	Summenformel	Ladung	n_{ECP}	n_{PC}	Einheitszelle (in Å)
I	$Zn_{43}O_{44}H_{11}$	9	106	27470	—
II	$Zn_{43}O_{44}H_{8}$	6	106	27473	—
III	$Zn_{83}O_{83}H_{20}$	20	146	periodische Einbettung	$3.25 \cdot 5.629 \cdot 52.277$
IV	$Zn_{66}O_{66}$	0	144	periodische Einbettung	$5.207 \cdot 3.25 \cdot 60.046$
V	$Zn_{59}O_{59}$	0	142	periodische Einbettung	
VI	$Zn_{81}O_{81}$	0	211	periodische Einbettung	$3.25 \cdot 5.629 \cdot 5.207$

Menge an Gegenionen stabilisiert, die jeweils mit einer Bindungslänge von 1.04 Å über jedem zweiten Zinkatom platziert sind. Für die Punktladungen des Einbettungspotentials wird für die Wasserstoffatome eine Ladung von $+0.9414$ und für die Gegenionen entsprechend eine betragsgleiche negative Ladung angenommen.

Ausgehend von dieser Struktur wurden zur Beschreibung der ZnO$(000\overline{1})$-Oberfläche kleine halbsphärische Cluster (I, II und III) aus eben dieser Oberfläche ausgeschnitten, die Abb. 2.1 zeigt. Der $Zn_{43}O_{44}H_{11}$-Cluster (Cluster I) wurde neben der vorliegenden Arbeit auch bereits in anderen Untersuchungen des Reaktionsmechanismus der Methanolsynthese verwendet [47, 50] und ist geeignet, um Prozesse an einer Sauerstofffehlstelle innerhalb einer OH-Reihe zu beschreiben. Cluster II besteht aus der selben Anzahl an Zink- und Sauerstoffatomen, weist jedoch nur 8 Wasserstoffatome auf, da hier ein unprotoniertes Sauerstoffatom der Oberfläche im Zentrum liegt. Dadurch eignet sich dieser Cluster z.B. zur Beschreibung von Fehlstellen zwischen den OH-Reihen, die sich durch die umgebende Wasserstoffkonfiguration von den Fehlstellen innerhalb der OH-Reihen unterscheiden. Der größere Cluster III ist zur Beschreibung von Doppelfehlstellen (V_{2H_2O}) geeignet.

Zu Beginn der hier vorgestellten Arbeiten (dies betrifft alle Systeme, die auf den Clustern I und II basieren) wurde auf auf eine Einbettung in ein endliches Punktladungsfeld zurückgegriffen, das aus etwa 27470 Punktladungen besteht (je nach Größe des eingebetteten Clusters und der daher aus dem ursprünglichen Feld entfernten Punktladungen). Die Ausdehnung des Feldes misst in Richtung der c-Achse 52.07 Å, orthogonal dazu ist das Punktladungsfeld 94.25 Å lang und 82.56 Å breit. Im weiteren Verlauf (alle übrigen Systeme) konnte dann die neu in TURBOMOLE implementierte Methode der periodischen elektrostatischen Einbettung (PEECM, vgl. Abschnitt

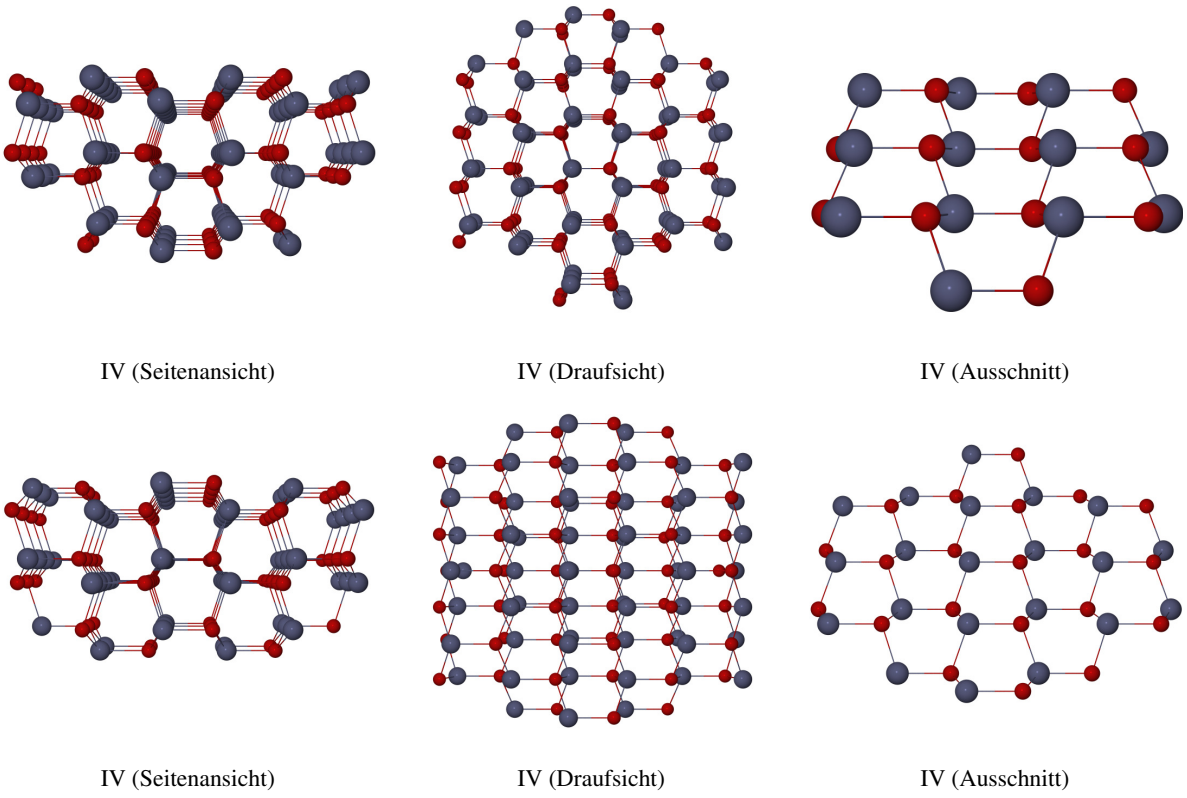
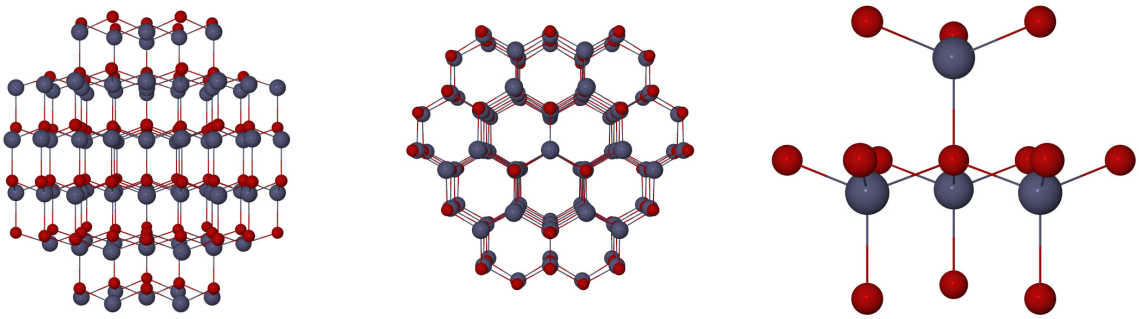


Abbildung 2.2: Darstellung der zu Grunde liegenden ZnO(10$\bar{1}$0)-Cluster. Aufschlüsselung der Farbcodierung: s. Abb. A.1 auf Seite 115. Die Cluster werden jeweils in der Draufsicht (Sicht auf die ZnO(10$\bar{1}$0)-Oberfläche) und in einer Seitenansicht (Sicht auf die (1$\bar{2}$10)-Oberfläche). Ferner ist auch jeweils der zentrale Ausschnitt zu sehen, wie er in dieser Arbeit zur Visualisierung genutzt wird.

2.1 und Ref. 54) angewandt werden. Dementsprechend sind alle auf Cluster III basierenden Systeme in ein zweidimensionales periodisches Punktladungsfeld eingebettet, das aus einer stabförmigen Einheitszelle aufgebaut wird, die in Richtung der *c*-Achse eine Länge von 57.277 Å hat.

Ebenso wurde eine stabförmige Einheitszelle, die in Richtung [10$\bar{1}$0] 60.046 Å lang ist, für die periodische Einbettung der Cluster IV und V genutzt. Diese Cluster (s. Abb. 2.2) sind aus der ZnO(10$\bar{1}$0)-Oberfläche ausgeschnitten, um Adsorbate an dieser Oberfläche zu untersuchen. Der Cluster IV ist geeignet um kleine Adsorbate auf der defektfreien ZnO(10$\bar{1}$0)-Oberfläche zu betrachten. Der Cluster V ist so gewählt, dass eine Untersuchung von Adsorbaten an ZnO-Dimerfehlstellen ermöglicht wird.

Zur Untersuchung der Bulkspezies wurde der Cluster VI genutzt, der aus je 81 Sauerstoff und



VI (Seitenansicht) VI (Draufsicht) VI (Ausschnitt)

Abbildung 2.3: Darstellung des zu Grunde liegenden Bulk-Cluster. Aufschlüsselung der Farbcodierung: s. Abb. A.1 auf Seite 115. Der Cluster ist in der Draufsicht (Blick entlang der *c*-Achse) und der Seitenansicht (orthogonal dazu) abgebildet. Ferner ist auch der zentrale Ausschnitt zu sehen, wie er in dieser Arbeit zur Visualisierung genutzt wird.

Zinkatomen besteht und in Abb. 2.3 abgebildet ist. Dabei konnte eine dreidimensionale Einbettung angewandt werden basierend auf der zuvor beschriebenen Einheitszelle der Wurtzitstruktur.

Tabelle 2.1 fasst die Merkmale dieser sechs Cluster (I – VI) zusammen, deren Koordinaten im Anhang B.2 auf Seite 121 angegeben werden. Ausgehend von diesen Clustern wurden nun durch Hinzufügen oder Entfernen von Atomen alle Systeme generiert, die in dieser Arbeit diskutiert werden.

Die Atome im Quantencluster werden mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) beschreiben, wobei von der Resolution-of-Identity-Näherung (RI-DFT) profitiert wird [64–66]. Die DFT ist, abgesehen von Fällen in denen schwache dispersive Wechselwirkungen dominieren, hervorragend geeignet zur kosteneffizienten Berechnung der Schwingungsspektren von größeren Systemen. Die Genauigkeit der dabei erhaltenen Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten ist dabei, natürlich in Abhängigkeit vom gewählten Funktional und der Basissatzgröße, durchaus vergleichbar mit der von wellenfunktionsbasierten Methoden, wie z. B. störungstheoretischen Rechnungen 2. Ordnung nach Møller-Plesset (MP2) [67, 68]. Als Austausch-Korrelationsfunktional wurde das von Perdew, Burke und Ernzerhof vorgeschlagene PBE-Funktional [69] gewählt, welches zu den gradientenkorrigierten (GGA) Funktionalen gehört. Meyer konnte zeigen, dass dieses Funktional eine adäquate Beschreibung des Zinkoxids liefert [70].

Zunächst wurden jeweils Geometrieoptimierungen [71] durchgeführt. Hierbei wurde eine lokale Split-Valence-Basis mit einem Satz Polarisationsfunktionen (SVP) [72] genutzt, die aus 2s1p kontrahierten Basisfunktionen für Wasserstoff, 3s2p1d für Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff, 4s3p1d für Phosphor und 5s3p2d für Kupfer und Zink besteht. Um eine unphysikalische Attraktion der Elektronen des Quantenclusters durch die angrenzenden positiven Ladungen des Punktladungsfeldes zu vermeiden, wurden diese jeweils mit einem effektiven Kernpotential (ECP) versehen, welches die Repulsion durch die 28 Rumpfelektronen des Zn^{2+}-Kations nachempfindet [73]. Die SCF-Energien der Singlepoint-Rechnungen sind auf 10^{-8} a.u. konvergiert. Als Konvergenzbedingungen für die Geometrieoptimierung wurde eine Änderung der Gesamtenergie von weniger als 10^{-6} a.u. und eine Änderung des kartesischen Energiegradienten von weniger als 10^{-4} a.u. gefordert. Die Koordinaten der Atome am Rande des Quantenclusters wurden während der Optimierung fixiert, um den Einfluss von Randeffekten auf die ermittelte Gleichgewichtsstruktur zu minimieren. Ausgehend von den so geometrieoptimierten Strukturen wurden dann durch numerische Ableitung der Energiegradienten und der Dipolmomente mit einer Schrittweite von 0.02 a.u. Schwingungsspektren berechnet [74].

Während der SVP-Basissatz zur Berechnung der Schwingungsspektren ausreicht, sind für die Diskussion der Geometrie (z. B. Bindungslängen) und die Berechnung der Bildungsenergien optimierte Strukturen und Gesamtenergien nötig, die hinsichtlich der Basissatzgröße besser konvergiert sind. Mit diesem Ziel wurden Geometrieoptimierungen in einer 3ζ-Basis mit zwei Sätzen an Polarisationsfunktionen (TZVPP) [75, 76] durchgeführt. Dieses Basis besteht aus 3s2p1d kontrahierten Basisfunktionen für Wasserstoff, 5s3p2d1f für Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff, 5s5p2d1f für Phosphor und 6s4p3d1f für Kupfer und Zink. Diese Rechnungen bestätigten bei allen in dieser Arbeit untersuchten Systemen die in den SVP-Rechnungen ermittelte Struktur, da die mittlere quadratische Abweichung der Bindungslängen der optimierten Strukturen in der SVP- und in der TZVPP-Basis maximal 0.04 Å beträgt. Wann immer in der vorliegenden Arbeit Gleichgewichtstrukturen abgebildet sind oder Bildungsenergien, Bindungslängen oder -winkel diskutiert werden, so wurden diese Ergebnisse in den TZVPP-Rechnungen gewonnen.

Aus den auf diese Art ermittelten elektronischen Energien in der TZVPP-Basis (E_{TZVPP}) und den in numerischen Rechnungen ermittelten Nullpunktsschwingungsenergien (E_{ZPVE}) können jeweils die Enthalpien H der Spezies berechnet werden:

$$H = E_{\mathrm{TZVPP}} + E_{\mathrm{ZPVE}} + E_{\mathrm{trans}} + E_{\mathrm{rot}} + p \cdot V \tag{2.10}$$

Die Translations- (E_{trans}), Rotations- (E_{rot}) und $P \cdot V$-Beiträge wurden für eine Temperatur von 500 K berechnet, die im Bereich der Rahmenbedingen der Methanolsynthese liegt [9, 43, 45, 77]. Damit erhält man $E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + pV = 14.55$ kJ mol^{-1} für lineare und $E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + pV =$ 16.63 kJ mol^{-1} für nicht lineare Moleküle in der Gasphase. Diesen beiden Beiträge sind für die Oberflächen- und Bulkspezies naturgemäß Null.

Um Gibb's Enthalpien zu ermitteln, wurde auch die Entropie S für die selbe Temperatur und einen Druck von 4.1 MPa bestimmt, wobei eine Zusammensetzung der Gasphase aus 73% H_2, 11% CO und 16% N_2 angenommen wurde, und für die Nebenprodukte der Methanolsynthese CO_2, CH_2O und H_2O eine Konzentration von 1 ppm abgeschätzt wurde. Diese Umweltbedingungen sind die selben, die auch in den experimentellen Arbeiten zur Herleitung des Bochumer Modells vorlagen [45]. Aus Entropie und Enthalpie ist die freie Enthalpie (Gibbs Enthalpie) direkt zugänglich über die Beziehung $G = H - TS$ und erlaubt Aussagen darüber, welche der untersuchten Spezies unter den experimentellen Bedingung bevorzugt vorliegt.

2.3 Skalierungsfaktoren für harmonische Schwingungsfrequenzen

Im Rahmen dieser Arbeit werden lediglich harmonische Schwingungsfrequenzen berechnet. Eine Möglichkeit der Korrektur zur Berücksichtigung der Anharmonizität und um den Fehler durch die Methode (v.a. das gewählte Dichtefunktional) auszugleichen, ist das Skalieren der berechneten harmonischen Frequenzen. Linearen Skalierungsfaktoren wurden bereits in einer Reihe von wissenschaftlichen Arbeiten vorgeschlagen (s. z. B. Refs. 67, 78 und 79). In der vorliegenden Arbeit wurden eigene Skalierungsfaktoren bestimmt. Der entscheidende Grund hierfür ist vor allem die Überlegung, dass es in dieser Arbeit primär um eine möglichst gute Beschreibung einiger weniger Typen von Bindungen und deren Schwingungsmoden geht. Hierfür kann man mit spezielle für diese Klassen von Verbindungen optimierten Skalierungsfaktoren bessere Ergebnisse erzielen als mit den gemittelten Faktoren aus der Literatur.

Daher wurde nun zur Bestimmung der Skalierungsfaktoren ein Testsatz von 22 kleinen, größtenteils organischen, Molekülen gewählt (H_2O, CH_3OH, H_2CO, CH_4, Aceton, Ethan, Ethen, CO, CO_2, HF, LiH, HCOOH, Methylformiat, Dimethylether, Acetaldehyd, Ethynol, 2-Propenal, Pro-

pan, Methylacetat, ZnO_2, ZnH_2, HgH_2), die den hier untersuchten Oberflächenspezies ähneln. Für insgesamt 108 Normalmoden dieses Testsatzes wurden dann unter Verwendung des PBE-Funktionals und des SVP Basissatzes die harmonischen Schwingungsfrequenzen berechnet und mit experimentellen Werten [80–84] verglichen. Die detaillierten Ergebnisse sind im Anhang dieser Arbeit in Abschnitt B.1 auf Seite 116 angegeben. Auf diese Art und Weise wurde ein mittlerer Skalierungsfaktor von $f_{scal} = 1.004$ erhalten. Ebenso ergeben sich die individuelle Skalierungsfaktoren für bestimmte Typen von Normalmoden, wenn man jeweils nur über die Faktoren der Normalmoden des entsprechenden Typs mittelt. So sind die individuellen Skalierungsfaktoren 0.988 für CH-, 0.998 für CC-, 0.979 für CO- und OCO-, 0.994 für OH-Streckschwingungen und 1.027 für Deformationsschwingungen zwischen Sauerstoff-, Wasserstoff und Kohlenstoffatomen. Wie die Unterschiede in diesen Skalierungsfaktoren verdeutlichen, ist es tatsächlich durchaus sinnvoll, für einzelne Arten von Normalmoden individuelle Skalierungsfaktoren zu verwenden.

Alle in den nachfolgenden Kapiteln dieser Arbeit präsentierten und diskutierten Wellenzahlen von Normalmoden eines dieses Typs sind nun mit dem entsprechenden Faktor skaliert worden. Für alle übrigen Arten von Normalmoden, wie z. B. Zn-H-Streckschwingungen, wird der durchschnittliche Skalierungsfaktor f_{scal} angewandt. Eben dieser wird auch zur Skalierung der Frequenzen der Defekte im Bulk angewandt, da diese sich deutlich von den freien Molekülen in der Gasphase und den meist nur schwach gebundenen Oberflächenspezies unterscheiden.

3 Adsorbate auf Zinkoxidoberflächen

In diesem Kapitel werden berechnete Schwingungsspektren von Adsorbatspezies auf der ZnO($000\overline{1}$)- und der ZnO($10\overline{1}0$)-Oberfläche diskutiert. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der Untersuchung von Edukten, Intermediaten, Produkten und Nebenprodukten der Methanolsynthese an Sauerstofffehlstellen auf der sauerstoffterminierten ZnO($000\overline{1}$)-Oberfläche und deren spektroskopischer Charakterisierung.

3.1 Hydroxylgruppen und Hydrid

In dem verwendeten Modell ist die ZnO($000\overline{1}$)-Oberfläche zu 50% mit Wasserstoff bedeckt, so dass jedes zweite Sauerstoffatom der Oberfläche Teil einer OH-Gruppe ist. Mit diesen Hydroxylgruppen können Adsorbate auf dieser Oberfläche durch Wasserstoffbrückenbindungen wechselwirken. Um in den späteren Diskussionen diese Wechselwirkung jeweils anhand der OH-Streckschwingungen erkennen und beurteilen zu können, ist es zuvor nötig, die Spektren der defektfreien Oberfläche und von adsorbatfreien Sauerstofffehlstellen zu diskutieren. Dies soll in diesem Abschnitt erfolgen.

Eine Sauerstofffehlstelle kann auf der ZnO($000\overline{1}$)-Oberfläche zum Beispiel durch Desorption eines Wassermoleküls entstehen. Die dadurch gebildete Fehlstelle wird als F^{2+}- bzw. V_{H_2O}-Zentrum bezeichnet. Durch Adsorption von einem bzw. zwei weiteren Wasserstoffmolekülen kann dieses dann weiter zu einer F- oder einer F^{2-}-Fehlstelle reduziert werden, wie in Abb. 3.1 veranschaulicht. Die Bildung einer F-Fehlstelle erfolgt bevorzugt durch Reduktion der fehlstellenfreien Oberfläche mit Kohlenstoffmonoxid [47]. Ausführliche Diskussionen der Strukturen und Stabilität dieser Defekte auf der ZnO($000\overline{1}$)-Oberfläche finden sich (unter anderem) in den Arbeiten von Kiss und Roßmüller [49, 50].

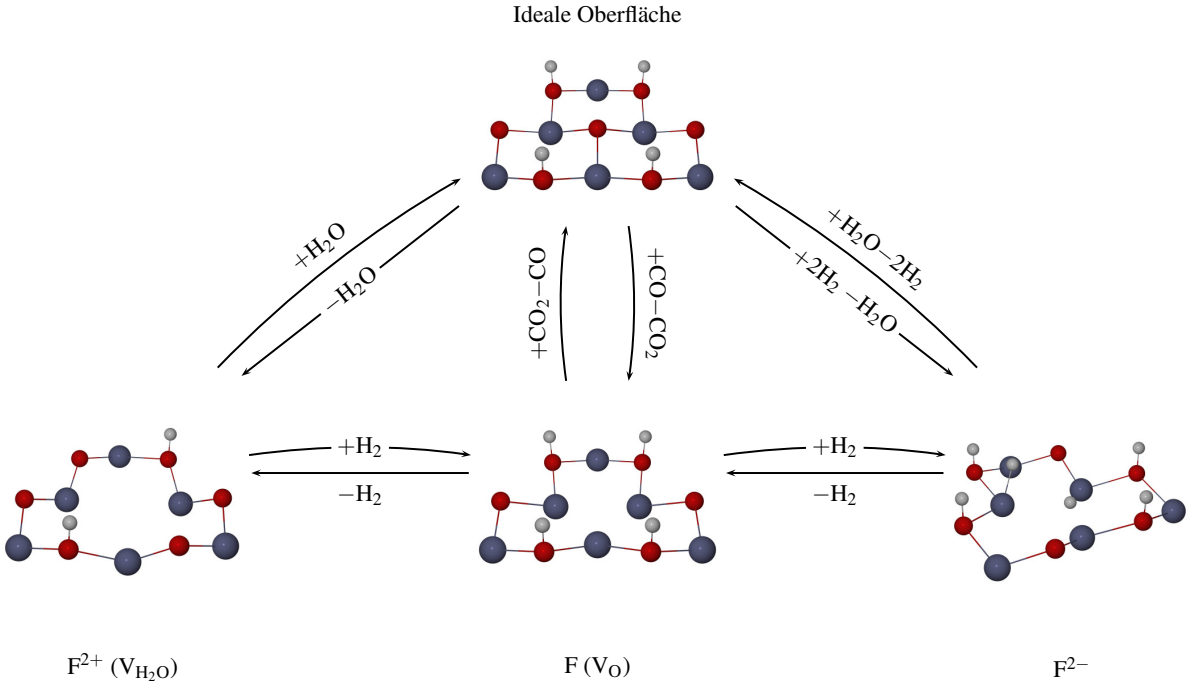


Abbildung 3.1: Schematische Übersicht der verschiedenen Sauerstofffehlstellen. Veranschaulicht wird die Beziehung zwischen den einfachen (closed-shell) Sauerstofffehlstellen auf der ZnO(000$\bar{1}$)-Oberfläche, die in dieser Arbeit betrachtet werden. Abgebildet sind hier die F^{2+}-, F- und F^{2-}-Strukturen mit der niedrigsten freien Bildungsenthalpie (vgl. Tab. 3.1 und Abb. 3.2 – 3.4).

Die Bildungsenthalpie einer Sauerstofffehlstelle hängt nicht nur von ihrer Oxidationsstufe ab, vielmehr hat auch die Anordnung der Wasserstoffatome einen relevanten Einfluss, wie Roßmüller in seiner Arbeit [50] zeigen konnte. Daher liegt die Frage nahe, in wieweit auch die Schwingungsfrequenzen der an eine Sauerstofffehlstelle angrenzenden Hydroxylgruppen durch die Wasserstoffkonfiguration beeinflusst werden. Um dies zu untersuchen, wurden Cluster mit F^{2+}-, F- und F^{2-}-Fehlstellen und verschiedenen Anordnungen der Wasserstoffatome betrachtet. Ausschnitte der entsprechenden Cluster zeigen die Abbildungen 3.2 – 3.4. Nachfolgend werden nur jene Normalmoden betrachtet, die von den Streckschwingungen der inneren OH-Gruppen des Quantensystems dominiert werden, um den Einfluss von unerwünschten Randeffekten auf die Ergebnisse zu minimieren. Dies hat sich bereits in früheren Untersuchungen der OH-Streckschwingungen auf der defektfreien ZnO(000$\bar{1}$)-Oberfläche als sinnvoll und notwendig erwiesen [59].

In Abb. 3.5 auf Seite 26 sind die IR-Spektren von Hydroxylgruppen an F^{2+}- und F-Fehlstellen

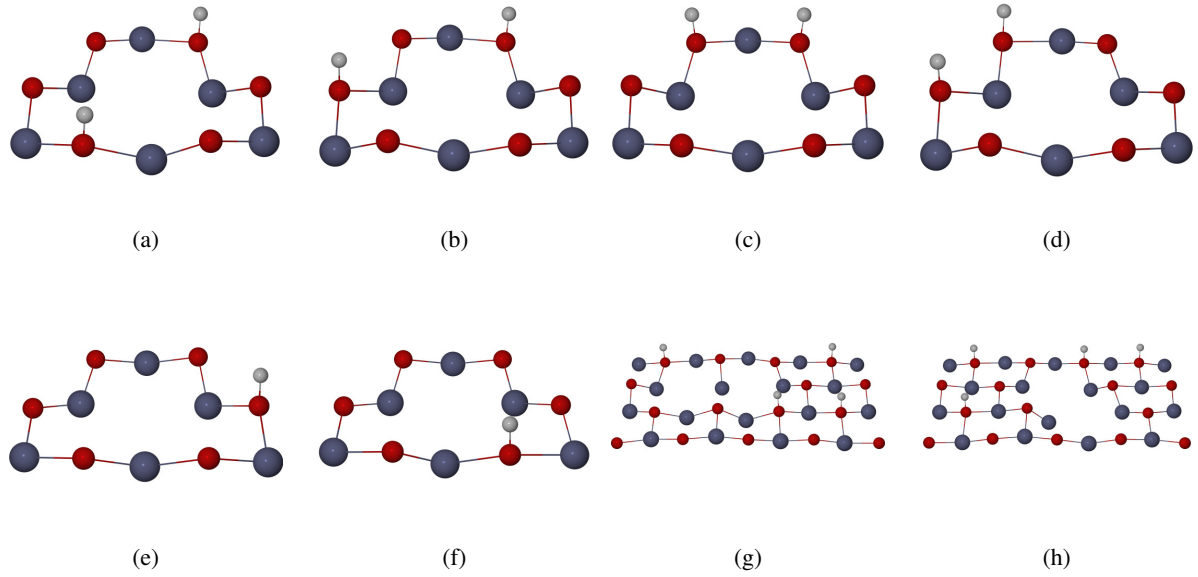


Abbildung 3.2: F^{2+}- und V_{2H_2O}-Fehlstellen auf ZnO(000$\bar{1}$). Gleichgewichtsstrukturen verschiedener F^{2+}- und V_{2H_2O}-Spezies auf der ZnO(000$\bar{1}$)-Oberfläche.

aufgetragen. Dabei handelt es sich bei den jeweils abgebildeten Spektren um Überlagerungen der Spektren aller Spezies des entsprechenden Fehlstellen-Typs.

Die Schwingungsfrequenzen von Hydroxylgruppen nahe F^{2+}- und F-Fehlstellen unterscheiden sich nur sehr gering von denen auf der idealen ZnO(000$\bar{1}$)-Oberfläche. Auch die Anordnung der Wasserstoffatome hat nur geringen Einfluss auf die OH-Bindungsstärke der Hydroxylgruppen an der fehlstellenfreien Oberfläche und an F^{2+}- und F-Fehlstellen. Daher liegen die Wellenzahlen jeweils in einem maximal 24 cm^{-1} kleinen Intervall. Die berechneten Wellenzahlen sind nur 35 cm^{-1} bis 64 cm^{-1} größer als die in IR-Messungen an Zinkoxidpulvern gemessene Schwingungsfrequenz von 3620 cm^{-1} [85] und die in HR-EELS-Untersuchungen an einer ZnO(000$\bar{1}$)-Einkristalloberfläche beobachtete Frequenz von 3621 cm^{-1} [86]. Dieser geringe Unterschied kann als eine leichte Überschätzung der OH-Bindungsstärke durch das PBE-Funktional interpretiert werden. Jedoch gibt es experimentelle Hinweise darauf, dass die ZnO(000$\bar{1}$)-Oberfläche zu mehr als 50% mit Wasserstoff bedeckt ist (siehe Ref. 10 für eine ausführliche Diskussion diesbezüglich). Dass die für eine Besetzung mit einer halben Monolage Wasserstoff berechneten Streckschwingungsfrequenzen höher liegen als im Experiment, zeigt möglicherweise in die gleiche Richtung.

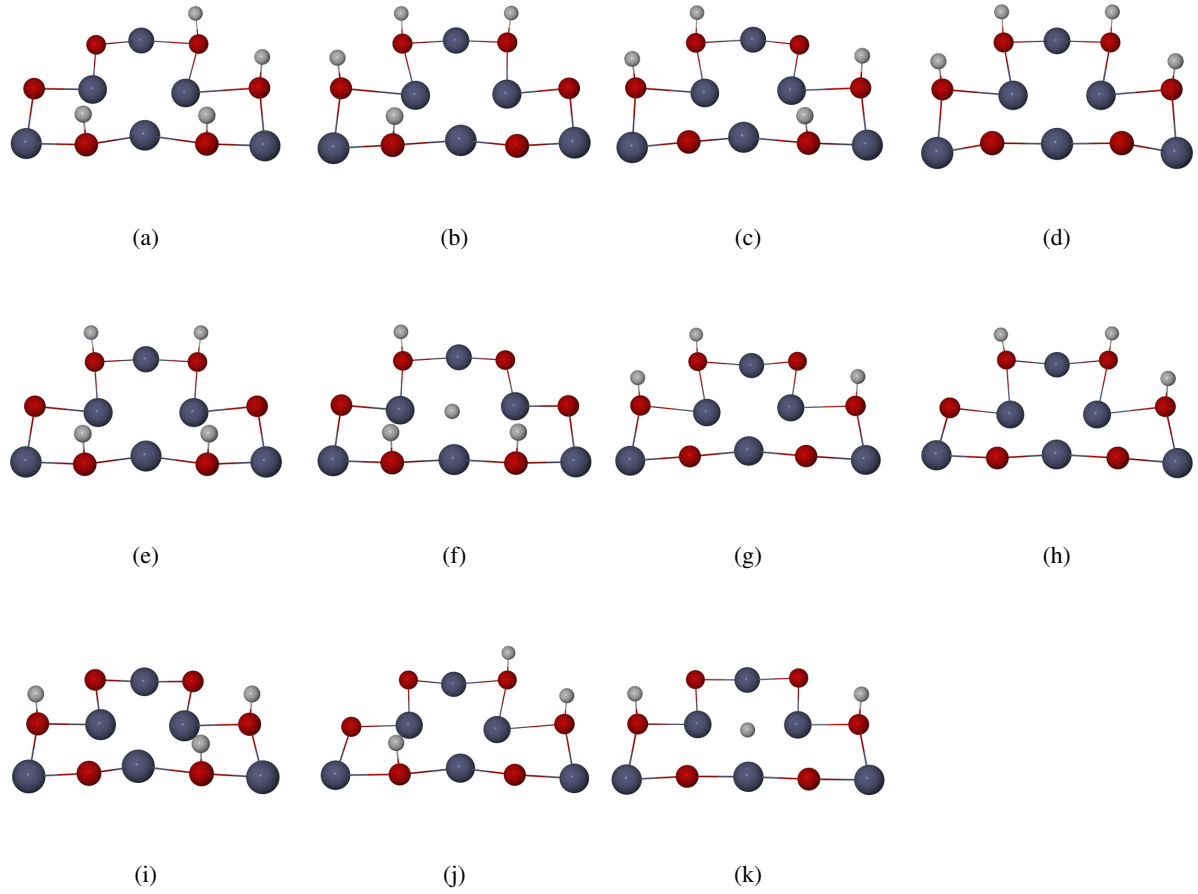


Abbildung 3.3: F-Fehlstellen auf ZnO(000$\overline{1}$). F-Fehlstellen-Spezies auf ZnO(000$\overline{1}$).

Eine V_{2H_2O}-Fehlstelle (Spezies g und f in Abb. 3.2) kann analog aus einer F^{2+}-Fehlstelle durch Desorption eines weiteren Wassermoleküls entstehen, so dass insgesamt zwei benachbarte Sauerstoffatome der Oberfläche entfernt wurden. Da hierbei eine Reihe weiterer Bindungen gebrochen werden müssen, haben diese Fehlstellen auf der mit 50% Wasserstoff bedeckten ZnO(000$\overline{1}$)-Oberfläche eine deutlich höhere Bildungsenthalpie als die F^{2+}-Zentren. Diese Spezies sind jedoch zur Modellierung der Situation auf der wasserstofffreien Oberfläche geeignet, die in einer Reihe von Experimenten untersucht wurde (s. z. B. Ref. 86 und Ref. 10). Auch die Hydroxylgruppen, die an einen derartigen Defekt angrenzen, zeigen Wellenzahlen, die denen an F^{2+}- und F-Zentren ähneln.

Ganz anders sieht dies bei den F^{2-}-Fehlstellen aus, den am stärksten reduzierten (einzelnen)

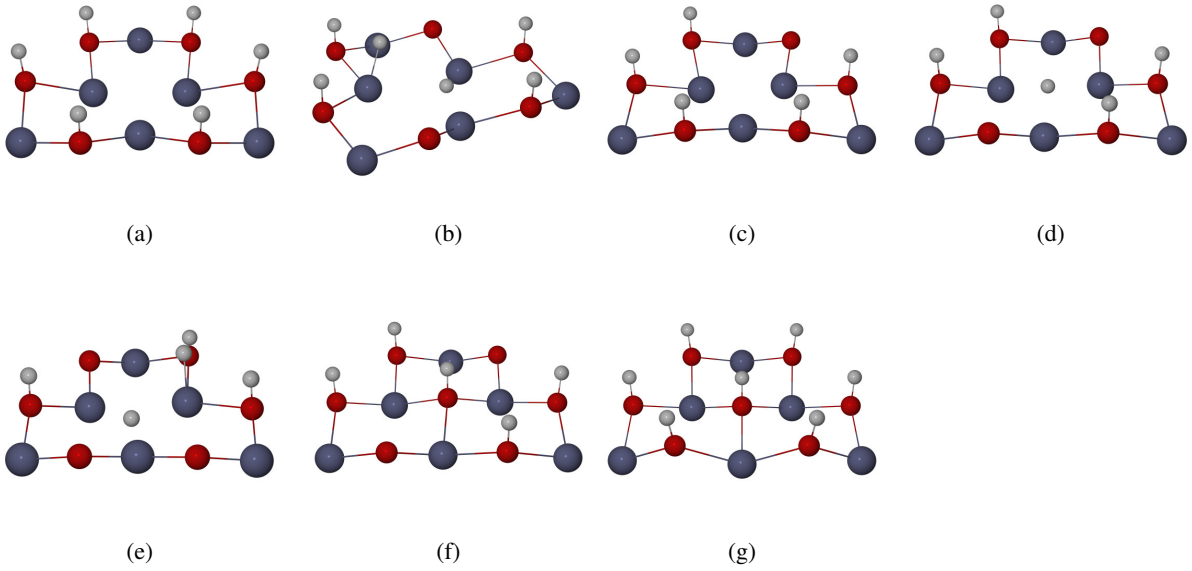


Abbildung 3.4: F^{2-}-Spezies auf ZnO(000$\bar{1}$) und Reduktion durch H_2. F^{2-}-Fehlstellen-Spezies auf ZnO(000$\bar{1}$) sowie die durch zusätzliche Wasserstoffadsorption reduzierte defektfreie Oberfläche.

Sauerstofffehlstellen. Hier treten stark rotverschobene OH-Streckschwingungen auf. Im Besonderen, wenn es dort zu einer lokalen Häufung von benachbarten Hydroxylgruppen kommt, sind die zugehörigen Streckschwingungsfrequenzen in der Regel um bis zu 299 cm^{-1} rotverschoben verglichen zur fehlstellenfreien Oberfläche. Ursache hierfür ist vermutlich die Repulsion der Protonen untereinander, die jeweils eine Schwächung der OH-Bindungsstärke bedingt. Diese starke Abhängigkeit von der lokale Umgebung erklärt auch, warum die Schwingungsfrequenzen hier nicht – wie bei den Spektren der idealen Oberfläche und der F^{2+}- und F-Fehlstellen – in einem nur wenige Wellenzahlen breiten Band liegen, sondern über einen Bereich von etwa 300 cm^{-1} verteilt sind. Auffällig ist die noch niedrigere Wellenzahl der Streckschwingung einer Hydroxylgruppe von Spezies 3.4.e bei 3253 cm^{-1}. Offenbar wechselwirkt hier das Proton einer OH-Gruppe mit dem lediglich 1.78 Å entfernten angrenzenden Hydrid, so dass eine Art schwach vorgebildetes H_2-Molekül vorliegt, wodurch die OH-Bindung geschwächt wird. In der Tat zeigen die Untersuchungen der Reaktionsbarriere ausgehend von dieser Struktur, dass es sich hierbei um eine kurzlebige Zwischenstufe auf dem Reaktionspfad zum desorbierten H_2 handelt [50].

Eine ähnliche Rotverschiebung zeigt sich auch bei der Reduktion der fehlstellenfreien Oberfläche durch zusätzliche Wasserstoffadsorption. So führen zwei zusätzliche Wasserstoffatome

Tabelle 3.1: Enthalpien und OH- bzw. ZnH-Streckschwingungen von Fehlstellenspezies aus ZnO($000\bar{1}$). Bildungsenthalpien (ΔH_f und ΔG_f) in kJ mol^{-1} und die Wellenzahlen der Streckschwingungen der angrenzenden Oberflächen-Hydroxylgruppen (ν(OH)) und ZnH-Spezies (ν(ZnH)) in cm^{-1}.

Typ	Struktur	ΔH_f	ΔG_f	ν(OH)	ν(ZnH)
V_{2H_2O}	3.2.g	560	296	3655,3659	—
	3.2.h	557	297	3659	—
F^{2+}	3.2.a	270	150	3671, 3679	—
	3.2.b	306	183	3665, 3667	—
	3.2.c	316	192	3662, 3664	—
	3.2.d	353	227	3663, 3676	—
	3.2.e	289	171	3658	—
	3.2.f	318	197	3656	—
F	3.3.a	123	39	3670, 3671, 3677, 3679	—
	3.3.b	128	45	3660, 3666, 3668, 3679	—
	3.3.c	121	39	3670, 3671, 3674, 3680	—
	3.3.d	144	59	3660, 3661, 3667, 3667	—
	3.3.e	64	-13	3669, 3670, 3678, 3679	—
	3.3.f	120	45	3675, 3681, 3684	1280
	3.3.g	76	-4	3667, 3668, 3670	—
	3.3.h	134	41	3665, 3673, 3677	—
	3.3.i	87	6	3665, 3666, 3667	—
	3.3.j	107	24	3664, 3669, 3673	—
	3.3.k	90	16	3663, 3667	1046
F^{2-}	3.4.a	199	142	3388, 3398, 3612, 3621, 3621, 3629	—
	3.4.b	141	106	3623, 3624, 3678, 3679	1484 , 1656
	3.4.c	177	127	3416, 3465 , 3600 , 3642, 3667	—
	3.4.d	183	132	3497, 3577 , 3582 , 3616	1098
	3.4.e	143	110	3253, 3601 , 3670	1421, 1421

(Spezies 3.4.f) zu einer Rotverschiebung der Schwingungfrequenzen in den Bereich von 3511 – 3595 cm^{-1}, während die Wellenzahlen durch die Adsorption noch eines weiteren H_2-Moleküls (Spezies 3.4.g) sogar auf bis zu 3397 cm^{-1} verschoben werden. Dies verdeutlichen auch die in Abb. 3.5 auf Seite 26 zu sehenden Spektren der Spezies 3.4.g und 3.4.h.

Eine Rotverschiebung der OH-Banden kann demnach als Sonde für die Reduktion der Oberfläche verwendet werden. Diese charakteristische Rotverschiebung durch Defekte bzw. lokal reduzierte Oberflächenbereiche wird auch durch experimentelle IR-Untersuchungen von Noei *et. al.* an ZnO-Pulvern qualitativ bestätigt [85]. Die dort beobachteten OH-Banden bei 3564 cm^{-1} und 3448 cm^{-1} verlieren beim Ausheizen in Gegenwart von Sauerstoff an Intensität. Da unter diesen oxidierenden Bedingungen die Konzentration von Sauerstofffehlstellen auf der Oberfläche verringert wird, werden diese Banden OH-Spezies an Fehlstellen zugeordnet. Allerdings können sie nach den gerade erörterten Ergebnissen der vorliegenden Arbeit eben auch stärker reduzier-

Tabelle 3.2: Enthalpien und Schwingungsfrequenzen von OH- und ZnH auf der ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche . Bildungsenthalpien (ΔH_f und ΔG_f) in kJ mol^{-1} und Wellenzahlen der Streckschwingungen (ν(OH) und ν(ZnH)) in cm^{-1}.

Struktur	ΔH_f	ΔG_f	ν(OH)	ν(ZnH)
3.6.a	−25	−11	3648	—
3.6.b	139	153	—	1516
3.6.c	−52	−12	3272	1507
3.6.d	−17	16	3668	1646
3.6.e	12	44	3669	1654
3.6.f	−27	−4	3587, 3600	—
3.6.g	−41	−16	3620, 3621	—
3.6.h	−30	−30	—	—
3.6.i	−63	20	2953, 2972	1424, 1448
3.6.j	−86	−6	3188, 3191	1470, 1473
3.6.k	−65	61	2440, 2881, 2887	1351, 1407, 1413
Exp. [87]	—	—	3670	1613

ten Abschnitten auf der Oberfläche der Nanopartikel zugeordnet werden. Diese (lokal) stärker reduzierten Oberflächenabschnitte sind häufiger auf den unregelmäßigen Nanopartikeln anzutreffen, die in einer eher reduzierenden Umgebung untersucht werden, als auf einer perfekten Oberfläche im Ultra-Hochvakuum (bei einer geringen H_2-Konzentration an der Oberfläche). Dadurch wird auch verständlich, warum diese Banden nicht in Experimenten an der ZnO($000\bar{1}$)-Einkristalloberfläche beobachtet wurden [85, 86].

Bei einigen der untersuchten Spezies (Spezies f und k in Abb. 3.3, sowie b, d und e in Abb. 3.4) liegen Hydride vor, so dass die zugehörigen Spektren intensive ZnH- bzw. ZnHZn- Streckschwingungsbanden enthalten. Diese intensiven Streckschwingungsfrequenzen zeigen allerdings eine große Streuung und Abhängigkeit von der lokalen Wasserstoffkonfiguration. Da ferner bisher keine ZnH-Streckschwingung in Untersuchungen von ZnO($000\bar{1}$)-Einkristalloberflächen beobachtet werden konnte [86], kann an dieser Stelle lediglich festgestellt werden, dass die berechneten Wellenzahlen im Bereich von 1046 cm^{-1} – 1656 cm^{-1} tendenziell kleiner sind als die an ZnO($10\bar{1}0$)-Oberflächen (s.u.), wodurch die spektroskopische Unterscheidung erleichtert werden sollte.

Auf der ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche adsorbiert ein einzelnes Wasserstoffatom bevorzugt unter Bindung an ein Sauerstoffatom. Die ebenfalls exponierten Zinkatome stellen einen um deutliche 164 kJ mol^{-1} ungünstigeren Adsorptionsplatz dar. Die dabei entstehende Hydroxylgruppe hat eine Streckschwingungsfrequenz, die mit 3648 cm^{-1} nur geringfügig rotverschoben ist im Ver-

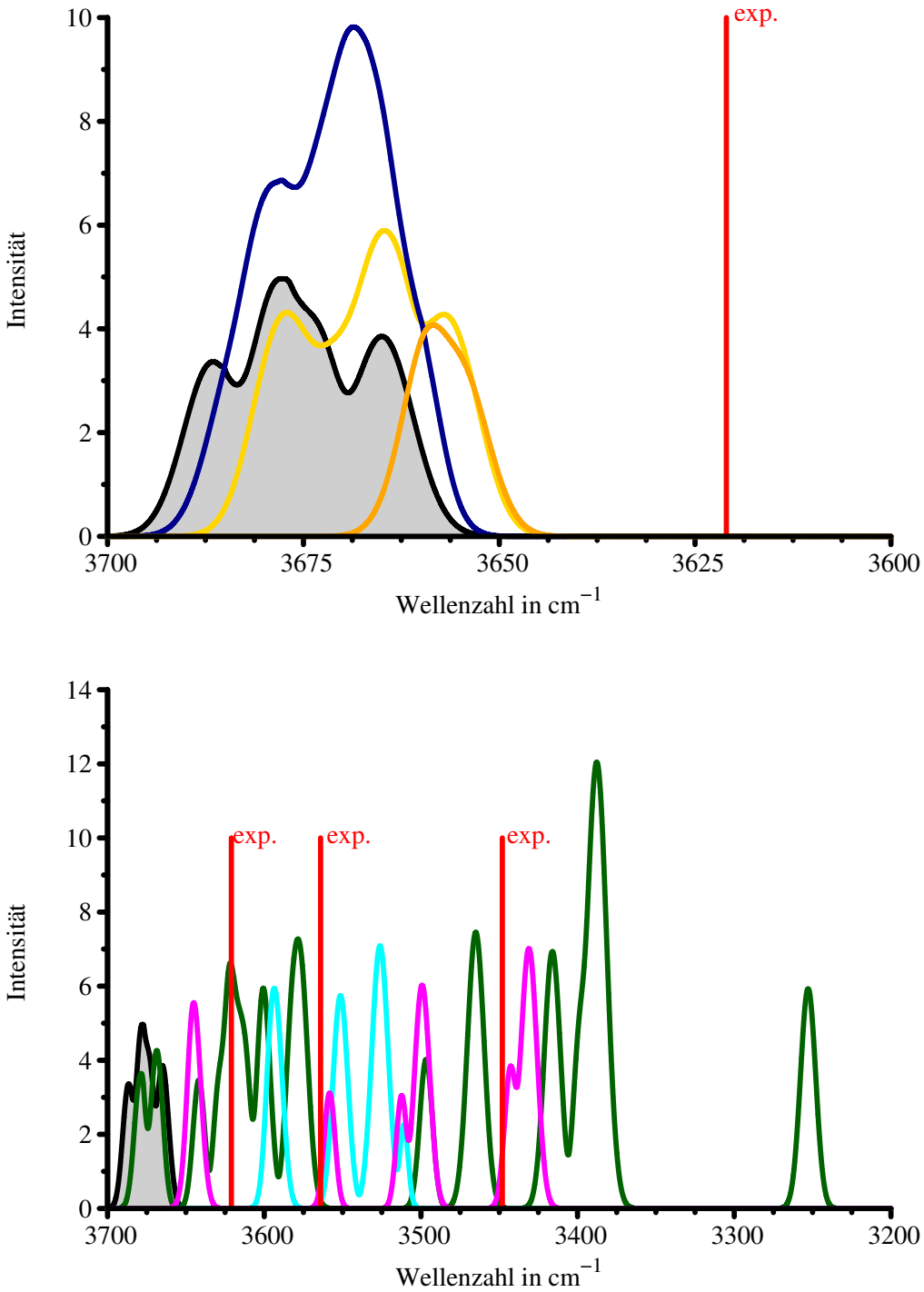


Abbildung 3.5: IR-Spektren von OH-Gruppen an Sauerstofffehlstellen. Oben: Überlagerte Spektren der OH-Gruppen an F^{2+}- (3.2.c – 3.2.f, gelb), V_{2H_2O}- (3.2.a und 3.2.b, orange) und F-Fehlstellen (3.3.c – 3.3.k, dunkelblau). Unten: Überlagerte Spektren der OH-Gruppen an F^{2-}-Fehlstellen (3.4.a – 3.4.e, dunkelgrün) und der fehlstellenfreien ZnO(000$\bar{1}$)-Oberfläche nach Adsorption von einem (cyan, Spezies 3.4.f) bzw. zwei H_2-Molekülen (magenta, Spezies 3.4.g) Zum Vergleich sind jeweils auch das Spektrum der OH-Gruppen der defektfreien Oberfläche (von Quantencluster I und II, schwarz mit grauer Fläche) und die im Experiment beobachteten Frequenzen [85, 86] markiert (rote Linien).

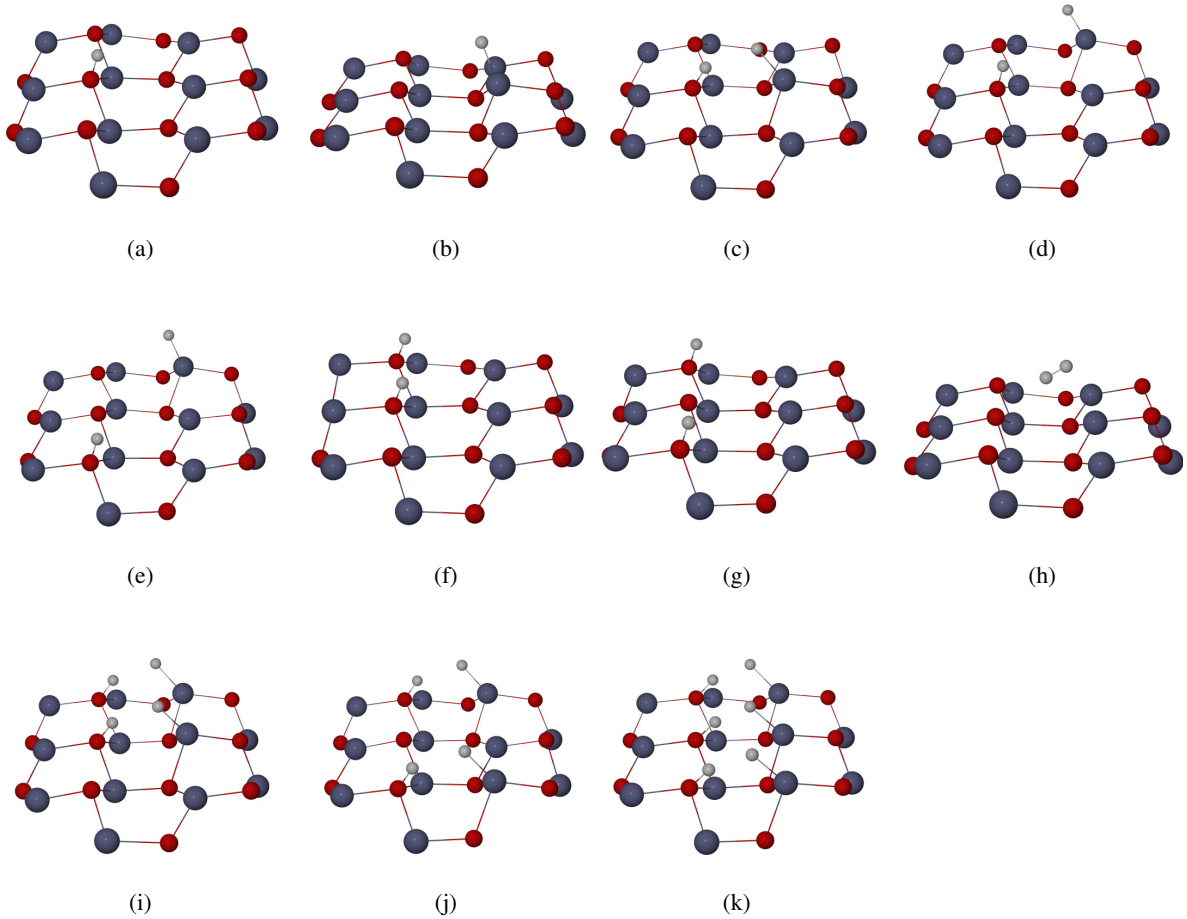


Abbildung 3.6: OH- und ZnH-Spezies auf ZnO($10\bar{1}0$). Gleichgewichtsstrukturen nach Wasserstoffadsorption.

gleich mit den zuvor diskutierten OH-Gruppen auf ZnO($000\bar{1}$).

Ein Wasserstoffmolekül adsorbiert heterolytisch dissoziativ bevorzugt so, dass eine OH- und eine ZnH-Gruppe in unmittelbarer Nähe entstehen (Spezies 3.6.c). Proton und Wasserstoffanion haben dabei einen relativ geringen Abstand voneinander (1.98 Å), wodurch immer noch eine polare Wechselwirkung besteht, welche vor allem die OH-Streckschwingungsfrequenz um 376 cm^{-1} rotverschiebt. Die anderen untersuchten Spezies, die sich aus der dissoziativen Adsorption von H_2 ergeben (Spezies 3.6.d und 3.6.e) sind zwar energetisch bis zu 66 kJ mol^{-1} ungünstiger, jedoch zeigen die ZnH- und auch die OH-Streckschwingungsfrequenzen eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment [87]. Dies ist aber vermutlich auf die Verwen-

dung des PBE-Funktionals zurückzuführen, das dazu neigt, die Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen zu überschätzen [88]. Dadurch wird die schwache polare Wechselwirkung zwischen Proton und Hydrid überbewertet, wodurch die ZnH- und OH-Bindungen übermäßig geschwächt werden.

