

# Adsorption von CO an Platin

Eine theoretische Untersuchung mit einer Cluster-  
Näherung im Rahmen einer relativistischen  
Dichtefunktionaltheorie

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

vorgelegt von  
Dipl.-Phys. Dirk Geschke  
aus Werne

Kassel, November 1999

Als Dissertation vom Fachbereich Physik  
angenommen am: 12. November 1999  
Erster Gutachter: Prof. Dr. B. Fricke  
Zweiter Gutachter: Priv. Doz. Dr. St. Fritzsche  
Tag der mündlichen Prüfung: 15. Dezember 1999

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Struktur und Gliederung . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Die theoretischen Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Die adiabatische Näherung . . . . .	5
2.2	Die Hartree Gleichungen . . . . .	7
2.3	Die Hartree–Fock Gleichungen . . . . .	8
2.4	Die Hartree–Fock–Slater Gleichungen . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Dichtefunktionaltheorie</b>	<b>11</b>
3.1	Die Austausch–Korrelations–Energie . . . . .	13
3.2	Die Lösung der Kohn–Sham Gleichungen . . . . .	14
<b>4</b>	<b>Technische Aspekte</b>	<b>17</b>
4.1	Die Operatoren im Detail . . . . .	17
4.1.1	Der Operator der kinetischen Energie . . . . .	17
4.1.2	Das Kern–Potential . . . . .	18
4.1.3	Das Coulomb–Potential . . . . .	18
4.2	Die totale Energie unter Verwendung der Modelldichte . . . . .	20
4.3	Bestimmung der Modelldichte . . . . .	21
4.3.1	Die Mulliken–Analyse . . . . .	22
4.3.2	Least–Square–Fit der Dichte . . . . .	23
4.3.3	Minimierung der Restenergie . . . . .	24
4.4	Symmetrieadaptierte Basisfunktionen . . . . .	25
4.4.1	Die Blockstruktur der Matrizen . . . . .	28

4.4.2	Zeitumkehrinvarianz . . . . .	28
4.4.3	Abschließende Bemerkung zu den Symmetrieorbitalen . . . . .	29
4.5	Die numerische Integration . . . . .	29
<b>5</b>	<b>Die Frozen–Core Approximation</b>	<b>31</b>
5.1	Orthonormalisierung der Basisfunktionen . . . . .	31
5.2	Die Orthogonalisierung der Core–Valenz–Zustände . . . . .	32
5.3	Die totale Energie in der Frozen–Core Näherung . . . . .	33
<b>6</b>	<b>Adsorption an Oberflächen</b>	<b>37</b>
6.1	Ein kleiner historischer Überblick . . . . .	38
6.2	Theorien zur Adsorption . . . . .	39
6.2.1	Semi-empirische Modelle . . . . .	40
6.2.2	Das Jellium–Modell . . . . .	42
6.2.3	Das Anderson–Grimley–Newns Modell . . . . .	43
6.2.4	Die Cluster–Näherung . . . . .	44
6.2.5	Einbettungsmethoden . . . . .	44
6.2.6	Slab–Modelle und die Verwendung von Superzellen . . . . .	45
6.3	Anmerkungen zur Cluster–Näherung . . . . .	47
6.3.1	Überlegungen zur Verwendung eines Cluster–Modells . . . . .	49
<b>7</b>	<b>Zwei Beispiele</b>	<b>51</b>
7.1	Adsorption von Natrium an einer Natriumoberfläche . . . . .	51
7.2	Die Adsorption von Barium an Barium . . . . .	54
7.2.1	Variation der Clustergröße . . . . .	55
7.2.2	Die elektronische Zustandsdichte . . . . .	56
7.3	Zusammenfassung . . . . .	57
<b>8</b>	<b>Adsorption von CO an Pt(111)</b>	<b>59</b>
8.1	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	61
8.2	Theoretische Resultate . . . . .	64
8.3	Ein Resümee der bisherigen Ergebnisse . . . . .	69

<b>9 Ergebnisse</b>	<b>73</b>
9.1 Vorbereitungen . . . . .	73
9.1.1 Die Bestimmung einer Platin-Basis . . . . .	74
9.1.2 Kohlenmonoxid . . . . .	77
9.2 Ergebnisse in der Monopolnäherung . . . . .	80
9.3 Ergebnisse in der Quadrupolnäherung . . . . .	84
9.3.1 Der C–O Abstand bei der Adsorption an der Topposition .	89
9.4 Schlußbemerkungen zu den Ergebnissen . . . . .	90
<b>10 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>93</b>
<b>A Differenzdichten: Topposition</b>	<b>95</b>
<b>B Differenzdichten: Brückenposition</b>	<b>101</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>107</b>
<b>Danksagung</b>	<b>113</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>115</b>
<b>Erklärung</b>	<b>117</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Aufgrund der Komplexität der Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung sind Näherungen zu deren Lösung erforderlich, die aber dennoch gute Resultate liefern sollen.

Im Bereich der Atome und Moleküle hat sich innerhalb der letzten Jahre die Dichtefunktionaltheorie (DFT) bewährt. Bis auf die Beschreibung des Austausch-Korrelations-Terms, der nur approximativ bestimmt werden kann, ist diese Theorie eine exakte Alternative zur Lösung der Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung. Die schrittweise Verbesserung des Austausch-Korrelations-Terms führte in den letzten Jahren zu stets besseren Resultaten.

Mit zunehmender Ordnungszahl der Elemente wird der Einfluß relativistischer Effekte größer. So bewegen sich die inneren Elektronen von Systemen mit einer hohen Ordnungszahl mit Geschwindigkeiten, die gegenüber der Lichtgeschwindigkeit nicht mehr vernachlässigbar sind. Die quantenmechanische Beschreibung relativistischer Systeme ist durch die Dirac-Gleichung möglich. Der effektive Unterschied zur Schrödinger-Gleichung besteht im wesentlichen in der unterschiedlichen Behandlung des Operators der kinetischen Energie und der Tatsache, daß die Wellenfunktionen durch vierkomponentige Spinoren dargestellt werden. Diese Beschreibung läßt sich auch auf die Dichtefunktionaltheorie übertragen.

Beginnend mit den Arbeiten von Bastug [1] ist in Kassel eine Methode entwickelt worden, die die relativistische Beschreibung von Molekülen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie erlaubt. Mit fortschreitender Entwicklung, sowohl bei dem verwendeten Programm, als auch der Leistungsfähigkeit von Computern, ist es möglich geworden, ständig größere Moleküle zu untersuchen.

Der bisherige Anwendungsbereich reicht von zweiatomigen Systemen [2-4] und kleinen Clustern [5] bis zu Fullerenen [6]. Ein naheliegender Schritt ist der Versuch, diese Methode auf die Beschreibung von Oberflächeneigenschaften von Festkörpern anzuwenden. Das ist das Ziel dieser Arbeit, wobei die Adsorption an Oberflächen analysiert wird.

Die Adsorption wird als ein weitgehend lokales Phänomen betrachtet. Dadurch kann die Verwendung einer endlichen Anzahl von Atomen an den Kristallpositionen<sup>1</sup> eine akzeptable Näherung sein. Diese Methode hat zudem den Vorteil, daß nur ein einzelnes Adsorbat untersucht werden kann. Hierdurch entstehen keine störenden Wechselwirkungen mit anderen Adsorbaten.

Auf der anderen Seite müssen diese Atome, trotz des eingeschränkten Adsorptionsbereichs, sehr wohl in der Lage sein, einen Festkörper annähernd zu beschreiben. Dies ist gerade hinsichtlich der Ausbildung von Bandstrukturen, die maßgeblich an der Adsorption beteiligt sind, notwendig.

## 1.1 Struktur und Gliederung

Im nächsten Kapitel werden zuerst die Grundlagen der verwendeten Theorie beschrieben. Dabei wird im Rahmen der adiabatischen Näherung die Kernbewegung vom elektronischen System entkoppelt. Danach hängt das elektronische System nur noch parametrisch von den Kernbewegungen ab. Diese Approximation allein genügt noch nicht. Weitergehende Näherungen sind die Hartree–Fock–Slater Gleichungen. In diesen wird der Austauschterm der Hartree–Fock Gleichungen durch die lokale Dichte approximiert.

Ein anderes Verfahren zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung besteht in der Verwendung der Dichtefunktionaltheorie. Diese wird in Kapitel 3 beschrieben. Ein Ergebnis dieser Theorie ist die formale Rechtfertigung der Slater–Näherung für den Austauschterm.

In Kapitel 4 werden technische Aspekte hinsichtlich der Lösung des Problems besprochen. Hier werden die Näherungen in bezug auf die Beschreibung der einzelnen Potentialterme dargelegt und die sich in diesem Zusammenhang ergebenden Konsequenzen für die Berechnung der totalen Energie. Weitere hilfreiche Gesichtspunkte bestehen in der Ausnutzung der Symmetrie des Systems.

Die wichtigste Näherung bei der Beschreibung größerer Systeme besteht in dem Einfrieren der innersten elektronischen Zustände. Diese Approximation wird in Kapitel 5 beschrieben.

Eine Übersicht über die Adsorption an Oberflächen wird in Kapitel 6 gegeben. Hier werden auch andere theoretische Modelle zur Beschreibung der Adsorption besprochen und es wird ein genauerer Blick auf die Cluster–Näherung geworfen. Daß diese Näherung durchaus in der Lage ist die Adsorption adäquat zu beschreiben wird anhand von zwei Beispielen in Kapitel 7 gezeigt.

---

<sup>1</sup>Im Rahmen dieser Arbeit wird auch das Wort Cluster für diese Art der Anordnung verwendet.



Die Adsorption von CO an Platinoberflächen ist sowohl experimentell als auch theoretisch vielfach untersucht worden. Diese Ergebnisse sind in Kapitel 8 zusammengestellt. Als Abschluß des Kapitels werden die Ergebnisse noch einmal resümiert.

Die Ergebnisse dieser Arbeit in bezug auf die Adsorption von CO an der (111)-Oberfläche werden in Kapitel 9 dargelegt. Zuerst werden dabei die Überlegungen hinsichtlich der Wahl der Basisfunktionen angeführt. Danach erfolgen die Ergebnisse im Rahmen der Monopolnäherung der Modelldichte für das Coulombpotential. Es zeigt sich, daß diese Näherung für dieses System nicht ausreichend ist. Daher folgen die Ergebnisse unter Verwendung der Modelldichte in der Quadrupolnäherung. Abschließend wird eine Bewertung der Ergebnisse vorgenommen bevor im letzten Kapitel eine Zusammenfassung der gesamten Arbeit mit Ausblick erfolgt.

Eines der zuverlässigsten Ergebnisse unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie ist die elektronische Dichte des Systems. Aus diesem Grund sind im Anhang die Differenzdichten zwischen den Systemen vor und nach der Adsorption dargestellt. Da die Top- und Brückenplätze die wichtigsten Adsorptionspositionen sind, werden nur diesbezügliche Dichten angegeben.

In dieser Arbeit werden, soweit nicht anders angegeben, atomare Einheiten verwendet:  $\hbar = m_e = e = 1$  und  $c \approx 137.036$ . Die Abstände werden teilweise in atomaren Einheiten (a.u.) und teilweise in Ångström angegeben. Dabei gilt:  $1 \text{ a.u.} \approx 0.529 \text{ Å}$  und  $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ . Die Bindungsenergien (BE) werden in Elektronenvolt (eV) angegeben,  $1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ .



# Kapitel 2

## Die theoretischen Grundlagen

Die Schrödinger-Gleichung für ein quantenmechanisches System mit  $A$  Atomen und  $N$  Elektronen lautet

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi,$$

wobei der Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$  folgende Gestalt hat<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= T_K + T_e + V_{KK} + V_{Ke} + V_{ee} \\ &= \sum_{\alpha=1}^A T_{\alpha} + \sum_{i=1}^N t_i + \sum_{\substack{\alpha,\beta=1 \\ \alpha<\beta}}^A \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} + \sum_{\alpha=1}^A \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.\end{aligned}\tag{2.1}$$

$T_K$  und  $T_e$  sind hierbei die Operatoren der kinetischen Energie der Kerne bzw. Elektronen,  $V_{KK}$  beschreibt die Kern-Kern,  $V_{Ke}$  die Kern-Elektron und  $V_{ee}$  die Elektron-Elektron Wechselwirkungspotentiale.

Innerhalb dieser Schrödinger-Gleichung wird jedes quantenmechanische System exakt beschrieben. Für komplexere Systeme ist diese Gleichung nicht lösbar. Aus diesem Grund müssen Näherungen verwendet werden. Eine erste Näherung besteht in der Entkopplung der Kern- und Elektronenbewegung.

### 2.1 Die adiabatische Näherung

Die Masse der Elektronen ist erheblich kleiner als die der Kerne. Daher ist es eine sinnvolle Annahme, daß die Kerne deutlich langsamer als die Elektronen sind. Born und Oppenheimer [7] folgerten daraus, daß die Elektronen den Kernen nahezu trägheitslos (adiabatisch) folgen. Durch Entwicklung des Hamiltonoperators nach dem Kleinheitsparameter  $\kappa = (\frac{m_e}{m_K})^{1/4}$  erzielten sie eine Separation

---

<sup>1</sup>Kleingeschriebene Größen beziehen sich auf die Elektronen, großgeschriebene auf die Kerne.

der Schrödinger–Gleichung in zwei separate Gleichungen. Eine beschreibt die Bewegung der Elektronen im elektrostatischen Feld der statischen Kerne<sup>2</sup> und die andere beschreibt die Bewegung der Kerne. Diese Separation ist bis zur vierten Ordnung in  $\kappa$  gültig.

Mehr als zwei Jahrzehnte später haben Born [8] bzw. Born und Huang [9] durch einen anderen Ansatz gezeigt, daß die Separation des elektronischen Systems von der Kernbewegung einen größeren Gültigkeitsbereich hat, als die erste Arbeit von Born und Oppenheimer vorhergesagt hatte<sup>3</sup>.

Ausgehend vom Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = T_K + T_e + V(\vec{r}, \vec{R})$$

wird über die elektronische Schrödinger–Gleichung

$$\{T_e + V(\vec{r}, R)\} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E(\vec{R}) \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.2)$$

ein Satz von Eigenwerten  $E_n(\vec{R})$  und Eigenfunktionen  $\psi_n(\vec{r}, \vec{R})$ , die parametrisch von den Kernkoordinaten abhängen, bestimmt. Die Gesamtwellenfunktion wird als Entwicklung in diesen Eigenfunktionen angesetzt:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_n \phi_n(\vec{R}) \psi_n(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.3)$$

Wird dieser Ansatz in Gleichung (2.2) eingesetzt, so ist das Ergebnis ein Satz von gekoppelten Gleichungen für die Kern–Wellenfunktion  $\phi_n(\vec{R})$ :

$$\{T_K + U_n(\vec{R}) - E\} \phi_n(\vec{R}) = - \sum_{n' \neq n} C_{nn'}(\vec{R}, \vec{P}) \phi_{n'}(\vec{R})$$

Hierbei besteht das effektive Potential  $U_n(\vec{R})$  aus den elektronischen Eigenwerten  $E_n(\vec{R})$  und einem Korrekturterm, der durch den kinetischen Energieoperator  $T_K$  der Kerne gegeben ist:

$$U_n(\vec{R}) = E_n(\vec{R}) + \Delta_n(\vec{R})$$

mit

$$\Delta_n(\vec{R}) = \int \psi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) T_K \psi_n(\vec{r}, \vec{R}) d^3r.$$

Die Form des Kopplungsterms  $C_{nn'}(\vec{R}, \vec{P})$  ist in [9] gegeben. Die adiabatische Näherung besteht in der Vernachlässigung dieses Kopplungsterms:

$$\{T_K + U_n(\vec{R})\} \phi_n(\vec{R}) = E \phi_n(\vec{R}). \quad (2.4)$$

<sup>2</sup>Das elektronische System hängt auf diese Weise nur noch parametrisch von den Kernen ab.

<sup>3</sup>Dieser Ansatz wird gewöhnlich zur Separation verwendet. Allerdings wird er in der Literatur meist als Born–Oppenheimer Näherung bezeichnet

Als Folge bewegen sich die Kerne in einem effektiven Potential, welches durch den elektronischen Teil definiert ist.

Die Gesamtwellenfunktion (2.3) reduziert sich zu einem Produkt aus einem elektronischen Anteil, definiert über Gleichung (2.2), und einem Kernanteil aus Gleichung (2.4)<sup>4</sup>:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \phi(\vec{R}) \psi(\vec{r}, \vec{R}).$$

Im weiteren wird nur noch das elektronische System betrachtet, da dieses im wesentlichen für die Bindung von Molekülen relevant ist.

## 2.2 Die Hartree Gleichungen

Die Born–Oppenheimer Näherung führt zu einer deutlichen Vereinfachung. Allerdings ist auch mit dieser Vereinfachung das System noch immer zu komplex, um direkt gelöst zu werden. Daher sind weitere Näherungen nötig. Hartree [10] hatte die Idee, die elektronische Vielteilchen–Wellenfunktion als ein Produkt von Einteilchen–Wellenfunktionen anzusetzen:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \zeta_1(\vec{r}_1) \zeta_2(\vec{r}_2) \cdots \zeta_N(\vec{r}_N) \quad (2.5)$$

mit der Norm

$$\int \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)^+ \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d^3r_1 \dots d^3r_N = 1.$$

Mit dieser Wellenfunktion wird dann das Energiefunktional gebildet. Da ein optimaler Satz von Einteilchen–Wellenfunktionen  $\zeta$  gesucht ist, wird das Funktional nach diesen Wellenfunktionen unter Beibehaltung der Norm variiert und das Ergebnis gleich Null gesetzt. Das Resultat führt zu den *Hartree*–Gleichungen<sup>5</sup>:

$$\{T_e + V_{Ke} + V_i^{eff}(\vec{r}_i)\} \zeta_i(\vec{r}) = \epsilon_i \zeta_i(\vec{r}).$$

In diesen Eigenwertgleichungen stellt der Lagrange–Multiplikator  $\epsilon_i$  die Eigenwerte der optimalen Eigenfunktionen  $\zeta_i$  dar. Das effektive Potential  $V_i^{eff}(\vec{r}_i)$  ist das abstoßende Coulombpotential, daß durch die Wechselwirkung mit den anderen  $N - 1$  Elektronen bestimmt wird:

$$V_i^{eff}(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int d^3r_j \frac{|\zeta(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}. \quad (2.6)$$

<sup>4</sup>Born wollte die Dynamik von Kristallgittern studieren und war daher eigentlich nur an der Gleichung für die Kernbewegung interessiert. Allerdings funktioniert die Separation in beide Richtungen.

<sup>5</sup>Der Lagrange–Parameter  $\epsilon$  stammt aus der Randbedingung der Normerhaltung der Einteilchenwellenfunktionen.

Dieses effektive Potential wird durch die zu findenden Einteilchenwellenfunktionen bestimmt. Da diese *a priori* nicht bekannt sind, muß die Lösung iterativ erfolgen<sup>6</sup>. Die genäherte Grundzustandsenergie ergibt sich durch Einsetzen der optimalen  $\zeta_i(\vec{r}_i)$  in den Produktansatz. Diese Energie ist nach dem *Ritzschen Verfahren* eine obere Schranke für die tatsächliche Grundzustandsenergie.

Das Hartree–Verfahren hat aber auch einen entscheidenden Nachteil:

Das *Pauli–Prinzip* verbietet, daß zwei Elektronen sich im gleichen Quantenzustand befinden. Aus diesem Grund muß die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch sein. Dies ist durch den Produktansatz (2.5) aber nicht gewährleistet.

## 2.3 Die Hartree–Fock Gleichungen

Ein einfacher Produktwellenansatz wie (2.5) gewährleistet nicht, daß die Vielteilchen–Wellenfunktion antisymmetrisch ist. Um dieses Problem zu umgehen, hatte Fock [11] den Einfall, die Gesamtwellenfunktion als Determinante von Einteilchen–Wellenfunktionen anzusetzen [12]:

$$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{N!} \begin{vmatrix} \zeta_{11}(\vec{r}_1) & \zeta_{12}(\vec{r}_2) & \cdots & \zeta_{1N}(\vec{r}_N) \\ \zeta_{21}(\vec{r}_1) & \zeta_{22}(\vec{r}_2) & \cdots & \zeta_{2N}(\vec{r}_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \zeta_{N1}(\vec{r}_1) & \zeta_{N2}(\vec{r}_2) & \cdots & \zeta_{NN}(\vec{r}_N) \end{vmatrix}.$$

Eine Variation mit dem Ansatz einer solchen *Slater–Determinanten* unter Beibehaltung der Norm liefert die Hartree–Fock Gleichungen:

$$\{T_e + V_{Ke} + V_i^{eff}(\vec{r}_i) - V_i^x(\vec{r})\} \zeta_i(\vec{r}) = \epsilon_i \zeta_i(\vec{r}).$$

Hierbei taucht ein neuer Term auf: Der Austauschterm  $V^x$ . Dieser Term unterscheidet zwischen unterschiedlichen Spinzuständen, daher muß vom kombinierten Index  $i$  die Spinvariable  $\sigma = (\uparrow, \downarrow)$  abgespalten werden:  $i \rightarrow (\nu, \sigma)$ . Der Austauschterm hat folgendes Aussehen:

$$V_{\mu\sigma}^x(\vec{r}) \zeta_{\mu\sigma}(\vec{r}) = \sum_{\nu \neq \mu} \int \frac{\zeta_{\nu\sigma}^*(\vec{r}') \zeta_{\mu\sigma}^*(\vec{r}') \zeta_{\nu\sigma}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'$$

oder anders formuliert:

$$V_i^x(\vec{r}) \zeta_i(\vec{r}) = \sum_{j \neq i} \int \frac{\zeta_j^*(\vec{r}') \zeta_i^*(\vec{r}') \zeta_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta_{\sigma', \sigma} d^3r'. \quad (2.7)$$

---

<sup>6</sup>In der Literatur wird dieses Verfahren als *self-consistent field* Verfahren (SCF) bezeichnet. Die Lösung der ersten Berechnung liefert neue Wellenfunktionen, die als Startwerte für die nächste Berechnung verwendet werden. Das Verfahren wird solange durchgeführt, bis die Wellenfunktionen sich (effektiv) nicht mehr ändern.

Dieser Term wird ausschließlich von Elektronen mit gleichem Spin wie das betrachtete Elektron gebildet und stellt ein zusätzliches effektives Potential<sup>7</sup> dar, dieses hat den Namen *Austauschwechselwirkung*. Da dieser Ausdruck ein Integral über den gesamten Raum enthält, wird dieser Term auch als *nicht-lokal* bezeichnet.

Es hat sich als hilfreich erwiesen, die Ungleichheitszeichen in den Summen der Gleichung (2.6) und (2.7) aufzuheben. Dies ändert formal nichts an den Gleichungen, da die Selbstenergie in  $V_i^{eff}$  über das Austauschpotential  $V_i^x$  kompensiert wird. Der Vorteil dieser Schreibweise zeigt sich im nächsten Abschnitt, da dann das statische Coulombpotential  $V_i^{eff}$  über die elektronische Gesamtdichte berechnet werden kann. Diese enthält dabei alle Elektronen.

## 2.4 Die Hartree–Fock–Slater Gleichungen

Ein großes Problem bei der Lösung der Hartree–Fock Gleichungen stellt das Austauschintegral (2.7) dar. Da dieses Integral nicht-lokalen Charakter hat, ist die Bestimmung äußerst aufwendig. Es ist aber möglich eine Näherung für dieses Integral anzugeben, welche einen lokalen Charakter<sup>8</sup> hat.

Dirac [13] und Bloch [14] haben unabhängig voneinander gezeigt, daß das Austauschintegral für ein freies Elektronengas als Funktion der Dichte geschrieben werden kann. Slater [15, 16] hatte die Idee, das Ergebnis für ein freies Elektronengas mit einem Skalierungsfaktor zu versehen und diesen Wert anstelle des Austauschpotentials zu verwenden<sup>9</sup>:

$$V^x(\vec{r}) = -3\alpha \left( \frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Für ein freies Elektronengas ergibt sich ein Wert von  $\alpha = \frac{2}{3}$ . Der Vergleich [17] mit atomaren Rechnungen liefert für einen Wert von  $\alpha = 0.7$  die besten Ergebnisse<sup>10</sup>.

---

<sup>7</sup>Dem Pauli–Prinzip zu Folge weichen sich Elektronen mit gleichem Spin aus. Dies wird durch dieses Austauschpotential bewirkt und ist daher ein rein quantenmechanischer Effekt.

<sup>8</sup>Diese ist unter dem Namen *local density approximation* (LDA) bekannt geworden.

<sup>9</sup>Aufgrund der Bezeichnung des Skalierungsfaktors und der Tatsache, daß es eine Approximation für den Austauschterm (eXchange term) ist, hat sich für diese Näherung auch der Begriff  $X_\alpha$ –Methode etabliert.

<sup>10</sup>Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit immer ein Wert von  $\alpha = 0.7$  verwendet, wenn dieses Austauschpotential Verwendung fand.





# Kapitel 3

## Dichtefunktionaltheorie

Die Hartree–Fock Gleichungen sind eine deutliche Verbesserung des Vielelektronensystems gegenüber den Hartree Gleichungen. Sie berücksichtigen das Pauli–Prinzip in Form des Austauschpotentials und berücksichtigen die statische Korrelation aller Elektronen<sup>1</sup>, d.h. die einzelnen Elektronen bewegen sich im statischen Feld aller anderen. Dabei wird aber die Korrelationswechselwirkung aufgrund der sich bewegenden Elektronen nicht berücksichtigt.

Aus diesem Grund wird ein anderer Zugang zu diesem Problem gewählt.

Ist das Potential bekannt, so wird über die Schrödinger–Gleichung die Wellenfunktion und damit die Dichte eindeutig festgelegt. Hohenberg und Kohn [18] zeigten, daß der umgekehrte Schluß ebenfalls gültig ist: Das Potential ist ein eindeutiges Funktional<sup>2</sup> der elektronischen Dichte. Anders formuliert lautet das Hohenberg–Kohn Theorem:

*Die elektronische Grundzustandsenergie eines wechselwirkenden Elektronengases ist ein eindeutiges Funktional der Dichte:*

$$E^{elec}[\rho] = \int V^K([\rho(\vec{r})]) \rho(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' d^3r + G[\rho(\vec{r})].$$

$G[\rho(\vec{r})]$  ist ein Funktional der Dichte. Jedoch trifft das Hohenberg–Kohn Theorem keine Aussage darüber, wie dieses Funktional bestimmt werden kann.

Einen Schritt weiter geht die Arbeit von Kohn und Sham [19]. Sie zerlegten das Funktional in zwei Anteile:

$$G[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + E^{xc}[\rho(\vec{r})].$$

---

<sup>1</sup>Diese ist auch in den Hartree Gleichungen enthalten.

<sup>2</sup>Die Eindeutigkeit gilt bis auf eine additive Konstante.

$T_e[\rho(\vec{r})]$  ist die kinetische Energie nicht–wechselwirkender Elektronen der Dichte  $\rho(\vec{r})$ .  $E^{xc}[\rho(\vec{r})]$  beschreibt die Austausch- und Korrelationsenergie eines wechselwirkenden Systems der Dichte  $\rho(\vec{r})$ .

Die Variation des Energiefunktional<sup>3</sup>

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ V^{eff}(\vec{r}) + \frac{\delta T_e[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} + V^{xc}[\rho(\vec{r})] \right\} d^3r = 0$$

mit

$$V^{eff}(\vec{r}) = V^K(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'$$

$$V^{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E^{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})},$$

nach den Wellenfunktionen, welche die Dichte bilden, liefert unter Ladungserhaltung für den Grundzustand des Systems

$$\left\{ T_e[\rho(\vec{r})] + V^{eff}(\vec{r}) + V^{xc}[\rho(\vec{r})] \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (3.1)$$

Die Dichte wird durch Lösung der effektiven Ein–Teilchen Schrödinger–Gleichungen<sup>4</sup> bestimmt.  $V^{xc}[\rho(\vec{r})]$  ist das sogenannte Austausch–Korrelations–Potential. Die Dichte ist gegeben durch:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2.$$

Diese Gleichungen müssen, beginnend mit einer (beliebigen) Anfangsdichte, selbstkonsistent gelöst werden.

Auf diese Weise ergibt sich die totale elektronische Energie des betrachteten Systems zu<sup>5</sup>:

$$E^{elec} = \sum_i n_i \epsilon_i - \int \rho(\vec{r}) V^{xc}[\rho(\vec{r})] d^3r - \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) V^C[\rho(\vec{r})] d^3r + E^{xc}[\rho(\vec{r})].$$

Die totale Energie des Gesamtsystems ergibt sich als Summe der totalen elektronischen Energie und der Kern–Kern Wechselwirkung:

$$E^{total} = E^{elec} + \sum_{\substack{\alpha, \beta=1 \\ \alpha < \beta}}^A \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}.$$

<sup>3</sup>Die Grundzustandsdichte führt zu einem Minimum der Energie. Daher muß die Variation für diese Dichte eine Null liefern.

<sup>4</sup>Dies ist die nachträgliche Rechtfertigung für die Slatersche  $X_\alpha$ –Methode.

<sup>5</sup>Hier ist noch ein Variable  $n_i$  eingeführt worden. Diese gibt die Besetzung der einzelnen Wellenfunktionen an. Aus diesem Grund liegt der Wert dieser Variablen in der Regel zwischen Null und eins. Hierdurch wird die Möglichkeit berücksichtigt, *teilweise besetzte* Wellenfunktionen zu verwenden.

### 3.1 Die Austausch–Korrelations–Energie

Das einzige Problem bei der Lösung der Kohn–Sham Gleichungen besteht in der Bestimmung der Austausch–Korrelations–Energie. Für diese Terme muß wieder auf Näherungen zurückgegriffen werden. Kohn und Sham [19] haben dabei das Slatersche Austauschfunktional mit  $\alpha = \frac{2}{3}$  vorgeschlagen<sup>6</sup>.

Rajagopal [20] erweiterte die Theorie von Kohn–Sham auf relativistische Systeme<sup>7</sup>. Dabei ergibt sich eine lineare Erweiterung der Austauschenergie aufgrund der Coulomb–Wechselwirkung der sich relativistisch bewegenden Elektronen.

Diese Austauschenergien verwenden alle die (lokale) Dichte als Ausgangspunkt der Berechnung. Aus diesem Grund heißen diese Näherungen *local density approximation* (LDA). Eine Beschreibung der Korrelationsenergie im Rahmen der LDA stammt von Vosko, Wilk und Nusair (VWN) [22].

Eine sehr gute Zusammenfassung der LDA ist unter [23] zu finden, die für die allgemeine Dichtefunktionaltheorie unter [24].

Es existieren auch nicht–lokale Näherungen, die Inhomogenitäten der Dichte über eine Entwicklung nach Gradienten berücksichtigen. Die ersten Vorschläge zu einer Gradientenentwicklung stammen von Hohenberg und Kohn [18]. Die erste Formulierung dieser Entwicklung nahmen Kohn und Sham vor [19].

Gunnarsson und Lundqvist [25] sowie Perdew [26, 27] haben gezeigt, daß für die sogenannten Austausch– und Korrelationslochdichte, die über die Dichten  $\rho_x(\vec{r}, \vec{r}')$  und  $\rho_c(\vec{r}, \vec{r}')$  beschrieben werden, folgende exakte Relationen gelten:

$$\rho_x(\vec{r}, \vec{r}') \leq 0 \quad (3.2)$$

$$\int \rho_x(\vec{r}, \vec{r}') d^3r = -1 \quad (3.3)$$

$$\int \rho_c(\vec{r}, \vec{r}') d^3r = 0. \quad (3.4)$$

D.h., daß die Austauschlochdichte stets negativ ist und exakt ein Elektron enthält. Diese Bedingungen werden von der LDA erfüllt, jedoch noch nicht von der Gradientenentwicklung. Aus diesem Grund werden andere Näherungen benötigt. Eine dieser Näherungen stellt die Gruppe der *generalised gradient approximation* (GGA) dar. Hierbei handelt es sich zum Teil um Anpassungen der Austauschdichte an die Ergebnisse von atomaren Hartree–Fock Rechnungen [28, 29]. Andere beginnen mit der Gradientenentwicklung und befreien diese von den spuriösen Anteilen, um die Bedingungen der Gleichungen (3.2), (3.3) und (3.4) zu erfüllen [30].

<sup>6</sup>In der ersten Näherung hatte Slater einen Wert von  $\alpha = 1$  verwendet.

<sup>7</sup>Die eigentliche Erweiterung stammt von Rajagopal und Callaway [21] aus dem Jahr 1973. Dabei hatten die Autoren aber nur den nichtrelativistischen Grenzfall im Blick, um spinabhängige Effekte zu berücksichtigen. Die eigentliche Tragweite der Näherung entdeckte Rajagopal erst fünf Jahre später.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Austausch–Korrelations–Terme gehören zu den GGA’s. Dabei handelt es sich bei den Austauschtermen um Näherungen von Becke (B88) [28] sowie Perdew und Wang (PW91) [31]<sup>8</sup>. Auf der Seite der Korrelation stammen die Näherungen von Perdew (P86) [32], sowie ebenfalls Perdew und Wang [31].

Sowohl die LDA als auch die GGA sind jedoch nicht in der Lage van-der-Wals Wechselwirkungen richtig zu beschreiben.

Derzeit gibt es noch weitergehende Näherungen für die Austausch–Korrelations–Terme wie multiplikative Austausch–Korrelations–Potentiale basierend auf wellenfunktions- und eigenwertabhängigen Austausch–Korrelations–Energien. Diese Methode ist unter dem Namen *optimized potential method* bekannt [33], sie wird aber im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet.

## 3.2 Die Lösung der Kohn–Sham Gleichungen

Für die Lösung der Kohn–Sham–Gleichungen wird eine Anfangsdichte benötigt. Diese wird über die molekularen Wellenfunktionen (MO’s)<sup>9</sup> bestimmt. Letztere werden über Linearkombinationen atomarer Wellenfunktionen (LCAO)<sup>10</sup> verwirklicht. Dieses Verfahren besitzt den Vorteil, daß dabei atomare Wellenfunktionen als Basis verwendet werden können, die bereits dem zu berechnenden System angepaßt sind. Dies kann die Zahl der benötigten Basisfunktionen drastisch reduzieren, hat aber den Nachteil, daß dann im allgemeinen numerische Basisfunktionen verwendet werden müssen<sup>11</sup>. Eine weitere Verbesserung der Basis besteht in der Verwendung von symmetrieangepaßten Wellenfunktionen (SO’s)<sup>12</sup>. Diese sind Linearkombinationen von atomaren Wellenfunktionen, wobei bereits die Symmetrie des Systems ausgenutzt wird. Näheres wird im nächsten Kapitel im Abschnitt 4.4 erläutert. Letztendlich sind die MO’s Linearkombination von atomaren Wellenfunktionen:

$$\begin{aligned} |\psi_i^{MO}\rangle &= \sum_j c_{ij} |\chi_j^{SO}\rangle \\ &= \sum_j c_{ij} \sum_k d_{jk} |\varphi_k^{AO}\rangle \end{aligned}$$

---

<sup>8</sup>Es ist üblich bei den Abkürzungen das Jahr der Veröffentlichung mit anzugeben.

<sup>9</sup>**M**olecular **O**rbitals

<sup>10</sup>**L**inear **C**ombination of **A**tomical **O**rbitals

<sup>11</sup>Eine Alternative besteht in der Linearkombinationen von analytischen Funktionen wie Gaußfunktionen oder wasserstoffähnlichen Funktionen. In diesem Fall wird die Basis aber erheblich größer.

<sup>12</sup>**S**ymmetry **O**rbitals

$$\begin{aligned}
&= \sum_k \underbrace{\sum_j c_{ij} d_{jk}}_{=: a_{ik}} |\varphi_k^{AO}\rangle \\
&= \sum_k a_{ik} |\varphi_k^{AO}\rangle.
\end{aligned} \tag{3.5}$$

Wird dieser Ansatz in (3.1) eingesetzt, so ergibt sich:

$$\sum_j c_{ij} \mathcal{H} |\chi_j^{SO}\rangle = \epsilon_i \sum_j c_{ij} |\chi_j^{SO}\rangle$$

oder in Matrix–Schreibweise:

$$\underline{\underline{H}} \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{S}} \underline{\underline{C}} \underline{\underline{\epsilon}}. \tag{3.6}$$

Hierbei ist  $H_{ij} = \langle \chi_i^{SO} | \mathcal{H} | \chi_j^{SO} \rangle$  die Fock–Matrix,  $S_{ij} = \langle \chi_i^{SO} | \chi_j^{SO} \rangle$  die Überlapp–Matrix und  $\epsilon_{ij} = \epsilon_i \delta_{i,j}$  die diagonale Eigenwert–Matrix. Durch die Lösung der Matrix–Gleichung (3.6) werden sowohl die Ein–Teilchenenergien  $\epsilon_i$  als auch die Entwicklungskoeffizienten  $c_{ij}$  der molekularen Wellenfunktionen<sup>13</sup> bestimmt.

Dies ist im Prinzip das gesamte Verfahren, daß zur Bestimmung der totalen Energie eines molekularen Systems notwendig ist.

---

<sup>13</sup>Dieses Verfahren garantiert offensichtlich, daß die Ergebnisse, also die molekularen Wellenfunktionen, innerhalb des durch die Basisfunktionen vorgegebenen Lösungsraumes verbleiben. Die (annähernde) Vollständigkeit der Basis ist daher eine wichtige Voraussetzung für richtige Ergebnisse!



# Kapitel 4

## Technische Aspekte

Im letzten Kapitel wurden die theoretischen Grundlagen dargelegt. Einige Aspekte benötigen aber eine genauere Analyse bzw. es müssen noch Ergänzungen oder Näherungen gemacht werden. Dies wird in diesem Kapitel behandelt.

### 4.1 Die Operatoren im Detail

#### 4.1.1 Der Operator der kinetischen Energie

Zur Anwendung kommt eine relativistische Beschreibung des elektronischen Systems, die auf Dirac [34, 35] zurückgeht. Daher wird folgender Operator für die kinetische Energie verwendet<sup>1</sup>:

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

Hierbei ist  $\vec{p}$  der Impulsoperator,  $\alpha_k$  mit  $k = x, y, z$  und  $\beta$  sind die  $4 \times 4$  Matrizen

$$\alpha_k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_k \\ \sigma_k & 0 \end{pmatrix} \quad ; \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$$

mit der  $2 \times 2$  Einheitsmatrix  $I$  und den Pauli Spinmatrizen  $\sigma_k$ ,  $c$  ist die Lichtgeschwindigkeit.