Die Bedingungen der Methanolsynthese können als ein beliebiges Beispiel einer Situation mit hohem Druck und hoher Temperatur gesehen werden. Dabei ist die freie Bildungsenthalpie der heterolytisch dissoziativ adsorbierten Spezies c in Abb. 3.6 fast identisch mit derjenigen von Spezies 3.6.g (tatsächlich sogar leicht ungünstiger, aber dieser Energieunterschied ist vernachlässigbar gering, s. Tab. 3.2), bei der die beiden Wasserstoffatome an zwei der nicht direkt benachbarten Sauerstoffatome der ungesättigten ZnO-Dimere binden. Auch die Lage der OH-Banden dieser Spezies und der energetisch nur geringfügig ungünstigeren Variante 3.6.f liegen nahe am Experiment.

Die niedrigste berechnete freie Bildungsenthalpie hat aber das physisorbierte H_2-Molekül (3.6.h), dessen Spektrum durch eine HH-Streckschwingungsbande bei 3590 cm^{-1} charakterisiert wird. Diese Frequenz ist im direkten Vergleich zum freien Wasserstoffmolekül (berechnet: 4291 cm^{-1}, Referenzwert: 4401 cm^{-1} [81]) deutlich rotverschoben, wieder verursacht durch die Wasserstoffbrückenbindungen des leicht polarisierten Moleküls zu einem Sauerstoffatom und einem Zinkatom der Oberfläche, welche die Stabilität und die Ausrichtung parallel zur Richtung der ZnO-Dimerbindungen verständlich machen.

Betrachtet man die heterolytisch dissoziative Adsorption von zwei (Spezies 3.6.i und 3.6.j) bzw. drei Wasserstoffmolekülen (Spezies 3.6.k), so zeigt sich, dass auch hier die Variante bevorzugt wird, in der die beiden Moleküle an Adsorptionsplätzen binden, die durch eine unbesetzte ZnO-Dimerreihe getrennt sind. Alle drei Spezies zeigen ebenso wie Spezies 3.6.c stark rotverschobene Wellenzahlen der OH- und ZnH-Streckschwingungen, die sich nicht mit dem Experiment decken.

3.2 Kohlenstoffmonoxid

Kohlenstoffdioxid ist der wesentliche Bestandteil von Synthesegas, aus dem im heterogenen Katalyseprozess Methanol gewonnen wird. Wird kupferfreies Zinkoxid als Katalysator einge-

setzt, dann ist CO die Kohlenstoffquelle für das synthetisierte Methanol [45] (Dies ist aber nicht selbstverständlich, denn bei der Verwendung von Cu/ZnO/Al_2O_3-Katalysatormischung oder von anderen Metalloxiden ist dies nicht der Fall [9, 50, 89], vgl. auch Abschnitt 3.3). Darüber hinaus eignet sich CO als kleines, wohldefiniertes Molekül auch hervorragend als Testmolekül, um Adsorptionsplätze auf Oberflächen zu analysieren.
Nachfolgend werden nun adsorbierte CO-Spezies auf der ZnO($000\bar{1}$)-Oberfläche diskutiert. In Abb. 3.7 sind Ausschnitte der optimierten Geometrien dieser Spezies abgebildet. In der Tabelle 3.3 sind die zugehörigen Schwingungsfrequenzen, Bildungsenthalpien, Adsorptionsenthalpien und CO-Bindungslängen aufgeführt. Hierbei bezeichnet die Adsorptionsenthalpie ΔH_{ads} die Reaktionsenthalpie, die gemäßder nachfolgenden Reaktionsgleichung aus den Bildungsenthalpien des Clusters mit (ΔH_f(CO am Cluster)) und ohne Adsorbat (ΔH_f(Cluster)) zugänglich sind:

$$\Delta H_{ads}(\text{CO am Cluster}) = \Delta H_f(\text{CO am Cluster}) - \Delta H_f(\text{Cluster}) - \Delta H_f(\text{CO}) \qquad (3.1)$$

Liegt keine Fehlstelle vor, so kann sich lediglich eine physisorbierte CO-Spezies auf der Oberfläche bilden ($\Delta H_{ads} = -34$ kJ mol^{-1}), die in unserem Modell durch Koordination mit den Wasserstoffatomen der OH-Gruppen stabilisiert wird (3.7.a).

An einer F^{2+}-Fehlstelle kann das Kohlenstoffmonoxid entweder in einer „C-down"-Variante adsorbieren, in welcher der Kohlenstoff zur Oberfläche zeigt (3.7.b), oder in einer „O-down"-Variante, mit dem Sauerstoffatom zur Fehlstelle gewandt (3.7.c). Während die energetisch bevorzugte „C-down"-Variante stärker an die Oberfläche gebunden ist, ist Spezies 3.7.c lediglich schwach physisorbiert und hat einen größeren Abstand zur Oberfläche. Auch Fink hat in früheren Untersuchungen zeigen können, dass Kohlenstoffmonoxid an F^{2+}-Fehlstellen die „C-down"-Geometrie bevorzugt [90]. Dabei sei angemerkt, dass in Finks Rechnungen keine Geometrieoptimierung durchgeführt wurden, sondern die Potentialkurve eines starren CO-Moleküls mit einer Bindungsachse senkrecht zur Oberfläche eines finiten Clusters bestimmt wurde.

Es liegt nahe, anzunehmen, dass die energetische Bevorzugung der „C-down"-Variante aus der falschen Beschreibung des Dipolmoments im CO-Molekül durch das PBE-Funktional resultiert. Um dies zu überprüfen, wurden die Energien der beiden Strukturen (in der SVP-Basis) auf dem Niveau der Møller-Plesset-Störungstheorie 2.Ordnung (MP2) mit Hilfe des ricc2-Moduls im TURBOMOLE-Programmpaket [91–93] bestimmt. Auch hier ist die „C-down"-Spezies um 34 kJ mol^{-1} günstiger als die „O-down"-Variante, so dass die Vorhersagen des PBE-Funktionals

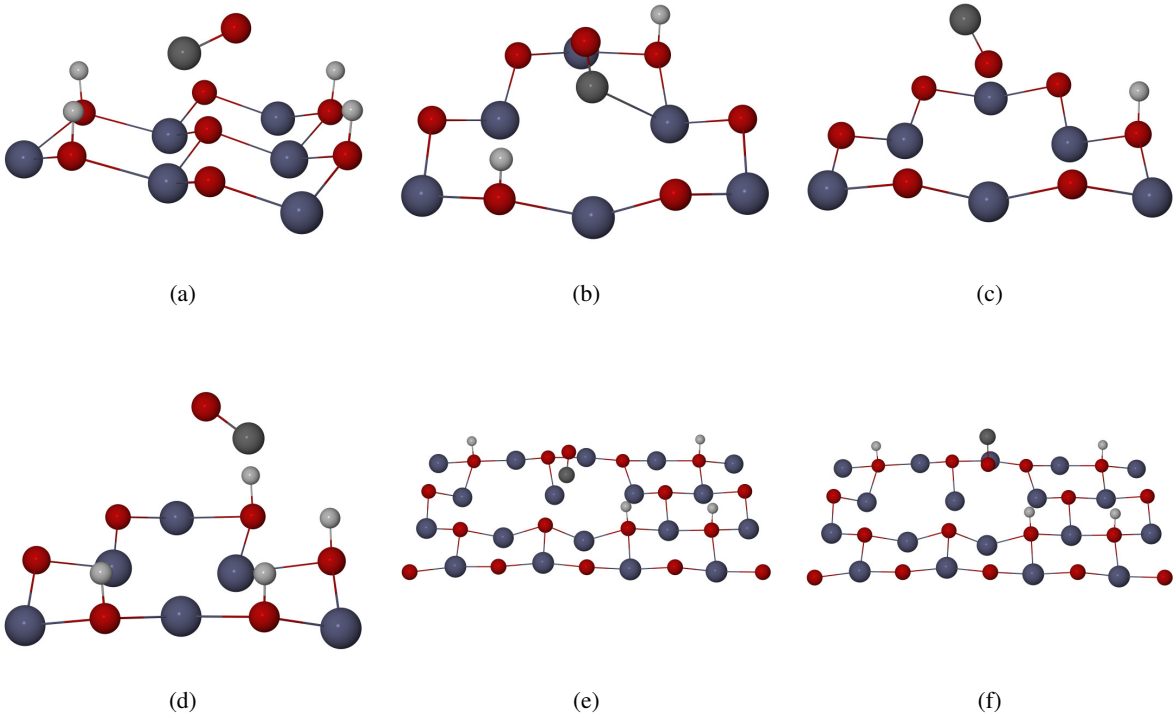


Abbildung 3.7: CO auf ZnO(000$\bar{1}$). Ausschnitte der optimierten Geometrien von CO auf der defektfreien Oberfläche (a) und an F^{2+}- (b,c), F- (d) und V_{2H_2O}-Fehlstellen (e,f).

bestätigt werden.

Die weitere Reduktion der Sauerstofffehlstelle, also die Bildung einer F-Fehlstelle, schwächt die Bindung des Adsorbats an die Oberfläche. Lediglich eine physisorbierte „C-down"-Spezies mit einer Bindungsenthalpie von nur -26 kJ mol^{-1} ist hier stabil (3.7.d). Ausgehend von unterschiedlichen Startstrukturen mit verschiedenen Positionen der umgebenden Sauerstoffatome der Oberfläche führt die Geometrieoptimierung zu Strukturen, bei denen das CO weit von der Fehlstelle entfernt vorliegt, ähnlich der Struktur 3.7.a. Es scheint demnach keine „O-down"-Spezies an einer F-Fehlstelle möglich zu sein. Damit wird eine weitere Vorhersage von Fink [90] bestätigt.

An einer V_{2H_2O}-Fehlstelle führt die Adsorption von CO zu ähnlichen schwach gebundenen Spezies wie an einer F^{2+}-Fehlstelle (3.7.e und 3.7.f). Ferner ist hier ebenso die „C-down"-Spezies energetisch bevorzugt, aber aufgrund der höheren Bildungsenthalpie einer Doppel-

Tabelle 3.3: Enthalpien und Schwingungsfrequenzen von CO-Spezies auf ZnO(000$\bar{1}$). Bildungsenthalpien (ΔH_f) und Adsorptionsenthalpien (ΔH_{ads}) in kJ mol^{-1}, CO-Streckschwingungen in cm^{-1} und CO-Bindungslängen in Å.

	ΔH_f	ΔG_f	ΔH_{ads}	ν (CO)	d(CO)
freies CO, berechnet	0	0	—	2115	1.14
freies CO, experimentell [81, 94]	0	0	—	2143	1.13
3.7.a	−34	−34	−34	2053	1.14
3.7.b	220	156	−54	2026	1.14
3.7.c	261	142	−10	2049	1.14
3.7.d	95	11	−26	2034	1.14
3.7.e	510	298	−54	2066	1.14
3.7.f	539	313	−25	2061	1.15
CO auf ZnO(000$\bar{1}$) [95]	—	—	−53	2056	—

fehlstelle sind die gesamten Bildungsenthalpien dieser beiden Spezies deutlich höher. Dies führt dazu, dass sie die energetisch ungünstigsten CO-Strukturen sind, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gefunden wurden.

Bei allen der hier diskutierten CO-Spezies ist aufgrund der schwachen Bindungen an die Oberfläche die CO-Streckschwingungsfrequenz jeweils lediglich zwischen 49 cm^{-1} und 89 cm^{-1} rotverschoben gegenüber dem freien Kohlenstoffmonoxidmolekül (vgl. Tabelle 3.3). Um diese berechneten Wellenzahlen mit experimentellen Werten zu vergleichen, empfiehlt es sich natürlich prinzipiell Untersuchungen an ZnO(000$\bar{1}$)-Einkristalloberflächen heranzuziehen. Bei diesen können Signale, die von auf anderen Oberflächen adsorbierten CO-Molekülen verursacht werden, ausgeschlossen werden. Dies ist gerade im Falle des Kohlenstoffmonoxids von besonderer Bedeutung, da bereits gezeigt werden konnte, dass CO an ZnO-Pulvern bevorzugt auf der ZnO(10$\bar{1}$0)-Oberfläche adsorbiert. Dort bindet es an Zn^{2+}-Adsorptionsplätzen und es kann eine blauverschobene CO-Bande beobachtet werden [96, 97]. Daher sollen hier stattdessen die jüngst von Qiu und Wang [95] in kombinierten HR-EELS- und TDS-Experimenten an einer ZnO(000$\bar{1}$)-Einkristalloberfläche gewonnenen Daten als Referenz betrachtet werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 3.3 angegeben. Sowohl die beobachtete Bindungsenthalpie als auch die Frequenzverschiebung zwischen der adsorbierten Spezies und freiem CO von 87 cm^{-1}, stimmen sehr gut mit den berechneten Werten der Spezies 3.7.b überein. Dort sagen die PBE-Rechnungen eine Rotverschiebung von 89 cm^{-1} bezüglich des freien CO voraus. Auch die „C-down"-Spezies an einer Doppelfehlstelle (Spezies 3.7.e) käme als mögliche Interpretation für die beobachteten Signale in Frage, zeigt sie doch eine fast identische Adsorptionsenthalpie wie Spezies 3.7.b bei einer leicht geringeren Frequenzverschiebung von

49 cm^{-1}. Ebenso zeigt Spezies 3.7.d eine ähnliche Rotverschiebung (81 cm^{-1}), auch wenn hier die Adsorptionsenthalpie lediglich halb so groß ist wie die von Spezies 3.7.b.

Diese Überlegungen verdeutlichen, dass die Schwingungsfrequenzen und Adsorptionsenthalpien aller bisher diskutierten CO-Spezies sehr nahe beieinander liegen. Daher ist es, wenn man die Genauigkeit der gewählten Methode bedenkt, sehr schwierig, zwischen diesen Spezies zu unterscheiden und sie eindeutig den experimentellen Werten zuzuordnen. Die Messungen in Ref. 95 wurden im Ultra-Hochvakuum unter strengem Ausschluss von Wasserstoff durchgeführt. Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Behandlung der Oberfläche mit CO zur Ausbildung von CO_2 führt und so die Anzahl der Sauerstofffehlstellen vergrößert wird [47, 86]. Dies legt den Schluss nahe, dass unter den Bedingungen der HR-EELS-Messung vornehmlich Spezies an wasserstoffarmen Fehlstellen anzutreffen sind, weshalb F^{2+}-Fehlstellen und evtl. auch V_{2H_2O}-Fehlstellen die beste Annäherung an diese experimentelle Situation darstellen. Dadurch wird die anfängliche Zuordnung der beobachteten Signale zur Spezies 3.7.b unterstützt.

3.3 Kohlenstoffdioxid

Synthesegas besteht zwar hauptsächlich aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff, jedoch ist stets in geringen Mengen CO_2 enthalten. Außerdem kann Kohlenstoffdioxid über das Boduard-Gleichgewicht und die Wassergas-Shift-Reaktion [98] nachgebildet werden. Aus Biomasse erzeugtes Synthesegas, das ebenfalls zur Methanolsynthese an ZnO-haltigen Katalysatormischungen genutzt werden kann [99], kann ferner auch höhere CO_2-Konzentrationen enthalten. Auf den Oberflächen der meisten Metalloxide ist CO_2 die Kohlenstoffquelle für das aus Synthesegas gebildete Methanol [9], auch wenn dies im Falle der Verwendung eines reinen ZnO-Katalysators (wie bereits erwähnt) anders aussieht, wie in den Untersuchungen zur Entwicklung des Bochumer-Modells gezeigt werden konnte [45]. Diese Experimente belegen deutlich, dass CO_2 auf reinem Zinkoxid als Inhibitor für die Methanolsynthese fungiert und somit nicht der Kohlenstofflieferant für das Syntheseprodukt sein kann. Dies ändert sich jedoch, wie ebenfalls in Ref. 45 dargelegt, sobald kupferhaltige Katalysatormischungen zur Methanolsynthese aus Synthesegas genutzt werden. In diesem Fall kann CO_2 wieder als Kohlenstoffquelle identifiziert werden.

Auf vielen Metalloxidoberflächen bildet adsorbiertes CO_2 leicht Oberflächencarbonate und

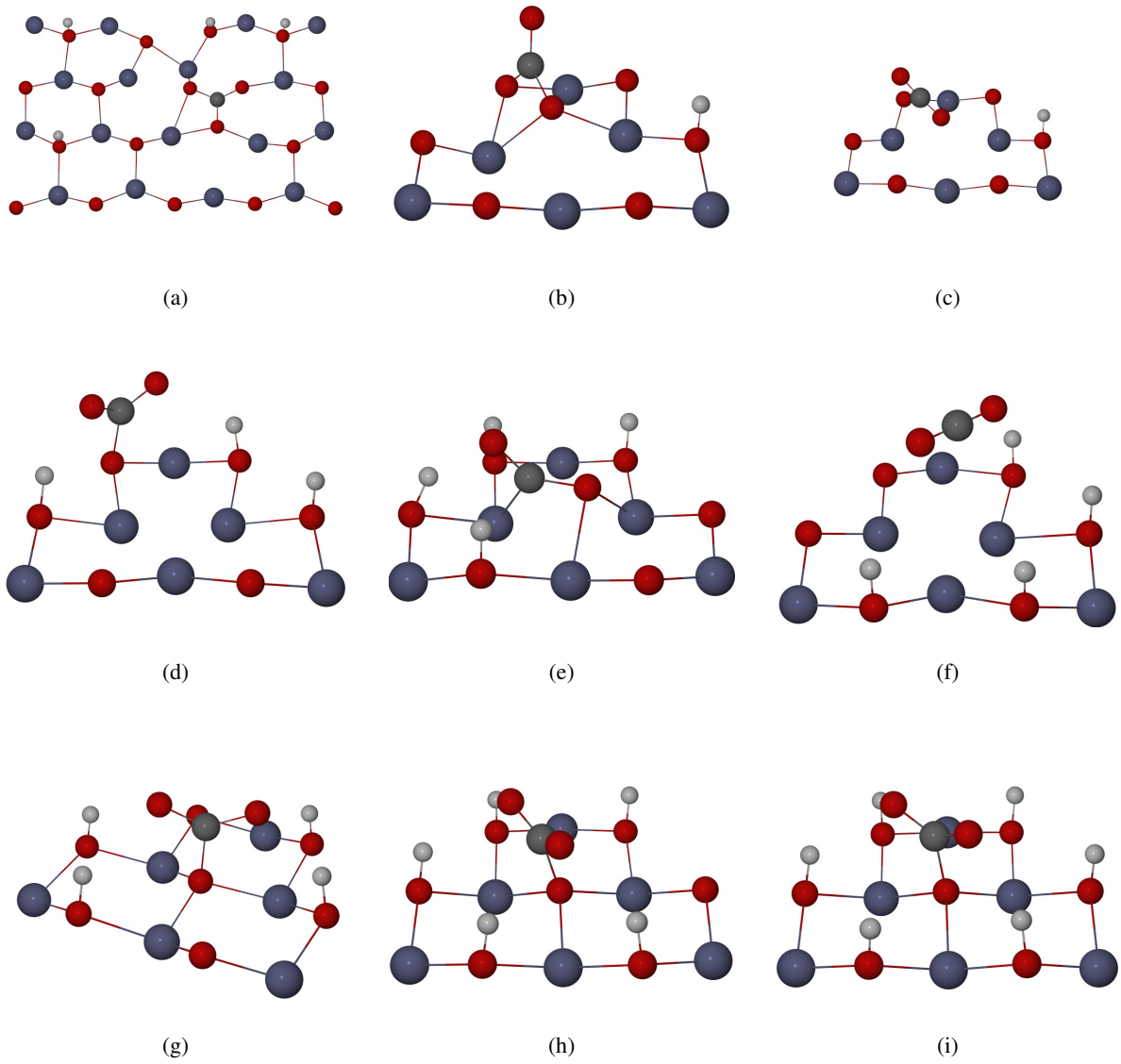


Abbildung 3.8: CO_2 auf ZnO(000$\bar{1}$). Ausschnitte der Gleichgewichtsgeometrien der CO_2-Spezies, die durch Adsorption von CO_2 auf ZnO(000$\bar{1}$) an V_{2H_2O}- (a), F^{2+}- (b, c), F-Fehlstellen (d, e, f) und auf der defektfreien Oberfläche (g, h, i) entstehen. Bei Spezies h und i ist die Oberfläche durch zusätzliche Wasserstoffadsorption weiter reduziert. Neben molekularen Spezies (c, f) treten mono- (d, g, h, i), bi- (b) und tridentate (a) Oberflächencarbonate und Carboxyspezies (e) auf.

bevorzugt die Bindung an Sauerstofffehlstellen [100]. Daher überrascht es nicht, dass dies auch auf der ZnO(000$\bar{1}$)-Oberfläche beobachtet werden kann. Qiu konnte in seinen TDS/MS-Untersuchungen [86] zeigen, dass auf einer ZnO(000$\bar{1}$)-Einkristalloberfläche CO_2 unter anderem als polydentates Carbonat vorliegen muss. In diesem Experiment wurde nach der thermischen Desorption im Massenspektrometer neben $C^{18}O_2$ auch $C^{18}O^{16}O$ und $C^{16}O_2$ gemessen, nachdem die Oberfläche bei niedrigen Temperaturen isotopenmarkiertem Kohlenstoffdioxid ($C^{18}O_2$) ausgesetzt wurde. Die Bildung von $C^{18}O^{16}O$ und $C^{16}O_2$ kann nur dadurch schlüssig erklärt werden, dass unter diesen Bedingungen bi- oder tridentate Oberflächencarbonate gebildet werden, die dann unter möglichem Sauerstoffaustausch mit der Oberfläche wieder als Kohlenstoffdioxid desorbieren. Aus den TDS-Spektren dieser Desorptionsprodukte konnte Qiu weiter ableiten, dass eine schwach gebundene (d.h. bei niedrigerer Temperatur desorbierende) monodentate Carbonatspezies vorliegt, die bei hohen CO_2-Bedeckungen vorherrscht und daneben vermutlich zwei polydentate Spezies, die stärker an der Oberfläche gebunden sind.

Ein genaueres Verständnis des Adsorptionsprozesses von Kohlenstoffdioxid und der Strukturen der daraus entstehenden Oberflächenspezies ist also von Interesse, um daraus Erklärungsansätze für diese Beobachtungen zu finden. Nachfolgend werden nun ebensolche Oberflächenspezies auf ZnO-Oberflächen diskutiert und zur Interpretation von gemessenen Schwingungsspektren herangezogen.

Zunächst soll die Adsorption von CO_2 auf der ZnO(000$\bar{1}$)-Oberfläche diskutiert werden. Abb. 3.8 zeigt Ausschnitte der Gleichgewichtsstrukturen von Oberflächencarbonaten und in Tab. 3.4 sind die zugehörigen Enthalpien und Schwingungsfrequenzen aufgeführt. Liegt keine Fehlstelle vor, geht der Kohlenstoff des CO_2 eine Bindung mit einem Sauerstoffatom der Oberfläche ein, so dass aus dem in der Gasphase vorliegenden linearen CO_2-Molekül eine angewinkelte, monodentate Carbonatspezies entsteht (3.8.g). Charakteristisch für diese monodentate Spezies ist die größere Bindungslänge zum Oberflächensauerstoffatom, die mit 1.53 Å deutlich im Bereich der Einfachbindungen liegt, während die anderen beiden CO-Bindungen des Adsorbats deutlich kürzer sind. Wie auch beim freien Dihydrogencarbonat tritt statt der π_u-Deformationsschwingung des freien CO_2-Moleküls hier eine $\pi(CO_3)$-Schwingung auf, bei welcher der Kohlenstoff aus der Ebene der drei Sauerstoffatome des Carbonats heraustritt. Durch die Schwächung der CO-Bindungen verglichen mit dem freien CO_2 hat Spezies 3.8.g eine um etwa 100 cm^{-1} rotverschobene symmetrische sowie eine um etwa 600 cm^{-1} rotverschobene asymmetrische Streckschwingung. Wird die Oberfläche durch Adsorption eines Wasserstoffatoms (3.8.h) oder gar eines Wasserstoffmoleküls (3.8.i) weiter reduziert, so beeinflusst dies die monodentate Carbonatspezies lediglich in so

Tabelle 3.4: Enthalpien und Schwingungsfrequenzen von CO_2-Spezies auf ZnO(000$\bar{1}$) und ZnO(10$\bar{1}$0). Bildungsenthalpien (ΔH_f und ΔG_f) und Adsorptionsenthalpien (ΔH_{ads}) in kJ mol^{-1}, Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Bindungslängen d(CO)) in Å. In der Spalte ν_{sym} ist entweder die symmetrische CO_2- ($\nu_{\mathrm{sym}}(CO_2)$), die symmetrische CO_3-Streckschwingung ($\nu(CO_3)$) oder die CO-Streckschwingung (ν(CO)) eingetragen. Die Spalte π enthält die Wellenzahl der π_u- oder der $\pi(CO_3)$-Schwingung (vgl. Text).

	ΔH_f	ΔG_f	ΔH_{ads}	π	ν_{sym}	$\nu_{\mathrm{asym}}(CO_2)$	ν (C=O)	d(CO)
freies CO_2	0	0	—	642	1312	2370	—	1.17/1.17
freies CO_2, exp.[1]	—	—	—	667	1333	2349	—	1.16/1.16
freies H_2CO_3	14	157	—	790	948	1418	1796	1.21/1.35/1.35
				auf der ZnO(000$\bar{1}$)-Oberfläche:				
3.8.c	239	120	−50	609	1288	2348	—	1.16/1.18
3.8.f	91	7	−32	608	1296	2341	—	1.17/1.17
3.8.g	−39	62	−39	804	1231	1768	—	1.23/1.25/1.53
3.8.h	−4	115	−38	806	1255	1749	—	1.24/1.24/1.51
3.8.i	18	144	−29	787	1252	1765	—	1.23/1.24/1.54
3.8.d	43	−37	−34	800	1229	1750	—	1.23/1.25/1.52
3.8.b	236	216	−53	796	1011	—	1792	1.20/1.36/1.41
3.8.a	425	263	−133	803	1034	1332	1537	1.26/1.31/1.32
3.8.e	166	188	38	781	1229	—	1527	1.25/1.31
monodentat, exp.[2]	—	—	—	—	1293	1615	—	—
polydentat, exp.[2]	—	—	—	—	—	1313	1543	—
linear, exp.[3]	—	—	—	638	—	2352	—	—
				auf der ZnO(10$\bar{1}$0)-Oberfläche:				
3.9.a	−73	−7	−73	724	861	—	1719	1.21/1.41
3.9.b	−116	−20	−116	821	959	1269, 1658	—	1.27/1.28/1.37
3.9.c	—	—	−45	713	801, 1200	—		1.29/1.36
3.9.d	—	—	−119	768	808, 1082	—	1766	1.20/1.33/1.44
tridentat[4]	—	—	—	795	953	1291, 1562	—	—
tridentat, exp.[2]	—	—	—	—	—	1323, 1609	—	—

[1] Gemessen in der Gasphase [80–82]. [2] HR-EELS-Messungen an Einkristalloberflächen [101].
[3] IR-Untersuchngen an ZnO-Pulvern [101].
[4] Berechnet in peridioschen Slab-Rechnungen (PBE-Funktional) [102]. [5] Die Bildungsenthalpien werden wie in Abschnitt 2.2 beschrieben berechnet. Hingegen ist ΔH_{ads} die Differenz aus der Enthalpie der jeweiligen Spezies und der Summe der Enthalpien von freiem CO_2 und dem adsorbatfreiem Cluster (inkl. Fehlstelle etc.).

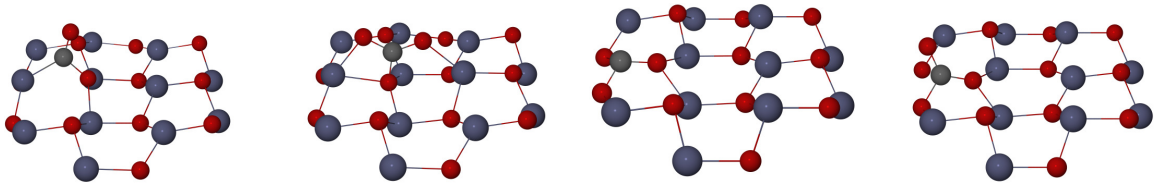
geringem Maße, dass die resultierenden Änderungen der Schwingungsfrequenzen im Rahmen der vorliegenden Methode vernachlässigbar sind. Selbst die Unterschiede in den Adsorptionsenthalpien von max. 10 kJ mol^{-1} fallen nicht ins Gewicht. Auch an einer F-Fehlstelle kann eine monodentate Spezies auftreten (3.8.d), und auch deren Bindungslängen, Adsorptionsenthalpie und Schwingungsfrequenzen stimmen ebenfalls fast mit denen von Spezies 3.8.g überein.

An F^{2+}-Fehlstellen führt die Adsorption von CO_2 zur Bildung einer bidentaten Carbonatspezies (3.8.b), da dort ein Sauerstoffatom des Adsorbats mit dem positiven Ladungsüberschuss an

der Fehlstelle wechselwirkt und mit zwei Zinkatomen der Fehlstelle eine koordinative Bindung eingeht. Wie ebenso an den Bindungslängen zu sehen ist, ist daher die Bindungssituation dieser bidentaten Spezies vergleichbar mit der des freien Dihydrogencarbonats. Ein Sauerstoffatom ist hierbei mit einer etwa 1.2 Å kurzen Doppelbindung an das Kohlenstoffatom gebunden, während die anderen beiden CO-Bindungslängen etwa 1.4 Å betragen. Die ausgebildete CO-Doppelbindung ist der Grund dafür, dass das Spektrum dieser Spezies eine typische Carbonylstreckschwingung (ν(C=O)) bei 1792 cm^{-1} zeigt, welche nur um 4 cm^{-1} gegenüber der des freien H_2CO_3 rotverschoben ist. Anders als beim Dihydrogencarbonat treten hier aber keine typischen CO_2-Streckschwingungen auf. Stattdessen kann das Signal einer CO-Streckschwingung (ν(CO)) des mit der Fehlstelle wechselwirkenden Sauerstoffatoms bei einer Wellenzahl von 1011 cm^{-1} beobachtet werden. Die zugehörige Normalmode wird zwar deutlich von der Streckung der CO-Bindung dominiert, jedoch leistet zusätzlich die Streckung der CO-Bindung zum Sauerstoffatom der Oberfläche einen geringen Beitrag, so dass diese Mode auch als stark deformierte „symmetrische" OCO-Streckschwingung aufgefasst werden kann.

An V_{2H_2O}-Fehlstellen kann ebenfalls eine tridentate Carbonatspezies gebildet werden (Spezies 3.8.g). Ein CO_2-Molekül kann exergonisch an solch einen Defekt binden. Da allerdings die V_{2H_2O}-Fehlstellen auf der zu 50% mit H_2 bedeckten ZnO(000$\bar{1}$)-Oberfläche eine hohe Bildungsenthalpie aufweisen, ist auch die freie Bildungsenthalpie dieser tridentaten Carbonatspezies entsprechend groß (s. Tab. 3.4). Bei dieser Spezies nehmen die Sauerstoffatome des Adsorbats nahezu die Positionen der fehlenden Oberflächenatome ein. Die daraus resultierende tridentate Carbonatspezies zeichnet sich durch ihre nahezu identischen CO-Bindungslängen aus. Eine Konsequenz dieser Besonderheit ist, dass statt einer symmetrischen OCO-Streckschwingung nun eine symmetrische CO_3-Streckschwingung mit einer Wellenzahl von 1034 cm^{-1} und deutlich niedriger IR-Intensität auftritt. Da, wie zuvor erwähnt, auch die bidentate Spezies 3.8.b eine CO-Streckschwingung mit einer nur 23 cm^{-1} kleineren Wellenzahl aufweist, kann ein Signal in diesem Bereich als Charakteristikum für polydentate Carbonate gesehen werden. Die Wellenzahl der asymmetrische Streckschwingung der tridentaten Spezies ist stark rotverschoben und die Normalmode wird von den Streckschwingungen der beiden geringfügig längeren CO-Bindungen dominiert. Die kürzeste CO-Bindung hingegen dominiert eine Normalmode mit einer Wellenzahl von 1537 cm^{-1} , die als rotverschobene Carbonylstreckschwingung aufgefasst werden kann.

In Übereinstimmung mit Qius Beobachtungen [86] sagen die vorliegenden Berechnungen ebenfalls voraus, dass die polydentaten Spezies stärker an die Oberfläche gebunden sind als die Monodentaten. Ferner wird die Annahme des Vorliegens von polydentaten (v.a. tridentaten) Carbona-



(a) (b) (c) (d)

Abbildung 3.9: CO_2 auf ZnO($10\bar{1}0$). Ausschnitte der Gleichgewichtsstrukturen der CO_2-Spezies, die durch CO- bzw. CO_2-Adsorption auf der defektfreien ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche und an V_{ZnO}-Fehlstellen auf dieser entstehen. Es können bi- (d) bzw. tridentate (b) Oberflächencarbonate, Carboxy- (a) und Dioxocarbenspezies (c) gebildet werden.

ten im Besonderen auch durch die Überlegung gestützt, dass der Sauerstoffaustausch mit der Oberfläche umso leichter möglich ist, je ähnlicher die drei CO-Bindungen des Oberflächencarbonats sind.

Energetisch deutlich ungünstiger als alle Carbonatspezies sind lineare physisorbierte CO_2-Spezies (3.8.c und 3.8.f), die an Sauerstofffehlstellen vorliegen. Da in diesen Fällen die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche jeweils gering ist, verwundert es nicht weiter, dass die Spektren dieser Spezies dem des freien Kohlenstoffdioxids sehr ähnlich sind. Ein Sauerstoffatom des physisorbierten CO_2 an einer F^{2+}-Fehlstelle (3.8.c) geht eine schwache Koordination mit der positiv geladenen Fehlstelle ein, so dass sich in der Gleichgewichtsgeometrie das physisorbierte Molekül an der Fehlstelle zentriert befindet und seine OCO-Bindungsachse einen Winkel von etwa 53° mit der Oberfläche bildet. Ein Struktur dieser Art wurde bereits in den 1980er Jahren von Saussey vorgeschlagen [103]. An einer F-Fehlstelle ist eine derartige stabilisierende Wechselwirkung mit dem linearen CO_2 nicht mehr möglich. Dementsprechend hat Spezies 3.8.f eine leicht ungünstigere Adsorptionsenthalpie und das lineare CO_2 richtet sich in diesem Fall annähernd parallel zur Oberfläche aus und hat einen größeren Abstand zu dieser.

Eine weitere energetisch ungünstige Spezies entsteht, wenn der Kohlenstoff des CO_2 an ein Zinkatom der F-Fehlstelle bindet (3.8.e), wobei die ZnC-Bindungslänge 2.0 Å beträgt. Dass hier in der Tat das Adsorbat zu einer Carboxyspezies reduziert wird, lässt sich z. B. durch die Mulliken-Ladung [104] des Kohlenstoffatoms bestätigen. Beträgt diese im freien CO_2 $+0.329$, so ist sie bei Spezies 3.8.e lediglich $+0.004$, es hat demnach eine Reduktion stattgefunden. Dies erklärt

auch, warum diese Spezies anstelle einer asymmetrischen CO_2-Streckschwingung eine charakteristische Carbonylstreckschwingung bei 1527 cm^{-1} aufweist.

Die zur Unterscheidung der einzelnen Spezies wichtigen OCO- und CO-Streckschwingungen sind durch ihre große Intensität (vgl. auch Abb. 3.10) auch experimentell gut auflösbar, so dass die Zuordnung der gemessenen Signale leicht möglich ist. Die von Noei *et al.* durchgeführten IR-Studien an ZnO-Pulvern, die einem CO_2-Strom ausgesetzt wurden, in Kombination mit HR-EELS-Messungen an mit CO_2 vorbehandelten Einkristalloberflächen [101] zeigen eine gute Übereinstimmung mit den hier vorgestellten Berechnungen. So beobachteten Noei *et al.* eine vorherrschende Carbonatspezies mit Banden bei 1292 cm^{-1} und 1621 cm^{-1} (bzw. 1293 cm^{-1} und 1615 cm^{-1} im HR-EELS-Experiment an der Einkristalloberfläche) und eine bei hohen Temperaturen desorbierende und daher stärker gebundene Spezies mit Banden bei 1313 cm^{-1} und 1543 cm^{-1}, die der ZnO$(000\bar{1})$-Oberfläche zugeordnet werden. Diese stärker gebundene Spezies wird vermutlich auch in *in situ* IR-Messungen an reinen ZnO-Katalysatoren beobachtet, da dort nach H_2/CO-Exposition das Auftreten vergleichbarer Banden bei 1338 cm^{-1} und 1510 cm^{-1} berichtet wurde [105]. Allerdings zeigen die in Ref. 105 untersuchten ZnO-Proben eine starke Kontamination durch eine Vielzahl von Oberflächencarbonaten, die bereits an der unbehandelten Probe auftreten. Deren Signale dominieren den IR-Bereich zwischen 1700 cm^{-1} und 1200 cm^{-1}. Weitere Carbonate mit Banden zwischen 1510 cm^{-1} und 1244 cm^{-1} entstehen während der ersten Vorbehandlung (Heizen in He/H_2-Atmosphäre). Dadurch wird die Auflösung der relevanten Signale und die ohnehin problematische Zuordnung der beobachteten Carbonatbanden zu den möglichen Adsorptionsplätzen weiter erschwert. Kähler konnte in Ref. 106 zeigen, dass einige dieser Carbonatspezies, die an reinen ZnO-Pulvern auftreten, nach Heizen in einer O_2/He-Atmosphäre entfernt werden können, wonach auch hier hauptsächlich eine einzelne stabile Carbonatspezies mit deutlich ausgeprägten Banden bei 1328 cm^{-1} und 1510 cm^{-1} verbleibt. Die Signale dieser jeweils von Noei *et al.*, Strunk und Kähler beobachteten stärker gebundenen Carbonatespezies können sehr gut einer tridentaten Spezies 3.8.a zugeordnet werden, wobei die $\nu(CO_3)$-Bande aufgrund ihrer schwachen Intensität experimentell nicht aufgelöst werden kann. Hingegen handelt es sich bei der anderen in Ref. 101 beobachteten Spezies am ehesten um eine monodentate Spezies (Spezies b, d, f, g und h in 3.8), wobei die PBE-Rechnung die Wellenzahl der asymmetrischen CO_2-Streckschwingung überschätzt. Noei *et al.* beobachteten auch die charakteristische $\pi(CO_3)$-Schwingung bei 850 cm^{-1} und eine Streckschwingung bei 1000 cm^{-1}, die am ehesten den polydentaten Carbonaten zugeordnet werden kann. Ebenfalls konnte eine lineare, physisorbierte CO_2-Spezies mit IR-Banden bei 2352 cm^{-1} und 638 cm^{-1} an ZnO-Pulvern nach CO_2-

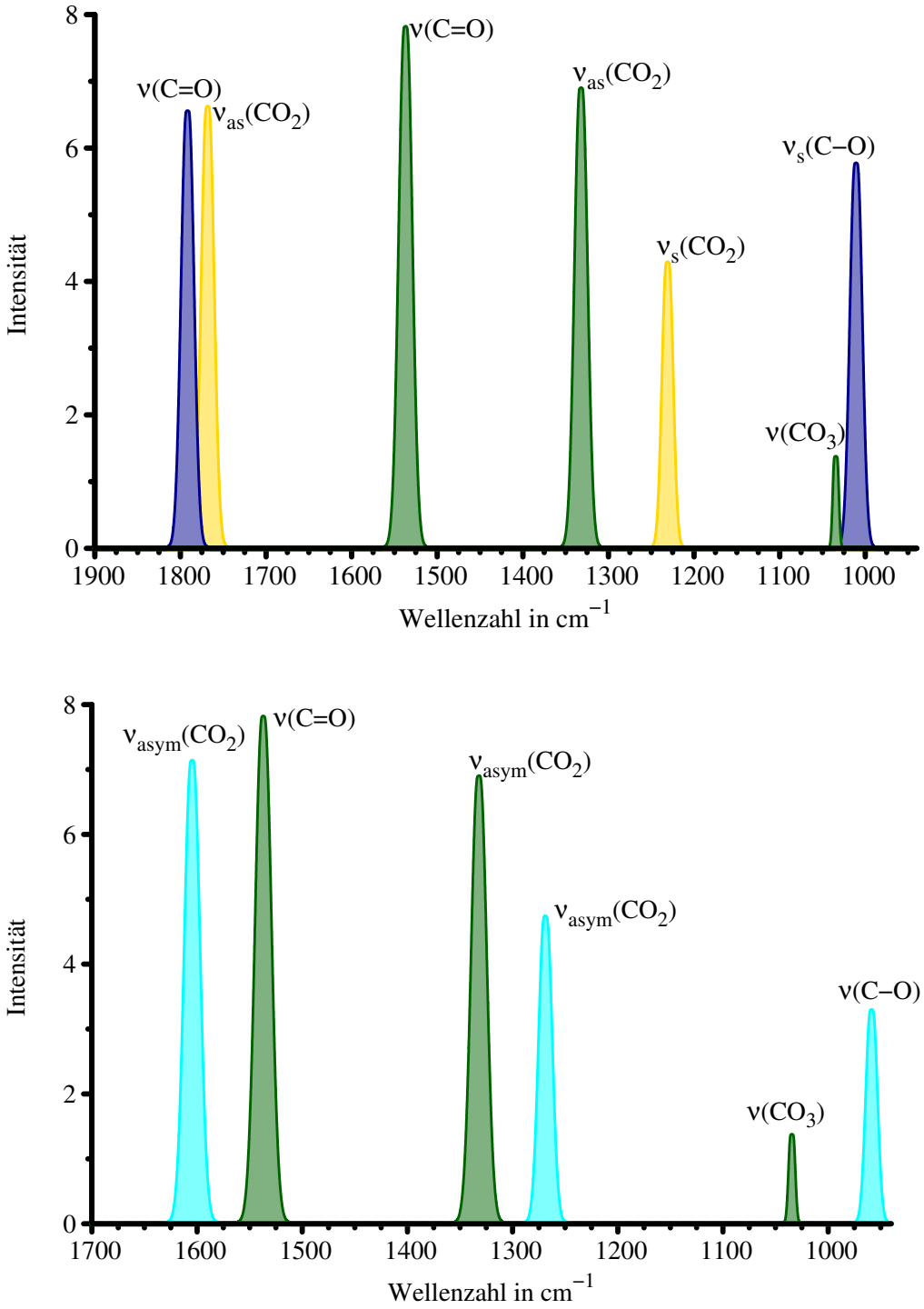


Abbildung 3.10: IR-Spektren der Carbonatspezies auf ZnO(000$\bar{1}$) und ZnO(10$\bar{1}$0). Oben: Berechnete IR-Spektren der monodentaten (3.8.d, gelb), bidentaten (3.8.b, blau) und der tridentaten (3.8.d, grün) Carbonatspezies an Sauerstofffehlstellen auf ZnO(000$\bar{1}$).
Unten: Berechnete IR-Spektren der tridentaten Carbonatspezies auf der ZnO(000$\bar{1}$)-Oberfläche (3.8.a, grün) und auf der ZnO(10$\bar{1}$0)-Oberfläche (3.9.b, cyan).

Exposition bei niedriger Temperatur (unter 180 K) beobachtet werden, die in guter Übereinstimmung mit den vorliegenden berechneten Frequenzen von Spezies c und f in Abb. 3.8 ist.

Zum Vergleich sollen abschließend einige mögliche CO_2-Spezies auf der ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche diskutiert werden. Adsorbiert ein einzelnes Kohlenstoffdioxidmolekül auf der defektfreien ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche, so bindet der Kohlenstoff an ein exponiertes Sauerstoffatom, das nur mit 3 benachbarten Zinkatomen verbunden ist. Die Sauerstoffatome des Adsorbaten koordinieren dabei mit je einem der angrenzenden, ebenfalls nur dreifachgebundenen Zinkatome, so dass insgesamt eine tridentate Carbonatspezies vorliegt (Spezies 3.9.b). Dieses Oberflächencarbonat wurde bereits von Kotsis *et al.* ausgiebig theoretisch untersucht und später von Noei *et al.* experimentell an ZnO($10\bar{1}0$)-Einkristalloberflächen nachgewiesen [101, 102]. Diese Spezies unterscheidet sich stark von der tridentaten Carbonatspezies an einer V_{2H_2O}-Fehlstelle auf der ZnO($000\bar{1}$)-Oberfläche. Der Grund hierfür ist vor allem, dass die koordinativen Bindungen zwischen den Sauerstoffatomen des Adsorbats und den exponierten Zinkatomen auf der ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche schwächer sind als die ZnO-Bindungen der Spezies 3.8.a. Als Folge daraus unterscheiden sich die CO-Bindungslängen dieser tridentaten Spezies auf ZnO($10\bar{1}0$) stärker voneinander; die Bindung des Kohlenstoffatoms zum Sauerstoffatom der Oberfläche ist etwa 0.1 Å länger als die anderen beiden Bindungen. Entsprechend zeigt das Spektrum dieser Spezies die Streckschwingungsbande dieser CO-Einfachbindung mit einer niedrigeren Wellenzahl (959 cm^{-1}) anstelle des charakteristischen $\nu(CO_3)$-Signals der Spezies 3.8.a. Als weitere Besonderheit sind zwei asymmetrische OCO-Streckschwingungen zu beobachten, wobei eine orthogonal (1269 cm^{-1}) und die andere parallel (1658 cm^{-1}) zur Oberfläche ist. Dies sind gut erkennbare, deutliche Unterschiede in den Spektren dieser beiden Spezies, die in Abb. 3.10 zu sehen sind. Die berechneten Wellenzahlen stimmen insgesamt gut mit den Ergebnissen aus Ref. 102 überein, wobei jedoch auffällt, dass die OCO-Streckschwingung mit der größeren Frequenz mit fast 100 cm^{-1} merkbar von den Ergebnissen der Slab-Rechnung, bei denen ebenfalls das PBE-Funktional gewählt wurde, abweicht. Diese Abweichung führt auch dazu, dass der in Ref. 102 berechnete Frequenzunterschied zwischen den beiden OCO-Streckschwingungen (271 cm^{-1}) besser mit dem im Experiment (Ref. 101) beobachteten (286 cm^{-1}) übereinstimmt als der in der vorliegenden Arbeit ermittelte (389 cm^{-1}). Dennoch ist die Übereinstimmung mit dem Experiment im Rahmen der Genauigkeit recht gut. Die Abweichung zwischen den experimentellen und berechneten Werten beträgt jeweils etwa 50 cm^{-1}. Außerdem werden im Experiment lediglich die beiden asymmetrischen OCO-Streckschwingungen beobachtet, jedoch keine weiteren CO-Banden (die in der Regel eine große Intensität aufweisen). Daher kommt auch die vorliegende Arbeit zu dem Schluss, dass diese tridentate Spezies wohl die dominierende

Spezies ist, die unter UHV-Bedingungen nach CO_2-Adsorption auf der ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche vorliegt.

Anders als auf der ZnO($000\bar{1}$)-Oberfläche werden auf der gemischt terminierten ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche ZnO-Dimerfehlstellen (V_{ZnO}) gegenüber einzelnen Sauerstofffehlstellen bevorzugt [107]. Die Adsorption von CO_2 an einer V_{ZnO}-Fehlstelle führt zur Bildung einer bidentaten Carbonatspezies (3.9.d). Diese unterscheidet sich deutlich von der bidentaten Spezies auf der ZnO($000\bar{1}$)-Oberfläche (3.8.b), da hier das Sauerstoffatom der Oberfläche, an welches das Adsorbat bindet, aufgrund der vorliegenden Dimerfehlstelle nur drei Zinkatome als Bindungspartner hat. Dadurch unterscheidet sich die Bindungssituation hier deutlich von derjenigen der Spezies b in Abb. 3.8 und des freien Dihydrogencarbonats. Die CO-Bindungen der bidentaten Spezies auf ZnO($10\bar{1}0$) unterscheiden sich jeweils in ihrer Länge voneinander und der Einfachbindungscharakter der Bindungen des Kohlenstoffatoms zu den beiden Sauerstoffatomen, die mit Zinkatomen verbunden sind, nimmt zu. Daher sind im Spektrum zwei Streckschwingungsbanden von CO-Einfachbindungen bei niedriger Wellenzahlen (808 cm^{-1} und 1082 cm^{-1}) neben der Carbonylstreckschwingung bei 1766 cm^{-1} zu beobachten.

Auch die Adsorption von CO kann zu CO_2-Spezies auf der ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche führen. So ergibt sich eine Carboxyspezies (Spezies 3.9.a) durch Adsorption auf der defektfreien Oberfläche, während die Bindung eines CO-Moleküls an eine Dimerfehlstelle die Spezies 3.9.c ergibt. Diese Zn-CO_2-Spezies ähnelt in Spektrum und Struktur der zuvor diskutierten Zn-CO_2-Struktur auf der ZnO($000\bar{1}$)-Oberfläche mit dem Unterschied, dass hier die Carbonylbindung stärker und die CO-Einfachbindung schwächer ist. Daher ist der entsprechende Frequenzunterschied der Carbonylstreckschwingung und der CO-Streckschwingung deutlich größer. Die schwach gebundene Spezies 3.9.c ist eine hochreaktive Dioxocarbenspezies, deren Spektrum lediglich die Streckschwingungsbanden der CO-Einfachbindungen (1200 cm^{-1} und 801 cm^{-1}) aufweist, allerdings vermutlich eine zu geringe Lebensdauer hat, als dass eine experimentelle Detektion möglich wäre.

3.4 Formiat

Die Rolle von Formiaten als Intermediate oder Nebenprodukte in der Methanolsynthese auf ZnO($000\bar{1}$)-Oberflächen ist in der Literatur umstritten [45–50]. Formiate können aus physi-

sorbiertem Kohlenstoffdioxid durch Reduktion mit dissoziativ auf der ZnO(000$\overline{1}$)-Oberfläche adsorbiertem Wasserstoff gebildet werden [45,46] oder durch die formale Insertierung von physisorbiertem Kohlenstoffmonoxid in eine der Hydroxylgruppen [47, 48]. In einigen Reaktionsmodellen [46, 48] wird postuliert, dass Formiat im weiteren Verlauf der Methanolsynthese zu Formaldehyd umgesetzt wird, aus dem sich dann Methoxyspezies bilden können. Andere Modelle [45, 47] sehen Formiate hingegen nur als stabile Nebenprodukte, die aber im Falle von kupferhaltigen ZnO-Katalysatormischungen ein Reaktionsintermediat sein könnten. Bei *in situ* IR-Messungen während der Methanolsynthese [108] sowie während der Methanoloxidation [109–111] an Cu/ZnO/Al_2O_3-Katalysatormischungen konnten tatsächlich Formiate als Intermediate oder Nebenprodukte nachgewiesen werden. Auch an reinen Zinkoxidpulvern werden, wenn diese einem H_2/CO- oder einem Methanolstrom ausgesetzt werden, zwei spektroskopisch gut unterscheidbare Formiatspezies gebildet, von denen eine der gemischtterminierten Oberfläche zugeschrieben wird, während die andere als eine ZnO(000$\overline{1}$)-Oberflächenspezies interpretiert wird [105]. Ebenso entstehen Formiatspezies an reinen ZnO- bzw. Au/ZnO-Nanopartikeln [112] nach Methanolexposition und auch nach Adsorption von Ameisensäure auf ZnO(000$\overline{1}$)-Einkristalloberflächen konnten solche Formiatspezies nachgewiesen werden [86, 113].

Zunächst sind hier einige Vorbemerkungen zum freien Formiatanion und der freien Ameisensäure angebracht. Die Spektren dieser beiden Systeme lassen sich hervorragend durch die verschiedene Lage der im IR-Spektrum sehr intensiven Banden der CO- bzw. OCO-Streckschwingungen unterscheiden. Während die Ameisensäure die typischen Normalmoden der Streckschwingungen einer Carbonyl- und einer CO-Einfachbindung zeigt, weist das Spektrum des deprotonierten Anions aufgrund der unterschiedlichen Bindungssituation (delokalisierte negative Ladung) eine symmetrische und eine asymmetrische OCO-Streckschwingung auf. Typischerweise zeigt die symmetrische OCO-Streckschwingung aufgrund des höheren Doppelbindungscharakters eine größere Wellenzahl (221 cm^{-1} im Falle der freien Spezies) als die CO-Streckschwingung, so dass der Frequenzunterschied zwischen diesen beiden intensiven Banden geringer ist. Ganz ähnlich kann man monodentate von bidentaten Oberflächenformiaten schwingungsspektroskopisch unterscheiden. Bei monodentaten Formiaten hat die CO-Bindung, deren Sauerstoffatom mit mehreren Carbonaten koordiniert ist, deutlichen Einfachbindungscharakter und daher hat ihre Streckschwingung eine niedrigere Wellenzahl, während die andere CO-Bindung eher eine Doppelbindung ist und daher ein typisches Carbonylsignal zeigt. Entsprechend ähnelt die Bindungssituation, und damit das resultierende Spektrum, der bidentaten Spezies eher der des freien Formiatanions, je nachdem, wie ähnlich die Koordination der beiden

Sauerstoffatome ist. Jedoch ist die elektronische Struktur natürlich nicht völlig identisch mit dem der freien Spezies und der Übergang zwischen beiden Bindungssituationen ist fließend. Im Interesse der Lesbarkeit soll im Nachfolgenden jedoch, wie auch in der Literatur üblich [49, 86, 113], jeweils nur von der symmetrischen OCO- und der asymmetrischen OCO-Streckschwingung gesprochen werden, auch wenn bei den monodentaten Spezies die Normalmode der Ersteren von der Streckschwingung der CO-Bindung zum Sauerstoffatom der Oberfläche (das mit zwei bis drei Zinkatomen verbunden ist) und die der Anderen vornehmlich von der Carbonylstreckschwingung bestimmt wird.

Auf der defektfreien ZnO($000\overline{1}$)-Oberfläche führt die Insertierung eines CO-Moleküls in eine der Hydroxylgruppen zu der monodentaten Spezies 3.11.j, deren Carbonylsauerstoffatom eine Wasserstoffbrückenbindung mit einer weiteren OH-Gruppe der Oberfläche eingeht. Im direkten Vergleich mit dem Spektrum der freien Ameisensäure fällt vor allem die um etwa 90 cm^{-1} rotverschobene Bande der asymmetrischen OCO-Streckschwingung sowie das um etwa 120 cm^{-1} rotverschobene Signal der CH-Streckschwingung auf. Davon abgesehen unterscheiden sich die Lagen und die Intensitäten der Banden der Oberflächenspezies nur geringfügig von denen der entsprechenden Banden der freien Ameisensäure und auch die Bindungslängen sind mit einer Differenz von weniger als 0.01 Å nahezu identisch. Solche monodentaten Spezies können sich auch an F^{2+}-, F- und F^{2-}-Fehlstellen bilden (Spezies 3.11.a und 3.11.e – 3.11.i). Der Frequenzunterschied zwischen symmetrischer und asymmetrischer OCO-Streckschwingung fällt an F- und F^{2-}-Fehlstellen etwas geringer aus als an einer F^{2+}-Fehlstelle (533 cm^{-1} – 579 cm^{-1} statt 637 cm^{-1}). Davon abgesehen unterscheiden sich die Spektren dieser Spezies im Rahmen der Genauigkeit der eingesetzten Methode nur unwesentlich voneinander, so dass man feststellen kann, dass die umgebende Wasserstoffkonfiguration und die Oxidationsstufe der Oberfläche lediglich einen geringen Einfluss auf die Spektren hat. Die Spezies an der F-Fehlstelle weisen die niedrigste Bildungsenthalpie auf.