Die atomaren Basisfunktionen, die Verwendung finden, sind ebenfalls Lösungen einer relativistischen atomaren Rechnung. Die atomaren Basisfunktionen sind daher als vierkomponentige Dirac–Spinoren gegeben:

$$\varphi_{\alpha}^{n\kappa m}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} g^{n\kappa}(r_{\alpha}) \mathcal{Y}_{\kappa}^m(\Omega) \\ i f^{n\kappa}(r_{\alpha}) \mathcal{Y}_{-\kappa}^m(\Omega) \end{pmatrix}.$$

---

<sup>1</sup>Die Verwendung der  $-1$  im Term  $\beta - 1$  ist eine Konvention um zu erreichen, daß gebundene Zustände negative und ungebundene positive Energiewerte erhalten.

Dies beschreibt die atomare Wellenfunktion vom Atom  $\alpha$  mit der Hauptquantenzahl  $n$ , der magnetischen Quantenzahl  $m$  und der Dirac-Quantenzahl  $\kappa$ :

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

$g^{n\kappa}(r_\alpha)$  und  $f^{n\kappa}(r_\alpha)$  sind die Radialanteile der großen und kleinen Komponente und  $\mathcal{Y}_m^\kappa(\Omega)$  sind die Spinor-Kugelflächenfunktionen.

Da die molekularen Wellenfunktionen laut Gleichung (3.5) als Linearkombination dieser atomaren Wellenfunktionen geschrieben werden können, eröffnet sich jetzt eine Möglichkeit den Erwartungswert der kinetischen Energie aus den atomaren Ergebnissen zu bestimmen<sup>2</sup>:

$$t |\psi_i^{MO}\rangle = \sum_k a_{ik} t |\varphi_k^{AO}\rangle = \sum_k a_{ik} (\epsilon_k^{atom} - v_{\{k\}}^{atom}) |\varphi_k^{AO}\rangle.$$

Es ist also möglich, durch Kenntnis des atomaren Potentials und der atomaren Ein-Teilchenenergien  $\epsilon_k^{atom}$  die kinetische Energie eines Moleküls zu berechnen<sup>3</sup>.

### 4.1.2 Das Kern-Potential

Die Struktur des Kern-Potentials<sup>4</sup> ist einfacher Natur<sup>5</sup>:

$$V^K(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^A \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}|}$$

Die Summe läuft über alle  $A$  Atome des Systems,  $\vec{R}_\alpha$  beschreibt dabei die Kernpositionen.

### 4.1.3 Das Coulomb-Potential

Das Coulomb-Potential<sup>6</sup> ergibt sich aus der Lösung der Poisson-Gleichung:

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

<sup>2</sup> $k$  läuft hierbei über alle Atome und Quantenzahlen  $n, \kappa$  und  $m$ . Das Potential hängt dagegen nur vom Atom bzw. Basissatz ab.

<sup>3</sup>Durch Auswahl der atomaren Lösungen anhand von Randbedingungen können die Lösungen bzgl. des negativen Kontinuums herausprojiziert werden. Die so gefundenen Lösungen schränken den Hilbert-Raum derart ein, daß nahezu keine Lösungen des negativen Kontinuums mehr auftreten können.

<sup>4</sup>Vom elektronischen System aus betrachtet, stellt das Kern-Potential ein externes Potential dar. Daher wird oft in der Literatur die Abkürzung  $V^{ext}$  für das Kern-Potential verwendet.

<sup>5</sup>Die Kerne werden hier als Punktladungen angenommen. Der Einfluß durch eine endliche Kerngröße betrifft im wesentlichen nur die innersten Orbitale. Bezüglich der Bindungsenergie oder dem Abstand beträgt der Effekt weniger als ein Promille [36]

<sup>6</sup>In der Literatur existiert auch der Begriff Hartree-Potential  $V^H$ , da im Rahmen der Hartree-Näherung, neben dem externen Kernpotential, nur dieses Potential berücksichtigt wird.



Die formale Lösung dieser Gleichung ist einfach [37]:

$$V^C(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'. \quad (4.1)$$

Da die Integration numerisch durchgeführt wird und somit auch die Lösung der Matrix-Gleichung (3.6), führt die Lösung von Gleichung (4.1) zu einem erheblichen numerischen Aufwand. An jedem Integrationspunkt muß eine vollständige numerische Integration des Coulombpotentials über den gesamten Raum durchgeführt werden. Dies bedeutet die effektive Berechnung eines sechsfach-Integrals und ist daher nicht praktikabel. Aus diesem Grund besteht die Notwendigkeit das Potential anders zu berechnen.

Der Grundgedanke besteht darin, das Coulomb-Potential über eine Multipol-Entwicklung zu bestimmen. Bei der Verwendung von atomaren Wellenfunktionen als Basisfunktionen bietet es sich an, eine Näherungsdichte in diesen Funktionen zu bestimmen. Dabei ist das Winkelverhalten der Funktionen in Form der Kugelflächenfunktionen bekannt:

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^A \sum_{r=1}^{M_\alpha} \sum_{l=0}^{L_r} \sum_{m=-l}^l d_{rm}^{\alpha l} f_\alpha^r(\xi_\alpha) Y_l^m(\theta_\alpha, \phi_\alpha). \quad (4.2)$$

Hierbei ist  $f_\alpha^r(\xi_\alpha)$  die radiale Dichte der Wellenfunktion  $r$  vom Atom  $\alpha$ .  $\xi_\alpha$  ist der Radialvektor zentriert am Atom  $\alpha$ :

$$\vec{\xi}_\alpha = \vec{r} - \vec{R}_\alpha.$$

Die  $d_{rm}^{\alpha l}$  sind die Entwicklungskoeffizienten der Modelldichte, die noch bestimmt werden müssen.

Diese Dichte kann aufgrund der Linearität der Poisson-Gleichung direkt in das Coulomb-Potential eingebaut werden. Dabei kann das Potential auf die intrinsischen Koordinaten  $\xi$  transformiert werden:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^A \sum_{r=1}^{M_\alpha} \sum_{l=0}^{L_r} \sum_{m=-l}^l d_{rm}^{\alpha l} \int \frac{f_\alpha^r(\xi'_\alpha) Y_l^m(\theta'_\alpha, \phi'_\alpha)}{|\vec{\xi}_\alpha - \vec{\xi}'_\alpha|} d^3r'. \quad (4.3)$$

Der Term  $\frac{1}{|\vec{\xi}_\alpha - \vec{\xi}'_\alpha|}$  kann durch die Legendre-Polynome  $P_\nu(\cos \omega_\alpha)$  und diese wiederum durch die reellen Kugelflächenfunktionen  $Y_{\nu'}^{m'}(\theta', \phi')$  dargestellt werden. Wird diese Entwicklung in Gleichung (4.3) eingesetzt, so kann die Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen

$$\int d\Omega'_\alpha Y_l^m(\theta', \phi') Y_{\nu'}^{m'}(\theta', \phi') = \delta_{l,\nu'} \delta_{m,m'}$$

ausgenutzt werden. Somit ergibt sich das Coulombpotential in dieser Darstellung zu:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\alpha}^A \sum_{r=1}^{M_{\alpha}} \sum_{l=0}^{L_r} \sum_{m=-l}^l d_{rm}^{\alpha l} V_{\alpha l}^{rm}(\xi_{\alpha})$$

mit

$$V_{\alpha l}^{rm}(\xi_{\alpha}) = \frac{4\pi}{2l+1} \frac{1}{\xi_{\alpha}^{l+1}} Y_l^m(\theta_{\alpha}, \phi_{\alpha}) \left[ \int_0^{\xi_{\alpha}} \xi_{\alpha}^l f_{\alpha}^r(\xi_{\alpha}') d\xi_{\alpha}' + \xi_{\alpha}^{2l+1} \int_{\xi_{\alpha}}^{\infty} \frac{1}{\xi_{\alpha}^{l+1}} f_{\alpha}^r(\xi_{\alpha}') d\xi_{\alpha}' \right].$$

Auf diese Weise hat sich das Coulombpotential auf die Bestimmung eines eindimensionalen Integrals (und der Modelldichte) reduziert.

## 4.2 Die totale Energie unter Verwendung der Modelldichte

Durch die Verwendung einer Näherungsdichte für das Coulomb-Potential wird ein Fehler in der Berechnung der totalen Energie eingeführt. Dabei läßt sich die genäherte Dichte, bzw. das genäherte Potential folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned} \rho &= \tilde{\rho} + \Delta\rho \\ V^C(\rho) &= \tilde{V}^C(\tilde{\rho}) + \Delta V^C. \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für die totale elektronische Energie:

$$\begin{aligned} E^{elec}(\rho) &= \sum_i n_i \tilde{\epsilon}_i - \int \rho(\vec{r}) V^{xc}[\rho(\vec{r})] d^3r - \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) V^C[\tilde{\rho}(\vec{r})] d^3r + E^{xc}[\rho(\vec{r})] \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) \Delta V^C d^3r \\ &= \tilde{E}_{lin}^{elec}(\rho) + \underbrace{\frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) \Delta V^C d^3r}_{=\Delta\tilde{E}_{lin}(\rho)}. \end{aligned}$$

Die Folge ist ein linearer Fehler in der totalen Energie.

Durch Verwendung der Modelldichte  $\tilde{\rho}$  im Integral  $\int \rho(\vec{r}) V^C[\tilde{\rho}(\vec{r})] d^3r$  kann der Fehler unter Ausnutzung der Relation

$$\begin{aligned} \int \rho(\vec{r}) V^C[\tilde{\rho}(\vec{r})] d^3r &= \iint \frac{\rho(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' d^3r \\ &= \int \tilde{\rho}(\vec{r}) V^C[\rho(\vec{r})] d^3r \end{aligned}$$

noch weiter reduziert werden:

$$\begin{aligned}
 E^{elec}(\rho) &= \sum_i n_i \tilde{\epsilon}_i - \int \rho(\vec{r}) V^{xc}[\rho(\vec{r})] d^3r - \frac{1}{2} \int \tilde{\rho}(\vec{r}) V^C[\tilde{\rho}(\vec{r})] d^3r + E^{xc}[\rho(\vec{r})] \\
 &\quad - \frac{1}{2} \int \Delta\rho V^C[\tilde{\rho}(\vec{r})] d^3r + \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) \Delta V^C d^3r + \frac{1}{2} \int \Delta\rho \Delta V^C d^3r \\
 &= \tilde{E}^{elec}(\rho) + \underbrace{\frac{1}{2} \int \Delta\rho \Delta V^C d^3r}_{=\Delta\tilde{E}(\rho)}.
 \end{aligned}$$

Auf diese Weise reduziert sich der Fehler durch Vernachlässigung von  $\Delta\tilde{E}(\rho)$  auf die Größenordnung  $(\Delta\rho)^2$ .

Das verbleibende Problem besteht jedoch noch in der Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten zur Berechnung der Modelldichte (4.2).

### 4.3 Bestimmung der Modelldichte

Durch Verwendung der Modelldichte (4.2) wird die Berechnung des Coulombpotentials deutlich vereinfacht. Der Fehler in der totalen Energie besteht in diesem Fall in der Größenordnung  $(\Delta\rho)^2$ , d.h. bei Verwendung der Modelldichte wird der Fehler in der totalen Energie umso kleiner, je näher die Modelldichte an der SCF-Dichte liegt.

Im Grunde gibt es drei Verfahren, mit denen die Modelldichte bestimmt werden kann:

1. Analyse der SCF-Dichte anhand von Mulliken-Zahlen
2. Least-Square-Fit der Modelldichte an die SCF-Dichte
3. Minimierung des Restterms  $\Delta\tilde{E}(\rho)$

Diese Verfahren werden im folgenden näher betrachtet.

Für die weitere Betrachtung der Modelldichte (4.2) ist folgende Abkürzung für die Darstellung hilfreich:

$$\begin{aligned}
 \tilde{\rho}(\vec{r}) &= \sum_{\alpha}^A \sum_{r=1}^{M_{\alpha}} \sum_{l=0}^{L_r} \sum_{m=-l}^l d_{rm}^{\alpha l} f_{\alpha}^r(\xi_{\alpha}) Y_l^m(\theta_{\alpha}, \phi_{\alpha}) \\
 &= \sum_{\mu} d_{\mu} \varphi_{\mu}(\vec{r}).
 \end{aligned}$$

### 4.3.1 Die Mulliken–Analyse

Die Mulliken–Analyse ist auch unter dem Namen *self-consistent-charge* (SCC) [38] bekannt. Dabei geht es auf eine Analyse der molekularen Wellenfunktionen zurück, die zuerst von Mulliken eingeführt worden ist [39, 40].

Die MO's sind Linearkombinationen von AO's. Die SCF–Dichte läßt sich demzufolge als Linearkombinationen von atomaren Wellenfunktionen schreiben:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \zeta_{\mu}^+(\vec{r}) \zeta_{\nu}(\vec{r}).$$

Die Entwicklungskoeffizienten  $P_{\mu\nu}$  beschreiben dabei die Anteile reiner AO's, d.h. gleicher Orbitale vom gleichen Atom ( $\mu = \nu$ ), und gemischter AO's, d.h. verschiedene Orbitale vom gleichen Atom bzw. Orbitale unterschiedlicher Atome ( $\mu \neq \nu$ ). Die Indizes  $\mu, \nu$  beschreiben dabei alle Orbitale von allen Atomen.

Die  $P_{\mu\mu}$  geben die Besetzung in reinen Basisfunktionen  $\zeta_{\mu}$  an. Dieser Anteil wird als *net population* bezeichnet. Die Nebendiagonalelemente treten in Paaren ( $\mu \neq \nu$ ) auf:

$$P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = P_{\nu\mu} S_{\nu\mu}.$$

$S_{\mu\nu}$  beschreibt dabei den Überlapp der Orbitale  $\zeta_{\mu}$  und  $\zeta_{\nu}$ :

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = N$$

Diese Nebendiagonalelemente  $P_{\mu\nu}$  werden als *overlap population* bezeichnet.

Mulliken hatte den Einfall, die  $d_{rm}^{\alpha l}$  aus Gleichung (4.2) durch die Summe der *net population* und der Hälfte der *overlap population* auszudrücken:

$$d_{\mu} = P_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \mu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}.$$

Es gilt hierbei noch immer:

$$\sum_{\mu} d_{\mu} = N,$$

allerdings ist die Halbierung der *overlap population* auf die einzelnen Wellenfunktionen beliebig.

Der große Vorteil dieser Methode besteht darin, daß lediglich die Überlapp–Matrix und die Entwicklungskoeffizienten  $P_{\mu\nu} = c_{\mu}^* c_{\nu}$  der MO's bekannt sein müssen. Die explizite Form der Dichte ist hierfür nicht erforderlich<sup>7</sup>.

<sup>7</sup>Nach Lösung von Gleichung (3.6) besteht nun die Möglichkeit die Modelldichte auf diese Weise zu bestimmen. Bei der Lösung des SCF–Verfahrens wird die numerische SCF–Dichte erst ab der zweiten Iteration berechnet. Die Ursache liegt darin, daß die numerischen Basisfunktionen meist nur bei der Aufstellung der Fock–Matrix berechnet werden. Nach der Lösung von (3.6) sind diese dann nicht mehr verfügbar. In der nächsten Iteration kann dann zusammen mit der Fock–Matrix die SCF–Dichte berechnet werden.

### 4.3.2 Least–Square–Fit der Dichte

Die naheliegendste Variante zur Bestimmung der Modell–Dichte besteht in einem Least–Square–Fit der Modelldichte an die SCF–Dichte. Dabei wird das Integral über das Abweichungsquadrat der Dichten minimiert:

$$\int (\rho(\vec{r}) - \tilde{\rho}(\vec{r}))^2 d^3r \stackrel{!}{=} \min. \quad (4.4)$$

Diese Methode ist auch unter dem Namen *discrete variational method* (DVM) [41] bekannt. Bei der Minimierung des Integrals werden noch weitere Randbedingungen, wie z.B. die Erhaltung der Elektronenzahl, mittels der Methode der Lagrange–Multiplikatoren (siehe z.B. [42]) berücksichtigt<sup>8</sup>. Eine Variation nach den Entwicklungskoeffizienten  $d_\mu$  von Gleichung (4.4) liefert<sup>9</sup>:

$$\begin{aligned} \delta d_\nu \left\{ \int (\rho(\vec{r}) - \tilde{\rho}(\vec{r}))^2 d^3r + \lambda(N - \sum_\mu \varphi_\mu(\vec{r}) d^3r) \right\} &\stackrel{!}{=} 0 \\ \Rightarrow \int (\rho(\vec{r}) - \sum_\mu d_\mu \varphi_\mu(\vec{r})) (-\varphi_\nu(\vec{r})) d^3r - \frac{\lambda}{2} \int \varphi_\nu(\vec{r}) d^3r &\stackrel{!}{=} 0 \\ \Rightarrow \int \sum_\mu d_\mu \varphi_\mu(\vec{r}) \varphi_\nu(\vec{r}) d^3r - \int \rho(\vec{r}) \varphi_\nu(\vec{r}) d^3r - \frac{\lambda}{2} \int \varphi_\nu(\vec{r}) d^3r &\stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

Unter Verwendung der Abkürzungen  $\langle \dots \rangle$  für die Integration und  $\mu = \varphi_\mu$  bzw.  $\nu = \varphi_\nu$  kann dies einfacher geschrieben werden (zusätzlich gilt noch die Nebenbedingung):

$$\begin{aligned} \sum_\mu d_\mu \langle \mu | \nu \rangle - \frac{\lambda}{2} \langle \nu \rangle &= \langle \rho | \nu \rangle \\ \sum_\nu d_\nu \langle \nu \rangle &= N. \end{aligned}$$

Dies kann als Matrix–Gleichung geschrieben werden:

$$\left( \begin{array}{c|c} \langle \mu | \nu \rangle & \langle \nu \rangle \\ \hline \langle \nu \rangle & 0 \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} d_\nu \\ \hline -\frac{\lambda}{2} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \langle \rho | \nu \rangle \\ \hline N \end{array} \right).$$

Damit ist der Least–Square–Fit auf die Lösung einer symmetrischen Matrix–Gleichung reduziert.

<sup>8</sup>Dies betrifft unter anderem die gewichtete Verteilung der Besetzungszahlen von Wellenfunktionen des gleichen Atoms mit gleichen  $\ell$ -Quantenzahlen und die Anpassung der höheren Ladungs–Multipole.

<sup>9</sup>Exemplarisch ist hier nur die Erhaltung der Ladung als Nebenbedingung dargestellt.

### 4.3.3 Minimierung der Restenergie

Die Idee zu dieser Methode besteht darin, den Fehler in der totalen Energie, der durch die Verwendung der Modell-dichte im Coulombpotential eingeführt wird, zu minimieren [43]:

$$\begin{aligned}
 \int \Delta\rho \Delta V^C d^3r &= \int (\rho(\vec{r}) - \tilde{\rho}(\vec{r})) (V^C[\rho(\vec{r})] - \tilde{V}^C[\tilde{\rho}(\vec{r})]) d^3r \\
 &= \int \int \frac{(\rho(\vec{r}) - \tilde{\rho}(\vec{r}))(\rho(\vec{r}') - \tilde{\rho}(\vec{r}'))}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \\
 &= \int \int \frac{(\rho(\vec{r}) - \sum_{\mu} d_{\mu} \varphi_{\mu}(\vec{r}))(\rho(\vec{r}') - \sum_{\mu} d_{\mu} \varphi_{\mu}(\vec{r}'))}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r'.
 \end{aligned}$$

Eine Variation nach Entwicklungskoeffizienten  $d_{\mu}$  unter Beachtung der Nebenbedingungen verläuft analog zum Least-Square-Fit der Dichte. Der einzige Unterschied besteht in der Tatsache, daß ein zusätzliches Coulomb-Integral über die atomaren Wellenfunktionen auftaucht:

$$v_{\mu}(\vec{r}) = \int \frac{\varphi_{\mu}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'. \quad (4.5)$$

Das Ergebnis der Variation läßt sich wieder als Matrix-Gleichung schreiben:

$$\left( \begin{array}{c|c} \langle \mu | v_{\nu} \rangle & \langle \nu \rangle \\ \hline \langle \nu \rangle & 0 \end{array} \right) \left( \begin{array}{c} d_{\nu} \\ -\frac{\lambda}{2} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \langle \rho | v_{\nu} \rangle \\ N \end{array} \right). \quad (4.6)$$

Die Matrix ist symmetrisch:

$$\begin{aligned}
 \langle \mu | v_{\nu} \rangle &= \int \varphi_{\mu}(\vec{r}) \int \frac{\varphi_{\nu}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' d^3r \\
 &= \int \varphi_{\nu}(\vec{r}') \underbrace{\int \frac{\varphi_{\mu}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r}_{=v_{\mu}(\vec{r}')} d^3r' \\
 &= \langle v_{\mu} | \nu \rangle.
 \end{aligned}$$

Es kann gezeigt werden, daß diese Näherung variational konsistent ist [1].

Ein Problem bei dieser Methode besteht in der numerischen Stabilität der Potentiale (4.5). Wird für die Modell-Dichte lediglich der Monopol-Anteil verwendet, so sind die Potentiale zu gleichen Hauptquantenzahlen zu ähnlich und die numerische Lösung der Matrix-Gleichung (4.6) führt zu unphysikalischen Ergebnissen. Durch den Einsatz höherer Multipolmomente in der Modell-dichte wird diese Methode deutlich stabiler<sup>10</sup>.

<sup>10</sup>Die Probleme mit der Monopoldichte haben dazu geführt, daß in dieser Arbeit durchweg

## 4.4 Symmetrieadaptierte Basisfunktionen

Die meisten Moleküle unterliegen räumlichen Symmetrien. Diese Symmetrien können durch die Benutzung von symmetrieadaptierten Basisfunktionen ausgenutzt werden. Unter Verwendung dieser Funktionen kann unter anderem der Integrationsraum eingeschränkt werden. Dies ist bei der numerischen Lösung der Kohn–Sham Gleichungen von großer Hilfe.

Bei einer Punktsymmetrie ist mindestens ein Punkt raumfest, d.h. jede Punktsymmetrie läßt sich als reine Rotation  $S = R$  um eine feste Achse oder als eine Rotation mit anschließender Inversion  $S = RI$  darstellen.

Die beliebige Rotation einer Wellenfunktion um einen raumfesten Punkt läßt sich mit Hilfe der Euler'schen Winkel beschreiben<sup>11</sup>:

$$R |\varphi_a^{\kappa m}(\vec{r})\rangle = e^{-i\alpha \hat{j}_z} e^{-i\beta \hat{j}_y} e^{-i\gamma \hat{j}_z} |\varphi_{a_R}^{\kappa m}(\vec{r})\rangle.$$

$a_R$  beschreibt hier die Position des bezüglich der Rotation  $R$  symmetrieäquivalenten Atoms. Diese Darstellung kann über die Wigner–Formel auch anders berechnet werden [44]:

$$R |\varphi_a^{\kappa m}(\vec{r})\rangle = \sum_{m'} r_{m'm}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) |\varphi_{a_R}^{\kappa m'}(\vec{r})\rangle$$

wobei die Abkürzung

$$\begin{aligned} r_{m'm}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) &= \langle \varphi_a^{\kappa m'}(\vec{r}) | e^{-i\alpha \hat{j}_z} e^{-i\beta \hat{j}_y} e^{-i\gamma \hat{j}_z} | \varphi_a^{\kappa m}(\vec{r}) \rangle \\ &= e^{-im'\alpha} e^{-im\gamma} \sum_k (-1)^k C_{m'm}^{kj} \cos\left(\frac{\beta}{2}\right)^{2j-2k-m'+m} \sin\left(\frac{\beta}{2}\right)^{2k+m'-m} \end{aligned}$$

mit

$$C_{m'm}^{kj} = \frac{\sqrt{(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!}}{k!(j+m-k)!(j-m'-k)!(k+m'-m)!}$$

verwendet wurde. Eine Inversion liefert einen zusätzlichen Faktor  $(-1)^l$ . Insgesamt kann die Wirkung einer Symmetrieoperation  $S$  auf eine Wellenfunktion wie folgt beschrieben werden:

$$S |\varphi_a^{\kappa m}\rangle = (-1)^{\tau_S} r_{m'm}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) |\varphi_a^{\kappa m}\rangle$$

der Least–Square–Fit der Dichte verwendet wird. Bei Verwendung höherer Multipole in der Modellichte ist die Minimierung der Restenergie als Bestimmungsmöglichkeit wieder stabil. Allerdings gibt es dann keinen nennenswerten Unterschied zwischen den beiden Verfahren.

<sup>11</sup>Die Hauptquantenzahl  $n$  hat keinen Einfluß auf die Form der Rotation. Daher ist dieser Index hier vernachlässigt.

mit

$$\tau_S = \begin{cases} 1 & \text{falls } S \text{ eine Inversion enthält} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}.$$

Bei halbzahligem Drehimpuls  $j$ , der bei Elektronen vorliegt, wird auch von Doppelgruppen gesprochen, da eine Rotation um  $2\pi$  nicht zur Identität führt, sondern erst eine Rotation um den Winkel  $4\pi$ :

$$e^{-i2\pi \hat{j}_z} |\varphi_a^{\kappa m}\rangle = e^{-i2\pi m} |\varphi_a^{\kappa m}\rangle = -|\varphi_a^{\kappa m}\rangle$$

Der Grundgedanke besteht nun darin, molekulare Wellenfunktionen als Linearkombinationen von symmetrieadaptierten Wellenfunktionen darzustellen. Diese wiederum sind Linearkombinationen von atomaren Wellenfunktionen.

Sei  $|\tau i \mu\rangle$  eine solche symmetrieadaptierte Wellenfunktion. Wenn  $D^{(i)}$  die  $i$ -te irreduzible Darstellung der gegebenen Symmetriegruppe ist, so numeriert  $\mu$  die Zahl der Basisfunktionen:

$$\{|\tau i \mu\rangle, \mu = 1, \dots, n_i\},$$

$n_i$  ist die Dimension der Darstellung  $D^{(i)}$  und  $\tau$  unterscheidet zwischen verschiedenen möglichen Basissystemen der Darstellung. Der Effekt eines Symmetrieeoperators auf eine symmetrieadaptierte Basis ist durch

$$S |\tau i \mu\rangle = \sum_{\nu=1}^{n_i} D_{\nu\mu}(S) |\tau i \nu\rangle \quad (4.7)$$

gegeben.

In der Gruppentheorie gibt es ein wichtiges Theorem bezüglich der Symmetriematrizen [45]. Dieses wird das große Orthogonalitätstheorem (GOT)<sup>12</sup> genannt:

$$\sum_S D_{\nu\mu}^{(i)*}(S) D_{\nu'\mu'}^{(i')}(S) = \frac{h}{n_i} \delta_{i',i} \delta_{\nu',\nu} \delta_{\mu',\mu}$$

mit

- $h$  : Ordnung der Gruppe
- $D^{(i)}(S)$  : Darstellung des Operators  $S$  in der  $n_i$ -dimensionalen irreduziblen Darstellung der Symmetrie  $\Gamma^{(i)}$  der Gruppe.

Wenn  $f^{(i')} = (f_1^{i'}, f_2^{i'}, \dots, f_{n_{i'}}^{i'})$  ein Satz von Basisfunktionen der Darstellung  $D^{(i')}(S)$  ist, so kann jede beliebige Operation auf eine dieser Funktionen wie folgt dargestellt werden:

$$S f_{\nu'}^{(i')} = \sum_{\mu'} f_{\mu'}^{(i')} D_{\mu'\nu'}^{(i')}(S). \quad (4.8)$$

---

<sup>12</sup>Great Orthogonalization Theorem



Wird Gleichung (4.8) von links mit  $D^{(i')}(S)$  multipliziert und über alle Symmetrien  $S$  summiert, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}
\sum_S D_{\mu\nu}^{(i)}(S) S f_{\nu'}^{(i')} &= \sum_S \sum_{\mu'} D_{\mu\nu}^{(i)}(S) f_{\mu'}^{(i')} D_{\mu'\nu'}^{(i')}(S) \\
&= \sum_{\mu'} f_{\mu'}^{(i')} \left\{ \sum_S D_{\mu\nu}^{(i)}(S) D_{\mu'\nu'}^{(i')}(S) \right\} \\
&\stackrel{GOT}{=} \sum_{\mu'} f_{\mu'}^{(i')} \frac{h}{n_{i'}} \delta_{i',i} \delta_{\mu',\mu} \delta_{\nu',\nu} \\
&= \frac{h}{n_i} \delta_{i',i} \delta_{\nu',\nu} f_{\mu}^{(i)}
\end{aligned}$$

Dies legt die Definition eines Projektionsoperators nahe:

$$P_{\mu\nu}^{(i)} := \frac{n_i}{h} \sum_S D_{\mu\nu}^{(i)}(S) S$$

Wird dieser Projektionsoperator auf Funktionen  $f_{\mu}^{(i')}$  angewendet die nicht  $\Gamma^{(i)}$  aufspannen oder sich nicht an derselben Stelle  $\nu$  innerhalb von  $\Gamma^{(i)}$  befinden, so ist das Ergebnis gleich Null. Im anderen Fall wird die Funktion an der Stelle  $\nu$  in die Funktion an der Stelle  $\mu$  umgewandelt. Die interessanteste Eigenschaft offenbart aber der Projektionsoperator, wenn er auf beliebige (insbesondere nicht symmetrieadaptierte) Basisfunktionen angewendet wird.

Sei  $\Phi = (\Phi_1, \Phi_2, \dots)$  ein Satz von beliebigen Basisfunktionen. Diese lassen sich dann als Linearkombination der symmetrieadaptierten Basisfunktionen darstellen<sup>13</sup>:

$$\Phi_{\nu} = \sum_{i'} \sum_{\nu'} f_{\nu'}^{(i')}$$

Wird auf diese Funktionen nun der Projektionsoperator  $P_{\mu\mu}^{(i)}$  angewendet, so folgt:

$$P_{\mu\mu}^{(i)} \Phi_{\nu} = \sum_{i'} \sum_{\nu'} P_{\mu\mu}^{(i)} f_{\nu'}^{(i')} = \sum_{i'} \sum_{\nu'} \delta_{i,i'} \delta_{\mu,\nu'} f_{\nu'}^{(i')} = f_{\mu}^{(i)}$$

$P_{\mu\mu}^{(i)}$  projiziert aus Basisfunktionen eines beliebigen Basissatzes die  $\mu$ -te Basis der irreduziblen Darstellung  $\Gamma^{(i)}$  heraus. Wird anschließend  $P_{\mu\nu}^{(i)}$  auf die erhaltenen Funktionen  $f_{\mu}^{(i)}$  angewendet, so können alle Basisfunktionen  $f_{\nu}^{(i)}$  erzeugt werden.

---

<sup>13</sup>Die Entwicklungskoeffizienten seien in den  $f_{\nu'}^{(i')}$  enthalten.

### 4.4.1 Die Blockstruktur der Matrizen

Die Wirkung eines Symmetrieoperators auf ein SO ist durch Gleichung (4.7) gegeben:

$$\begin{aligned} S |\tau i \mu\rangle &= \sum_{\nu=1}^{n_i} D_{\nu\mu}^{(i)}(S) |\tau i \nu\rangle \\ S |\sigma k \lambda\rangle &= \sum_{\kappa=1}^{n_k} D_{\kappa\lambda}^{(k)}(S) |\sigma k \kappa\rangle \end{aligned}$$

Da  $S$  eine unitäre Matrix ist, kann die Überlapp-Matrix auch anders dargestellt werden:

$$\langle \tau i \mu | \sigma k \lambda \rangle = \langle \tau i \mu | S^+ S | \sigma k \lambda \rangle$$

Dies gilt für alle  $h$  Symmetrieoperatoren der Darstellung:

$$\begin{aligned} \langle \tau i \mu | \sigma k \lambda \rangle &= \frac{1}{h} \sum_S \langle \tau i \mu | S^+ S | \sigma k \lambda \rangle \\ &= \sum_{\kappa=1}^{n_k} \sum_{\nu=1}^{n_i} \langle \tau i \mu | \sigma k \lambda \rangle \frac{1}{h} D_{\nu\mu}^{(i)*}(S) D_{\kappa\lambda}^{(k)}(S) \\ &\stackrel{GOT}{=} \delta_{i,k} \delta_{\mu,\lambda} \frac{1}{n_i} \sum_{\nu}^{n_i} \langle \tau i \mu | \sigma k \lambda \rangle \\ &=: \delta_{i,k} \delta_{\mu,\lambda} \langle \tau i | | \sigma k \rangle \end{aligned}$$

Der Überlapp ist also orthogonal bezüglich der verschiedenen Darstellungen  $D^{(i)}$  und  $\nu$ , also der Symmetrieorbitale der  $n_i$  unterschiedlichen Basissätze innerhalb von  $D^{(i)}$ . Der Überlapp ist jedoch nicht orthogonal gegenüber den Basisfunktionen des gleichen Basissatzes.

Ähnliches läßt sich für alle Operatoren  $\mathcal{H}$  zeigen, die invariant unter den Operationen der Gruppe sind, also wenn gilt:

$$[\mathcal{H}, S] = 0.$$

In diesem Fall gilt das Wigner–Eckart Theorem [46]:

$$\langle \tau i \mu | \mathcal{H} | \sigma k \lambda \rangle =: \delta_{i,k} \delta_{\mu,\lambda} \langle \tau i | \mathcal{H} | \sigma k \rangle$$

### 4.4.2 Zeitumkehrinvarianz

Die bisherigen Symmetrieüberlegungen bezogen sich auf die räumliche Symmetrie. Die Berücksichtigung der Zeitumkehr innerhalb der Dirac–Gleichung läßt

häufig eine weitere Ausnutzung der Symmetrie zu. Dies ist jedoch nicht immer der Fall, da teilweise die Symmetrie der Zeitumkehr bereits durch eine räumliche Symmetrie beschrieben wird.

Eine Reduzierung des Integrationsraumes wird durch diese Form der Symmetrie nicht erreicht, der Einfluß beschränkt sich auf die Blockstruktur der Matrizen.

Für weitere Betrachtungen, sowie die konkrete Erstellung der entsprechenden Symmetriekoeffizienten, sei auf die Literatur von Meyer [47, 48] verwiesen.

### 4.4.3 Abschließende Bemerkung zu den Symmetrieorbitalen

Die symmetrieadaptierten Basisfunktionen haben im wesentlichen zwei Funktionen.

1. Durch die Blockstruktur der Matrizen reduziert sich der numerische Aufwand zur Lösung von Gleichung (3.6) erheblich.
2. Da die SO's der Symmetrie des Systems unterliegen kann durch ihre Verwendung die numerische Integration auf ein irreduzibles Segment der zugehörigen Symmetrie reduziert werden. Dies ist bei der Verwendung numerischer Basisfunktionen der größte Vorteil.

Insgesamt kann aber gesagt werden, daß auf die eigentliche Lösung der Kohn-Sham Gleichungen die SO's keinen Einfluß haben.

## 4.5 Die numerische Integration

Die Integration erfolgt numerisch an diskreten Integrationspunkten:

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

Die  $\vec{r}_i$  stellen die jeweiligen diskreten Integrationspunkte dar,  $w_i(\vec{r}_i)$  das zugehörige Integrationsgewicht.

Bei der Bestimmung der Integrationspunkte kommt ein Verfahren zum Einsatz das von Baerends et al. [49, 50] entwickelt wurde. Diese Methode ist um eine spezielle Transformation erweitert worden, die dem singulären Verhalten von relativistischen Wellenfunktionen im Bereich der Atomkerne angepaßt ist [2].

Der gesamte Integrationsbereich wird in drei Teilräume aufgeteilt:

- Kugeln im Bereich der Atomkerne

- Pyramidenstümpfe zwischen den Atomen, die abgeschnittenen Spitzen der Pyramiden schließen sich an die atomaren Kugeln an, die Grundflächen berühren sich in der Mitte zweier Atome
- Außenraum.

Für jeden dieser Teilräume kann eine separate Integrationsgenauigkeit vorgegeben werden. Diese muß bei der Verwendung der Frozen–Core Näherung, siehe Kapitel 5, innerhalb der atomaren Kugeln besonders hoch sein, da in diesem Bereich die Core–Wellenfunktionen lokalisiert sind. Auf diese müssen die Valenz–Wellenfunktionen orthogonalisiert werden.

Diese Integrationsmethode ermöglicht es zusammen mit den Symmetrieorbitalen den Integrationsbereich deutlich zu verkleinern<sup>14</sup>.

---

<sup>14</sup>Ein wichtiger Aspekt hierbei ist, daß die Symmetrien einander entsprechen. Die Symmetrie der Symmetrieorbitale muß gleich oder höher sein als die von der Integrationsroutine bestimmte Symmetrie.

# Kapitel 5

## Die Frozen–Core Approximation

Bei der Berechnung molekularer Bindungen im Bereich chemischer Abstände ist es nicht zu erwarten, daß die innersten Elektronen der einzelnen Atome ihren Zustand aufgrund der Bindung ändern. Daher ist die Mitnahme der innersten Wellenfunktionen bei der selbstkonsistenten Lösung der Kohn–Sham Gleichungen ein unnötiger zusätzlicher Aufwand. Dies ist die Grundlage der Frozen–Core Approximation: Die innersten Zustände werden *eingefroren*<sup>1</sup>, sie werden in der Variation nicht weiter berücksichtigt. Dies führt zu einer effektiven Kernladung für die verbliebenen Elektronen.

Die Ausnutzung dieser Methode verlangt aber einige Änderungen hinsichtlich der Berechnung der Basisfunktionen und der totalen Energie.

### 5.1 Orthonormalisierung der Basisfunktionen

Durch die Verwendung atomarer Basisfunktionen, die an den jeweiligen Atomen zentriert sind, ist es nicht gewährleistet, daß die Valenz–Orbitale orthogonal zu den Core–Orbitalen sind<sup>2</sup>. Existieren Beimischungen der Core–Orbitale in den Valenz–Orbitalen, so finden die selbstkonsistenten Iterationen diese Core–Orbitale als Lösung der Kohn–Sham Gleichungen. Dies darf jedoch nicht geschehen, da auf diese Weise die Valenz–Orbitale und damit die Elektronen die zur Bindung beitragen sollen in tief gebundene Zustände absinken, die eigentlich eingefroren sind und daher nicht zusätzlich besetzt werden dürfen.

---

<sup>1</sup>Diese Zustände werden zum Kern (englisch: core) gezählt. Die restlichen Zustände, welche die Bindung beschreiben sollen, werden als Valenz–Zustände (lat. valentia: Macht, Stärke) bezeichnet.

<sup>2</sup>Die Valenz–Orbitale sind zu den eigenen Core–Orbitale orthogonal, notwendigerweise sind sie dies nicht bzgl. der Core–Orbitale der anderen Atome.

## 5.2 Die Orthogonalisierung der Core-Valenz-Zustände

Die Überlapp-Matrix läßt sich in folgende Anteile zerlegen<sup>3</sup>:

$$S = \begin{pmatrix} S_{cc} & S_{cv} \\ S_{vc} & S_{vv} \end{pmatrix}$$

Für die Lösung der Matrix-Gleichung (3.6) erfolgt die Diagonalisierung und Normierung der Überlapp-Matrix in drei Schritten:

1. Orthonormierung der Core-Zustände untereinander
2. Orthogonalisierung der Valenz-Zustände auf dem Core
3. Orthonormierung der Valenz-Zustände untereinander.

Der erste Schritt kann bei chemischen Abständen vernachlässigt werden, da hier in sehr guter Näherung die Core-Zustände bereits orthonormal<sup>4</sup> sind. Für die neuen Valenz-Wellenfunktionen ergibt sich [1]:

$$|\psi_v^{neu}\rangle = |\psi_v^{alt}\rangle - S_{vc} S_{cc}^{-1} |\psi_c\rangle \quad (5.1)$$

Hierbei sind  $|\psi_v\rangle$  und  $|\psi_c\rangle$  die Valenz- und Core-Wellenfunktionen.

Die Transformation (5.1) reduziert die Überlappmatrix in eine Blockstruktur<sup>5</sup>, die zum einen aus reinen Core-Zuständen, die eine Einheitsmatrix darstellen, und zum anderen aus nicht-diagonalen Valenz-Zuständen besteht:

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & S'_{vv} \end{pmatrix}$$

$S'_{vv}$  wird im dritten Schritt orthonormiert. Das Verfahren zur Lösung der Matrixgleichung 3.6 ist identisch wie bei der Behandlung aller Elektronen.

Die Fock-Matrix  $\underline{H}$  aus Gleichung (3.6) sieht in der neuen Darstellung, also den neuen Valenz-Wellenfunktionen, wie folgt aus:

<sup>3</sup>Bei der Verwendung von symmetrieadaptierten Basisfunktionen läßt sich die Überlapp-Matrix in Block-Diagonalform darstellen. Die irreduziblen Darstellungen sind orthogonal zueinander und somit ebenfalls die zugehörigen Wellenfunktionen. Aus diesem Grund braucht die Orthogonalisierung der Core-Valenz-Zustände nur innerhalb der jeweiligen Blöcke durchgeführt zu werden. Die Struktur der Blöcke ist aber die gleiche.

<sup>4</sup>Sollte dies nicht der Fall sein, so wurde zu viel eingefroren. Denn dann besteht ein Überlapp zwischen den verschiedenen Core-Wellenfunktionen, welche dann sehr wahrscheinlich zur Beschreibung der Bindung beitragen.

<sup>5</sup>Diese Strukturierung ist zusätzlich zu der, die aufgrund der Verwendung der Symmetrieorbitale erreicht wird.

$$\underline{\underline{\mathbb{H}}} = \begin{pmatrix} H_{cc} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & H'_{vv} \end{pmatrix} + \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & H'_{cv} \\ H'_{vc} & 0 \end{pmatrix}}_{\approx 0}.$$

In der Vernachlässigung des letzten Summanden liegt die eigentliche Frozen-Core Näherung. Die Core-Zustände liefern einen konstanten Beitrag zur Dichte, da ihre Besetzung sich nicht ändert. Durch die Änderung der Valenz-Wellenfunktionen ändert sich die Dichte und somit die Potentiale. Letztere wirken sich direkt auf den Hamiltonoperator aus, was aber die einzigen Änderungen in  $H_{cc}$  bewirkt<sup>6</sup>. Die molekularen Bindungseigenschaften werden im wesentlichen durch  $H'_{vv}$  beschrieben.

### 5.3 Die totale Energie in der Frozen-Core Näherung

Der Vorteil der Frozen-Core Näherung liegt nicht nur in der Verwendung reiner atomarer Core-Wellenfunktionen<sup>7</sup>, sondern auch in der Reduzierung des Aufwands zur Bestimmung der totalen Energie. Hier können einige Energieanteile durch atomare Werte ersetzt werden, d.h. sie müssen nicht explizit neu berechnet werden.

Die molekularen Wellenfunktionen bestehen aus zwei Anteilen:

$$|\psi_i\rangle = \begin{cases} |\psi_c\rangle = |\chi_c\rangle = \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\mu=1}^{N_{\alpha}^c} d_{\mu i}^{\alpha} |\varphi_{\mu}^{\alpha}\rangle & i = 1, \dots, M^c \quad \in \text{Core}, \\ |\psi_v\rangle = |\psi_v^{alt}\rangle - S_{vc} S_{cc}^{-1} |\psi_c\rangle & i = M^c + 1, \dots, M \quad \in \text{Valenz}. \end{cases}$$

Die Summe läuft über alle Atome  $A$  und alle Core-Zustände  $N_{\alpha}^c$ .

Die elektronische Dichte kann analog aufgeteilt werden:

$$\rho = \sum_{i=1}^M n_i |\psi_i|^2 = \sum_{i=1}^{M^c} n_i^c |\chi_i|^2 + \sum_{i=M^c+1}^M n_i |\psi_i|^2 = \rho^c + \rho^v.$$

Die atomaren Basisfunktionen  $\varphi_{\mu}^{\alpha}$  sind Lösungen der atomaren Kohn-Sham-Gleichungen:

$$(t + v_{\alpha}^N + v_{\alpha}^C + v_{\alpha}^{ex}) \varphi_{\mu}^{\alpha}(\vec{\xi}) = \epsilon_{\mu}^{\alpha} \varphi_{\mu}^{\alpha}(\vec{\xi}). \quad (5.2)$$

<sup>6</sup>Dies ändert nicht die Core-Wellenfunktionen, wohl aber die berechnete Energie.

<sup>7</sup>Die symmetrieadaptierten Core-Wellenfunktionen sind lediglich Linearkombinationen der AO's.

Diese Ergebnisse können für die Berechnung der totalen Energie übernommen werden. Eine wesentliche Vereinfachung ergibt sich aus der Annahme, daß die Basisfunktionen orthogonal zueinander sind<sup>8</sup>:

$$\langle \varphi_\mu^\alpha | \varphi_\nu^\beta \rangle = \delta_{\mu,\nu} \delta_{\alpha,\beta} \quad (5.3)$$

Mit der atomaren Core-Besetzungszahl

$$n_{\alpha\mu}^c := \sum_{i=1}^{M^c} n_i^c |d_{\mu i}^\alpha|^2$$

läßt sich die Core-Dichte

$$\rho_c^\alpha := \sum_{i=1}^{M^c} n_i^c \sum_{\mu=1}^{N_\alpha^c} |d_{\mu i}^\alpha|^2 \varphi_\mu^{\alpha+} \varphi_\mu^\alpha$$

folgendermaßen schreiben:

$$\rho_c^\alpha = \sum_{\mu=1}^{N_\alpha^c} n_{\alpha\mu}^c \varphi_\mu^{\alpha+} \varphi_\mu^\alpha.$$

Mit diesen Abkürzungen ergibt sich für die totale Energie:

$$\begin{aligned} E = & \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\mu=1}^{N_\alpha^c} n_{\alpha\mu}^c \epsilon_\mu^\alpha - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^A \int v_{c\alpha}^C \rho_c^\alpha d^3r - \sum_{\alpha=1}^A \int v_{v\alpha}^C \rho_c^\alpha d^3r - \sum_{\alpha=1}^A \int v_\alpha^{xc} \rho_c^\alpha d^3r \\ & + \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\beta \neq \alpha}^A \int v_\alpha^N \rho_c^\beta d^3r + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\beta \neq \alpha}^A \int v_{c\alpha}^C \rho_c^\beta d^3r + \sum_{i=M^c+1}^M n_i^v \epsilon_i \\ & - \frac{1}{2} \int \tilde{\rho}^v \tilde{V}_v^C d^3r - \int V^{xc} \rho_v d^3r + E^{xc} + \sum_{\substack{\alpha,\beta=1 \\ \alpha < \beta}}^A \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Die vier Terme in der ersten Zeile stellen rein atomare Beiträge dar. Für die Berechnung von Bindungsabständen und -energien<sup>9</sup> können diese Anteile vernachlässigt werden. Die ersten zwei Terme in der zweiten Zeile können einfach

<sup>8</sup>Das ist eigentlich die Voraussetzung für die Benutzung der Frozen-Core Approximation. Die Basisfunktionen sind zum eigenen Core automatisch orthogonal und zum Core anderer Atome sollte es keinen Überlapp geben. Existiert dennoch ein Überlapp, so müßte Punkt 1 der Aufzählung in Abschnitt 5.2 explizit berücksichtigt werden. Dies bedeutet jedoch, daß die Annahme (5.3) nicht gültig ist. Die explizite Berücksichtigung dieser Anteile erschwert zudem den Aufwand für die Energieberechnung. Dies ist aber zur Verwendung der Frozen-Core Näherung konträr.

<sup>9</sup>Zur Bestimmung der Bindungsenergie werden die totalen Energien der Bindungspartner vom Molekül abgezogen. In diesem Fall sind die reinen Core-Anteile gleich und fallen bei der Differenzbildung heraus. Diese Aussage gilt aber nur, solange die Basisfunktionen nicht geändert werden. Oft ist es üblich, die totale Energie von Atomen in deren neutralen Basisfunktionen zu berechnen, während bei der Molekülberechnung ionisierte Basisfunktionen verwendet werden. In einem solchen Fall können die reinen Core-Anteile sehr wohl unterschiedlich sein und die erste Zeile in Gleichung (5.4) darf nicht vernachlässigt werden.



genähert werden, da die Summen über verschiedene Atome laufen. Bei dieser Approximation können die Core-Dichten der anderen Atome als Punktladungen mit der Ladung  $Z^c$  angenommen werden. Ähnliches gilt für das Core-Coulombpotential eines anderen Atoms. Dieses kann ebenfalls durch das Coulombpotential einer Punktladung genähert werden, so daß geschrieben werden kann:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\beta \neq \alpha}^A \int v_{\alpha}^N \rho_c^{\beta} d^3r + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\beta \neq \alpha}^A \int v_{c\alpha}^C \rho_c^{\beta} d^3r &= \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\beta \neq \alpha}^A \int \rho_c^{\beta} (v_{\alpha}^N + v_{c\alpha}^C) d^3r \\ &\approx - \sum_{\alpha=1}^A \sum_{\beta \neq \alpha}^A \frac{Z_{\beta}^c (Z_{\alpha} - \frac{1}{2}Z_{\alpha}^c)}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|}. \end{aligned}$$

Der große Vorteil der Frozen-Core Näherung besteht in der deutlichen Reduzierung der Zahl der Basisfunktionen, die zu den jeweiligen Molekülwellenfunktionen beitragen. Dies verkleinert die Zahl der zu berechnenden Matrixelemente erheblich. Die so erhaltene Energie ist dennoch sehr genau<sup>10</sup>.

Der Nachteil der Frozen-Core Näherung liegt in der Notwendigkeit die Valenz-Zustände auf den eingefrorenen Core-Wellenfunktionen gemäß Gleichung (5.1) zu orthogonalisieren. Bei der Neuberechnung der Basisfunktionen in jeder Iteration ist dies ein erheblicher Zeitaufwand<sup>11</sup>.

---

<sup>10</sup>Diese Aussage hängt sehr stark davon ab, bis zu welcher Wellenfunktion die Zustände eingefroren sind. Wird zuviel eingefroren, so versagt die Näherung. Im anderen Fall sind die Abweichungen in den erhaltenen Energien zwischen der Frozen-Core Näherung und der Verwendung aller Zustände im Rahmen der numerische Genauigkeit.

<sup>11</sup>Im Prinzip muß diese Orthogonalisierung nur einmal durchgeführt werden. Dies verlangt aber die Abspeicherung dieser Basisfunktionen an jedem Integrationspunkt. Mit zunehmender Systemgröße ist dies jedoch aufgrund des enormen Speicherbedarfs nicht praktikabel. Würde das Programm hinsichtlich einer Parallelisierung umstrukturiert, indem pro Knoten nur ein Bruchteil der Integrationspunkte berechnet würden, so können die orthogonalisierten Wellenfunktionen sehr wohl im Speicher gehalten werden.



# Kapitel 6

## Adsorption an Oberflächen

Die Adsorption an Oberflächen bezeichnet das Binden von Atomen an Festkörperoberflächen. Prinzipiell existiert neben der Adsorption auch noch die Desorption. Die Desorption beschreibt die Ablösung von Adsorbaten von der Oberfläche. Diese Prozesse treten in der Regel bei unterschiedlichen Temperaturen im gleichen System auf. So wird z.B. Kohlenmonoxid bei einer Temperatur von 77 Kelvin an Kupfer adsorbiert und bei einer Temperatur von 300 Kelvin wieder desorbiert [51]<sup>1</sup>.

Im Gegensatz zu diesen beiden Prozessen gibt es noch die Absorption. Hierbei werden die Moleküle vom Festkörper aufgenommen. Während die Adsorption von der Größe der Oberfläche abhängt, wird die Absorption vom Volumen des Festkörpers bestimmt. Die Absorption soll hier aber nicht behandelt werden.

Für das Verständnis der Vorgänge, die bei der Adsorption stattfinden, sind einige Begriffe zu erklären, die in diesem Zusammenhang eine Rolle spielen. Zudem ist auch interessant zu sehen, welche theoretischen Möglichkeiten zur Beschreibung von Adsorptionen an Oberflächen existieren. Dieses kann hier natürlich nicht in aller Ausführlichkeit bzw. Vollständigkeit geschehen.

In diesem Kapitel wird erst ein historischer Überblick gegeben. Danach werden einige theoretische Beschreibungsverfahren dargelegt. In diesem Zusammenhang werden auch einige Fachbegriffe erläutert.

Die Adsorption steht dabei immer im engen Zusammenhang mit der heterogenen Katalyse, welche zu einem Großteil in der aktuellen Chemie Verwendung findet.

---

<sup>1</sup>Die Ursache für dieses Phänomen dürfte in der Wechselwirkung mit den Phononen, also den Gitterschwingungen, des Festkörpers liegen. Bei niedrigen Temperaturen sind die Gitteratome nahezu in Ruhe während sie mit zunehmender Temperatur stärker vibrieren. Durch diese Schwingungen können die Adsorbate einen Impuls erhalten, der zu einer Desorption führen kann. Dies zeigt, daß der Einfluß der Temperatur auf das Adsorptionsverhalten nicht unerheblich ist.

## 6.1 Ein kleiner historischer Überblick

Der wahrscheinlich erste Bericht über die Katalyse stammt aus dem Jahr 1796. Van Marum berichtete über die Dehydrierung von Alkohol durch heiße Kupferoberflächen. Das Wort *Katalyse* wurde erst später im Jahr 1835 von Berzelius geprägt. Dabei ist ein Katalysator ein Stoff, dessen bloße Gegenwart chemische Reaktionen bewirken kann. Diesen Vorgang nannte er Katalyse. Der erste Nobelpreis für Chemie ging im Jahr 1901 an den Niederländer van't Hoff für die Entdeckung, daß die chemische Ausbeute durch Verwendung von Katalysatoren erhöht werden kann. Dies zeigt bereits, wie wichtig die Katalyse bewertet wird. 1902 wies Ostwald darauf hin, daß die Erhöhung der Ausbeute nur durch eine schnellere Reaktion erfolgt. Ostwald zeigte, daß aufgrund des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes durch den Katalysator nicht erfolgen kann. Diese Erkenntnis wurde ihm 1909 mit dem Nobelpreis gedankt.

Bis zu diesem Zeitpunkt war die vorherrschende Meinung, daß die Katalyse in Poren des Katalysators stattfindet. Innerhalb dieser Poren herrsche eine größere Dichte, welche wiederum die Reaktionen begünstigt. Zu Beginn dieses Jahrhunderts stellte Sabatier jedoch fest, daß eine katalytische Reaktion nur auf bestimmten Metallen stattfindet. Er erklärte diesen Vorgang damit, daß das Adsorbat eine temporäre instabile Bindung mit dem Katalysator eingeht. Dies erleichtert dann die chemische Reaktion mit anderen Materialien. Hierfür gab es 1912 den Nobelpreis der Chemie.

In den Jahren 1912 bis 1918 veröffentlichte Langmuir seine Ideen und Erkenntnisse zur Adsorption an Oberflächen. Danach findet Adsorption nur an bestimmten Stellen der Oberfläche statt. Dabei gibt es prinzipiell zwei Arten von Adsorption:

- dissoziative Adsorption
- molekulare Adsorption, wobei die Moleküle intakt bleiben.

Das Verhalten des Adsorbats ist dabei vom Oberflächenmaterial abhängig. Die Dissoziation findet häufig bei hohen Temperaturen statt. Langmuir führte auch die Begriffe des *sticking*<sup>2</sup> und des *trapping*<sup>3</sup> ein. Der *sticking*-Koeffizient gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß ein Adsorbat an der Oberfläche haften bleibt. Dies ist nicht nur eine Frage der Bindungsenergie allein. So kann auch bei einer starken Bindung die Wahrscheinlichkeit der Adsorption gering sein. Dies kann z.B. durch die aktuelle Oberflächenkonstellation, d.h. die momentane Geometrie der Oberfläche während der Annäherung des Adsorbats, bestimmt sein. Pehlke und Scheffler [52] haben einen solchen Effekt am Beispiel der Adsorption von  $H_2$

---

<sup>2</sup>engl. stick: haften, kleben

<sup>3</sup>engl. trap: fangen, in die Falle locken

an einer  $Si(100)$ -Oberfläche gezeigt. Eine Adsorption von  $H_2$  findet nur dann statt, wenn eine bestimmte Oberflächenstruktur angetroffen wird. Das *trapping* dagegen beschreibt einen Vorgang, bei dem das Adsorbat erst mit einem bereits auf der Oberfläche befindlichen Molekül stößt und dann über die Oberfläche zu seinem Bindungsplatz *rutscht*. Auf diese Weise können auch lokale Minima in der Potentialenergiekurve der Oberfläche besetzt werden.

Anfang der 30'er Jahre führte Taylor eine Unterscheidung des molekularen<sup>4</sup> Adsorptionsprozesses ein:

- Chemisorption: Das Adsorbat wird chemisch gebunden.
- Physisorption: Es findet keine signifikante Änderung der elektronischen Struktur statt.

Die Grenze zwischen diesen beiden Prozessen ist unscharf.

Ein wichtiger Anstoß hinsichtlich der Untersuchung von Oberflächen und der Adsorption war der Beginn der Raumfahrt Anfang der 60'er Jahre. In diesem Zusammenhang wurden Fragestellungen hinsichtlich des Verhaltens von Gas an Oberflächen gestellt. Dies führte zur Entwicklung von Vakuumpumpen, die eine Analyse von Oberflächen ohne Atmosphäre bzw. unter kontrollierten Druckbedingungen möglich machten.

Gleichzeitig wurden die ersten integrierten Schaltkreise auf Halbleiterbasis entwickelt. Die Konstruktion dieser Schaltkreise wiederum wirkte sich auf einen Bedarf an Analysemethoden von Oberflächen aus. Letztere profitierten wiederum von der Entwicklung der integrierten Schaltkreise. Diese Schaltkreise ermöglichten zum einen die bessere Kontrolle der Experimente und zum anderen eine Verbesserung der Auswertung der gewonnenen Ergebnisse.

## 6.2 Theorien zur Adsorption

Bei der heterogenen Katalyse ist das Verständnis des detaillierten Vorgangs das erklärte Ziel. Dies ist derzeit nicht in allen Punkten möglich. Die Streuung sowie der Adsorptions- bzw. Desorptionsvorgang an Oberflächen verlangen streng genommen die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Als ein Anfang in dieser Richtung ist aber die Kenntnis der statischen Potentialenergiekurven von Vorteil. Diese können dann als Ausgangspunkte für dynamische Rechnungen verwendet werden.

Dabei kann aus den adiabatischen Ergebnissen zur Adsorption eine Vielzahl von qualitativen und quantitativen Informationen über die Adsorption extrahiert werden:

---

<sup>4</sup>In diesem Zusammenhang kann auch ein Atom als ein Molekül aufgefaßt werden.

- Einfluß der Adsorbats auf das Elektronenspektrum,
- Art der Bindung: ionische oder kovalente Bindung,
- Informationen über die an der Bindung beteiligten Orbitale,
- Wechselwirkung des Elektronenbandes mit dem Adsorbat.

Es sind in diesem Bereich mehrere verschiedene Modelle für die adiabatische Beschreibung entstanden. Diese können hier nicht alle diskutiert werden. Insbesondere ist die Beschreibung der Physisorption vollständig anders als die der Chemisorption. Auf dem Gebiet der Physisorption existieren im wesentlichen nur semi-empirische Modelle. Diese Form der Adsorption wird daher im Folgenden nicht weiter betrachtet<sup>5</sup>.

Ein wichtiges Ziel ist die Beschreibung der Adsorption eines Moleküls<sup>6</sup> an einer Oberfläche. Die Wechselwirkungen verschiedener Adsorbate, die meist eine Überstruktur auf der Oberfläche bilden, sollen nicht bestimmt werden. Diese zusätzliche Struktur führt zu einer deutlichen Reduzierung der Symmetrie<sup>7</sup>.

## 6.2.1 Semi-empirische Modelle

Im Laufe der Zeit haben sich einige semi-empirische Modelle zur Beschreibung der Adsorption entwickelt, dessen Ideen und Resultate hier kurz skizziert werden sollen. Eine Gemeinsamkeit dieser Modelle sind die jeweilige Anpassung von Modelldaten an experimentelle Ergebnisse.

### Das Zwei-Elektronen-Modell

Dieses Modell geht auf Pauling [53] zurück. Pauling hatte die Idee, die molekulare Bindung über die Wechselwirkung mit jeweils einem Elektron pro Atom zu beschreiben. Im Rahmen dieses Modells gelangte er zu folgender Gleichung für die Bindungsenergie eines diatomaren Moleküls der Komponenten  $A$  und  $B$ :

$$D(A - B) = \frac{D(A - A) + D(B - B)}{2} - \gamma_{Pa} (\chi_A - \chi_B)^2.$$

Hierbei ist  $D(A - B)$  die Bindungsenergie des Moleküls  $AB$ ,  $\gamma_{Pa} = \frac{1}{eV}$  eine Konstante und  $\chi_A$  bzw.  $\chi_B$  sind die sogenannten atomabhängigen *Elektronegativitäten*. Letztere werden über die Anpassung an experimentelle Ergebnisse

<sup>5</sup>Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie ist es derzeit ohnehin nicht möglich, diese Form der Bindung korrekt zu beschreiben. Diese versagt bereits bei der van-der-Waals-Bindung von dimeren Molekülen, wie z.B. He<sub>2</sub>.

<sup>6</sup>Die Verwendung des Begriffs Moleküls schließt hier die Adsorption eines Atoms ein.

<sup>7</sup>Streng genommen entfällt mindestens die Translationssymmetrie der Oberfläche. Diese Symmetrie ist aber eine essentielle Annahme der meisten Festkörpermethoden.

gewonnen und vertafelt. Sie sind heute in nahezu jedem Periodensystem der Elemente zu finden.

Eley [54] erweiterte diesen Ansatz auf die Adsorption von Molekülen ( $M$ ) an Metalloberflächen ( $O$ ). Dabei ersetzte er die Elektronegativität durch die Austrittsarbeit der Oberfläche:

$$D(M - O) = E_M^0 + E_O^0 - \gamma_{Pa} (\chi_M - \chi_O)^2.$$

$E_O^0 = \frac{1}{12} \Delta H_{subl}$  bezeichnet die Energie der Elektronen in der Oberfläche als Funktion der Sublimationsenthalpie<sup>8</sup> des Metalls  $\Delta H_{subl}$ ,  $E_M^0 = \frac{1}{2} D(M - M)$  die Energie des Moleküls und  $\chi_O$  ist proportional zur Austrittsarbeit. Dieses einfache Modell ist immerhin in der Lage die richtige Größenordnung der Bindungsenergie zu bestimmen.

Eine deutliche Verbesserung hinsichtlich der Bestimmung der Bindungsenergie ergab sich durch Anpassung der Energien  $E_O^0$  an Bandstrukturrechnungen [55]. Dies führte hinsichtlich der Adsorption von Atomen zu einer guten Übereinstimmung mit dem Experiment.

Der Erfolg dieses Modells ist ein Hinweis darauf, daß die Bindung des Adsorbats mit dem Leitungsband<sup>9</sup> der Oberfläche erfolgt.

### Das Hückel-Modell

Das Problem ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung, d.h. die Berechnung des Erwartungswertes des Hamiltonoperators in der Hartree-Fock oder Kohn-Sham Darstellung. Nach dem Hückel-Modell werden diese Werte einfach angenähert:

$$\langle \psi_i | \mathcal{H} | \psi_j \rangle = \begin{cases} \epsilon_i & i = j \\ \epsilon_{ij}^{xc} \langle \psi_i | \psi_j \rangle & i \neq j \end{cases}.$$

Die Größen  $\epsilon_i$  und  $\epsilon_{ij}^{xc}$  werden durch Anpassungen an experimentelle Ergebnisse bestimmt.

Dieses recht einfache Modell beschreibt die Bindungsenergie und -abstände von einfachen Metalloberflächen relativ gut. Es ist jedoch nicht in der Lage, die Adsorption an Übergangsmetallen zu beschreiben. Es existieren zahlreiche Erweiterungen dieses einfachen Modells, jedoch liefern die meisten keine besseren Resultate. Z.B. soll das *extended Hückel*-Modell die Adsorption an Übergangsmetallen beschreiben [56]. Im Fall der Adsorption von CO an Pt(111) versagt diese Methode jedoch [57].

<sup>8</sup>Der Faktor 12 ist die Zahl der nächsten Nachbarn in einem kubic flächentrierten Kristalls. Für andere Kristallstrukturen müssen hier andere Werte eingesetzt werden.

<sup>9</sup>Das Valenzband ist das letzte besetzte Band des Festkörpers. Das daran anschließende Band ist das Leitungsband. Dieses kann energetisch direkt am Valenzband liegen (Metall) oder es kann eine Bandlücke zwischen diesen Bändern vorhanden sein (Halbleiter, Isolator).

## Die Embedding–Atom Methode

Im Rahmen dieser Methode wird die potentielle Energie  $E_i$  eines Atoms innerhalb eines Gitters als Summe von zwei Termen geschrieben [58, 59]:

$$E_i = \sum_j V_{core}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) + F_{EAM}(\rho_i).$$

$V_{core}$  stellt hierbei die Kern–Kern Abstoßung der Atome dar und  $F_{EAM}$  beschreibt die elektronische Anziehung aufgrund des Überlapps des Atoms  $i$  mit dem Metall.  $\rho_i$  ist die Elektronendichte am Ort  $\vec{r}_i$  von Atom  $i$ , die durch den Überlapp mit den direkt umgebenden Atomen beschrieben wird. Die zentralen Funktionen  $V_{core}$  und  $F_{EAM}$  werden durch Anpassung an Festkörpermessungen bestimmt. Durch eine Energieminimierung kann auf diese Weise relativ einfach eine Oberflächenrekonstruktion<sup>10</sup> ermittelt werden. Dieses Modell ist auch in der Lage, Übergangsmetalle zu beschreiben. Allerdings müssen die Potentialterme für die jeweilige Atomsorte bekannt sein.

### 6.2.2 Das Jellium–Modell

Eines der einfachsten quantenmechanischen Modelle zur Beschreibung von Festkörpern (und auch Oberflächen) ist das Jellium–Modell. In diesem Modell werden die Kernladungen als homogen *verschmierte* Ionenladungen betrachtet. Dabei bedeutet verschmiert, daß die Ionendichte ortsunabhängig ist. Sind  $N$  Elektronen im Festkörper mit dem Volumen  $V$ , so ist die Ionendichte durch

$$\rho^{ion}(\vec{r}) = \frac{N}{V}$$

gegeben<sup>11</sup>. Dies gewährleistet zum einen Ladungsneutralität und zum anderen ein konstantes Potential innerhalb des Festkörpers. Die Elektronen innerhalb des Volumens werden somit durch ebene Wellen beschrieben. Am Rand des Festkörpers fallen die Wellenfunktionen exponentiell ab. Ein Problem dabei ist, daß die Ionendichte abrupt abreißt, die Wellenfunktionen können dieser Änderung nicht folgen. Dies führt zu effektiven Dipolen an den Oberflächen.

Durch die konstante Ionendichte ist eine periodische Fortsetzung des Potentials durch Beschränkung auf eine Einheitszelle einfach durchzuführen.

Das Jellium–Modell liefert relativ gute Resultate für einfache Metalle wie die Alkalimetalle. Die Beschreibung von Übergangsmetalle ist auch hiermit nicht

<sup>10</sup>Dies ist eine Neustrukturierung der Oberfläche aufgrund der fehlenden Kristallatome. Diese Rekonstruktion kann aber auch durch ein Adsorbat erzeugt werden.

<sup>11</sup>Gewöhnlich wird dieser Quotient aus den Atomen pro Elementarzelle und dem zugehörigen Volumen der Zelle gebildet.



möglich. Das Jellium-Modell kann aufgrund der homogenen Ionenladung nur Festkörper beschreiben, dessen Potential nur leicht mit dem Ort variiert, also im wesentlichen Metalle die nur  $sp$ -Bänder im Valenz- und Leitungsband besitzen. Dies ist bei Atomen mit  $d$ -Wellenfunktionen im Valenzbereich, wie z.B. Platin, nicht gegeben.

### 6.2.3 Das Anderson–Grimley–Newns Modell

Anderson [60] entwickelte ein Modell zur Beschreibung magnetischer Verunreinigungen in Legierungen. Grimley [61] und Newns [62] verwendeten unabhängig voneinander diese Methode zur Beschreibung von Adsorptionsvorgängen in der Hartree–Fock Näherung. Eine der ersten Anwendungen war die Adsorption von Wasserstoff an einer Nickeloberfläche.

Als Ausgangsbasis dient ein orthonormaler Satz an Wellenfunktionen  $\{\phi_A, \phi_M\}$ .  $\phi_A$  ist die Wellenfunktion des Adsorbats,  $\{\phi_M\}$  sind die Basisfunktionen des Metalls, die sowohl die Oberflächenzustände als auch die Bandstruktur beschreiben sollen. Als Ansatz für den Hamiltonoperator eines solchen Systems verwendeten sie drei Terme:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{Adsorbat}} + \mathcal{H}_{\text{Substrat}} + \mathcal{H}_{\text{Kopplung}}.$$

In ihrem Modell sieht dieser Operator wie folgt aus:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\sigma} E_A n_{A\sigma} + J_A n_{A\uparrow} n_{A\downarrow} + \sum_{M,\sigma} E_M n_{M\sigma} \\ & + \sum_{M,\sigma} \left( V_{AM} c_{A\sigma}^{\dagger} c_{M\sigma} + V_{MA} c_{M\sigma}^{\dagger} c_{A\sigma} \right) \end{aligned} \quad (6.1)$$

$J_A$  stellt die Coulombabstoßungsenergie durch ein weiteres Elektron auf dem Adsorbat dar.  $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}$  ( $i = A, M$ ) ist der Besetzungszahloperator eines Spin  $\sigma$  Elektrons im Zustand  $\phi_i$ , wobei  $c_{i\sigma}^{\dagger}$  und  $c_{i\sigma}$  die entsprechenden Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren sind.

Die ersten beiden Terme in Gleichung (6.1) stellen die nicht-wechselwirkenden und wechselwirkenden Elektronen im Zustand  $\phi_A$  des Adatoms dar. Der dritte Term beschreibt die nicht-wechselwirkenden Elektronen des halb-unendlichen Metalls im Zustand  $\phi_M$  und der Energie  $E_M$ , während der letzte, der sogenannte *hopping*<sup>12</sup> Term, die Kopplung des Adatoms an das Metall formuliert. Dabei dürfen alle Elektronen zwischen diesen beiden Systemen geteilt werden. Die *hopping* Integrale  $V_{AM}$  und  $V_{MA}$  bestimmen den Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Oberfläche. Sie beschreiben somit die Stärke der Kopplung.

Allerdings hat dieses Modell auch zwei wesentliche Nachteile [63]:

---

<sup>12</sup>engl. hop: hüpfen, springen

- Das Modell versucht, die Elektron–Elektron Wechselwirkung zwischen dem Adatom und den Valenzelektronen der nächsten Nachbaratomen zu beschreiben. Dies impliziert, daß die chemische Bindung stets stark lokalisiert ist.
- Die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche wird nur über die *hopping*–Integrale beschrieben. In diesem Zusammenhang ist die Beschreibung der Korrelation dieser Elektronen nicht möglich.

Dies führte dazu, daß dieses Verfahren in den letzten Jahren nicht mehr angewendet wurde.

Mit Hilfe dieses Modells kann die experimentell beobachtete Verbreiterung von Adsorbatzuständen bei Annäherung erklärt werden [64]: Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ist es möglich, daß ein Elektron zur Oberfläche *springt* und/oder ein Elektron von der Oberfläche zum Adatom wechselt. Dies ist eine zeitlich begrenzte Anregung bzw. Übergang und führt dann aufgrund der Unschärferelation zu einer Verbreiterung der Energieniveaus des Adsorbats.

### 6.2.4 Die Cluster–Näherung

Der Grundgedanke bei dieser Näherung besteht in der Annahme, daß die Adsorption ein lokales Phänomen ist. Durch die räumliche Einschränkung des Vorgangs sollte die Simulation einer Festkörperoberfläche durch die Fixierung von Atomen an den Kristallpositionen hinsichtlich der Beschreibung der Adsorption möglich sein. In diesem Fall können dann Verfahren aus der Molekülphysik zur Anwendung gelangen. Die Frage dabei ist: Wieviele Atome sind für eine realistische Beschreibung der Adsorption notwendig und inwieweit gibt es eine Rückwirkung auf die Festkörperatome?

Da diese Näherung im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden soll, wird diese in Abschnitt 6.3 noch einmal ausführlicher beleuchtet.

### 6.2.5 Einbettungsmethoden

Die ersten Einbettungsmethoden versuchten, die Adsorption durch die Wechselwirkung von Elektronen des Adsorbats mit den direkt benachbarten Atomen der Oberfläche zu beschreiben. Dabei werden die elektronischen Eigenschaften der restlichen Oberflächenatome als durch das Adsorbat ungestört betrachtet.

Das klassische Einbettungsverfahren geht auf die Arbeiten von Grimley und Pisani [65] zurück. Dabei findet ein Formalismus auf Basis von Greenfunktionen Anwendung:

$$G = (zI - \mathcal{H})^{-1}.$$

$I$  ist der Identitätsoperator,  $z = \epsilon + i0$  eine komplexe Energie und  $H$  der Hamiltonoperator des Systems. Das vollständige System wird dann durch die Greenfunktion beschrieben die über die Lösung der Dyson-Gleichung

$$G = G_0 + G_0 V_p G \quad (6.2)$$

bestimmt wird.  $G_0$  ist die Greenfunktion für das ungestörte System des Hamiltonoperators  $\mathcal{H}_0$ , d.h. ohne Adsorbat.  $V_p$  ist das Störpotential in Form einer komplexen Selbstenergie:

$$V_p = (zS - \mathcal{H}_0) - G^{-1}(z),$$

$S$  ist hier die Überlappmatrix. Das Gleichungssystem (6.2) wird dabei, beginnend mit einer Anfangsgreenfunktion  $G_{Start}$ , iterativ gelöst.

Eine Erweiterung wurde von Lang und Williams [66] vorgenommen. Dabei sind die Wellenfunktionen die gesuchte Größe und nicht mehr die Greenfunktion des Systems. Der Nachteil dieser Methode ist jedoch die Beschränkung auf Oberflächen, die durch das Jellium-Modell (siehe Abschnitt 6.2.2) beschrieben werden können.

Im Rahmen dieses Modells konnte aber gezeigt werden, daß eine Bindung des Adsorbat mit den delokalisierten Zuständen<sup>13</sup> des Leitungsband von Metallen stattfinden kann. Diese Art der Bindung ist völlig anders als diejenige zwischen Molekülen.

Es gibt auch noch andere Einbettungsverfahren auf der Basis von Greenfunktionen, wie z.B. das effektive Medium-Modell von Nördlinger et al. [67] und Nørskov [68]. In diesem Modell soll die Wechselwirkung mit den  $d$ -Bändern der Übergangsmetalle beschrieben werden. Ein Überblick über diese Verfahren mit Verweisen auf weiterführende Literatur wird bei Brivio und Trioni [63] gegeben.

Die meisten Einbettungsmethoden auf der Grundlage von Greenfunktionen verwenden ein Jellium-Modell zur Beschreibung des ungestörten Systems. Die Anwendung anderer Modelle für die Einbettung scheint nicht einfach zu sein.

Es gibt auch eine Vielzahl von Einbettungsverfahren, welche die Cluster-Näherung verbessern sollen. Ziel dabei ist die Kompensation der unphysikalischen Zustände, welche die *freien* Eck- und Randatome der Cluster hervorrufen. Eine gute Übersicht befindet sich in der Arbeit von Jacob [69].

### 6.2.6 Slab-Modelle und die Verwendung von Superzellen

Dies sind zwei neuere Modellansätze für die Beschreibung von Adsorptionsvorgängen. Bei der Slab<sup>14</sup>-Approximation wird die Oberfläche durch eine Plat-

<sup>13</sup>Delokalisiert bedeutet hier, daß die Bindung nicht direkt mit einem Atom stattfindet.