An F^{2+}-Zentren können sich neben der monodentaten Spezies (3.11.a) auch die energetisch günstigeren bidentaten Formiate (Spezies 3.11.b – 3.11.d) bilden, bei denen der Carbonylsauerstoff mit einem Zinkatom der elektronenarmen Fehlstelle koordiniert. Diese zusätzliche Wechselwirkung führt zu einer Abschwächung der Carbonylbindung, wodurch die andere CO-Bindung an Doppelbindungscharakter gewinnt. Daher weisen die Spektren dieser Spezies, ebenso wie auch das freie Formiatanion, eine blauverschobene Bande der symmetrischen OCO-Streckschwingung auf (1213 cm^{-1} – 1305 cm^{-1}). Daneben wird die Frequenz der asymmetrischen Streckschwingung zu 1505 cm^{-1} – 1557 cm^{-1} rotverschoben. So ist also der gut

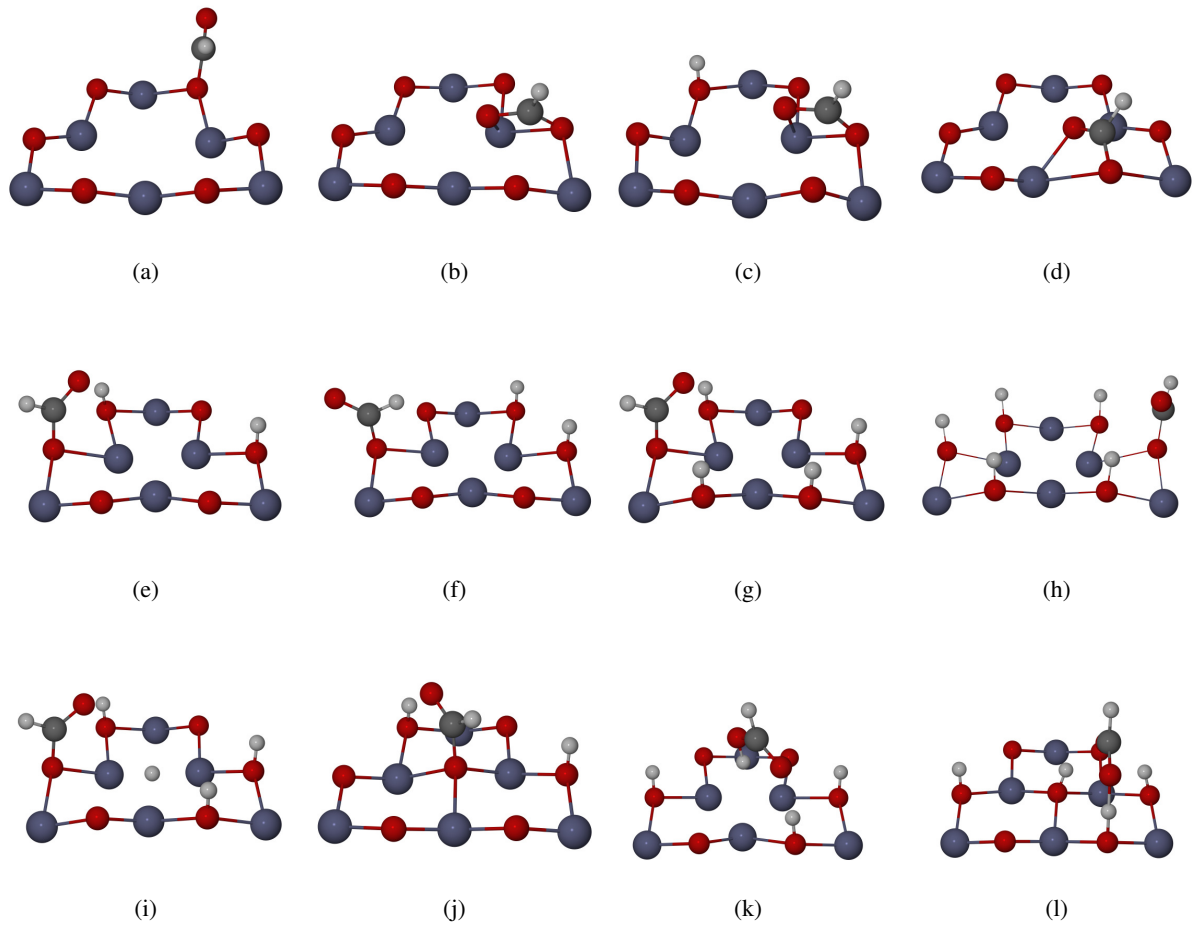
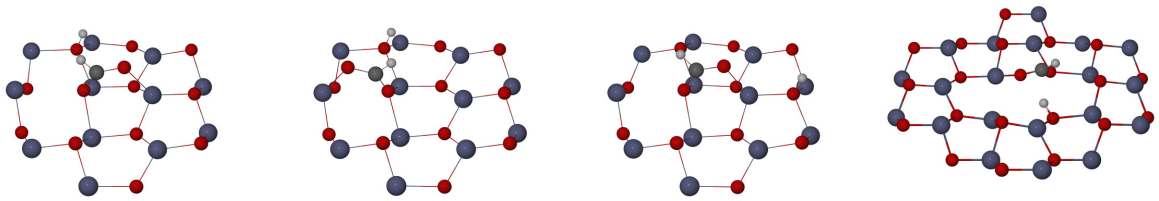


Abbildung 3.11: Formiate an Fehlstellen auf ZnO(000$\bar{1}$). Gleichgewichtsstrukturen der Oberflächenformiate an F^{2+}- (a – d), F- (e, f) und F^{2-}-Fehlstellen (g – i). Spezies j ist eine monodentate Formiatspezies auf der defektfreien Oberfläche. Des Weiteren sind die Strukturen von Ameisensäure an einer F-Fehlstelle (k) und auf der defektfreien Oberfläche (l) abgebildet.

beobachtbare Frequenzunterschied der OCO-Streckschwingungen deutlich geringer als im Falle der monodentaten Spezies. Dies kann als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal zwischen den mono- und bidentaten Spezies genutzt werden.

Ameisensäure kann auch molekular an einer F-Fehlstelle (Spezies 3.11.k) oder auf der defektfreien ZnO(000$\bar{1}$)-Oberfläche (Spezies 3.11.l) adsorbiert vorliegen. Beide Spezies haben tiefe Bildungsenthalpien und sind energetisch günstiger als die entsprechenden monodentaten Formiate. Die Bindung an die Oberfläche erfolgt durch eine schwache polare Wechselwirkung zwischen dem doppelt gebundenen Sauerstoffatom der Carboxygruppe des Adsorbats mit einer



(a) (b) (c) (d)

Abbildung 3.12: Formiate an Fehlstellen auf ZnO($10\bar{1}0$). Gleichgewichtsstrukturen der Formiate auf der fehlstellenfreien Oberfläche (a – c) und an einer ZnO-Dimerfehlstelle.

(Spezies3.11.k) bzw. zwei (Spezies 3.11.k) Hydroxylgruppen der Oberfläche und einer weiteren Wechselwirkung zwischen dem aciden Wasserstoffatom des Adsorbats und einem Sauerstoffatom der Oberfläche (Spezies 3.11.l) bzw. der F-Fehlstelle (Spezies 3.11.k). Da in beiden Fällen die OH-Bindung der Carboxygruppe geschwächt wird, sind vor allem rotverschobene OH-Streckschwingungen Kennzeichen dieser Spezies. An der F-Fehlstelle ist die Bande der OH-Streckschwingung im Vergleich zur freien Ameisensäure stark rotverschoben zu 2993 cm^{-1}. Die OH-Biegeschwingung fällt mit der CO-Streckschwingung zu einem intensiven Signal bei 1146 cm^{-1} zusammen. Bei Spezies 3.11.l ist die Wechselwirkung des aciden Protons mit der Oberfläche sogar noch stärker. In der Tat kann diese Spezies als ein Intermediat des Protonentransfers vom Adsorbat zur Oberfläche aufgefasst werden, in dem der acide Wasserstoff der Ameisensäure eine schwache Bindung sowohl mit dem Adsorbat als auch mit der Oberfläche eingeht. Der Abstand zwischen diesem Proton und dem Sauerstoffatom des Adsorbats beträgt 1.3 Å, während der Abstand zum Sauerstoffatom der Oberfläche mit 1.1 Å etwas geringer ist, aber ca. 14% größer als die typische OH-Bindungslänge der Hydroxylgruppen der Oberfläche. Diese besondere Situation spiegelt sich in der im Vergleich zur freien Ameisensäure noch stärker rotverschobenen Wellenzahl der zugehörigen OH-Streckschwingung wieder (1719 cm^{-1}). Die Biegeschwingung dieser OH-Gruppe hat eine Wellenzahl von 1401 cm^{-1}. Zusätzlich tritt bei den beiden physisorbierten Spezies jeweils eine HOC-Deformationsschwingung bei 1336 cm^{-1} (3.11.k) bzw. 1401 cm^{-1} (3.11.l) mit schwacher IR-Intensität auf. Auch wird in beiden Fällen durch die Interaktion des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms der Carboxygruppe mit den Hydroxylgruppen der Oberfläche deren OH-Streckschwingung um mehrere hundert Wellenzahlen rotverschoben (3228 cm^{-1} bei 3.11.k, 3257 cm^{-1} und 3304 cm^{-1} bei 3.11.l).

Auch auf der gemischtterminierten ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche können durch die gemeinsame

Adsorption von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff bidentate Formiate gebildet werden (3.12.a – 3.12.c), die den Spezies b bis d in Abb. 3.11 ähneln. Sie unterscheiden sich von diesen alleine durch eine geringfügig schwächere CH-Bindungsstärke. Dies zeigt sich in den Spektren dieser Spezies am deutlichsten durch die im Vergleich um 74 cm^{-1} – 94 cm^{-1} rotverschobene Bande der CH-Streckschwingung, aber auch durch die leicht blauverschobenen CH-Deformationsschwingungsbanden (π(CH) und ν(CH)). Auch Spezies d in Abb. 3.12, eine entsprechende Formiatspezies an einer V_{ZnO}-Fehlstelle, zeichnet sich durch diese leicht geschwächte CH-Streckschwingung aus, allerdings ist zusätzlich die π(CH)-Schwingungsfrequenz leicht rotverschoben.

Wie schon bei den Carbonaten, sind auch hier die entscheidenden CO- bzw. OCO-Streckschwingungen sowohl in IR- als auch in EELS-Experimenten gut zu beobachten. An ternären $Cu/ZnO/Al_2O_3$- und reinen ZnO-Katalysatoren während der Methanolsynthse [105, 108] bzw. nach Vorbehandlung mit CO und H_2 [106], an reinen ZnO-Nanopartikeln nach der Methanoladsorption [112] und an ZnO(000$\bar{1}$)-Einkristalloberflächen, die Ameisensäure ausgesetzt wurden [86, 113], konnten Formiatspezies beobachtet werden. Tabelle 3.5 fasst diese experimentellen Befunde zusammen und stellt sie den berechneten Schwingungsfrequenzen gegenüber. Die gemessen Frequenzen passen zu den hier untersuchten bidentaten Spezies an einer F^{2+}-Fehlstelle auf ZnO(000$\bar{1}$) bzw. auf der defektfreien ZnO(10$\bar{1}$0)-Oberfläche, wobei jedoch die PBE-Rechnung die Wellenzahl der symmetrischen und asymmetrischen OCO-Streckschwingungen leicht unterschätzt. Aufgrund der ähnlichen Spektren ist es im Fall der IR-Messungen an Pulvern schwierig, alleine durch die Schwingungsfrequenzen zwischen der bidentaten Spezies auf der ZnO(10$\bar{1}$0)- und der ZnO(000$\bar{1}$)-Oberfläche zu unterschieden. Interessant sind in diesem Zusammenhang die Beobachtungen aus Ref. 108, die an ternären Katalysatormischungen gewonnen wurden. Dort wurden zwei bidentate Formiatspezies beobachtet. Diese unterscheiden sich voneinander durch die Wellenzahlen ihrer asymmetrischen OCO- (Differenz 17 cm^{-1}) und ihrer CH-Streckschwingungen (Differenz 99 cm^{-1}). Ebenso wurden in Ref. 105 sowohl nach Methanoladsorption als auch nach Vorbehandlung mit CO/H_2 an ZnO-Pulvern jeweils zwei verschiedene Formiatspezies beobachtet, die sich in ihrer asymmetrischen OCO-Streckschwingungsfrequenz unterscheiden (Differenz 9 cm^{-1} bzw. 12 cm^{-1}). Diese Frequenzunterschiede decken sich mit dem berechneten Splitting zwischen den bidentaten Spezies auf der ZnO(000$\bar{1}$)- und ZnO(10$\bar{1}$0)-Oberfläche, vor allem, wenn man nur die Spezies mit der niedrigsten Bildungsenthalpie berücksichtigt (jeweils Spezies b und c in 3.11 und 3.12, siehe auch Abb. 3.13). Da auch die Differenzen der Wellenzahlen der OCO-Banden in Ref. 112 und Ref. 106 erstaunlich gut mit diesen Frequenzunterschieden übereinstimmen, liegt die Vermutung nahe, dass

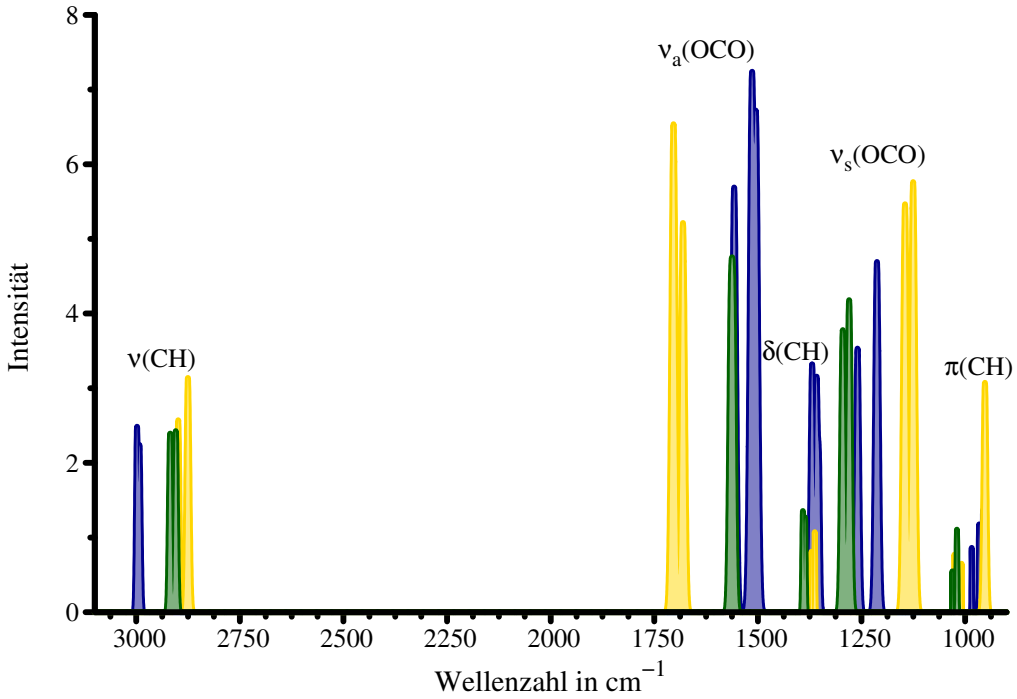


Abbildung 3.13: IR-Spektren der Formiatspezies auf ZnO(000$\bar{1}$) und ZnO(10$\bar{1}$0). Abgebildet sind jeweils die überlagerten Spektren der stabilsten bidentaten (Spezies b bis c in Abb. 3.11, gelb) und monodentaten (Spezies e und f in Abb. 3.11, blau) Formiatspezies an einer Sauerstofffehlstelle auf der ZnO(000$\bar{1}$)-Oberfläche sowie der bidentaten Formiatspezies auf der defektfreien ZnO(10$\bar{1}$0)-Oberfläche (Spezies a bis c in Abb. 3.12, grün)

in Ref. 112 bidentate Formiate auf ZnO(000$\bar{1}$) gemessen wurden, während in Ref. 106 eine bidentate Spezies auf der ZnO(10$\bar{1}$0)-Oberfläche beobachtet wurde. Dass diese Banden einer Spezies auf der ZnO(0001)-Oberfläche zuzuschreiben sind, kann allerdings ausgeschlossen werden, da PBE-Rechnungen hier gänzlich andere Signale vorhersagen [114].

Daneben konnte Qiu [86] auf der ZnO(000$\bar{1}$)-Einkristalloberfläche eine weitere Formiatspezies beobachten, die statt der typischen symmetrischen OCO-Bande einen neuen Peak bei 1299 cm^{-1} aufweist und deren asymmetrische OCO-Streckschwingung eine leicht blauverschobene Wellenzahl zeigt. All dies stimmt gut mit den berechneten Frequenzen der monodentaten Spezies überein, wobei jedoch auffällt, dass der von Qiu gemessene Frequenzunterschied zwischen der symmetrischen und der asymmetrischen OCO-Streckschwingung der monodentaten Spezies geringer ist als der in den vorliegenden Rechnungen vorhergesagte. Jedoch kann man feststellen, dass der geringe Frequenzunterschied eher dafür spricht, dass es sich um eine

monodentate Spezies an einer F-Fehlstelle oder auf einem defektfreien Oberflächenabschnitt handelt, welche auch geringere Bildungsenthalpien aufweisen als die Spezies a in Abb. 3.11.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass in Ref. 115 die von Crook *et al.* in Ref. 113 berichteten EELS-Spektren einer Formiatspezies an einer ZnO($000\overline{1}$)-Einkristalloberfläche als die einer monodentaten Spezies gedeutet wurden. Dabei wurde der von Crook ursprünglich vorgenommen Zuordnung der Normalmoden (Signal bei 1347 cm^{-1} zur symmetrischen OCO-Streckschwingung und das bei 1080 cm^{-1} zur π(CH)-Normalmode) widersprochen, indem das Signal bei 1347 cm^{-1} der CH-Biegeschwingung und das bei 1080 cm^{-1} der OCO-Streckschwingung zugeordnet wurde. Im Besonderen angesichts der Ergebnisse von Qiu aus Ref. 86 stellt sich diese Vermutung nun als unzutreffend heraus. Die CH-Deformationsschwingung hat eine so schwache Intensität, dass sie in beiden EELS-Experimenten (Ref. 86 und Ref. 113) nicht beobachtet werden konnte und/oder vom nahen und intensiven Signal der OCO-Streckschwingung verdeckt wurden. Die Werte der von Qiu in Ref. 86 berichteten bidentaten Formiatspezies stimmen gut mit denen aus Ref. 113 überein, so dass vermutet werden kann, dass in beiden Fällen wohl die gleiche bidentate Spezies beobachtet wurde. Da Qiu überdies hinaus auch noch, in Übereinstimmung mit der vorliegenden Arbeit und den Vorhersagen vergleichbarer periodischer DFT-Rechnungen auf PBE-Niveau [49], die monodentate Spezies nachweisen konnte, wird in der vorliegenden Arbeit die Zuordnung der experimentellen Werte vorgeschlagen, die in Tabelle 3.5 zu sehen ist.

Demnach ist also die Ausbildung sowohl monodentater als auch bidentater Formiate auf der sauerstoffterminierten ZnO($000\overline{1}$)-Oberfläche in Übereinstimmung mit der Theorie experimentell gut belegt, wobei die bidentate Spezies im Besonderen unter katalytischen Bedingungen bevorzugt vorzuliegen scheint. Da diese Spezies offenbar sowohl während der Methanoloxidation als auch während der Methanolsynthese an reinen ZnO-Pulvern entsteht [105], liegt aufgrund des Prinzips der mikrokinetischen Reversibilität die Vermutung nahe, dass dieses Formiat tatsächlich ein Intermediat des Reaktionspfades ist, wie es einige Reaktionsmodelle [46,48] postulieren. Unstrittig dürfte nun aber sein, dass es eine stabile Oberflächenspezies ist, die leicht aus CO/H_2, HCOOH oder Methanol an ZnO-Katalysatoren gebildet werden kann.

Obwohl in Ref. 113 und Ref. 86 die Formiatspezies jeweils dadurch erzeugt wurde, dass die ZnO($000\overline{1}$)-Oberfläche Ameisensäure ausgesetzt wurde, deutet das dortige Fehlen der charakteristischen OH-Banden darauf hin, dass keine physisorbierte Ameisensäurespezies beobachtet wurden, obwohl diese nach den vorliegenden Rechnungen sehr niedrige Bildungsenthalpien aufweisen. Möglicherweise erfolgt die Umsetzung zu stabilen bidentaten Oberflächenformiaten

Tabelle 3.5: Schwingungsfrequenzen und Bildungsenthalpien der Formiatspezies auf der ZnO($000\bar{1}$)-Oberfläche. Berechnete Enthalpien in kJ mol^{-1} und Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} im Vergleich mit gemessenen Wellenzahlen.

	π(CH)	ν_s(OCO)	δ(CH)	ν_{as}(OCO)	ν(CH)	ΔH_f	ΔG_f
freies HCOOH	1034	1081[8]	1397	1777[8]	3030	17	27
freies $HCOO^-$	1031	1302	1368	1723	2319	—	—
			auf ZnO($000\bar{1}$):				
3.11.a (monodentat)	1015	1072	1368	1709	2933	244	188
3.11.b (bidentat)	984	1295	1321	1505	2999	213	161
3.11.c (bidentat)	956	1213	1353	1557	2992	243	175
3.11.d (bidentat)	966	1305	1354	1514	2998	236	181
3.11.e (monodentat)	1026	1145	1363	1681	2875	1	−8
3.11.f (monodentat)	1008	1125	1371	1704	2899	4	−5
3.11.g (monodentat)	1005	1136	1359	1667	2875	98	115
3.11.h (monodentat)	919	1086	1347	1630	2874	120	119
3.11.i (monodentat)	1006	1136	1348	1669	2921	105	125
3.11.j (monodentat)	1023	1119	1361	1691	2907	−39	36
3.11.k (HCOOH)	1050	1146	1414	1699	2928	−66	−82
3.11.l (HCOOH)	1055	1213	1379	1719	2843	−101	44
			auf ZnO($10\bar{1}0$):				
3.12.a (bidentat)	1032	1268	1386	1584	2907	−117	−19
3.12.b (bidentat)	1020	1295	1391	1559	2905	−139	−43
3.12.c (bidentat)	1031	1280	1386	1565	2918	−140	−50
3.12.d (bidentat)	960	1256	1381	1537	2903	—	—
			Im Experiment beobachtet:				
auf Cu/ZnO/Al_2O_3[1]	—	1362	1375	1592, 1575	2873, 2962	—	—
auf ZnO(ZnO($000\bar{1}$))[2,3]	—	1360[3], 1373[2]	—	1581[3], 1591[2]	—	—	—
auf ZnO(ZnO($10\bar{1}0$))[2,3]	—	1369[3], 1373[2]	—	1572[3], 1579[2]	2872[3], 2866[2]	—	—
auf ZnO[4]	—	1367	1380	1585	2962	—	—
auf ZnO[5]	—	1365	1379	1575	2874	—	—
auf ZnO($000\bar{1}$)[6]	1080	1371	—	1605	2928	—	—
auf ZnO($000\bar{1}$)[7]	1057	1379[9], 1299[10]	—	1605[9], 1645[10]	2904	—	—

[1] IR-Messungen während der Methanolsynthese an Cu/ZnO/Al_2O_3 [108].
[2] IR-Messungen während der Methanolsynthese an reinen ZnO [105]. [3] IR-Messungen während der Methanoloxidation an reinen ZnO [105]. [4] IR-Messungen an reinen ZnO-Nanopartikeln nach Methanoladsorption [112].
[5] IR-Messungen an reinen ZnO-Nanopartikeln nach Vorbehandlung mit 1.O_2/He, 2. H_2 und 3.CO [106].
[6] HR-EELS-Messungen an Einkristalloberflächen nach Adsorption von HCOOH [113].
[7] HR-EELS-Messungen an Einkristalloberflächen nach Adsorption von HCOOH [86]. [8] In Spalte ν_s(OCO) steht hier die Wellenzahl der Streckschwingung der CO-Einfachbindung, in Spalte ν_{as}(OCO) die der Carbonylstreckschwingung. [9] Bidentate Spezies [10] Monodentate Spezies

unter den experimentellen Bedingungen so schnell, dass diese Spezies eine zu geringe Lebensdauer aufweisen.

3.5 Formyl und Hydroxymethylen

Im Katalysezyklus der Methanolsynthese an einer Sauerstofffehlstelle auf der ZnO($000\bar{1}$)-Oberfläche wird als Vorstufe zu Formaldehyd eine Formylspezies diskutiert, die durch die Reduktion eines adsorbierten CO-Moleküls bei simultaner Übertragung eines Protons und eines Elektrons von der Oberfläche zum Adsorbat entsteht [45–50]. Es konnte nachgewiesen werden, dass ausgehend von Formylspezies an F-Zentren nur geringe Aktivierungsbarrieren überwunden werden müssen, um zu den nachfolgenden möglichen Intermediaten des Reaktionsmechanismus zu gelangen: Formaldehyd, Acetal- oder Hydroxymethylspezies [47, 50]. Vermutlich aus eben diesem Grund konnten Formylspezies bisher noch nicht experimentell während der Methanolsynthese beobachtet werden. Jedoch konnte die reversible Bildung solcher Formylspezies an ZnO-Pulvern aus CO und H_2 nachgewiesen werden [116].

Formylspezies treten an F^{2+}- und F-Fehlstellen auf, wobei Letztere energetisch bevorzugt sind (vgl. hierzu auch Ref. 47). An F^{2+}-Zentren kann das Carbonylsauerstoffatom nun entweder mit dem verbleibenden Zinkatom der Fehlstelle koordinieren (3.14.a – 3.14.d), so dass eine bidentate Spezies entsteht, oder aber Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei angrenzenden Hydroxylgruppen der Oberfläche eingehen (3.14.e und 3.14.f), wodurch sich eine monodentate Formylspezies ergibt. Die bidentaten Spezies haben eine niedrigere Bildungsenthalpie und die schwächere CO-Bindungsstärke äußert sich in einer leichten Rotverschiebung der CO-Streckschwingung. Es fällt die ungewöhnlich niedrige Wellenzahl der CO-Bande der Spezies 3.14.c auf, die auf die zusätzliche Schwächung der CO-Bindung durch die polare Wechselwirkung mit den beiden angrenzenden OH-Gruppen zurückzuführen ist. Ebenso zeigen die monodentaten Spezies 3.14.e und 3.14.f, deren Carbonylsauerstoffatom keine Bindung zu einem Zinkatom ausbildet, eine im gleichen Maß leicht blauverschobene Carbonylfrequenz.

An F-Zentren können sich monodentate Formylspezies bilden, bei denen der Carbonylsauerstoff schwache Wasserstoffbrückenbindungen zu einer nahen OH-Gruppe eingeht, während das Kohlenstoffatom mit einem Zinkatom der Fehlstelle verbunden ist (3.14.g – 3.14.k). Die Spektren dieser Formylspezies unterscheiden sich von denen an F^{2+}-Fehlstellen vor allem durch die

Tabelle 3.6: Schwingungsfrequenzen und Bildungsenthalpien von Formyl- und Hydroxymethylenspezies. Enthalpien in kJ mol^{-1}, Frequenzen in cm^{-1}.

	ν(CO)	δ(CH)	δ(OH)	ν(CH)	ν(OH)	ΔH_f	ΔG_f
CHO auf ZnO[1]	1520	1370	—	2770, 2661	—	—	—
3.14.a	1521	1365	—	2733	—	130	128
3.14.b	1509	1336	—	2796	—	156	153
3.14.c	1478	1361	—	2757	—	145	145
3.14.d	1532	1329	—	2768	—	134	132
3.14.e	1575	1344	—	2750	—	178	168
3.14.f	1571	1353	—	2735	—	196	181
3.14.g	1528	1307	—	2502	—	90	118
3.14.h	1449	1310	—	2399	—	117	145
3.14.i	1424	1303	—	2420	—	112	142
3.14.j	1442	1319	—	2609	—	91	124
3.14.k	1471	1306	—	2452	—	94	125
3.14.l	931	1264	1208	2872	3566	110	152
3.14.m	898	1210	1345	2829	3405	125	166
3.14.n	962	$\delta_{sym} = 1264$, $\delta_{asym} = 1489$		2899	3171	99	139

[1] Gemessen in IR-Untersuchungen an ZnO-Pulvern [116]

stark rotverschobene CH-Streckschwingung. Betrachtet man nur jeweils die stabilste Spezies an einer F^{2+}- und an einer F-Fehlstelle, Spezies 3.14.a und 3.14.g, so beträgt diese Frequenzverschiebung 231 cm^{-1}. Die CH-Biegeschwingung ist nur minimal rotverschoben und auch die Streckschwingung der Carbonylgruppe unterscheidet sich bei diesen beiden Spezies praktisch nicht. Dies gilt jedoch nicht für Spezies 3.14.h – 3.14.k, deren CO-Bindung durch eine zusätzliche Wechselwirkung mit jeweils einem nahen Zinkatom leicht geschwächt wird und deren Wellenzahl daher eher im Bereich der Spezies 3.14.c liegt.

Durch einen nachfolgenden erneuten Hydrierungsschritt mit geringer Aktivierungsenergie kann aus einer Formylspezies an einer F-Fehlstelle reversibel eine metastabile Hydroxymethylenspezies (3.14.l – 3.14.n) gebildet werden, die wiederum leicht zu einer Hydroxymethylspezies oder durch eine intramolekulare Umlagerungsreaktion sogar direkt zu Formaldehyd weiter reagieren kann [47–50]. Die Spektren dieser Spezies lassen sich leicht von denen der Formylspezies unterscheiden, da durch die Protonierung des Sauerstoffatoms des Adsorbaten hier keine Carbonylgruppe, sondern eine Hydroxylgruppe vorliegt. Dementsprechend sind in den Schwingungsspektren die bei deutlich tieferen Wellenzahlen (898 cm^{-1} – 962 cm^{-1}) anzutreffenden Banden der Streckschwingung der CO-Einfachbindung anstelle der typischen Carbonylsignale zu beobachteten. Zusätzlich treten im IR sehr intensive Streck- und Deformationsschwingungsbanden der OH-Gruppe auf. Die Spezies l in Abbildung 3.14 ähnelt den Formyl-

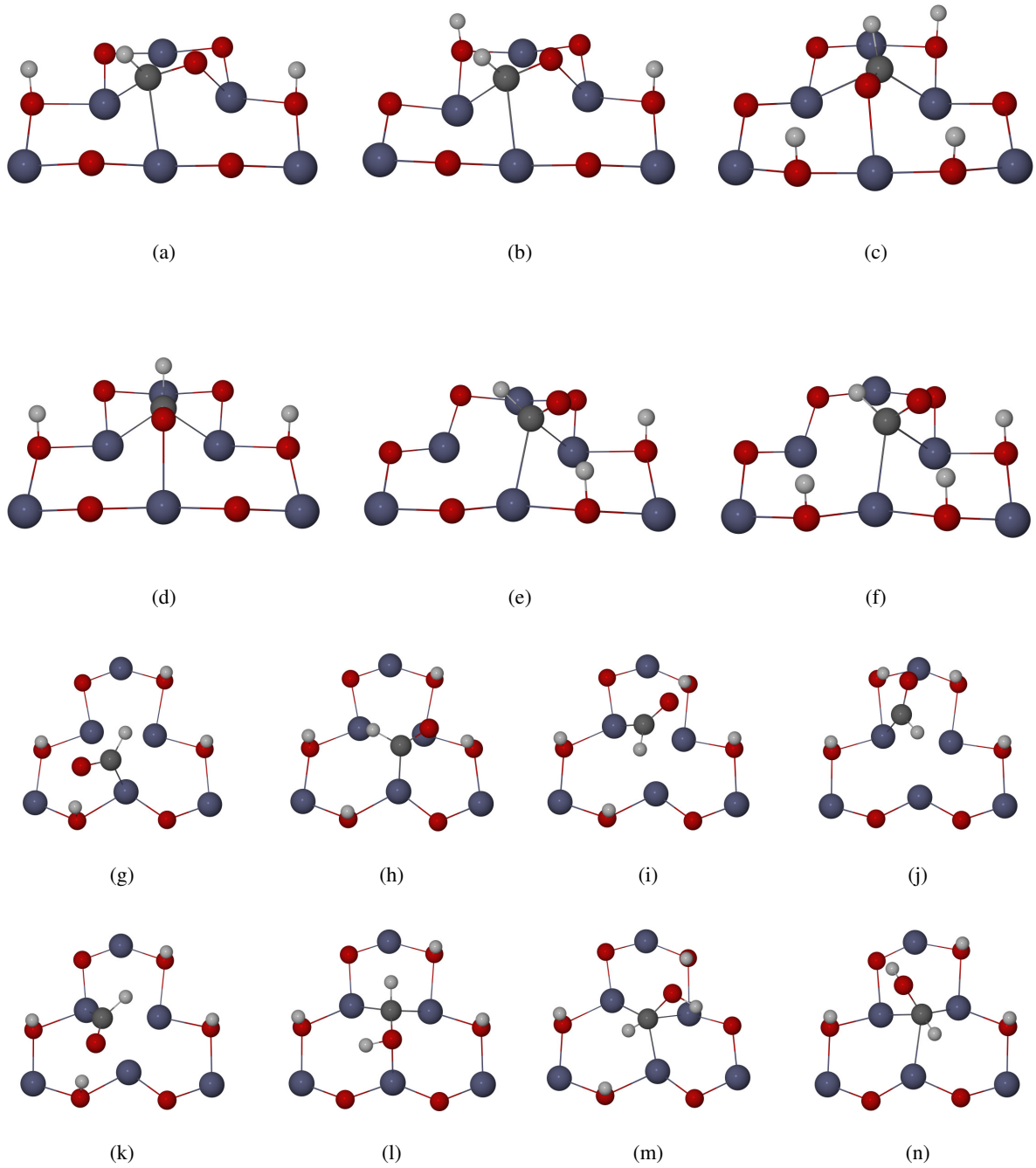


Abbildung 3.14: Formyl- und Hydroxymethylenspezies an Fehlstellen auf ZnO($000\bar{1}$). Gleichgewichtsstrukturen der Formylspezies an F^{2+}- (a – f) und F-Fehlstellen (g – k) sowie der Hydroxymethylenspezies (l – n).

spezies an einem F^{2+}-Zentrum, da hier das Kohlenstoffatom an zwei Zinkatome der Fehlstelle gebunden ist und das, hier nun protonierte, Sauerstoffatom mit dem verbleibenden Zinkatom koordiniert. Daher kann man diese Spezies als eine bidentate Hydroxymethylenspezies bezeichnen. Hingegen koordiniert das Kohlenstoffatom der monodentaten Varianten (3.14.m und 3.14.n) mit allen drei Zinkatomen der Fehlstelle, und die Hydroxylgruppe des Adsorbats geht Wechselwirkungen mit den angrenzenden OH-Gruppen bzw. einem unprotonierten Sauerstoffatom der Oberfläche ein. Durch diese Wechselwirkung zeigen die monodentaten Spezies eine rotverschobene OH-Streckschwingungsfrequenz und eine blauverschobene OH-Deformationsschwingungsbande. Eine Besonderheit tritt bei der Spezies 3.14.n auf, die zugleich auch die niedrigste Bildungsenthalpie aller Hydroxymethylenspezies hat. Bei den anderen Spezies ist die OH-Gruppe des Adsorbats parallel zur Oberfläche ausgerichtet. Bei dieser jedoch koordiniert der Wasserstoff des Adsorbats mit einem Sauerstoffatom der Oberfläche, so dass die OH-Bindung in diese Richtung ausgerichtet wird und damit parallel zur CH-Bindung ist. Dies hat zwei Auswirkungen: Zum einen ist hier die Abschwächung der OH-Bindung durch die Wasserstoffbrückenbindungen zur Oberfläche und die damit einhergehende Rotverschiebung im Schwingungsspektrum am stärksten ausgeprägt. Des Weiteren kombinieren dadurch die Normalmoden der CH- und OH-Deformation des Hydroxymethylens zu einer symmetrischen und einer asymmetrischen gemeinsamen Deformationsschwingung.

Vergleicht man die in dieser Arbeit berechneten Wellenzahlen mit den im IR-Experiment in Ref. 116 gewonnenen Daten, so zeigen die Formylspezies an F^{2+}-Fehlstellen (v.a. die energetisch günstigste Struktur 3.14.a) die größte Übereinstimmung mit den Messungen. Im Besonderen die CH-Bande bei 2770 cm^{-1} unterstützt diese Zuordnung. Allerdings könnte die zweite beobachtete, niedrigere CH-Bande bei 2661 cm^{-1} auf eine weitere Formylspezies an einem F-Zentrum wie Spezies 3.14.j hindeuten, auch wenn dabei die Abweichungen zum Experiment größer ausfallen. Die ohnehin metastabilen und daher kurzlebigen Hydroxymethylenspezies können jedoch sicher ausgeschlossen werden, da weder die typischen OH-Banden und ebenso wenig die deutlich niedrigere Wellenzahl der CO-Streckschwingung zu den experimentellen Befunden passen.

3.6 Formaldehyd, Acetal und Hydroxymethyl

Aus einer Formiat- oder einer Formylspezies an einer Sauerstofffehlstelle auf der sauerstoffterminierten ZnO($000\bar{1}$)-Oberfläche kann Formaldehyd gebildet werden. Dieses kann dann im weiteren Verlauf der Methanolsynthese zu einer Methoxyspezies umgesetzt werden [45–48]. Allerdings lassen jüngste Berechnungen der Aktivierungsbarrieren [50] Zweifel an diesen Vorstellungen aufkommen und legen nahe, dass an F^{2+}- oder F-Fehlstellen gebildetes Formaldehyd entweder nur als Nebenprodukt auftritt und nicht weiter reagiert oder nur durch Desorption – und damit unter Bruch des geschlossenen Katalysezyklus – und darauf folgender Readsorption an einer F^{2-}-Fehlstelle zu Methanol reagieren kann.

Sieht man von einer Desorption in die Gasphase ab, so kann Formaldehyd physisorbiert (Spezies 3.15.b und 3.15.c) oder chemisorbiert (Spezies 3.15.a, 3.15.d und 3.15.e) an der Oberfläche vorliegen. Durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms einer angrenzenden Hydroxylgruppe der Oberfläche kann es dann zu einer Hydroxymethylspezies (Spezies 3.15.f – 3.15.i) reagieren. Alternativ kann die Carbonylgruppe des Formaldehyds mit einer F^{2+}-Fehlstelle reagieren, so dass eine Acetalspezies (Spezies 3.15.j – 3.15.l) entsteht. Diese drei möglichen Formen, die alle auch direkt aus einer Formylspezies entstehen können [50], sollen in diesem Abschnitt diskutiert

Tabelle 3.7: Schwingungsfreqeunzen und Bildungsenthalpien von Formaldehyd, Hydroxymethyl- und Acetalspezies auf ZnO($000\bar{1}$). Gibbs-Enthalpien (ΔG_f) in kJ mol^{-1} und Schwingungsfrequenzen in cm^{-1}. Folgende Schwingungen werden aufgeführt: CO-Streckschwingung (ν(CO)), CH_2-Pendelschwingung ($\rho(CH_2)$), CH_2-Scherenschwingung ($\delta_{sciss}(CH_2)$), CH_2-Verdrehungsschwingung ($\tau(CH_2)$) CH_2-Kippschwingung ($\omega(CH_2)$), symmetrische ($\nu_s(CH_2)$) und asymmetrische ($\nu_a(CH_2)$) CH-Streckschwingung und die OH-Biegeschwingung (δ(OH)).

	$\omega(CH_2)$	$\rho(CH_2)$	$\tau(CH_2)$	$\delta_{sciss}(CH_2)$	δ(OH)	ν(CO)	$\nu_s(CH_2)$	$\nu_a(CH_2)$	ΔG_f
CH_2O	1027	1240	—	1474	—	1583	2839	2932	−46
CH_2O[1]	1167	1249	—	1500	—	1746	2782	2843	—
CH_2OH	595	1048	—	1469	1352	1187	3004	3128	52
3.15.a	1365	1243	1118	1498	—	1233	2775	2812	30
3.15.b	1018	1247	—	1486	—	1612	2811	2893	−112
3.15.c	1242	1290	—	1526	—	1677	2692	2856	−92
3.15.d	1181	1229	—	1443	—	951	2846	2908	98
3.15.e	1025, 1067	1199	—	1418	—	1255	2753	2822	161
3.15.f	1239	1103, 1169	—	1443	1508	984	2875	2962	103
3.15.g	1242	1095	—	1452	1281	952	2880	2941	120
3.15.h	1394	1087, 1126	1249	1492	1508	902, 1096	2860	2918	27
3.15.i	1398	1087, 1129	1250	1495	1504	898, 1126	2744	2909	32
3.15.j	1380	1101	1243	1406	—	945[3], 776[2]	2924	3006	160
3.15.k	1370	1111	1233	1446	—	940[3], 763[2]	2933	3014	92
3.15.l	1386	1130	1250	1472	—	1021[3], 904[2]	2875	2947	116

[1] experimentell gemessen [117] [2] asymmetrische OCO-Streckschwingung [3] symmetrische OCO-Streckschwingung

und schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden.

Schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Carbonylsauerstoff des Adsorbats und den Hydroxylgruppen ermöglichen die Physisorption von Formaldehyd an der polaren sauerstoffterminierten Oberfläche. Auf der fehlstellenfreien Oberfläche wird das Adsorbat zusätzlich durch eine schwache Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom und einem Sauerstoffatom der Oberfläche stabilisiert (Spezies 3.15.a). Dadurch ist die Struktur dieser Spezies im Gegensatz zu freiem Formaldehyd nicht länger planar. Vielmehr ist das Kohlenstoffatom näherungsweise tetraedrisch koordiniert. Der OCO-Winkel beträgt 110° und der HCH-Winkel 109.6°. Die geringe Bindungsstärke der CO-Bindung zur Oberfläche ist der Grund dafür, dass nicht der perfekte Tetraederwinkel eingenommen wird. Entsprechend ist die Bindungslänge mit 1.55 Å etwas länger als eine typische organische CO-Einfachbindung und die Wellenzahl der Streckschwingung (669 cm^{-1}) ungewöhnlich niedrig. Als weitere Konsequenz wird die Carbonylbindung des Adsorbats abgeschwächt, was sich in der größeren Bindungslänge von 1.33 Å (1.22 Å im freien CH_2O) und in einer Rotverschiebung der Frequenz ihrer Streckschwingung um 350 cm^{-1} äußert. Die CH_2-Kippschwingung hingegen wird um 338 cm^{-1} blauverschoben, und eine zusätzliche CH_2-Deformationsschwingung ($\tau(CH_2)$) kann beobachtet werden. Die symmetrische und asymmetrische CH_2-Streckschwingungen weisen einen ungewöhnlich geringen Frequenzunterschied auf.

Auch an F-Fehlstellen ermöglichen Wasserstoffbrückenbindungen die Stabilisierung von physisorbiertem Formaldehyd (Spezies 3.15.b und 3.15.c). Allerdings kann durch das fehlende Sauerstoffatom keine zusätzliche CO-Bindung ausgebildet werden, die den zuvor diskutierten charakteristischen Einfluss auf das Spektrum der Spezies 3.15.a ausübt. Daher ist die Adsorbatstruktur dieser beiden Spezies planar. Bei Spezies 3.15.b liegt die Adsorbatebene parallel zur Oberfläche und der Carbonylsauerstoff wechselwirkt mit den zwei angrenzenden Hydroxylgruppen. Im Fall der energetisch leicht günstigeren Spezies 3.15.c ist die Adsorbatebene orthogonal zur Oberfläche ausgerichtet. Es besteht eine schwache Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Carbonylsauerstoff seiner OH-Gruppe. Eine weitere OH-Brücke zwischen einem Wasserstoffatom des Adsorbats und einem freien Sauerstoffatom der Oberfläche stabilisiert die Spezies zusätzlich. Das Spektrum der Spezies 3.15.b ist dem von freiem Formaldehyd sehr ähnlich. Bei Spezies 3.15.c führt die Wechselwirkung des Wasserstoffatoms des Adsorbats mit dem Oberflächenatom zu Verschiebungen der Banden der CH_2-Deformationsschwingungen, was allerdings durch die schwache IR-Intensität experimentell schwer beobachtbar ist. Die Vergrößerung des Frequenzunterschieds zwischen der symmetrischen und der asymmetrischen

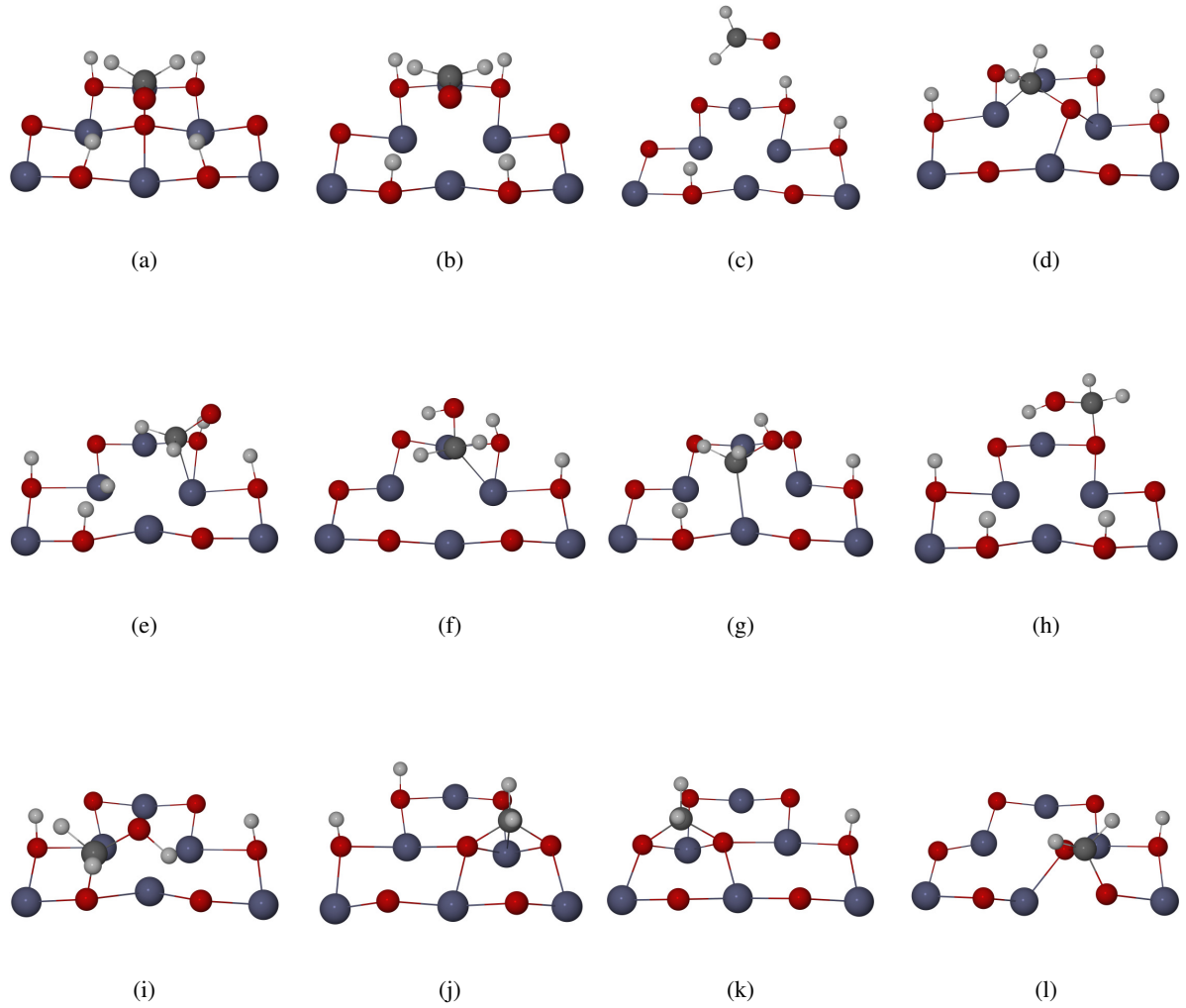


Abbildung 3.15: CH_2O-Spezies auf ZnO(000$\overline{1}$). Gleichgewichtsstrukturen der Spezies, die aus der Adsorption von Formaldehyd auf der ZnO(000$\overline{1}$)-Oberfläche entstehen: Formaldehydspezies auf der fehlstellenfreien Oberfläche (a) und an F- (b – d) und F^{2-}-Fehlstellen (e), Hydroxymethylspezies an F^{2+}- (f und g) und F-Fehlstellen (h und i) sowie Acetalspezies an F^{2+}-Fehlstellen (j – l).

CH_2-Streckschwingung, die ebenfalls durch diese Wasserstoffbrückenbindung verursacht wird, sollte hingegen im Experiment deutlich identifizierbar sein, sofern diese Spezies eine hinreichend große Lebensdauer aufweist. Letzteres ist aber aufgrund der geringen Bindungsenergien und der vermutlich niedrigen Aktivierungsenergien, die zum Beispiel zur Umwandlung in eine andere physisorbierte Form (wie z. B. Spezies 3.15.a und 3.15.b) überwunden werden müssen, eher fraglich.

Eine F^{2-}-Fehlstelle ist stark genug reduziert, um eine schwache Bindung zwischen einem Zinkatom der Fehlstelle und dem Kohlenstoffatom des Formaldehyds auszubilden, so dass in diesem Fall das resultierende Adsorbat (Spezies 3.15.e) wieder angewinkelt vorliegt. Wie schon im Fall von Spezies 3.15.a wird dadurch die Carbonylbindung geschwächt und die zugehörige Streckschwingungsfrequenz rotverschoben. Auch die 1.55 Å kurzen Wasserstoffbrückenbindungen vom Carbonylsauerstoff zu den Wasserstoffatomen der Hydroxylgruppen der Oberfläche werden gestärkt. Dadurch werden wiederum deren OH-Bindungsstärken vermindert, so dass eine bemerkenswerte Rotverschiebung der OH-Streckschwingungsfrequenzen auf 2408 cm^{-1} und 2976 cm^{-1} resultiert. Ebenso werden die Wellenzahlen der OH-Biegeschwingungen auf 1287 cm^{-1} blauverschoben. Die Normalmoden dieser angrenzenden OH-Gruppen koppeln als weitere Konsequenz dieser verstärkten Wasserstoffbrückenbindungen stark mit den CH_2-Deformations- und CH_2-Streckschwingungen, d.h. die Normalmoden der CH_2-Schwingungen enthalten einen starken Beitrag der Streckung bzw. Deformation der OH-Gruppen. Dadurch weisen die Wellenzahlen der CH_2-Banden charakteristische Verschiebungen auf.

Hydroxymethylspezies können an F^{2+}- (Spezies 3.15.f und 3.15.g) und an F-Zentren (Spezies 3.15.h und 3.15.i) entstehen. Da bei diesen Spezies – durch die Hydrierung des Carbonylsauerstoffs des Formaldehyds – anstelle der Carbonylgruppe eine Alkoholgruppe vorliegt, lassen sich diese Spezies sehr gut anhand der typischen Streckschwingung der CO-Einfachbindung mit Wellenzahlen zwischen 984 cm^{-1} und 1126 cm^{-1} von den physisorbierten Formaldehydspezies unterscheiden. Auch wenn in den theoretischen Modellen in Refs. 47, 48 und 50 eine gewisse Uneinigkeit über die Stabilität und die Bedeutung solcher Hydroxymethylspezies vorherrscht, so deuten alle Modelle daraufhin, dass diese Spezies unter experimentellen Bedingungen vermutlich nicht oder nur sehr schwer beobachtbar sind. Entweder bildet sich aus ihnen leicht eine Methoxyspezies [47] oder sogar direkt physisorbiertes Methanol [48]. Die Untersuchungen von Roßmüller [50] legen hingegen die Vermutung nahe, dass die Aktivierungsbarierren für diese Schritte zu groß sind. Jedoch zeigen die Berechnungen in Ref. 50 auch, dass die Rückreaktion zu physisorbiertem Formaldehyd ohne große Barrieren und unter Energiegewinn erfolgt, so dass auch diese Untersuchungen eine kurze Lebensdauer der Hydroxymethylspezies vorhersagen.

An F^{2+}-Fehlstellen ist das Kohlenstoffatom des Adsorbats an ein Zinkatom der Vakanz gebunden und weitere schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Hydroxylgruppe und einem Wasserstoff- (Spezies 3.15.f) oder Sauerstoffatom (Spezies 3.15.g) der Oberfläche sorgen auch hier für eine weitere Stabilisierung. Dabei unterscheiden sich die Spektren der Spezies 3.15.f

und Spezies 3.15.g vor allem durch die Schwingungsfrequenzen der OH-Streckschwingung, da die OH-Bindung bei Spezies 3.15.f durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wasserstoffatom des Adsorbats und dem Sauerstoffatom der Oberfläche zusätzlich geschwächt wird. Dementsprechend ist die OH-Streckschwingungsfrequenz bei Spezies 3.15.f stärker rotverschoben (3138 cm^{-1}) als bei Spezies 3.15.g (3542 cm^{-1}). Aus demselben Grund liegt auch die Wellenzahl der OH-Biegeschwingung eher im Bereich des freien CH_2OH und nicht bei etwa 1508 cm^{-1}, dem typischen Wert für die anderen Hydroxymethylspezies, deren Hydroxylgruppe eben jeweils durch die zuvor beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungen geschwächt wird.

An F-Fehlstellen bindet das Kohlenstoffatom des Adsorbats bevorzugt an ein Sauerstoffatom nahe der Fehlstelle, wobei die resultierende CO-Bindung, vergleichbar mit Spezies 3.15.a, nahezu senkrecht auf der $(000\bar{1})$-Fläche steht. Deshalb ist auch hier wieder eine CH_2-Verdrehungsschwingung ($\tau(CH_2)$) zu beobachten und die CH_2-Kippschwingung ist blauverschoben. Die CO-Bindung des Hydroxymethyls ist stärker als bei den Spezies an der F^{2+}-Fehlstelle, wie auch die im Vergleich blauverschobenen Streckschwingungsfrequenzen zeigen. Folgerichtig ist die Bindung des von der Oberfläche abstrahierten Wasserstoffatoms an das Sauerstoffatom des Adsorbats schwächer, und so sind die Banden der OH-Streckschwingung deutlich rotverschoben (2916 cm^{-1} bei Spezies 3.15.h und sogar 2554 cm^{-1} bei Spezies 3.15.i). Ebenso ist die CO-Bindung zur Oberfläche jeweils eine starke Bindung, deren Streckschwingungen Wellenzahlen von 902 cm^{-1} (Spezies 3.15.h) bzw. 898 cm^{-1} (Spezies 3.15.i) aufweisen.

Acetalspezies können nur an F^{2+}-Fehlstellen (Spezies 3.15.i – 3.15.k) auftreten, da nur hier die Fehlstelle keine negative Ladung trägt, die repulsiv auf das Sauerstoffatom des Adsorbats wirken könnte. Dieses Sauerstoffatom kann nun entweder mit zwei (Spezies 3.15.k) oder mit allen drei Zinkatomen (Spezies 3.15.i und 3.15.j) der Fehlstelle koordinieren. Im ersten Fall sind die ZnO-Abstände 2.0 Å, im zweiten 2.1 Å – 2.3 Å lang. In jedem Fall weist die Acetalspezies keine einzelne CO-Streckschwingung auf. Stattdessen kann jeweils eine symmetrische und asymmetrische OCO-Streckschwingung bei niedrigen Wellenzahlen — eben im Bereich von CO-Einfachbindungen — beobachtet werden. Da diese allerdings im Bereich der OH-Deformationsbanden liegen (in der Regel unterhalb von 850 cm^{-1}), könnte die experimentelle Auflösung des CO-Signals mit der jeweils tieferen Frequenz, die bei den Spezies 3.15.k und 3.15.i jeweils nur etwa 750 cm^{-1} beträgt, erschwert werden. Bei Spezies 3.15.k sind aufgrund der geringeren Koordinationszahl des Sauerstoffatoms, das die Fehlstelle auffüllt, die Frequenzen dieser Normalmoden um etwa 100 cm^{-1} blauverschoben. Der Frequenzunterschied zwischen symmetrischer und asymmetrischer Streckschwingungen ist bei dieser Spezies

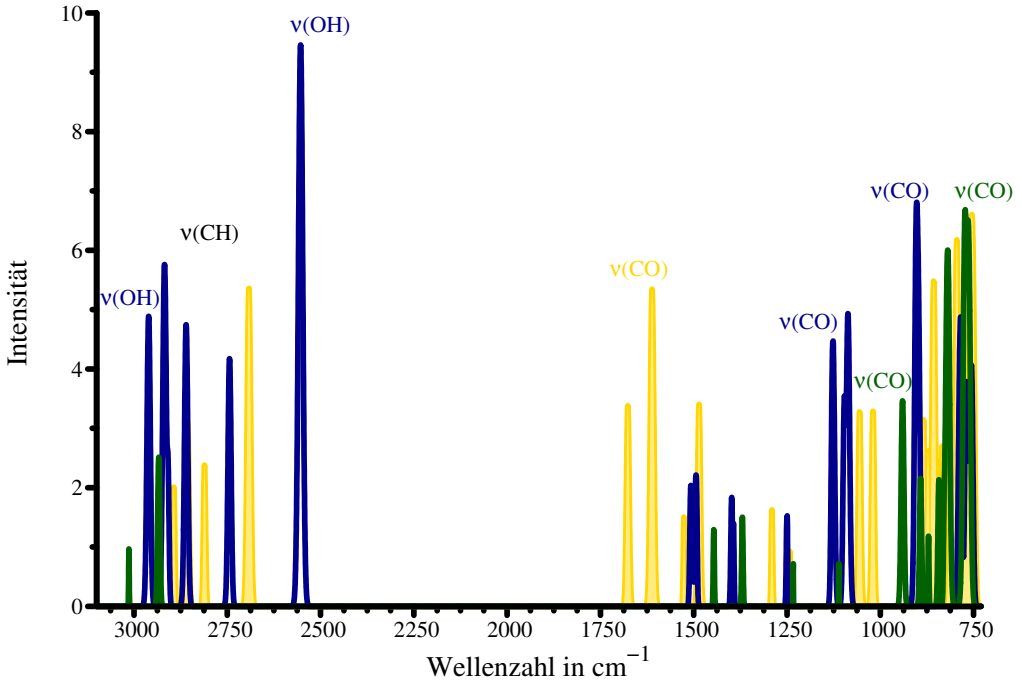


Abbildung 3.16: IR-Spektren der CH_2O-Spezies auf ZnO(000$\bar{1}$). Überlagerte Spektren der Formaldehyd- (3.15.b und 3.15.c, gelb), Hydroxymethyl- (3.15.h und 3.15.i, blau) und Acetalspezies (3.15.k, grün) mit den niedrigsten Bildungsenthalpien. Die CH- und OH-Deformationsbanden sind nicht markiert.

lediglich 117 cm^{-1} statt 169 cm^{-1} (3.15.i) bzw. 177 cm^{-1} (3.15.j). Die Banden der CH_2-Schwingungen aller Acetalspezies unterscheiden sich nur geringfügig von den Hydroxymethylspezies an F-Zentren. Bemerkenswert ist, dass die Bildungsenthalpien der Acetale aufgrund der Repulsion zwischen den Wasserstoffatomen des Adsorbats und denen der Oberfläche stark von der umgebenden lokalen Wasserstoffkonfiguration abhängen. Je weniger repulsiv wechselwirkende Wasserstoffatome der Oberfläche an die CH_2-Gruppe des Adsorbats angrenzen, um so niedriger ist die Bildungsenthalpie. Spezies 3.15.k ist hierbei von besonderem Interesse, da sie nicht nur die niedrigste Bildungsenthalpie aller untersuchten Acetalspezies aufweist, sondern auch exergonisch aus einer Formylspezies (3.14.a) entstehen kann, wobei dabei nur eine vergleichsweise geringe Aktivierungsbarriere überwunden werden muss [50].

3.7 Methanol und Methoxy

Letztendlich muss in der Methanolsynthese auf der ZnO-Oberfläche entweder eine Methoxyspezies entstehen, die dann durch Transfer eines Protons von der Oberfläche zu einer physisorbierten Methanolspezies umgesetzt wird, oder es wird direkt (z.B. aus einer Hydroxymethylenspezies) physisorbiertes Methanol gebildet. Beide Möglichkeiten werden in den bereits zuvor erwähnten theoretischen Modellen [45–50] kontrovers diskutiert. *In situ* IR-Untersuchungen an $Cu/ZnO/Al_2O_3$-Katalysatormischungen [108] und an reinen ZnO-Pulvern [105] konnten zeigen, dass auch Methoxyspezies aus CO und H_2 gebildet werden. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch, dass an reinen ZnO-Pulvern selbst unter deutlich milderen Bedingungen – wobei Druck und Temperatur stellenweise deutlich niedriger sind als in der technischen Katalyse – die Bildung von Methanol nach Vorbehandlung mit Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid nachgewiesen werden konnte [105, 106]. In Ref. 106 gelingt dies sogar durch sequentielle Vorbehandlung mit CO und H_2, wodurch sich Einblicke in den Reaktionsmechanismus ergeben, die unter anderem im Ref. 50 näher ausgeführt werden.

Methanol- und Methoxyspezies entstehen auch nach der Adsorption von Methanol auf der $ZnO(10\bar{1}0)$- und der $ZnO(000\bar{1})$-Oberfläche, wobei die dissoziative Adsorption (die zur Bildung einer Methoxyspezies nötig ist) schon bei 100 K erfolgt. Bei solch niedrigen Temperaturen dominiert aber die molekulare Adsorption noch, und erst mit zunehmender Temperatur verliert sie an Bedeutung [118]. Daher eignen sich auch spektroskopische Messungen in einer Methanolatmosphäre bzw. an mit Methanol vorbehandelten Proben zur Untersuchung solcher Oberflächenspezies. Derartige Messungen wurden nicht nur an $Cu/ZnO/Al_2O_3$-Katalysatoren [109,110], sondern auch an reinen ZnO- und Au/ZnO-Pulvern [112] durchgeführt. In Tabelle 3.8 sind die in diesen Experimenten gemessenen Frequenzen den hier berechneten gegenüber gestellt.

Methanolspezies können sich auf der defektfreien $ZnO(000\bar{1})$-Oberfläche (Spezies 3.17.a) und an F-Fehlstellen (Spezies 3.17.b) bilden. Dabei wird das Adsorbat durch Wasserstoffbrückenbindungen zu den Wasserstoff- und Sauerstoffatomen der Oberfläche stabilisiert. Die damit einhergehende Schwächung der OH-Bindung der Hydroxylgruppe des Methanols äußert sich in einer starken Rotverschiebung der Wellenzahl der zugehörigen Streckschwingung (2588 cm^{-1} für Spezies 3.17.a und 2447 cm^{-1} für Spezies 3.17.b). Ebenso werden die Frequenzen der OH-Streckschwingungen der Hydroxylgruppe der Oberfläche, die an den Wasserstoff-

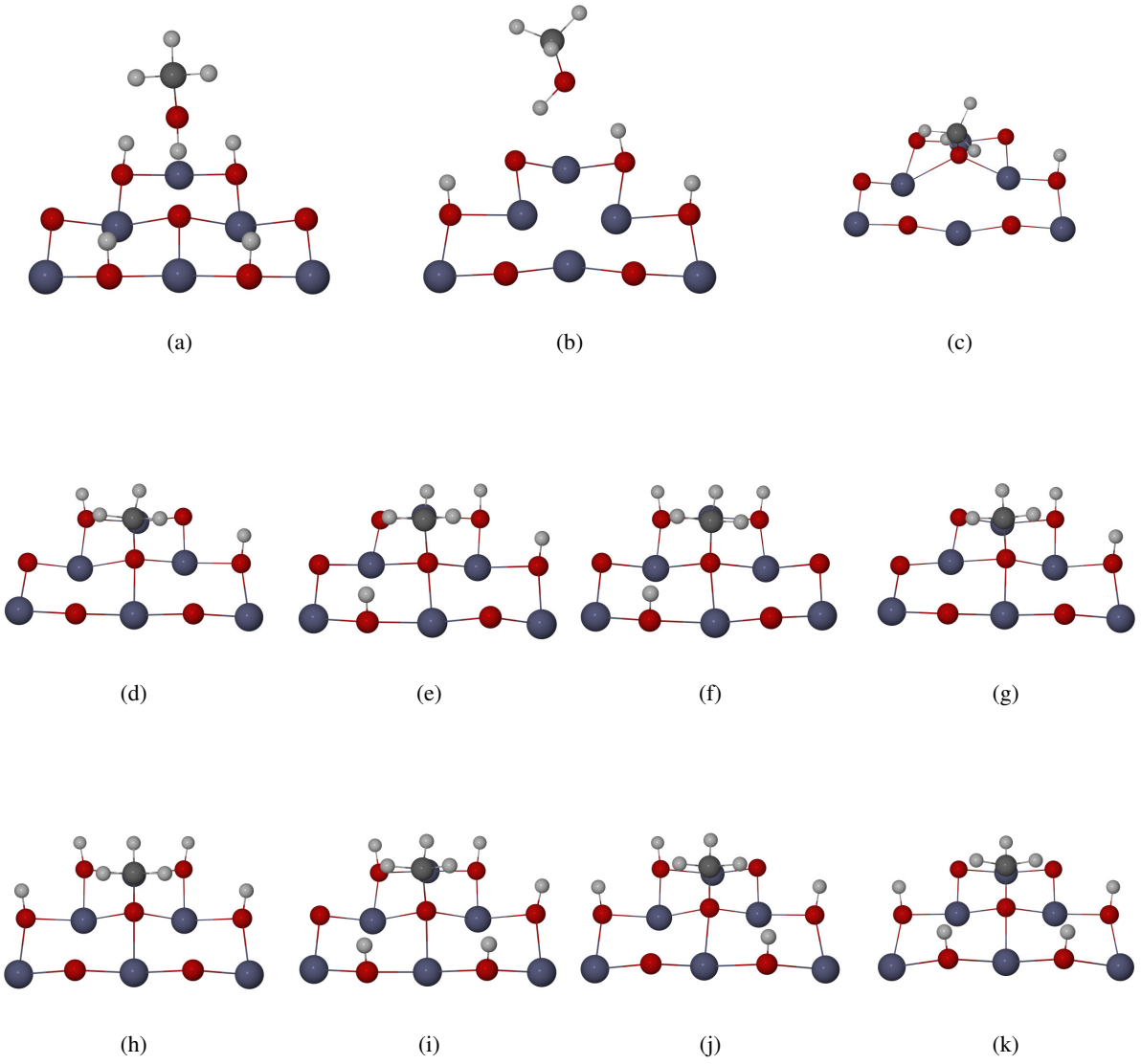
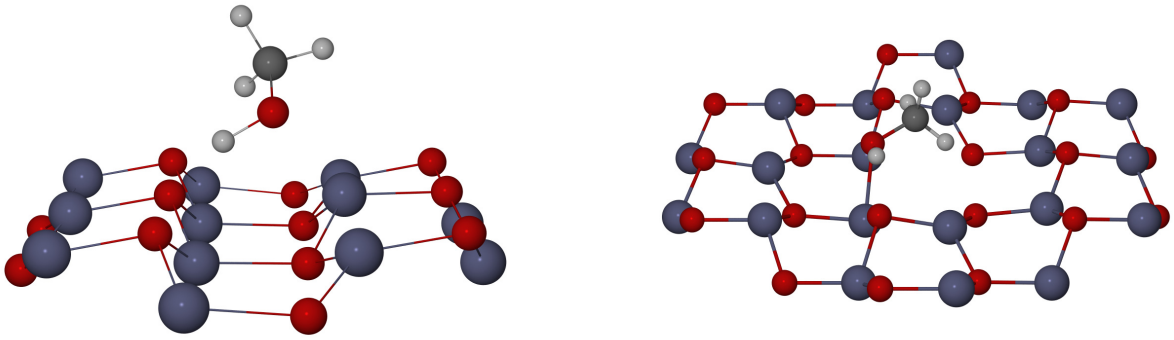


Abbildung 3.17: Gleichgewichtsstrukturen von Methanol- und Methoxyspezies auf ZnO(000$\bar{1}$). Molekular adsorbiertes Methanol auf der fehlstellenfreien Oberfläche (a) sowie an einer F^{2+}- (c) und einer F-Fehlstelle (b) sind ebenso abgebildet wie die untersuchten Methoxyspezies an F^{2+}- (d – g) und F-Fehlstellen (h – k).

brückenbindungen beteiligt sind, im Vergleich zur idealen Oberfläche rotverschoben (3332 cm^{-1} bis 3460 cm^{-1}). Durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche spaltet sich die OH-Deformationsbande des Adsorbats auf. Das Spektrum zeigt nun eine OH-Deformationsschwingung parallel zur Oberfläche mit niedriger Wellenzahl von 1113 cm^{-1} bzw. 1103 cm^{-1} und eine orthogonal zur Oberfläche mit höherer Wellenzahl von 1538 cm^{-1} bzw. 1418 cm^{-1}. Da die Deformationsschwingungen der Methylgruppe ebenfalls in diesem Bereich liegen, zeigen deren Normalmoden ebenfalls geringe Beiträge einer OH-Biegeschwingung, wodurch die Intensität dieser Banden erhöht wird.

An F^{2+}-Zentren reagiert Methanol leicht unter Deprotonierung der Alkoholgruppe, so dass eine Methoxyspezies entsteht (Spezies 3.17.d – 3.17.g). Das Sauerstoffatom des Methoxyanions füllt dabei die Fehlstelle auf. Das transferierte Proton bildet mit einem angrenzenden Sauerstoffatom der Oberfläche eine neue Hydroxylgruppe. Die Methanolspezies 3.17.c kann dabei als ein metastabiles Intermediat auf dem Reaktionspfad zu einer Methoxyspezies interpretiert werden [50]. Das adsorbierte Methanol geht eine koordinative Bindung mit einem Zinkatom der Fehlstelle ein. Der immer noch am Sauerstoffatom des Methanols gebundene protische Wasserstoff der Alkoholgruppe (Bindungslänge 1.01 Å) wird Teil einer stabilisierenden Wasserstoffbrückenbindung (1.79 Å) mit einem angrenzenden Sauerstoffatom der Oberfläche. Auch hieraus resultiert eine sehr stark rotverschobene OH-Streckschwingungsfrequenz von 2370 cm^{-1}. In den Spektren dieser Methanolspezies (Spezies 3.17.a – 3.17.c) sind, anders als im Falle des freien Methanols, zwei OH-Deformationsbanden zu erkennen, jeweils verursacht durch die Biegeschwingung senkrecht bzw. parallel zur Oberfläche, wobei der Frequenzunterschied bis zu 425 cm^{-1} beträgt. Durch diese Aufteilung der OH-Banden, die im freien Methanol bei 1363 cm^{-1} liegt, in zwei einzelne Signale, weist eine der beiden Deformationsschwingungen jeweils eine ungewöhnlich hohe Wellenzahl von über 1500 cm^{-1} auf. Lediglich beim metastabilen Intermediat 3.17.c ist diese Aufspaltung geringer, so dass dieses OH-Signal bei einer etwa 100 cm^{-1} niedrigeren Wellenzahl anzutreffen ist.

Betrachtet man die Methoxyspezies an einer F^{2+}- (Spezies 3.17.d – 3.17.g) und jene an einer F-Fehlstelle (Spezies 3.17.h – 3.17.k), so fällt auf, dass sich deren Spektren, abgesehen von den fehlenden Banden der Deformationsschwingung und der Streckschwingung der hier nicht vorliegenden OH-Gruppe, nur geringfügig von denen der Methanolspezies unterscheiden und auch die Oxidationsstufe und die lokale Wasserstoffkonfiguration der Oberfläche nur einen geringen Einfluss zeigt. Die Methanolspezies lassen sich allerdings von den Methoxyspezies durch die tendenziell leicht rotverschobenen CO-Banden (max. 94 cm^{-1}) unterscheiden. Zwar zeigen auch



(a) (b)

Abbildung 3.18: Gleichgewichtsstrukturen von Methanolspezies auf ZnO($10\bar{1}0$). Abgebildet sind die optimierten Geometrien von molekular adsorbiertem Methanol an der fehlstellenfreien Oberfläche (a) und an einer Dimerfehlstelle (b).

die Methoxyspezies an der F-Fehlstelle gegenüber denen an einer F^{2+}-Fehlstelle tendenziell eine solche Verschiebung zu leicht niedrigeren CO-Streckschwingungsfrequenzen (max. 29 cm^{-1}), jedoch sind diese Unterschiede im Rahmen der Genauigkeit der angewandten Methode vernachlässigbar.

Während die Methoxyspezies an einer F^{2+}-Fehlstelle (Spezies 3.17.d – 3.17.g) sehr stabil sind und Methanol in der Tat ohne Reaktionsbarriere direkt zu diesen Spezies reagiert, sind die Desorptionsenthalpien von Methoxyspezies an F-Fehlstellen (Spezies 3.17.h – 3.17.k) deutlich niedriger [47, 50]. Daraus folgt, dass die Methanolsynthese, falls sie eine Methoxyspezies als Intermediat hat, günstiger über eine solche Spezies an einer F-Fehlstelle verläuft.

Auf der defektfreien gemischtterminierten ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche liegt ein einzelnes Methanolmolekül bevorzugt molekular vor (Spezies 3.18.a). Die Bildung dieser Spezies wird gegenüber der dissoziativen Adsorption, die zu einer Methoxyspezies und der Protonierung eines Sauerstoffatoms der Oberfläche führen würde, energetisch bevorzugt, wie auch erst vor Kurzem von Kiss *et al.* gezeigt werden konnte [119]. Wieder beruht die Bindung dieser Spezies auf schwachen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der OH-Gruppe des Adsorbats und Sauerstoff- bzw. Zinkatomen der Oberfläche, wodurch auch diese Spezies eine bemerkenswert stark rotverschobene Wellenzahl der OH-Streckschwingung aufweist (2022 cm^{-1}). Die Bande

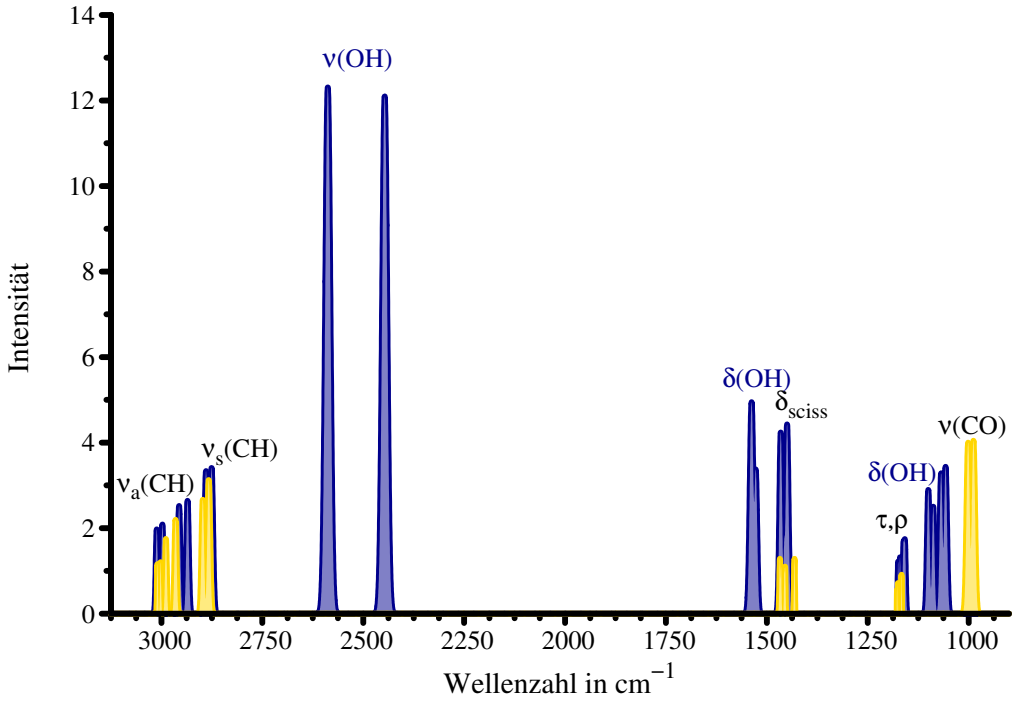


Abbildung 3.19: IR-Spektren von Methanol und Methoxy auf ZnO(000$\bar{1}$). Abgebildet sind die überlagerten Spektren der energetisch günstigsten Methanol- (Spezies a und b in Abb. 3.17, gelb) und Methoxyspezies (Spezies d und f in Abb. 3.17, blau) auf der ZnO(000$\bar{1}$)-Oberfläche

der Deformationsschwingung der Hydroxylgruppe mit der niedrigeren Wellenzahl (bei Spezies 3.17.a – 3.17.c zwischen 1103 cm^{-1} und 1126 cm^{-1}) kombiniert bei dieser Spezies mit der Mode der CH_2-Drehschwingung, so dass hier zwei τ-Signale im Spektrum auftreten.

Auch an einer Dimerfehlstelle auf der ZnO(10$\bar{1}$0)-Oberfläche kann Methanol molekular adsorbieren (Spezies 3.18.b). Hierbei wird die Hydroxylgruppe des Adsorbats nicht so sehr geschwächt wie im Fall der zuvor diskutierten Methanolspezies, so dass die OH-Streckschwingung dieser Spezies nur im geringerem Maß rotverschoben ist. Die OH-Deformationsbanden sind stärker rotverschoben und der Frequenzunterschied zwischen beiden Signalen fällt mit 481 cm^{-1} deutlich größer aus.

Um die Wellenzahlen solcher Methoxy- und Methanolspezies zu untersuchen, eignen sich Experimente, in denen die Oberfläche Methanol ausgesetzt wird, wobei dann ggf. die Methanoloxidation einsetzen kann. Tatsächlich zeigen derartige IR- bzw. EELS-Untersuchungen an Cu/ZnO/Al_2O_3-Katalysatoren [109, 110], an reinen ZnO- und Au/ZnO-Pulvern [112] und auch

auf ZnO($000\bar{1}$)- und ZnO($10\bar{1}0$)-Einkristalloberflächen [118, 119] die Bildung solcher Spezies. Darüber hinaus kann an reinem ZnO, das mit H_2 und CO vorbehandelt wurde, ebenfalls die Ausbildung von Methoxyspezies (sogar schon bei niedrigen Temperaturen) beobachtet werden [105, 106]. In Tabelle 3.8 werden die in diesen Experimenten gemessenen Frequenzen den hier berechneten gegenüber gestellt.

Ein großes Problem bei der Zuordnung der an ZnO-Pulvern ermittelten Schwingungsfrequenzen ist, dass die einzelnen diskutierten Adsorptionsplätze auf der ZnO($000\bar{1}$)- und der ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche in der Regel nur einen relativ geringen Einfluss auf die Wellenzahlen haben. Die Methoxyspezies an F^{2+}- und F-Fehlstellen auf der ZnO($000\bar{1}$)-Oberfläche haben sehr ähnliche Spektren und auch die umgebende Wasserstoffkonfiguration der Oberfläche hat nur einen geringen Einfluss auf die Lage der Banden der untersuchten Spezies. Daher ist es im Rahmen der Genauigkeit der angewandten Methodik nicht möglich, mit Hilfe von experimentellen Daten sichere Aussagen bezüglich des Bindungsplatzes (F- oder F^{2+}-Zentrum) der beobachteten Methoxyspezies zu treffen. Des Weiteren unterscheiden sich die Frequenzen der Methoxyspezies von der Methanolspezies nur durch die OH-Deformationsbande, die im IR-Spektrum eine vergleichsweise geringe Intensität zeigt, und dem Signal der OH-Streckschwingung. Die letztere Wellenzahl liegt wiederum im Bereich der entsprechenden Schwingung der Hydroxylgruppen der Oberflächen und kann durch diese maskiert werden. Daher kann nicht sicher ausgeschlossen werden, dass in Ref. 105 und Ref. 106 nicht eine physisorbierte Methanolspezies beobachtet wurde. Interessant ist in diesem Zusammenhang z. B. auch, dass die in Ref. 106 berichteten Frequenzen auch zu einer Acetalspezies (wie Spezies 3.15.k) gehören könnten, die unter Überwindung einer vergleichsweise geringen Aktivierungsenthalpie und unter Energiegewinn [50] aus einer Formylspezies (Spezies 3.14.a) gebildet werden kann. Diese Ungewissheit ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die zur sicheren Unterscheidung dieser beiden Spezies kritische CO-Streckschwingung (bzw. die OCO-Streckschwingungen der Acetalespezies) in Ref. 106 nicht experimentell aufgelöst werden konnte. Die beiden in Ref. 112 beobachteten Spezies, die sich nur durch die CO-Streckschwingungsfrequenz unterscheiden, lassen sich ebenso schwierig zuordnen. Bedenkt man die in Ref. 119 auf der ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche beobachtete Spezies, die eine CO-Streckschwingung bei 1068 cm^{-1} aufweist, so ist nicht sicher, dass die vermutete Zuordnung des in Ref. 112 beobachteten Signals bei 1046 cm^{-1} (das sich im Verlauf der Methanoloxidation nicht ändert) wirklich zu einer Spezies auf der ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche stimmt. Genauso gut käme auch die Zuordnung der Signale zu Spezies an unterschiedlichen Defekten auf der ZnO($000\bar{1}$)-Oberfläche in Frage.

Tabelle 3.8: Schwingungsfrequenzen und Bildungsenthalpien von Methanol- und Methoxyspezies auf ZnO(000$\bar{1}$). Schwingungsfrequenzen in cm^{-1}, Bildungsenthalpien (ΔH_f und ΔG_f) in kJ mol^{-1}. Die Wellenzahlen folgender Schwingungen werden aufgeführt: Biege- ($\delta(CH_3)$), Scher- ($\delta_{sciss}(CH_3)$), Kipp- ($\omega(CH_2)$) und Drehschwingungen ($\tau(CH_2)$) der Methylgruppe und deren symmetrische ($\nu_s(CH_3)$) und asymmetrische ($\nu_a(CH_3)$) Streckschwingungen, CO-Streckschwingung ($\nu(CO)$) und die Biege- ($\delta(OH)$) und Streckschwingung ($\nu(OH)$) der Hydroxylgruppe.

	ν(CO)	$\delta(CH_3)$	$\omega(CH_2)$	$\tau(CH_2)$	$\delta_{sciss}(CH_3)$	$\nu_s(CH_3)$	$\nu_a(CH_3)$	δ(OH)	ν(OH)	ΔH_f	ΔG_f
freies CH_3OH	1067	1465	1070	1161	1454, 1465	2859	2896, 3008	1363	3694	−134	−101
freies CH_3OH[1]	1033	1455	1060	1165	1477	2844	2960, 3000	1345	3681	—	—
				auf der ZnO(000$\bar{1}$)-Oberfläche:							
3.17.a	1068	1450	1158	1175	1456, 1465	2876	2935, 2998	1126, 1528	2588	−222	−189
3.17.b	1057	1450	1161	1170	1458, 1466	2889	2956, 3012	1113, 1538	2447	−148	−196
3.17.c	977	1446	1156	1170	1463, 1473	2924	3028, 3040	1103, 1418	2370	32	64
3.17.d	988	1386	1178	1167	1457, 1468	2898	2989, 3010	—	—	−107	−63
3.17.e	1003	1425	1163	1175	1445, 1474	2889	2982, 2992	—	—	−81	−39
3.17.f	1001	1431	1166	1175	1455, 1465	2883	2965, 3002	—	—	−109	−64
3.17.g	991	1431	1179	1162	1447, 1468	2898	2989, 3011	—	—	−66	−32
3.17.h	976	1412	1147	1158	1441, 1468	2887	2984, 3007	—	—	−77	−9
3.17.i	977	1405	1146	1152	1448, 1461	2879	2959, 2991	—	—	−76	−8
3.17.j	974	1410	1146	1150	1446, 1462	2896	2979, 3003	—	—	−83	−13
3.17.k	981	1418	1160	1149	1450, 1453	2887	2964, 3017	—	—	−69	0
				auf der ZnO(10$\bar{1}$0)-Oberfläche:							
3.18.a	1027	1446	1173	1078, 1219	1456, 1477	2872	2954, 2990	1570	2022	−271	−112
3.18.a[6]	1068	1403	—[7]	1124, 1172	1434, 1443	2919	2991, 3016	—[7]	—[7]	—	—
3.18.b	966	1398	1138	1170	1441, 1463	2897	3005, 3083	917, 1398	3101	—	—
				Vergleich zum Experiment:							
auf ZnO[2]	—	1467	—	—	—	2817	2933	—	—	—	—
auf ZnO[3]	1067, 1046[4]	1468	—	—	—	2817	2932	—	—	—	—
auf ZnO(10$\bar{1}$0)[5]	1068	1465	—	1160	—	2815	2915	—	—	—	—

[1] Gemessen (Gasphase) [80]
[2] Gemessen an reinen ZnO-Nanopartikeln nach Vorbehandlung mit 1. O_2/He, 2. H_2 und 3. CO [106] [3] Gemessen an ZnO-Nanopartikeln während der Methanoloxidation [106, 112]
[4] Wird einer Spezies auf ZnO(10$\bar{1}$0) zugeordnet [5] Gemessen auf der ZnO(10$\bar{1}$0)-Einkristalloberfläche [119] [6] Berechnet in periodischen DFT-Rechnungen (PBE-Funktional) [119]
[7] In Ref. 119 nicht angegeben

3.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die berechneten Schwingungsspektren von Adsorbaten auf der ZnO(000$\bar{1}$)- und der ZnO(10$\bar{1}$0)-Oberfläche diskutiert.

Die hier berechneten Schwingungsfrequenzen der Hydroxylgruppen auf der fehlstellenfreien ZnO(000$\bar{1}$)-Oberfläche und an Fehlstellen auf eben dieser (s. Abb. 3.2 – 3.4), decken sich mit experimentellen Befunden aus Ref. 85 und Ref. 86. Die Wellenzahlen der Streckschwingungen von OH-Gruppen an V_{2H_2O}, F^{2+}- und F-Fehlstellen unterscheiden sich nur geringfügig von denen auf der defektfreien Oberfläche. Jedoch konnte gezeigt werden, dass OH-Gruppen an reduzierten Bereichen der Oberfläche wie z. B. F^{2-}-Fehlstellen eine deutlich rotverschobene Streckschwingungsfrequenz aufweisen. Diese Erkenntnis passt zu Beobachtungen, die in Experimenten an ZnO-Pulvern [85] gemacht wurden. Jedoch konnten solche rotverschobenen OH-Streckschwingungsfrequenzen nicht auf der oxidierten Einkristalloberfäche beobachtet werden [86]. Die im Experiment gemessenen Wellenzahlen der OH- und ZnH-Streckschwingungen auf der ZnO(10$\bar{1}$0)-Oberfläche zeigen eine gute Übereinstimmung mit den hier berechneten Frequenzen eines heterolytisch dissoziativ adsorbierten Wasserstoffmoleküls, wobei Proton und Hydrid nicht direkt benachbarte Adsorptionsplätze besetzen. Zwar ist bei diesen Strukturen die Bildungsenthalpie größer, jedoch sind die Streckschwingungsbanden der anderen Varianten durch eine polare Wechselwirkung zwischen Proton und Hydrid stark rotverschoben, was sich nicht mit den experimentellen Befunden deckt.

Kohlenstoffmonoxid adsorbiert auf der ZnO(000$\bar{1}$)-Oberfläche bevorzugt in der „C-down"-Geometrie an F^{2+}-, V_{2H_2O}- und F-Fehlstellen (Spezies 3.7.b, 3.7.d und 3.7.e), die ungünstigere „O-down"-Variante konnte nur an F^{2+}- und V_{2H_2O}-Fehlstellen nachgewiesen werden (Spezies 3.7.d und 3.7.e). Die Adsorptionsenthalpie ist bei allen untersuchten Spezies recht gering (weniger als 60 kJ mol^{-1}) und dementsprechend ist die CO-Streckschwingung jeweils um weniger als 100 cm^{-1} rotverschoben gegenüber einem freien CO-Molekül. Jedoch unterscheidet sich das Signal der CO-Spezies durch die charakteristische Rotverschiebung, die auch experimentell belegt ist, klar von den Signalen der CO-Spezies auf der gemischtterminierten ZnO(10$\bar{1}$0)- [96, 97] und auf der zinkterminierten ZnO(0001)-Oberfläche [114].

CO_2 bildet an Sauerstofffehlstellen auf der ZnO(000$\bar{1}$)-Oberfläche mono-, bi- und tridentate Carbonatspezies. (s. Abb. 3.8). Deren Spektren (s. Abb. 3.10 auf Seite 39) lassen sich gut

durch die charakteristische Lage der CO-, OCO- bzw. CO_3-Streckschwingungsbanden unterscheiden. Neben monodentaten Carbonaten konnte vor allem auch die stärker gebundene tridentate Spezies, die an V_{2H_2O}-Fehlstellen entstehen kann (Spezies a in Abb. 3.8) und in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal betrachtet wird, in mehreren experimentellen Arbeiten [101, 105, 106] beobachtet werden und findet weitere Bestätigung durch die Untersuchung der Adsorption von isotopenmarkiertem CO_2 auf der Einkristalloberfläche [86]. Zur endgültigen experimentellen Bestätigung der tridentaten Spezies müsste zusätzlich noch die $\nu(CO_3)$-Streckschwingungsbande nachgewiesen werden, die aufgrund ihrer schwachen Intensität aber schwer messbar ist. Auf der ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche entsteht durch CO_2-Adsorption bevorzugt eine tridentate Spezies (Abb. 3.9.b), deren berechnete Frequenzen gut mit dem Experiment übereinstimmen. Die Spektren der daneben möglichen CO_2-Spezies (Spezies a, c und d in Abb. 3.9) wurden bisher noch nicht beobachtet.

Ähnlich zu den Carbonaten können auch bidentate und monodentate Oberflächenformiate (s. Abb. 3.11 und 3.12) leicht durch ihre jeweils charakteristischen OCO-Streckschwingungsfrequenzen unterschieden werden, die eine große IR-Intensität besitzen. Beide Varianten wurden in HR-EELS-Untersuchungen der ZnO($000\bar{1}$)-Einkristalloberfläche nachgewiesen [86]. Interessanterweise scheinen in vielen Messungen (IR und HR-EELS) unter verschiedenen Bedingungen sowohl an ZnO-Pulvern bzw. ternären Cu/ZnO/Al_2O_3-Katalysatoren als auch auf der ZnO($000\bar{1}$)-Einkristalloberfläche [86, 108, 112, 113] bidentate Formiatspezies beobachtet worden zu sein. Trotz ihrer auf der zu 50% mit H_2 bedeckten ZnO($000\bar{1}$)-Oberfläche höheren Bildungsenthalpie werden diese demnach unter den Bedingungen der Messungen, die teilweise an der wasserstofffreien Oberfläche durchgeführt wurden, leicht gebildet. Durch die Lage der asymmetrischen OCO- und der CH-Streckschwingungsbande können bidentate Spezies auf der ZnO($000\bar{1}$)-Oberfläche von denen auf der ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche unterschieden werden.

Die in Ref. 116 beobachtete Formylspezies lässt sich als eine Formylspezies an einer F^{2+}-Fehlstelle interpretieren (Spezies a – f in Abb. 3.2 – 3.4), wobei die zweite dort gemessene CH-Streckschwingungsfrequenz auf eine weitere Spezies an einer F-Fehlstelle (Spezies g – k in Abb. 3.2 – 3.4) hinweisen könnte. Der Frequenzunterschied zwischen mono- und bidentaten Formiaten ist – ebenso wie die Differenz der Bildungsenthalpie – hier allerdings zu gering, so dass ohne zusätzliche Informationen keine sicheren Schlüsse über deren Bindungsmodi gezogen werden können. Die Spektren der Hydroxymethylenspezies an Fehlstellen auf ZnO($000\bar{1}$) (Spezies l – n in Abb. 3.2 – 3.4) zeigen eine starke Abhängigkeit von der lokalen Wasserstoffkonfiguration, wodurch die Identifizierung dieser instabilen Spezies weiter erschwert wird.

Formaldehyd kann physisorbiert an F-Zentren (Spezies 3.15.b und 3.15.c) vorliegen und ist durch ein dem freien Molekül ähnlichem Spektrum einfach zuzuordnen. Daneben ist eine leicht angewinkelte Struktur an einer F^{2-}-Fehlstelle oder auf der defektfreien ZnO$(000\bar{1})$-Oberfläche möglich (Spezies 3.15.a, 3.15.d und 3.15.e), die aus einem Ladungstransfer von der Oberfläche zum Adsorbat zu resultieren scheint. Dadurch ähneln diese energetisch ungünstigeren Strukturen Carbanionen und zeichnen sich durch rotverschobene CO- und CH_2-Streckschwingungen sowie charakteristische Unterschiede in den CH_2-Deformationsbanden aus. Hydroxymethylspezies binden bevorzugt an Sauerstoffatome nahe einer Sauerstofffehlstelle und lassen sich spektroskopisch von den Formaldehydspezies durch die Normalmoden der OH-Gruppen (ν und δ) und charakteristische, niedrige CO-Streckschwingungsfrequenzen zwischen 898 cm^{-1} und 1126 cm^{-1} differenzieren. Acetalspezies (Spezies 3.15.j – 3.15.l), die durch Adsorption eines Formaldehydmoleküls an einer F^{2+}-Fehlstelle entstehen, zeigen typische symmetrische und asymmetrische OCO-Banden unterhalb von 1021 cm^{-1}.

Bei der Identifizierung von Methoxy- und Methanolspezies (s. Abb. 3.17 und 3.18) auf der Grundlage gemessener Schwingungsspektren stellt sich das Problem, dass die Banden der Methylgruppe nur eine geringe Abhängigkeit von der umgebenden Wasserstoffkonfiguration der Oberfläche und der Oxidation der gegebenenfalls vorliegenden Fehlstelle zeigen. Daher wird die Zuordnung zu den verschiedenen Adsorptionsplätzen aufgrund dieser Banden erschwert. Da darüber hinaus die Schwingungsfrequenzen der OH-Gruppe von molekular adsorbiertem Methanol im Bereich der entsprechenden Signale der Hydroxylgruppen der Oberfläche liegen, werden auch diese leicht maskiert und sind daher im Experiment schwer aufzulösen. Lediglich die um max. 94 cm^{-1}rotverschobene CO-Streckschwingungsfrequenz der Methoxyspezies kann zur Unterscheidung von den Methanolspezies genutzt werden.

4 Defekte und Fremdatome in Zinkoxid

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchung von Defekten im Zinkoxid-Bulk vorgestellt. Hierbei werden v. a. Wasserstoffspezies diskutiert, die oftmals gut in schwingungsspektroskopischen Messungen zu beobachten sind.

4.1 Atomarer Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen

Wird Zinkoxid molekularem Wasserstoff oder einem atomaren Wasserstoffstrom ausgesetzt, so können sich Wasserstoffspezies auf Zwischengitterplätzen im Bulk bilden [19,22–24,120]. Aber auch in gewöhnlichen „as-grown" Zinkoxidkristallen konnte das Vorhandensein von derartigen Wasserstoffspezies im Bulk gezeigt werden, selbst wenn die Proben zuvor nicht mit Wasserstoff vorbehandelt wurden [25]. Obwohl mittlerweile auch Schwingungsfrequenzen dieser atomaren Wasserstoffspezies gemessen werden konnten [27,120,121], wird die Zuordnung der experimentellen Befunde zu den in theoretischen Berechnungen erhaltenen Strukturen bis heute teilweise kontrovers diskutiert [122–124].

Wie in Abb. 4.1 zu sehen, gibt es im Wurtzit einige denkbare Zwischengitterplätze, die ein Wasserstoffatom in dieser idealen Kristallstruktur einnehmen kann. So kann es entweder in einer Zink-Sauerstoffbindung orthogonal ($BC_{\perp}$) oder parallel ($BC_{\parallel}$) zur *c*-Achse des Kristallgitters eingefügt werden oder eine entsprechende anti-bindende Positionen einnehmen ($AB_{\perp}$ und $AB_{\parallel}$). Ausschnitte der Gleichgewichtsgeometrien für die aus diesen Insertierungen resultierenden Defekte sind in Abb. 4.1 abgebildet. Tab. 4.1 beinhaltet die zugehörigen Schwingungsfrequenzen und die Bildungsenthalpien. Letztere sind hierbei die Reaktionenthalpien der Bil-

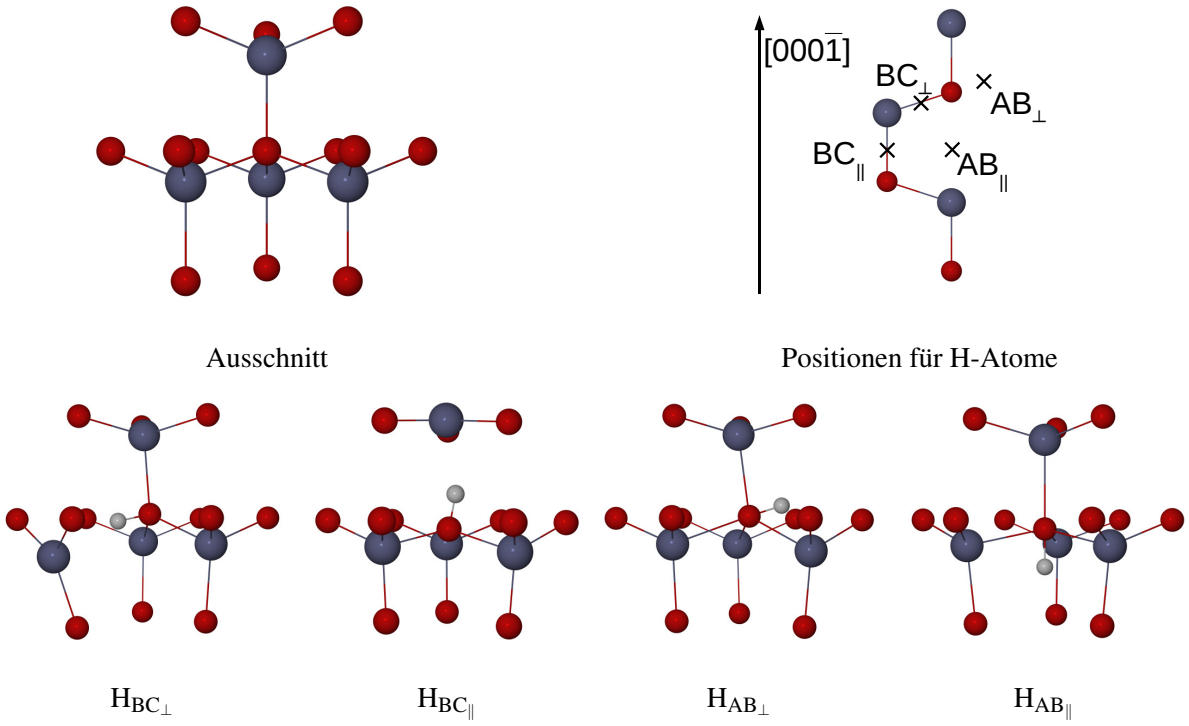


Abbildung 4.1: H-Spezies auf Zwischengitterplätzen. Oben links: Ausschnit aus der Wurtzitstruktur des ZnO. Oben rechts: Schematische Darstellung möglicher Positionen zur Insertierung von Wasserstoff im Kristallgitter. Unten: Ausschnitte der Gleichgewichtsstrukturen nach Einfügen eines Wasserstoffatoms in Position $BC_\perp$, $BC_\parallel$, $AB_\perp$ oder $AB_\parallel$.

dung der jeweiligen Spezies ausgehend vom reinen Zinkoxid und molekularem Wasserstoff in der Gasphase.

Es fällt auf, dass die Bildungsenthalpien dieser vier Spezies sehr nahe beieinander liegen. Da auch die Aktivierungsenergie für die Übergänge zwischen diesen vier Spezies kleiner als 0.5 eV sind [125], kann davon ausgegangen werden, dass sich diese Spezies unter experimentellen Bedingungen schon bei niedriger Temperatur leicht ineinander umwandeln können. Die Strukturen, in denen das Wasserstoffatom in einer bindungszentrierten (BC) Position eingeführt wurde, haben nur eine um 10 kJ mol^{-1} geringere Bildungsenthalpie als diejenigen, in denen sich dass Wasserstoff in einer anti-bindenden (AB) Position befindet. Die $BC_\parallel$-Spezies hat die niedrigste Bildungsenthalpie und zugleich stärkste OH-Bindung. Auch frühere theoretische Untersuchungen auf LDA-Niveau [20, 122, 123] zeigten bereits, dass diese vier Strukturen sehr ähnliche elektronische Energien haben, die beiden BC-Spezies jedoch tendenziell energe-

Tabelle 4.1: Schwingungsfrequenzen, Bildungsenthalpien und Bindungslängen von Wasserstoffspezies im ZnO-Bulk. Berechnete OH-Streckschwingungen (ν_{calc}(OH)) und experimentelle Referenzwerten (ν_{exp}(OH))in cm^{-1}und Bildungsenthalpien (ΔH_f) in kJ mol^{-1}.

	ΔH_f	ν_{calc}(OH)	ν_{exp}(OH)	ν_{calc}(OH)[4]	ν_{calc}(OH)[5]
$H_{BC_\perp}$	139	3548	3611[1]	3387	3505
$H_{BC_\parallel}$	132	3538	3611[1]	3620	3421
$H_{AB_\perp}$	141	3320	3310[2] (3326)[1,3]	3252	3109
$H_{AB_\parallel}$	146	3331	3337[2] (3326)[1,3]	3288	3097
$(H)_{cage}$	221	–	–	–	–

[1] Aus Ref. 120 [2] Aus Ref. 121 [3] Aus Ref. 27 [4] Berechnete Wellenzahl aus Ref. 124
[5] Berechnete Wellenzahl aus Ref. 122

tisch günstiger sind als die AB-Varianten. Während aber in Ref. 20 die $BC_\perp$-Spezies als ca. 2 kJ mol^{-1} günstiger vorhergesagt wird, stimmen die Referenzen 122, 124 und 123 mit den hier vorgestellten Ergebnissen qualitativ überein. Diese Quellen sehen ebenfalls die $H_{BC_\parallel}$-Spezies als energetisch günstigste Spezies an, die eine 14 kJ mol^{-1} – 20 kJ mol^{-1} niedrigere elektronische Energie hat als die $BC_\perp$-Spezies hat. Alle genannten Referenzen stimmen dahingehend überein, dass die $AB_\parallel$-Position der energetisch ungünstigste Zwischengitterplatz der vier Varianten für ein zusätzliches Wasserstoffatom ist (Ref. 122, 123, 124 und 20 sehen deren elektronische Energie jeweils $\approx$ 20 kJ mol^{-1} über derjenigen der stabilsten Spezies).

Die größere Bindungsstärke der BC-Varianten verglichen mit den AB-Varianten, wird auch durch die blauverschobene Schwingungsfrequenz der OH-Streckschwingung widergespiegelt. Die Frequenzverschiebung beträgt hier bis zu 228 cm^{-1}. Eine derartige Frequenzverschiebung zwischen den OH-Banden der BC- und AB-Strukturen konnte auch im Experiment beobachtet werden [120], allerdings ist sie dort sogar 285 cm^{-1} und somit noch etwas größer als hier berechnet. Die PBE-Rechnungen scheinen die OH-Bindungsstärke der BC-Varianten leicht zu unterschätzen, da in experimentellen Arbeiten dieser Spezies eine OH-Bande bei 3611 cm^{-1} [120, 126] bzw. 3610 cm^{-1} [121] zugeordnet wird. Hingegen stimmen die hier ermittelten Frequenzen der AB-Spezies gut mit der in früheren Arbeiten [27, 120, 127, 128] beobachteten Frequenz von 3326 cm^{-1} überein.

In jüngsten IR-Experimenten mit hoher Auflösung [121] konnte nachgewiesen werden, dass die bei 3326 cm^{-1} beobachtete IR-Bande sich tatsächlich aus zwei einzelnen Signalen bei 3310 cm^{-1} und 3337 cm^{-1} zusammensetzt. Diese Aufspaltung von 37 cm^{-1} liegt in der selben Größenordnung wie der von der PBE-Rechnung vorhergesagte Frequenzunterschied zwi-

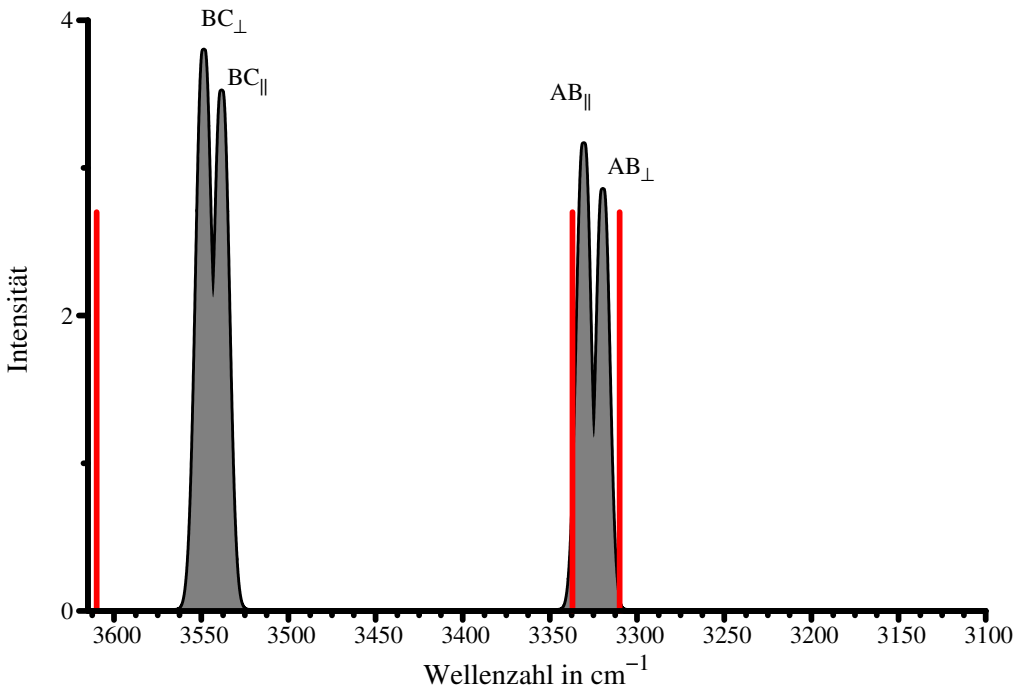


Abbildung 4.2: Spektren von Wasserstoffatomen auf Zwischengitterplätzen. Abgebildet sind die überlagerten Spektren aller vier Spezies ($BC_{\parallel}$, $BC_{\perp}$, $AB_{\parallel}$, $AB_{\perp}$, schwarz) im Vergleich mit den experimentellen Werten aus Ref. 121 (rot).

schen der Spezies $AB_{\perp}$ und $AB_{\parallel}$ von 11 cm^{-1}. Daher wird in dieser Arbeit die in Tab. 4.1 zu sehende Zuordnung zwischen den experimentellen und theoretischen Ergebnisse getroffen. Die gute Übereinstimmung mit dem Experiment ist besonders bemerkenswert, da frühere theoretische Arbeiten auf LDA-Niveau [122, 123] diese Schwingungsfrequenzen nicht hinreichend reproduzieren konnten. So nennt Ref. 123 für die OH-Streckschwingung deutlich zu niedrige Wellenzahlen von 3109 cm^{-1} für die $AB_{\perp}$ und 3097 cm^{-1} für die $AB_{\parallel}$-Struktur, weshalb dort das Signal bei 3326 cm^{-1} sogar einem Ca-H-Komplex im ZnO zugeschrieben wird. Berechnungen in der lokalen Spindichtenäherung (LSDA), die in Ref. 124 berichtet werden, ergaben Schwingungsfrequenzen der AB-Spezies (3252 cm^{-1} f. $AB_{\perp}$, 3288 cm^{-1} f. $AB_{\parallel}$), die eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment als die LDA-Rechnungen zeigen. Allerdings wird dort ein wesentlich stärkerer Frequenzunterschied zwischen der $BC_{\parallel}$- (3620 cm^{-1}) und der $BC_{\perp}$-Spezies (3387 cm^{-1}) angegeben, der sich nicht mit den experimentellen Beobachtungen deckt.