<sup>14</sup>engl. slab: Scheibe, Platte

te endlicher Dicke mit zwei Oberflächen ersetzt. Diese Platte stellt ein zweidimensionales Gitter dar, während die dritte Dimension eine endliche Ausdehnung erhält [70]. Die Adsorption wird durch ein zweidimensionales Feld von Molekülen auf einer Seite der Oberfläche beschrieben [71]. Auf diese Weise ist es möglich, eine Einheitszelle bestehend aus den Atomen der Scheibe und dem Adsorbat zu bilden. Diese Elementarzelle kann in zwei Dimensionen periodisch fortgesetzt werden. In der dritten Dimension muß das Adsorbat enthalten sein und ist in dieser Richtung im Rahmen dieses Modells nicht periodisch fortsetzbar. Diese Fortsetzung wird bei den Superzellen verwendet.

Ein Nachteil dieser Methode liegt, neben der richtigen Zahl von Atomlagen, in der Frage der effektiven Bedeckung. Durch die periodische Fortsetzung der Einheitszelle wird die Adsorption simultan in allen Einheitszellen berechnet. Um Wechselwirkungen zwischen diesen Adsorbaten weitestgehend zu vermeiden, muß die Einheitszelle relativ groß gewählt werden.

In der Praxis ist dies jedoch nicht immer möglich, und die Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten können recht langreichweitig sein. Beispielsweise existieren sowohl theoretische Berechnungen [72], als auch experimentelle Befunde [73, 74], die auf eine Wechselwirkung von adsorbiertem CO auf einer Pt(111) Oberfläche bis zu einem Abstand von bis zu 10 Å hinweisen. Bei der Zahl der benötigten Atomlagen sieht es freundlicher aus. So haben Rechnungen von Wiesenecker et al. [75] und Philipsen et al. [76] gezeigt, daß zwei Atomlagen zur Berechnung von Adsorptionsvorgängen ausreichend sind. So sind die Änderungen durch Mitnahme einer dritten bzw. vierten Atomlage in der Bindungsenergie weniger als 0.05 eV und beim Bindungsabstand kleiner als 0.05 atomare Einheiten. Hinsichtlich der experimentellen Unsicherheiten bei der Bestimmung dieser Größen ist die Verwendung von lediglich zwei Atomlagen eine akzeptable Einschränkung.

Eine Methode zur Ausnutzung der Translationssymmetrie in der dritten Dimension besteht in der Verwendung von Superzellen. Dabei werden die Einheitszellen ähnlich des Slab-Modells gewählt. Allerdings werden diese Einheitszellen in der  $z$ -Richtung, also der Richtung aus der das Adsorbat sich annähert, durch *leere* Vakuumlagen erweitert. Auf diese Weise wird bei periodischer Fortsetzung in der dritten Dimension ein relativ großer freier Raum eingeschoben. Diese leeren Zwischenlagen müssen dann aber so groß gewählt werden, daß keine Wechselwirkung zwischen den Platten in der  $z$ -Richtung stattfindet. Die erste Anwendung dieser Art stammt von Schlüter et al. [77] zur Beschreibung von Siliziumoberflächen. Eine Anwendung auf die Untersuchung von Adsorptionsvorgängen wurde z.B. von Stumpf und Scheffler [78] von Aluminium an Aluminiumoberflächen verwendet.

Beide Methoden besitzen ihre Vor- und Nachteile. Die Methode der Superzellen verlangt sehr große Einheitszellen und damit eine sehr große Anzahl an Basisfunktionen. Dafür ist dann die Anwendung von Standardprogrammen für die Berechnung von Bandstrukturen möglich. Die Slabmethode hat den Nachteil,

daß mit zunehmender Größe der Einheitszelle, d.h. der Atome in der Platte, der numerische Aufwand zur Aufstellung der benötigten Matrixelemente sowie die Dimension der Matrizen stark steigen.

## 6.3 Anmerkungen zur Cluster-Näherung

Die Verwendung von Atomen, die fixiert an den Kristallpositionen sitzen, ist eine naheliegende Näherung. Auf diese Weise kann die Oberfläche mit Hilfe von Verfahren aus der Molekülphysik berechnet und untersucht werden. Ein offensichtliches Problem in diesem Modell stellt natürlich die Zahl der verwendeten Atome zur Simulation der Oberfläche dar (siehe Abschnitt 6.3.1).

In der Literatur gibt es eine Vielzahl von Versuchen diese Zahl zu bestimmen, indem sukzessive die Clustergröße, also die Zahl der verwendeten Atome, erweitert wird. Jedoch sind diese Aussagen in der Regel mit Vorsicht zu beurteilen. Insbesondere ist ein besonderes Augenmerk auf die verwendete Methode, mit der die einzelnen Atome beschrieben werden, und die tatsächliche Zahl der Clusteratome zu richten:

- Post und Baerends [79] haben die Adsorption von CO an Kupferoberflächen studiert. Dabei haben sie den Cluster ständig vergrößert und finden keine Konvergenz. Allerdings liegt die maximale Atomzahl zur Modellierung der Oberfläche bei sieben. Im Fall der Topposition sind es drei Konfigurationen<sup>15</sup>: (1,0), (1,3) und (7,0). Die Zahl der Atomlagen liegt lediglich im Fall der vier Atome bei zwei Ebenen, wobei dann nur ein Atom in der ersten Lage liegt.
- Berechnungen der Anregungsenergien, Ionisationspotentiale und der Chemisorption von Wasserstoff an Nickel Clustermodellen wurden von Pettersson und Faxen [80] für 5–181 Clusteratome durchgeführt. Sie stellen dabei fest, daß die Konvergenz mit der Zahl der Atome sehr langsam ist, teilweise werden Bindungsenergien erhaltenen, die deutlich schwanken. Allerdings verwenden die Autoren ein effektives *core*-Potential [81], in dem die Atome mit nur einem effektivem Elektron beschrieben werden. Daß dieses Verfahren nicht ausreicht, die Bindung adäquat zu beschreiben, ist naheliegend. Eine Verbesserung der so erhaltenen Bindungsenergie wird durch ein sogenanntes *bond-preparing* erreicht [82]. Die Bindungsenergie schwankt abhängig davon, ob der Cluster durch eine geradzahlige oder durch eine ungeradzahlige Atomzahl beschrieben wird. Die Idee der *bond-preparing* liegt

---

<sup>15</sup>Die Zahlen in Klammern geben die jeweilige Anzahl der Atome pro Lage an. (1,3) bedeutet dabei ein Atom in der ersten und drei in der zweiten Lage.

darin, daß eine Aktivierungsenergie zur Aufbrechung der  $s$ -Bindungen<sup>16</sup> zwischen den Clusteratomen hinzugefügt wird. Besitzt der Cluster aufgrund der ungeradzahigen Atome bereits ein offenes  $s$ -Orbital, so ist die Bindung leichter zu beschreiben und die Aktivierungsenergie ist entsprechend kleiner. Es handelt sich also bei dem *bond-preparing* um ein Verfahren, bei dem bestehende Paarbindungen im Cluster aufgebrochen werden und die Atome somit besser für eine Bindung mit einem Adsorbat vorbereitet sind. Hier wird aber das eigentliche Problem offensichtlich. Die Wechselwirkung des Adsorbats erfolgt mit dem Leitungsband des Metalls. Dieses ist mit lediglich einem Elektron pro Atom nicht gut beschreibbar. Insbesondere gibt es kein  $d$ -Band, dieses ist im effektiven *core*-Potential eingefroren.

- Hermann et al. [83] studierten die Adsorption von CO an Cu(100) in der Topposition. Dabei verwendeten sie ebenfalls ein Cluster-Modell. Lediglich das zentrale Atome wurde mit  $d$ -Wellenfunktionen beschrieben. Alle anderen Atome steuerten im Rahmen der verwendeten Pseudopotentiale nur ein Elektron zum Leitungsband bei. Auch hier ist es nicht verwunderlich, daß keine Konvergenz mit der Zahl der Atome erreicht wurde.

Dieses soll nicht bedeuten, daß die Cluster-Näherungen generell kein gutes Mittel zur Beschreibung der Adsorption an Oberflächen sind. Vielmehr soll deutlich werden, daß sowohl die Wahl des Clusters als auch die Methode, mit der die einzelnen Atome beschrieben werden, nicht vernachlässigbar sind. Aufgrund einer Aussage über die Konvergenz von Cluster-Rechnungen kann nicht automatisch geschlossen werden, daß diese Methode generell nicht funktionieren kann. Werden bereits die Bindungsverhältnisse der Atome innerhalb des Modells schlecht beschrieben so ist es nicht verwunderlich, daß die Methode als Funktion der Clustergröße versagt.

Der Grund für die meist unzureichende Beschreibung der einzelnen Atome liegt bei dem sehr hohen numerischen Aufwand, die jede Verbesserung, insbesondere die Zahl der Valenzelektronen pro Atom, mit sich führt. Eine bessere Beschreibung ist erst in den letzten Jahren mit Verbesserung der Computerleistungen möglich.

Leider beziehen sich viele Autoren auf die alten Ergebnisse und folgern daraus, daß die Cluster-Näherung nicht funktionieren kann, siehe z.B. [51, 56, 63]. Dabei wird die jeweils verwendete Methode und die damit einhergehenden Näherungen nicht berücksichtigt. Es wird vielmehr impliziert, daß diese Methoden und Approximationen nahezu perfekt sind, was jedoch definitiv nicht der Fall ist.

---

<sup>16</sup>Die sogenannten *Pseudopotentiale* funktionieren ähnlich der Frozen-Core Näherung. Der Core wird als konstant angesehen und daher nicht weiter berücksichtigt. Dies führt dazu, daß ein effektives Potential benötigt wird, in dem die verbleibenden Valenzelektronen über effektive  $s$ -Wellenfunktionen beschrieben werden können.

### 6.3.1 Überlegungen zur Verwendung eines Cluster-Modells

Aufgrund der Verwendung lediglich eines Ausschnitts aus einem Festkörper ergeben sich ein paar Einschränkungen hinsichtlich der Möglichkeiten. So kann mit einem einfachen Cluster-Modell nicht jedes System beschrieben werden. Im Folgenden sind einige einschränkende Faktoren beschrieben:

1. Die Oberfläche sollte nach Möglichkeit nicht rekonstruiert sein. Eine Rekonstruktion stört i.a. die Symmetrie und ist daher relativ schwer zu modellieren. Daher ist das bevorzugte Oberflächenmaterial ein Metall. Halbleiter besitzen meist eine stark rekonstruierte Oberfläche und recht komplexe Kristallstrukturen.
2. Eine Rekonstruktion der Oberfläche aufgrund des Adsorbats sollte nicht erfolgen, bzw. vernachlässigbar sein.
3. Das Adsorbat sollte chemisorbiert werden. Eine gute Beschreibung von Physisorption ist im Rahmen der verwendeten Dichtefunktionale für den Austausch und die Korrelation nicht zu erwarten (siehe Abschnitt 3.1).
4. Es sollte kein großer Ladungstransfer zwischen Adsorbat und metallischer Oberfläche stattfinden. In einem Cluster sind nur eine endliche Zahl von Elektronen vorhanden, in einem Metall allerdings beliebig viele Elektronen. Findet ein Ladungstransfer statt, so erhält der Cluster eine Ladung, eine ideale Metalloberfläche aufgrund der Vielzahl der Elektronen und der guten Leitfähigkeit nicht. Das erhöht die Bindungsenergie innerhalb des Modells.
5. Das Adsorbat sollte nach Möglichkeit die Symmetrie der Oberfläche nicht stören, d.h. erniedrigen. Bei einem Atom ist dies fast immer der Fall, sofern die Adsorption entlang von Symmetrieachsen untersucht wird, nicht jedoch bei Molekülen. Ein Beispiel wäre ein auf der Oberfläche *liegendes* CO-Molekül.
6. Der Cluster sollte groß genug sein, daß sich eine Bandstruktur ausbilden kann. Ist dies nicht der Fall, so kann auch nicht erwartet werden, eine realistische Beschreibung der Adsorption zu erhalten. Insbesondere müssen entsprechend viele Valenzelektronen im Modell enthalten sein.
7. Randeffekte aufgrund des endlichen Clusters sollen vernachlässigbar sein. Dies korreliert zusammen mit Punkt 4. Je mehr Atome und somit Elektronen im System vorhanden sind, desto mehr werden Effekte aufgrund der Ionisation vernachlässigbar sein. Die Aufladungen verteilen sich auf viele Atome. Dies entspricht auch dem Modell der Bildladung. Der Effekt einer

Bildladung im klassischen Bild wird über Ladungsverschiebungen innerhalb der Oberfläche realisiert. Bei einem Metall sind nahezu unbegrenzt Ladungsträger vorhanden, nicht jedoch in einem endlichen Cluster.

Dies sind eine Vielzahl von Einschränkungen. Allerdings existieren genügend Systeme, die diese in guter Näherung erfüllen. So besitzt nahezu jedes Metall nicht-rekonstruierende Oberflächen. Die Adsorption von gleichen Metallatomen an solchen Oberflächen sollte generell funktionieren. Aufrecht stehende lineare Moleküle, die während der Adsorption intakt bleiben sind ebenfalls gut für die Beschreibung mittels dieser Methode geeignet. Dabei ist aber zu beachten, daß dieses Molekül weitestgehend neutral bleibt.

Vom Prinzip her ist es möglich einige der obigen Einschränkungen aufzuheben. So kann der Mangel bzw. Überfluß an elektronischer Ladung durchaus durch das Hinzufügen oder Entfernen von Ladungsträgern kompensiert werden.

Rekonstruktionen aufgrund des Adsorbats können theoretisch beschrieben werden. Die äußeren Clusteratome können festgehalten werden und die Positionen der direkten Nachbarn des Adsorbats werden im Sinne einer Geometrieoptimierung bestimmt [84]. Allerdings ist dieses Verfahren extrem aufwendig.

Die Randeffekte können ebenfalls durch eine Einbettung des Clusters in ein extern vorgegebenes Potential, daß die restlichen Atome einer Oberfläche simuliert, reduziert werden [69].

Im Vordergrund steht jedoch die Frage:

Ist eine vernünftige Beschreibung des Adsorptionsvorgangs an einer Oberfläche im Rahmen der Cluster-Näherung überhaupt möglich?

In diesem Sinne werden zuerst nur Systeme untersucht, die weitestgehend mit den obigen Überlegungen übereinstimmen.



# Kapitel 7

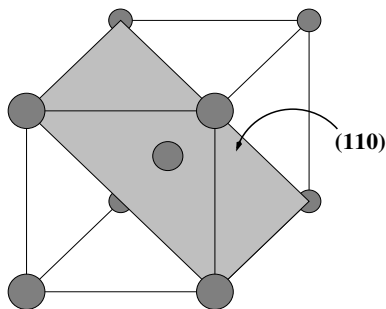
## Zwei Beispiele

### 7.1 Adsorption von Natrium an einer Natriumoberfläche

Das erste Beispiel betrifft die Adsorption von Natriumatomen auf einer Natriumoberfläche. Die Kristallstruktur von Natrium ist kubisch raumzentriert ( $bcc$ )<sup>1</sup> mit einer Gitterlänge von  $a_0 = 8.1$  a.u., die natürlich vorkommende Oberfläche<sup>2</sup> ist die (110). Diese rekonstruiert nicht und es findet praktisch keine Relaxation<sup>3</sup> statt [85].

Gerechnet wurde die Top- und die Muldenposition, jeweils mit einer neutralen Basis bestehend aus den Wellenfunktionen  $1s_{1/2}$ ,  $2s_{1/2}$ ,  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$ ,  $3s_{1/2}$ ,  $3p_{1/2}$ ,  $3p_{3/2}$ . Die innersten  $s$ -Orbitale ( $1s_{1/2}$  und  $2s_{1/2}$ ) sind dabei eingefroren. Die verwendete Symmetrie des Systems ist  $C_{2v}$ .

Als Austauschfunktional wurde das Slater-Funktional verwendet, das Coulombpotential ist in der Monopolnäherung berechnet worden. Da Natrium im we-



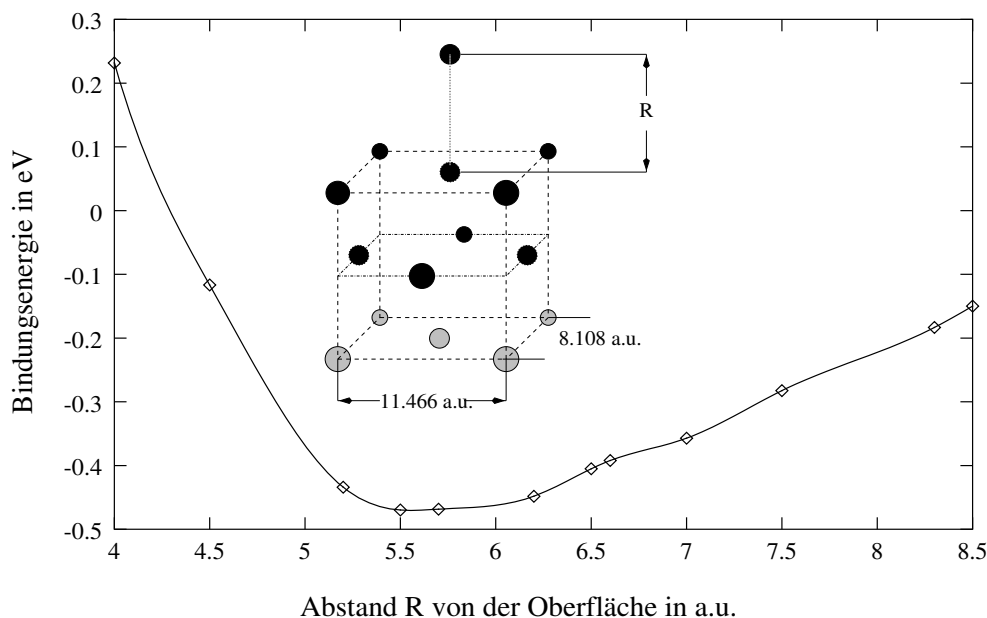
**Abbildung 7.1:** Die (110)-Oberfläche eines kubisch raumzentrierten Kristalls.

---

<sup>1</sup>body centered cubic

<sup>2</sup>Für die Klassifizierung von Oberflächen im Rahmen Miller'schen Indizes siehe z.B. [85].

<sup>3</sup>Die Rekonstruktion beschreibt eine Neuordnung der Oberflächenatome gegenüber der reinen Kristallstruktur. Bei der Relaxation hingegen bleibt die relative Lage der Oberflächenatome gleich, es ändert sich aber der Ebenenabstand. Dies betrifft in der Regel nur die äußerste Atomlage, kann sich aber auch über mehrere Lagen erstrecken.



**Abbildung 7.2:** Die Potentialenergiekurve für die Adsorption in der Topposition.

sentlichen<sup>4</sup> nur ein  $s$ -Elektron zur Bindung beisteuert, ist dies eine akzeptable Näherung.

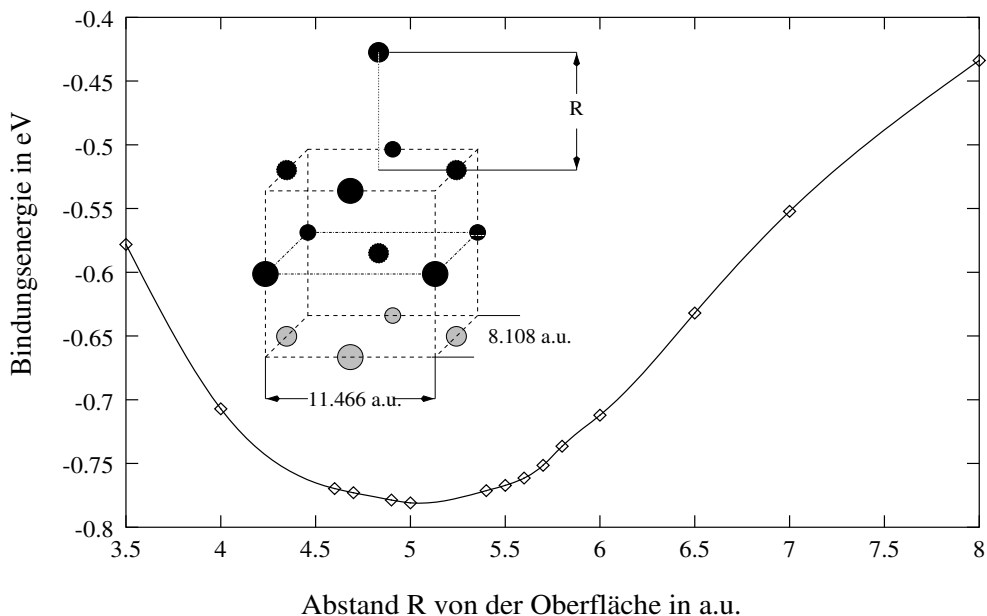
Es zeigt sich, daß die Muldenposition bei einem Bindungsabstand von 5.0 a.u. mit 0.78 eV deutlich stärker gebunden wird als in der Topposition bei einem Abstand von 5.7 a.u. und einer Bindungsenergie von 0.47 eV. Der Bindungsabstand in der Muldenposition ist um 13% kürzer als der Abstand der Ebenen im reinen Kristall bzgl. der (110)-Oberfläche.

Zahl der Natriumatome	Oberfläche	Adsorptionsposition	Bindungsenergie (eV)	Bindungsabstand (a.u.)
Na(4,1,4)	(100)	Mulde	1.6	2.1
Na(9,4)	(100)	Top	0.4	6.0
Na(4,5)	(110)	Mulde	0.8	5.0
Na(5,4)	(110)	Top	0.5	5.7

**Tabelle 7.1:** Die Ergebnisse für die Adsorption an Natrium. Die Atomzahlen in den Klammern entsprechen den Atomen pro Lage, die verwendet wurden. Na(9,4) bedeutet neun Atome in der ersten und vier in der zweiten Lage.

Die Ergebnisse der Berechnungen von Natrium sind in der Tabelle 7.1 zusammengefaßt. Die Potentialenergiekurven bzgl. der (100)-Ebene sind hier nicht dar-

<sup>4</sup>Die Mullikenanalyse bestätigt diese Aussage. Danach bleiben die Orbitale bis zu  $2p_{3/2}$  während der Iterationen vollständig besetzt. Insbesondere bleibt das Adatom neutral, der effektive Ladungstransfer zum Adatom beträgt 0.066 Elektronen.



**Abbildung 7.3:** Die Potentialenergiekurve für die Adsorption in der Muldenposition.

gestellt<sup>5</sup>. Der Tabelle können aber zwei Aspekte entnommen werden:

- Da Natrium in der Muldenposition bei der (100)-Oberfläche deutlich stärker bindet als bei der (110) ist es naheliegend, daß letztere die natürlich vorkommende Kristallfläche ist<sup>6</sup>.
- Natrium bindet in der Muldenposition. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da der vollständige Kristall eine *bcc* Struktur besitzt. Die Muldenposition ist beim Aufbau eines derartigen Kristalls die nächste Position.

Experimentell<sup>7</sup> liegt die Bindungsenergie bei 0.8 eV [86, 87]. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der im Rahmen dieses Modells gefundenen Wert überein.

Es existiert auch eine theoretische Untersuchung bzgl. dieses Systems. Huntington et al. [88] berechneten Bindungsenergie und -abstand im Rahmen des Jellium-Modells. Sie erhielten einen Bindungsabstand von 1.66 Å (3.1 a.u.) und eine Bindungsenergie von 0.374 eV. Im Rahmen des verwendeten Modells ist es dabei nicht möglich Aussagen über die Art der Oberfläche bzw. den Adsorptionsplatz

<sup>5</sup>Diese Oberfläche rekonstruiert und diese Tatsache wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt. Die Symmetrie ist in diesem Fall  $C_{4v}$

<sup>6</sup>Die am leichtesten zu entfernenden Atome bestimmen i.a. diese Oberfläche.

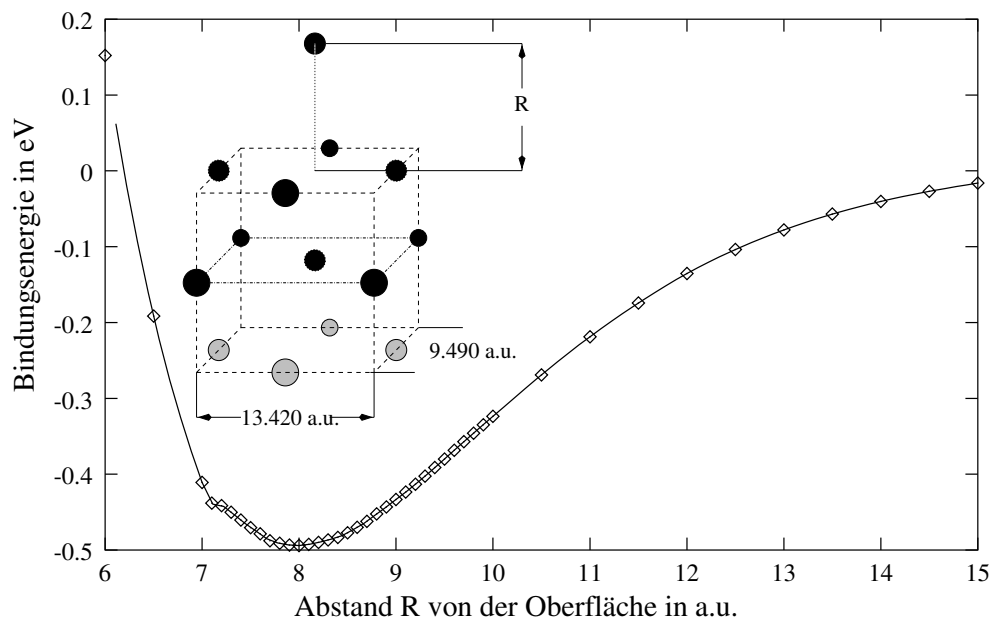
<sup>7</sup>In der Arbeit von Vollmer und Träger wurde die Bindungsenergie von Natriumatomen an Natriumclustern verschiedener Größe untersucht. Die Bindungsenergie konvergiert mit zunehmender Clustergröße gegen 0.8 eV. Dies sollte dann die Bindungsenergie an einer (110)-Oberfläche sein, da diese die natürliche Oberfläche ist.

zu treffen, was eine Bewertung dieses Ergebnisses erschwert. Die Bindungsenergie liegt aber deutlich zu niedrig.

## 7.2 Die Adsorption von Barium an Barium

Nachdem mit Natrium ein relativ leichtes Element untersucht wurde, ist der nächste Schritt zu einem Element mit deutlich höherer Ordnungszahl<sup>8</sup>. Vom Standpunkt der Kristall- und Elektronenstruktur her hat Barium die größte Ähnlichkeit mit Natrium und besitzt zudem eine deutlich höhere Ordnungszahl.

Der Kristall besitzt eine *bcc* Struktur mit einer Gitterkonstanten von  $a_0 = 9.5$  a.u., die Symmetrie der (110)-Oberfläche ist wieder  $C_{2v}$ . Barium hat im Gegensatz zu Natrium eine gefüllte Valenzschale<sup>9</sup>. Die Basisfunktionen bestehen aus den neutralen Wellenfunktionen  $1s_{1/2}$  bis  $4d_{5/2}$  für den Core- und  $5s_{1/2}$ ,  $5p_{1/2}$ ,  $5p_{3/2}$ ,  $6s_{1/2}$ ,  $6p_{1/2}$  und  $6p_{3/2}$  für den Valenzbereich. Als Austauschfunktional wurde



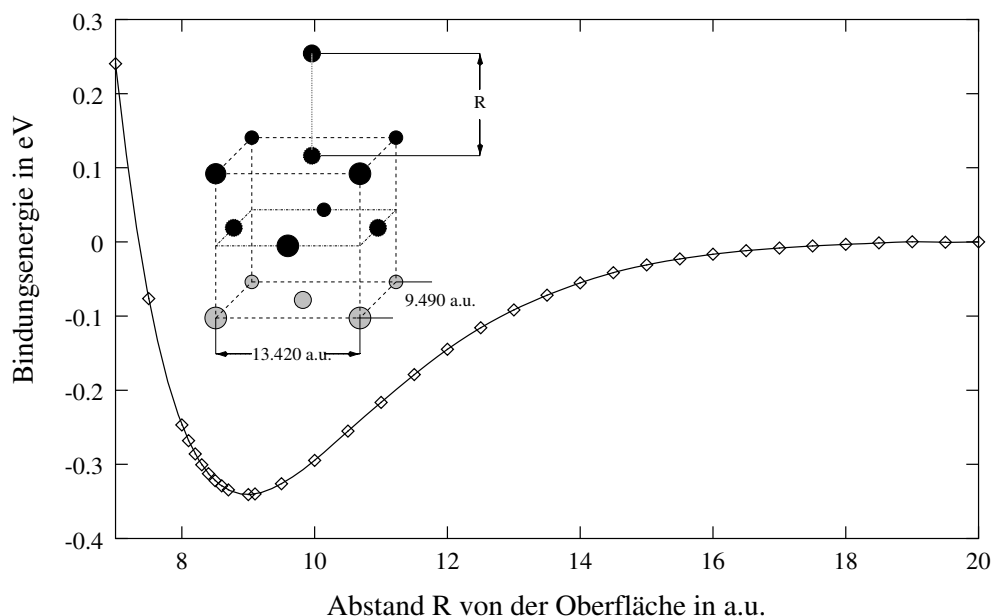
**Abbildung 7.4:** Die Adsorption von Barium in der Muldenposition

ebenfalls das Slater-Funktional verwendet und das Coulombpotential ist wieder in der Monopolnäherung berechnet worden. Da Barium im wesentlichen<sup>10</sup> nur *s*-

<sup>8</sup>Da die Berechnungen mit einem relativistischen Programm erfolgen, ist es natürlich nahelegend auch relativistische Systeme zu untersuchen.

<sup>9</sup>Dies hat den Vorteil, daß die Rechnungen sehr schnell konvergieren. Hierdurch können deutlich mehr Adsorbatabstände berechnet werden und die Potentialkurven sind sehr glatt.

<sup>10</sup>Nach der Mullikenanalyse bleiben die Orbitale bis zu  $5p_{3/2}$  während der Iterationen nahezu vollständig besetzt. Insbesondere bleibt das Adatom neutral, der effektive Ladungstransfer vom Adatom beträgt 0.028 Elektronen.



**Abbildung 7.5:** Die Adsorption in der Top-Position

Elektronen zur Bindung beisteuert, ist dies auch hier eine akzeptable Näherung. Untersucht wurde nur die (110)-Oberfläche.

Als Ergebnis ergibt sich wieder die Muldenposition als die stabilere Konfiguration. Die Bindungsenergie ist etwas geringer als beim Natrium-System.

Bedauerlicherweise gibt es weder Experimente noch andere Rechnungen zur Adsorption von Barium an einer Bariumoberfläche.

### 7.2.1 Variation der Clustergröße

Um das Verhalten der Bindungsenergie mit der Zahl der Atome zu bestimmen, wurden die gleichen Basisfunktionen verwendet, jetzt jedoch mit einer 0.2-fachen Ionisation<sup>11</sup>. Dies führt zu einer leichten Kontraktion der Wellenfunktionen und sollte somit die Bindungsverhältnisse innerhalb eines Festkörpers besser beschreiben<sup>12</sup>.

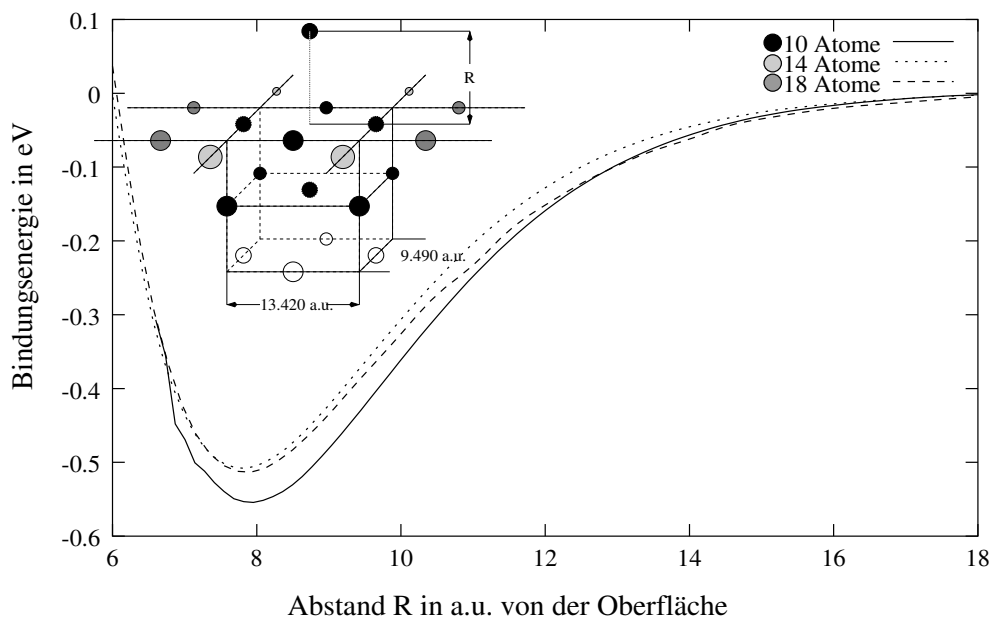
Zur Anwendung kamen drei Cluster-Geometrien<sup>13</sup>:

- $Ba_9(4,5)$

<sup>11</sup>Diese Basis bewirkt bei  $Ba_2$  die tiefste totale Energie. Siehe auch Abschnitt 9.1.1 auf Seite 74.

<sup>12</sup>Diese Änderung der Basis bewirkt im Fall des neunatomigen Clusters eine Erhöhung der Bindungsenergie um 0.05 eV in der Muldenposition und ist daher eigentlich vernachlässigbar.

<sup>13</sup>Die tiefgestellten Indizes geben die Gesamtzahl an Clusteratomen an.



**Abbildung 7.6:** Die Abhängigkeit der Adsorption von der Clustergröße. Die einzelnen Cluster bestehen aus jeweils 9, 13 und 17 Bariumatomen.

- $Ba_{13}(8,5)$
- $Ba_{17}(12,5)$

Es sind jeweils nur zwei Ebenen verwendet worden<sup>14</sup>. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.2.1 dargestellt.

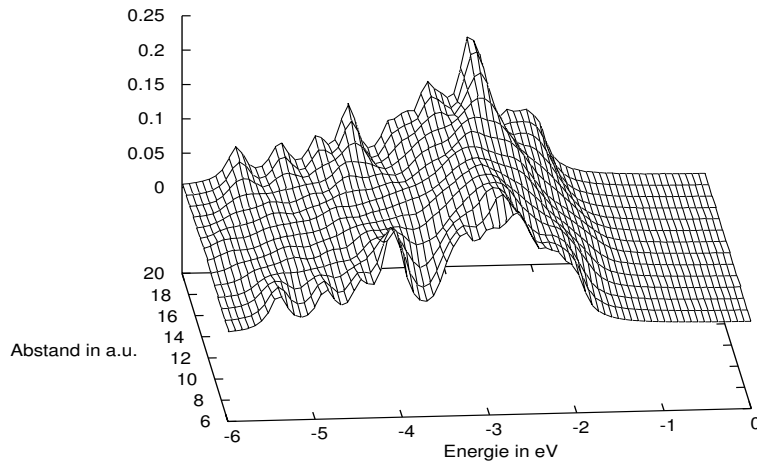
## 7.2.2 Die elektronische Zustandsdichte

Da die Cluster einen Festkörper simulieren sollen, müssen sie in der Lage sein, eine Bandstruktur auszubilden. Die Einteilchenenergien werden in diesem Fall quasi-kontinuierlich. Um von den diskreten Werten zu einer Zustandsdichte zu gelangen, werden die Einteilchenenergien mit Hilfe einer Lorentzfunktion *aufgeweicht*<sup>15</sup>.

Die elektronische Zustandsdichte für den Cluster bestehend aus 17 Atomen als Funktion des Abstandes des Adatoms ist in Abbildung 7.7 dargestellt. In dieser Abbildung ist eine Bandstruktur sowie deren Änderung aufgrund des Adsorbats erkennbar. Besonders ausgeprägt ist das *sp*-Valenzband im Bereich von -3.5 bis -2 eV zu erkennen. In Abbildung 7.7 sind nur die besetzten Zustände dargestellt. Die Fermi-Energie des Systems liegt bei -1.9 eV. Das Valenzband geht nahtlos in das Leitungsband über, dieses reicht bis zum positiven Kontinuum.

<sup>14</sup>Mehr Ebenen wären interessant gewesen. Dies war aber zum damaligen Zeitpunkt technisch nicht berechenbar.

<sup>15</sup>Ein typischer Wert für die Halbwertsbreite ist 0.25 eV.



**Abbildung 7.7:** Die elektronische Zustandsdichte in der Nähe der Fermi-Kante. Es sind nur die besetzten Zustände dargestellt.

### 7.3 Zusammenfassung

Die beiden Beispiele zeigen, daß mit der Simulation einer Festkörperoberfläche hinsichtlich der Beschreibung von Adsorptionsvorgängen realistische Ergebnisse erzielt werden können. Diese Resultate rechtfertigen den Schritt, dieses Modell auf ein komplexeres und damit auch interessanteres System anzuwenden.

Leider ist der numerische Aufwand enorm hoch, so daß derzeit nicht viele oder beliebig große Systeme untersucht werden können. Daher wird im nächsten Kapitel eine der anspruchsvollsten Konstellationen im Bereich der Adsorption untersucht<sup>16</sup>.

---

<sup>16</sup>Wenn schon keine Vielzahl von Systemen untersucht werden kann, so sollte somit wenigstens an einem der anspruchsvollsten Problemen die Möglichkeiten der Cluster-Näherung getestet werden.





# Kapitel 8

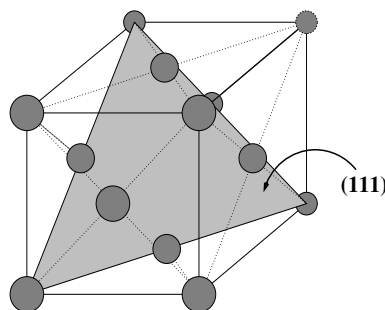
## Adsorption von CO an Pt(111)

Die Adsorption von Kohlenmonoxid an einer Platinoberfläche gehört zu den wohl interessantesten Systemen. Zum einen hat Platin zwei offene Schalen, was es numerisch sehr schwer handhabbar macht. Zudem ist Platin ein stark relativistisches System. Platin besitzt eine offene  $d$ -Schale, über die im wesentlichen die Bindung mit Adsorbaten stattfindet. Die Beschreibung dieser Bindung ist mit den meisten Modellen nicht möglich.

Auf der anderen Seite ist die Adsorption von CO sehr interessant, da es relativ stark bindet, aber trotzdem als Molekül im wesentlichen neutral bleibt. Von daher ist dieses System sehr gut für die Beschreibung durch ein Cluster-Modell geeignet.

Platin bildet einen kubisch flächenzentrierten (fcc)<sup>1</sup> Kristall. Die Oberfläche, die am wenigsten relaxiert und nicht rekonstruiert, ist die (111)-Oberfläche. Adams, Nielsen und Van Hove verbesserten die Analyse von LEED<sup>2</sup>-Spektren durch Vergleich der Spektren mit berechneten Werten [89]. Sie fanden, daß die oberste Schicht der Pt(111)-Oberfläche um 1% nach außen relaxiert. Der angegebene Fehler liegt bei  $\pm 0.1 \text{ \AA}$ , so daß eine Vernachlässigung dieser Relaxation bei der Modellierung als gerechtfertigt erscheint.

Diese Oberfläche ist Bestandteil der kubisch dichtesten Kugelpackung. Von daher existieren vier mögliche Adsorptionsplätze:



**Abbildung 8.1:** Die (111)-Oberfläche eines kubisch flächenzentrierten Kristalls.

<sup>1</sup>face centered cubic

<sup>2</sup>Low Energy Electron Diffraction

- Topposition: Die Adsorption findet zentral über einem Kristallatom statt.
- Brückenposition: Das Adsorbat wird über der Mitte der Verbindungslinie zweier benachbarter Oberflächenatome gehalten.
- Die Muldenposition, die zu einer kubisch dichtesten Kugelpackung gehört: Die Adsorption findet über dem Mittelpunkt des gleichseitigen Dreiecks benachbarter Oberflächenatome statt. Dabei befindet sich erst in der dritten Kristallebene ein Atom zentral unter dem Adsorbat.
- Die Muldenposition, die zu einer hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp)<sup>3</sup> gehört: Die Adsorption findet über dem Mittelpunkt des gleichseitigen Dreiecks benachbarter Oberflächenatome statt. Dabei befindet sich bereits in der zweiten Kristallebene ein Atom zentral unter dem Adsorbat.

Die Gitterkonstante von Platin beträgt  $a_0 = 7.41$  a.u. bzw.  $a_0 = 3.92$  Å.

Ferner existieren sowohl zahlreiche Experimente als auch theoretische Untersuchungen zu diesem System. Als erstes wird daher ein Überblick über die experimentellen Ergebnisse gegeben. Danach erfolgt eine Zusammenfassung der theoretischen Resultate. Hierbei wird weitestgehend die historische Reihenfolge eingehalten.

Fast allen Experimenten und Theorien liegt eine Arbeit von Blyholder [90] aus dem Jahr 1964 zugrunde, die sogenannte *Blyholder view* der Chemisorption von CO an Metallen. Blyholder untersuchte das Adsorptionsverhalten mit Hilfe eines Hückel-Modells (siehe Abschnitt 6.2.1). In diesem Modell ist die Bildung von Molekülorbitalen von CO und deren Wechselwirkung mit der Metalloberfläche untersucht worden. Das  $sp_z$ -Hybrid vom Kohlenstoff bildet zusammen mit dem  $p_z$ -Orbital vom Sauerstoff sogenannte molekulare  $\sigma$ -Wellenfunktionen, während die jeweiligen  $p_x$ - und  $p_y$ -Orbitale zwei  $\pi$ -Orbitale bilden. Das  $\sigma$ -Orbital geht dann eine Bindung mit dem  $sp$ -Band der Metalloberfläche ein. Dies bewirkt einen großen formalen Ladungsübertrag zum Metall hin. Das CO-Molekül als solches bleibt jedoch nahezu neutral. Dies wird über eine Rückgabe von Elektronen z.B. vom  $d$ -Band des Metalls in die nicht-bindenden  $\pi$ -Orbitale des CO's bewirkt. Auf diese Weise wird sowohl die Bindung des Kohlenstoffs an das Metall gestärkt, als auch die Bindung innerhalb des CO's abgeschwächt, da die  $\pi$ -Orbitale einen Knoten zwischen den Atomen haben und somit die Elektronendichte dort *ausdünnen*<sup>4</sup>. Dies stabilisiert die Bindung von CO an das Metall.

Die Änderung des Bindungsverhaltens vom Kohlenstoff am Sauerstoff aufgrund der Adsorption erscheint abhängig vom Adsorptionsplatz. Dieser beeinflusst direkt das Maß des Austauschs bzw. der Verschiebung an Ladung. Als Folge kann

---

<sup>3</sup>hexagonal closest package

<sup>4</sup>Eine analoge Beschreibung ist die Anregung eines CO-Elektrons aufgrund der Adsorption.

die Frequenz der Streckschwingung des CO-Moleküls dazu verwendet werden, den Adsorptionsplatz an der Oberfläche zu bestimmen. Durch die Reduzierung der Bindungsenergie innerhalb des CO's nach der Adsorption erniedrigt sich die Frequenz für die Streckschwingung des Moleküls. Dieser Effekt wird im wesentlichen durch die Elektronenrückgabe der metallischen  $d_\pi$  Zustände bestimmt. In der Brücken- und Muldenposition ist der Überlapp mit diesen Orbitalen größer und daher sollte die intramolekulare Bindung abgeschwächt werden. Damit sinkt auch die Schwingungsfrequenz [91].

Diese Sichtweise der Bindung wurde vielfach untersucht und diskutiert und scheint weitestgehend akzeptiert zu sein<sup>5</sup>. Es gibt auch einige wenige Gruppen, die an dieser Sichtweise Zweifel äußern. Im wesentlichen argumentieren sie, daß das nichtbindende  $2\pi^*$ -Orbital von CO nach der Adsorption oberhalb der Fermi-Energie liegt [92] und demzufolge nicht besetzt werden kann.

## 8.1 Experimentelle Ergebnisse

Apai et al. [93] sind die ersten gewesen, welche 1976 die Orientierung von CO auf einer Pt(111)-Oberfläche untersuchten. Sie verglichen dazu die winkelaufgelösten Photoemissionen des adsorbierten CO's und mit theoretischen Rechnungen. Unter der Annahme, daß die Wellenfunktionen des CO's nicht wesentlich durch die Adsorption an der Oberfläche verändert werden, fanden sie heraus, daß das CO-Molekül senkrecht auf der Oberfläche stehend adsorbiert wird. Dabei bindet der Kohlenstoff an das Metall. Ein weiteres wichtiges Ergebnis dieser Untersuchung war die Erkenntnis, daß die  $5d$ -Orbitale des Platins stark an der Bindung beteiligt sind.

Ein Jahr später untersuchten Ertl et al. [94] die Chemisorption von CO an der Pt(111)-Oberfläche bei einer Temperatur von 170 K. Sie fanden anhand von LEED-Spektren heraus, daß bei einer Bedeckung<sup>6</sup> von  $\theta = \frac{1}{3}$  eine  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}/R30^\circ$  Überstruktur von adsorbiertem CO gebildet wird. Nimmt die Bedeckung bis  $\theta = 0.5$  weiter zu, so wandelt sich diese Struktur in eine  $c(4 \times 2)$  Formation um. Obwohl Fritzsche et al. [95] zeigten, daß erst die Topposition und bei höherer Bedeckung die Brückenposition besetzt wird, ordneten Ertl und seine Mitarbeiter die stärkste Bindung der Adsorption an der Muldenposition zu. Sie beriefen sich dabei auf die

---

<sup>5</sup>Eine interessante Frage dabei ist: In wieweit bleiben die molekularen Orbitale erhalten? In der Praxis werden diese Orbitale mit denen des Metalls mischen und eine klare Aussage ist eigentlich nicht mehr möglich. Aus diesem Grund werden in der Regel auch immer Bruchteile von Elektronen angegeben, die in das  $2\pi^*$ -Orbital des CO's übertragen werden. Dabei werden die molekularen Wellenfunktionen der Bindung auf die des reinen CO's projiziert. Auf diese Weise kommen Fragmente von Elektronen als Besetzungszahl der CO-Wellenfunktionen zustande.

<sup>6</sup>Die Bedeckung gibt hier die Zahl der Moleküle pro Oberflächenatom an.

experimentelle Erfahrung<sup>7</sup> und äußerten Zweifel an den anderen Ergebnissen. Die Bindungsenergie bei niedriger Bedeckung bestimmten sie anhand der Änderung der *work function*<sup>8</sup> zu  $1.43 \pm 0.04$  eV<sup>9</sup>.

Im gleichen Jahr erschienen die Ergebnisse von McCabe und Schmidt [96]. Sie fanden die gleichen Ergebnisse wie Ertl und stimmten dessen Schlußfolgerungen bzgl. der Adsorptionsplätze zu. Die zwei Bindungsenergien bestimmten sie zu  $1.31 \pm 0.02$  eV und  $0.97 \pm 0.02$  eV.

Horn und Pritchard [97] hingegen ermittelten zum gleichen Zeitpunkt die Bindungsenergie zu  $1.69 \pm 0.12$  eV.

Ein Jahr später veröffentlichten Hopster und Ibach ihre Ergebnisse. Unter Berufung auf die Arbeiten von Blyholder [90], ordneten sie die Adsorption aufgrund der Frequenzen den Top- und Brückenplätzen zu. Mit dem TDS<sup>10</sup>-Verfahren entdeckten sie nur eine Bindung. Dies deutet darauf hin, daß die Bindungsenergien der beiden Adsorptionsplätze sehr eng beieinander liegen. Erst mit der ELS<sup>11</sup> konnten diese beiden Adsorptionsplätze unterschieden werden. Bei niedriger Bedeckung betragen die Frequenzen an der Topposition bei einer Temperatur von 150 K  $\omega_{Pt-CO} = 476$  cm<sup>-1</sup> und  $\omega_{C-O} = 2089$  cm<sup>-1</sup>. Bei höherer Bedeckung entstehen zwei neue Frequenzen die zu der Brückenposition gehören:  $\omega_{Pt-CO} = 379$  cm<sup>-1</sup> und  $\omega_{C-O} = 1880$  cm<sup>-1</sup>. Die Intensitäten bei höherer Bedeckung deuten auf eine gleichmäßige Besetzung der beiden Adsorptionsplätze hin.

Kelemen et al. [99] bestimmten die Bindungsenergie zu  $1.34 \pm 0.04$  eV. Das Gleiche erhielten Winicur et al. [100]. Sie fanden, daß die Bindungsenergie bis zu einer Bedeckung von  $\theta = 0.5$  konstant bei  $1.35 \pm 0.05$  eV liegt. Sie verwendeten dabei die LEMS<sup>12</sup>-Technik bei einer Temperatur zwischen 419 und 505 K.

Steiniger, Lehwald und Ibach [101] fanden 1982 eine Besetzung der Brückenplätze bereits ab einer Bedeckung von  $\theta = 0.17$ . Bis zu diesem Wert werden nur Toppositionen besetzt. Sie fanden eine Bindungsenergie von  $1.50 \pm 0.16$  eV.

Hayden und Bradshaw [102] entdeckten im Bereich der Streckfrequenzen von an Brückenplätzen adsorbiertem CO zusätzliche Frequenzen, die sie der Muldenposition zuordneten. Sie bestimmten den Unterschied in der Bindungsenergie zwischen diesen beiden Positionen zu  $0.04 \pm 0.01$  eV.

---

<sup>7</sup>Die Adsorption von CO an Nickel und Palladium findet lediglich an Mulden- und Brückenplätzen statt.

<sup>8</sup>Diese Funktion stellt die Austrittsarbeit für ein Elektron in Abhängigkeit von der Bedeckung dar.

<sup>9</sup>Diese Werte sind gewöhnlich die extrapolierten Werte für eine Bedeckung von  $\theta \rightarrow 0$ .

<sup>10</sup>**T**hermal **D**esorption **S**pectroscopy

<sup>11</sup>**E**lectron **L**oss **S**pectroscopy

<sup>12</sup>**L**ow **E**nergy **M**olecular **B**eam **S**cattering

Somorjai et al. [103,104] gelang es, die Geometrien der Adsorption zu bestimmen. Sie fanden dabei folgende Abstände:

- Topposition:  $d_{Pt-C} = 1.85 \pm 0.1 \text{ \AA}$
- Brückenposition:  $d_{Pt-C} = 2.08 \pm 0.07 \text{ \AA}$ , bzw. den Abstand von der Oberfläche:  $d_{Metall-C} = 1.55 \pm 0.07 \text{ \AA}$
- $d_{C-O} = 1.15 \pm 0.05 \text{ \AA}$ .

Sie bestätigten zudem, daß CO senkrecht auf der Oberfläche steht und der Kohlenstoff mit dem Platin bindet.

Im Gegensatz zu Winicur et al. [100] fanden Seebauer, Kong und Schmidt [105], daß die Bindungsenergie mit zunehmender Bedeckung von  $1.29 \pm 0.09 \text{ eV}$  bis auf  $0.69 \pm 0.09 \text{ eV}$  abnimmt. Dabei sinkt die Bindungsenergie bis  $\theta \approx 0.5$  nahezu linear und nimmt dann stark ab.

Schweizer et al. [106] bestimmten die Streckfrequenzen von CO mittels IRAS<sup>13</sup> und ermittelten dabei den Unterschied in der Bindungsenergie zwischen Top- und Brückenposition zu  $60 \text{ meV}$ . Sie erklärten diesen Unterschied mittels frustrierter Translationen und Rotationen. Mieber, Whitman und Ho [107] fanden hingegen einen Unterschied zwischen diesen Positionen von  $0.027 \pm 0.002 \text{ eV}$  bei  $\theta = 0.09$ . Dieser Wert sinkt mit zunehmender Bedeckung linear bis zu einem Wert von  $-0.043 \pm 0.002 \text{ eV}$  bei  $\theta = 0.44$  und steigt wieder bis  $-0.001 \pm 0.002$  bei  $\theta = 0.5$ . Bis  $\theta = 0.44$  geben sie folgende Formel zur Bestimmung des Energieunterschieds an<sup>14</sup>:

$$\Delta E = 0.039 - 0.126 \times \theta_{CO}(ML) \text{ eV.}$$

Während die meisten Messungen bei relativ hohen Temperaturen durchgeführt wurden, untersuchten Nekrylova et al. [108] die Adsorption bei einer Temperatur von  $20 \text{ K}$ . In diesem Bereich wird die Sättigung bei  $0.5$  Monolagen erreicht. Bei dieser Temperatur findet nahezu keine Diffusion statt, so daß bereits ab einer Bedeckung von  $\theta = 0.35$  eine metastabile Adsorption in der Muldenposition erreicht wird. Es wurden vier Frequenzen für die Streckschwingung von adsorbiertem CO gefunden:

- Physisorbiertes CO:  $\omega_{C-O} = 2143 \text{ cm}^{-1}$
- Chemisorbiertes CO, Topposition:  $\omega_{C-O} = 2103 \text{ cm}^{-1}$
- Chemisorbiertes CO, Brückenposition:  $\omega_{C-O} = 1858 \text{ cm}^{-1}$

<sup>13</sup>Infrared Reflexion Absorption Spectroscopy

<sup>14</sup>ML ist hierbei die Bedeckung in Monolagen.

- Chemisorbiertes CO, Muldenposition:  $\omega_{C-O} = 1736 \text{ cm}^{-1}$

Fukutani, Song und Murata [109] stellten 1995 fest, daß zum einen bei hoher Bedeckung sowohl die Top-, als auch Brückenpositionen besetzt sind. Zum anderen kann durch Einstrahlung von Laserlicht der Wellenlänge  $\lambda = 193 \text{ nm}$  an der Topposition adsorbiertes CO desorbiert werden.

1997 veröffentlichten Yeo, Vattuone und King [110] neue Ergebnisse zur Bindungsenergie von CO an Pt(111). Sie verwendeten bei der Messung ein neues Verfahren: Single Crystal Adsorption Calorimetry (SCAC). Mit dieser Methode fanden sie eine deutlich höhere Bindungsenergie als bisher gemessen wurde. Die Bindungsenergie sinkt von einem Anfangswert bei minimaler Bedeckung von  $1.86 \pm 0.20 \text{ eV}$  über  $1.22 \pm 0.20 \text{ eV}$  bei  $\theta = 0.5$  bis  $0.67 \pm 0.03 \text{ eV}$  bei Sättigung. Den Unterschied mit den älteren Meßwerten vermuteten sie darin, daß die Temperaturinvarianz der *work function* möglicherweise falsch ist. Die meisten Bindungsenergien wurden aber über diese Funktion bestimmt. Die Autoren untersuchten auch die paarweise laterale Abstoßung zwischen adsorbierten CO-Molekülen mit Hilfe einer Monte-Carlo Simulation. Sie fanden bei einer Bedeckung von  $\theta = \frac{1}{3}$  eine Abstoßung von ungefähr  $0.04 \text{ eV}$ .

Zwei interessante Arbeiten sind im Jahr 1999 veröffentlicht worden. Diese bestätigen direkt oder indirekt die Richtigkeit der Ergebnisse von Blyholder.

Ford et al. [111] fanden bei einer UV/HREELS<sup>15</sup>-Untersuchung, daß sich die Triplett-Energieniveaus der  $5\sigma$  und  $2\pi^*$  Zustände bei der Adsorption von  $6.2 \text{ eV}$  zu  $5.6 \text{ eV}$  und die gleichen Singulett-Niveaus von  $8.3 \text{ eV}$  zu  $8.2 \text{ eV}$  verschieben. Gleichzeitig entdeckten sie aber auch eine Verbreiterung dieser Niveaus. Dies werteten sie als direkten Beweis für die Gültigkeit der *Blyholder view* bei der Adsorption. Ihre Argumentation war, daß wenn die  $2\pi^*$  Orbitale nicht teilweise besetzt sind, darf sich an der Breite dieser Niveaus aufgrund der Adsorption nichts ändern.

Eine Zuordnung der gemessenen Bilder eines Rastertunnelmikroskops mit berechneten Werten zeigt, daß bei einer Bedeckung von  $\theta = 0.5$  die  $c(4 \times 2)$  Überstruktur des CO's nur mit Top- und Brückenplätzen besetzt sein kann [112]. Dies bestätigt, daß die Zuordnungen der Bindungsplätze aufgrund der Streckschwingungen des CO's richtig waren.

## 8.2 Theoretische Resultate

Eine der ersten theoretischen Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von CO an Platinoberflächen stammt von Rosén, Grundevik und Morović [113] aus dem

---

<sup>15</sup>UltraViolet / High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy

Jahr 1980. Sie untersuchten das Bindungsverhalten anhand der Analyse der Mullikenzahlen und Einteilchenenergien. Sie verwendeten dabei lediglich ein Platinatom. Ein Jahr später untersuchten Yang et al. [114] das gleiche System mit bis zu vier Platinatomen. Ein Ergebnis dieser beiden Untersuchungen war, daß das CO nahezu neutral bleibt. Weitere Aussagen über Bindungsenergie oder -abstand waren zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich.

Ray und Andersen [115] untersuchten das System mit Hilfe einer von ihnen erweiterten Hückel-Methode (ASED)<sup>16</sup>. Diese Methode kombiniert die Einteilchenenergien der Elektronen mit Atom-Atom Abstoßungsenergien. Dabei verwendeten sie zwei verschieden große Cluster, einmal mit vier und einmal mit zehn Platinatomen. Im Rahmen dieses Modells konnten sie die Bindungsreihenfolge bestimmen. Danach adsorbiert CO zuerst an der Top-, danach an der Brücken- und letztlich an den Muldenpositionen. Dabei gibt es bei den Muldenpositionen einen leichten Vorteil für die *fcc*-Struktur. Allerdings ist ihr Modell nicht in der Lage die Bindungsenergie von freiem CO gut zu beschreiben. Diese liegt mit 5.03 eV um mehr als einen Faktor zwei zu niedrig, der Bindungsabstand von 1.09 Å ist etwas zu kurz ( [116]: 11.02 eV und 1.13 Å). Die einzelnen Ergebnisse sind in den Tabellen 8.1, 8.2 und 8.3 dargestellt.

1988 untersuchten Gavezzotti et al. [57] die Adsorption an Platin-Clustern mit bis zu sieben Atomen. Dabei verwendeten sie mehrere Verfahren, zum einen nichtrelativistische (OPP)<sup>17</sup> und relativistische (ORPP)<sup>18</sup> Pseudopotentiale in SCF-Rechnungen und zum anderen eine erweiterte nicht-relativistische Hückel-Methode (EHT)<sup>19</sup> sowie eine relativistisch erweiterte Version (REX)<sup>20</sup>. Den Bindungsabstand von freiem CO bestimmen sie zu 1.224 Å, einen Wert für die Bindungsenergie geben sie nicht an.

Ähnliche Rechnungen mit einer erweiterten Hückeltheorie stammen von Wong und Hoffmann [117]. Sie verwenden dabei lediglich zwei bis drei Platinatome und halten alle Abstände an den experimentellen Werten fest. Auf diese Weise bestimmen sie dann die Bindungsenergie und zeigen die Gültigkeit der *Blyholder view*.

In den Jahren 1995 und 1997 veröffentlichen Roszak und Balasubramanian [118–120] Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von CO an Platin. Zum einen untersuchten sie im Rahmen einer CASSCF<sup>21</sup>-Methode den Bindungswinkel zwischen einem Platinatom und dem Schwerpunkt eines CO-Moleküls [118]. Dabei finden sie heraus, daß CO eine lineare Bindung mit Platin eingeht, in

---

<sup>16</sup>Atom Superposition and Electron Delocalization

<sup>17</sup>Optimized Pseudo-Potential

<sup>18</sup>Optimized Relativistic Pseudo-Potential

<sup>19</sup>Extended Hückel Theory

<sup>20</sup>Relativistic EXtended Hückel Theory

<sup>21</sup>Complete Active Space Multi-Configuration Self-Consistent-Field

Referenz	[115]	[57]				[117]
Pt-Atome	4 (10)	4 (7)	7	4 (7)	4	2
Methode	ASED	OPP	ORPP	EHT	REX	EHT
BE (eV)	1.86 (1.66)	0.69 (0.74)	4.21	3.09 (2.67)	4.01	2.78
$d_{Pt-C}$ (Å)	2.05	2.18 (2.17)	2.05	—	—	—
$d_{C-O}$ (Å)	1.16	1.22	—	—	—	—
Referenz	[118]	[119]		[120]		[92]
Pt-Atome	1	1	1	2	2	13
Methode	CASSCF	CASSCF	MRSDCI	CASSCF	MP2	LCPSAO
BE (eV)	2.52	1.89	1.86	1.44	—	0.95
$d_{Pt-C}$ (Å)	1.88	1.90	1.90	2.03	1.86	2.09
$d_{C-O}$ (Å)	1.14	1.15	1.15	1.11	1.14	—
Referenz	[121, 122]			[123]	[124]	[72]
Pt-Atome	4	4	13	6 Lagen	6+5 L	91
Methode	PP-SCF	PP-SCF	PP-SCF	PP-Slab	PP-SZ	PP-SCF
BE (eV)	0.90	0.95	0.19	1.45	1.64	2.44
$d_{Pt-C}$ (Å)	1.99	1.95	2.16	1.88	1.85	—
$d_{C-O}$ (Å)	1.10	1.11	1.11	1.15	1.15	—
Referenz	[125]					[127]
Pt-Atome	2 Lagen Slab-Modell					2-3 L
Methode	LDA	GGA/BP	GGA/PW	SR	NR	emp.
BE (eV)	2.33	1.41	1.55	1.42	0.83	1.75
$d_{Pt-C}$ (Å)	1.90				2.01	1.84
$d_{C-O}$ (Å)	1.14 – fixiert					1.31

**Tabelle 8.1:** Zusammenfassung der theoretischen Ergebnisse für die Adsorption von CO an der Topposition.

der das C-Atom an das Platinatom ankoppelt. Zusammen mit der MRSDCI<sup>22</sup>-Methode bestimmen sie die Potentialenergiekurven für lineares PtCO [119]. Danach werden die gleichen Berechnungen für Pt<sub>2</sub>CO durchgeführt, wobei jetzt zusätzlich die Brückenposition bestimmt wird [120]. In allen Rechnungen verwenden sie ein relativistisches effektives Core-Potential. Innerhalb dieses Potentials werden die  $5d^9 6s^1$  Valenzzustände beschrieben. Als ein Ergebnis finden sie eine Adsorptionsbarriere von 0.74 eV bei der Adsorption an der Brückenposition.

Ohnishi und Watari [92] verwenden einen Cluster aus Platinatomen mit einem relativistischen Pseudopotential (LCPSAO)<sup>23</sup>. Dabei werden Cluster mit unterschiedlich vielen Atomen berechnet. Diese Cluster werden in ein effektives Modell-

<sup>22</sup>Multi-Reference Singles and Doubles Configuration Interaction

<sup>23</sup>Linear Combination of Pseudopotential Atomic Orbitals



Referenz	[115]	[57]				[117]
Pt-Atome	4 (10)	3 (4)	2 (4)	4 (7)	4	2
Methode	ASED	OPP	ORPP	EHT	REX	EHT
BE (eV)	1.08(1.26)	0.78 (0.82)	4.38 (3.34)	4.48 (3.87)	6.07	2.65
$d_{Pt-C}$ (Å)	1.65	2.45 (2.35)	2.04 (2.01)	—	—	—
$d_{C-O}$ (Å)	1.18	1.226	—	—	—	—

Referenz	[120]	[92]	[127]
Pt-Atome	2	2	2-3 L
Methode	MP2	CASSCF	LCPSAO
BE (eV)	3.17	1.13	1.08
$d_{Pt-C}$ (Å)	1.90	1.96	3.14
$d_{C-O}$ (Å)	1.19	1.15	—

**Tabelle 8.2:** Zusammenfassung der theoretischen Ergebnisse für die Adsorption von CO an der Brückenposition.

potential eingebettet. Die Clustergrößen<sup>24</sup> sind dabei  $13_{37}$  (7+3+3) für die Top-,  $19_{42}$  (6+6+7) für die Mulden- und  $22_{52}$  (8+7+7) für die Brückenposition. Der CO-Abstand ist bei einem Wert von 1.13 Å festgehalten. Dies ist eine der wenigen Arbeiten, welche die *Blyholder view* für dieses System als ungültig erklären. Das Austauschfunktional ist in der LDA-Näherung ohne Gradientenkorrektur berechnet worden.

Angesichts der Zweifel an der *Blyholder view* untersuchten Illas et al. [121, 122] die Adsorption an Pt-Clustern. Dabei verwendeten sie in der ersten Arbeit lediglich 4 Platinatome, wobei in der ersten Ebene ein Atom liegt. Zur Anwendung kommt ein effektives Core-Potential, in welchem alle Zustände bis zu den  $5d$ -Orbitalen eingefroren sind. Das zentrale Atom wird mit den  $5d$  und  $6s$  Zuständen beschrieben, bei den anderen Atomen werden die  $5d$  Wellenfunktionen zusätzlich eingefroren. Die Berechnungen werden in der LDA-Näherung mit einer GTO<sup>25</sup>-Basis selbstkonsistent berechnet. Zusätzlich werden CASSCF-Rechnungen zur Bestimmung der Abstände durchgeführt. Mit der letzten Methode werden keine Bindungsenergien berechnet. In der zweiten Arbeit ist der Cluster mit 4 Atomen in zwei verschiedenen Basissätzen beschrieben. Hinzu kommen die Berechnungen zu einem  $Pt_{13}(7, 3, 3)$ -Cluster. Den Autoren zu Folge kommt es ihnen nicht auf die richtige Beschreibung der Geometrien oder Energien der Adsorption, sondern vielmehr auf die Richtigkeit der *Blyholder view* an. Angesichts der schlechten Resultate sind diese Schlußfolgerungen hinsichtlich der *Blyholder view* mehr als

<sup>24</sup>Die tiefgestellten Zahlen geben die Anzahl der Atome an, die für die Einbettung benutzt wurden. Die Werte in den Klammern stellen die Zahl der Platinatome je Lage dar.

<sup>25</sup>Gaussian Type Orbitals

Referenz	[115]	[57]			
Pt-Atome	4 ( $10_{fcc,hcp}$ )	3 (4)	3 (6)	4 (7)	4
Methode	ASED	OPP	ORPP	EHT	REX
BE (eV)	1.14 (1.11, 1.03)	0.78 (0.82)	1.69 (2.39)	4.89 (4.31)	6.59
$d_{Pt-C}$ (Å)	2.50 (1.55)	2.45	2.10	—	—
$d_{C-O}$ (Å)	1.19	1.23	—	—	—

Referenz	[117]	[92]	[125]			[127]
Pt-Atome	3	19	2 Lagen			2-3 L
Methode	EHT	LCPSAO	ZORA(BP)	SR(BP)	NR (BP)	emp.
BE (eV)	2.49	< 0	1.05	1.18	1.02	3.57
$d_{Pt-C}$ (Å)	—	2.19	2.18		2.25	1.07
$d_{C-O}$ (Å)	—	—	1.15 – fixiert			1.73

**Tabelle 8.3:** Zusammenfassung der theoretischen Ergebnisse für die Adsorption von CO an der Muldenposition.

fragwürdig.

Einen anderen Zugang zur Bestimmung der Adsorption verwenden Nørskov et al. [123,124]. In der ersten Arbeit verwenden sie ein Slab-Modell bestehend aus sechs Lagen. Dieses Modell entspricht einer effektiven Bedeckung von  $\theta = \frac{1}{4}$ . Die Berechnungen innerhalb des Slabs werden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie mit LDA selbstkonsistent unter Verwendung eines Pseudopotentials durchgeführt. Die Energien werden anschließend mit einem GGA-Funktional korrigiert. In der zweiten Arbeit wird dieses Slab-Modell durch Verwendung von fünf Vakuumlagen zu einer Superzelle (SZ) erweitert. Dadurch kann die Periodizität in der dritten Dimension ausgenutzt werden. Innerhalb dieses Modells ergibt sich der Bindungsabstand von freiem CO zum gleichen Wert wie von adsorbiertem, die Bindungsenergie beträgt 10.88 eV.

Einen Cluster aus 91 Platinatomen  $Pt_{91}$  (37, 27, 27) und einen Slab bestehend aus sieben Lagen untersuchten Jennison, Schultz und Sears [72]. Ihr Hauptaugenmerk legten sie auf die laterale Wechselwirkung zwischen adsorbiertem CO. Die Berechnungen wurden selbstkonsistent in der LDA-Näherung mit Pseudopotentialen durchgeführt. Die erhaltene Bindungsenergie variiert von 2.44 eV ( $\theta = 0$ ) über 2.29 eV ( $\theta = \frac{1}{4}$ ) bis 2.35 eV ( $\theta = \frac{1}{3}$ ). Dies zeigt die langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen adsorbierten CO-Molekülen. Die Bindungsabstände werden nicht angegeben.

Ein Slab-Modell bestehend aus zwei Lagen verwendete Philipsen et al. [125]. Sie benutzen das sogenannte ZORA<sup>26</sup>-Verfahren. Durch Abspaltung der Spin-Bahn

<sup>26</sup>Zero Order Regular Approximation

Terme können mit dieser Methode auch skalar-relativistische (SR) Ergebnisse erhalten werden. Ebenso können nicht-relativistische (NR) Resultate bestimmt werden. Die  $1s$ -Orbitale vom Kohlenstoff und Sauerstoff, sowie die  $1s$  bis  $5p$  Orbitale der Platinatome sind bei den Rechnungen eingefroren. Die Ergebnisse werden mit der LDA-Näherung erhalten und anschließend mit GGA-Funktionalen korrigiert. Dabei kommen die GGA-Approximationen von Becke und Perdew sowie Perdew und Wang zum Einsatz. Die effektive Bedeckung beträgt  $\theta = \frac{1}{3}$ , der Abstand zwischen C und O wird während der Berechnungen nicht variiert. Die Brückenposition wurde mit dieser Methode wegen des erhöhten Rechenaufwandes nicht untersucht.

Mit einer Basis aus ebenen Wellen berechneten Aizawa und Tsuneyuki [126] die Adsorption an der Topposition. Sie nutzten ein Slab-Modell, das aus zwei Lagen mit einer Bedeckung von  $\theta = \frac{1}{4}$  bestand. Dabei verwendeten sie ein Pseudopotential in der LDA-Näherung und berechneten die totale Energie des Systems. Interessanterweise geben sie keinerlei Bindungsenergien an. Den Bindungsabstand bestimmen sie zu  $d_{Pt-C} = 1.859 \text{ \AA}$ , der Bindungsabstand des adsorbierten CO's verlängert sich gegenüber dem freien Molekül um  $0.01 \text{ \AA}$  auf  $d_{C-O} = 1.14 \text{ \AA}$ .

Castells et al. [127] hingegen verwenden ein Morsepotential für die Beschreibung von CO und ein empirisches Potential für die Platinatome. Die Potentiale sind an experimentelle Ergebnisse angepaßt worden. Das eigentliche Interesse der Autoren besteht in der Beschreibung des Übergangs von der Chemisorption zur Physisorption. Dabei werden nach und nach zusätzliche Argonlagen auf die Platinoberfläche aufgebracht. Da CO an Platin chemisorbiert und an Argon physisorbiert, soll so der Wechsel zwischen diesen beiden Adsorptionsformen beschrieben werden. Ein Grenzfall stellt dabei die Bindung von CO an Platin dar. Die Berechnungen werden mit einer festen CO-Bindungslänge von  $1.13 \text{ \AA}$  gestartet, wobei ein bis drei Lagen mit Platinatomen verwendet werden. Dabei zeigen sich keinerlei Unterschiede zwischen den Ergebnissen für zwei und drei Atomlagen innerhalb der Oberfläche.

Abgesehen von Ohnishi und Watari [92] bestätigen alle theoretischen Ergebnisse die *Blyholder view*.

## 8.3 Ein Resümee der bisherigen Ergebnisse

Sowohl im Bereich der Experimente als auch der Theorie zeigen sich relativ starke Schwankungen bei den Ergebnissen. So liegt die experimentell gefundene Bindungsenergie für minimale Bedeckung im Bereich<sup>27</sup> von  $1.29 \text{ eV}$  [96] bis  $2.07 \text{ eV}$  [110]. Bei dem Bindungsabstand sieht es besser aus. In diesem Bereich existieren nur die Ergebnisse der Gruppe um Somorjai [103, 104]. So beträgt der

<sup>27</sup>Hier sind die jeweiligen extremalen Fehlergrenzen der Autoren angenommen.

Bindungsabstand in der Topposition zwischen Kohlenstoff und dem nächsten Platinatom  $1.85 \pm 0.1$  Å, in der Brückenposition verlängert sich dieser Abstand zu  $2.08 \pm 0.07$  Å. Der intramolekulare Abstand der Kohlenmonoxid liegt konstant bei  $1.15 \pm 0.05$  Å. Eindeutigkeit besteht in der experimentellen Sichtweise, daß das Molekül senkrecht zur Oberfläche mit dem Kohlenstoffatom in Richtung Platin bindet. Dabei bleibt das Molekül weitgehend neutral. Die Bindungsenergien zwischen den verschiedenen Adsorptionsplätzen werden als sehr klein angegeben und liegen im Bereich von 50 meV. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die anderen Positionen erst bei relativ hoher Bedeckung besetzt werden. In diesem Bereich sind die direkten als auch indirekten<sup>28</sup> Wechselwirkungen der CO-Moleküle nicht zu vernachlässigen.

Im Bereich der Theorie schwanken die Ergebnisse noch drastischer. Hier zeigt sich die Ausnahmestellung des Platins. Die relativistische Natur dieses Elements sowie die  $5d$ -Wellenfunktionen sind in den meisten Theorien schwer zu beschreiben. Semi-empirische Modelle versagen genauso wie nicht-relativistische Beschreibungen des Systems. Insbesondere müssen die  $d$ -Bänder des Platins in der Theorie berücksichtigt werden. Diese bilden relativ lokalisierte Zustände<sup>29</sup>, welche z.B. mit einem Jellium-Modell, das von einer homogen verteilten Ladung ausgeht, nicht beschrieben werden können. Die  $d$ -Wellenfunktionen erfordern zudem für eine Charakterisierung im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie sehr große effektive Basen zur Darstellung der einzelnen Atome<sup>30</sup>. Dies führt auch zu einem weiteren Problem bei der Verwendung von Slab- oder Superzellen-Modellen. Die Einheitszellen, in denen die Adsorption bestimmt werden soll, sind daher möglichst klein zu halten. Dies führt dann aber aufgrund der Periodizität zu effektiven Bedeckungen. Mit der Bedeckung einhergehend ist aber die Wechselwirkung der Adsorbate untereinander verknüpft. Diese sind aber nicht vernachlässigbar. So zeigen fast alle experimentellen Ergebnisse einen Rückgang der Bindungsenergie mit zunehmender Bedeckung.

Die gefundenen Bindungsenergien im Fall der Topadsorption liegen im Bereich von 0.19 eV [122] bis 4.21 eV [57]. Unter Vernachlässigung von nicht-relativistischen Rechnungen und Kalkulationen mit weniger als zehn Atomen liegt die Bindungsenergie zwischen 1.45 eV und 2.44 eV<sup>31</sup>.

<sup>28</sup>Hierunter werden die Wechselwirkungen des Moleküls mit der Oberfläche verstanden. Diese Effekte sind nicht einfach zu beschreiben.

<sup>29</sup>Lokalisiert bedeutet hier eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Bereich der Kerne. Das Band erhält auf diese Weise eine räumliche Struktur.

<sup>30</sup>Viele Gruppen haben versucht die  $d$ -Zustände einzufrieren. Sie erhalten dabei aber weder vernünftige Bindungsenergien, noch das richtige Bindungsverhalten, also der stärksten Bindung in der Topposition.