Bei den beiden BC-Defekten wird das Zinkatom der jeweils gestörten Bindung durch die

repulsive Wechselwirkung mit dem insertierten Wasserstoffatom sehr stark von seinem idealen Gitterplatz ausgelenkt. Beträgt die ZnO-Bindungslänge im ungestörten Bulk 1.99 Å entlang der *c*-Achse und 1.97 Å senkrecht dazu, so wächst die Entfernung des Zinkatoms zu dem Sauerstoffatom, das nun mit dem Wasserstoff eine Bindung eingeht, auf 2.97 Å ($BC_{\parallel}$) bzw. 2.99 Å ($BC_{\perp}$) an. Solch eine starke Störung der idealen Kristallstruktur wurde für die BC-Spezies bereits in Ref. 20 vermutet. Dies lässt erwarten, dass die Fehler der Cluster-Rechnungen bei den BC-Defekten größer sind als im Falle der AB-Varianten, was eine weitere Erklärung für die stärkere Abweichung zwischen den berechneten und gemessenen OH-Schwingungsfrequenzen ist.

Alternativ zu diesen Zwischengitterplätzen, kann das Wasserstoffatom auch eine „Käfig"-Position in der Wurtzitstruktur einnehmen, die hier als $(H)_{cage}$ bezeichnet werden soll. Diese Struktur hat mit 221 kJ mol^{-1} eine deutlich größere Bildungsenthalpie als die zuvor diskutierten Varianten. In der Gleichgewichtsstruktur dieser Spezies, die in Abb. 4.5 abgebildet ist, ist das Wasserstoffatom ungefähr zentriert bezüglich der nächsten Sauerstoffatome positioniert. Es hat zu allen sechs Sauerstoffatomen des „Käfigs" in etwa den gleichen Abstand (2.3 – 2.4 Å). In dieser Position ist das Wasserstoffatom relativ isoliert und wechselwirkt kaum mit der Bulk-Struktur. Dies zeigt auch die Differenz der Spindichte, die in Abb. 4.3 visualisiert ist. Das ungepaarte Elektron des neutralen Wasserstoffatoms, das in die ideale Festkörperstruktur eingefügt ist, lässt alle bisher diskutierten Wasserstoffspezies zu offenschaligen Systemen werden. Bei solchen Systemen kann die Differenz der α- und β-Spindichte Aufschluss über die Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons geben. Für alle BC- und AB-Defekte ist die Situation ähnlich, das Elektron ist jeweils stark delokalisiert. Daher kann angenommen werden, dass es im periodischen Fall im Leitungsband des Zinkoxids sitzt, wie es auch bereits Van de Walle vorgeschlagen hat [20]. Hingegen zeigt die $(H)_{cage}$-Spezies eine stark lokalisierte Spindichtedifferenz, das Elektron verbleibt nahe der positiven Ladung des Fremdatoms und geht nicht ins Valenzband über. Dies zeigt auch eine Betrachtung der Partialladungen der Wasserstoffspezies, die hier in der SVP-Basis in einer Populationsanalyse basierend auf den Besetzungszahlen („population analysis based on occupation numbers", kurz: PABOON) [129] ermittelt wurden. Bei den AB- und BC-Spezies ist die Partialladung des Wasserstoffatoms mit $+0.24$ (BC-Spezies) bis $+0.29$ (AB-Spezies) deutlich größer als die Ladung der $(H)_{cage}$-Spezies von $+0.12$. Ferner wird diese Interpretation gestützt durch das Fehlen jeglicher ZnH-Streckschwingung, so weist das Spektrum dieser Spezies lediglich verhinderte Translationsmoden auf, mit Wellenzahlen von 640 cm^{-1}, 676 cm^{-1} und 729 cm^{-1}.

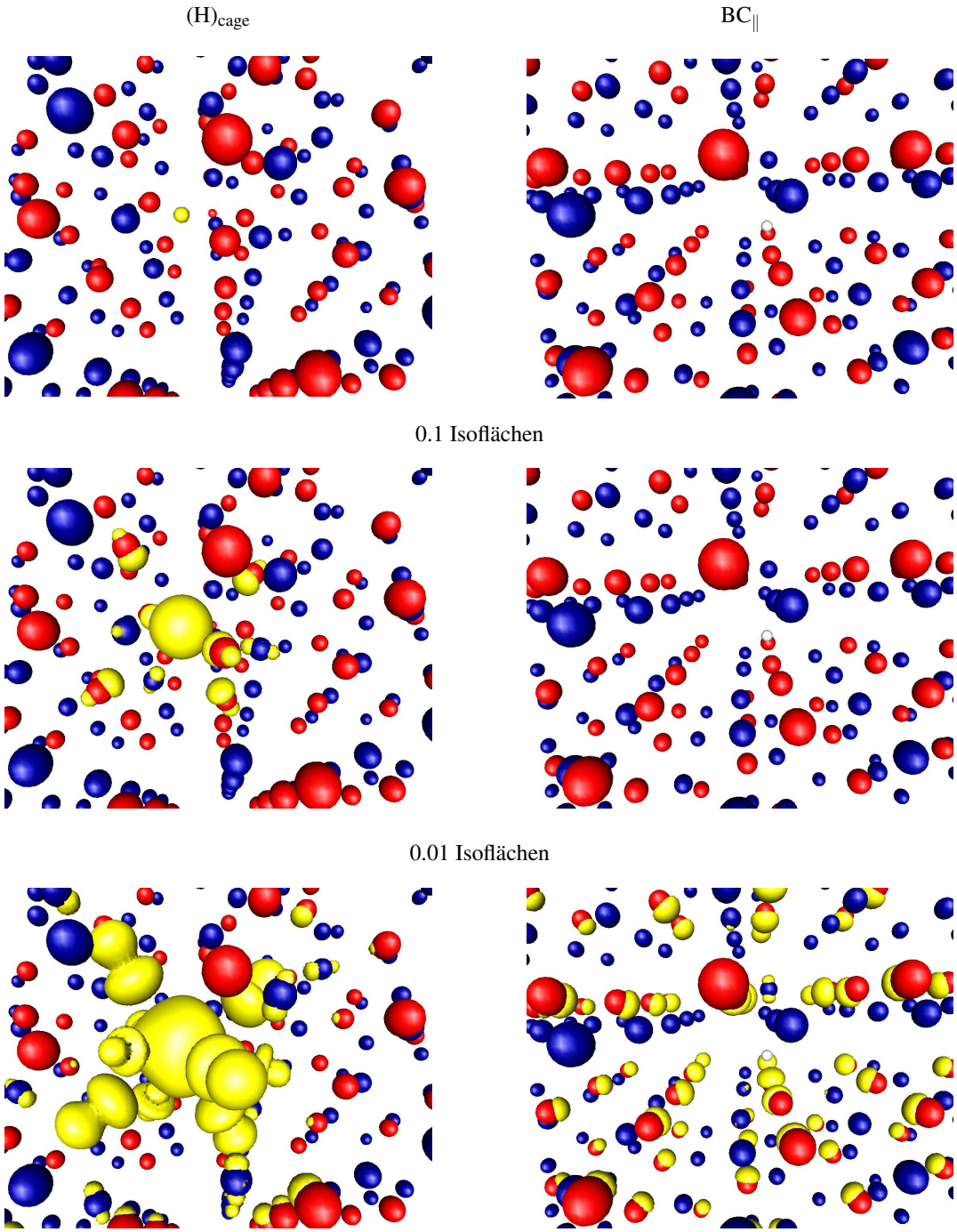


Abbildung 4.3: Spindichtedifferenz der $(H)_{cage}$- und $H_{BC_{\parallel}}$-Spezies. Die Isoflächen für verschiedene Spindichtedifferenzen (gelb). Zinkatome sind blau und Sauerstoffatome rot eingezeichnet. Die $H_{AB_{\parallel}}$-, $H_{AB_{\perp}}$- und $H_{BC_{\perp}}$-Spezies zeigen eine ähnliche Delokalisierung wie Spezies $H_{BC_{\parallel}}$.

4.2 Molekularer Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen

Bisher wurden nur Wasserstoffspezies im ZnO-Bulk diskutiert, die durch Insertierung eines neutralen Wasserstoffatoms in die Wurtzitstruktur entstanden sind. Tatsächlich kann aber im ZnO auch eine in IR-Untersuchungen „verborgene Wasserstoffspezies" vorliegen, die in eine der zuvor beschrieben – im IR gut beobachtbaren – atomaren Wasserstoffspezies umgewandelt werden kann [25]. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich bei dieser „verborgenen Wasserstoffspezies" um molekularen Wasserstoff im Bulk handelt, da H_2 als homoatomares zweiatomiges Molekül nur eine IR-inaktive Streckschwingung besitzt.

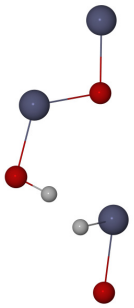
In diesem Abschnitt sollen nun Spezies betrachtet werden, die durch Einfügen von zwei Wasserstoffatomen bzw. einem H_2-Moleküls gebildet werden. Vor allem ist dabei möglicherweise molekular vorliegender Wasserstoff im ZnO und dessen spektroskopische Charakterisierung von Interesse. Um dieses Spezies mit den zuvor untersuchten atomaren H-Spezies vergleichen zu können, soll nun nicht die Bildungsenthalpie der einzelnen Strukturen, sondern vielmehr die Bildungsenthalpie pro Wasserstoffatom herangezogen werden, die hier als $\frac{1}{2}\Delta H_f$ bezeichnet wird, entsprechend folgender Reaktionsgleichung:

$$H_2(\mathrm{g}) \rightarrow H_2(\text{ZnO-Bulk}) \tag{4.1}$$

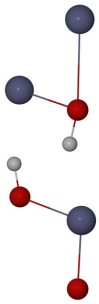
Die Enthalpie ist ebenso wie die Streckschwingungsfrequenzen für alle der in Abb. 4.4 und Abb. 4.5 abgebildeten H_2- bzw. 2H-Spezies in Tab. 4.2 aufgelistet

Zwei einzelne Wasserstoffatome in benachbarten „Käfig"-Positionen ($2(\mathrm{H})_{\mathrm{cage}}$) beeinflussen sich nur unwesentlich. So hat jedes Wasserstoffatom denselben Abstand zu den angrenzenden Zink- und Sauerstoffatomen, wie zuvor diskutiert. Die Bildungsenthalpie pro Wasserstoffatom liegt 38 kJ mol^{-1} höher als die Bildungsenthalpie der einzelnen $(\mathrm{H})_{\mathrm{cage}}$-Spezies. Demnach ist das Einfügen eines zweiten Wasserstoffatoms in eine benachbarte „Käfig"-Position – die ja bereits die ungünstigste Position für ein einzelnes Wasserstoffatom im Bulk ist – energetisch noch ungünstiger.

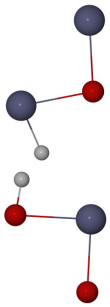
Eine alternative Konfiguration mit einer niedrigeren Bildungsenthalpie hingegen ist jene, in der ein H eine $\mathrm{AB}_{\parallel}$-Position und das andere eine angrenzende $\mathrm{BC}_{\parallel}$-Position einnehmen. Dabei ist die



$(2H)_{BC_\perp}$

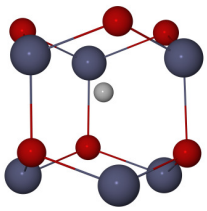


$H_{AB_\parallel}$-$H_{BC_\parallel}$

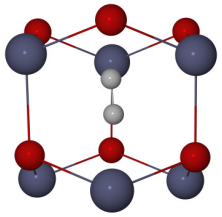


$(2H)_{BC_\parallel}$

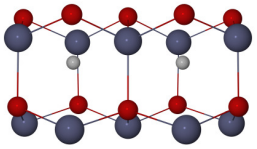
Abbildung 4.4: 2H-Spezies im ZnO. Ausschnitte der Gleichgewichtsstrukturen nach Einfügen eines Wasserstoffmoleküls in BC-Position. Es tritt jeweils eine heterolytische Dissoziation ein.



$(H)_{cage}$



$(H_2)_{cage}$



2 $(H)_{cage}$

Abbildung 4.5: Wasserstoff in der „Käfig"-Position im ZnO-Bulk. Ausschnitte der Gleichgewichtsstruktur nach Einfügen eines Wasserstoffatoms ($(H)_{cage}$) bzw. eines Wasserstoffmoleküls ($(H_2)_{cage}$) in „Käfig"-Position, bzw. von 2 H-Atomen in benachbarte „Käfig"-Positionen ($2(H)_{cage}$).

Bildungsenthalpie pro Wasserstoffatom vergleichbar mit der eines einzelnen Wasserstoffatoms in AB- oder BC-Position. Die Frequenzen der OH-Streckschwingungen sind jedoch aufgrund der verbliebenen schwachen Wechselwirkung zwischen den beiden Wasserstoffatomen verschoben verglichen mit den einzelnen H-Spezies. So wird die OH-Bindungsstärke des $AB_\parallel$-Wasserstoffs in diesem Fall leicht verstärkt und die zugehörige Streckschwingungsfrequenz blauverschoben zu 3480 cm^{-1}, während die Bindung des $BC_\parallel$-Wasserstoffs leicht abgeschwächt wird und deren OH-Streckschwingungsbande nun bei 3352 cm^{-1} liegt. Demnach ist das Signal des $BC_\parallel$-Wasserstoffs hier bei einer geringeren Wellenzahl anzutreffen als das des $AB_\parallel$-Wasserstoffs.

Eine weitere Spezies ($(2H)_{BC_\parallel}$) liefert die Geometrieoptimierung ausgehend von einer Startstruktur, in der ein Wasserstoffmolekül in $BC_\parallel$-Position eingefügt wurde. In diesem Fall, dis-

Tabelle 4.2: Enthalpien und Schwingungsfrequenzen von H_2-Spezies bzw. benachbarten H-Spezies im ZnO-Bulk. . Bildungsenthalpien pro Wasserstoffatom ($\frac{1}{2}\Delta H_f$) in kJ mol^{-1}, Streckschingungen (ν(OH), ν(ZnH), ν(HH)) in cm^{-1}.

	$\frac{1}{2}\Delta H_f$	ν(OH)	ν(ZnH)	ν(HH)
2 $(H)_{cage}$	259	–	–	–
$H_{AB_\parallel}$-$H_{BC_\parallel}$	132	3352, 3480	–	–
$(2H)_{BC_\parallel}$	106	2472	1458	–
$(2H)_{BC_\perp}$	99	2875	1570	–
$(H_2)_{cage}$	82	–	–	4151

soziiert das H_2 heterolytisch. Das Hydrid bindet an das Zn-Atom (Bindungslänge 1.68 Å) der gestörten Bindung und das Sauerstoffatom der gestörten Bindung wird protoniert. Dabei ist das Wasserstoffatom schwächer an das Sauerstoffatom gebunden als in den zuvor diskutierten H-Spezies, wie auch die mit 1.02 Å leicht längere OH-Bindungslänge und die OH-Streckschwingung mit einer stark rotverschobene Frequenz zeigen. Dies deutet an, dass noch immer eine schwache Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen vorliegt, aber das Fehlen einer HH-Streckschwingung bestätigt, dass auch in diesem Fall nicht von einer molekularen Wasserstoffspezies im Bulk gesprochen werden kann. Ähnlich sieht es aus für die entsprechende Spezies, die durch einfügen von zwei Wasserstoffatomen in eine ZnO-Bindung orthogonal zur *c*-Achse entsteht ($(2H)_{BC_\perp}$). Allerdings sind bei dieser Variante die ZnH- und OH-Bindungen etwas schwächer, wie die leicht kürzeren Bindungslängen von 1.00 Å für die OH-Bindung und 1.66 Å für die ZnH-Bindung zeigen. Entsprechend sind auch die Frequenzen der Streckschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (402 cm^{-1} für ν(OH), 112 cm^{-1} für ν(ZnH)). Diese schwächeren Bindungen erklären auch, warum diese Spezies eine größere Bildungsenthalpie hat als $(2H)_{BC_\perp}$.

Während die BC- und AB-Positionen für molekulare Wasserstoffspezies im ZnO-Bulk ungeeignet sind, ist ein H_2 in der „Käfig"-Position ($(H_2)_{cage}$) energetisch äußerst günstig. In der Tat hat es sogar eine Bildungsenergie pro Wasserstoffatom, die 50 kJ mol^{-1} niedriger ist als die Bildungsenergie der $BC_\parallel$-Spezies. Damit ist dies in diesen Rechnungen die energetisch bevorzugte Form von Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen in der Wurtzit-Kristallstruktur des Zinkoxids. Der Gleichgewichtsabstand der Bindung zwischen den beiden Wasserstoffatomen beträgt hierbei 0.75 Å. Dies entspricht exakt der berechneten Bindungslänge im freien H_2-Molekül. Allerdings ist der molekulare Wasserstoff leicht polarisiert, so dass die Berechnung der Partialladungen (PABOON [129]) eine Ladungsdifferenz von 0.05 zeigt. Das Wasserstoffatom des H_2 mit der positiveren Partialladung koordiniert dabei mit drei angrenzenden Sauerstoffatomen in einem

Abstand von 2.1 Å, während das andere mit drei angrenzenden Zinkatomen im Abstand von 2.0 Å koordiniert. Da diese leichte Polarisierung ein Dipolmoment bedingt, dessen Änderung entlang der Normalmode der Streckschwingung von Null verschieden ist, ist auch die berechnete IR-Intensität leicht größer als Null. Die Frequenz der Wasserstoffstreckschwingung beträgt 4151 cm^{-1}, und ist damit rotverschoben gegenüber freiem H_2, dessen Streckschwingung eine (skalierte) berechnete Wellenzahl von 4291 cm^{-1} hat.

Während es zu Beginn der Untersuchungen der vorliegenden Arbeit noch keinen experimentellen Beweis für die Existenz von molekularem Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen im Zinkoxid gab, konnten Lavrov *et al.* jüngst in Raman-Untersuchungen [28] tatsächlich molekularen Wasserstoff im Zinkoxid nachweisen. Sie beobachteten dabei eine HH-Streckschwingungsbande bei 4145 cm^{-1}, also bei einer lediglich geringfügig kleineren Wellenzahl als die von den vorliegenden Rechnung vorhergesagte. Dies deckt sich qualitativ auch mit den LSDA-Rechnungen von Wardle *et al.*, die in Ref. 124 für die „Käfig"-Spezies eine HH-Streckschwingungsfrequenz von 4032 cm^{-1} ermittelt haben. Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit widerspricht allerdings den jüngst von Du *et al.* in Ref. 29 berichteten Ergebnissen aus periodischen Rechnungen, die auf Hybridfunktional-Niveau (ohne Korrekturen für Fehler durch Anharmonizität und Dichtefunktional) gewonnen wurden. Dort ist die HH-Streckschwingungsfrequenz mit 4460 cm^{-1} um 12 cm^{-1} blauverschoben gegenüber der dort berechneten Wellenzahl des freien H_2-Moleküls. Daher wird in Ref. 29 die von Lavrov beobachtete HH-Bande bei 4145 cm^{-1} stattdessen der metastabilen $(H_2)_{V_O^{2+}}$-Spezies (s. nächsten Abschnitt) zugeordnet.

4.3 Sauerstofffehlstellen und Substitution

Ein bedeutender Punktdefekt in der Kristallstruktur des Zinkoxids sind Sauerstofffehlstellen (V_O) [130]. Diese können formal gemäß der folgenden Reaktionsgleichung gebildet werden:

$$ZnO + H_2(g) \longrightarrow V_O + H_2O(g) \qquad \Delta H_r = \Delta H_f(V_O) = 113 \text{ kJ mol}^{-1} \tag{4.2}$$

Oder alternativ ausgehend von molekularem Wasserstoff in der Käfig-Position:

$$(H_2)_{\text{cage}} \longrightarrow V_O + H_2O(g) \qquad \Delta H_r = -51 \text{ kJ mol}^{-1} \tag{4.3}$$

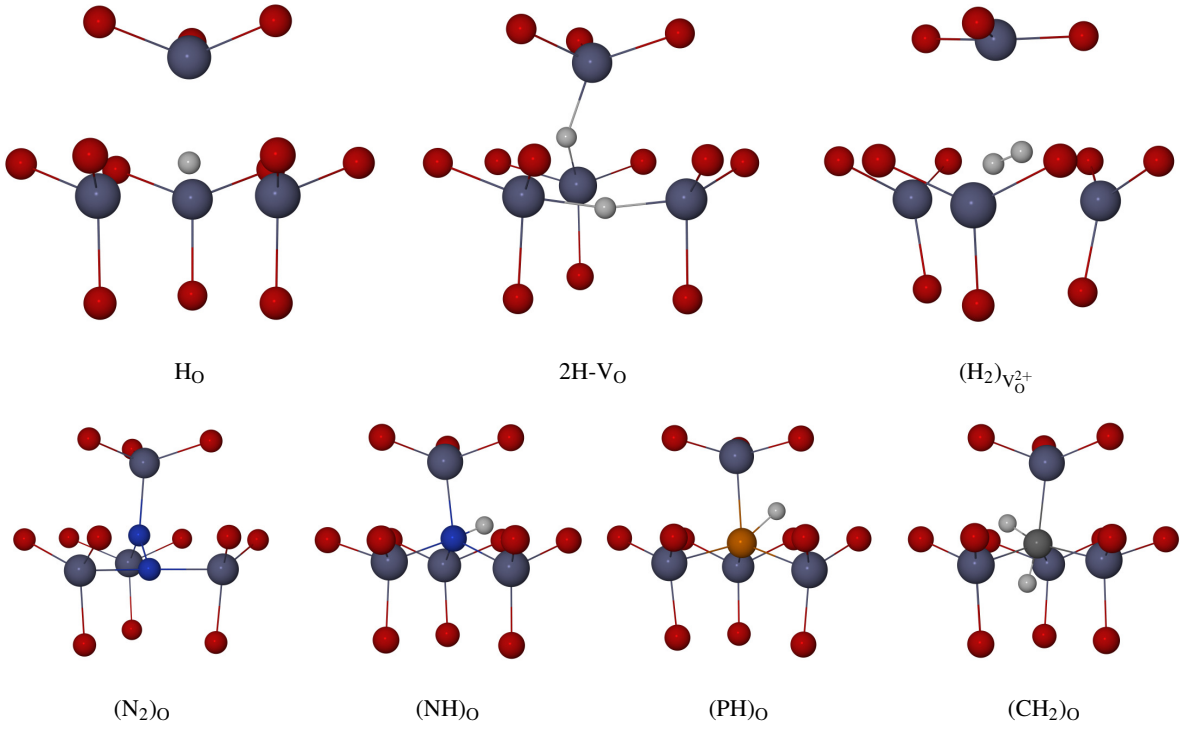


Abbildung 4.6: Spezies an Sauerstofffehlstellen. Defekte an V_O- und V_O^{2+}-Zentren, sowie substitutionelle Moleküle in Sauerstoffposition. Phosphoratome sind rotbraun eingezeichnet.

Ein einzelnes Wasserstoffatom auf einem benachbarten Zwischengitterplatz ($AB_\perp$, $AB_\parallel$, $BC_\perp$ oder $BC_\parallel$) kann unter Energiegewinn eine derartige Fehlstelle auffüllen, so dass eine thermisch stabile H_O-Spezies entsteht [131]. Hierbei nimmt das Wasserstoffatom die Position des fehlenden Sauerstoffatoms ein und bildet Mehrzentrenbindungen mit den angrenzenden Atomen [26]. Diese, als schwacher Donor wirkende, Spezies wurde in der Literatur als mögliche „versteckte Wasserstoffdonor"-Spezies diskutiert [127], da sie laut Berechnungen auf LDA-Niveau [26] sehr niedrige Schwingungsfrequenzen aufweist und daher nicht bzw. nur sehr schwer in IR-Experimenten beobachtet werden kann. Die Berechnungen der vorliegenden Arbeit bestätigen diese früheren Rechnungen. Das Wasserstoffatom ist in der Gleichgewichtsgeometrie nahezu perfekt zentriert in der Sauerstofffehlstelle. Der Abstand zu den benachbarten Zinkatom beträgt dabei jeweils 2.0 Å. Es treten drei Schwingungsmoden auf, die verursacht werden durch die verhinderten Translationen in die Richtungen $[000\bar{1}]$, $[10\bar{1}0]$ und [1000], mit Wellenzahlen von 679 cm^{-1}, 781 cm^{-1} und 819 cm^{-1}.

Neutraler Wasserstoff kann nicht molekular in solch einer Sauerstofffehlstelle vorliegen, da das

Einfügen von zwei neutralen Wasserstoffatomen in die formal zwei negative Ladungen tragende V_O-Fehlstelle der Insertierung von zwei Wasserstoffanionen in eine ladungsfreie Fehlstelle entspricht. Dementsprechend binden sich in diesem Fall die Wasserstoffanionen leicht an jeweils ein Zinkatom der Fehlstelle (Bindungslängen 1.6 Å bzw. 1.7 Å), wodurch ein 2H-V_O-Komplex entsteht. Abgesehen von den ZnH-Deformationsmoden mit niedrigen Frequenzen (601 cm^{-1}, 686 cm^{-1}, 772 cm^{-1} und 1008 cm^{-1}) zeichnet sich diese Spezies durch ZnH-Streckschwingungen mit Frequenzen von 1545 cm^{-1} und 1761 cm^{-1} aus, die aber nur schwache IR-Intensitäten besitzen. Die Reaktionsenthalpie der Bildungsreaktion ausgehend von freiem H_2 und der leeren Fehlstelle bei dieser Spezies pro Wasserstoffatom ist 73 kJ mol^{-1} niedriger als die der H_O-Spezies, der 2H-V_O-Komplex ist also der thermodynamisch günstigere.

Geht man hingegen von einer V_O^{2+}-Fehlstelle aus, entfernt also formal ein O^{2-}-Anion anstelle des neutralen Atoms aus der defektfreien Kristallstruktur, so kann molekularer Wasserstoff sich in dieser Fehlstelle in Form einer metastabile molekularen $(H_2)_{V_O^{2+}}$-Spezies einlagern (s. Abb. 4.6). Diese zerfällt allerdings leicht, wobei ein Wasserstoffatom als H_O^+-Spezies zurückbleibt und das andere Proton einen Zwischengitterplatz einnimmt [29]. In der vorliegenden Arbeit wurde für diesen $(H_2)_{V_O^{2+}}$-Defekt eine HH-Bindungslänge von 0.77 Å ermittelt und eine HH-Streckschwingungsfrequenz von 3991 cm^{-1}. Diese deutliche Rotverschiebung erlaubt eine einfache Unterscheidung zur zuvor diskutierten $(H_2)_{cage}$-Spezies. Du *et al.* ermittelten in Ref. 29 auf Hybrid-Funktionalniveau eine Wellenzahl von 4277 cm^{-1} für die Streckschwingungsmode dieser Spezies, während das von ihnen gewählte Funktional die Streckschwingungsfrequenz des freien H_2 bei 4448 cm^{-1} sieht. Damit wurde auch dort ermittelt, dass die $(H_2)_{cage}$-Spezies eine deutlich stärkere Rotverschiebung im Vergleich mit dem freien Molekül vorhersagt als dies bei der $(H_2)_{cage}$-Spezies der Fall ist (die dort sogar als leicht blauverschoben bestimmt wurde, s. vorheriger Abschnitt). Da jedoch die von Du *et al.* berechnete Wellenzahl der metastabilen $(H_2)_{V_O^{2+}}$-Spezies ohne Berücksichtigung irgendeiner Korrektur für Anharmonizität bzw. Fehler aufgrund des Dichtefunktionals näher an der von Lavrov *et al.* gemessenen Frequenz von Wasserstoff im Bulk [28] liegt, wird dort dieses Signal eben der $(H_2)_{V_O^{2+}}$-Spezies zugeordnet. Unterstützt wird diese Überlegung durch die in Ref. 29 berechnete Aufspaltung der Signale, die durch deuterierten Wasserstoff (HD) verursacht wird, im Experiment aber nicht beobachtet werden konnte. Vor allem mit Blick auf die geringe Bildungsenthalpie der $(H_2)_{cage}$-Spezies, wonach diese sogar energetisch günstiger ist als die ebenfalls experimentell belegten atomaren Wasserstoffspezies in BC- und AB-Position, tendiert die vorliegende Arbeit dazu, dieser Zuordnung zu widersprechen. Dass im Experiment bei einer Auflösung von etwa 5 cm^{-1} der in Ref. 29 berechnete Frequenz-

unterschied der $(HD)_{V_O^{2+}}$-Spezies von 14 cm^{-1} nicht beobachtet wurde, könnte auch andere Ursachen haben. So könnte z. B. die Konzentration der $(HD)_{V_O^{2+}}$-Spezies geringer sein oder die berechnete Aufspaltung durch das Funktional überschätzt werden. Weitere Untersuchung zu dieser Fragestellung sind gerechtfertigt. Unabhängig davon kann diese metastabile Spezies nicht als Erklärung für die auf langen Zeitskalen und bei verschiedenen Temperaturen stabile „versteckte Wasserstoffspezies" (s. Ref. 25) in Frage kommen.

Ab initio Rechnungen [30] zeigen, dass Elemente der V. Hauptgruppe, wenn sie Sauerstofffehlstellen in der Kristallstruktur auffüllen, als schwache Akzeptoren fungieren können. Dies könnte ein möglicher Weg zu *p*-dotierten Zinkoxid sein. In diesem Rahmen wurde die Dotierung mit Stickstoff untersucht und in der Literatur bereits ausgiebig diskutiert [32–34, 36, 132–137]. Es konnte gezeigt werden, dass Stickstoff in Sauerstofffehlstellen im ZnO-Bulk molekular vorliegen kann [138]. Diese $(N_2)_O$-Spezies (s. Abb. 4.6), die allerdings als schwacher Donor wirkt und daher nicht für die *p*-Dotierung geeignet ist, ist sogar die Hauptkompensationsquelle in mit Stickstoff dotierten ZnO [33]. Die Bildungsreaktion dieser Spezies ist stark endotherm:

$$N_2(g) + V_O \longrightarrow (N_2)_O \qquad \Delta H_r = 348 \text{ kJ mol}^{-1} \tag{4.4}$$

Der NN-Abstand dieser molekularen Spezies beträgt 1.10 Å und ist damit 0.14 Å kürzer als im freien Molekül. Die NN-Streckschwingungsfrequenz von 1444 cm^{-1} ist um 420 cm^{-1} rotverschoben. Eine derartige Rotverschiebung konnte an mit Stickstoff dotierten ZnO-Filmen allerdings nicht beobachtet werden. Dort wurde lediglich eine breite NN-Streckschwingungsbande um 1800 cm^{-1}, also im Bereich der des freien N_2-Moleküls, gefunden [133].

Eine weitere Stickstoffspezies fanden McCluskey und Jokela [132], als sie polykristallines Zinkoxid während des Kristallwachstums einer Ammoniak-Atmosphäre aussetzten. An den so vorbehandelten Proben konnten sie dann ein IR-Signal bei 3150.6 cm^{-1} beobachten. Dank vergleichender Messungen mit deuterierten Ammoniak konnten sie dieses Signal eindeutig einer NH-Spezies im Bulk zuordnen. In Ref. 137 wurde in *ab initio* Rechnungen auf LDA-Niveau gezeigt, dass ein Proton an eine N_O^--Spezies in einer antibindenden Positionen binden kann, wodurch sich eine stabile, neutrale $(NH)_O$-Spezies (s. Abb. 4.6) formt. Die NH-Streckschwingungsfrequenz wird dort mit 3070 cm^{-1} angegeben und ist damit nur 89 cm^{-1} größer als die in Ref. 132 beobachteten Wellenzahl. In der vorliegenden Arbeit wurde auch diese Spezies untersucht, deren Bildungsreaktion sich über die nachfolgende Reaktions-

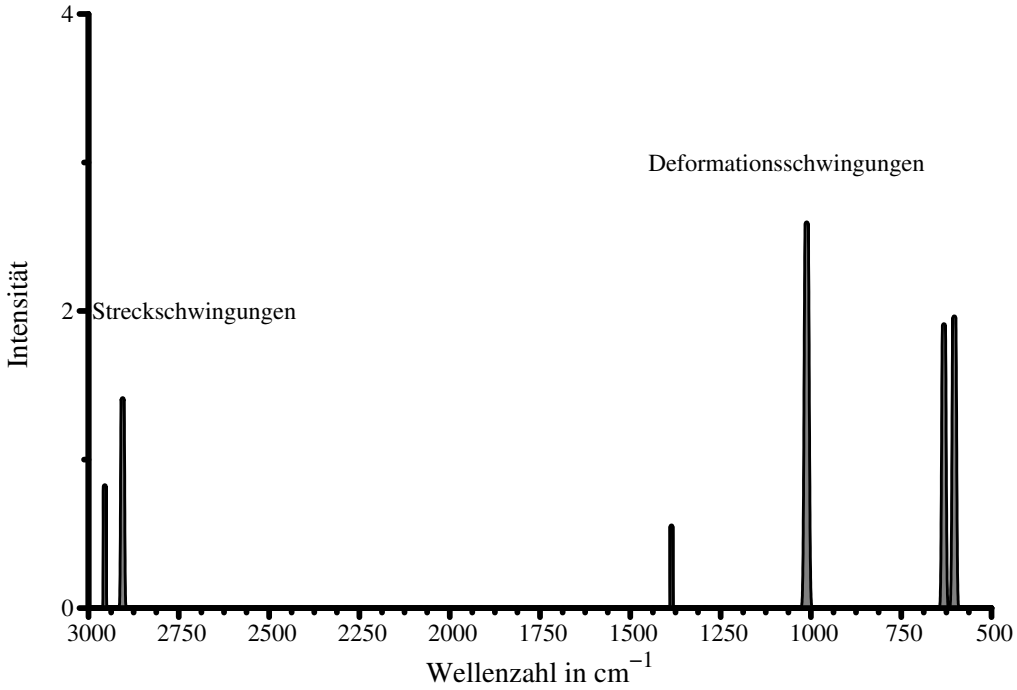


Abbildung 4.7: IR-Spektrum der $(CH_2)_O$-Spezies.

gleichung beschreiben lässt:

$$NH_3(g) + V_O \longrightarrow (NH)_O + H_2(g) \qquad \Delta H_r = 76 \text{ kJ mol}^{-1} \tag{4.5}$$

Die NH-Bindung dieser Spezies ist 1.03 Å lang und hat eine Streckschwingungsfrequenz von 3258 cm^{-1}, die damit 107 cm^{-1} größer als der zuvor genannte experimentelle Wert ist.

Zum weiteren Vergleich und als Referenz für zukünftige experimentelle Arbeiten wurden hier auch die zu $(NH)_O$ isovalenzelektronische $(PH)_O$-Spezies und die nach dem Grimmschen Hydridverschiebungssatz [139] zu $(NH)_O$ analoge $(CH_2)_O$-Spezies untersucht (s. Abb. 4.6):

$$PH_3(g) + V_O \longrightarrow (PH)_O + H_2(g) \qquad \Delta H_r = 175 \text{ kJ mol}^{-1} \tag{4.6}$$

$$CH_4(g) + V_O \longrightarrow (CH_2)_O + H_2(g) \qquad \Delta H_r = 284 \text{ kJ mol}^{-1} \tag{4.7}$$

Die PH-Streckschwingung der $(PH)_O$-Spezies hat eine Wellenzahl von 2290 cm^{-1}. Das Spektrum der $(CH_2)_O$-Spezies, das in Abb. 4.7 dargestellt ist, zeigt eine CH_2-Streckschwingungsbande mit schwacher Intensität bei 2955 cm^{-1} und 2906 cm^{-1}. Deutliche höhere IR-Intensitäten

haben hier die Deformationsmoden, besonders die Signale bei 1011 cm^{-1}, 632 cm^{-1} und 602 cm^{-1} treten deutlich hervor. In Messungen an ZnO-Filmen, die durch chemische Dampfabscheidung aus metallorganischen Komponenten gewonnen wurden, konnten CH_2-Streckschwingungsbanden bei 2926 cm^{-1} und 2855 cm^{-1} beobachtet werden [133]. Da bei diesen Filmen aber zahlreiche OH- und CO-Banden (an den Oberflächen und im Bulk) das Spektrum bei Wellenzahlen unter 1700 cm^{-1} dominieren, konnten die charakteristischen CH_2-Deformationsbanden bisher nicht experimentell bestätigt werden.

4.4 Zinkfehlstellen und Substitution

Neben den zuvor diskutierten Sauerstofffehlstellen, sind Zinkfehlstellen (V_{Zn}) ein weiterer wichtiger Punktdefekt in der Kristallstruktur des Zinkoxids [130]. Die Frage liegt nahe, in wie weit auch an solch einem Defekt Wasserstoffspezies auftreten können (oder gar begünstigt werden) und ob diese durch ihre Schwingungsspektren von den zuvor diskutierten Spezies unterschieden werden können. Eine weitere Motivation für die Untersuchung von Wasserstoffkomplexen an Zinkfehlstellen stellen IR-Experimente [126] da, die Hinweise auf eine 2H-V_{Zn}-Spezies lieferten. Bei diesem Defekt, so wird in Ref. 126 vermutet, ist eine OH-Gruppe des Fehlstellenkomplexes orthogonal und die andere parallel zur *c*-Achse ausgerichtet. Der erstgenannten Hydroxylgruppe wird dabei ein Signal mit einer Frequenz von 3349.6 cm^{-1} zugeordnet, der letzteren eine IR-Bande bei 3312.2 cm^{-1}. Auch Brauer *et. al.* fanden in ihren experimentellen Untersuchungen [140] Anzeichen dafür, dass *n*H-V_{Zn}-Komplexe mit $n = 1,2,3$ im ZnO-Bulk vorkommen und berücksichtigt werden müssen. Frühere periodische DFT-Rechnungen von Wardle *et al.* unter Verwendung der lokalen Dichtenäherung deuten ferner darauf hin, dass die 2H-V_{Zn}-Spezies zwar unter Energiegewinn aus 1H-V_{Zn}-Spezies entsteht, jedoch nur unter Energieaufwand weiter zu 3H-V_{Zn}- oder gar 4H-V_{Zn}-Komplexen reagiert [124].

Die Gleichgewichtsstrukturen der in der vorliegenden Arbeit untersuchten *n*H-V_{Zn}-Spezies zeigt Abb. 4.8. Tabelle 4.3 enthält eine Übersicht der Ergebnisse dieser Untersuchungen im Vergleich mit den Ergebnissen aus Ref. 126 und 124. Um die Stabilität dieser Spezies untereinander zu vergleichen, wird hierbei die Reaktionsenthalpie $\frac{1}{n}\Delta H_r$ pro Wasserstoffatom der Bildungsreaktionen der jeweiligen Spezies – ausgehend von molekularem Wasserstoff in der Gasphase und der leeren Zinkfehlstelle – genutzt, gemäß der folgenden Reaktionsgleichung:

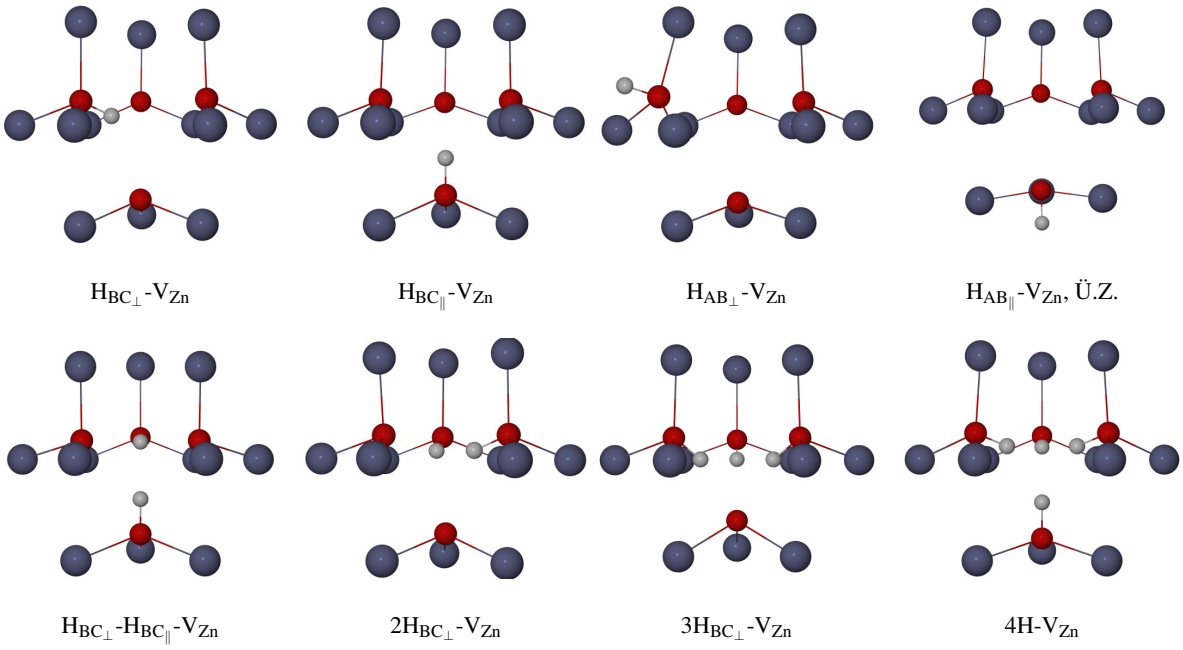


Abbildung 4.8: Wasserstoffkomplexe mit Zinkfehlstellen im ZnO Bulk.

$$\frac{n}{2}\mathrm{H_2(g)} + \mathrm{V_{Zn}} \rightarrow n\mathrm{H} - \mathrm{V_{Zn}} \tag{4.8}$$

Ein aufgenommenes Wasserstoffatom kann sich dabei an eines der vier angrenzenden Sauerstoffatome binden, die in der fehlstellenfreien Bulk-Struktur an das (hier fehlende) Zinkatom gebunden sind. Demnach stehen dem Wasserstoffatom einer 1H-V_{Zn}-Spezies drei $BC_\parallel$-, eine $BC_\perp$- und jeweils die entsprechenden antibindenden Positionen zur Verfügung.

Zunächst soll nun die Aufnahme eines einzelnen Wasserstoffatoms auf einen angrenzenden Zwischengitterplatz der Zinkfehlstelle betrachtet werden. Auch hier zeigt sich, wie schon im Falle der defektfreien Kristallstruktur, dass die BC-Positionen energetisch günstiger sind als die AB-Positionen. Durch die Fehlstelle werden angrenzenden BC-Positionen so sehr stabilisiert, dass der Unterschied der Reaktionsenthalpien zwischen den BC- und AB-Spezies etwa 100 kJ mol^{-1} beträgt, also gut eine Größenordnung mehr als bei den H-Spezies im fehlstellenfreien Zinkoxid. Durch diese ausgeprägten, tiefen Minima, welche die BC-Spezies auf der Potentialfläche darstellen, ist die Untersuchung der schwach ausgeprägten Nebenminima, also der AB-Spezies, schwierig, da Geometrieoptimierungen natürlich bevorzugt die tiefen Minima

Tabelle 4.3: Schwingungsfrequenzen und Enthalpien von nH-V_{Zn}-Spezies. OH-Streckschingungen in cm^{-1}, Reaktiosenhalpien pro Wasserstoffatom $\frac{1}{n}\Delta H_r$ der Bildungsreaktion, ausgehend von der leeren Zinkfehlstelle und H_2 in der Gasphase, in kJ mol^{-1}. Dabei ist n die Anzahl der Wasserstoffatome. Zum Vergleich sind berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen aus der Literatur angegeben.

Spezies	$\frac{1}{n}\Delta H_r$	d(OH)	ν(OH)[1]	ν(OH)[2]	ν_{exp}(OH)[3]
$H_{BC_\perp}$-V_{Zn}	−277	0.99	3448	3272	—
$H_{BC_\parallel}$-V_{Zn}	−274	0.99	3393	3255	—
$H_{AB_\parallel}$-V_{Zn}[4]	−163	0.98	3542	3554	—
$H_{AB_\perp}$-V_{Zn}	−178	0.98	3490	—	—
$2H_{BC_\perp}$-V_{Zn}	−254	0.99, 0.99	3391, 3424	—	3312, 3350
$H_{BC_\perp}$-$H_{BC_\parallel}$-V_{Zn}	−250	0.99, 0.99	3337, 3400	3228, 3267	
$3H_{BC_\perp}$-V_{Zn}	−167	0.99, 0.99, 0.99	3329, 3333, 3379	—	—
$2H_{BC_\perp}$-$H_{BC_\parallel}$-V_{Zn}	−166	0.99, 0.99, 0.99	3191, 3277, 3327	—	—
4H-V_{Zn}	−108	0.99, 0.99, 0.99, 1.00	2799, 3010, 3077, 3085	—	—

[1] in dieser Arbeit berechnet [2] in Ref. 124 berechnet [3] in Ref. 126 gemessen [4] Übergangszustand

finden. Es konnte zwar eine $AB_\perp$-Spezies als ein Nebenminimum identifiziert werden, aber daneben wurde lediglich eine $AB_\parallel$-Spezies gefunden, die eine Normalmode mit negativem Eigenwert hat, also einen Sattelpunkt auf der Potentialfläche darstellt. Variiert man die Startstruktur leicht oder vergrößert die Schrittweite der Geometrieoptimierung, so ergibt sich bevorzugt die $BC_\perp$-Spezies. Einer ähnlichen Situation scheinen auch Wardle *et al.* bei ihren Untersuchungen dieser Spezies auf LDA-Niveau in Ref. 124 begegnet zu sein, da sie dort zwar eine $AB_\parallel$-Spezies diskutieren, aber keine $AB_\perp$-Variante finden konnten, was hingegen in der vorliegenden Arbeit gelungen ist.

Betrachtet man die Spektren der H-V_{Zn}-Spezies (s. Abb 4.9), so fällt auf, dass die OH-Streckschwingungsfrequenzen der AB-Spezies ($H_{AB_\parallel}$-V_{Zn} und $H_{AB_\perp}$-V_{Zn}, s. Abb. 4.8) verglichen mit den entsprechenden Spezies im fehlstellenfreien Bulk stark blauverschoben sind (um 211 cm^{-1} bzw. 170 cm^{-1}), während die der BC-Spezies ($H_{BC_\parallel}$-V_{Zn} und $H_{BC_\perp}$-V_{Zn}, s. Abb. 4.8) um 145 cm^{-1} bzw. 100 cm^{-1}rotverschoben sind . Durch diese Verschiebungen, treten die OH-Banden der AB-Varianten nun bei leicht höheren Wellenzahlen auf als diejenigen der BC-Spezies. Auch ist jeweils der Frequenzunterschied zwischen der orthogonalen und parallelen Spezies größer. War dieser bei den atomaren Wasserstoffspezies in der fehlstellenfreien Kristallstruktur etwa 10 cm^{-1} groß, so wächst er bei den H-V_{Zn}-Komplexen auf etwa 40 cm^{-1} an. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Berechnungen auf LDA-Niveau aus Ref. 124, so stellt man fest, dass das PBE-Funktional bis zu 176 cm^{-1} höhere Wellenzahlen für die BC-Spezies vorhersagt, während die hier ermittelte Wellenzahl der OH-Streckschwingungen der

$AB_{\parallel}$-Variante bis auf 12 cm^{-1} mit unserem Ergebnis übereinstimmt.

Das Hinzufügen eines weiteren Wasserstoffatoms – ausgehend von den deutlich stabileren BC-Positionen und unter der Annahme, dass auch dieses neue Wasserstoffatom eine BC-Position besetzt – ergibt zwei mögliche Fehlstellenkomplexe: $2H_{BC_\perp}$-V_{Zn} und $H_{BC_\parallel}$-$H_{BC_\perp}$-V_{Zn} (s. Abb. 4.8). Diese beiden Spezies haben ungefähr die gleiche Enthalpie der Bildungsreaktion pro Wasserstoffatom (der Unterschied beträgt lediglich 4 kJ mol^{-1}), die wiederum nur geringfügig (etwa 20 – 30 kJ mol^{-1}) größer ist als die der einzelnen BC-Spezies. Die Spektren dieser beiden Defekte (s. Abb 4.9) werden jeweils bestimmt durch die je zwei Normalmoden, die sich aus der Kombination der einzelnen OH-Streckschwingungen ergeben, wobei die OH-Gruppen einmal in Phase und einmal in entgegengesetzter Phase schwingen. Es ist also nicht so, wie in Ref. 126 vermutet, dass diese IR-Signale den Streckschwingsmoden einzelner Hydroxylgruppen zugeordnet werden können. Verglichen mit den in Ref. 126 beobachteten IR-Frequenzen sind die berechneten Wellenzahlen nur geringfügig größer (25 cm^{-1} bzw. 50 cm^{-1} bei Spezies $H_{BC_\parallel}$-$H_{BC_\perp}$-V_{Zn}und 79 cm^{-1} bzw. 74 cm^{-1} bei Spezies $2H_{BC_\perp}$-V_{Zn}). Auch der berechnete Frequenzunterschied zwischen den beiden OH-Streckschwingungsbanden von 63 cm^{-1} (Spezies $H_{BC_\parallel}$-$H_{BC_\perp}$-V_{Zn}) bzw. 31 cm^{-1} (Spezies $2H_{BC_\perp}$-V_{Zn}) stimmt gut mit der im Experiment gemessenen Differenz von 38 cm^{-1} überein. Für den $H_{BC_\parallel}$-$H_{BC_\perp}$-V_{Zn}-Defekt wurde in Ref. 124 bereits die Schwingungsfrequenzen auf LSDA-Niveau ohne anharmonische Korrektur berechnet. Dort wurde Frequenzunterschied zwischen den beiden OH-Banden von 39 cm^{-1} ermittelt und die dort berechneten Wellenzahlen der OH-Streckschwingung sind 84 cm^{-1} bzw. 83 cm^{-1} niedriger als die experimentellen Werte. Diese Resultate zeigen also eine vergleichbare Übereinstimmung mit dem Experiment wie die vorliegende Arbeit.

Ebenso wie Wardle *et al* in Ref. 124 sehen auch die vorliegenden Rechnungen die 3H- bzw. 4H-V_{Zn}-Komplexe als zunehmend energetisch ungünstig. Liegen die Enthalpien der Bildungsreaktion der 3H-V_{Zn}-Spezies noch im Bereich der H_{AB}-V_{Zn}-Komplexe, so ist die der 4H-V_{Zn}-Spezies noch einmal um ca. 60 kJ mol^{-1} größer. Die Schwingungsfrequenzen dieser Spezies (s. Tab. 4.3) sind tendenziell kleiner als die des 2H-V_{Zn}-Defekts. Der 4H-V_{Zn}-Komplex weist sogar eine OH-Bande unterhalb von 3000 cm^{-1} auf.

Nun soll der Einfluss einer Substitution eines Zinkatoms diskutiert werden, die z.B. nach einer Dotierung auftreten kann. Die bedeutsame Dotierung mit Kupfer kann durch Diffusion bei hohen Temperaturen [35, 141, 142] oder mittels gepulster Laserablation [143] erfolgen. Dabei nimmt ein Kupferatom im Zinkoxid einen Zwischengitterplatz ein (Cu_{int}) oder ersetzt ein Zinkatom

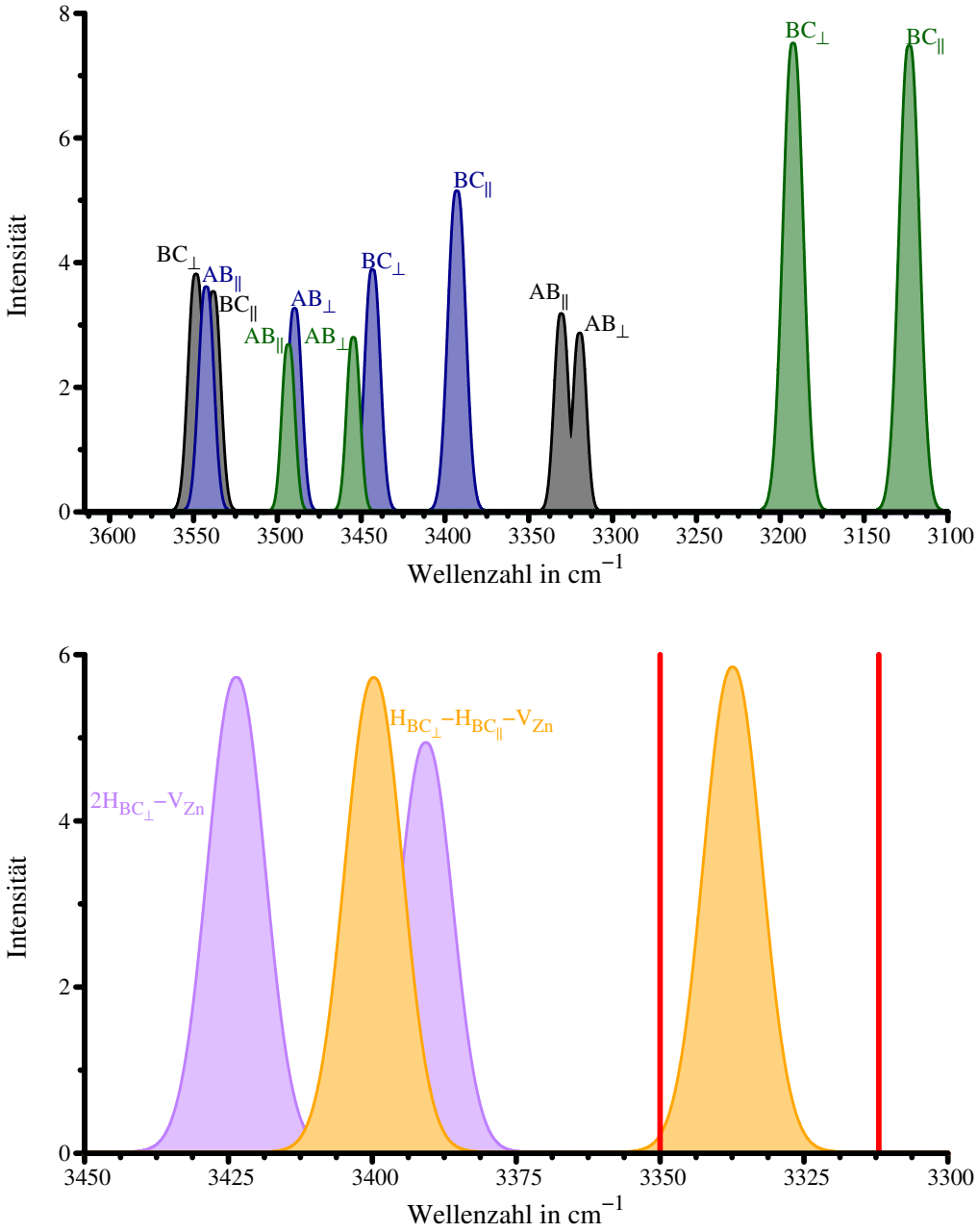


Abbildung 4.9: Schwingungsspektren von H-Cu_{Zn}-, H-V_{Zn}- und 2H-V_{Zn}-Komplexen. Oben: Eingezeichnet sind die überlagerten Spektren von Wasserstoffatomen auf Zwischengitterplätzen im Falle des defektfreien ZnO ($H_{BC_\parallel}$, $H_{BC_\perp}$, $H_{AB_\parallel}$ und $H_{AB_\perp}$, schwarz), an einer Zinkfehlstelle ($H_{BC_\parallel}$-V_{Zn}, $H_{BC_\perp}$-V_{Zn}, $H_{AB_\parallel}$-V_{Zn}und $H_{AB_\perp}$-V_{Zn}, blau) und an substitutionellen Cu in Zinkposition ($H_{BC_\parallel}$-Cu_{Zn}, $H_{BC_\perp}$-Cu_{Zn}, $H_{AB_\parallel}$-Cu_{Zn} und $H_{AB_\perp}$-Cu_{Zn}, grün).
Unten: Spektren der $2H_{BC_\perp}$-V_{Zn}- (violett) und $H_{BC_\parallel}$-$H_{BC_\perp}$-V_{Zn}-Spezies (orange) im Vergleich mit den experimentellen Werten (rot Linien, Höhe ist willkürlich) aus Ref. 126.