<sup>31</sup>Die Ergebnisse von Illas et al. [122] mit 13 Atomen sind hier ausgelassen. Im Rahmen ihrer Theorie haben sie, abgesehen vom zentralen Atom, lediglich ein effektives  $6s$ -Elektron zur Beschreibung der einzelnen Platinatome verwendet. Auch die Ergebnisse von Ohnishi und Watari [92] sind ausgelassen. Dies ist zudem die einzige Arbeit welche die *Blyholder view* als

Der Bindungsabstand erscheint in diesem Bereich deutlich stabiler zu sein und liegt zwischen 1.84 Å und 2.18 Å. Wird auch hier der Bereich der Ergebnisse eingeschränkt wie bei der Bindungsenergie, so reduziert sich dieser Bereich auf 1.84 Å bis 1.90 Å. Diese Ergebnisse liegen im Bereich der experimentellen Resultate. Fast alle Theorien sagen dabei eine Verlängerung des Molekülabstands im Bereich von 0.01 Å vorher.

Die Brückenposition untersuchten deutlich weniger Gruppen. Dies dürfte wohl an der drastisch reduzierten Symmetrieordnung des Systems liegen. Die Rotationssymmetrie  $C_{3v}$  reduziert sich auf die Spiegelsymmetrie  $C_{1h}$ . Die gefundenen Bindungsenergien liegen zwischen 0.78 eV und 6.07 eV bei Platin-Kohlenstoffabständen von 1.65 Å und 3.14 Å. Bei Beschränkung auf die interessanteren Ergebnisse, ähnlich wie bei der Topposition, reduzieren sich die Energien zu 1.26 eV und 2.85 eV. Letztere bezieht sich dabei auf ein empirisches Modell. Der Abstand liegt bei 1.65 Å bzw. 2.65 Å.

Im Bereich der Bindung an der Muldenposition sind gleichfalls weniger theoretische Ergebnisse verfügbar als bei der Topposition. So existiert lediglich eine Arbeit, die zwischen den beiden möglichen Adsorptionsplätzen *fcc* und *hcp* unterscheidet [115]. Diese sagt eine leichte Präferenz für die *fcc* Position voraus. Die Bindungsenergie reicht dabei von 0.78 eV bis 6.59 eV, und eine Gruppe [92] findet keine Bindungsmöglichkeit. Der Bindungsabstand liegt bei 1.55 Å bis 2.50 Å. Wird auch hier der Rahmen der Ergebnisse wie bei der Topposition eingeschränkt und zusätzlich das empirische Modell vernachlässigt, so liegen die Energien zwischen 1.03 eV und 1.18 eV. Die Abstände zwischen dem Kohlenstoffatom und dem nächsten Platinatom liegen jetzt im Bereich von 1.55 Å bis 2.18 Å.

Hinsichtlich der theoretischen Ergebnisse kann gesagt werden, daß im wesentlichen nur Slab- und Superzellenmodelle, sowie das semi-empirische ASED Verfahren von Ray und Andersen in der Lage sind, die Adsorption zu beschreiben<sup>32</sup>. Die Slab- und Superzellenmodelle beschreiben jedoch die Adsorption bei einer effektiven Bedeckung von  $\frac{1}{3} \geq \theta \geq \frac{1}{4}$ . In diesem Bereich ist die Bindungsenergie nach [110] zwischen 0.2 eV und 0.4 eV geringer als bei einer Bedeckung von  $\theta \rightarrow 0$ . In diesem Bedeckungsregime stimmen die Ergebnisse von Philipsen et al. [125] sowie Nørskov et al. [123,124] sehr gut mit den neueren experimentellen Ergebnissen von Yeo et al. [110] überein.

Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit die Ergebnisse nur mit den neueren experimentellen Bindungsenergien von Yeo et al. [110] für niedrige Bedeckung, sowie den Bindungsabständen von Somorjai et al. [103,104] verglichen und nicht mit den theoretischen Resultaten anderer Gruppen.

---

ungültig deklariert.

<sup>32</sup>Das Modell aus 91 Platinatomen von Jennison, Schultz und Sears [72] wurde im Rahmen der LDA nur zur Bestimmung der Bindungsenergie in der Topposition verwendet.



# Kapitel 9

## Ergebnisse

Hinsichtlich der theoretischen Ergebnisse scheint deutlich zu sein, daß sowohl eine relativistische Beschreibung des Systems notwendig ist, als auch ein hinreichend<sup>1</sup> großer Cluster verwendet werden muß, um adäquate Ergebnisse erzielen zu können.

Ebenso offensichtlich ist es, daß bei der Verwendung der Frozen–Core Näherung die  $5d$ –Zustände nicht eingefroren werden dürfen<sup>2</sup>. Angesichts der Tatsache, daß das CO–Molekül senkrecht auf der Oberfläche stehend adsorbiert wird und zudem weitestgehend neutral bleibt, ist das System von den Voraussetzungen her gut für die Beschreibung mittels der Cluster–Näherung geeignet.

### 9.1 Vorbereitungen

Bevor das System berechnet werden kann, ist es notwendig einige Voruntersuchungen anzustellen. So ist insbesondere ein Satz von Basisfunktionen zu finden, in dem das System in guter Näherung beschrieben werden kann. Diese Basisfunktionen werden mittels der Untersuchung kleiner Systeme bestimmt und getestet. Es macht im allgemeinen keinen Sinn, die Adsorption von CO an der Pt(111)–Oberfläche zu untersuchen, wenn bereits das CO–Molekül im Rahmen der verwendeten Basisfunktionen ungenügend beschrieben wird.

Auf der anderen Seite darf die Zahl der Basisfunktionen nicht zu umfänglich werden, da jede zusätzliche Wellenfunktion einen deutlichen Mehraufwand hinsichtlich der numerischen Beschreibung bedeutet<sup>3</sup>.

---

<sup>1</sup>Die Zahl der Clusteratome sollte deutlich mehr als ein Atom sein. Zudem ist die Verwendung von mindestens zwei Atomlagen angebracht [75, 76, 127].

<sup>2</sup>In Anbetracht der Vielzahl an Elektronen, die ein Platinatom besitzt, ist es nahezu unmöglich, generell auf die Frozen–Core Näherung zu verzichten.

<sup>3</sup>Dies betrifft hauptsächlich die Basis der Platinatome. Hier skaliert der Aufwand mit der

### 9.1.1 Die Bestimmung einer Platin-Basis

Da die Zahl der Wellenfunktionen für die Platinatome möglichst klein bleiben soll, ist die Verwendung einer neutralen Basis mit zusätzlichen ionisierten Zuständen nicht angemessen. Die Anwendung lediglich neutraler Basisfunktionen ist hier eine Alternative. Besser geeignet sind leicht ionisierte Basisfunktionen. Diese Ionisation<sup>4</sup> hat den Effekt, daß die Wellenfunktionen leicht kontrahiert sind und somit besser die Bindungsverhältnisse innerhalb eines Festkörpers beschreiben können. Um den besten Ionisationsgrad für die Basisfunktionen zu finden, wird ein zweiatomiges System bestehend aus Platin optimiert. Beginnend mit einer neutralen Basis wird das Minimum in der totalen Energie gesucht. Anschließend werden die Basisfunktionen sukzessive weiter ionisiert. Das absolute Minimum der totalen Energie in Abhängigkeit vom Ionisationsgrad bei diesem Abstand bestimmt die Basisfunktionen, die zur Anwendung kommen sollen.

Als Basisfunktionen werden die Wellenfunktionen  $1s_{1/2}$  bis  $4f_{7/2}$  als eingefrorene Zustände betrachtet, und die Funktionen  $5s_{1/2}$ ,  $5p_{1/2}$ ,  $5p_{3/2}$ ,  $5d_{3/2}$ ,  $5d_{5/2}$ ,  $6s_{1/2}$ ,  $6p_{1/2}$  und  $6p_{3/2}$  bilden den Valenzraum<sup>5</sup>. Das Einfrieren aller Zustände bis einschließlich der vierten Schale führt zu einem nahezu kugelsymmetrischen Core.

Die Literaturwerte für das dimere Platin sind  $3.66 \pm 0.15$  eV für die Stärke der Bindung [128] und  $2.746$  Å für den Gleichgewichtsabstand [129]. Die Bindungsenergie<sup>6</sup> bei einer 0.2-fachen Ionisation der Platin-Basis führt in der Monopolnäherung zu einem Wert von  $5.2$  eV LDA<sup>7</sup> und  $4.5$  eV in der GGA Approximation von

---

Zahl der Atome im Cluster. Aufgrund der vielen  $d$ -Zustände ist es ohnehin schwierig die Basis dieser Atome möglichst klein zu halten.

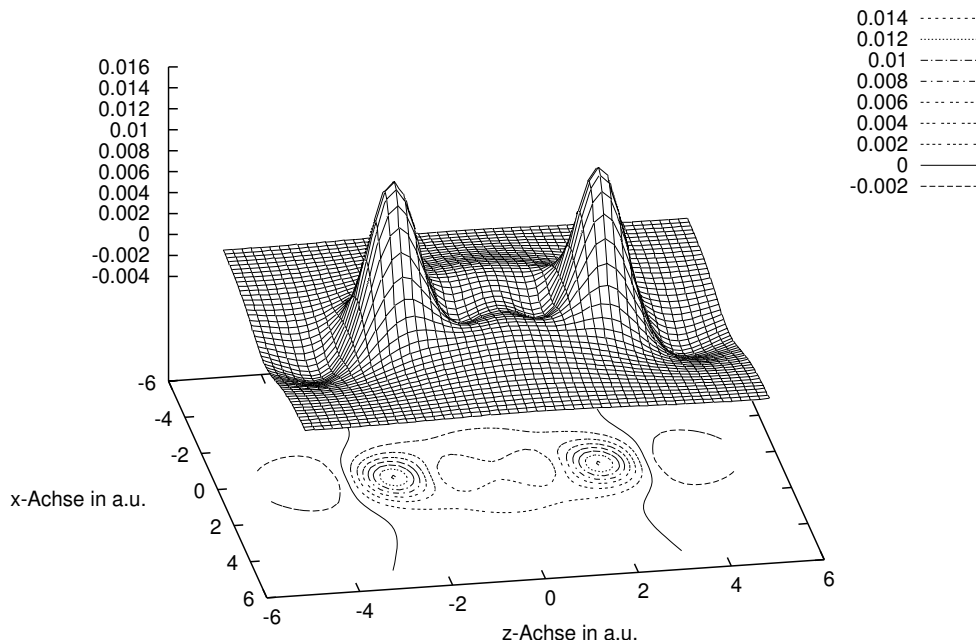
<sup>4</sup>Die Ionisation wird hier durch das teilweise Entfernen von Elektronen bei der Berechnung der Basisfunktionen erreicht. Formal sind dabei auch Bruchteile der Elementarladung zugelassen.

<sup>5</sup>Es sind also keine  $5f$ -Wellenfunktionen im Basissatz vorhanden. Philipsen et al. [125] haben gezeigt, daß der Einfluß dieser Funktionen weniger als  $0.1$  eV in der Bindungsenergie bewirkt. Daher sind diese Funktionen hinsichtlich des Mehraufwandes bei den Rechnungen vernachlässigbar.

<sup>6</sup>Diese ist für eine ionisierte Basis in der Frozen-Core Näherung nicht leicht zu berechnen. Zum einen müssen explizit die i.a. vernachlässigten ersten vier Terme aus Gleichung (5.4) auf Seite 34 berechnet werden. Die Berechnung der totalen Energie der einzelnen Atome sollte innerhalb der neutralen Basis erfolgen, siehe hierfür auch Fußnote 9 auf Seite 34, sowie Abschnitt 9.1.2 und insbesondere darin die Abbildung 9.3. Dies verlangt aber die Berechnung eines Atoms in der Frozen-Core Näherung, was aber aufgrund der zwei offenen Schalen des Platinatoms prinzipiell nicht gut funktionieren kann. Aus diesem Grund sind die Bindungsenergien in diesem Fall nicht besonders zutreffend. Allerdings sind die Differenzen zwischen den verschiedenen Austauschkorrelationsfunktionalen von dieser Ungenauigkeit nicht betroffen. Bei der Modellierung eines Clusters verschwindet dieses Problem, da dieser als komplette Einheit verwendet wird.

<sup>7</sup>Im Rahmen dieser Untersuchung kommt die relativistische Variante der lokalen Dichtenäherung zum Einsatz. Der Austauschanteil wird in der Näherung von Rajagopal [20] beschrieben, der Korrelationsanteil in der Fassung von Vosko, Wilk und Nusair [22]. Dies wird auch gelegentlich mit rLDA abgekürzt.





**Abbildung 9.1:** Die Differenz der Modelldichten am Bindungsminimum. Bei den positiven Werten überwiegt die Dichte in der Quadrupolnäherung. Die Atome liegen auf der  $z$ -Achse bei  $-2.2$  a.u. und  $2.2$  a.u..

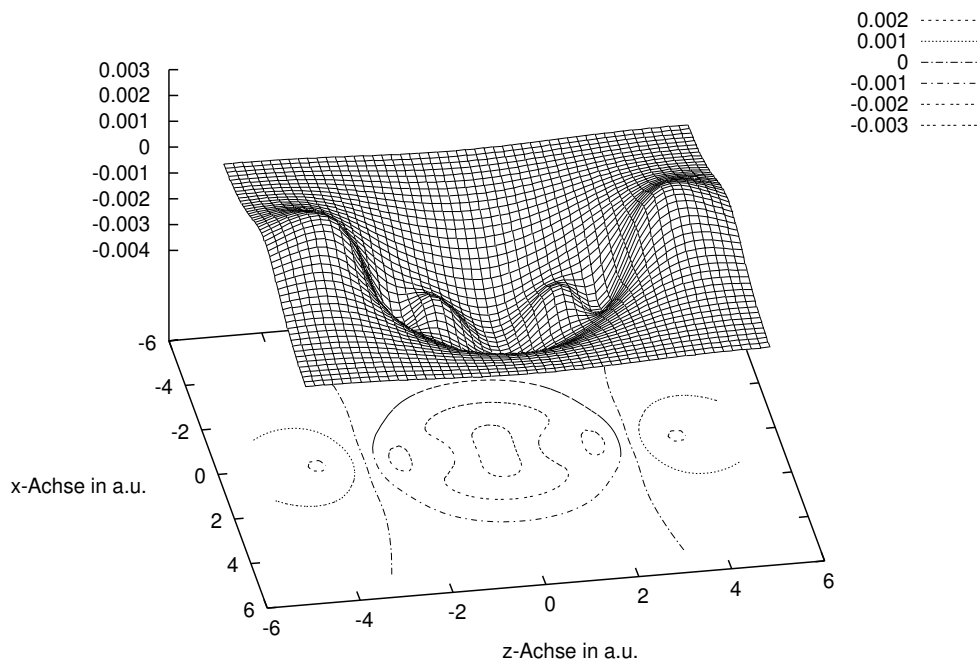
Becke und Perdew (B88/P86). Der Bindungsabstand liegt bei  $4.4$  a.u. bzw.  $2.3$  Å. Im Fall der Quadrupolnäherung ändert sich die Bindungsenergie zu  $4.0$  eV LDA und  $3.2$  eV GGA (B88/P86). Die Bindungsabstände sind bei den LDA-Werten gleich. Unter Verwendung der GGA-Korrektur verlängert sich der Abstand auf  $4.5$  a.u. bzw.  $2.4$  Å.

Die Ergebnisse liegen im Bereich der experimentellen Werte. Daher kann diese Basis durchaus zur Beschreibung des Clusters verwendet werden. Es wird hierbei aber auch deutlich, daß es hinsichtlich der Bindungsenergie deutliche Unterschiede zwischen den beiden Austausch-Korrelations-Funktionalen gibt.

Die Abweichungen gegenüber den experimentellen Werten liegen in einer Größenordnung von  $10$ – $20$  %. Allerdings gibt es auch Hinweise auf deutlich geringere experimentell bestimmten Bindungsenergien [130].

Ein besonderes Ergebnis hierbei ist, neben dem deutlichen Unterschieden zwischen den Bindungsenergien für LDA und den GGA-Korrekturen, der deutliche Einfluß der Multipole in der Modelldichte. So wird die Bindungsenergie von  $\text{Pt}_2$  durch die besser angepaßte Modelldichte deutlich gesenkt<sup>8</sup>. In Abbildung 9.1 ist

<sup>8</sup>Der Einfluß der höheren Momente in der Modelldichte ist, in Anbetracht der offenen  $d$ -



**Abbildung 9.2:** Die Differenz der SCF-Dichten am Bindungsminimum. Bei den positiven Werten überwiegt die Dichte mit der Modelldichte in der Quadrupolnäherung. Die Atome liegen auf der  $z$ -Achse bei  $-2.2$  a.u. und  $2.2$  a.u.

die Differenz der beiden Dichten dargestellt. Diese sind jeweils am Minimum der entsprechenden Rechnungen bestimmt worden. Es ist eine deutlich andere Verteilung der Dichten zu sehen. Insbesondere ist die Quadrupoldichte<sup>9</sup> stärker an den Kernen sowie zwischen den Atomen abseits der Symmetrieachse lokalisiert.

Es muß aber betont werden, daß dies nur die Bestimmung des Coulombpotentials gemäß Abschnitt 4.1.3 betrifft. Die Unterschiede in den SCF-Dichten ist in Abbildung 9.2 dargestellt<sup>10</sup>. Die Verwendung höherer Multipolmomente in der Modelldichte bewirkt demnach eine stärkere Ansammlung von Ladung *hinter* den Atomen. Es befindet sich weniger elektronische Ladung zwischen den beiden Atomen. Aus diesem Grund ist verständlich, warum die Bindungsenergie in diesem Fall geringer ist. Die Abschirmungen der Kernladungen sind durch die reduzierte elektronische Ladung zwischen den Kernen schwächer, was zu einer stärkeren Abstoßung der Atomkerne führt.

---

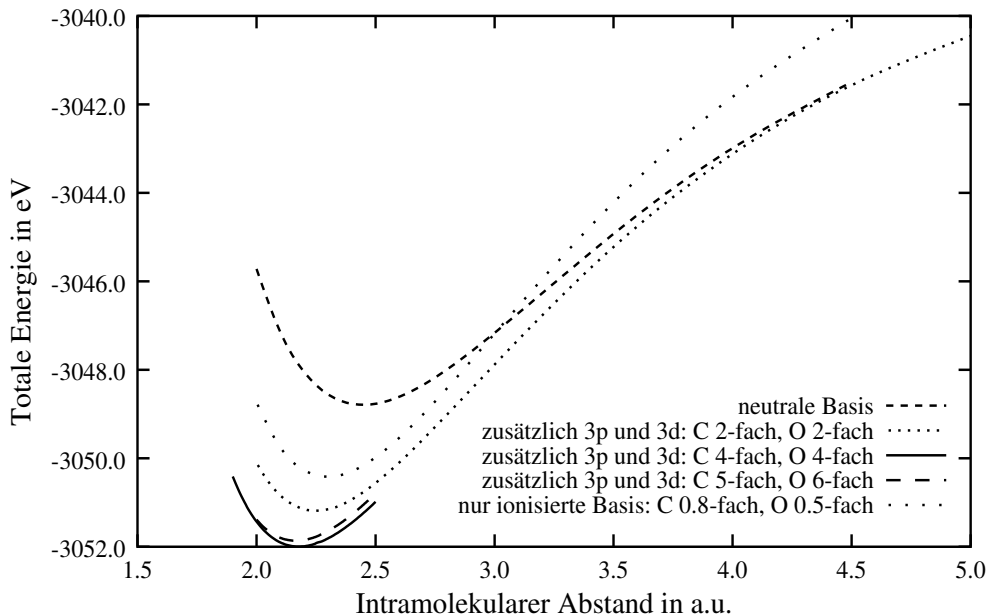
Schalen der Platinatome, nicht sehr verwunderlich. Die offenen  $d$ -Orbitale besitzen eine räumliche Struktur, welche deutlich von einer Kugelsymmetrie, also einer Monopolnäherung, abweicht.

<sup>9</sup>Das ist die Modelldichte, die sämtliche Multipolmomente der Basisfunktionen enthält.

<sup>10</sup>Hier sind die Differenzen der Modelldichten mit Quadrupolmomenten, die über einen least-square-fit an die SCF-Dichte gewonnen wurden, dargestellt.

### 9.1.2 Kohlenmonoxid

Beim CO-Molekül ist die Lage etwas diffiziler. Sauerstoff ist für seine hohe Reaktivität bekannt<sup>11</sup>. Daher sind starke Ladungsverschiebungen innerhalb dieses Moleküls zu erwarten. Um diese geeignet darstellen zu können, muß die Basis relativ groß gewählt werden.



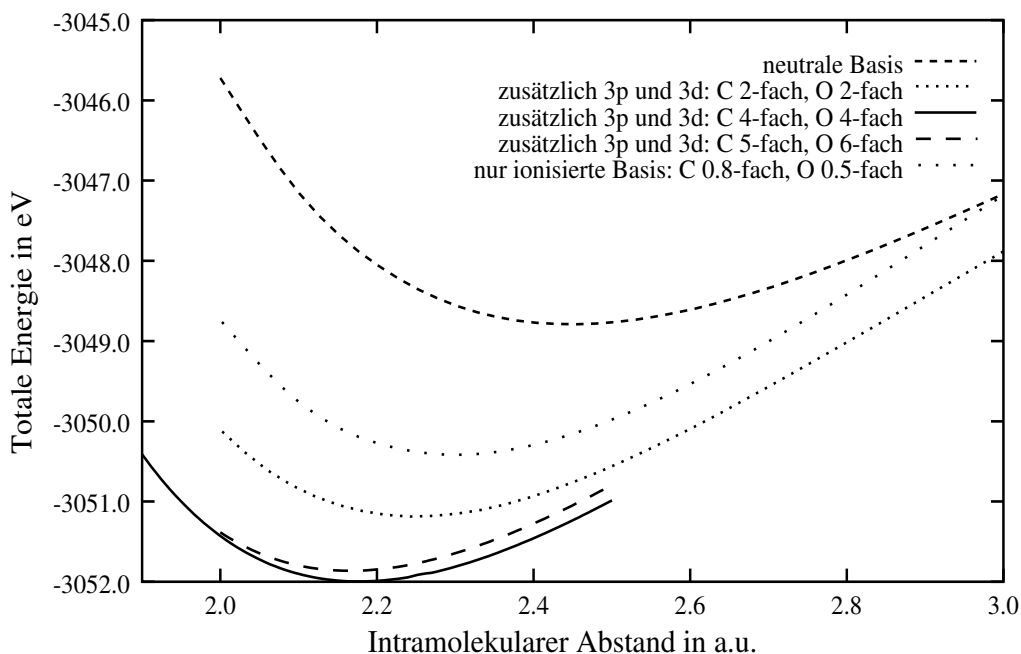
**Abbildung 9.3:** Die totale Energie des CO-Moleküls in der Monopolnäherung mit verschiedenen Basisfunktionen.

Funktional	rLDA	B88/VWN	B88/P86	PW91	Experiment
BE (eV)	14.18	12.67	13.25	13.39	11.09 [116]
$d_{C-O}$ (Å)	1.148	1.153			1.128 [116]
IP (eV)	15.01	15.48	15.11	15.06	14.01 [116]
$\omega_{C-O}$ ( $cm^{-1}$ )	2281.11	2090.34	2176.22	2186.32	2169.81 [116]
$\mu$ (a.u.)	-0.027	-0.020			-0.046 [131]

**Tabelle 9.1:** Quadrupolerggebnisse für CO: Bindungsenergie (BE), Bindungsabstand ( $d_{C-O}$ ), Ionisationspotential (IP), Frequenz ( $\omega_{C-O}$ ) der molekularen Streckschwingung und Dipolmoment ( $\mu$ ). Das Dipolmoment ist am jeweiligen Energieminimum bestimmt worden. Bei Annahme des experimentellen Bindungsabstandes ergibt sich ein berechneter Wert von  $\mu = -0.052$  a.u..

Die Situation wird dadurch etwas besser, daß bei der Adsorption nur ein derartiges CO-Molekül beschrieben werden muß. Von daher kann diese Basis im

<sup>11</sup>Sauerstoff besitzt nach Fluor die höchste Elektronegativität.



**Abbildung 9.4:** Vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 9.3. Hier ist deutlich die Verschiebung des Bindungsabstandes aufgrund der unterschiedlichen Basisfunktionen zu erkennen.

Vergleich zu der für das Platin durch eine höhere Anzahl an Wellenfunktionen beschrieben werden, ohne daß der Rechenaufwand eskaliert.

In den Abbildungen 9.3 und 9.4 sind die totalen Energien von CO als Funktion des Abstandes mit unterschiedlichen Basissätzen in der Monopolnäherung des Coulombpotentials dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich der Bindungsabstand aufgrund der ionisierten Basisfunktionen verschiebt und die Energie absinkt. Ein interessanter Aspekt zeigt die Verwendung lediglich ionisierter Wellenfunktionen. Für große Abstände konvergiert dieser Wert nicht gegen den, der mit neutralen Basisfunktionen erhalten wird. In letzteren werden die separierten Atome jedoch am besten beschrieben. Bei der Verwendung hochionisierter Wellenfunktionen, zusätzlich zur neutralen Basis, wird das asymptotisch richtige Ergebnis wieder erreicht<sup>12</sup>.

Die Basis mit den zusätzlich vierfach ionisierten  $3p$  und  $3d$  Wellenfunktionen führt zur tiefsten totalen Energie und wird daher für die späteren Berechnungen ausgewählt. Mit dieser Basis wird ein Bindungsabstand von 2.18 a.u. bzw. 1.15 Å und eine Bindungsenergie von 14.35 eV in der LDA-Näherung erhalten. Das Dipolmoment ergibt sich zu  $\mu = -0.022$  atomaren Einheiten<sup>13</sup>.

<sup>12</sup>Hierbei wird erkennbar, daß bei der Verwendung reiner ionisierter Basisfunktionen für die korrekte Bestimmung der Bindungsenergie ein Basiswechsel vorgenommen werden muß. Im anderen Fall wird die Bindungsenergie deutlich zu groß bestimmt.

<sup>13</sup>Die negative Ladung liegt beim Kohlenstoff.

Bei Verwendung höherer Multipolmomente in der Modelldichte ergeben sich leicht andere Werte. Diese sind in Tabelle 9.1 zusammengefaßt. Die größte Abweichung liegt beim Dipolmoment. Dieses ist sehr empfindlich vom betrachteten Abstand abhängig. Wird diese Größe bei dem experimentell bestimmten Bindungsabstand des CO-Moleküls ermittelt, so sind diese Abweichungen deutlich kleiner<sup>14</sup>.

Der Fehler bei der Bindungsenergie liegt, unter Verwendung der Gradientenkorrektur von Becke und Perdew, in der Größenordnung von 20 % gegenüber dem experimentell bestimmten Wert. Die Bindungsenergie wird im Rahmen dieses Modells als zu stark bestimmt. Dies ist aber ein allgemeiner Trend bei der hier verwendeten Methode, es werden meist etwas zu hohe Bindungsenergien<sup>15</sup> bestimmt.

### Der Unterschied der höheren Multipole in der Modelldichte gegenüber der Monopolnäherung

In Abbildung 9.5 ist der Unterschied zwischen den Modelldichten in der Quadrupol- und Monopoldarstellung gezeigt. Dabei handelt es sich um die Differenz der Dichten am Ende einer jeweiligen auskonvergierten Rechnung bei einem Abstand von 2.17 a.u. bzw. 1.15 Å.

Der Unterschied äußert sich deutlich in einer räumlichen Verschiebung der Ladung. So verschiebt sich die Dichte mehr in Richtung Sauerstoff und *hinter* die Atome. Zwischen den Atomen verteilt sich die Dichte weiter von der Molekülachse entfernt, gruppiert sich im wesentlichen aber um das Sauerstoffatom<sup>16</sup>. Die Quadrupoldichte scheint die Bindungsverhältnisse innerhalb des Moleküls deutlich besser wiederzugeben als die um die einzelnen Atome zentrierte radialsymmetrische Verteilung der Monopoldichte.

Diese Dichte hat nur Einfluß auf die Berechnung des Coulombpotentials<sup>17</sup>. Allerdings ist die Auswirkung auf die Verteilung der SCF-Dichte am Ende der Iterationen nicht unerheblich, siehe Abschnitt 9.1.1.

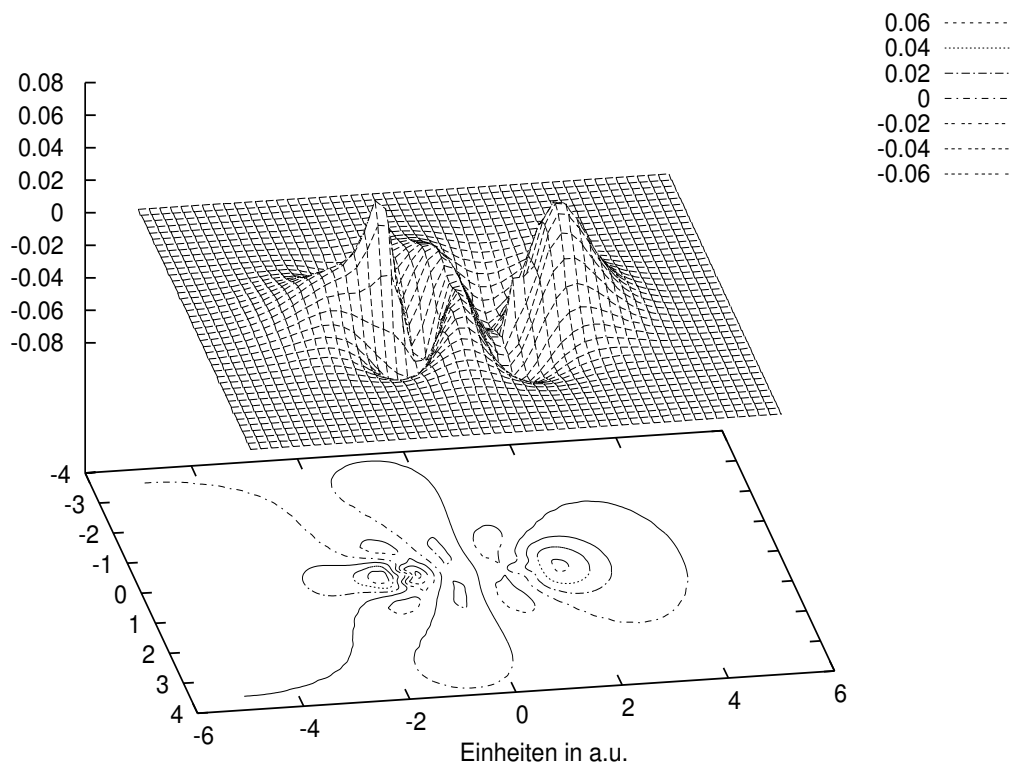
---

<sup>14</sup>Die meisten theoretischen Arbeiten bestimmen das Dipolmoment gewöhnlich für diesen experimentellen Abstand. Im Vergleich zu den Werten von  $\mu = -0.096$  a.u. bis  $\mu = +0.102$  a.u. [132] und  $\mu = -0.382$  a.u. bis  $\mu = +0.025$  a.u. [133] ist der hier erhaltene Wert vergleichsweise gut.

<sup>15</sup>Strenggenommen muß die Bindungsenergie noch um die Nullpunktsschwingung korrigiert werden. Dieser Effekt ist beim CO am größten. Allerdings liegt dieser Wert hierbei in der Größenordnung von  $\frac{1}{2} \hbar \omega_{C-O} \approx 0.02$  eV. Im Rahmen der numerischen Genauigkeit ist dieser Beitrag vernachlässigbar und wird daher nicht gesondert berücksichtigt.

<sup>16</sup>Es ist zu beachten, daß der geometrische Schwerpunkt nicht gleich dem Ladungsschwerpunkt ist.

<sup>17</sup>Die Bestimmung dieses Potentials ist in Abschnitt 4.1.3 auf Seite 18 beschrieben.



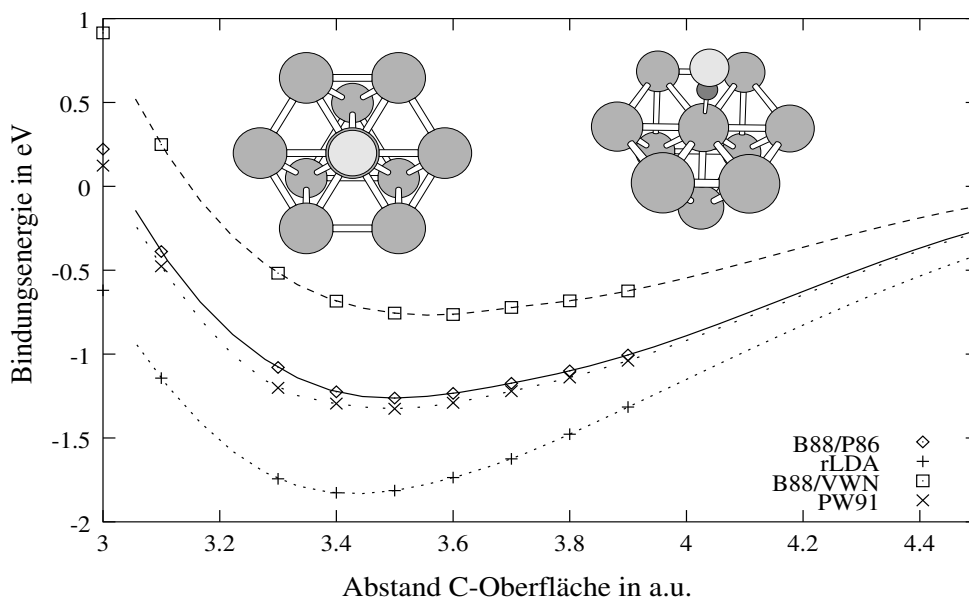
**Abbildung 9.5:** Der Unterschied in der Modelldichte. Bei den positiven Werten überwiegt die Dichte in der Quadrupolentwicklung, für negative die der Monopolnäherung. Das O-Atom liegt links, bei  $-1.085$  a.u. und das C-Atom rechts bei  $+1.085$  a.u. auf der Symmetrieachse.

## 9.2 Ergebnisse in der Monopolnäherung

Angesichts der  $d$ -Zustände der Platinatome ist nicht zu erwarten, daß die Monopolnäherung ausreicht, um die Adsorption von CO an einer Platinoberfläche adäquat zu beschreiben (siehe insbesondere Abschnitt 9.1.1).

Auf der anderen Seite hat sich diese Näherung bei einer Vielzahl von kleineren Molekülen [1–5] und auch größeren wie das Fulleren  $C_{60}$  [6] bewährt.

Die Platinoberfläche wird durch zwei Atomlagen repräsentiert. Diese Ebenenzahl scheint für die meisten Rechnungen ausreichend zu sein [75, 76, 127]. Die Zahl der verwendeten Platinatome variiert zwischen sieben (Brückenposition) und 13 ( $hcp$  Muldenposition). Die verwendete Symmetriegruppe ist  $C_{3v}$ , außer bei der



**Abbildung 9.6:** Die Bindungsenergie bei der Adsorption an der Topposition. Der Platincluster besteht aus 10 Atomen  $\text{Pt}_{10}(7,3)$ .

Energie-Funktional	Top-position	Brücken-position	<i>hcp</i> Mulden-position	<i>fcc</i> Mulden-position
rLDA	1.8	3.1	2.9	3.2
B88/VWN	0.8	0.7	0.5	0.5
<b>B88/P86</b>	<b>1.3</b>	<b>1.5</b>	<b>1.6</b>	<b>1.5</b>
PW91	1.4	1.6	1.7	1.7

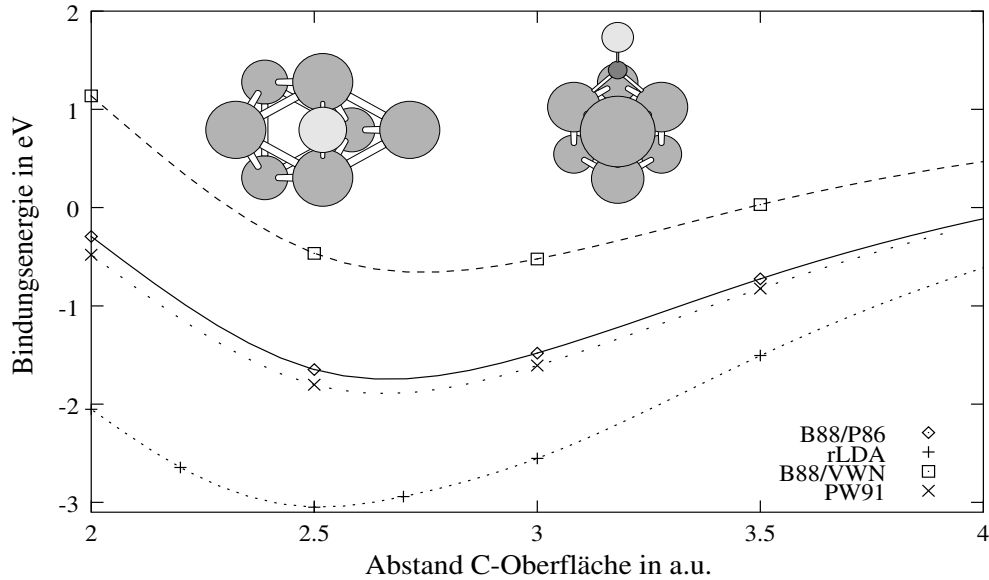
**Tabelle 9.2:** Bindungsenergie in eV.

Brückenposition, hier ist die Symmetrie deutlich niedriger<sup>18</sup>:  $C_{1h}$ . Der intramolekulare Abstand des CO's wird bei 2.21 a.u. bzw 1.17 Å festgesetzt<sup>19</sup> und nicht weiter verändert. Das Molekül wird entlang der Symmetrieachse dem jeweiligen Adsorptionsplatz genähert.

Die Ergebnisse hinsichtlich der Bindungsenergie und -abstand sind in den Abbildungen 9.6 – 9.9 dargestellt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in den Tabellen 9.2 – 9.4 zu finden. Dabei sind die Resultate bezüglich der verschiedenen Dichtefunktionale für den Austausch–Korrelationsterm dargestellt. Bei molekuli-

<sup>18</sup>Diese niedrige Symmetrie ist auch der Grund, warum bei diesem System nur sieben Platinatome zur Anwendung kamen.

<sup>19</sup>Experimentell wird eine Verlängerung dieses Abstandes um 0.02 Å gemessen. Dieser Wert besitzt einen relativ hohen Fehler. Allerdings haben andere theoretische Rechnungen ebenfalls eine Verlängerung im Bereich von 0.01 Å vorhergesagt.



**Abbildung 9.7:** Die Bindungsenergie bei der Adsorption an der Brückenposition. Der Platincluster besteht aus 7 Atomen Pt<sub>7</sub>(4, 3).