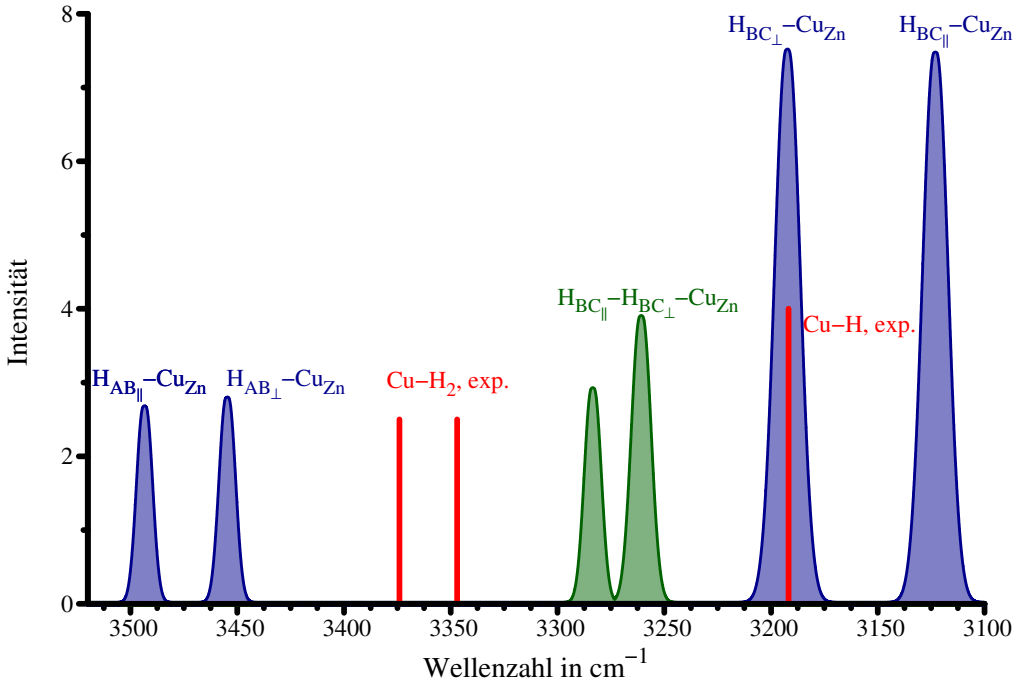


Abbildung 4.10: Spektren der H-Cu_{Zn} und 2H-Cu_{Zn} Spezies. Abgebildet sind die überlagerten Spektren H-Cu_{Zn}-Spezies (blau), das Spektrum der $H_{BC_\parallel}$-$H_{BC_\perp}$-Cu_{Zn}-Spezies (grün). Die im Experiment gemessenen Wellenzahlen aus Ref. 144 und 141 sind als rote Linien in den Spektren markiert (Höhe ist willkürlich).

(Cu_{Zn}) [35]. Letzteres ist bevorzugt im elektronenreichen bzw. stark reduzierten System der Fall, wie in Ref. 35 gezeigt wurde. Um zu untersuchen, welche Auswirkung solch eine Cu_{Zn}-Spezies auf ein Wasserstoffatom auf einem angrenzenden Zwischengitterplatz hat, wurden die in Abb. 4.11 dargestellten H-Cu_{Zn}-Spezies betrachtet. Wieder sind die BC-Position die energetisch günstigsten Varianten und der Energieunterschied zwischen den AB- und BC-Strukturen nimmt im Vergleich zum fremdatomfreien ZnO-Bulk zu. So haben die AB-Spezies eine 45 kJ mol^{-1} – 72 kJ mol^{-1} größere Reaktionsenhalpie als die BC-Defekte.

Abb. 4.10 zeigt die berechneten Spektren der H-Cu_{Zn}-Komplexe. Die Wellenzahlen der OH-Streckschwingungen sind in Tab. 4.4 aufgelistet. Die OH-Banden der AB-Defekte haben, ähnlich wie es bei den V_{Zn}-Spezies der Fall ist, Wellenzahlen über 3400 cm^{-1}, während die BC-Varianten Streckschwingungsfrequenzen unter 3200 cm^{-1} Wellenzahlen aufweisen. Der jeweilige Frequenzunterschied zwischen den orthogonalen und parallelen Varianten beträgt bei den BC-Spezies 69 cm^{-1} und bei den AB-Spezies lediglich 38 cm^{-1}. Es fällt auf, dass die

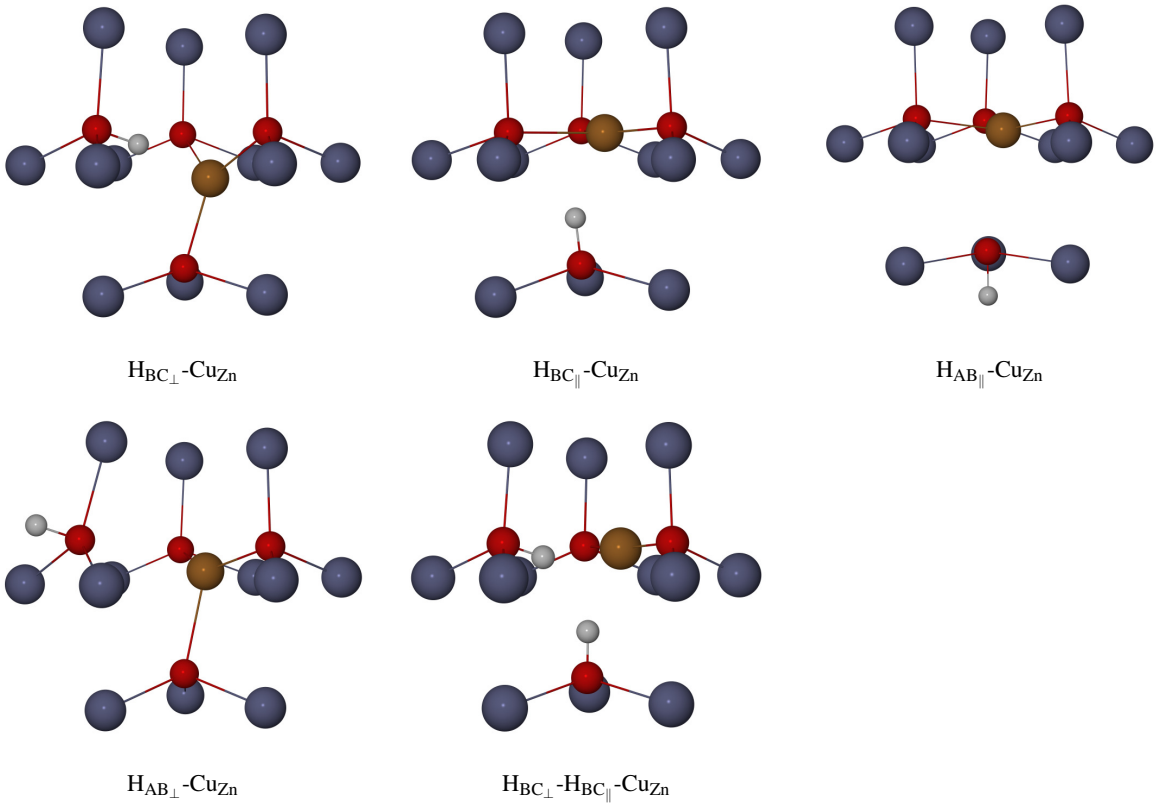


Abbildung 4.11: H-Cu und H_2-Cu-Spezies im ZnO-Bulk. Ausschnitte der relaxierten Strukturen.

OH-Banden der AB-Spezies eine deutliche geringer IR-Intensität zeigen als die Banden der BC-Spezies (s. Abb. 4.10). Dadurch wird die Auflösung dieser Signale im Experiment erschwert. Die ermittelten Frequenzen der Cu-H-Spezies, bei denen der Wasserstoff eine BC-Position besetzt, stimmen sehr gut mit der im Experiment [144] ermittelten Streckschwingungsfrequenz von 3191.8 cm^{-1} überein. Die berechnete Wellenzahl der OH-Streckschwingung der $H_{BC_\perp}$-Spezies, welche zugleich auch die niedrigste Bildungsenthalpie hat, stimmt sogar (auf 1 cm^{-1}gerundet) mit dem experimentellen Wert überein; die der $BC_\parallel$-Variante ist 69 cm^{-1} kleiner.

Lavrov *et al.* berichten in Ref. 141 zudem von einem Cu-H_2-Komplex im ZnO-Bulk. Dieser wurde erzeugt, indem zunächst die Diffusion von Kupfer in eine ZnO-Probe durch hohe Temperaturen ermöglicht wurde und das auf diese Weise dotierte System anschließend einer Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt wurde. Lavrov *et al.* konnten dann OH-Banden eines Cu-H_2-Komplex bei 3347 cm^{-1} und 3374 cm^{-1} beobachten. In der vorliegenden Arbeit wurde zum Vergleich mit dieser Messung die $H_{BC_\parallel}$-$H_{BC_\perp}$-Cu_{Zn}-Spezies betrachtet (s. Abb. 4.11)

Tabelle 4.4: Schwingungsfrequenzen und Enthalpien von H-Spezies bei Substitutionen in Zinkposition. OH-Streckschwingungen in cm^{-1}, Reaktiosenhalpien pro Wasserstoffatom ΔH_r der Bildungsreaktion, ausgehend von dem jeweiligen Defekt (d.h. ein Zinkatom durch das jeweilige Fremdatom ersetzt) und H_2 in der Gasphase, in kJ mol^{-1}. Zum Vergleich sind nocheinmal die Werte H-Spezies im reinen ZnO-Bulk angegeben.

Fremdatom	**keins (Zn)**		**Be**		**Mg**		**Ca**		**Cu**	
	ν(OH)	ΔH_r	ν(OH)	ΔH_r	ν(OH)	ΔH_r	ν(OH)	ΔH_r	ν(OH)	ΔH_r
$H_{AB_\parallel}$	3331	146	$\rightarrow BC_\parallel$		3284	152	3479	119	3493	18
$H_{AB_\perp}$	3320	141	3426	135	3413	137	3453	92	3455	−5
$H_{BC_\parallel}$	3538	132	3486	102	3452	164	$\rightarrow AB_\perp$		3123	−50
$H_{BC_\perp}$	3548	139	3627	111	$\rightarrow AB_\perp$		$\rightarrow AB_\perp$		3192	−54

Die Reaktionsenthalpie der Bildungsreaktion (wieder ausgehend vom freien H_2-Molekül und dem Cu-Defekt) pro Wasserstoffatom beträgt −2 kJ mol^{-1}. Damit ist diese Spezies energetisch ungünstiger als die zuvor diskutieren $H_{BC_\parallel}$-Cu- und $H_{BC_\perp}$-Cu-Spezies. Im IR-Spektrum (s. Abb. 4.10) sind intensive Banden von kombinierten OH-Streckschwingungsmoden bei 3261 cm^{-1} und 3283 cm^{-1}zu sehen. Der berechnete Frequenzunterschied zwischen beiden Normalmoden (23 cm^{-1}) stimmt gut mit dem gemessenen (27 cm^{-1}) überein und die skalierten Wellenzahlen sind 86 cm^{-1} bzw. 91 cm^{-1} kleiner als die experimentellen Werte. In Ref. 124 berechneten Wardle *et al.* die Schwingungsfrequenzen einer 2H-Cu-Spezies auf LSDA-Niveau und ermittelten die Wellenzahlen der OH-Streckschwingungen von 3150 cm^{-1} und 3195 cm^{-1}. Auch wenn die lokale Spindichtenäherung hier wieder zu niedrige Frequenzen vorhersagt, so stimmt der dort ermittelten Frequenzunterschied von 45 cm^{-1} gut mit dem hier erhaltenen Wert und den experimentellen Beobachtungen überein.

Zum Vergleich mit den H-Cu_{Zn}-Spezies werden nun auch analoge Strukturen betrachtet, bei denen das Zinkkation nicht durch ein Kupferkation, sondern durch ein zweiwertiges Kation eines Elementes der zweiten Hauptgruppe (Be^{2+}, Mg^{2+} und Ca^{2+}) ersetzt wurde. Die Reaktionsenhalpien der Bildungsreaktion und die berechneten Schwingungsfrequenzen sind in Tab. 4.4 angegeben. Besonders die H-Ca_{Zn}-Spezies sind dabei von Interesse, da eine solche Spezies in Ref. 123 als alternative Ursache für das IR-Signal bei 3326 cm^{-1} herangezogen wird, das (unter anderem) in der vorliegenden Arbeit der $H_{AB_\parallel}$- und $H_{AB_\perp}$-Spezies im defektfreien Bulk zugeschrieben wird (vgl. Abschnitt 4.1). Erneut ergab sich das Problem, dass einige der Nebenminima der Potentialfläche nicht gefunden werden konnten, da die Geometrieoptimierungen ausgehend von entsprechenden Startstrukturen bevorzugt zu der energetisch günstigsten Spezies konvergieren.

Durch die Substitution mit Beryllium werden die BC-Positionen leicht begünstigt. Hingegen führt die Substitution durch Magnesium und Calcium – beides Kationen mit sehr diffusen Elektronschalen und größeren Ionenradien – zu einer Stabilisierung v.a. der $AB_{\perp}$-Position. Mit Ausnahme der energetisch ungünstigen $H_{AB_{\parallel}}$-Mg-Spezies, sind die OH-Streckschwingungsfrequenzen aller untersuchten H-X-Spezies mit X=Be, Mg, Ca höher als 3410 cm^{-1}. Somit liegen die Banden dieser Moden im Spektrum weit überhalb der im Experiment beobachteten und in Abschnitt 4.1 diskutierten Werte der AB-Spezies im defekt- und fremdatomfreien ZnO-Bulk. Daher kann die Vermutung aus Ref. 123 hier nicht bestätigt werden.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Schwingungsspektren von Defektspezies im Zinkoxid berechnet. Das Augenmerk lag dabei vor allem auf der Untersuchung von Wasserstoffspezies im Bulk. Ferner wurde der Einfluss von anderen Fremdatomen und Fehlstellen auf diese Spezies diskutiert.

Atomarer Wasserstoff besetzt im fehlstellen- und (vom Wasserstoff abgesehen) fremdatomfreien Zinkoxid bevorzugt bindungszentrierte oder anti-bindungszentrierte Zwischengitterplätze wodurch die $H_{BC_{\perp}}$-, $H_{BC_{\parallel}}$-, $H_{AB_{\perp}}$-, $H_{AB_{\parallel}}$-Spezies entstehen, deren Gleichgewichtsstrukturen Abb. 4.1 auf Seite 71 zeigt. Die $BC_{\perp}$-Spezies ist energetisch leicht bevorzugt, doch die Bildungsenthalpien aller vier Varianten unterscheiden sich jeweils nur um wenige kJ mol^{-1} (vgl. Tab. 4.1). Die IR-Spektren der AB- und BC-Spezies unterscheiden sich hingegen deutlich von einander, wodurch die Zuordnung der im Experiment gemessenen Signale ermöglicht wird. Ferner besteht zwischen den OH-Streckschwingungsfrequenzen der jeweiligen Spezies orthogonal und senkrecht zur *c*-Achse ein geringer Frequenzunterschied (ca. 10 cm^{-1}, vgl. Abb. 4.2). Dieser konnte für die AB-Spezies auch in jüngsten wissenschaftlichen Untersuchungen nachgewiesen werden [121], wodurch die in der Literatur umstrittene Interpretation des Signals bei 3326 cm^{-1}als OH-Bande der AB-Spezies bestätigt werden konnte.

Wasserstoff kann sich im defektfreien ZnO-Bulk auch molekular als $(H_2)_{cage}$-Spezies einlagern. Diese Variante zeigt nur eine geringe IR-Aktivität, weshalb es naheliegt, dass es sich bei dieser Spezies um die beobachtete „versteckte Wasserstoffspezies" handelt, die in der Literatur diskutiert wird [25]. Die berechnete HH-Streckschwingungsfrequenz, die nur leicht rotverschoben gegenüber der des freien Wasserstoffmoleküls ist, deckt sich gut mit jüngsten

Raman-Untersuchungen [28].

In der vorliegenden Arbeit wurden ferner die H_O-, 2H-V_O-, $(H_2)_{V_O^{2+}}$-,$(N_2)_O$-, $(NH)_O$-, $(PH)_O$- und $(CH_2)_O$-Spezies untersucht und spektroskopisch charakterisiert. Dabei fanden sich für die $(NH)_O$- und $(CH_2)_O$-Defekte gute Übereinstimmungen mit dem Experiment [133, 137]. Es kann auch festgestellt werden, dass die $(H_2)_{V_O^{2+}}$-Spezies von der $(H_2)_{\text{cage}}$-Spezies durch ihre deutlich rotverschobene HH-Streckschwingungsfrequenz unterschieden werden kann.

An Zinkfehlstellen im Bulk bilden sich bevorzugt H-V_{Zn}- und 2H-V_{Zn}-Komplexe (s. Abb. 4.8 und Tab. 4.3). Die hier ermittelten Schwingungsfrequenzen der 2H-V_{Zn}-Spezies. stimmen gut mit dem Experiment [126] überein. Substituiert Cu ein Zinkatom, so begünstigt auch dies die Anlagerung von Wasserstoff auf nahen Zwischengitterplätzen. Hierbei entstehen bevorzugt H-Cu_{Zn}-Spezies, da die 2H-Cu_{Zn}-Spezies energetisch leicht ungünstiger sind. Experimentelle gemessene OH-Banden der H-Cu_{Zn}- und 2H-Cu_{Zn}-Komplexe [141, 144] konnten reproduziert werden. Neben H-Be_{Zn}- und H-Mg_{Zn}-Spezies, wurden auch H-Ca_{Zn}-Spezies untersucht. Die Schwingungsfrequenzen dieser H-Ca_{Zn}-Strukturen liegen über 3400 cm^{-1}. Daher kann die in Ref. 123 diskutierten Möglichkeit, dass das in einigen Messungen beobachtete Signal bei 3226 cm^{-1} (s. o.) durch eine H-Ca-Spezies verursacht wird, ausgeschlossen werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Schwingungsspektren von Adsorbaten auf Zinkoxidoberflächen (s. Kapitel 3) und Defekten im ZnO (s. Kapitel 4) berechnet. Dazu wurden Embedded-Cluster-Rechnungen auf DFT-Niveau (PBE-Funktional) durchgeführt (vgl. Kapitel 2). Ziel dabei war die Interpretation experimenteller Daten und das Bereitstellen von theoretischen Referenzwerten für zukünftige Messungen.

Die Untersuchungen der Adsorbate auf der polaren sauerstoffterminierten ZnO($000\bar{1}$)-Oberfläche dienten vor allem dazu, Intermediate und Nebenprodukte der Methanolsynthese aus Synthesegas spektroskopisch zu charakterisieren. Daneben wurden Oberflächenspezies betrachtet, die während der experimentellen Untersuchung von Adsorptionsprozessen an der Oberfläche auftreten können. In dieser Arbeit konnten Schwingungsspektren von molekular adsorbierten CO, CO_2, Formaldehyd, Ameisensäure und Methanol auf der sauerstoffterminierten ZnO($000\bar{1}$)-Oberfläche ermittelt werden. Daneben wurden auch Carbonat-, Carboxy-, Formyl-, Formiat-, Hydroxymethylen-, Hydroxymethyl-, Acetal- und Methoxyspezies diskutiert, die mögliche Intermediate oder Nebenprodukte der Methanolsynthese bzw. Methanoloxidation sein können oder unter experimentellen Bedingungen auftreten. Für jede dieser Spezies wurden die charakteristischen Merkmale im Spektrum vorgestellt und diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Schwingungsspektroskopie in vielen Fällen geeignet ist, Rückschlüsse auf die Struktur bzw. den Bindungsmodus (z. B. mono- oder polydentat) und auf den Adsorptionsplatz (F^{2+}-, F-, F^{2-}- oder V_{2H_2O}-Fehlstelle) zu erlauben. Im Besonderen ist in Übereinstimmung mit dem Experiment [86] die Unterscheidung von mono-, bi- und den erstmals nachgewiesen tridentaten Carbonaten auf der ZnO($000\bar{1}$)-Oberfläche gelungen. Ebenso konnten mono- und bidentate Formiatspezies identifiziert werden. Hierbei haben sich jüngste Untersuchungen an der ZnO($000\bar{1}$)-Einkristalloberfläche [86] als hilfreich erwiesen, deren Messergebnisse gut reproduziert werden konnten. Es konnte gezeigt werden, dass in mehreren Experimenten bei unterschiedlichen Rahmenbedingungen bidentate Formiate auf der ZnO($000\bar{1}$)- bzw. auf ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche gemessen wurden

(vgl. Tabelle 3.5 auf Seite 48 und die darin aufgelisteten Referenzen). Eine solche bidentate Spezies wird auch während der Methanoloxidation und der Methanolsynthese beobachtet und ist somit ein Intermediat oder ein Nebenprodukt des Reaktionsmechanismus. Eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment fand sich auch bei den hier berechneten Schwingungsfrequenzen der CO-, Formyl-, Methanol- und Methoxyspezies, wobei diese Oberflächenspezies nicht sicher einem Adsorptionsplatz zugeordnet werden konnten. Zum Vergleich wurden auch Carbonat-, Formiat- und Methanolspezies auf der ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche betrachtet, wobei hierbei erstmals auch solche Spezies an den auf dieser Oberfläche bedeutsamen [107] Dimerfehlstellen betrachtet wurden. Diese Spezies wurden bisher nicht experimentell beobachtet. Hingegen konnten tridentate Carbonate, bidentate Formiate und molekular adsorbiertes Methanol an der defektfreien ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche nachgewiesen werden und durch die vorliegenden Rechnungen bestätigt werden. Die Formiat- und Carbonatspezies auf ZnO($10\bar{1}0$) lassen sich durch ihre Schwingungsspektren von den entsprechenden Strukturen auf der ZnO($000\bar{1}$)-Oberfläche gut unterscheiden.

Betrachtet man die hier und in Ref. 50 untersuchten Spezies, so wurden insgesamt für eine Reihe von Oberflächenspezies die Gleichgewichtsstrukturen und Bildungsenthalpien berechnet. In vielen Fällen wird eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt und es können einige interessante Rückschlüsse auf die Strukturen der unter experimentellen Bedingungen vorliegenden Oberflächenspezies gezogen werden. Dennoch dürfen nicht die Grenzen der Dichtefunktionaltheorie vergessen werden, die sich vor allem in der Beschreibung von schwachen Wasserstoffbrückenbindungen und dispersiven Wechselwirkungen finden. So sagen die hier vorgestellten PBE-Rechnung stellenweise bemerkenswerte Rotverschiebungen der OH-Streckschwingungen der Oberfläche oder auch von OH-Gruppen der Adsorbate voraus, die auf Schwächungen der jeweiligen OH-Bindungen durch Wasserstoffbrückenbindungen zurück zu führen sind. Dabei, und auch bei den anderen Streckschwingungen deren Banden (auf PBE-Niveau) ähnlich stark durch H-Brücken rotverschoben sind, muss jedoch stets bedacht werden, dass das PBE-Funktional solche Wechselwirkungen zwar besser beschreibt als z. B. LDA-Funktionale, aber dennoch dazu neigt, die Stärke dieser Effekte zu überschätzen [88]. Gerade bei den schwach gebundenen physisorbierten Spezies würden sich weiterführende Untersuchungen mit wellenfunktionsbasierten Methoden zur Berechnung der Schwingungsspektren anbieten. Dabei kann auf die Ergebnisse dieser Arbeit zurückgegriffen werden.

Was die Fragestellung des Reaktionsmechanismus der Methanolsynthese an Sauerstofffehlstellen auf der ZnO($000\bar{1}$)-Oberfläche betrifft, so können die Ergebnisse der vorliegenden

Arbeit keinen wesentlich tieferen Einblick gewähren, als dies nicht schon bereits durch die vorgeschlagenen Reaktionsmodelle [45–50] erfolgt ist. Zwar zeigen unsere Vorhersagen gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Beobachtungen, und wie zuvor diskutiert, lassen sich daraus sogar neue Erkenntnisse über die Struktur der Oberflächenspezies gewinnen. Aber da bereits gezeigt wurde, dass das Vorhandensein einer anderen Komponente in der verwendeten Katalysatormischung (wie zum Beispiel Kupfer [45]) einen deutlich Einfluss auf den Reaktionsmechanismus hat, können nur *in situ* Untersuchungen an solchen Systemen hilfreiche Informationen liefern, die dann im Zusammenspiel mit den hier zusammengetragenen Ergebnissen einen tieferen Einblick in den Reaktionsmechanismus erlauben. Allerdings zeigen die einzigen dem Autor bekannten *in situ* IR-Messungen an reinen ZnO-Pulvern [105] eine starke Kontamination mit Oberflächencarbonaten, die gerade den wichtigen Bereich zwischen 1700 cm^{-1}und 1200 cm^{-1}dominieren und so zahlreiche Banden möglicher Reaktionsintermediate maskieren. Und in jenen Untersuchungen, in denen durch geeignete Vorbehandlung viele der störenden Oberflächencarbonate an der behandelten ZnO-Probe entfernt wurden, wurden zwar umfangreiche IR-Untersuchungen durchgeführt [106, 112], aber es blieben *in situ* Untersuchungen unter den Bedingungen der Methanolsynthese aus, so dass auch hier nur bedingt Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus gezogen werden können. Lediglich das Auftreten der bidentaten Formiatspezies während der Methanolsynthese und der Methanoloxidation konnte bestätigt werden, wobei die Vermutung naheliegt, dass diese Formiatspezies ein Intermediat des Reaktionsmechanismus ist. Ebenso konnte auch das Auftreten von Methoxyspezies und molekular gebundenem Methanol bestätigt werden. Insgesamt sind hier weitere experimentelle Untersuchungen zu empfehlen, welche die Anregungen der vorliegenden Arbeit aufgreifen können. Die hier ermittelten umfangreichen Ergebnisse sollten im Zusammenspiel mit in der Literatur bereits vorhandenen berechneten Schwingungsfrequenzen von Spezies auf den anderen ZnO-Oberflächen (s. z. B. Ref. 114, 119 und 102) solche experimentellen Untersuchungen bereichern und die Interpretation gemessener Schwingungsspektren erleichtern.

In Kapitel 4 wurden Bulkspezies diskutiert. Dabei wurden im Besonderen Wasserstoffspezies betrachtet, da diese für die *n*-Dotierung des Zinkoxids eine entscheidende Rolle spielen. So wurden atomare und molekulare Wasserstoffspezies auf Zwischengitterplätzen untersucht. Ebenso wurden Wasserstoffkomplexe an Zinkfehlstellen und Cu-H-Defekte diskutiert. Ein hervorzuhebendes Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist die eindeutige Zuordnung des umstrittenen Signals bei 3326 cm^{-1} zu den $H_{AB_{\parallel}}$- und $H_{AB_{\perp}}$-Spezies. Dies ist vor allem gelungen, da in jüngsten Transmissions-IR-Experimenten [121] nachgewiesen werden konnte, dass diese Bande tatsächlich aus zwei einzelnen Signalen besteht, die einen Frequenzunterschied von nur

27 cm^{-1} aufweisen, der in früheren Arbeiten nicht aufgelöst werden konnte. Dies deckt sich gut mit dem berechneten Frequenzunterschied von 11 cm^{-1} der OH-Streckschwingungsfrequenzen der $AB_{\parallel}$- und der $AB_{\perp}$-Spezies. Ferner konnte gezeigt werden, dass ein Ca_{Zn}-H-Komplex nicht als Erklärung für dieses Signal in Frage kommt. Auch die parallel zu der hier vorgestellten Forschungsarbeit experimentell in Ref. 28 nachgewiesen $(H_2)_{cage}$-Spezies konnte in guter Übereinstimmung mit dem Experiment spektroskopisch charakterisiert werden. Bei diesem molekular eingelagerten Wasserstoff könnte es sich um die „verborgene Wasserstoffspezies" handeln, die in Ref. 25 erstmals diskutiert wurde und die durch thermische Behandlung in H_{BC}- und H_{AB}-Defekte umgewandelt werden kann. Ob die $(H_2)_{V_O^{2+}}$-Spezies, wie von Du *et al.* in Ref. 29 vorgeschlagen, als alternative Interpretation des von Lavrov *et al.* gemessenen Raman-Signals [28] in Frage kommt, konnte in der vorliegenden Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Jedoch ist es unwahrscheinlich, dass es sich bei dieser metastabilen [29] Spezies um die stabile „verborgene Wasserstoffspezies" handelt.

Die beobachteten [126, 141, 144] OH-Streckschwingungsfrequenzen der H-Cu-, 2H-Cu- und H-V_{Zn}-Komplexe konnten ebenfalls gut reproduziert werden, wodurch nun die zugehörigen Strukturen im ZnO-Bulk bekannt sind. Es konnte auch gezeigt werden, dass V_{Zn}-Fehlstellen und Cu_{Zn}-Defekte die Einlagerung von atomaren Wasserstoff auf angrenzenden BC-Positionen begünstigen. Zukünftige Arbeiten könnten sich nun, da die Zuverlässigkeit der hier angewandten Methodik gezeigt werden konnte, der Untersuchung von Cu_{int}-Spezies widmen. Deren Einfluss auf Wasserstoffspezies im ZnO-Bulk wurde in dieser Arbeit nicht untersucht. Ebenso könnte eine Betrachtung weiterer *n*H-Cu-Spezies mit $n = 2, 3, 4$ im ZnO-Bulk erfolgen, wobei auch diese Untersuchungen von den hier vorgestellten Vorarbeiten profitieren würden. Für einige weitere Bulkspezies (H_O, $(N_2)_O$, $(NH)_O$, $(PH)_O$ und $(CH_2)_O$) wurden hier Schwingungsspektren berechnet und auch dort finden sich teilweise gute Übereinstimmungen mit dem Experiment ($(NH)_O$, $(CH_2)_O$). Auch hier sollten die berechneten Spektren in zukünftigen Untersuchungen bei der Interpretation von gemessen Schwingungsspektren von Nutzen sein.

Literaturverzeichnis

[1] U. Özgür, Y. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. Reshchikov, S. Dogğan, V. Avrutin, S.-J. Cho und H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005).

[2] C. Klingshirn, ZnO: From Basics towards applications, Phys. Stat. Sol. B **244**, 3027 (2007).

[3] O. Madelung, M. Schulz und H. Weiss, *Numerical data and functional relationships in science and technology*, Band 17 (Springer-Verlag, Berlin, 1982).

[4] J. Zhang, W. Lu und L. Thang, Fabrication of semiconducting ZnO nanobelts using a halide source and their photoluminescence properties, Phys. Lett. A **299**, 276 (2002).

[5] A. Janotti und C. Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, Rep. Prog. Phys. **72**, 126401 (2009).

[6] Y. Zhu, H. Zhang, X. Sun, S. Feng, J. Xu, Q. Zhao, B. Xiang, R. Wang und D. Yua, Efficient field emission from ZnO nanoneedle arrays, Appl. Phys. Lett. **83**, 144 (2003).

[7] B. Ryu, R. U. nd J.H. Kang, B. Kwon, S. Chandramohan, H. Kim, H. Kim, J. Ryu, H. Kim und C.-H. Hong, A Technique to improve light extraction efficiency in nitride LEDs using zinc oxide (ZnO) nanoparticles in an indium tin oxide, J. Appl. Phys. **109**, 093116 (2011).

[8] W. Beek, M. Wienk und R. Janssen, Hybrid solar cells from regioregular polythiophene and ZnO nanoparticles, Adv. Funct. Mat. **16**, 1112 (2006).

[9] J. Hansen, *Handbook of Heterogenous Catalysis*, Band 4, Kapitel Methanol Synthesis, Seiten 2920–2949 (Wiley-VCH, Weinheim, 1997).

[10] C. Wöll, The chemistry and physics of zinc oxide surfaces, Prog. Surf. Sci. **82**, 55 (2007).

[11] S. Abrahams und J. Bernstein, Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO, Acta Cryst. **B25**, 1233 (1969).

[12] T. Sabine und S. Hogg, The wurtzite z parameter for beryllium and zinc oxide, Acta Cryst. **B25**, 2254 (1969).

[13] P. Tasker, The stability of ionic crystal surfaces, J. Phys. C.: Solid State Phys. **12**, 4977 (1979).

[14] V. Staemmler, K. Fink, B. Meyer, D. Marx, M. Kunat, S. Girol, U. Burghaus und C. Wöll, Stabilization of polar ZnO surfaces: validating microscopic models by using CO as a probe molecule, Phys. Rev. Lett. **90**, 106102 (2003).

[15] M. Kunat, S. Gil-Girol, T. Becker, U. Burghaus und C. Wöll, Stability of the polar surfaces of ZnO: A reinvestigation using He-atom scattering, Phys. Rev. B **66** (2002).

[16] M. Kunat, B. Meyer, F. Traeger und C. Wöll, Structure and dynamics of CO overlayers on a hydroxylated metal oxide: The polar ZnO(0001) surface, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 1499 (2006).

[17] B. Meyer, First-principles study of the polar O-terminated ZnO surface in thermodynamic equilibrium with oxygen and hydrogen, Phys. Rev. B **69**, 045416 (2004).

[18] M. McCluskey und J. Jokela, Defects in ZnO, J. Appl. Phys. **106**, 071101 (2009).

[19] D. Thomas und J. Lander, Hydrogen as Donor in Zinc Oxide, J. Chem. Phys. **25**, 1136 (1956).

[20] C. van de Walle, Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide, Phys. Rev. Lett. **85**, 1012 (2000).

[21] H. Qiu, B. Meyer, Y. Wang und C. Wöll, Ionization energies of shallow donor states in

ZnO created by reversible formation and depletion of H interstitials, Phys. Rev. Lett. **101**, 236401 (2008).

[22] F. Traeger, M. Kauer, C. Wöll, D. Rogalla und H. Becker, Analysis of surface, subsurface, and bulk hydrogen in ZnO using nuclear reaction analysis, Phys. Rev. B **84**, 075462 (2011).

[23] H. Noei, H. Qiu, Y. Wang, M. Muhler und C. Wöll, Hydrogen loading of oxide powder particles: A transmission IR study for the case of zinc oxide, Chem. Phys. Chem. **11**, 3604 (2010).

[24] K. Ip, M. Overberg, Y. Heo, D. Norton, S. Pearton, C. Stutz, B. Luo, F. R. D. Look und J. Zavada, Hydrogen incorporation and diffusivity in plasma-exposed bulk ZnO, Appl. Phys. Lett. **82**, 385 (2003).

[25] G. Shi, M. Saboktakin, M. Stavola und S. Pearton, "Hiden hydrogen" in as-grown ZnO, Appl. Phys. Lett. **85**, 5601 (2004).

[26] A. Janotti und C. Van de Walle, Hydrogen multicentre bonds, Nature Mater. **6**, 44 (2007).

[27] M. McCluskey, S. Jokela und W. Oo, Hydrogen in bulk and nanoscale ZnO, Physica B **376-377**, 690 (2006).

[28] E. Lavrov, F. Herklotz und J. Weber, Identification of hydrogen molecules in ZnO, Phys. Rev. Lett. **102**, 185502 (2009).

[29] M.-H. Du und K. Biswas, Anionic and hidden hydrogen in ZnO, Phys. Rev. Lett. **106**, 115502 (2011).

[30] C. Park, S. Zhang und S.-H. Wei, Origin of *p*-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective, Phys. Rev. B **66**, 073202 (2002).

[31] S. Zhang, S.-H. Wei und A. Zunger, A phenomenological model for the systemization and prediction of doping limits in II-VI and I-III-VI2 compounds, J. Appl. Phys. **83**, 3192 (1998).

[32] C. Perkins, S.-H. Lee, X. Li, S. Asher und T. Coutts, Identification of nitrogen chemical states in N-doped ZnO via X-ray photoelectron spectroscopy, J. Appl. Phys. **97**, 034907 (2005).

[33] L. Li, C. Shan, B. Li, B. Yao, J. Zhang, D. Zhao, Z. Zhang, D. Shen, X. Fan und Y. Lu, The compensation source in nitrogen doped ZnO, J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 245402 (2008).

[34] J. Lyons, A. Janotti und C. Van de Walle, Why nitrogen cannot lead to *p*-type conductivity, Appl. Phys. Lett. **95**, 252105 (2009).

[35] H. Qiu, F. Gallino, C. Di Valentin und Y. Wang, Shallow donor states induced by in-diffused Cu in ZnO: A combined HREELS and hybrid DFT study, Phys. Rev. Lett. **106**, 066401 (2011).

[36] J. Furthmüller, F. Hachenberg, A. Schleife, D. Rogers und F. Teherani, Clustering of N impurities in ZnO, Appl. Phys. Lett. **100**, 022107 (2012).

[37] K. Weissermel und H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Kapitel 2, Seiten 15–58 (Wiley-VCH, Weinheim, 4. edition Ausgabe, 2003).

[38] A. Mittash, M. Pier und K. Winkler, *Deutsches Patent* **1923**, Nr. 415686 (an BASF).

[39] P. Davies, F. Snowdon, G. Bridger, D. Hughes und P. Young, *UK Patent* **1965**, Nr. 1010871 (an ICI).

[40] J. Gallagher und J. Kidd, *UK Patent* **1969**, Nr. 1159035 (an ICI).

[41] D. Cornthwaite, *UK Patent* **1972**, Nr. 1296212 (an ICI).

[42] J. Hansen, *Handbook of Heterogenous Catalysis*, Band 4 (Wiley-VCH, Weinheim, 1997).

[43] H. Wilmer, M. Kurtz, K. Klementiev, O. Tkachenko, W. Grünert, O. Hinrichsen, A. Birkner, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, C. Wöll und M. Muhler, Methanol synthesis over ZnO: A structure-sensitive reaction?, Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 4736 (2003).

[44] H. Kung, Methanol synthesis, Catal. Rev. Sci. Eng. **22**, 235 (1980).

[45] M. Kurtz, J. Strunk, O. Hinrichsen, M. Muhler, K.Fink, B. Meyer und C. Wöll, Aktive Zentren an Oxidoberflächen: Die ZnO- katalysierte Methanolsynthese aus CO und H_2, Angew. Chem. Int. Ed. **44**, 2790 (2005).

[46] S. French, A. Sokol, S. Bromley, C. Catlow, S. Rogers, F. King und P. Sherwood, From CO_2 to methanol by hybrid QM/MM embedding, Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 4437 (2001).

[47] G. Roßmüller, V. Kleinschmidt, J. Koßmann und C. Hättig, A density functional study of the methanol synthesis at an oxygen vacancy on the polar ZnO($000\bar{1}$) durface, J. Phys. Chem. C **113**, 1418 (2009).

[48] J. Kiss, J. Frenzel, N. N. Nair, B. Meyer und D. Marx, Methanol synthesis on ZnO($000\bar{1}$). III. Free energy landscapes, reaction pathways, and mechanistic insights, J. Chem. Phys. **134**, 064710 (2011).

[49] J. Kiss, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Deutschland, 2009.

[50] G. Roßmüller, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Deutschland, 2012.

[51] J. Kiss, A. Witt, B. Meyer und D. Marx, Methanol synthesis on ZnO($000\bar{1}$). I. Hydrogen coverage, charge state of oxygen vacancies, and chemical reactivity, J. Chem. Phys. **130**, 184706 (2009).

[52] S. A. French, A. A. Sokol, S. T. Bromley, C. R. A. Catlow und P. Sherwood, Assignment of the complex vibrational spectra of the hydrogenated ZnO polar surfaces using QM/MM embedding, Topics in Catalysis **24**, 161 (2003).

[53] J. Sauer, Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: From Ionic Crystals and semiconductors to catalysts, Chem. Rev. **89**, 199 (1989).

[54] A. M. Burow, M. Sierka, J. Döbler und J. Sauer, Point defects in CaF_2 and CeO_2 investigated by the periodic electrostatic embedded cluster method, J. Chem. Phys. **130**, 174710 (2009).

[55] V. Staemmler, in *Theorectical Aspects of Transition Metal Catalysis*, herausgegeben von

G. Frenking, Band 12 von *Topics in Organometallic Chemistry*, Seiten 219–256 (Springer Berlin / Heidelberg, 2005).

[56] A. Zajac, P. Pelikán, P. Baňacky, S. Biskupič und M. Svrček, Cyclic cluster approach to three-dimensional solids: Quasi-Relativistic INDO treatment, J. Phys. Chem. **104**, 1078 (2000).

[57] R. Bjornsson und M. Bühl, Modeling molecular crystals by QM/MM: Self-consistent electrostatic embedding for geometry optimizations and molecular property calculations in the solid, Journal of Chemical Theory and Computation **8**, 498 (2012).

[58] K. Kudin und G. Scuseria, A fast multipole method for periodic systems with arbitrary unit cell geometries, Chem. Phys. Lett. **283**, 61 (1998).

[59] J. Koßmann, Masterarbeit, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Deutschland, 2007.

[60] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn und C. Kölmel, Electronic structure calculations on workstation computers: The program system Turbomole, Chem. Phys. Lett. **162**, 165 (1989).

[61] TURBOMOLE V6.2 2010, Eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und der Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, seit 2007; verfügbar via
`http://www.turbomole.com`.

[62] R. Wyckoff, *Crystal Structures*, Band I (Interscience Publisher, New York, 1965).

[63] *Landolt-Börnstein, New Series III* (Springer-Verlag, Berlin, 1982).

[64] M. Arnim und R. Ahlrichs, Performance of parallel TURBOMOLE for density functional calculations, J. Comp. Chem. **19**, 1746 (1998).

[65] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser und R. Ahlrichs, Auxiliary basis sets to approximate coulomb potentials, Chem. Phys. Lett. **242**, 652 (1995).

[66] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler und R. Ahlrichs, Auxiliary basis sets for main

row atoms and transition metals and their use to approximate coulomb potentials, Theor. Chem. Acc **119-124**, 1997 (97).

[67] A. Scott und L. Radom, Harmonic vibrational frequencies: An evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors, J. Phys. Chem. **100**, 16502 (1996).

[68] M. Halls und H. Schlegel, Comparison of the performance of local, gradient-corrected, and hybrid density functional models in predicting infrared intensities, J. Chem. Phys. **109**, 10587 (1998).

[69] J. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

[70] B. Meyer und D. Marx, Density-functional study of the structure and stability of ZnO surfaces, Phys. Rev. B **67**, 035403 (2003).

[71] M. v. Arnim und R. Ahlrichs, Geometry optimization in generalized natural internal coordinates, J. Chem. Phys. **111**, 9183 (1999).

[72] A. Schäfer, H. Horn und R. Ahlrichs, Fully optimized contracted gaussian basis sets for atoms Li to Kr., J. Chem. Phys. **97**, 2571 (1992).

[73] F. Schautz, H.-J. Flad und M. Dolg, Quantum Monte Carlo study of Be_2 and group 12 dimers M_2 (M = Zn, Cd, Hg), Theor. Chem. Acc. **99**, 231 (1998), g-Projektoren vernachachlässigt, verfügbar über `http://www.turbomole.com`.

[74] J. Neugebauer, M. Reiher, C. Kind und B. Hess, Quantum chemical calculation of vibrational spectra of large molecules—Raman and IR spectra for Buckminsterfullerene, J. Comp. Chem. **23**, 895 (2002).

[75] A. Schäfer, C. Huber und R. Ahlrichs, Fully optimized contracted gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr, J. Chem. Phys. **100**, 5829 (1994).

[76] F. Weigend, M.Häser, H. Patzelt und R. Ahlrichs, RI-MP2: Optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency, Chem. Phys. Lett. **294**, 143 (1998).

[77] K. Kochloefl, *Handbook of Heterogenous Catalysis*, Band 4, Kapitel Methanol Synthesis, Seite 183 (Wiley-VCH, Weinheim, 1997).

[78] J. Merrick, D. Moran und L. Radom, An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors, J. Phys. Chem. **111**, 11683 (2007).

[79] M. Laury, S. Boesch, O. Haken, P. Sinha, R. Wheeler und A. Wilson, Harmonic Vibrational Frequencies: Scale Factors for Pure, Hybrid, Hybrid Meta, and Double Hybrid Functionals in Conjunction with Correlation Consistent Basis Sets, J. Comp. Chem. **32**, 2339 (2011).

[80] T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I*, Seiten 1–160 (National Bureau of Standards, Washington, DC, USA, 1972).

[81] K. Huber und G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure IV. Constants of diatomic molecules* (Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1979).

[82] W. Person, *Vibrational intensities in infrared and Raman spectroscopy* (Elsevier, Amsterdam, 1982).

[83] R. Hochstrasser und J. Wirz, Ethinol: Photochemische Erzeugung in einer Argonmatrix, IR-Spektrum und Photoisomerisierung zu Keten, Angew. Chem. **101**, 183 (1989).

[84] M. Jacox, J. Phys. Chem. Ref. Data **27**, 115 (1998).

[85] H. Noei, H. Qiu, Y. Wang, E. Löffler, C. Wöll und M. Muhler, The identification of hydroxyl groups on ZnO nanoparticles by infrared spectroscopy, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 7092 (2008).

[86] H. Qiu, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Deutschland, 2009.

[87] Y. Wang, B. Meyer, X. Yin, M. Kunat, D. Langenberg, F. Träger, A. Birkner und C. Wöll, Hydrogen induced metallicity on the ZnO 1010 surface, Phys Rev. Lett. **95**, 266104 (2005).

[88] C. Tuma, A. Boese und N. Handy, Prediction of the binding energies of H-bonded complexes: A comperative DFT study, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 3939 (1999).

[89] L. Grabow und M. Mavrikakis, Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO_2 and CO hydrogenation, ACS Catal. **1**, 365 (2011).

[90] K. Fink, Ab initio cluster calculations on the electronic structure of oxygen vacancies at the polar ZnO$(000\bar{1})$ surface and on the adsorption of H_2, CO, and CO_2 at these sites, Phys. Chem. Chem, Phys **8**, 1482 (2006).

[91] C. Hättig, A. Hellweg und A. Köhn, Distributed memory parallel implementation of energies and gradients for second-order Møller-Plesset perturbation theory with the resolution-of-the-identity approximation, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 1159 (2006).

[92] C. Hättig und F. Weigend, CC2 excitation energy calculations on large molecules using the resolution of the identity approximation, J. Chem. Phys **113**, 5154 (2000).

[93] C. Hättig und K. Hald, Implementation of RI-CC2 for triplet excitation energies with an application to *trans*-azobenzene, Phys. Chem. Chem. Phys **4**, 2111 (2002).

[94] O. Gilliam, C. M. Johnson und W. Gordy, Microwave spectroscopy in the region from two to three millimeters, Phys. Rev. **78**, 140–144 (1950).

[95] H. Qiu, J. Koßmann, Y. Wang und C. Hättig, in Vorbereitung.

[96] H. Noei, C. Wöll, M. Muhler und Y. Wang, The interaction of carbon monoxide with clean and surface-modified zinc oxide nanoparticles: A UHV-FTIRS study, Appl. Catal. A **391**, 31 (2011).

[97] D. Scarano, S. Bertarione, G. Spoto, A. Zecchina und C. Areán, FTIR spectroscopy of hydrogen, carbon monoxide, and methane adsorbed and co-adsorbed on zinc oxide, Thin Solid Films **400**, 50 (2001).

[98] J. Tabatabaei, B. Sakakini und K. Waugh, On the mechanism of the methanol synthesis and the water-gas shift reaction on ZnO, Catal. Lett. **110**, 77 (2006).

[99] X. Yin und D. Leung, Characteristics of the synthesis of methanol using biomass-derived syngas, Energy & Fuels **19**, 305 (2005).

[100] U. Burghaus, Surface science perspective of carbon dioxide chemistry—Adsorption kinetics and dynamics of CO_2 on selected model surfaces, Catal. Today **148**, 212 (2009).

[101] H. Noei, C. Wöll, M. Muhler und Y. Wang, Activation of Carbon Dioxide on ZnO Nanoparticles Studied by Vibrational Spectroscopy, J. Phys. Chem. C **115**, 908 (2011).

[102] K. Kotsis, D. Stodt, V. Staemmler, R. Kovacik, B. Meyer, F. Traeger, D. Langenberg, T. Strunskus, M. Kunat und C. Wöll, CO2 Adlayers on the mixed terminated ZnO(10-10) surface studied by He atom scattering, photoelectron spectroscopy and ab initio electronic structure calculations, Z. Phys. Chem. **222**, 891 (2008).

[103] J. Saussey, J.-C. Lavalley und C. Bovet, Infrared Study of CO_2 Adsorption on ZnO, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **78**, 1457 (1982).

[104] R. Mulliken, Electronic population snalysis on LCAO-MO molecular wave functions, J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955).

[105] J. Strunk, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Deutschland, 2009.

[106] K. Kähler, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Deutschland, 2010.

[107] R. Kováčik, B. Meyer und D. Marx, F Centers versus dimer vacancies on ZnO surfaces: Characterization by STM and STS Calculations, Angew. Chem. Int. Ed. **46**, 4894 (2007).

[108] X. Wang, H. Zhang und W. Li, In situ IR studies on the mechanism of methanol synthesis from CO/H_2 amd CO_2/H_2 over Cu-ZnO-Al_2O_3, Korean J. Chem. Eng. **27**, 1093 (2010).

[109] L. Berezina, V. Matyshak, V. Korchak, T. Burdeinaya, V. Tret'yakof, G. Lin und A. Rozovskii, An In Situ IR Spectroscopic Study of Methanol Conversion on an SNM-1 Catalyst, Kinetics and Catalysis **50**, 775 (2009).

[110] J. Vohs und M. Barteau, Conversion of methanol, CH_2O and HCOOH on the polar OZnO surfaces, Surf. Sci. **176**, 91 (1986).

[111] D. Schadwick und K. Zheng, The importance of water in the mechanism of methanol decomposition on ZnO, Catal. Lett. **20**, 231 (1993).

[112] K. Kähler, M. Holz, M. Rohe, J. Strunk und M. Muhler, Probing the Reactivity of ZnO and Au/ZnO Nanoparticles by Methanol Adsorption: A TPD and DRIFTS Study, Chem. Phys. Chem. **11**, 2521 (2010).

[113] S. Crook, H. Dhariwal und G. Thornton, HREELS study of the interaction of formic acid with ZnO($10\overline{1}0$) and ZnO($000\overline{1}$)-O, Surf. Sci. **382**, 19 (1997).

[114] K. Chuasiripattana, O. Warschkow, B. Delley und C. Stampfl, Reaction mechanism of the methanol synthesis and the water-gas-shift reaction on the ZnO(0001) surface.

[115] J. Koßmann, G. Roßmüller und C. Hättig, Prediction of Vibrational Frequencies of Possible Intermediates and Side Products of the Methanol Synthesis on ZnO($000\overline{1}$) by Ab Initio Calculations, J. Chem. Phys. **136**, 034706 (2012).

[116] J. Lavalley, J. Saussey und T. Raïs, Infrared study of the interaction between CO and H_2 on ZnO: Mechanism and sites of formation of formyl species, Journal of Molecular Catalysis **17**, 289 (1982).

[117] T. Nakanaga, S. Kondo und S. Saeki, Infrared band intensities of formaldehyde and formaldehyde-d2, J. Chem. Phys **76**, 3860 (1982).

[118] C. Au, W. Hirsch und W. Hirschwald, Adsorption and interaction of methanol with zinc oxide: single crystal faces and zinc oxide-copper catalyst surfaces studied by photoelectron spectroscopy (XPS and UPS), Surf. Sci. **221**, 113 (1989).

[119] J. Kiss, D. Langenberg, D. Silber, F. Traeger, L. Jin, H. Qiu, Y. Wang, B. Meyer und C. Wöll, Combined theoretical and experimental study on the adsorption of methanol on the ZnO($10\overline{1}0$) surface, J. Phys. Chem. A **115**, 7180 (2011).

[120] G. Shi, M. Stavola, S. Pearton, M. Thieme, E. Lavrov und J. Weber, Hydrogen local modes and shallow donors in ZnO, Phys. Rev. B **72**, 195211 (2005).

[121] H. Noei, J. Koßmann, C. Hättig und Y. Wang, in Vorbereitung.

[122] S. Limpijumnong und S. Zhang, Resolving hydrogen binding sites by pressure — A first-principle prediction for ZnO, Appl. Phys. Lett. **86**, 151910 (2005).

[123] X.-B. Li, S. Limpijumnong, W. Tian, H.-B. Sun und S. Zhang, Hydrogen in ZnO revisited: Bond center versus anti-bonding, Phys. Rev. B **78**, 113203 (2008).

[124] M. Wardle, J. Goss und P. Briddon, Theory of Fe, Co, Ni, Cu, and their complexes with hydrogen in ZnO, Phys. Rev. B **72**, 155108 (2005).

[125] M. Wardle, J. Goss und P. Briddon, First-principle dtudy of the fiffusion of hydrogen in ZnO, Phys. Rev. Lett. **96**, 205504 (2006).

[126] E. Lavrov, J. Weber, F. Börnert, C. Van De Walle und R. Helbig, Hydrogen-related defects in ZnO studied by infrared adsorption spectroscopy, Phys. Rev. B **66**, 165205 (2002).

[127] S. Jokela und M. McCluskey, Structure and stability of O-H- donors in ZnO from high pressure and infrared spectroscopy, Phys. Rev. B **72**, 113201 (2005).

[128] M. McCluskey, S. Jokela, K. Zhuravlev, P. Simpson und K. Lynn, Infrared spectroscopy of hydrogen in ZnO, Appl. Phys. Lett. **81**, 3807 (2002).

[129] C. Erhardt und R. Ahlrichs, Population analysis based on occupation numbers. II. Relationship between shared electron numbers and bond energies and characterization of hypervalent contributions., Theor. Chim. Acta **63**, 231 (1985).