Energie-Funktional	Top-position	Brücken-position	<i>hcp</i> Mulden-position	<i>fcc</i> Mulden-position
rLDA	3.45	2.5	2.4	2.45
B88/VWN	3.6	2.8	2.8	2.55
<b>B88/P86</b>	<b>3.5</b>	<b>2.65</b>	<b>2.5</b>	<b>2.4</b>
PW91	3.5	2.65	2.5	2.4

**Tabelle 9.3:** Abstand des Kohlenstoffatoms zur Oberfläche (in a.u.).

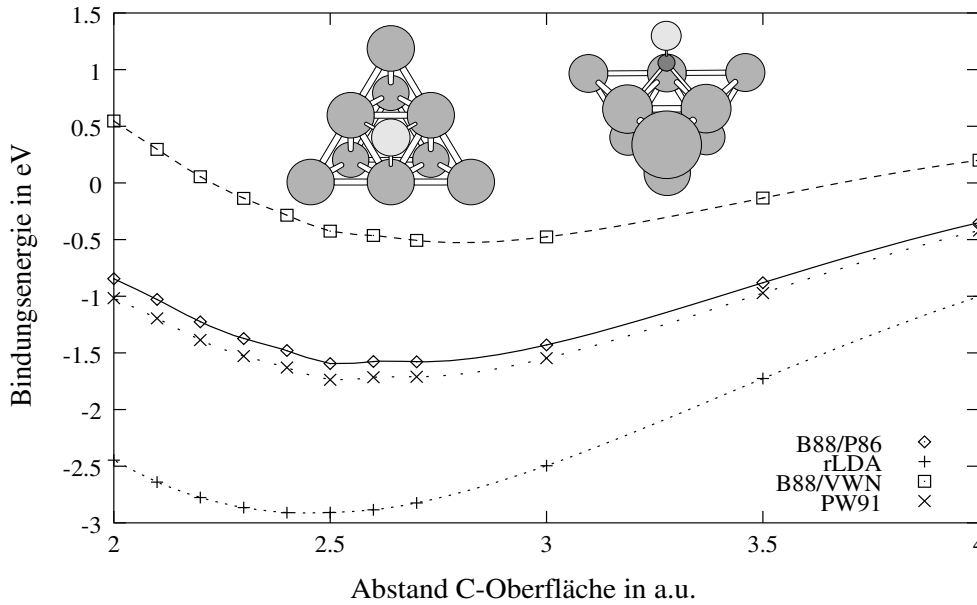
laren Rechnungen haben sich die Bindungsenergien im Rahmen des Funktionals von Becke und Perdew (B88/P86) als dem Experiment am naheliegendsten herausgestellt. Aus diesem Grund sind diese Werte in den Tabellen herausgestellt worden.

Die gefundenen Energien liegen im Bereich der experimentell bestimmten Werte. Allerdings ist das Bindungsverhalten von CO an der Oberfläche falsch wiedergegeben. So scheinen die beiden Muldenpositionen am stärksten zu binden.

Ein weiterer interessanter Punkt ist die Bindungsenergie in der LDA-Näherung. Diese ist deutlich zu stark, was mit den Ergebnissen von Philipsen et al. [125] übereinstimmt und sich bereits beim Pt<sub>2</sub>-System angedeutet hat.

Das Funktional von Perdew und Wang (PW91) liefert eine um 0.1 eV konstant höhere Bindungsenergie gegenüber dem von Becke und Perdew. Dies ist ebenfalls





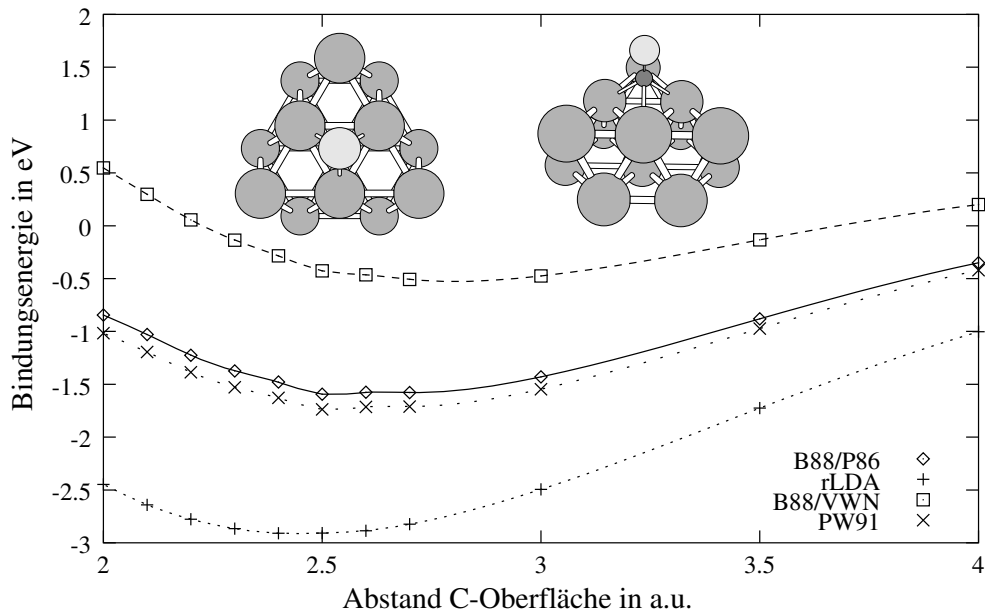
**Abbildung 9.8:** Die Bindungsenergie bei der Adsorption an der *fcc* Muldenposition. Der Platincluster besteht aus 9 Atomen  $\text{Pt}_9(6, 3)$ .

Energie-Funktional	Top-position	Brücken-position	<i>hcp</i> Mulden-position	<i>fcc</i> Mulden-position
rLDA	3.45	3.6	3.9	3.8
B88/VWN	3.6	3.8	4.1	4.0
<b>B88/P86</b>	<b>3.5</b>	<b>3.7</b>	<b>3.9</b>	<b>3.9</b>
PW91	3.5	3.7	3.9	3.9

**Tabelle 9.4:** Abstand des Kohlenstoffatoms zum nächsten Platin-Atom der Oberfläche (in a.u.).

in Übereinstimmung mit Philipsen et al. [125]. Bei dem B88/VWN-Funktional handelt es sich um das Austauschfunktional von Becke mit dem Korrelationsfunktional von Vosko, Wilk und Nusair in der LDA-Näherung. Dieses Funktional scheint generell nicht in der Lage zu sein, die Adsorption zu beschreiben. Es liefert die einzigen Potentialenergiekurven, die auf eine Adsorptionsschwelle hinweisen. Die Bindungsenergie ist deutlich zu gering, wenn auch das Bindungsverhalten richtig bestimmt wird. Hier ist die Topposition, gefolgt von der Brückenposition, die am stärksten bindende.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß im Rahmen der Monopolnäherung für die Modelldichte das Bindungsverhalten nicht richtig wiedergegeben wird. Die gefundenen Energien liegen im Bereich der durch Experimente bestimmten Werte. Dies gilt analog für die Bindungsabstände. In der Topposition beträgt



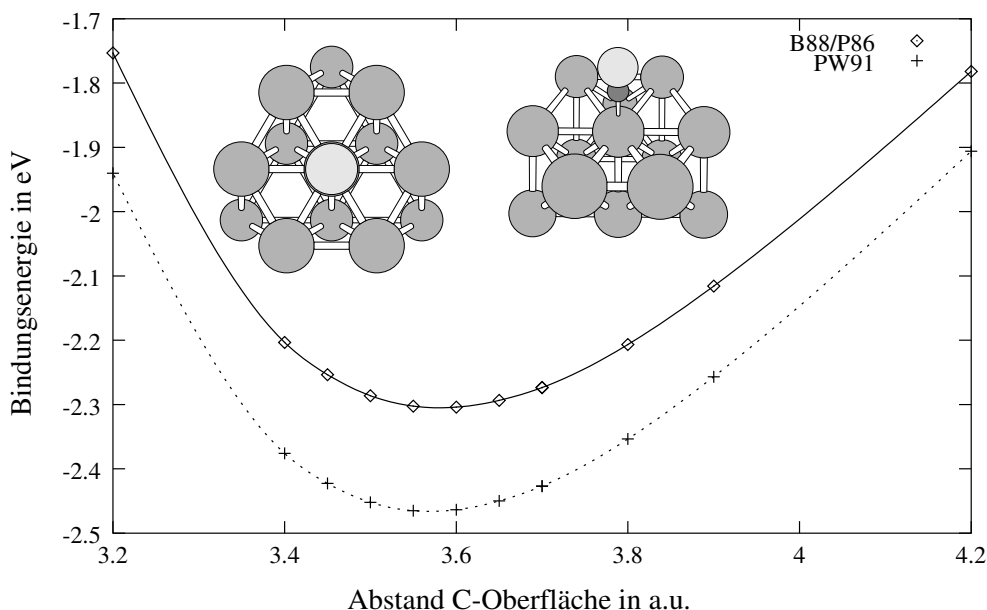
**Abbildung 9.9:** Die Bindungsenergie bei der Adsorption an der *hcp* Muldenposition. Der Platincluster besteht aus 13 Atomen  $\text{Pt}_{13}(6, 7)$ .

der Abstand zum nächsten Platinatom  $1.8 \text{ \AA}$  in der LDA-Näherung und  $1.85 \text{ \AA}$  mit dem Funktional von Becke und Perdew. Bei der Brückenposition sind diese Abstände  $1.9 \text{ \AA}$  und  $1.95 \text{ \AA}$ . Diese Werte stimmen im Rahmen der Genauigkeit sehr gut mit den experimentell ermittelten Größen von  $1.85 \pm 0.1 \text{ \AA}$  für die Top- und  $2.08 \pm 0.07 \text{ \AA}$  für die Brückenposition [103, 104] überein. Der Wert für die Brückenposition ist etwas zu kurz bestimmt.

### 9.3 Ergebnisse in der Quadrupolnäherung

Da das Bindungsverhalten von CO an der (111)-Oberfläche vom Platin unzutreffend bestimmt wird, ist es naheliegend, einen Schritt weiter zu gehen. Ein offensichtliches Manko der bisherigen Rechnungen ist die Verwendung der Monopolnäherung in der Bestimmung der Modelldichte. Diese Dichte betrifft nur die Berechnung des Coulombpotentials gemäß Abschnitt 4.1.3. Jedoch haben die Abschnitte 9.1.1 und 9.1.2 gezeigt, daß die Auswirkungen auf die Ergebnisse nicht unerheblich sein können<sup>20</sup>. Die Zahl der verwendeten Platinatome ist jetzt angeglichen und liegt bei zwölf Atomen für die *fcc* Muldenposition, sowie 13 bei der Top- und *hcp* Muldenposition. Lediglich die Brückenposition bleibt aufgrund der niedrigen Symmetrie bei sieben Platinatomen.

<sup>20</sup>Der absolute Einfluß ist marginal, jedoch ist die Bindungsenergie ein äußerst kleiner Wert im Vergleich zur totalen Energie, so daß hier durchaus starke Effekte möglich sind.



**Abbildung 9.10:** Die Bindungsenergie bei der Adsorption an der Topposition. Der Platincluster besteht aus 13 Atomen  $\text{Pt}_{13}(7, 6)$ .

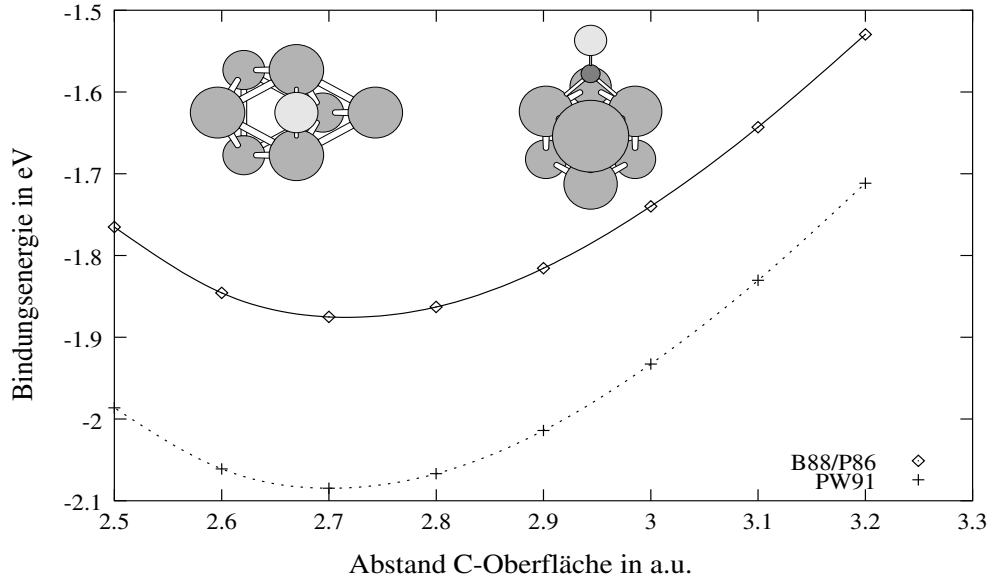
Energie-Funktional	Top-position	Brücken-position	<i>hcp</i> Mulden-position	<i>fcc</i> Mulden-position
rLDA	3.25	3.15	3.35	3.25
B88/VWN	1.45	0.80	0.55	0.65
<b>B88/P86</b>	<b>2.30</b>	<b>1.87</b>	<b>1.65</b>	<b>1.76</b>
PW91	2.45	2.08	1.87	1.94
Experiment [110]	$1.86 \pm 0.20$	—	—	—

**Tabelle 9.5:** Multipolergenergebnisse für die Bindungsenergie in eV.

In den Abbildungen 9.10 – 9.13 sind die Ergebnisse der Variation des Bindungsabstandes des Moleküls gegenüber der Oberfläche dargestellt. Die LDA-Werte liefern erneut deutlich zu hohe Bindungsenergien und das B88/VWN-Funktional entsprechend zu niedrige. Aus diesem Grund sind diese Potentialenergiekurven nicht in den Abbildungen dargestellt<sup>21</sup>.

Die Tabellen 9.5 – 9.7 fassen die Ergebnisse der Rechnungen noch einmal zusammen. Die Bindungsenergien sind jetzt deutlich größer, dafür ist jetzt das richtige Bindungsverhalten bei den gradientenkorrigierten Funktionalen zu erkennen. Die Energien in der LDA-Näherung liegen sämtlich bei dem selben, zu hohen Wert. Die GGA-Funktionalen von Becke und Perdew (B88/P86) sowie Perdew und Wang

<sup>21</sup>Die Werte liegen so weit auseinander, daß die Potentialenergiekurven in der Darstellung ihren Charakter verlieren und fast wie Geraden aussehen würden.



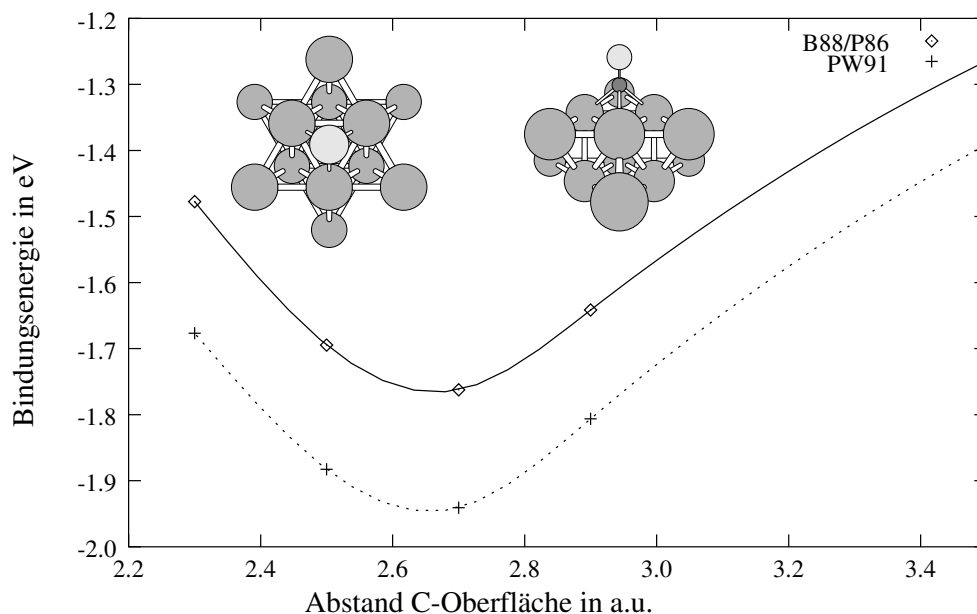
**Abbildung 9.11:** Die Bindungsenergie bei der Adsorption an der Brückenposition. Der Platincluster besteht aus 7 Atomen  $\text{Pt}_7(4,3)$ .

Energie-Funktional	Top-position	Brücken-position	<i>hcp</i> Mulden-position	<i>fcc</i> Mulden-position
rLDA	3.50	2.60	2.55	2.55
B88/VWN	3.65	2.85	2.80	2.75
<b>B88/P86</b>	<b>3.57</b>	<b>2.70</b>	<b>2.65</b>	<b>2.65</b>
PW91	3.57	2.70	2.65	2.65

**Tabelle 9.6:** Multipolergebnisse für den Abstand des Kohlenstoffatoms zur Oberfläche (in a.u.).

(PW91) zeigen erneut das gleiche Verhalten wie in der Monopolnäherung, die Bindungsenergien sind bei Perdew und Wang im Bereich von 0.15 – 0.22 eV stärker, der Verlauf der Potentialenergiekurve ist ansonsten kongruent und führt zu den identischen Minima. Diese liegen mit 1.89 Å für die Top- und 1.99 Å für die Brückenposition sehr nahe an den experimentellen Ergebnissen von  $1.85 \pm 0.1$  Å bzw.  $2.08 \pm 0.07$  Å [102, 103]. In den Muldenpositionen, die jetzt am schwächsten gebunden sind, ist der Abstand zum nächsten Platinatom am größten.

Die Bindungsenergie liegt allerdings deutlich höher als sie im Experiment bestimmt wurden. Die neuesten experimentellen Ergebnisse von Yeo et al. [110] deuten ebenfalls auf höhere Bindungsenergien hinsichtlich der Adsorption von CO an der Topposition hin. Ihr Wert liegt mit  $1.86 \pm 0.20$  eV um rund 20 % niedriger als der Wert mit dem Funktional von Becke und Perdew.



**Abbildung 9.12:** Die Bindungsenergie bei der Adsorption an der *fcc* Muldenposition. Der Platincluster besteht aus 12 Atomen Pt<sub>12</sub>(6, 6).

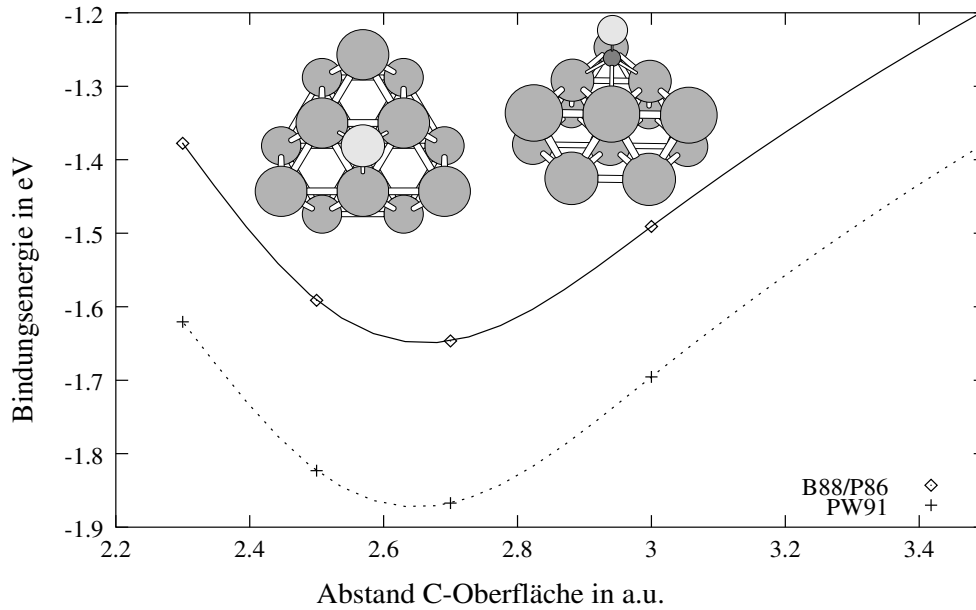
Energie-Funktional	Top-position	Brücken-position	<i>hcp</i> Mulden-position	<i>fcc</i> Mulden-position
rLDA	3.50	3.69	3.95	3.95
B88/VWN	3.65	3.87	4.12	4.09
<b>B88/P86</b>	<b>3.57</b>	<b>3.76</b>	<b>4.02</b>	<b>4.02</b>
PW91	3.57	3.76	4.02	4.02

**Tabelle 9.7:** Multipolergebnisse für den Abstand des Kohlenstoffatoms zum nächsten Platin-Atom der Oberfläche (in a.u.).

Interessanterweise ist der Einfluß der Multipol-Modellichte bei der Adsorption an der Topposition am stärksten, während sich die Ergebnisse der Muldenpositionen vergleichsweise wenig ändern.

Die zweitstärkste Bindungsposition ist die Brückenposition. Hier liegt die Energie bei 1.87 eV (B88/P86). Auch dieser Wert ist deutlich höher als von den Experimenten vorhergesagt. Allerdings ist die Besetzung der Brückenposition erst bei einer relativ hohen Bedeckung ( $\theta > \frac{1}{3}$ ) zu beobachten. In diesem Regime sind aber die Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten nicht mehr vernachlässigbar<sup>22</sup>. Fast alle Experimente sagen eine Abnahme der Bindungsenergie mit zunehmender Bedeckung vorher.

<sup>22</sup>Diese Wechselwirkungen dürften auch der Grund für die Änderung der Bedeckungsgeometrie und somit der Besetzung der Brückenplätze sein.



**Abbildung 9.13:** Die Bindungsenergie bei der Adsorption an der *hcp* Muldenposition. Der Platincluster besteht aus 13 Atomen  $\text{Pt}_{13}(6, 7)$ .

	Top- position	Brücken- position	<i>hcp</i> Mulden- position	<i>fcc</i> Mulden- position	freies Molekül
Sauerstoff	8.375	8.370	8.359	8.359	8.348
Kohlenstoff	5.719	6.072	6.094	6.075	5.652
Summe	14.094	14.442	14.453	14.434	14.000

**Tabelle 9.8:** Elektronische Ladung des adsorbierten Moleküls und dessen Atome gemäß den Ergebnissen einer Mullikenanalyse. Die Ergebnisse sind nur für die Resultate mit der Multipolnäherung angegeben.

Eine Analyse der Besetzungszahlen gemäß der Mullikenanalyse (siehe Abschnitt 4.3.1) ist in Tabelle 9.8 dargestellt. Dabei findet generell ein Ladungstransfer vom Platin zum Kohlenstoff statt. Dieser Effekt ist bei der Adsorption an der Topposition am geringsten. Das Sauerstoffatom erfährt dabei nahezu keine Veränderung.

Die Fermi-Energien der reinen Cluster und nach der Adsorption des Moleküls sind in Tabelle 9.9 in den entsprechenden Positionen gezeigt. Die Cluster-Werte liegen relativ nahe beieinander, was als ein Hinweis auf die Zuverlässigkeit des Modells gewertet werden kann<sup>23</sup>. Diese Werte liegen im Bereich der experimen-

<sup>23</sup>Der niedrige Wert für den *fcc*-Cluster kann ein Hinweis auf die Notwendigkeit einer dritten Lage sein. Erst mit der dritten Atomlage wird in diesem Cluster ein zentrales Atom, also ein Atom auf der Symmetrieachse, eingeführt.

	Top- position	Brücken- position	hcp Mulden- position	fcc Mulden- position
Cluster	-5.29	-5.07	-5.29	-4.95
mit CO	-5.26	-5.23	-5.33	-5.05
Änderung	-0.03	0.16	0.04	0.10

**Tabelle 9.9:** Multipolergenergie für die Fermi-Energie. Angegeben sind die Fermi-Niveaus für den reinen Cluster sowie für den Adsorptionsabstand und die Änderung (in eV).

tellen Ergebnisse für das Elektronenaustrittspotential<sup>24</sup> von 5.36 eV [135].

Lediglich bei der Adsorption an der Topposition steigt die Fermi-Energie, bei den anderen Positionen sinkt sie aufgrund der Adsorption ab. Allerdings ist dieser Effekt relativ klein.

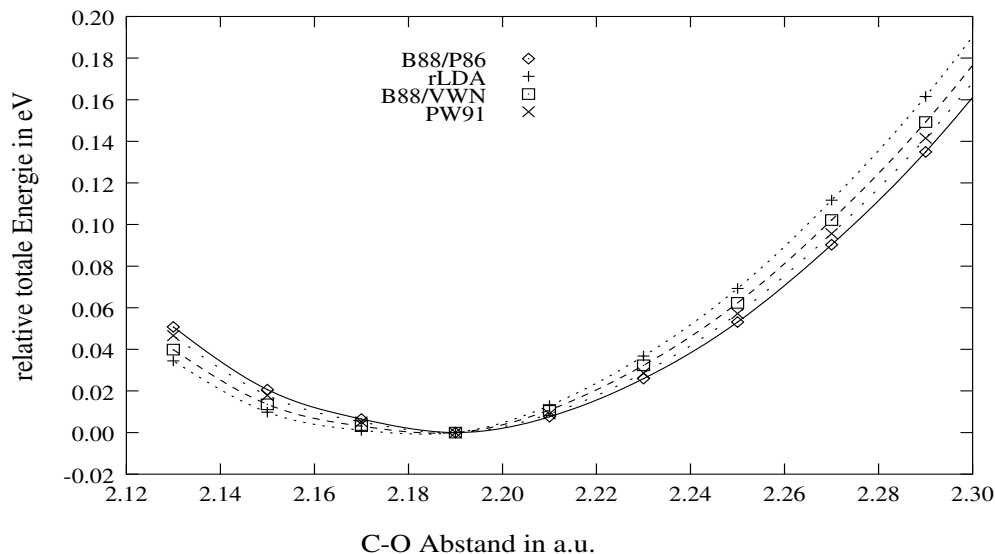
Ein anderer wichtiger Aspekt ist die Variation des Molekülabstands. Dies wird im nächsten Abschnitt untersucht.

### 9.3.1 Der C–O Abstand bei der Adsorption an der Topposition

Das Variieren des intramolekularen Bindungsabstandes des Adsorbats ist nicht einfach durchzuführen. Um die Energie als Funktion des Abstandes zu bestimmen, muß zuerst das Minimum der Potentialenergiekurve gefunden werden. Dieses ist bereits sehr zeitaufwendig. Aus diesem Grund ist diese Untersuchung nur in der Topposition durchgeführt worden.

In Abbildung 9.14 ist das Ergebnis dieser Abstandsänderung dargestellt. Der geometrische Schwerpunkt des Moleküls wird dabei bei einem Abstand von 4.6 a.u. bzw. 2.4 Å über dem Platinatom festgehalten. Die mit den verschiedenen Funktionalen erhaltenen Energien sind bei einem Molekülabstand von 2.19 a.u. auf Null gesetzt. Dadurch lassen sich die einzelnen Ergebnisse leichter vergleichen.

<sup>24</sup>Die Elektronenaustrittsarbeit ist nicht gleich dem Ionisierungspotential. Bei letzterem wird im Bereich von Molekülen davon ausgegangen, daß sich die restlichen Elektronen neu verteilen. Bei einem Festkörper findet aber praktisch keine Neuordnung statt. Die Festlegung der Fermi-Energie als Austrittsarbeit im Rahmen des Koopmans-Theorems [134], welches eigentlich eine Näherung ist, gilt strenggenommen nicht für die Resultate im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie. Dieses Theorem gilt nur im Rahmen der Hartree-Fock Gleichungen. Die Hartree-Fock-Slater Gleichungen sind zu diesen aber nahezu äquivalent, was auch die Rechtfertigung dieser Näherung war. Wie in Kapitel 3 gezeigt wurde, sind die Hartree-Fock-Slater Gleichungen im wesentlichen Bestandteil der Dichtefunktionaltheorie. Diese Aussagen gelten auch für die relativistische Formulierung des Problems. Aus diesem Grund ist die Verwendung der Fermi-Energie an dieser Stelle eine durchaus gerechtfertigte Näherung.



**Abbildung 9.14:** Die Variation des C—O Abstands in der Topposition. Der geometrische Schwerpunkt ist bei 4.6 a.u. fixiert, die Energien sind relativ zur Energie des C—O Abstands von 2.19 a.u..

Es zeigt sich, daß der Abstand der beiden Atome als Folge der Adsorption um ca. 0.01 a.u. vergrößert wird. Dies entspricht den bisherigen Ergebnissen aus dem Experiment und der Theorie, siehe Kapitel 8.

## 9.4 Schlußbemerkungen zu den Ergebnissen

Angesichts der Resultate ist es offensichtlich, daß die Monopolnäherung für die Bestimmung der Adsorption von CO an einer Platinoberfläche nicht ausreicht. Obwohl diese Näherung bisher recht akzeptable Ergebnisse lieferte, ist die dabei durchgeführte Vereinfachung in diesem Fall zu stark.

Eine ähnliche Aussage läßt sich für die Verwendung der lokalen Dichtenäherung für den Austausch–Korrelations–Term treffen. Dieses Resultat wird u.a. auch von Philipsen et al. [125] beobachtet und scheint im Zusammenhang mit dem Platin zu stehen (siehe Abschnitt 9.1.1).

Erst die Verwendung höherer Multipolmomente innerhalb der Modelldichte, zusammen mit den Gradientenkorrekturen für das Austausch–Korrelations–Funktional, führt zu dem richtigen Bindungsverhalten von CO an einer (111)–Platinoberfläche. Allerdings ist die Bindungsenergie im Vergleich zum Experiment deutlich höher.

Die neueren experimentellen Ergebnisse [110] deuten auf eine stärkere Bindungs-



energie hin als bisher bestimmt worden ist. Ein Problem hierbei stellt die Messung bei niedriger Bedeckung dar. So bereiten in diesem Bereich eventuelle Störstellen und Unsauberkeiten der Oberfläche (wie z.B. Stufen) große Probleme bei den Messungen.

Auf der anderen Seite scheinen die Wechselwirkungen der Adsorbate untereinander nicht unerheblich zu sein. In diesem Zusammenhang sind die experimentellen Ergebnisse für die anderen Adsorptionsplätze nicht gleich den Werten, wie sie für eine niedrige Bedeckung gelten. Die geringen Unterschiede zwischen der Bindungsenergie an der Top- und Brückenposition werden erst ab einer Bedeckung von  $\theta \approx \frac{1}{3}$  beobachtet<sup>25</sup>. Da aber die Bindungsenergie mit zunehmender Bedeckung abnimmt [94, 99, 100, 105, 110], ist diese Aussage nicht derart zu werten, daß dieser geringe Unterschied auch im Grenzfall  $\theta \rightarrow 0$  Gültigkeit behält.

Energie-Funktional	Top-position	Brücken-position	<i>hcp</i> Mulden-position	<i>fcc</i> Mulden-position
rLDA	1.85	1.95	2.09	2.09
B88/VWN	1.93	2.04	2.18	2.16
<b>B88/P86</b>	<b>1.89</b>	<b>1.99</b>	<b>2.13</b>	<b>2.13</b>
PW91	1.89	1.99	2.13	2.13
Experiment [103, 104]	$1.85 \pm 0.10$	$2.08 \pm 0.07$	—	—

**Tabelle 9.10:** Vergleich der Multipolergebnisse für den Abstand des Kohlenstoffatoms zum nächsten Platin-Atom der Oberfläche (in Å).

Die Tabelle 9.10 stellt die erhaltenen Resultate für den Abstand des Kohlenstoffatoms zum nächsten Platinatom zusammen mit den experimentellen Ergebnissen von Somorjai et al. [103, 104] in Ångström dar. Der Bindungsabstand bei der Brückenposition wird im Rahmen dieser Arbeit kürzer als im Experiment bestimmt. Die Ursache dürfte in der Tatsache liegen, daß die Brückenposition erst ab einer höheren Bedeckung besetzt wird. In diesem Bereich reduziert sich aber auch die Bindungsenergie, was durchaus zu einer Verlängerung des Bindungsabstandes führen kann.

Ein Vergleich der hier erhaltenen Ergebnisse mit anderen theoretischen Resultate ist aufgrund der Schlußfolgerungen aus Abschnitt 8.3 nicht einfach. Auf der einen Seite existieren eine Vielzahl von Ergebnissen, die nahezu alle denkbar möglichen Bereiche überspannen, so reicht die Bindungsenergie in der Topposition von 0.19 eV bis zu 4.21 eV. Eine Einschränkung dieser Arbeiten auf methodisch vernünftige Modelle ist sehr problematisch, da ihnen zum Teil Näherungen zugrunde liegen, die berücksichtigt werden müssen. Eine Extrapolation der Slab- und Supperzellenmodelle von der endlichen Bedeckung zum Grenzwert  $\theta \rightarrow 0$  ist nicht

<sup>25</sup>Vorher wird eine Besetzung der Brückenposition in der Regel nicht gemessen.

möglich. Die Beurteilung semi-empirischer Modelle ist ebenfalls problematisch, da diese in der Regel an experimentelle Ergebnisse angepaßt werden. Letztere werden aber meist ebenfalls bei höheren Bedeckungen bestimmt.

Hinsichtlich der Ergebnisse für das CO-Molekül und  $\text{Pt}_2$  kann zusammenfassend gesagt werden, daß das Modell vernünftige Resultate liefert. Die Bindungsenergie wird in der Regel im Rahmen dieses Modells zu groß bestimmt. Im Fall des CO-Moleküls beträgt diese Abweichung rund 20 %. In dieser Größenordnung ist auch hier die Abweichung der Bindungsenergie gegenüber den neueren experimentellen Ergebnissen von Yeo et al. [110]. Diese experimentellen Ergebnisse sind allerdings deutlich höher als die früher gemessenen, was zeigt, daß in diesem Bereich noch einige Unsicherheiten bestehen.

# Kapitel 10

## Zusammenfassung und Ausblick

Veranlaßt durch die Möglichkeiten der relativistischen Berechnung von Molekülen [1] ist in dieser Arbeit versucht worden, diese Methode auf die Simulation von Festkörperoberflächen anzuwenden. In diesem Zusammenhang wurde die Adsorption von Atomen und Molekülen entlang von Symmetrieachsen untersucht. Die Simulation einer Oberfläche durch wenige Atome, die an den Kristallpositionen fixiert sind, ist eine grobe Näherung. Auf der anderen Seite ist die Adsorption in der Regel ein lokales Phänomen. Daher sollte die Beschreibung des Adsorptionsvorgangs durch eine endliche Anzahl von Atomen durchaus möglich sein.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen im wesentlichen zwei Dinge:

- Die Bestimmung der Adsorption im Rahmen eines Cluster-Modells ist möglich und führt zu akzeptablen Ergebnissen. Die gefundenen Energien liegen im Bereich des Möglichen und die Bindungsabstände stimmen mit den experimentell gefundenen überein.
- Das Modell zeigt hinsichtlich der Adsorption von CO an einer Platinoberfläche zu hohe Bindungsenergien. Dies macht deutlich, daß dieses Modell noch einigen Erweiterungen bedarf.

Das Bemerkenswerte an diesen Ergebnissen ist, daß mit Hilfe von Methoden der Molekülphysik Festkörperphänomene beschrieben werden können. In diesem Zusammenhang können auch die Analysemethoden der Molekülphysik zur Anwendung kommen. Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie sind die erhaltenen Wellenfunktionen nicht sehr aussagekräftig, wohl aber die durch sie gebildete elektronische Dichte. Aus diesem Grund sind in Anhang A und B die Dichteänderungen infolge der Adsorption dargestellt. Dabei handelt es sich um die Differenzen der Quadrupol-Modellichten am Ende der SCF Iterationen. Es sind die Resultate für die Top- und Brückenposition am Bindungsminimum abgebildet. Subtrahiert wurden die Dichten des neutralen CO-Moleküls und des Clusters ohne Adsorbat.

Die Verwendung von Verfahren der theoretischen Festkörperphysik sind eng mit der Ausnutzung der periodischen Randbedingungen gemäß den Ideen von Born und von Kármán verknüpft. Dadurch wird lediglich ein Ausschnitt aus einem Kristall betrachtet und dessen Eigenschaften periodisch fortgesetzt. Oberflächen stellen in diesem System eine Störung dar, dessen Umgehung in der Verwendung von Slab-Modellen und den Superzellen bewirkt wird. Neben der Oberfläche stellt aber auch das Adsorbat selber eine Störung dar, so daß in jeder Elementarzelle die simultane Adsorption beschrieben wird. Die Wechselwirkungen der Adsorbate untereinander sind jedoch nicht unerheblich. Von daher müssen relativ große Einheitszellen verwendet werden. Dies wiederum erfordert einen erhöhten numerischen Aufwand.

Auf der anderen Seite bergen Cluster-Modelle aufgrund des fehlenden Anschlusses an die vernachlässigten Festkörperatome Fehler in sich. Um diese weitgehend zu umgehen, muß eine relativ große Anzahl von Atomen verwendet werden, so daß die Fehler in den Randbereich des Clusters verlagert werden. In diesem Bereich sollten die Fehler hinsichtlich der Beschreibung der Adsorption vernachlässigbar sein. Bei der Berechnung der Bindungsenergien wird dieser Fehler durch die Differenzbildung der Energien mit und ohne Adsorbat weitgehend neutralisiert.

Eine Lösung dieser Randprobleme kann in der Einbettung der Clusteratome in ein externes Potential, welches den Anschluß an einen Festkörper simulieren soll, erfolgen. Erste Schritte in diese Richtung sind bereits erfolgt [69].

Die Projektion der molekularen Wellenfunktionen auf Adsorbatzustände könnte ebenfalls recht aufschlußreiche Ergebnisse liefern.

Ein anderer Schritt kann in der Erweiterung des verwendeten Modells zu einem Slab-Modell erfolgen. Der Weg zu diesem Ziel ist von te Velde und Baerends [136] beschrieben worden.