[130] A. Kohan, G. Ceder, D. Morgan und C. Van de Walle, First-principles study of native point defects in ZnO, Phys. Rev. B **61**, 15019 (2000).

[131] J. Bang und K. Chang, Diffusion and thermal stability of hydrogen in ZnO, Appl. Phys. Lett. **92**, 132109 (2008,).

[132] S. J. Jokela und M. D. McCluskey, Unambiguous identification of nitrogen-hydrogen complexes in ZnO, Phys. Rev. B **76**, 193201 (2007).

[133] B. Keyes, L. Gedvilas, X. Li und T. Coutts, Infrared spectroscopy of polycrystalline ZnO and ZnO:N thin films, J. Cryst. Growth **281**, 297 (2005).

[134] J. Hu, Y. He und B. Pan, Hydrogen diffusion behavior in N doped ZnO: First-principles study, J. Appl. Phys. **103**, 113706 (2008).

[135] F. Friedrich, M. Gluba und N. Nickel, Identification of nitrogen and zinc related vibrational modes in ZnO, Appl. Phys. Lett. **95**, 141903 (2009).

[136] C. Perkins, S. Lee, X. Li, S. Asher und T. Coutts, Identification of nitrogen chemical states in N-doped ZnO via x-ray photoelectron spectroscopy, J. Appl. Phys. **97**, 034907 (2004).

[137] X. Li, B. Keyes, S. Asher, S. B. Zhang, S.-H. Wei, T. Coutts, S. Limpijumnong und C. Van de Walle, Hydrogen passivation effect in nitrogen-doped ZnO thin films, Applied Physics Letters **86**, 122107 (2005).

[138] S. Limpijumnong, X. Li, S.-H. Wei und S. Zhang, Substitutional diatomic molecules NO, NC, CO, N2, and O2: Their vibrational frequencies and effects on p doping of ZnO, Appl. Phys. Lett. **86**, 211910 (2005).

[139] H. G. Grimm, Zur Systematik der chemischen Verbindungen vom Standpunkt der Atomforschung, zugleich über einige Aufgaben der Experimentalchemie, Naturwissenschaften **17**, 557 (1929).

[140] G. Brauer, W. Anwand, D. Grambole, J. Grenzer, W. Skorupa, J. Čížek, J. Kuriplach, I. Procházka, C. C. Ling, C. K. So, D. Schulz und D. Klimm, Identification of Zn-vacancy–hydrogen complexes in ZnO single crystals: A challenge to positron annihilation spectroscopy, Phys. Rev. B **79**, 115212 (2009).

[141] E. Lavrov, J. Weber und F. Börrnert, Copper dihydrogen complex in ZnO, Phys. Rev. B **77**, 155209 (2008).

[142] F. Herklotz, E. Lavrov und J. Weber, On diffusion of Cu in ZnO, Physica B: Condens. Matt. **404**, 4807 (2009).

[143] D. Buchholz, R. Chang, J.-Y. Song und J. Ketterson, Room-temperature ferromagnetism in Cu-doped ZnO thin films, Appl. Phys. Lett. **87**, 082504 (2005).

[144] F. Gärtner und E. Mollwo, IR Adsorption of OH and OD centres and OH/OH, OD/OD,

and OH/OD complexes in Cu-doped ZnO single crystalls, Phys. Stat. Sol. B **89**, 381 (1978).

Abbildungsverzeichnis

1.1 Einheitszelle der Wurtzitstruktur des Zinkoxids 4

2.1 Darstellung der zu Grunde liegenden ZnO($000\overline{1}$)-Cluster 12
2.2 Darstellung der zu Grunde liegenden ZnO($10\overline{1}0$)-Cluster 14
2.3 Darstellung des zu Grunde liegenden Bulk-Cluster 15

3.1 Schematische Übersicht der verschiedenen Sauerstofffehlstellen 20
3.2 F^{2+}- und V_{2H_2O}-Fehlstellen auf ZnO($000\overline{1}$) 21
3.3 F-Fehlstellen auf ZnO($000\overline{1}$) 22
3.4 F^{2-}-Spezies auf ZnO($000\overline{1}$) und Reduktion durch H_2 23
3.5 IR-Spektren von OH-Gruppen an Sauerstofffehlstellen 26
3.6 OH- und ZnH-Spezies auf ZnO($10\overline{1}0$) 27
3.7 CO auf ZnO($000\overline{1}$) 30
3.8 CO_2 auf ZnO($000\overline{1}$) 33
3.9 CO_2 auf ZnO($10\overline{1}0$) 37
3.10 IR-Spektren der Carbonatspezies auf ZnO($000\overline{1}$) und ZnO($10\overline{1}0$) 39
3.11 Formiate an Fehlstellen auf ZnO($000\overline{1}$) 44
3.12 Formiate an Fehlstellen auf ZnO($10\overline{1}0$) 45
3.13 IR-Spektren der Formiatspezies auf ZnO($000\overline{1}$) und ZnO($10\overline{1}0$) 47
3.14 Formyl- und Hydroxymethylenspezies an Fehlstellen auf ZnO($000\overline{1}$) 52
3.15 CH_2O-Spezies auf ZnO($000\overline{1}$) 56
3.16 IR-Spektren der CH_2O-Spezies auf ZnO($000\overline{1}$) 58
3.17 Gleichgewichtsstrukturen von Methanol- und Methoxyspezies auf ZnO($000\overline{1}$) . . 61
3.18 Gleichgewichtsstrukturen von Methanolspezies auf ZnO($10\overline{1}0$) 63
3.19 IR-Spektren von Methanol und Methoxy auf ZnO($000\overline{1}$) 64

4.1 H-Spezies auf Zwischengitterplätzen 71

4.2 Spektren von Wasserstoffatomen auf Zwischengitterplätzen 73
4.3 Spindichtedifferenz der $(H)_{cage}$- und $H_{BC_{\|}}$-Spezies 75
4.4 2H-Spezies im ZnO 77
4.5 Wasserstoff in der „Käfig"-Position im ZnO-Bulk 77
4.6 Spezies an Sauerstofffehlstellen 80
4.7 IR-Spektrum der $(CH_2)_O$-Spezies 83
4.8 Wasserstoffkomplexe mit Zinkfehlstellen im ZnO Bulk 85
4.9 Schwingungsspektren von H-Cu_{Zn}-, H-V_{Zn}- und 2H-V_{Zn}-Komplexen 88
4.10 Spektren der H-Cu_{Zn} und 2H-Cu_{Zn} Spezies 89
4.11 H-Cu und H_2-Cu-Spezies im ZnO-Bulk 90

A.1 Farbschema für Abb. von Molekülen und Strukturen 115

Tabellenverzeichnis

2.1 Technische Details der zu Grunde liegenden Cluster 13

3.1 Enthalpien und OH- bzw. ZnH-Streckschwingungen von Fehlstellenspezies aus ZnO($000\overline{1}$) 24
3.2 Enthalpien und Schwingungsfrequenzen von OH- und ZnH auf der ZnO($10\overline{1}0$)-Oberfläche 25
3.3 Enthalpien und Schwingungsfrequenzen von CO-Spezies auf ZnO($000\overline{1}$) 31
3.4 Enthalpien und Schwingungsfrequenzen von CO_2-Spezies auf ZnO($000\overline{1}$) und ZnO($10\overline{1}0$) 35
3.5 Schwingungsfrequenzen und Bildungsenthalpien der Formiatspezies auf der ZnO($000\overline{1}$)-Oberfläche 48
3.6 Schwingungsfrequenzen und Bildungsenthalpien von Formyl- und Hydroxymethylenspezies 51
3.7 Schwingungsfreqeunzen und Bildungsenthalpien von Formaldehyd, Hydroxymethyl- und Acetalspezies auf ZnO($000\overline{1}$) 54
3.8 Schwingungsfrequenzen und Bildungsenthalpien von Methanol- und Methoxyspezies auf ZnO($000\overline{1}$) 66

4.1 Schwingungsfrequenzen, Bildungsenthalpien und Bindungslängen von Wasserstoffspezies im ZnO-Bulk 72
4.2 Enthalpien und Schwingungsfrequenzen von H_2-Spezies bzw. benachbarten H-Spezies im ZnO-Bulk. 78
4.3 Schwingungsfrequenzen und Enthalpien von nH-V_{Zn}-Spezies 86
4.4 Schwingungsfrequenzen und Enthalpien von H-Spezies bei Substitutionen in Zinkposition 91

B.1 Berechnung der Skalierungsfaktoren 116

A Farbschema

Die nachfolgende Abbildung zeigt das Farbschema, das in dieser Arbeit für die Darstellung von Strukturen (z. B. Gleichgewichtsstrukturen) benutzt wird. Abweichungen von diesem Schema sind jeweils in den Bildunterschriften angegeben.

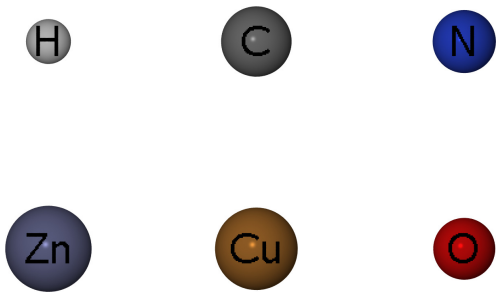


Abbildung A.1: Farbschema für Abbildungen von Molekülen und Strukturen soweit nicht anders vermerkt.

B Zusätzliche Informationen

Nachfolgend sind einige zusätzliche Informationen angegeben, die der Reproduzierbarkeit der hier vorgestellten Ergebnisse dienen.

B.1 Bestimmung der Skalierungsfaktoren

Tabelle B.1: Berechnung der Skalierungsfaktoren. Berechnete (unskalierte) Schwingungsfrequenzen ($\nu_{\text{calc.}}$) und experimentelle Referenzwerte [80–84] ($\nu_{\text{exp.}}$) für alle Normalmoden in cm^{-1}, die zur Berechnung der Skallierungsfaktoren benutzt wurden (vgl. 2.3 auf Seite 17). Ferner ist jeweils der dimensionslose Quotient $\frac{\nu_{\text{calc.}}}{\nu_{\text{exp.}}}$ angegeben.

System	Normalmode	$\nu_{\text{calc.}}$	$\nu_{\text{exp.}}$	$\frac{\nu_{\text{calc.}}}{\nu_{\text{exp.}}}$
H_2O	δ_{sciss}	1610	1595	0.990
	ν_{sym}	3689	3657	0.991
	ν_{asym}	3789	3756	0.991
CH_3OH	$\nu(\text{OH})$	3715	3681	0.991
	$\delta(\text{OH})$	1315	1345	1.023
	$\nu_{\text{sym}}(CH_3)$	2888	2844	0.985
	$\nu_{\text{asym}}(CH_3)$	3044	3000	0.986
	$\delta_{\text{sciss}}(CH_2$	1447	1477	1.021
	$\delta_{\text{bend}}(CH_3)$	1425	1455	1.021
	$\tau(CH_3)$	1134	1165	1.027
	$\nu(\text{CO})$	1088	1033	0.949

Fortsetzung der Tabelle B.1

System	Normalmode	$\nu_{\text{calc.}}$	$\nu_{\text{exp.}}$	$\frac{\nu_{\text{exp.}}}{\nu_{\text{calc.}}}$
H_2CO	$\nu_s(CH_2)$	2776	2782	1.002
	$\nu(CO)$	1814	1746	0.963
	$\delta_{\text{sciss}}(CH_2)$	1483	1500	1.011
	$\omega(CH_2)$	1145	1167	1.019
	$\nu_a(CH_2)$	2820	2843	1.008
	$\rho(CH_2)$	1222	1249	1.022
CH_4	sym. Streckschwingung	2698	2917	1.081
	deg. Deformationsschwingung	1483	1533	1.034
	deg. Deformationsschwingung	3107	3019	0.972
	deg. Deformtaionsschwingung	1266	1306	1.031
CH_3COCH_3	Torsion	117	109	0.929
	$\delta_{op}(CO)$	475	484	1.019
	$\rho(CH_3)$	1059	1091	1.030
	$\delta_{ip}(CO)$	522	530	1.016
	$\rho(CH_3)$	828	891	1.076
	$\nu(CC)$	1190	1216	1.021
	CH_3 sym. Deformation	1385	1364	0.984
	CH_3 asym. Deformation	1410	1410	1.000
	$\nu_{\text{sym}}(CH_3)$	2972	2937	0.988
	$\nu_{\text{asym}}(CH_3)$	3108	3019	0.971
	CCC Deformation	371	385	1.037
	$\nu(CC)$	778	777	0.999
	$\nu(CO)$	1780	1731	0.972
CH_3CH_3	Torsion	309	289	0.934
	$\nu_{\text{sym}}(CH_3)$	2969	2896	0.975
	CH_3 sym. Deformation	1369	1379	1.007
	CH_3 asym. Deformation	2971	2985	1.005
	$\nu(C-C)$	1005	995	0.990
	$\rho(CH_3)$	799	822	1.028

Fortsetzung der Tabelle B.1

System	Normalmode	$\nu_{\text{calc.}}$	$\nu_{\text{exp.}}$	$\frac{\nu_{\text{exp.}}}{\nu_{\text{calc.}}}$
CH_2CH_2	$\omega(CH_2)$	925	949	1.026
	$\nu_a(CH_2)$	3143	3106	0.988
	$\rho(CH_2)$	795	826	1.040
	$\nu_s(CH_2)$	3077	2989	0.971
	$\delta_{\text{sciss}}(CH_2)$	1392	1444	1.037
	$\nu(CC)$	1654	1623	0.981
CO_2	δ_{sciss}	625	667	1.068
	ν_{sym}	1339	1333	0.996
	ν_{asym}	2421	2349	0.970
HF	ν	3983	4138	1.039
LiH	ν	1380	1406	1.019
CO	ν	2158	2143	0.993
HCOOH	$\nu(OH)$	3587	3570	0.995
	$\nu(CH)$	2951	2943	0.997
	$\delta_{\text{bend}}(CH_2)$	1359	1387	1.021
	OCO Deformation	612	625	1.021
CHO_2CH_3	$\nu_{\text{asym}}(CH_3)$	3115	3045	0.978
	$\nu_{\text{sym}}(CH_3)$	2979	2969	0.997
	$\nu(CH)$	2949	2943	0.998
	$\nu(C=O)$	1796	1754	0.977
	$\delta_{\text{bend}}(CH)$	1345	1371	1.019
	$\nu(C-O)$	1196	1207	1.009
	O-CH_3 Streckschwingung	934	925	0.990
	$\delta_{\text{sciss}}(OCO)$	762	767	1.007
	COC Deformation	353	318	0.901
CH_3OCH_3	$\nu_{\text{sym}}(CO)$	954	928	0.973
	COC Deformation	402	418	1.040
	$\nu_{\text{asym}}(CO)$	1194	1102	0.923
	$\nu_{\text{sym}}(CH_3)$	2889	2817	0.975

Fortsetzung der Tabelle B.1

System	Normalmode	$\nu_{\text{calc.}}$	$\nu_{\text{exp.}}$	$\frac{\nu_{\text{exp.}}}{\nu_{\text{calc.}}}$
CH_3CHO	$\nu_{\text{asym}}(CH_3)$	3103	3005	0.987
	$\nu_{\text{asym,2}}(CH_3)$	3045	2967	0.974
	$\nu((O)C-H)$	2965	2822	0.952
	$\nu(CO)$	1804	1743	0.966
	CCO Deformation	493	509	1.032
Ethynol	$\nu(CO)$	1088	1072	0.985
	(C)OH Biegeschwingung	1189	1232	1.036
	$\nu(CC)$	2233	2198	0.984
	$\nu(CH)$	3426	3340	0.975
	$\nu(OH)$	3655	3501	0.958
CH_2CHCHO	$\nu_{\text{asym}}(CH_2)$	3185	3103	0.974
	$\nu(CH)$ (am C2)	3101	3028	0.976
	$\nu_{\text{sym}}(CH_2)$	3075	3000	0.976
	$\nu(CH)$ (am C1)	2803	2800	0.999
	$\nu(C=O)$	1762	1724	0.978
	$\nu(C=C)$	1629	1625	0.998
	$\delta_{\text{sciss}}(CH_2)$	1352	1420	1.050
	CH in-plane Biegeschwingung (C1)	1380	1360	0.986
	CH in-plane Biegeschwingung (C2)	1254	1275	1.017
	$\omega(CH_2)$	960	959	0.999
	$\tau(CH_2)$	541	593	1.096
$CH_3CH_2CH_3$	$\rho(CH_2)$	732	748	1.021
	$\rho(CH_3)$	1156	1192	1.021
	$\nu_a(CH_2)$	3049	2968	0.973
	$\nu_a(CH_3)$	2961	2973	1.004
	$\rho(CH_3)$	879	922	1.049
	$\nu(CC)$	1057	1054	0.997
	$\omega(CH_2)$	1344	1338	0.995
	CH_3 sym. Deformation	1355	1378	1.017

Fortsetzung der Tabelle B.1

System	Normalmode	$\nu_{\text{calc.}}$	$\nu_{\text{exp.}}$	$\frac{\nu_{\text{exp.}}}{\nu_{\text{calc.}}}$
CH_3COOCH_3	$\nu(C=O)$	1798	1771	0.985
	$\nu(C-O)$	1233	1248	1.012
	$\delta_s ciss(CCO)$	413	429	1.039
	$\delta_s ciss(COC)$	274	303	1.106
	$\delta_i p(C=O)$	637	639	1.003
	$\delta_o p(C=O)$	583	607	1.041
	$\nu_{\text{sym}}(CH_3)(atO)$	2974	2966	0.997
	$\nu_{\text{sym}}(CH_3)(atC)$	2993	2964	0.990
	$\nu(O-CH_3)$	1056	1060	1.004
ZnO_2	ν_a	773	748	0.968
ZnH_2	ν_a	1828	1889	1.034
HgH_2	ν_a	1867	1913	1.024

B.2 Quantencluster

Nachfolgend werden die Koordinaten der Quantencluster I – VI (nach Optimierung in der TZVPP-Basis) und der positiven Punktladungen der Einbettung, die mit ECPs versehen wurden, angegeben.

- Cluster I: Kleiner Cluster zur Beschreibung von Sauerstofffehlstellen in OH-Reihen auf ZnO($000\bar{1}$)

Koordinaten des Quantenclusters in Å:

O	−4.87500000	−4.69097090	−0.61182250	H	−4.80498970	−4.74441140	−1.57964880
O	−1.62501280	−4.75725450	−0.78107310	H	−1.62496040	−5.01953300	−1.71832760
O	1.62500000	−4.69097090	−0.61182250	H	1.55498470	−4.74436180	−1.57963590
O	−6.50000000	−1.87638840	−0.61182250	O	−3.25060460	−1.89254570	−0.75423280
O	0.00061900	−1.89255170	−0.75419780	O	3.25000000	−1.87638840	−0.61182250
O	−8.12500000	0.93819420	−0.61182250	H	−8.05426030	0.95138850	−1.57958900
O	−4.89420170	0.97294280	−0.68527020	H	−4.93055060	0.91460930	−1.65448930
O	−1.62488980	0.92747300	−0.75597070	H	−1.62494010	0.88810290	−1.72653330
O	1.64465430	0.97302100	−0.68558160	H	1.68137170	0.91475660	−1.65479490
O	4.87500000	0.93819420	−0.61182250	H	4.80427400	0.95141390	−1.57958630
O	−6.59591740	3.82651980	−0.65962090	O	−3.27022830	3.72669010	−0.73535320
O	0.02024500	3.72650880	−0.73549770	O	3.34593010	3.82652590	−0.65964310
O	−4.87500000	6.56735930	−0.61182250	H	−4.84433460	6.57059750	−1.58258310
O	−1.62500000	6.56735930	−0.61182250	H	−1.62507050	6.55761730	−1.58298100
O	1.62500000	6.56735930	−0.61182250	H	1.59452890	6.57056270	−1.58255540
Zn	−3.25000000	−5.62916510	0.00000000	Zn	0.00000000	−5.62916510	0.00000000
Zn	−4.86399050	−2.65680850	−0.05735630	Zn	−1.62498720	−2.72206910	−0.17860540
Zn	1.61396520	−2.65681420	−0.05734840	Zn	−6.47281790	−0.12837930	0.04665110
Zn	−3.25633370	−0.11730150	−0.05939590	Zn	0.00672670	−0.11725290	−0.05968370
Zn	3.22293850	−0.12842290	0.04670520	Zn	−8.12500000	2.81458260	0.00000000
Zn	−4.95513290	3.00350930	−0.11907390	Zn	−1.62502220	2.91678110	−0.14092500
Zn	1.70521380	3.00351640	−0.11911150	Zn	4.87500000	2.81458260	0.00000000
Zn	−6.50000000	5.62916510	0.00000000	Zn	−3.24239010	5.46029100	0.01943970
Zn	−0.00754670	5.46015910	0.01931910	Zn	3.25000000	5.62916510	0.00000000
O	−3.25000000	−5.62916510	1.99167750	O	0.00000000	−5.62916510	1.99167750
O	−4.90952310	−2.84288080	2.00736170	O	−1.62503440	−2.84330740	1.88810910
O	1.65946330	−2.84287930	2.00736070	O	−6.52392160	0.00125500	2.03417980
O	−3.25368540	0.00330140	1.91414750	O	0.00382760	0.00332630	1.91392400
O	3.27396090	0.00123200	2.03420850	O	−8.12500000	2.81458260	1.99167750
O	−4.88125520	2.82099850	1.93275950	O	−1.62496770	2.81528020	1.90045510
O	1.63125930	2.82102220	1.93275320	O	4.87500000	2.81458260	1.99167750
O	−6.50000000	5.62916510	1.99167750	O	−3.24588550	5.68182910	1.99867220
O	−0.00408720	5.68183030	1.99852690	O	3.25000000	5.62916510	1.99167750
Zn	−4.87500000	−4.69097090	2.60350000	Zn	−1.62500000	−4.69097090	2.60350000
Zn	1.62500000	−4.69097090	2.60350000	Zn	−6.50000000	−1.87638840	2.60350000
Zn	−3.23472170	−1.90298820	2.59521540	Zn	−0.01535520	−1.90292520	2.59520050
Zn	3.25000000	−1.87638840	2.60350000	Zn	−8.12500000	0.93819420	2.60350000
Zn	−4.85610930	0.97095590	2.62056590	Zn	−1.62491070	0.94759900	2.59881500

Zn	1.60616240	0.97096930	2.62055980	Zn	4.87500000	0.93819420	2.60350000
Zn	−6.50000000	3.75277680	2.60350000	Zn	−3.25294420	3.71761840	2.60299440
Zn	0.00296810	3.71771320	2.60301030	Zn	3.25000000	3.75277680	2.60350000
Zn	−4.87500000	6.56735930	2.60350000	Zn	−1.62500000	6.56735930	2.60350000
Zn	1.62500000	6.56735930	2.60350000	O	−3.25000000	−1.87638840	4.59517750
O	0.00000000	−1.87638840	4.59517750	O	−4.87500000	0.93819420	4.59517750
O	−1.62500000	0.93819420	4.59517750	O	1.62500000	0.93819420	4.59517750
O	−3.25000000	3.75277680	4.59517750	O	0.00000000	3.75277680	4.59517750
Zn	−1.62500000	−2.81458260	5.20700000	Zn	−3.25000000	0.00000000	5.20700000
Zn	0.00000000	0.00000000	5.20700000	Zn	−4.87500000	2.81458260	5.20700000
Zn	−1.62500000	2.81458260	5.20700000	Zn	1.62500000	2.81458260	5.20700000
			ECPs:				
Zn	−8.12500000	−8.44374770	0.00000000	Zn	−4.87500000	−8.44374770	0.00000000
Zn	−1.62500000	−8.44374770	0.00000000	Zn	1.62500000	−8.44374770	0.00000000
Zn	4.87500000	−8.44374770	0.00000000	Zn	−9.75000000	−5.62916510	0.00000000
Zn	−6.50000000	−5.62916510	0.00000000	Zn	3.25000000	−5.62916510	0.00000000
Zn	6.50000000	−5.62916510	0.00000000	Zn	−11.37500000	−2.81458260	0.00000000
Zn	−8.12500000	−2.81458260	0.00000000	Zn	4.87500000	−2.81458260	0.00000000
Zn	8.12500000	−2.81458260	0.00000000	Zn	−13.00000000	0.00000000	0.00000000
Zn	−9.75000000	0.00000000	0.00000000	Zn	6.50000000	0.00000000	0.00000000
Zn	9.75000000	0.00000000	0.00000000	Zn	−11.37500000	2.81458260	0.00000000
Zn	8.12500000	2.81458260	0.00000000	Zn	−9.75000000	5.62916510	0.00000000
Zn	6.50000000	5.62916510	0.00000000	Zn	−8.12500000	8.44374770	0.00000000
Zn	−4.87500000	8.44374770	0.00000000	Zn	−1.62500000	8.44374770	0.00000000
Zn	1.62500000	8.44374770	0.00000000	Zn	4.87500000	8.44374770	0.00000000
Zn	−6.50000000	11.25833030	0.00000000	Zn	−3.25000000	11.25833030	0.00000000
Zn	0.00000000	11.25833030	0.00000000	Zn	3.25000000	11.25833030	0.00000000
Zn	−4.87500000	−10.32013610	2.60350000	Zn	−1.62500000	−10.32013610	2.60350000
Zn	1.62500000	−10.32013610	2.60350000	Zn	−6.50000000	−7.50555350	2.60350000
Zn	−3.25000000	−7.50555350	2.60350000	Zn	0.00000000	−7.50555350	2.60350000
Zn	3.25000000	−7.50555350	2.60350000	Zn	−8.12500000	−4.69097090	2.60350000
Zn	4.87500000	−4.69097090	2.60350000	Zn	−9.75000000	−1.87638840	2.60350000
Zn	6.50000000	−1.87638840	2.60350000	Zn	−11.37500000	0.93819420	2.60350000
Zn	8.12500000	0.93819420	2.60350000	Zn	−13.00000000	3.75277680	2.60350000
Zn	−9.75000000	3.75277680	2.60350000	Zn	6.50000000	3.75277680	2.60350000
Zn	9.75000000	3.75277680	2.60350000	Zn	−11.37500000	6.56735930	2.60350000
Zn	−8.12500000	6.56735930	2.60350000	Zn	4.87500000	6.56735930	2.60350000
Zn	8.12500000	6.56735930	2.60350000	Zn	−9.75000000	9.38194190	2.60350000
Zn	−6.50000000	9.38194190	2.60350000	Zn	−3.25000000	9.38194190	2.60350000
Zn	0.00000000	9.38194190	2.60350000	Zn	3.25000000	9.38194190	2.60350000
Zn	6.50000000	9.38194190	2.60350000	Zn	−4.87500000	−8.44374770	5.20700000
Zn	−1.62500000	−8.44374770	5.20700000	Zn	1.62500000	−8.44374770	5.20700000
Zn	−6.50000000	−5.62916510	5.20700000	Zn	−3.25000000	−5.62916510	5.20700000
Zn	0.00000000	−5.62916510	5.20700000	Zn	3.25000000	−5.62916510	5.20700000
Zn	−8.12500000	−2.81458260	5.20700000	Zn	−4.87500000	−2.81458260	5.20700000
Zn	1.62500000	−2.81458260	5.20700000	Zn	4.87500000	−2.81458260	5.20700000
Zn	−9.75000000	0.00000000	5.20700000	Zn	−6.50000000	0.00000000	5.20700000
Zn	3.25000000	0.00000000	5.20700000	Zn	6.50000000	0.00000000	5.20700000
Zn	−11.37500000	2.81458260	5.20700000	Zn	−8.12500000	2.81458260	5.20700000
Zn	4.87500000	2.81458260	5.20700000	Zn	8.12500000	2.81458260	5.20700000
Zn	−9.75000000	5.62916510	5.20700000	Zn	−6.50000000	5.62916510	5.20700000
Zn	−3.25000000	5.62916510	5.20700000	Zn	0.00000000	5.62916510	5.20700000

Zn	3.25000000	5.62916510	5.20700000	Zn	6.50000000	5.62916510	5.20700000
Zn	−8.12500000	8.44374770	5.20700000	Zn	−4.87500000	8.44374770	5.20700000
Zn	−1.62500000	8.44374770	5.20700000	Zn	1.62500000	8.44374770	5.20700000
Zn	4.87500000	8.44374770	5.20700000	Zn	−4.87500000	−4.69097090	7.81050000
Zn	−1.62500000	−4.69097090	7.81050000	Zn	1.62500000	−4.69097090	7.81050000
Zn	−6.50000000	−1.87638840	7.81050000	Zn	−3.25000000	−1.87638840	7.81050000
Zn	0.00000000	−1.87638840	7.81050000	Zn	3.25000000	−1.87638840	7.81050000
Zn	−8.12500000	0.93819420	7.81050000	Zn	−4.87500000	0.93819420	7.81050000
Zn	−1.62500000	0.93819420	7.81050000	Zn	1.62500000	0.93819420	7.81050000
Zn	4.87500000	0.93819420	7.81050000	Zn	−6.50000000	3.75277680	7.81050000
Zn	−3.25000000	3.75277680	7.81050000	Zn	0.00000000	3.75277680	7.81050000
Zn	3.25000000	3.75277680	7.81050000	Zn	−4.87500000	6.56735930	7.81050000
Zn	−1.62500000	6.56735930	7.81050000	Zn	1.62500000	6.56735930	7.81050000

- Cluster II: Kleiner Quantencluster zur Beschreibung von Fehlstellen zwischen den OH-Reihen auf ZnO($000\bar{1}$)

Koordinaten des Quantenclusters in Å:

O	−3.25000000	−7.50555350	−0.61182250	O	−0.00009820	−7.72334570	−0.76858010
O	3.25000000	−7.50555350	−0.61182250	O	−4.87500000	−4.69097090	−0.61182250
H	−4.75421720	−4.69050040	−1.57366120	O	−1.59196590	−4.74665900	−0.68600420
H	−1.65194280	−4.81053790	−1.65333700	O	1.59205450	−4.74665840	−0.68603740
H	1.65231970	−4.81073170	−1.65334130	O	4.87500000	−4.69097090	−0.61182250
H	4.75459490	−4.69114630	−1.57371210	O	−6.50000000	−1.87638840	−0.61182250
O	−3.23554370	−1.91589350	−0.74518780	O	0.00002990	−1.89777310	−0.80472880
O	3.23560280	−1.91587120	−0.74539560	O	6.50000000	−1.87638840	−0.61182250
O	−4.90336040	0.94421370	−0.76012200	H	−4.92018000	0.99495830	−1.72850580
O	−1.63386320	0.94263750	−0.68715650	H	−1.63721760	0.99041620	−1.65676850
O	1.63396950	0.94263640	−0.68707980	H	1.63732420	0.99022600	−1.65670060
O	4.90337130	0.94433320	−0.76001780	H	4.91998010	0.99460410	−1.72842400
O	−3.25000000	3.75277680	−0.61182250	O	0.00000000	3.75277680	−0.61182250
O	3.25000000	3.75277680	−0.61182250	Zn	−1.62500000	−8.44374770	0.00000000
Zn	1.62500000	−8.44374770	0.00000000	Zn	−3.22957480	−5.76762850	0.05936880
Zn	0.00023460	−5.93597080	−0.08124450	Zn	3.22995270	−5.76778570	0.05945920
Zn	−4.87134360	−2.64344160	−0.04874750	Zn	−1.60024160	−2.73023580	−0.13835920
Zn	1.60038010	−2.73032840	−0.13847770	Zn	4.87143000	−2.64373710	−0.04893700
Zn	−6.50000000	0.00000000	0.00000000	Zn	−3.24708830	−0.14195190	−0.06250390
Zn	0.00001600	−0.14071500	−0.06962270	Zn	3.24710850	−0.14211110	−0.06224290
Zn	6.50000000	0.00000000	0.00000000	Zn	−4.87500000	2.81458260	0.00000000
Zn	−1.63167900	2.96107460	−0.02827700	Zn	1.63156610	2.96095860	−0.02828830
Zn	4.87500000	2.81458260	0.00000000	O	−1.62500000	−8.44374770	1.99167750
O	1.62500000	−8.44374770	1.99167750	O	−3.27443710	−5.62623470	2.04876350
O	−0.00006800	−5.63516880	1.90132680	O	3.27427770	−5.62609120	2.04879030
O	−4.91000050	−2.84548270	2.02035070	O	−1.62459280	−2.82229970	1.90190580
O	1.62449690	−2.82225420	1.90183590	O	4.90990840	−2.84537870	2.02025980
O	−6.50000000	0.00000000	1.99167750	O	−3.25795090	0.00899650	1.92013630
O	−0.00002660	0.01527910	1.90625580	O	3.25793410	0.00910120	1.92034380
O	6.50000000	0.00000000	1.99167750	O	−4.87500000	2.81458260	1.99167750
O	−1.62543070	2.84770970	2.04699650	O	1.62552140	2.84775910	2.04699920
O	4.87500000	2.81458260	1.99167750	Zn	−3.25000000	−7.50555350	2.60350000
Zn	0.00000000	−7.50555350	2.60350000	Zn	3.25000000	−7.50555350	2.60350000
Zn	−4.87500000	−4.69097090	2.60350000	Zn	−1.59600250	−4.67115260	2.61173190
Zn	1.59608250	−4.67116000	2.61172110	Zn	4.87500000	−4.69097090	2.60350000
Zn	−6.50000000	−1.87638840	2.60350000	Zn	−3.24371010	−1.89353660	2.59489880
Zn	0.00001380	−1.88390590	2.57964850	Zn	3.24374340	−1.89365520	2.59489250
Zn	6.50000000	−1.87638840	2.60350000	Zn	−4.87500000	0.93819420	2.60350000
Zn	−1.62633870	0.94546830	2.61035130	Zn	1.62625600	0.94542880	2.61036420
Zn	4.87500000	0.93819420	2.60350000	Zn	−3.25000000	3.75277680	2.60350000
Zn	0.00000000	3.75277680	2.60350000	Zn	3.25000000	3.75277680	2.60350000
O	−1.62500000	−4.69097090	4.59517750	O	1.62500000	−4.69097090	4.59517750
O	−3.25000000	−1.87638840	4.59517750	O	0.00000000	−1.87638840	4.59517750
O	3.25000000	−1.87638840	4.59517750	O	−1.62500000	0.93819420	4.59517750
O	1.62500000	0.93819420	4.59517750	Zn	0.00000000	−5.62916510	5.20700000
Zn	−1.62500000	−2.81458260	5.20700000	Zn	1.62500000	−2.81458260	5.20700000
Zn	−3.25000000	0.00000000	5.20700000	Zn	0.00000000	0.00000000	5.20700000
Zn	3.25000000	0.00000000	5.20700000				

ECPs:

Zn	−6.50000000	−11.25833030	0.00000000	Zn	−3.25000000	−11.25833030	0.00000000
Zn	0.00000000	−11.25833030	0.00000000	Zn	3.25000000	−11.25833030	0.00000000
Zn	6.50000000	−11.25833030	0.00000000	Zn	−8.12500000	−8.44374770	0.00000000
Zn	−4.87500000	−8.44374770	0.00000000	Zn	4.87500000	−8.44374770	0.00000000
Zn	8.12500000	−8.44374770	0.00000000	Zn	−9.75000000	−5.62916510	0.00000000
Zn	−6.50000000	−5.62916510	0.00000000	Zn	6.50000000	−5.62916510	0.00000000
Zn	9.75000000	−5.62916510	0.00000000	Zn	−11.37500000	−2.81458260	0.00000000
Zn	−8.12500000	−2.81458260	0.00000000	Zn	8.12500000	−2.81458260	0.00000000
Zn	11.37500000	−2.81458260	0.00000000	Zn	−9.75000000	0.00000000	0.00000000
Zn	9.75000000	0.00000000	0.00000000	Zn	−8.12500000	2.81458260	0.00000000
Zn	8.12500000	2.81458260	0.00000000	Zn	−6.50000000	5.62916510	0.00000000
Zn	−3.25000000	5.62916510	0.00000000	Zn	0.00000000	5.62916510	0.00000000
Zn	3.25000000	5.62916510	0.00000000	Zn	6.50000000	5.62916510	0.00000000
Zn	−4.87500000	8.44374770	0.00000000	Zn	−1.62500000	8.44374770	0.00000000
Zn	1.62500000	8.44374770	0.00000000	Zn	4.87500000	8.44374770	0.00000000
Zn	−3.25000000	−13.13471860	2.60350000	Zn	0.00000000	−13.13471860	2.60350000
Zn	3.25000000	−13.13471860	2.60350000	Zn	−4.87500000	−10.32013610	2.60350000
Zn	−1.62500000	−10.32013610	2.60350000	Zn	1.62500000	−10.32013610	2.60350000
Zn	4.87500000	−10.32013610	2.60350000	Zn	−6.50000000	−7.50555350	2.60350000
Zn	6.50000000	−7.50555350	2.60350000	Zn	−8.12500000	−4.69097090	2.60350000
Zn	8.12500000	−4.69097090	2.60350000	Zn	−9.75000000	−1.87638840	2.60350000
Zn	9.75000000	−1.87638840	2.60350000	Zn	−11.37500000	0.93819420	2.60350000
Zn	−8.12500000	0.93819420	2.60350000	Zn	8.12500000	0.93819420	2.60350000
Zn	11.37500000	0.93819420	2.60350000	Zn	−9.75000000	3.75277680	2.60350000
Zn	−6.50000000	3.75277680	2.60350000	Zn	6.50000000	3.75277680	2.60350000
Zn	9.75000000	3.75277680	2.60350000	Zn	−8.12500000	6.56735930	2.60350000
Zn	−4.87500000	6.56735930	2.60350000	Zn	−1.62500000	6.56735930	2.60350000
Zn	1.62500000	6.56735930	2.60350000	Zn	4.87500000	6.56735930	2.60350000
Zn	8.12500000	6.56735930	2.60350000	Zn	−3.25000000	−11.25833030	5.20700000
Zn	0.00000000	−11.25833030	5.20700000	Zn	3.25000000	−11.25833030	5.20700000
Zn	−4.87500000	−8.44374770	5.20700000	Zn	−1.62500000	−8.44374770	5.20700000
Zn	1.62500000	−8.44374770	5.20700000	Zn	4.87500000	−8.44374770	5.20700000
Zn	−6.50000000	−5.62916510	5.20700000	Zn	−3.25000000	−5.62916510	5.20700000
Zn	3.25000000	−5.62916510	5.20700000	Zn	6.50000000	−5.62916510	5.20700000
Zn	−8.12500000	−2.81458260	5.20700000	Zn	−4.87500000	−2.81458260	5.20700000
Zn	4.87500000	−2.81458260	5.20700000	Zn	8.12500000	−2.81458260	5.20700000
Zn	−9.75000000	0.00000000	5.20700000	Zn	−6.50000000	0.00000000	5.20700000
Zn	6.50000000	0.00000000	5.20700000	Zn	9.75000000	0.00000000	5.20700000
Zn	−8.12500000	2.81458260	5.20700000	Zn	−4.87500000	2.81458260	5.20700000
Zn	−1.62500000	2.81458260	5.20700000	Zn	1.62500000	2.81458260	5.20700000
Zn	4.87500000	2.81458260	5.20700000	Zn	8.12500000	2.81458260	5.20700000
Zn	−6.50000000	5.62916510	5.20700000	Zn	−3.25000000	5.62916510	5.20700000
Zn	0.00000000	5.62916510	5.20700000	Zn	3.25000000	5.62916510	5.20700000
Zn	6.50000000	5.62916510	5.20700000	Zn	−3.25000000	−7.50555350	7.81050000
Zn	0.00000000	−7.50555350	7.81050000	Zn	3.25000000	−7.50555350	7.81050000
Zn	−4.87500000	−4.69097090	7.81050000	Zn	−1.62500000	−4.69097090	7.81050000
Zn	1.62500000	−4.69097090	7.81050000	Zn	4.87500000	−4.69097090	7.81050000
Zn	−6.50000000	−1.87638840	7.81050000	Zn	−3.25000000	−1.87638840	7.81050000
Zn	0.00000000	−1.87638840	7.81050000	Zn	3.25000000	−1.87638840	7.81050000
Zn	6.50000000	−1.87638840	7.81050000	Zn	−4.87500000	0.93819420	7.81050000
Zn	−1.62500000	0.93819420	7.81050000	Zn	1.62500000	0.93819420	7.81050000

Zn	4.87500000	0.93819420	7.81050000	Zn	−3.25000000	3.75277680	7.81050000
Zn	0.00000000	3.75277680	7.81050000	Zn	3.25000000	3.75277680	7.81050000

- Cluster III: Quantencluster zur Beschreibung von Doppelfehlstellen auf ZnO($000\bar{1}$)

Koordinaten des Quantenclusters in Å:

O	−8.12500000	−10.32013610	−0.61182250	H	−8.03957020	−10.38512250	−1.57679000
O	−4.88354710	−10.35081150	−0.68889930	H	−4.89481260	−10.51451720	−1.64789880
O	−1.61645290	−10.35081290	−0.68891540	H	−1.60518730	−10.51451080	−1.64788150
O	1.62500000	−10.32013610	−0.61182250	H	1.53957050	−10.38512310	−1.57679000
O	−9.75000000	−7.50555350	−0.61182250	O	−6.47273280	−7.52580290	−0.73525490
O	−3.25000020	−7.54261990	−0.67850490	O	−0.02726810	−7.52580160	−0.73525410
O	3.25000000	−7.50555350	−0.61182250	O	−11.37500000	−4.69097090	−0.61182250
H	−11.27510450	−4.68799320	−1.57663670	O	−8.12264530	−4.70441030	−0.69215120
H	−8.15761560	−4.78547980	−1.65961960	O	−4.86808070	−4.69456820	−0.71390740
H	−4.86955410	−4.73630770	−1.68461800	O	−1.63192260	−4.69456780	−0.71390730
H	−1.63045020	−4.73630800	−1.68461830	O	1.62264260	−4.70440940	−0.69215080
H	1.65761300	−4.78547850	−1.65962020	O	4.87500000	−4.69097090	−0.61182250
H	4.77510480	−4.68799350	−1.57663680	O	−13.00000000	−1.87638840	−0.61182250
O	−9.73713760	−1.89329950	−0.78409850	O	−6.49616950	−1.86902890	−0.78321780
O	−3.25000300	−1.89217500	−0.78432120	O	−0.00383610	−1.86902950	−0.78321630
O	3.23713470	−1.89329950	−0.78409450	O	6.50000000	−1.87638840	−0.61182250
O	−11.40655530	0.94966410	−0.72478440	H	−11.45939640	0.98452450	−1.69341890
O	−8.16150310	0.97654450	−0.70560280	H	−8.15778450	0.96815340	−1.67730710
O	−4.88195790	0.91942200	−0.74698970	H	−4.88609120	0.86793060	−1.71713290
O	−1.61804890	0.91942100	−0.74698900	H	−1.61391600	0.86792840	−1.71713370
O	1.66149840	0.97654180	−0.70559890	H	1.65778060	0.96814740	−1.67730740
O	4.90655060	0.94966100	−0.72476430	H	4.95938930	0.98451760	−1.69343080
O	−9.83878040	3.82810770	−0.59853540	O	−6.53114870	3.71503530	−0.75798570
O	−3.25000140	3.72872810	−0.75088980	O	0.03114630	3.71503440	−0.75798520
O	3.33877910	3.82810660	−0.59853360	O	−8.12500000	6.56735930	−0.61182250
H	−8.11777240	6.56914750	−1.58223070	O	−4.87500000	6.56735930	−0.61182250
H	−4.87614360	6.57612640	−1.58342460	O	−1.62500000	6.56735930	−0.61182250
H	−1.62385660	6.57612650	−1.58342460	O	1.62500000	6.56735930	−0.61182250
H	1.61777250	6.56914830	−1.58223070	Zn	−6.50000000	−11.25833030	0.00000000
Zn	−3.25000000	−11.25833030	0.00000000	Zn	0.00000000	−11.25833030	0.00000000
Zn	−8.10883890	−8.25303650	−0.04578430	Zn	−4.87931320	−8.33054680	−0.05951960
Zn	−1.62068710	−8.33054560	−0.05951890	Zn	1.60883850	−8.25303650	−0.04578420
Zn	−9.75643910	−5.74982580	0.04681410	Zn	−6.49442980	−5.75487030	−0.02860270
Zn	−3.25000180	−5.75431780	−0.02150720	Zn	−0.00557300	−5.75486920	−0.02860320
Zn	3.25643770	−5.74982390	0.04681380	Zn	−11.36233280	−2.63162700	−0.05322740
Zn	−8.11504150	−2.69217860	−0.14961830	Zn	−4.87945100	−2.67760210	−0.13861290
Zn	−1.62055530	−2.67760210	−0.13861250	Zn	1.61503690	−2.69217750	−0.14961700
Zn	4.86233220	−2.63162640	−0.05322730	Zn	−13.00000000	0.00000000	0.00000000
Zn	−9.76196240	−0.14077920	−0.05949770	Zn	−6.53370520	−0.10765680	−0.05613210
Zn	−3.25000350	−0.13044150	−0.06066970	Zn	0.03369870	−0.10765780	−0.05613070
Zn	3.26195750	−0.14077990	−0.05949130	Zn	6.50000000	0.00000000	0.00000000
Zn	−11.37500000	2.81458260	0.00000000	Zn	−8.19708510	3.00346730	−0.09081470
Zn	−4.88964790	2.91506820	−0.15451150	Zn	−1.61035510	2.91506750	−0.15451210
Zn	1.69708270	3.00346560	−0.09081560	Zn	4.87500000	2.81458260	0.00000000
Zn	−9.75000000	5.62916510	0.00000000	Zn	−6.47731520	5.44384140	0.01684480
Zn	−3.25000040	5.46977300	−0.00027270	Zn	−0.02268530	5.44384080	0.01684470
Zn	3.25000000	5.62916510	0.00000000	O	−3.25000000	−11.25833030	1.99167750
O	−8.12500000	−8.44374770	1.99167750	O	−4.88517330	−8.46509400	2.00591650
O	−1.61482670	−8.46509400	2.00591720	O	1.62500000	−8.44374770	1.99167750
O	−9.77291600	−5.62855110	2.03764570	O	−6.49537450	−5.61587730	1.94822690

O	−3.25000160	−5.61831430	1.95947690	O	−0.00462730	−5.61587760	1.94822600
O	3.27291550	−5.62855100	2.03764430	O	−11.37500000	−2.81458260	1.99167750
O	−8.10922690	−2.82114280	1.88926080	O	−4.87529300	−2.80726700	1.90415260
O	−1.62471070	−2.80726640	1.90415210	O	1.60922400	−2.82114200	1.88926180
O	4.87500000	−2.81458260	1.99167750	O	−9.78260420	−0.00105520	1.92146570
O	−6.52291910	0.02857190	1.92043240	O	−3.25000200	0.01707540	1.91474710
O	0.02291600	0.02857180	1.92043290	O	3.28260220	−0.00105560	1.92147010
O	−11.37500000	2.81458260	1.99167750	O	−8.13279800	2.83653590	1.95432860
O	−4.86433830	2.80534890	1.88806710	O	−1.63566380	2.80534940	1.88806690
O	1.63279710	2.83653590	1.95432820	O	4.87500000	2.81458260	1.99167750
O	−6.50000000	5.62916510	1.99167750	O	−3.25000000	5.67685540	1.99197700
O	0.00000000	5.62916510	1.99167750	Zn	−4.87500000	−10.32013610	2.60350000
Zn	−1.62500000	−10.32013610	2.60350000	Zn	−9.75000000	−7.50555350	2.60350000
Zn	−6.50000000	−7.50555350	2.60350000	Zn	−3.25000000	−7.50555350	2.60350000
Zn	0.00000000	−7.50555350	2.60350000	Zn	3.25000000	−7.50555350	2.60350000
Zn	−11.37500000	−4.69097090	2.60350000	Zn	−8.11601390	−4.65960830	2.62002490
Zn	−4.87885960	−4.66002440	2.60406930	Zn	−1.62114210	−4.66002460	2.60406930
Zn	1.61601360	−4.65960940	2.62002530	Zn	4.87500000	−4.69097090	2.60350000
Zn	−9.73316730	−1.90688890	2.59235240	Zn	−6.50527230	−1.87544060	2.57616900
Zn	−3.25000140	−1.88190480	2.57579370	Zn	0.00527010	−1.87544160	2.57616930
Zn	3.23316610	−1.90689190	2.59235290	Zn	−11.37500000	0.93819420	2.60350000
Zn	−8.16600510	0.96948550	2.59891700	Zn	−4.88393650	0.95388830	2.59306740
Zn	−1.61606730	0.95388830	2.59306730	Zn	1.66600210	0.96948600	2.59891770
Zn	4.87500000	0.93819420	2.60350000	Zn	−9.75000000	3.75277680	2.60350000
Zn	−6.48359890	3.70684190	2.60171570	Zn	−3.25000100	3.72129630	2.59343060
Zn	−0.01640250	3.70684140	2.60171540	Zn	3.25000000	3.75277680	2.60350000
Zn	−4.87500000	6.56735930	2.60350000	Zn	−1.62500000	6.56735930	2.60350000
O	−8.12500000	−4.69097090	4.59517750	O	−4.87500000	−4.69097090	4.59517750
O	−1.62500000	−4.69097090	4.59517750	O	1.62500000	−4.69097090	4.59517750
O	−9.75000000	−1.87638840	4.59517750	O	−6.50000000	−1.87638840	4.59517750
O	−3.25000000	−1.87638840	4.59517750	O	0.00000000	−1.87638840	4.59517750
O	3.25000000	−1.87638840	4.59517750	O	−8.12500000	0.93819420	4.59517750
O	−4.87500000	0.93819420	4.59517750	O	−1.62500000	0.93819420	4.59517750
O	1.62500000	0.93819420	4.59517750	O	−6.50000000	3.75277680	4.59517750
O	−3.25000000	3.75277680	4.59517750	O	0.00000000	3.75277680	4.59517750
Zn	−6.50000000	−5.62916510	5.20700000	Zn	−3.25000000	−5.62916510	5.20700000
Zn	0.00000000	−5.62916510	5.20700000	Zn	−8.12500000	−2.81458260	5.20700000
Zn	−4.87500000	−2.81458260	5.20700000	Zn	−1.62500000	−2.81458260	5.20700000
Zn	1.62500000	−2.81458260	5.20700000	Zn	−9.75000000	0.00000000	5.20700000
Zn	−6.50000000	0.00000000	5.20700000	Zn	−3.25000000	0.00000000	5.20700000
Zn	0.00000000	0.00000000	5.20700000	Zn	3.25000000	0.00000000	5.20700000
Zn	−8.12500000	2.81458260	5.20700000	Zn	−4.87500000	2.81458260	5.20700000
Zn	−1.62500000	2.81458260	5.20700000	Zn	1.62500000	2.81458260	5.20700000
			ECPs:				
Zn	−17.87500000	−2.81458260	0.00000000	Zn	−14.62500000	−8.44358260	0.00000000
Zn	−16.25000000	−5.62900000	0.00000000	Zn	−14.62500000	−2.81458260	0.00000000
Zn	−16.25000000	0.00000000	0.00000000	Zn	−14.62500000	2.81441740	0.00000000
Zn	−11.37500000	−14.07258260	0.00000000	Zn	−13.00000000	−11.25800000	0.00000000
Zn	−11.37500000	−8.44358260	0.00000000	Zn	−13.00000000	−5.62900000	0.00000000
Zn	−13.00000000	5.62900000	0.00000000	Zn	−11.37500000	8.44341740	0.00000000
Zn	−8.12500000	−14.07258260	0.00000000	Zn	−9.75000000	−11.25800000	0.00000000
Zn	−8.12500000	8.44341740	0.00000000	Zn	−9.75000000	11.25800000	0.00000000

Zn	−4.87500000	−14.07258260	0.00000000	Zn	−4.87500000	8.44341740	0.00000000
Zn	−6.50000000	11.25800000	0.00000000	Zn	−1.62500000	−14.07258260	0.00000000
Zn	−1.62500000	8.44341740	0.00000000	Zn	−3.25000000	11.25800000	0.00000000
Zn	1.62500000	−14.07258260	0.00000000	Zn	1.62500000	8.44341740	0.00000000
Zn	0.00000000	11.25800000	0.00000000	Zn	4.87500000	−14.07258260	0.00000000
Zn	3.25000000	−11.25800000	0.00000000	Zn	4.87500000	−8.44358260	0.00000000
Zn	4.87500000	8.44341740	0.00000000	Zn	3.25000000	11.25800000	0.00000000
Zn	6.50000000	−11.25800000	0.00000000	Zn	8.12500000	−8.44358260	0.00000000
Zn	6.50000000	−5.62900000	0.00000000	Zn	8.12500000	−2.81458260	0.00000000
Zn	8.12500000	2.81441740	0.00000000	Zn	6.50000000	5.62900000	0.00000000
Zn	9.75000000	−5.62900000	0.00000000	Zn	11.37500000	−2.81458260	0.00000000
Zn	9.75000000	0.00000000	0.00000000	Zn	−14.62500000	−4.69080580	2.60317750
Zn	−16.25000000	−1.87638840	2.60317750	Zn	−14.62500000	0.93819420	2.60317750
Zn	−16.25000000	3.75261160	2.60317750	Zn	−14.62500000	6.56719420	2.60317750
Zn	−11.37500000	−10.31980580	2.60317750	Zn	−13.00000000	−7.50538840	2.60317750
Zn	−13.00000000	−1.87638840	2.60317750	Zn	−13.00000000	3.75261160	2.60317750
Zn	−11.37500000	6.56719420	2.60317750	Zn	−9.75000000	−13.13438840	2.60317750
Zn	−8.12500000	−10.31980580	2.60317750	Zn	−8.12500000	6.56719420	2.60317750
Zn	−9.75000000	9.38161160	2.60317750	Zn	−4.87500000	−15.94880580	2.60317750
Zn	−6.50000000	−13.13438840	2.60317750	Zn	−6.50000000	9.38161160	2.60317750
Zn	−1.62500000	−15.94880580	2.60317750	Zn	−3.25000000	−13.13438840	2.60317750
Zn	−3.25000000	9.38161160	2.60317750	Zn	0.00000000	−13.13438840	2.60317750
Zn	1.62500000	−10.31980580	2.60317750	Zn	1.62500000	6.56719420	2.60317750
Zn	0.00000000	9.38161160	2.60317750	Zn	3.25000000	−13.13438840	2.60317750
Zn	4.87500000	−10.31980580	2.60317750	Zn	4.87500000	6.56719420	2.60317750
Zn	3.25000000	9.38161160	2.60317750	Zn	6.50000000	−7.50538840	2.60317750
Zn	8.12500000	−4.69080580	2.60317750	Zn	6.50000000	−1.87638840	2.60317750
Zn	8.12500000	0.93819420	2.60317750	Zn	6.50000000	3.75261160	2.60317750
Zn	8.12500000	6.56719420	2.60317750	Zn	9.75000000	−1.87638840	2.60317750
Zn	9.75000000	3.75261160	2.60317750	Zn	−14.62500000	−2.81458260	5.20700000
Zn	−14.62500000	2.81441740	5.20700000	Zn	−11.37500000	−8.44358260	5.20700000
Zn	−13.00000000	−5.62900000	5.20700000	Zn	−11.37500000	−2.81458260	5.20700000
Zn	−13.00000000	0.00000000	5.20700000	Zn	−11.37500000	2.81441740	5.20700000
Zn	−13.00000000	5.62900000	5.20700000	Zn	−9.75000000	−11.25800000	5.20700000
Zn	−8.12500000	−8.44358260	5.20700000	Zn	−9.75000000	−5.62900000	5.20700000
Zn	−9.75000000	5.62900000	5.20700000	Zn	−8.12500000	8.44341740	5.20700000
Zn	−4.87500000	−14.07258260	5.20700000	Zn	−6.50000000	−11.25800000	5.20700000
Zn	−4.87500000	−8.44358260	5.20700000	Zn	−6.50000000	5.62900000	5.20700000
Zn	−4.87500000	8.44341740	5.20700000	Zn	−1.62500000	−14.07258260	5.20700000
Zn	−3.25000000	−11.25800000	5.20700000	Zn	−1.62500000	−8.44358260	5.20700000
Zn	−3.25000000	5.62900000	5.20700000	Zn	−1.62500000	8.44341740	5.20700000
Zn	0.00000000	−11.25800000	5.20700000	Zn	1.62500000	−8.44358260	5.20700000
Zn	0.00000000	5.62900000	5.20700000	Zn	1.62500000	8.44341740	5.20700000
Zn	3.25000000	−11.25800000	5.20700000	Zn	4.87500000	−8.44358260	5.20700000
Zn	3.25000000	−5.62900000	5.20700000	Zn	4.87500000	−2.81458260	5.20700000
Zn	4.87500000	2.81441740	5.20700000	Zn	3.25000000	5.62900000	5.20700000
Zn	6.50000000	−5.62900000	5.20700000	Zn	8.12500000	−2.81458260	5.20700000
Zn	6.50000000	0.00000000	5.20700000	Zn	8.12500000	2.81441740	5.20700000
Zn	6.50000000	5.62900000	5.20700000	Zn	−11.37500000	−4.69080580	7.81017750
Zn	−13.00000000	−1.87638840	7.81017750	Zn	−11.37500000	0.93819420	7.81017750
Zn	−9.75000000	−7.50538840	7.81017750	Zn	−8.12500000	−4.69080580	7.81017750
Zn	−9.75000000	−1.87638840	7.81017750	Zn	−8.12500000	0.93819420	7.81017750

Zn	−9.75000000	3.75261160	7.81017750	Zn	−8.12500000	6.56719420	7.81017750
Zn	−6.50000000	−7.50538840	7.81017750	Zn	−4.87500000	−4.69080580	7.81017750
Zn	−6.50000000	−1.87638840	7.81017750	Zn	−4.87500000	0.93819420	7.81017750
Zn	−6.50000000	3.75261160	7.81017750	Zn	−4.87500000	6.56719420	7.81017750
Zn	−3.25000000	−7.50538840	7.81017750	Zn	−1.62500000	−4.69080580	7.81017750
Zn	−3.25000000	−1.87638840	7.81017750	Zn	−1.62500000	0.93819420	7.81017750
Zn	−3.25000000	3.75261160	7.81017750	Zn	−1.62500000	6.56719420	7.81017750
Zn	0.00000000	−7.50538840	7.81017750	Zn	1.62500000	−4.69080580	7.81017750
Zn	0.00000000	−1.87638840	7.81017750	Zn	1.62500000	0.93819420	7.81017750
Zn	0.00000000	3.75261160	7.81017750	Zn	1.62500000	6.56719420	7.81017750
Zn	3.25000000	−7.50538840	7.81017750	Zn	4.87500000	−4.69080580	7.81017750
Zn	3.25000000	−1.87638840	7.81017750	Zn	4.87500000	0.93819420	7.81017750
Zn	3.25000000	3.75261160	7.81017750	Zn	6.50000000	−1.87638840	7.81017750

- Cluster IV:Quantencluster zur Beschreibung der ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche

Koordinaten des Quantenclusters in Å:

Zn	−2.60382250	−8.12500000	0.93819420	O	−0.61182250	−9.75000000	−1.87638840
Zn	0.00000000	−9.75000000	0.00000000	O	−0.72121590	−8.26013430	1.08511600
Zn	2.60317750	−9.75000000	−1.87638840	Zn	2.75557150	−8.09508130	0.65307060
O	1.99200000	−9.75000000	0.00000000	O	4.59517750	−8.12500000	0.93819420
O	−5.81882250	−6.50000000	−1.87638840	Zn	−5.20700000	−6.50000000	0.00000000
O	−5.81882250	−4.87500000	0.93819420	Zn	−2.60382250	−6.50000000	−1.87638840
Zn	−2.50819020	−4.91002590	0.75228720	O	−3.23203950	−6.56891630	0.03624610
O	−0.61722450	−6.52978990	−1.77748510	Zn	−0.13212340	−6.59192830	0.25326600
O	−0.64995380	−4.92572490	1.12257730	Zn	2.59238990	−6.50371620	−1.87511280
Zn	2.80156150	−4.90196860	0.77960160	O	1.91001500	−6.46994840	0.07171590
O	4.59517750	−6.50000000	−1.87638840	Zn	5.15398140	−6.47258980	0.06892990
O	4.67387780	−4.88232980	1.10460020	Zn	7.81017750	−6.50000000	−1.87638840
Zn	7.81017750	−4.87500000	0.93819420	O	7.19900000	−6.50000000	0.00000000
O	−5.81882250	−3.25000000	−1.87638840	Zn	−5.20700000	−3.25000000	0.00000000
O	−5.81882250	−1.62500000	0.93819420	Zn	−2.58487020	−3.26955740	−1.89669230
Zn	−2.44689270	−1.62488560	0.73480210	O	−3.18595960	−3.26188310	0.02392820
O	−0.58333360	−3.26343080	−1.76073560	Zn	−0.05191070	−3.28589600	0.25886810
O	−0.59295410	−1.62447380	1.11761800	Zn	2.55231640	−3.25370060	−1.81293420
Zn	2.81726650	−1.62482840	0.81360310	O	1.99160450	−3.25158830	0.15817590
O	4.56514390	−3.23671180	−1.77485470	Zn	5.16657580	−3.24859270	0.15669040
O	4.69460420	−1.62500090	1.13486200	Zn	7.81017750	−3.25000000	−1.87638840
Zn	7.81017750	−1.62500000	0.93819420	O	7.19900000	−3.25000000	0.00000000
O	−5.81882250	0.00000000	−1.87638840	Zn	−5.20700000	0.00000000	0.00000000
O	−5.81882250	1.62500000	0.93819420	Zn	−2.58500400	0.01978090	−1.89654300
Zn	−2.50850990	1.66021190	0.75287310	O	−3.18599540	0.01218530	0.02407990
O	−0.58339410	0.01389510	−1.76057290	Zn	−0.05194740	0.03723410	0.25904030
O	−0.65033480	1.67632480	1.12347200	Zn	2.55228360	0.00376770	−1.81291140
Zn	2.80187390	1.65208220	0.77977540	O	1.99155920	0.00195190	0.15823390
O	4.56511580	−0.01321570	−1.77480700	Zn	5.16664800	−0.00143700	0.15670550
O	4.67414930	1.63237470	1.10472100	Zn	7.81017750	0.00000000	−1.87638840
Zn	7.81017750	1.62500000	0.93819420	O	7.19900000	0.00000000	0.00000000
O	−5.81882250	3.25000000	−1.87638840	Zn	−5.20700000	3.25000000	0.00000000
Zn	−2.60382250	3.25000000	−1.87638840	Zn	−2.60382250	4.87500000	0.93819420
O	−3.23207960	3.31895670	0.03624670	O	−0.61718370	3.27972810	−1.77740420
Zn	−0.13199960	3.34187600	0.25334270	O	−0.72119500	5.01009140	1.08503410
Zn	2.59239430	3.25368130	−1.87513920	Zn	2.75560010	4.84507880	0.65301050
O	1.91009160	3.21985680	0.07172510	O	4.59517750	3.25000000	−1.87638840
Zn	5.15401050	3.22263630	0.06890380	O	4.59517750	4.87500000	0.93819420
Zn	7.81017750	3.25000000	−1.87638840	O	7.19900000	3.25000000	0.00000000
O	−0.61182250	6.50000000	−1.87638840	Zn	0.00000000	6.50000000	0.00000000
Zn	2.60317750	6.50000000	−1.87638840	O	1.99200000	6.50000000	0.00000000
Zn	−0.02048170	−8.11863470	−2.79831590	O	2.04623650	−8.15983620	−2.82174410
Zn	−5.20700000	−4.87500000	−2.81458260	O	−3.21442710	−4.91464290	−2.83120060
Zn	−0.05647160	−4.89699890	−2.75704700	O	1.96082080	−4.87213770	−2.76587580
Zn	5.17913320	−4.84009850	−2.77663100	O	7.19900000	−4.87500000	−2.81458260
Zn	−5.20700000	−1.62500000	−2.81458260	O	−3.19974790	−1.62488320	−2.80258330
Zn	−0.04726800	−1.62475620	−2.74586330	O	1.97601670	−1.62497130	−2.75301120
Zn	5.18342750	−1.62495880	−2.76465620	O	7.19900000	−1.62500000	−2.81458260
Zn	−5.20700000	1.62500000	−2.81458260	O	−3.21448470	1.66475070	−2.83125030
Zn	−0.05640780	1.64712470	−2.75736160	O	1.96087310	1.62208940	−2.76598560

Zn	5.17913610	1.59012050	−2.77660560	O	7.19900000	1.62500000	−2.81458260
Zn	−0.02050200	4.86859070	−2.79823940	O	2.04622940	4.90982500	−2.82171390
O	−0.61182250	−8.12500000	−4.69080580	Zn	2.60317750	−8.12500000	−4.69080580
Zn	−2.60382250	−4.87500000	−4.69080580	Zn	0.00000000	−6.50000000	−5.62900000
O	−0.61946060	−4.88318740	−4.70016590	Zn	2.58357190	−4.86651180	−4.65442380
O	1.99200000	−6.50000000	−5.62900000	O	4.59517750	−4.87500000	−4.69080580
Zn	−2.60382250	−1.62500000	−4.69080580	O	−3.21500000	−3.25000000	−5.62900000
Zn	0.00000000	−3.25000000	−5.62900000	O	−0.59616600	−1.62495680	−4.68318540
Zn	2.56818400	−1.62507450	−4.65490190	O	1.99200000	−3.25000000	−5.62900000
Zn	5.20700000	−3.25000000	−5.62900000	O	4.59517750	−1.62500000	−4.69080580
Zn	−2.60382250	1.62500000	−4.69080580	O	−3.21500000	0.00000000	−5.62900000
Zn	0.00000000	0.00000000	−5.62900000	O	−0.61951360	1.63320020	−4.70029280
Zn	2.58361430	1.61651560	−4.65448020	O	1.99200000	0.00000000	−5.62900000
Zn	5.20700000	0.00000000	−5.62900000	O	4.59517750	1.62500000	−4.69080580
Zn	0.00000000	3.25000000	−5.62900000	O	−0.61182250	4.87500000	−4.69080580
Zn	2.60317750	4.87500000	−4.69080580	O	1.99200000	3.25000000	−5.62900000
			ECPs:				
Zn	−2.60382250	−13.00000000	−1.87638840	Zn	−2.60382250	−11.37500000	0.93819420
Zn	0.00000000	−13.00000000	0.00000000	Zn	2.60317750	−13.00000000	−1.87638840
Zn	2.60317750	−11.37500000	0.93819420	Zn	5.20700000	−13.00000000	0.00000000
Zn	7.81017750	−11.37500000	0.93819420	Zn	−7.81082250	−9.75000000	−1.87638840
Zn	−7.81082250	−8.12500000	0.93819420	Zn	−5.20700000	−9.75000000	0.00000000
Zn	−2.60382250	−9.75000000	−1.87638840	Zn	5.20700000	−9.75000000	0.00000000
Zn	7.81017750	−9.75000000	−1.87638840	Zn	7.81017750	−8.12500000	0.93819420
Zn	10.41400000	−9.75000000	0.00000000	Zn	−10.41400000	−6.50000000	0.00000000
Zn	−7.81082250	−6.50000000	−1.87638840	Zn	−7.81082250	−4.87500000	0.93819420
Zn	10.41400000	−6.50000000	0.00000000	Zn	−10.41400000	−3.25000000	0.00000000
Zn	−7.81082250	−3.25000000	−1.87638840	Zn	−7.81082250	−1.62500000	0.93819420
Zn	10.41400000	−3.25000000	0.00000000	Zn	−10.41400000	0.00000000	0.00000000
Zn	−7.81082250	0.00000000	−1.87638840	Zn	−7.81082250	1.62500000	0.93819420
Zn	10.41400000	0.00000000	0.00000000	Zn	−10.41400000	3.25000000	0.00000000
Zn	−7.81082250	3.25000000	−1.87638840	Zn	−7.81082250	4.87500000	0.93819420
Zn	7.81017750	4.87500000	0.93819420	Zn	10.41400000	3.25000000	0.00000000
Zn	−7.81082250	6.50000000	−1.87638840	Zn	−5.20700000	6.50000000	0.00000000
Zn	−2.60382250	6.50000000	−1.87638840	Zn	−2.60382250	8.12500000	0.93819420
Zn	2.60317750	8.12500000	0.93819420	Zn	5.20700000	6.50000000	0.00000000
Zn	7.81017750	6.50000000	−1.87638840	Zn	7.81017750	8.12500000	0.93819420
Zn	10.41400000	6.50000000	0.00000000	Zn	−2.60382250	9.75000000	−1.87638840
Zn	0.00000000	9.75000000	0.00000000	Zn	2.60317750	9.75000000	−1.87638840
Zn	2.60317750	11.37500000	0.93819420	Zn	5.20700000	9.75000000	0.00000000
Zn	0.00000000	−14.62500000	−2.81458260	Zn	−5.20700000	−11.37500000	−2.81458260
Zn	0.00000000	−11.37500000	−2.81458260	Zn	5.20700000	−11.37500000	−2.81458260
Zn	−10.41400000	−8.12500000	−2.81458260	Zn	−5.20700000	−8.12500000	−2.81458260
Zn	5.20700000	−8.12500000	−2.81458260	Zn	10.41400000	−8.12500000	−2.81458260
Zn	−10.41400000	−4.87500000	−2.81458260	Zn	10.41400000	−4.87500000	−2.81458260
Zn	−10.41400000	−1.62500000	−2.81458260	Zn	10.41400000	−1.62500000	−2.81458260
Zn	−10.41400000	1.62500000	−2.81458260	Zn	10.41400000	1.62500000	−2.81458260
Zn	−10.41400000	4.87500000	−2.81458260	Zn	−5.20700000	4.87500000	−2.81458260
Zn	5.20700000	4.87500000	−2.81458260	Zn	10.41400000	4.87500000	−2.81458260
Zn	−5.20700000	8.12500000	−2.81458260	Zn	0.00000000	8.12500000	−2.81458260
Zn	5.20700000	8.12500000	−2.81458260	Zn	0.00000000	11.37500000	−2.81458260
Zn	−2.60382250	−11.37500000	−4.69080580	Zn	0.00000000	−13.00000000	−5.62900000

Zn	2.60317750	−11.37500000	−4.69080580	Zn	−7.81082250	−8.12500000	−4.69080580
Zn	−5.20700000	−9.75000000	−5.62900000	Zn	−2.60382250	−8.12500000	−4.69080580
Zn	0.00000000	−9.75000000	−5.62900000	Zn	5.20700000	−9.75000000	−5.62900000
Zn	7.81017750	−8.12500000	−4.69080580	Zn	−7.81082250	−4.87500000	−4.69080580
Zn	−5.20700000	−6.50000000	−5.62900000	Zn	5.20700000	−6.50000000	−5.62900000
Zn	7.81017750	−4.87500000	−4.69080580	Zn	10.41400000	−6.50000000	−5.62900000
Zn	−7.81082250	−1.62500000	−4.69080580	Zn	−5.20700000	−3.25000000	−5.62900000
Zn	7.81017750	−1.62500000	−4.69080580	Zn	10.41400000	−3.25000000	−5.62900000
Zn	−7.81082250	1.62500000	−4.69080580	Zn	−5.20700000	0.00000000	−5.62900000
Zn	7.81017750	1.62500000	−4.69080580	Zn	10.41400000	0.00000000	−5.62900000
Zn	−7.81082250	4.87500000	−4.69080580	Zn	−5.20700000	3.25000000	−5.62900000
Zn	−2.60382250	4.87500000	−4.69080580	Zn	5.20700000	3.25000000	−5.62900000
Zn	7.81017750	4.87500000	−4.69080580	Zn	10.41400000	3.25000000	−5.62900000
Zn	−5.20700000	6.50000000	−5.62900000	Zn	−2.60382250	8.12500000	−4.69080580
Zn	0.00000000	6.50000000	−5.62900000	Zn	2.60317750	8.12500000	−4.69080580
Zn	5.20700000	6.50000000	−5.62900000	Zn	0.00000000	9.75000000	−5.62900000
Zn	0.00000000	−11.37500000	−8.44358260	Zn	2.60317750	−8.12500000	−10.31980580
Zn	−2.60382250	−9.75000000	−7.50538840	Zn	0.00000000	−8.12500000	−8.44358260
Zn	2.60317750	−9.75000000	−7.50538840	Zn	5.20700000	−8.12500000	−8.44358260
Zn	−2.60382250	−4.87500000	−10.31980580	Zn	2.60317750	−4.87500000	−10.31980580
Zn	−5.20700000	−4.87500000	−8.44358260	Zn	−2.60382250	−6.50000000	−7.50538840
Zn	0.00000000	−4.87500000	−8.44358260	Zn	2.60317750	−6.50000000	−7.50538840
Zn	5.20700000	−4.87500000	−8.44358260	Zn	7.81017750	−6.50000000	−7.50538840
Zn	−2.60382250	−1.62500000	−10.31980580	Zn	2.60317750	−1.62500000	−10.31980580
Zn	−7.81082250	−3.25000000	−7.50538840	Zn	−5.20700000	−1.62500000	−8.44358260
Zn	−2.60382250	−3.25000000	−7.50538840	Zn	0.00000000	−1.62500000	−8.44358260
Zn	2.60317750	−3.25000000	−7.50538840	Zn	5.20700000	−1.62500000	−8.44358260
Zn	7.81017750	−3.25000000	−7.50538840	Zn	−2.60382250	1.62500000	−10.31980580
Zn	2.60317750	1.62500000	−10.31980580	Zn	−7.81082250	0.00000000	−7.50538840
Zn	−5.20700000	1.62500000	−8.44358260	Zn	−2.60382250	0.00000000	−7.50538840
Zn	0.00000000	1.62500000	−8.44358260	Zn	2.60317750	0.00000000	−7.50538840
Zn	5.20700000	1.62500000	−8.44358260	Zn	7.81017750	0.00000000	−7.50538840
Zn	2.60317750	4.87500000	−10.31980580	Zn	−2.60382250	3.25000000	−7.50538840
Zn	0.00000000	4.87500000	−8.44358260	Zn	2.60317750	3.25000000	−7.50538840
Zn	5.20700000	4.87500000	−8.44358260	Zn	7.81017750	3.25000000	−7.50538840
Zn	−2.60382250	6.50000000	−7.50538840	Zn	0.00000000	8.12500000	−8.44358260
Zn	2.60317750	6.50000000	−7.50538840				

- Cluster V: Quantencluster zur Beschreibung von Dimerfehlstellen auf ZnO($10\bar{1}0$)-Oberfläche

Koordinaten des Quantenclusters in Å:

Zn	−2.60382180	−8.12499770	0.93819390	O	−0.61182230	−8.12499770	0.93819390
Zn	−7.81082030	−6.49999820	−1.87638780	Zn	−7.81082030	−4.87499860	0.93819390
O	−8.42199760	−6.49999820	0.00000000	O	−5.83397670	−6.54627670	−1.89494990
Zn	−5.20699850	−6.49999820	0.00000000	O	−5.90740890	−4.96612910	1.05729390
Zn	−2.60382180	−6.49999820	−1.87638780	Zn	−2.41131340	−4.89371490	0.75315140
O	−3.23511880	−6.52347980	0.08069560	O	−0.61927190	−6.51792140	−1.90540000
Zn	0.00000000	−6.49999820	0.00000000	O	−0.54378630	−4.91629570	1.04580440
Zn	2.60317680	−6.49999820	−1.87638780	Zn	2.60317680	−4.87499860	0.93819390
O	1.99199940	−6.49999820	0.00000000	O	4.59517620	−6.49999820	−1.87638780
Zn	5.20699850	−6.49999820	0.00000000	O	4.59517620	−4.87499860	0.93819390
Zn	−7.81082030	−3.24999910	−1.87638780	Zn	−7.81082030	−1.62499950	0.93819390
O	−8.42199760	−3.24999910	0.00000000	O	−5.79452310	−3.26461720	−1.79264070
Zn	−5.36787470	−3.28346680	0.24731810	O	−5.91073160	−1.62499950	1.14446160
Zn	−2.65170040	−3.25446810	−1.83839070	Zn	−2.53735700	−1.62499950	0.75188620
O	−3.29977630	−3.28803810	0.11159650	O	−0.63357540	−3.26887080	−1.79526730
Zn	−0.08441570	−3.23076810	0.17994860	O	−0.67677850	−1.62499950	1.09862940
Zn	2.59366940	−3.26443950	−1.86254210	Zn	2.74843700	−1.62499950	0.68836090
O	1.93583160	−3.26295470	0.09717750	O	4.59517620	−3.24999910	−1.87638780
Zn	5.20699850	−3.24999910	0.00000000	O	4.59517620	−1.62499950	0.93819390
Zn	−7.81082030	0.00000000	−1.87638780	Zn	−7.81082030	1.62499950	0.93819390
O	−8.42199760	0.00000000	0.00000000	O	−5.79452310	0.01461810	−1.79264070
Zn	−5.36787470	0.03346770	0.24731810	O	−5.90740890	1.71613000	1.05729390
Zn	−2.65170040	0.00446900	−1.83839070	Zn	−2.41131340	1.64371580	0.75315140
O	−3.29977630	0.03803900	0.11159650	O	−0.63357540	0.01887170	−1.79526730
Zn	−0.08441570	−0.01923100	0.17994860	O	−0.54378630	1.66629670	1.04580440
Zn	2.59366940	0.01444040	−1.86254210	Zn	2.60317680	1.62499950	0.93819390
O	1.93583160	0.01295560	0.09717750	O	4.59517620	0.00000000	−1.87638780
Zn	5.20699850	0.00000000	0.00000000	O	4.59517620	1.62499950	0.93819390
Zn	−7.81082030	3.24999910	−1.87638780	O	−8.42199760	3.24999910	0.00000000
O	−5.83397670	3.29627760	−1.89494990	Zn	−5.20699850	3.24999910	0.00000000
Zn	−2.60382180	3.24999910	−1.87638780	Zn	−2.60382180	4.87499860	0.93819390
O	−3.23511880	3.27348070	0.08069560	O	−0.61927190	3.26792230	−1.90540000
Zn	0.00000000	3.24999910	0.00000000	O	−0.61182230	4.87499860	0.93819390
Zn	2.60317680	3.24999910	−1.87638780	O	1.99199940	3.24999910	0.00000000
O	4.59517620	3.24999910	−1.87638780	Zn	5.20699850	3.24999910	0.00000000
Zn	−5.20699850	−8.12499770	−2.81458180	O	−3.21499910	−8.12499770	−2.81458180
Zn	0.00000000	−8.12499770	−2.81458180	O	1.99199940	−8.12499770	−2.81458180
O	−8.42199760	−4.87499860	−2.81458180	Zn	−5.20699850	−4.87499860	−2.81458180
O	−3.21018060	−4.88528940	−2.80188750	Zn	0.00000000	−4.87499860	−2.81458180
O	2.00743880	−4.88210940	−2.82628180	Zn	5.20699850	−4.87499860	−2.81458180
O	−8.42199760	−1.62499950	−2.81458180	Zn	−5.26140090	−1.62499950	−2.76479350
O	−3.23076190	−1.62499950	−2.78661170	Zn	−0.05945460	−1.62499950	−2.76070110
O	1.96024960	−1.62499950	−2.76620000	Zn	5.20699850	−1.62499950	−2.81458180
O	−8.42199760	1.62499950	−2.81458180	Zn	−5.20699850	1.62499950	−2.81458180
O	−3.21018060	1.63529030	−2.80188750	Zn	0.00000000	1.62499950	−2.81458180
O	2.00743880	1.63211030	−2.82628180	Zn	5.20699850	1.62499950	−2.81458180
Zn	−5.20699850	4.87499860	−2.81458180	O	−3.21499910	4.87499860	−2.81458180
Zn	0.00000000	4.87499860	−2.81458180	O	1.99199940	4.87499860	−2.81458180

O	−5.81882090	−4.87499860	−4.69080450	Zn	−2.60382180	−4.87499860	−4.69080450
O	−0.61182230	−4.87499860	−4.69080450	Zn	2.60317680	−4.87499860	−4.69080450
Zn	−7.81082030	−1.62499950	−4.69080450	Zn	−5.20699850	−3.24999910	−5.62899840
O	−5.85561000	−1.62499950	−4.72319870	Zn	−2.60382180	−1.62499950	−4.69080450
O	−3.21499910	−3.24999910	−5.62899840	Zn	0.00000000	−3.24999910	−5.62899840
O	−0.60902670	−1.62499950	−4.70155210	Zn	2.60317680	−1.62499950	−4.69080450
O	1.99199940	−3.24999910	−5.62899840	O	4.59517620	−1.62499950	−4.69080450
Zn	−5.20699850	0.00000000	−5.62899840	O	−5.81882090	1.62499950	−4.69080450
Zn	−2.60382180	1.62499950	−4.69080450	O	−3.21499910	0.00000000	−5.62899840
Zn	0.00000000	0.00000000	−5.62899840	O	−0.61182230	1.62499950	−4.69080450
Zn	2.60317680	1.62499950	−4.69080450	O	1.99199940	0.00000000	−5.62899840
			ECPs:				
Zn	−7.81082030	−11.37499680	0.93819390	Zn	−2.60382180	−12.99999630	−1.87638780
Zn	−2.60382180	−11.37499680	0.93819390	Zn	0.00000000	−12.99999630	0.00000000
Zn	2.60317680	−12.99999630	−1.87638780	Zn	2.60317680	−11.37499680	0.93819390
Zn	−13.01781880	−8.12499770	0.93819390	Zn	−10.41399710	−9.74999730	0.00000000
Zn	−7.81082030	−9.74999730	−1.87638780	Zn	−7.81082030	−8.12499770	0.93819390
Zn	−5.20699850	−9.74999730	0.00000000	Zn	−2.60382180	−9.74999730	−1.87638780
Zn	0.00000000	−9.74999730	0.00000000	Zn	2.60317680	−9.74999730	−1.87638780
Zn	2.60317680	−8.12499770	0.93819390	Zn	5.20699850	−9.74999730	0.00000000
Zn	7.81017530	−9.74999730	−1.87638780	Zn	7.81017530	−8.12499770	0.93819390
Zn	−13.01781880	−6.49999820	−1.87638780	Zn	−13.01781880	−4.87499860	0.93819390
Zn	−10.41399710	−6.49999820	0.00000000	Zn	7.81017530	−6.49999820	−1.87638780
Zn	7.81017530	−4.87499860	0.93819390	Zn	−13.01781880	−3.24999910	−1.87638780
Zn	−13.01781880	−1.62499950	0.93819390	Zn	−10.41399710	−3.24999910	0.00000000
Zn	7.81017530	−3.24999910	−1.87638780	Zn	7.81017530	−1.62499950	0.93819390
Zn	−13.01781880	0.00000000	−1.87638780	Zn	−13.01781880	1.62499950	0.93819390
Zn	−10.41399710	0.00000000	0.00000000	Zn	7.81017530	0.00000000	−1.87638780
Zn	7.81017530	1.62499950	0.93819390	Zn	−13.01781880	3.24999910	−1.87638780
Zn	−13.01781880	4.87499860	0.93819390	Zn	−10.41399710	3.24999910	0.00000000
Zn	−7.81082030	4.87499860	0.93819390	Zn	2.60317680	4.87499860	0.93819390
Zn	7.81017530	3.24999910	−1.87638780	Zn	7.81017530	4.87499860	0.93819390
Zn	−10.41399710	6.49999820	0.00000000	Zn	−7.81082030	6.49999820	−1.87638780
Zn	−7.81082030	8.12499770	0.93819390	Zn	−5.20699850	6.49999820	0.00000000
Zn	−2.60382180	6.49999820	−1.87638780	Zn	−2.60382180	8.12499770	0.93819390
Zn	0.00000000	6.49999820	0.00000000	Zn	2.60317680	6.49999820	−1.87638780
Zn	2.60317680	8.12499770	0.93819390	Zn	5.20699850	6.49999820	0.00000000
Zn	7.81017530	6.49999820	−1.87638780	Zn	−2.60382180	9.74999730	−1.87638780
Zn	0.00000000	9.74999730	0.00000000	Zn	2.60317680	9.74999730	−1.87638780
Zn	−5.20699850	−11.37499680	−2.81458180	Zn	0.00000000	−11.37499680	−2.81458180
Zn	5.20699850	−11.37499680	−2.81458180	Zn	−10.41399710	−8.12499770	−2.81458180
Zn	5.20699850	−8.12499770	−2.81458180	Zn	−10.41399710	−4.87499860	−2.81458180
Zn	−10.41399710	−1.62499950	−2.81458180	Zn	−10.41399710	1.62499950	−2.81458180
Zn	−10.41399710	4.87499860	−2.81458180	Zn	5.20699850	4.87499860	−2.81458180
Zn	−5.20699850	8.12499770	−2.81458180	Zn	0.00000000	8.12499770	−2.81458180
Zn	5.20699850	8.12499770	−2.81458180	Zn	−2.60382180	−11.37499680	−4.69080450
Zn	2.60317680	−11.37499680	−4.69080450	Zn	−7.81082030	−8.12499770	−4.69080450
Zn	−5.20699850	−9.74999730	−5.62899840	Zn	−2.60382180	−8.12499770	−4.69080450
Zn	0.00000000	−9.74999730	−5.62899840	Zn	2.60317680	−8.12499770	−4.69080450
Zn	5.20699850	−9.74999730	−5.62899840	Zn	7.81017530	−8.12499770	−4.69080450
Zn	−13.01781880	−4.87499860	−4.69080450	Zn	−10.41399710	−6.49999820	−5.62899840
Zn	−7.81082030	−4.87499860	−4.69080450	Zn	−5.20699850	−6.49999820	−5.62899840

Zn	0.00000000	−6.49999820	−5.62899840	Zn	5.20699850	−6.49999820	−5.62899840
Zn	7.81017530	−4.87499860	−4.69080450	Zn	−13.01781880	−1.62499950	−4.69080450
Zn	−10.41399710	−3.24999910	−5.62899840	Zn	5.20699850	−3.24999910	−5.62899840
Zn	7.81017530	−1.62499950	−4.69080450	Zn	−13.01781880	1.62499950	−4.69080450
Zn	−10.41399710	0.00000000	−5.62899840	Zn	−7.81082030	1.62499950	−4.69080450
Zn	5.20699850	0.00000000	−5.62899840	Zn	7.81017530	1.62499950	−4.69080450
Zn	−10.41399710	3.24999910	−5.62899840	Zn	−7.81082030	4.87499860	−4.69080450
Zn	−5.20699850	3.24999910	−5.62899840	Zn	−2.60382180	4.87499860	−4.69080450
Zn	0.00000000	3.24999910	−5.62899840	Zn	2.60317680	4.87499860	−4.69080450
Zn	5.20699850	3.24999910	−5.62899840	Zn	7.81017530	4.87499860	−4.69080450
Zn	−5.20699850	6.49999820	−5.62899840	Zn	−2.60382180	8.12499770	−4.69080450
Zn	0.00000000	6.49999820	−5.62899840	Zn	2.60317680	8.12499770	−4.69080450
Zn	5.20699850	6.49999820	−5.62899840	Zn	−5.20699850	−8.12499770	−8.44358020
Zn	−2.60382180	−9.74999730	−7.50538630	Zn	0.00000000	−8.12499770	−8.44358020
Zn	2.60317680	−9.74999730	−7.50538630	Zn	−2.60382180	−4.87499860	−10.31980290
Zn	2.60317680	−4.87499860	−10.31980290	Zn	−7.81082030	−6.49999820	−7.50538630
Zn	−5.20699850	−4.87499860	−8.44358020	Zn	−2.60382180	−6.49999820	−7.50538630
Zn	0.00000000	−4.87499860	−8.44358020	Zn	2.60317680	−6.49999820	−7.50538630
Zn	5.20699850	−4.87499860	−8.44358020	Zn	−2.60382180	−1.62499950	−10.31980290
Zn	2.60317680	−1.62499950	−10.31980290	Zn	−7.81082030	−3.24999910	−7.50538630
Zn	−5.20699850	−1.62499950	−8.44358020	Zn	−2.60382180	−3.24999910	−7.50538630
Zn	0.00000000	−1.62499950	−8.44358020	Zn	2.60317680	−3.24999910	−7.50538630
Zn	5.20699850	−1.62499950	−8.44358020	Zn	7.81017530	−3.24999910	−7.50538630
Zn	−2.60382180	1.62499950	−10.31980290	Zn	2.60317680	1.62499950	−10.31980290
Zn	−7.81082030	0.00000000	−7.50538630	Zn	−5.20699850	1.62499950	−8.44358020
Zn	−2.60382180	0.00000000	−7.50538630	Zn	0.00000000	1.62499950	−8.44358020
Zn	2.60317680	0.00000000	−7.50538630	Zn	5.20699850	1.62499950	−8.44358020
Zn	7.81017530	0.00000000	−7.50538630	Zn	−7.81082030	3.24999910	−7.50538630
Zn	−5.20699850	4.87499860	−8.44358020	Zn	−2.60382180	3.24999910	−7.50538630
Zn	0.00000000	4.87499860	−8.44358020	Zn	2.60317680	3.24999910	−7.50538630
Zn	−2.60382180	6.49999820	−7.50538630	Zn	2.60317680	6.49999820	−7.50538630

- Cluster VI: Quantencluster zur Beschreibung von Bulkspezies

Koordinaten des Quantenclusters in Å:

Zn	−1.62500000	0.93819420	−2.60382250	O	−1.62500000	0.93819420	−0.61182250
Zn	−1.62500000	0.93819420	2.60317750	O	−1.62500000	0.93819420	4.59517750
Zn	−3.25000000	3.75261160	−2.60382250	O	−1.62500000	2.81441740	−3.21500000
Zn	−1.62500000	6.56719420	−2.60382250	Zn	−1.62500000	2.81441740	0.00000000
O	−3.25000000	3.75261160	−0.61182250	Zn	−3.25000000	5.62900000	0.00000000
O	−1.68679320	6.60276480	−0.65137960	Zn	−3.25000000	3.75261160	2.60317750
O	−1.65869670	2.79404830	1.98247500	Zn	−1.62500000	6.56719420	2.60317750
O	−3.25000000	5.62900000	1.99200000	Zn	−1.62500000	2.81441740	5.20700000
O	−3.25000000	3.75261160	4.59517750	O	−1.62500000	6.56719420	4.59517750
Zn	−1.62500000	8.44341740	0.00000000	O	−1.62500000	8.44341740	1.99200000
O	1.62500000	0.93819420	−5.81882250	Zn	0.00000000	−1.87638840	−2.60382250
Zn	1.63090590	0.92522320	−2.58460250	O	0.00000000	0.00000000	−3.21500000
Zn	1.62500000	−2.81458260	0.00000000	O	0.00000000	−1.87638840	−0.61182250
Zn	0.00000000	0.00000000	0.00000000	O	1.64223220	0.93124300	−0.59623260
Zn	0.00000000	−1.87638840	2.60317750	O	1.62500000	−2.81458260	1.99200000
Zn	1.60527280	0.92388960	2.62505930	O	−0.03459570	−0.01891680	1.98246470
O	0.00000000	−1.87638840	4.59517750	Zn	0.00000000	0.00000000	5.20700000
O	1.61986740	0.94753040	4.62718230	Zn	1.62500000	0.93819420	7.81017750
Zn	1.62500000	2.81441740	−5.20700000	O	0.00000000	3.75261160	−5.81882250
Zn	0.00000000	5.62900000	−5.20700000	O	1.62500000	6.56719420	−5.81882250
Zn	−0.00815730	3.76389500	−2.58472900	O	1.61538400	2.80880180	−3.20096950
Zn	1.61095360	6.56835410	−2.58493030	O	−0.03762180	5.65044410	−3.23441590
Zn	1.62672200	2.81546690	0.02459290	O	0.00272800	3.77084720	−0.59640890
Zn	−0.04464070	5.65468290	0.00312180	O	1.61037510	6.55566790	−0.59665780
Zn	−0.02228590	3.74280540	2.62523740	O	1.61965630	2.81149090	2.02301070
Zn	1.62257180	6.59165400	2.62502320	O	0.00566000	5.62584650	1.99658410
Zn	1.61528240	2.80888280	5.27677730	O	0.00563790	3.74348910	4.62722470
Zn	0.00000000	5.62900000	5.20700000	O	1.63574190	6.56686920	4.62716720
Zn	0.00000000	3.75261160	7.81017750	O	1.60310520	2.80188710	7.29344610
Zn	1.62500000	6.56719420	7.81017750	O	0.00000000	5.62900000	7.19900000
Zn	0.00000000	9.38161160	−2.60382250	O	1.62500000	8.44341740	−3.21500000
Zn	1.62500000	8.44341740	0.00000000	O	0.00000000	9.38161160	−0.61182250
Zn	0.00000000	9.38161160	2.60317750	O	1.62588790	8.48307620	1.98233820
Zn	1.62500000	8.44341740	5.20700000	O	0.00000000	9.38161160	4.59517750
Zn	3.25000000	0.00000000	−5.20700000	O	4.87500000	0.93819420	−5.81882250
Zn	3.25000000	−1.87638840	−2.60382250	Zn	4.86907560	0.92518610	−2.58465400
O	3.24997170	−0.04330610	−3.23444670	Zn	4.87500000	−2.81458260	0.00000000
O	3.24998380	−1.94767800	−0.65140060	Zn	3.24999830	−0.05158510	0.00351210
O	4.85776050	0.93125050	−0.59629220	Zn	3.25000000	−1.87638840	2.60317750
O	4.87500000	−2.81458260	1.99200000	Zn	4.89495060	0.92394380	2.62504190
O	3.25013600	0.00640640	1.99684430	O	3.25000000	−1.87638840	4.59517750
Zn	3.25000000	0.00000000	5.20700000	O	4.88015400	0.94753130	4.62718300
Zn	4.87500000	0.93819420	7.81017750	O	3.25000000	0.00000000	7.19900000
Zn	4.87500000	2.81441740	−5.20700000	O	3.25000000	3.75261160	−5.81882250
Zn	3.25000000	5.62900000	−5.20700000	O	4.87500000	6.56719420	−5.81882250
Zn	3.24992050	3.75240910	−2.59741630	O	4.88453170	2.80877950	−3.20098340
Zn	4.88909350	6.56835970	−2.58492820	O	3.25002570	5.64006840	−3.20099350
Zn	4.87340770	2.81542960	0.02454350	O	3.24998270	3.75243720	−0.59964000
Zn	3.25006740	5.62699670	0.02367840	O	4.88971050	6.55571500	−0.59667090
Zn	3.25007690	3.75301300	2.66181740	O	4.88045650	2.81152670	2.02306600

Zn	4.87742040	6.59165550	2.62501730	O	3.24999900	5.63552980	2.02245040
Zn	4.88504600	2.80883280	5.27687580	O	3.25018000	3.75274280	4.66968220
Zn	3.25003340	5.64044620	5.27711440	O	4.86428200	6.56686840	4.62715490
Zn	3.25000000	3.75261160	7.81017750	O	4.89694080	2.80186620	7.29348320
Zn	4.87500000	6.56719420	7.81017750	O	3.24999530	5.65441550	7.29373440
Zn	3.25000000	9.38161160	−2.60382250	O	4.87500000	8.44341740	−3.21500000
Zn	4.87500000	8.44341740	0.00000000	O	3.25000000	9.38161160	−0.61182250
Zn	3.25000000	9.38161160	2.60317750	O	4.87411850	8.48307540	1.98234080
Zn	4.87500000	8.44341740	5.20700000	O	3.25000000	9.38161160	4.59517750
Zn	6.50000000	−1.87638840	−2.60382250	Zn	8.12500000	0.93819420	−2.60382250
O	6.50000000	0.00000000	−3.21500000	O	6.50000000	−1.87638840	−0.61182250
Zn	6.50000000	0.00000000	0.00000000	O	8.12500000	0.93819420	−0.61182250
Zn	6.50000000	−1.87638840	2.60317750	Zn	8.12500000	0.93819420	2.60317750
O	6.53470430	−0.01894900	1.98242130	O	6.50000000	−1.87638840	4.59517750
Zn	6.50000000	0.00000000	5.20700000	O	8.12500000	0.93819420	4.59517750
O	6.50000000	3.75261160	−5.81882250	Zn	6.50000000	5.62900000	−5.20700000
Zn	6.50811390	3.76388080	−2.58485180	O	8.12500000	2.81441740	−3.21500000
Zn	8.12500000	6.56719420	−2.60382250	O	6.53763410	5.65045790	−3.23444570
Zn	8.12500000	2.81441740	0.00000000	O	6.49737360	3.77094710	−0.59649880
Zn	6.54479100	5.65481620	0.00307360	O	8.18689910	6.60281680	−0.65142430
Zn	6.52232610	3.74288570	2.62510920	O	8.15870690	2.79407440	1.98247750
Zn	8.12500000	6.56719420	2.60317750	O	6.49432300	5.62592890	1.99653230
Zn	8.12500000	2.81441740	5.20700000	O	6.49450940	3.74356040	4.62715650
Zn	6.50000000	5.62900000	5.20700000	O	8.12500000	6.56719420	4.59517750
Zn	6.50000000	3.75261160	7.81017750	O	6.50000000	5.62900000	7.19900000
Zn	6.50000000	9.38161160	−2.60382250	Zn	8.12500000	8.44341740	0.00000000
O	6.50000000	9.38161160	−0.61182250	Zn	6.50000000	9.38161160	2.60317750
O	8.12500000	8.44341740	1.99200000	O	6.50000000	9.38161160	4.59517750
Zn	9.75000000	3.75261160	−2.60382250	O	9.75000000	3.75261160	−0.61182250
Zn	9.75000000	5.62900000	0.00000000	Zn	9.75000000	3.75261160	2.60317750
O	9.75000000	5.62900000	1.99200000	O	9.75000000	3.75261160	4.59517750

ECPs:

Zn	−8.12500000	2.81441740	0.00000000	Zn	−8.12500000	6.56719420	2.60317750
Zn	−8.12500000	2.81441740	5.20700000	Zn	−4.87500000	0.93819420	−2.60382250
Zn	−4.87500000	−2.81458260	0.00000000	Zn	−6.50000000	0.00000000	0.00000000
Zn	−4.87500000	0.93819420	2.60317750	Zn	−4.87500000	−2.81458260	5.20700000
Zn	−6.50000000	0.00000000	5.20700000	Zn	−4.87500000	0.93819420	7.81017750
Zn	−4.87500000	2.81441740	−5.20700000	Zn	−6.50000000	3.75261160	−2.60382250
Zn	−4.87500000	6.56719420	−2.60382250	Zn	−4.87500000	2.81441740	0.00000000
Zn	−6.50000000	5.62900000	0.00000000	Zn	−6.50000000	3.75261160	2.60317750
Zn	−4.87500000	6.56719420	2.60317750	Zn	−4.87500000	2.81441740	5.20700000
Zn	−6.50000000	5.62900000	5.20700000	Zn	−6.50000000	3.75261160	7.81017750
Zn	−4.87500000	6.56719420	7.81017750	Zn	−4.87500000	8.44341740	0.00000000
Zn	−6.50000000	9.38161160	2.60317750	Zn	−4.87500000	12.19619420	2.60317750
Zn	−4.87500000	8.44341740	5.20700000	Zn	−1.62500000	−4.69080580	−2.60382250
Zn	−3.25000000	−5.62900000	0.00000000	Zn	−1.62500000	−4.69080580	2.60317750
Zn	−3.25000000	−5.62900000	5.20700000	Zn	−1.62500000	−4.69080580	7.81017750
Zn	−1.62500000	0.93819420	−7.81082250	Zn	−1.62500000	−2.81458260	−5.20700000
Zn	−3.25000000	0.00000000	−5.20700000	Zn	−3.25000000	−1.87638840	−2.60382250
Zn	−1.62500000	−2.81458260	0.00000000	Zn	−3.25000000	0.00000000	0.00000000
Zn	−3.25000000	−1.87638840	2.60317750	Zn	−1.62500000	−2.81458260	5.20700000
Zn	−3.25000000	0.00000000	5.20700000	Zn	−3.25000000	−1.87638840	7.81017750

Zn	−1.62500000	0.93819420	7.81017750	Zn	−1.62500000	2.81441740	−10.41400000
Zn	−3.25000000	3.75261160	−7.81082250	Zn	−1.62500000	6.56719420	−7.81082250
Zn	−1.62500000	2.81441740	−5.20700000	Zn	−3.25000000	5.62900000	−5.20700000
Zn	−3.25000000	5.62900000	5.20700000	Zn	−3.25000000	3.75261160	7.81017750
Zn	−1.62500000	6.56719420	7.81017750	Zn	−1.62500000	2.81441740	10.41400000
Zn	−3.25000000	5.62900000	10.41400000	Zn	−1.62500000	8.44341740	−5.20700000
Zn	−3.25000000	9.38161160	−2.60382250	Zn	−1.62500000	12.19619420	−2.60382250
Zn	−3.25000000	11.25800000	0.00000000	Zn	−3.25000000	9.38161160	2.60317750
Zn	−1.62500000	12.19619420	2.60317750	Zn	−1.62500000	8.44341740	5.20700000
Zn	−3.25000000	11.25800000	5.20700000	Zn	−3.25000000	9.38161160	7.81017750
Zn	−1.62500000	12.19619420	7.81017750	Zn	−1.62500000	8.44341740	10.41400000
Zn	−1.62500000	14.07241740	0.00000000	Zn	−1.62500000	14.07241740	5.20700000
Zn	1.62500000	−4.69080580	−2.60382250	Zn	0.00000000	−5.62900000	0.00000000
Zn	0.00000000	−7.50538840	2.60317750	Zn	1.62500000	−4.69080580	2.60317750
Zn	0.00000000	−5.62900000	5.20700000	Zn	1.62500000	−4.69080580	7.81017750
Zn	0.00000000	0.00000000	−10.41400000	Zn	0.00000000	−1.87638840	−7.81082250
Zn	1.62500000	0.93819420	−7.81082250	Zn	1.62500000	−2.81458260	−5.20700000
Zn	0.00000000	0.00000000	−5.20700000	Zn	1.62500000	−2.81458260	5.20700000
Zn	0.00000000	−1.87638840	7.81017750	Zn	1.62500000	−2.81458260	10.41400000
Zn	0.00000000	0.00000000	10.41400000	Zn	1.62500000	2.81441740	−10.41400000
Zn	0.00000000	5.62900000	−10.41400000	Zn	0.00000000	3.75261160	−7.81082250
Zn	1.62500000	6.56719420	−7.81082250	Zn	1.62500000	2.81441740	10.41400000
Zn	0.00000000	5.62900000	10.41400000	Zn	1.62500000	8.44341740	−10.41400000
Zn	0.00000000	9.38161160	−7.81082250	Zn	1.62500000	8.44341740	−5.20700000
Zn	0.00000000	11.25800000	−5.20700000	Zn	1.62500000	12.19619420	−2.60382250
Zn	0.00000000	11.25800000	0.00000000	Zn	1.62500000	12.19619420	2.60317750
Zn	0.00000000	11.25800000	5.20700000	Zn	0.00000000	9.38161160	7.81017750
Zn	1.62500000	12.19619420	7.81017750	Zn	1.62500000	8.44341740	10.41400000
Zn	1.62500000	14.07241740	0.00000000	Zn	1.62500000	14.07241740	5.20700000
Zn	4.87500000	−4.69080580	−2.60382250	Zn	3.25000000	−5.62900000	0.00000000
Zn	3.25000000	−7.50538840	2.60317750	Zn	4.87500000	−4.69080580	2.60317750
Zn	3.25000000	−5.62900000	5.20700000	Zn	4.87500000	−4.69080580	7.81017750
Zn	3.25000000	0.00000000	−10.41400000	Zn	3.25000000	−1.87638840	−7.81082250
Zn	4.87500000	0.93819420	−7.81082250	Zn	4.87500000	−2.81458260	−5.20700000
Zn	4.87500000	−2.81458260	5.20700000	Zn	3.25000000	−1.87638840	7.81017750
Zn	4.87500000	−2.81458260	10.41400000	Zn	3.25000000	0.00000000	10.41400000
Zn	4.87500000	2.81441740	−10.41400000	Zn	3.25000000	5.62900000	−10.41400000
Zn	3.25000000	3.75261160	−7.81082250	Zn	4.87500000	6.56719420	−7.81082250
Zn	4.87500000	2.81441740	10.41400000	Zn	3.25000000	5.62900000	10.41400000
Zn	4.87500000	8.44341740	−10.41400000	Zn	3.25000000	9.38161160	−7.81082250
Zn	4.87500000	8.44341740	−5.20700000	Zn	3.25000000	11.25800000	−5.20700000
Zn	4.87500000	12.19619420	−2.60382250	Zn	3.25000000	11.25800000	0.00000000
Zn	4.87500000	12.19619420	2.60317750	Zn	3.25000000	11.25800000	5.20700000
Zn	3.25000000	9.38161160	7.81017750	Zn	4.87500000	12.19619420	7.81017750
Zn	4.87500000	8.44341740	10.41400000	Zn	4.87500000	14.07241740	0.00000000
Zn	4.87500000	14.07241740	5.20700000	Zn	8.12500000	−4.69080580	−2.60382250
Zn	6.50000000	−5.62900000	0.00000000	Zn	6.50000000	−7.50538840	2.60317750
Zn	8.12500000	−4.69080580	2.60317750	Zn	6.50000000	−5.62900000	5.20700000
Zn	8.12500000	−4.69080580	7.81017750	Zn	6.50000000	0.00000000	−10.41400000
Zn	6.50000000	−1.87638840	−7.81082250	Zn	8.12500000	0.93819420	−7.81082250
Zn	8.12500000	−2.81458260	−5.20700000	Zn	6.50000000	0.00000000	−5.20700000
Zn	8.12500000	−2.81458260	0.00000000	Zn	8.12500000	−2.81458260	5.20700000

Zn	6.50000000	−1.87638840	7.81017750	Zn	8.12500000	0.93819420	7.81017750
Zn	6.50000000	0.00000000	10.41400000	Zn	8.12500000	2.81441740	−10.41400000
Zn	6.50000000	5.62900000	−10.41400000	Zn	6.50000000	3.75261160	−7.81082250
Zn	8.12500000	6.56719420	−7.81082250	Zn	8.12500000	2.81441740	−5.20700000
Zn	8.12500000	6.56719420	7.81017750	Zn	8.12500000	2.81441740	10.41400000
Zn	6.50000000	5.62900000	10.41400000	Zn	6.50000000	9.38161160	−7.81082250
Zn	8.12500000	8.44341740	−5.20700000	Zn	6.50000000	11.25800000	−5.20700000
Zn	8.12500000	12.19619420	−2.60382250	Zn	6.50000000	11.25800000	0.00000000
Zn	8.12500000	12.19619420	2.60317750	Zn	8.12500000	8.44341740	5.20700000
Zn	6.50000000	11.25800000	5.20700000	Zn	6.50000000	9.38161160	7.81017750
Zn	8.12500000	12.19619420	7.81017750	Zn	8.12500000	8.44341740	10.41400000
Zn	8.12500000	14.07241740	0.00000000	Zn	8.12500000	14.07241740	5.20700000
Zn	9.75000000	−5.62900000	0.00000000	Zn	9.75000000	−5.62900000	5.20700000
Zn	9.75000000	0.00000000	−5.20700000	Zn	9.75000000	−1.87638840	−2.60382250
Zn	11.37500000	0.93819420	−2.60382250	Zn	11.37500000	−2.81458260	0.00000000
Zn	9.75000000	0.00000000	0.00000000	Zn	9.75000000	−1.87638840	2.60317750
Zn	11.37500000	0.93819420	2.60317750	Zn	11.37500000	−2.81458260	5.20700000
Zn	9.75000000	0.00000000	5.20700000	Zn	9.75000000	−1.87638840	7.81017750
Zn	11.37500000	0.93819420	7.81017750	Zn	9.75000000	3.75261160	−7.81082250
Zn	11.37500000	2.81441740	−5.20700000	Zn	9.75000000	5.62900000	−5.20700000
Zn	11.37500000	6.56719420	−2.60382250	Zn	11.37500000	2.81441740	0.00000000
Zn	11.37500000	6.56719420	2.60317750	Zn	11.37500000	2.81441740	5.20700000
Zn	9.75000000	5.62900000	5.20700000	Zn	9.75000000	3.75261160	7.81017750
Zn	11.37500000	6.56719420	7.81017750	Zn	9.75000000	5.62900000	10.41400000
Zn	9.75000000	9.38161160	−2.60382250	Zn	11.37500000	8.44341740	0.00000000
Zn	9.75000000	11.25800000	0.00000000	Zn	9.75000000	9.38161160	2.60317750
Zn	11.37500000	12.19619420	2.60317750	Zn	11.37500000	8.44341740	5.20700000
Zn	9.75000000	11.25800000	5.20700000	Zn	9.75000000	9.38161160	7.81017750
Zn	13.00000000	0.00000000	0.00000000	Zn	13.00000000	0.00000000	5.20700000
Zn	13.00000000	3.75261160	−2.60382250	Zn	14.62500000	2.81441740	0.00000000
Zn	13.00000000	5.62900000	0.00000000	Zn	13.00000000	3.75261160	2.60317750
Zn	14.62500000	6.56719420	2.60317750	Zn	14.62500000	2.81441740	5.20700000
Zn	13.00000000	5.62900000	5.20700000	Zn	13.00000000	3.75261160	7.81017750
Zn	13.00000000	9.38161160	2.60317750				