Die mögliche Beschreibung von Rekonstruktionen bzw. Relaxationen im Bereich der Oberflächen und Adsorptionen ist ebenfalls ein interessanter Aspekt. Allerdings ist die bisher implementierte Möglichkeit der Geometrieoptimierung [84] für diese Belange zur Zeit zu aufwendig. Eine Alternative könnte in diesem Zusammenhang das Verfahren von Car und Parrinello [137] darstellen.

Ein weitergehender Schritt ist die Beschreibung von Stößen und Streuungen an Oberflächen. Dies verlangt jedoch eine zeitabhängige Beschreibung innerhalb des Modells, was derzeit aber nicht möglich ist.

# Anhang A

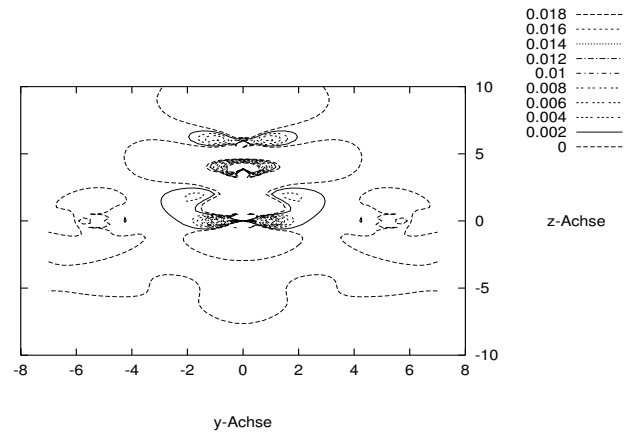
## Differenzdichten: Topposition

In den folgenden Abbildungen sind jeweils die Dichtedifferenzen am Bindungsminimum in der Topposition dargestellt. Dabei werden die Dichten der reinen CO-Rechnung und des reinen Clusters subtrahiert. Positive Werte entsprechen einer elektronischen Ladungsanhäufung aufgrund des Adsorbats, negative einer Entfernung von Ladung. Die Ausschnitte der einzelnen Abbildungen sind jeweils der besten optischen Darstellung angepaßt.

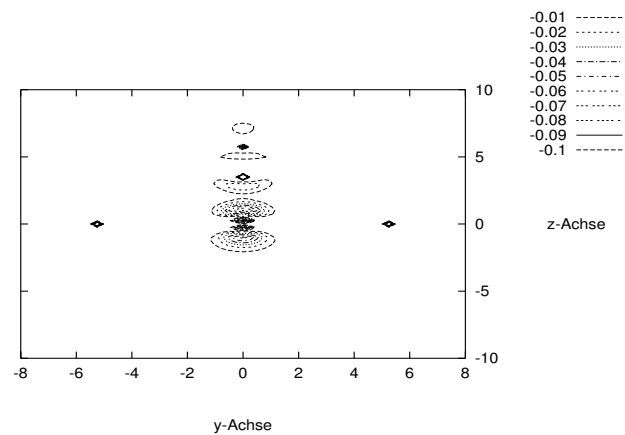
Die Konturdarstellungen in den Abbildungen A.1 und A.2 sind in  $z$ -Richtung entlang der Adsorptionsachse, d.h.  $x = 0$ . In der ersten Lage ( $z = 0$ ) liegen innerhalb dieser Ebene bei  $y = \pm 5.2398$  und  $y = 0$  drei Platinatome. In der zweiten Lage liegt kein Atom innerhalb dieser Ebenen.

In den Darstellungen kann erkannt werden, daß durch die Adsorption Ladung entlang der Symmetrieachse in den Außenraum und entlang der Achse in Richtung Sauerstoff (bei  $z = 5.77$ ) verschoben wird. Dies entspricht im wesentlichen der *Blyholder view*.

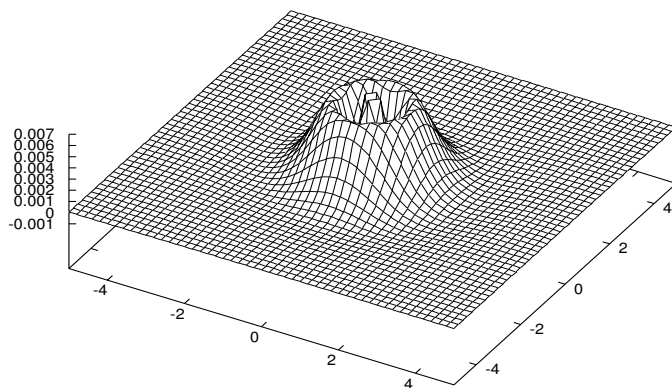
Bei den nachfolgenden Abbildungen sind jeweils Schnitte senkrecht zur  $z$ -Achse dargestellt. Das unsymmetrische Erscheinungsbild ist eine Folge der räumlichen Struktur des Clusters. Die Form des Clusters ist in Abbildung 9.10 auf Seite 85 skizziert.



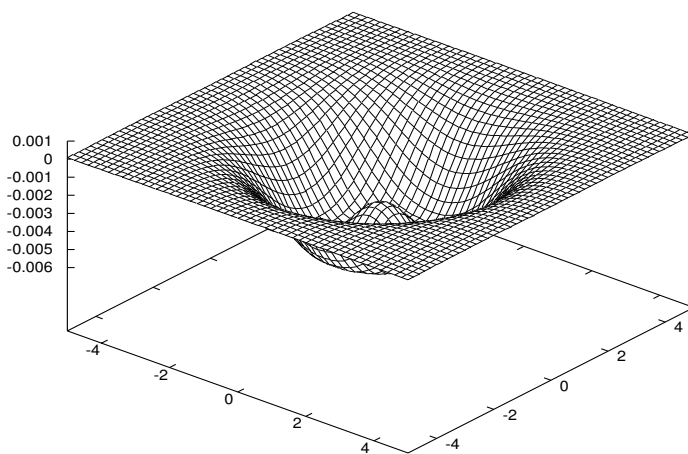
**Abbildung A.1:** Konturdarstellung: Positiver Anteil der Dichtedifferenz in der  $yz$ -Ebene. Hier wird die elektronische Dichte aufgrund des Adsorbats verstärkt.



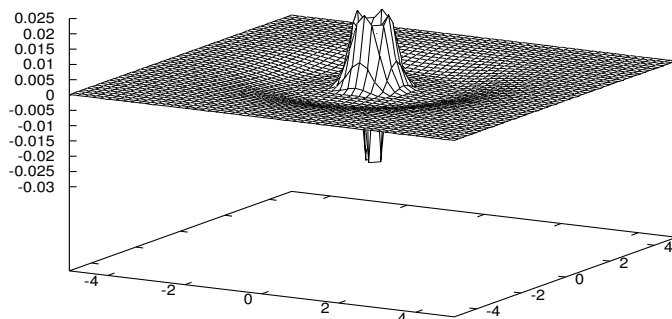
**Abbildung A.2:** Konturdarstellung: Negativer Anteil der Dichtedifferenz in der  $yz$ -Ebene. Hier wird elektronische Dichte aufgrund des Adsorbats entfernt.



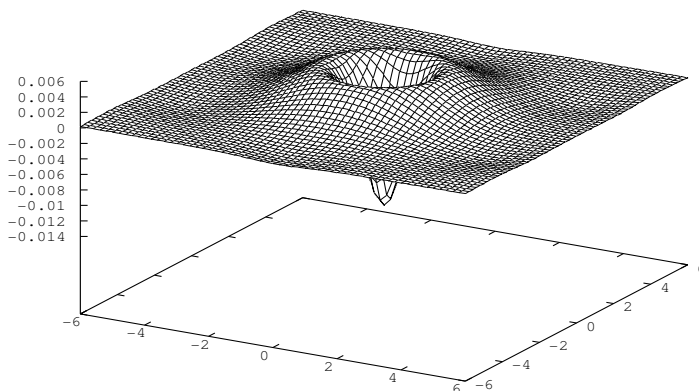
**Abbildung A.3:** Schnitt parallel zur Oberfläche bei  $z = 5.77$  a.u.: Das O-Atom.



**Abbildung A.4:** Schnitt parallel zur Oberfläche bei  $z = 4.66$  a.u.: Die Mitte des CO-Moleküls.



**Abbildung A.5:** Schnitt parallel zur Oberfläche bei  $z = 3.55$  a.u.: Das C-Atom.



**Abbildung A.6:** Schnitt parallel zur Oberfläche bei  $z = 1.77$  a.u.: Zwischen der ersten Lage und dem C-Atom.



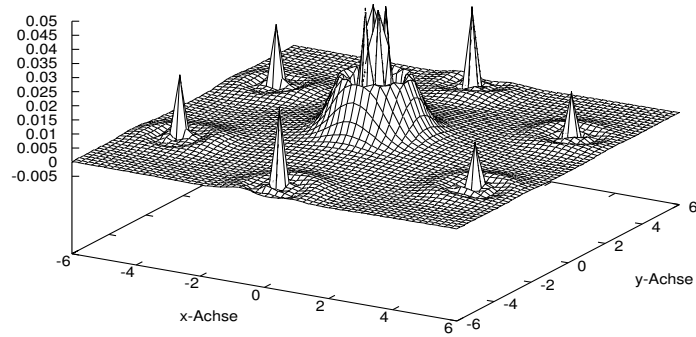


Abbildung A.7: Schnitt parallel zur Oberfläche bei  $z = 0.0$  a.u.: Die erste Lage.

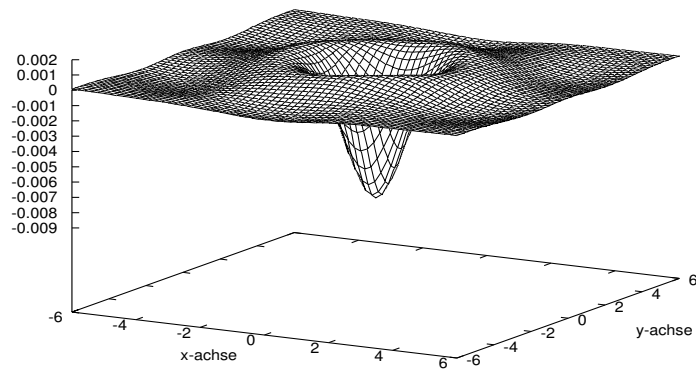
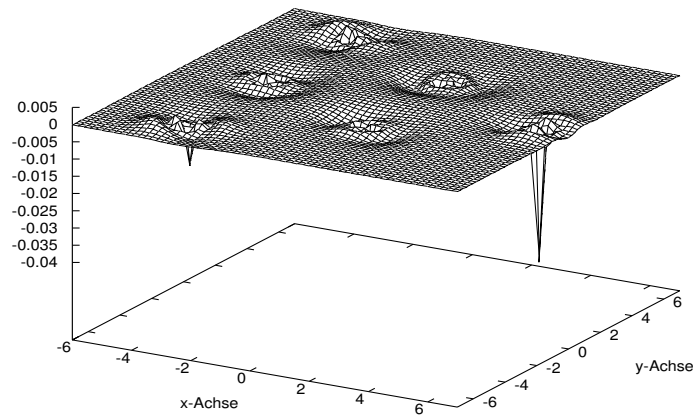


Abbildung A.8: Schnitt parallel zur Oberfläche bei  $z = -2.139$  a.u.: Zwischen der ersten und zweiten Lage.



**Abbildung A.9:** Schnitt parallel zur Oberfläche bei  $z = -4.278$  a.u.: Die zweite Lage.

# Anhang B

## Differenzdichten: Brückenposition

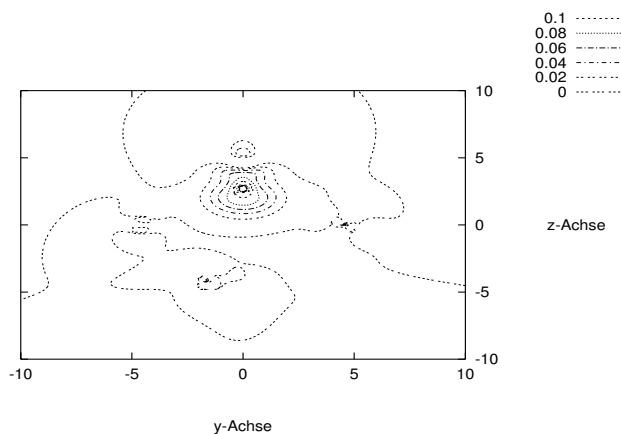
Die folgenden Abbildungen enthalten analog zu Anhang A die Dichtedifferenzen am Bindungsminimum in der Brückenposition. Positive Werte entsprechen einer elektronischen Ladungsanhäufung aufgrund des Adsorbats, negative einer Entfernung von Ladung. Die Ausschnitte der einzelnen Abbildungen sind jeweils der besten Darstellung angepaßt.

Die Konturdarstellungen in den Abbildungen B.1 und B.2 sind in  $z$ -Richtung entlang der Adsorptionsachse, d.h.  $x = 0$ . Abbildung B.3 zeigt den positiven Anteil für die orthogonale Darstellung, d.h.  $y = 0$ . Der negative Anteil ist nicht dargestellt, er ähnelt dem aus Abbildung B.2

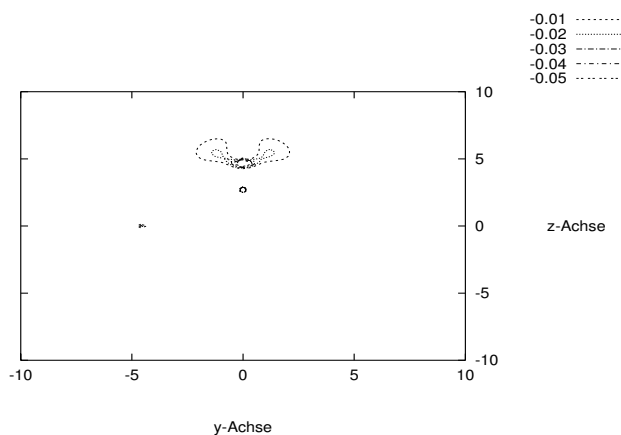
In der ersten Lage ( $z = 0$ ) liegen innerhalb dieser Ebene bei  $y = \pm 5.2398$  und  $y = 0$  drei Platinatome. In der zweiten Lage liegt kein Atom innerhalb dieser Ebenen.

Hier ist noch deutlicher als bei der Topposition zu erkennen, daß durch die Adsorption Ladung entlang der Symmetrieachse in den Außenraum und entlang der Achse in Richtung Platin verschoben wird. Die elektronische Dichte wird im wesentlichen beim Sauerstoffatom ( $z = 4.91$ ) reduziert.

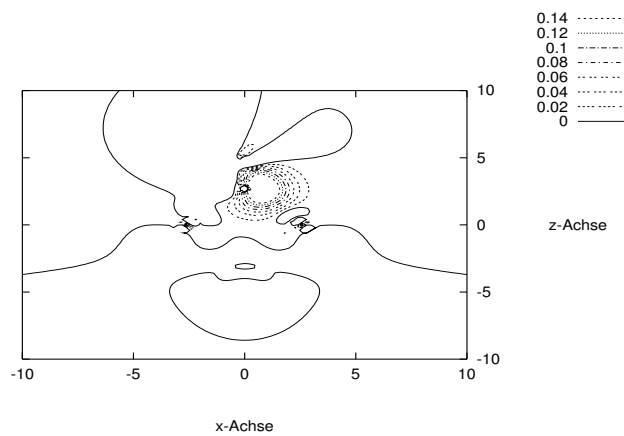
Bei den nachfolgenden Abbildungen sind jeweils Schnitte senkrecht zur  $z$ -Achse dargestellt. Die Brückenposition besitzt nur eine  $C_{1h}$ -Symmetrie. Aus diesem Grund ist die Dichte hier so stark unsymmetrisch. Die Form des Clusters ist in Abbildung 9.11 auf Seite 86 skizziert.



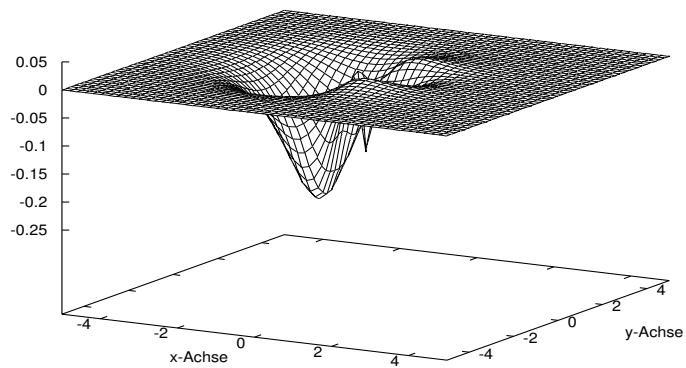
**Abbildung B.1:** Konturdarstellung: Positiver Anteil der Dichtedifferenz in der  $yz$ -Ebene. Hier wird die elektronische Dichte aufgrund des Adsorbats verstärkt.



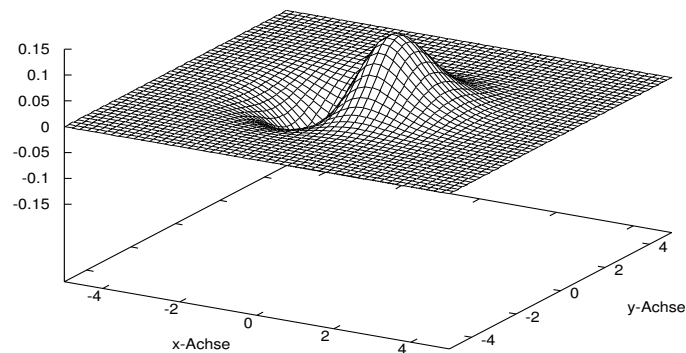
**Abbildung B.2:** Konturdarstellung: Negativer Anteil der Dichtedifferenz in der  $yz$ -Ebene. Hier wird elektronische Dichte aufgrund des Adsorbats entfernt.



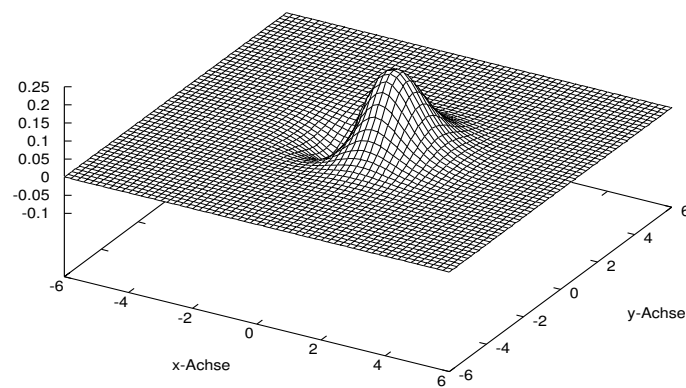
**Abbildung B.3:** Konturdarstellung: Positiver Anteil der Dichtedifferenz in der  $yz$ -Ebene. Hier wird die elektronische Dichte aufgrund des Adsorbats verstärkt.



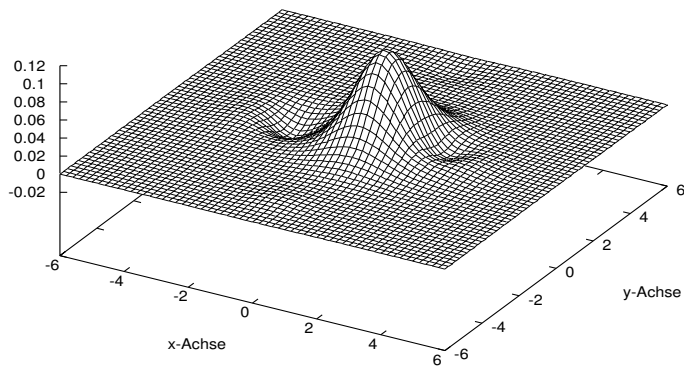
**Abbildung B.4:** Schnitt parallel zur Oberfläche bei  $z = 4.91$  a.u.: O-Atom.



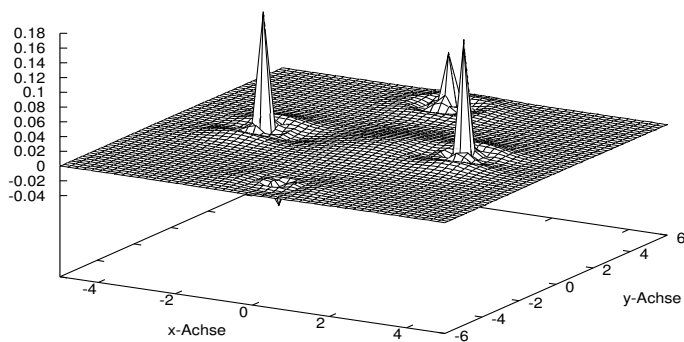
**Abbildung B.5:** Schnitt parallel zur Oberfläche bei  $z = 3.8$  a.u.: Die Mitte des CO-Moleküls.



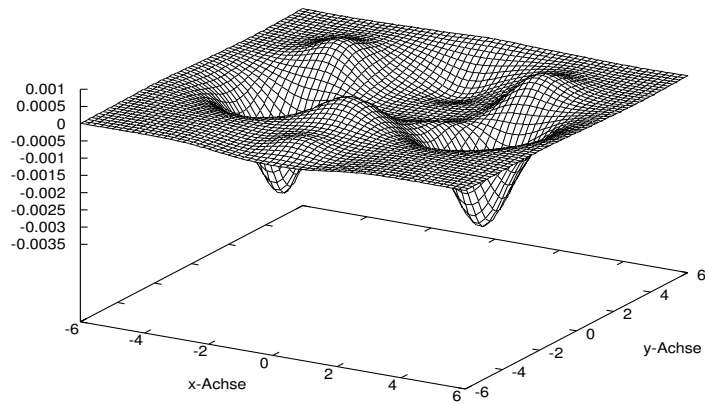
**Abbildung B.6:** Schnitt parallel zur Oberfläche bei  $z = 2.7$  a.u.: Das C-Atom.



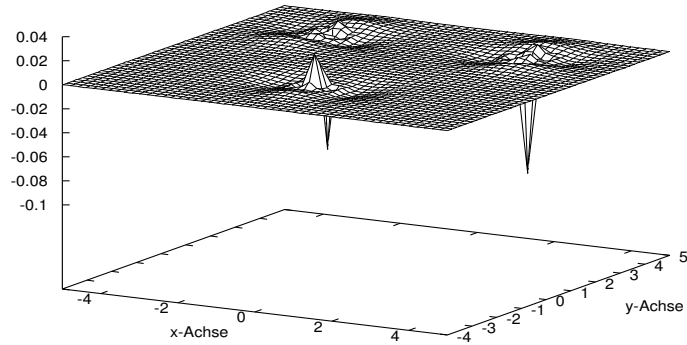
**Abbildung B.7:** Schnitt parallel zur Oberfläche bei  $z = 1.35$  a.u.: Zwischen der ersten Lage und dem C-Atom.



**Abbildung B.8:** Schnitt parallel zur Oberfläche bei  $z = 0.0$  a.u.: Die erste Lage.



**Abbildung B.9:** Schnitt parallel zur Oberfläche bei  $z = -2.139$  a.u.: Zwischen der ersten und zweiten Lage.



**Abbildung B.10:** Schnitt parallel zur Oberfläche bei  $z = -4.278$  a.u.: Die zweite Lage.



# Literaturverzeichnis

- [1] T. Baştuğ, *Genaue Berechnung der totalen Energie für kleine Moleküle und Atomcluster mit der Dirac–Fock–Slater Methode*, Dissertation, Universität Kassel (1994)
- [2] T. Baştuğ, W.-D. Sepp, D. Kolb, B. Fricke, G. te Velde, E. J. Baerends, *Phys. Rev. B* **28**, 2325 (1995)
- [3] T. Baştuğ, W.-D. Sepp, B. Fricke, E. Johnson C. M. Bashick, *Phys. Rev. A* **52**, 2734 (1995)
- [4] T. Baştuğ, K. Rashid, W.-D. Sepp, D. Kolb, B. Fricke, *Phys. Rev. A* **55**, 1760 (1997)
- [5] T. Baştuğ, W.-D. Sepp, B. Fricke, D. Heinemann, D. Kolb, *Z. Phys. D* **22**, 641 (1992)
- [6] T. Baştuğ, P. Kürpick, J. Meyer, W.-D. Sepp, B. Fricke, A. Rosén, *Phys. Rev. B* **55**, 5015 (1997)
- [7] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **84**, 457 (1927)
- [8] M. Born, *Gött. Nachr. math. phys. Kl.*, 1 (1951)
- [9] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, Oxford (1954)
- [10] D. R. Hartree, *Proc. Comb. Phil. Soc.* **84**, 457 (1927)
- [11] V. A. Fock, *Z. Physik* **61**, 126 (1930)
- [12] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34**, 1293 (1929)
- [13] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **26**, 376 (1930)
- [14] F. Bloch, *Zeitschrift für Physik* **57**, 545 (1929)
- [15] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951)

- [16] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* **6**, Academic, New York (1972)
- [17] K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **5**, 2466 (1972)
- [18] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964)
- [19] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965)
- [20] A. K. Rajagopal, *J. Phys. C* **11**, L943 (1978)
- [21] A. K. Rajagopal, J. Callaway, *Phys. Rev. B* **7**, 1912 (1973)
- [22] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1994)
- [23] *Symposium on Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Theory (1982: University of Copenhagen)*, ed. J. Avery, J. P. Dahl, Plenum Press, New York (1984)
- [24] R. M. Dreizler, K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer-Verlag, Berlin (1990)
- [25] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976)
- [26] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1665 (1985)
- [27] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2370(E) (1985)
- [28] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988)
- [29] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988)
- [30] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992)
- [31] *Electronic Structure of Solids 1991*, ed. P. Ziesche, H. Eschrig, Akademie-Verlag, Berlin (1991)
- [32] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **22**, 8822 (1986)
- [33] E. Engel, R. M. Dreizler, *J. Comp. Chem.* **20**, 31 (1999)
- [34] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **117**, 610 (1928)
- [35] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **118**, 351 (1928)
- [36] M. Mayer, O. D. Häberlein, N. Rösch, *Phys. Rev. A* **54**, 4775 (1996)
- [37] W. Nolting *Grundkurs Theoretische Physik: Elektrodynamik*, Zimmermann-Neufang, Ulmen (1990)

- [38] A. Rosén, D. E. Ellis, H. Adachi, F. W. Avarill, **65**, 3629 (1976)
- [39] R. S. J. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955)
- [40] R. S. J. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 2338 (1955)
- [41] E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Roos, *Chem. Phys.* **2**, 41 (1973)
- [42] G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, San Diego (1985)
- [43] B. I. Dunlap, J. W. D. Conolly, J. R. Sabin, *J. Chem. Phys.* **71**, 3396 (1979)
- [44] A. Rosén, *Int. J. Quantum Chem.* **13**, 509 (1978)
- [45] P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, Oxford (1997)
- [46] J. P. Elliott, P. G. Dawber, *Symmetry in Physics, Vol. 1*, Macmillan Press, London (1979)
- [47] J. Meyer, *Int. J. Quantum Chem.* **33**, 445 (1988)
- [48] J. Meyer, *Int. J. Quantum Chem.* **61**, 929 (1997)
- [49] P. M. Boerrigter, G. te Velde, E. J. Baerends, *Int. J. Quant. Chem* **33**, 87 (1988)
- [50] G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Computational Phys.* **99**, 84 (1992)
- [51] R. I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, John Wiley & Sons, New York (1996)
- [52] E. Pehlke, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 952 (1995)
- [53] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, 3. ed., Ithaca (1960)
- [54] D. D. Eley, *Trans. Faraday Soc.* **8**, 34 (1950)
- [55] F. Flores, I. Gabbay, N. H. March, *Chem. Phys.* **63**, 391 (1981)
- [56] J. L. Whitten, H. Yang, *Surface Science Reports* **24**, 55 (1996)
- [57] A. Gavezzotti, G. F. Tantardini, H. Miessner, *J. Phys. Chem.* **92**, 872 (1988)
- [58] M. W. Finnis, J. E. Sinclair, *Phil. Mag. A* **50**, 45 (1984)
- [59] M. S. Daw, M. I. Baskes, *Phys. Rev. B* **29**, 1285 (1984)

- [60] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961)
- [61] T. B. Grimley, *Proc. Phys. Soc. London A* **90**, 751 (1967)
- [62] D. W. Newns, *Phys. Rev.* **178**, 1123 (1969)
- [63] G. P. Brivio, M. I. Trioni, *Reviews of Modern Physics* **71**, 231 (1999)
- [64] S. Holloway, J. N. Nørskov, *Surface Science Lecture Notes*, vol 1, University Press, Livermore (1991)
- [65] T. B. Grimley, C. Pisani, *J. Phys. C* **7**, 2831 (1974)
- [66] N. D. Lang, A. R. Williams, *Phys. Rev. B* **18**, 616 (1978)
- [67] P. Nördlinger, S. Holloway, J. N. Nørskov, *Surface Science* **136**, 59 (1984)
- [68] J. N. Nørskov, *Rep. Prog. Phys.* **50**, 1253 (1990)
- [69] T. Jacob, *Einbettungsverfahren zur Simulation von Festkörperoberflächen*, Diplomarbeit, Universität Kassel (1999)
- [70] J. E. Inglesfield, B. W. Holland, *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalyses*, edited by D. A. King, D. P. Woodruff, Elsevier, Amsterdam (1981)
- [71] G. te Velde, E. J. Baerends, *Chem. Phys.* **177**, 399 (1993)
- [72] D. R. Jennison, P. A. Schultz, M. P. Sears, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4828 (1996)
- [73] M. Kawai, J. Yoshinobu, *Surface Science* **368**, 239 (1996)
- [74] J. Ma, X. Xiao, N. J. DiNardo, M. T. Loy, *Phys. Rev. B* **58**, 4977 (1998)
- [75] G. Wiesenekker, H. J. Kroes, E. J. Baerends, R. C. Mowrey, *J. Chem. Phys.* **102**, 3873 (1995)
- [76] P. H. T. Philipsen, G. te Velde, E. J. Baerends, *Chem. Phys. Lett.* **226**, 583 (1994)
- [77] M. Schlüter, J. R. Chelikowsky, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **12**, 4200 (1975)
- [78] R. Stumpf, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **53**, 4958 (1996)
- [79] D. Post, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **78**, 5663 (1983)
- [80] L. G. M. Petterson, T. Faxen, *Theor. Chim. Acta* **85**, 345 (1993)
- [81] I. Panas, P. Siegbahn, U. Wahlgren, *Chem. Phys.* **112**, 325 (1987)

- [82] I. Panas, J. Schüle, P. Siegbahn, U. Wahlgren, *Chem. Phys. Lett.* **149**, 265 (1987)
- [83] K. Hermann, P. S. Bagus, C. J. Nelin, *Phys. Rev. B* **35**, 9467 (1987)
- [84] S. Varga, *Relativistische Molekülstruktur — Implementierung der Geometrieoptimierung und neuer Dichtefunktionale*, Dissertation, Universität Kassel (1998)
- [85] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, München (1991)
- [86] M. Vollmer, F. Träger, *J. Phys. D* **3**, 291 (1986)
- [87] M. Vollmer, F. Träger, *Surface Science* **187**, 445 (1987)
- [88] H. B. Huntington, L. A. Turk, W. W. White III, *Surface Science* **48**, 187 (1975)
- [89] D. L. Adams, H. B. Nielsen, M. A. Van Hove, *Phys. Rev. B* **20**, 4789 (1979)
- [90] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **68**, 2772 (1964)
- [91] G. Ganteför, G. Schulze Icking-Konert, H. Handschuh, W. Eberhardt, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **159**, 81 (1996)
- [92] S. Ohnishi, N. Watari, *Phys. Rev. B* **49**, 14619 (1994)
- [93] G. Apai, P. S. Wehner, R. S. Williams, J. Stöhr, D. A. Shirley, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1497 (1976)
- [94] G. Ertl, M. Neumann, K. M. Streit, *Surface Science* **64**, 393 (1977)
- [95] H. Froitzheim, H. Hopster, H. Ibach, S. Lehwald, *Applied Physics* **13**, 147 (1977)
- [96] R. W. McCabe, L. D. Schmidt, *Surface Science* **65**, 189 (1977)
- [97] H. Horn, J. Pritchard, *J. Physique* **38**, 147 (1977)
- [98] H. Hopster, H. Ibach, *Surface Science* **77**, 109 (1978)
- [99] S. R. Kelemen, T. E. Fischer, J. A. Schwarz, *Surface Science* **81**, 440 (1979)
- [100] D. H. Winicur, J. Hurst, C. A. Becker, L. Wharton, *Surface Science* **109**, 263 (1981)
- [101] H. Steiniger, S. Lehwald, H. Ibach, *Surface Science* **123**, 164 (1982)
- [102] B. E. Hayden, A. M. Bradshaw, *Surface Science* **125**, 787 (1983)

- [103] D. F. Ogletree, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, *Surface Science* **173**, 351 (1986)
- [104] G. S Blackman, M.-L. Xu, D. F. Ogletree, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2352 (1988)
- [105] E. G. Seebauer, A. C. F. Kong, L. D. Schmidt, *Surface Science* **176**, 134 (1986)
- [106] E. Schweizer, B. N. J. Persson, M. Tüshaus, D. Hoge, A. M. Bradshaw, *Surface Science* **213**, 49 (1989)
- [107] W. D. Mieher, L. J. Whitman, W. Ho, *J. Chem. Phys.* **91**, 3228 (1989)
- [108] J. V. Nekrylova, C. French, A. N. Artsyukhovich, V. A. Ukraintsev, I. Harrison, *Surface Science* **295**, L987 (1993)
- [109] K. Fukutani, M.-B. Song, Y. Murata, *J. Chem. Phys.* **103** (1995)
- [110] Y. Y. Yeo, L. Vattuone, D. A. King, *J. Chem. Phys.* **106**, 392 (1997)
- [111] L. P. Ford, P. Blowers, N. C. Chen, I. C. Lee, R. I. Masel, *Surface Science* **419**, 144 (1999)
- [112] M. Ø. Pedersen, M. L. Bocquet, P. Sautet, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, *Chem. Phys. Lett.* **299**, 403 (1999)
- [113] A. Rosén, P. Grundevik, T. Morović, *Surface Science* **95**, 477 (1980)
- [114] C. Y. Yang, H.-L. Yu, D. A. Case, *Chem. Phys. Lett.* **81**, 170 (1981)
- [115] N. Ray, A. B. Anderson, *Surface Science* **119**, 35 (1982)
- [116] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1979)
- [117] Y.-T. Wong, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **95**, 859 (1991)
- [118] S. Roszak, K. Balasubramanian, *Chem. Phys. Lett.* **212**, 150 (1993)
- [119] S. Roszak, K. Balasubramanian, *J. Phys. Chem.* **97**, 11238 (1993)
- [120] S. Roszak, K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **103**, 1043 (1995)
- [121] F. Illas, S. Zurita, A. M. Márquez, J. Rubio, *Phys. Rev. B* **52**, 12372 (1995)
- [122] F. Illas, S. Zurita, J. Rubio, A. M. Márquez, *Surface Science* **376**, 279 (1997)

- [123] B. Hammer, Y. Morikawa, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2141 (1996)
- [124] Y. Morikawa, J. J. Mortensen, B. Hammer, J. K. Nørskov, *Surface Science* **386**, 67 (1997)
- [125] P. H. T. Philipsen, E. van Lenthe, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Phys. Rev. B* **56**, 13556 (1997)
- [126] H. Aizawa, S. Tsuneyuki, *Surface Science Letters* **399**, L364 (1998)
- [127] V. Castells, O. Atabek, A. Beswick, *J. Chem. Phys.* **110**, 4907 (1999)
- [128] S. K. Gupta, B. M. Nappi, K. A. Gingerich, *Inorg. Chem.* **20**, 966 (1981)
- [129] R. C. Weast ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 68. ed., CRC Press, Boca Raton (1988)
- [130] K. Balasubramanian, *Relativistic Effects in Chemistry*, Part B, John Wiley & Sons, New York (1997)
- [131] J. S. Muentner, *J. Mol. Spectrosc.* **55**, 490 (1975)
- [132] E. J. Baerends, P. Vernooijs, A. Rozendaal, P. M. Boerrigter, M. Krijn, D. Feil, D. Sundholm, *J. Molecular Structure* **133**, 147 (1985)
- [133] F. Schautz, H. J. Flad, *J. Chem. Phys.* **110**, 11700 (1999)
- [134] T. A. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1933)
- [135] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, I. Band *Atom- und Molekularphysik*, 4. Teil *Kristalle*, 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin (1955)
- [136] G. te Velde, E. J. Baerends, *Phys. Rev. B* **44**, 7888 (1991)
- [137] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985)





# Danksagung

Für das Ermöglichen dieser Arbeit sowie den Freiheiten im Umfeld der Erstellung danke ich Herrn Prof. Dr. Burkhard Fricke. Sein intuitives Gespür war bei der Überwindung zahlreicher Schwierigkeiten von unschätzbarem Wert.

Herrn Dr. W.-D. Sepp danke ich für die zahlreichen ausführlichen Diskussionen und Hinweise, die für die Entwicklung der Ergebnisse sehr förderlich waren.

Einen außergewöhnlichen Dank schulde ich Herrn Dr. Josef Anton. Seine ständige Bereitschaft auch bei extrem diffizilen Problemen hilfreich zur Seite zu stehen, hat sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Der Arbeitsgruppe Theoretische Physik danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Für die großzügige Bereitstellung der Rechenmöglichkeiten danke ich ebenfalls der GSI in Darmstadt und dem Hochschulrechenzentrum der Universität Gh Kassel.



# Lebenslauf

14. 5. 1968	geboren in Werne
1974 - 1978	Wiehagen-Grundschule in Werne
1978 - 1988	Anne-Frank-Gymnasium in Werne
1. 7. 1988	Beginn mit der Ableistung des Grundwehr-dienstes in Flensburg
1. 10. 1989	Beginn des Physik-Studiums an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
Sommer 1990	Vorgezogene Vordiplomsteilprüfung im Fach Chemie
19. 7. 1991	Vordiplom in Physik
Frühjahr 1993	mündliche Diplom-Vorprüfung und Beginn der Diplomarbeit
30. 3. 1995	Abgabe der Diplomarbeit
1. 5. 1995 – 30. 4. 1996	Mitarbeit im Graduiertenkolleg <i>Wirkstofftransport in biologischen Systemen</i> in Halle/Saale
28. 7. 1995	Erhalt des Diplomzeugnisses
seit 1. 5. 1996	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Kassel



# Erklärung

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