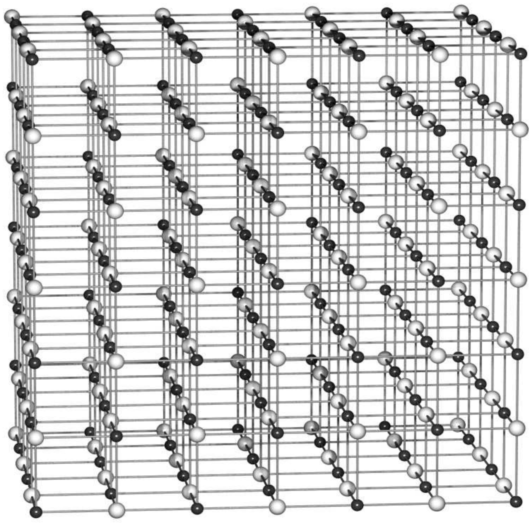
Elektronische und geometrische Struktur von oxidischen Mikroclustern am Beispiel von MgO



Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

Dem Fachbereich Physik
der Universität Osnabrück
vorgelegt von

Carsten Meyer

— Osnabrück, Juli 1997 —

Datum des Promotionsgesuchs :		30.7.1997
Datum der mündlichen Prüfung:		16.10.1997
Hauptberichtserstatter	:	Prof. Dr. G. Borstel
1. Berichtserstatter	:	Prof. Dr. P. Hertel

Das Titelbild zeigt einen im Rahmen der vorliegenden Arbeit berechneten MgO_{147}-Cluster mit 294 Atomen.

Elektronische und geometrische Struktur von oxidischen Mikroclustern am Beispiel von MgO

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

Dem Fachbereich Physik
der Universität Osnabrück
vorgelegt von

Carsten Meyer

— Osnabrück, Juli 1997 —

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Einleitung

Technische und wissenschaftliche Entwicklungen haben unser Leben besonders stark in den letzten 100 Jahren beeinflußt. Viele der Veränderungen unserer Lebensumstände basieren direkt oder indirekt auf einem verbesserten Verständnis der physikalischen und chemischen Vorgänge in den Materialien auf denen unsere Technologie aufbaut. Aus Grundlagenfragestellungen heraus und dem starken Trend zur Miniaturisierung folgend bildete sich in den letzten Jahrzehnten ein Forschungsgebiet, dessen Hauptthema die Untersuchung von „großen Molekülen" bis hin zu „kleinen Festkörpern" ist: die sogenannte Cluster- oder auch Nanoscale-Physik[1]. Die Entdeckung des Buckminster-Fulleren-Clusters [1, 2], einer kugelförmigen Anordnung von 60 Kohlenstoffatomen, lenkte erstmals die Aufmerksamkeit einer breiten Öffentlichkeit auf dieses Forschungsgebiet und führte im folgenden zu einem starken Anstieg der Forschungsaktivitäten. Entdeckungen im Gebiet der Nanoscale-Physik werden als Grundvoraussetzung für eine breite Palette neuer Technologien in so unterschiedlichen Bereichen wie der Optik, der Elektrotechnik, der Chemie, der Katalyse, der Sensorik sowie der Informationsverarbeitung angesehen. Teilweise haben die Forschungsgegenstände der Nanoscale-Physik sogar schon Anwendungen gefunden, wie z.B. in der STM-Technik [3] oder aber der Kosmetikindustrie [4].
Das Grundlageninteresse an Clustern, d.h. an Ansammlungen von wenigen bis hin zu einigen tausend Atomen ist begründet durch die Brückenstellung dieser Aggregate zwischen isolierten Atomen und kleinen Molekülen einerseits und Festkörpern andererseits. Eine zentrale Fragestellung in der Clusterphysik beschäftigt sich daher mit der Veränderung von Materialeigenschaften beim Übergang vom atomaren Limes hin zum Festkörper. Hierbei zeigen die Cluster typische, sogenannte cluster-size–Effekte. Ein Beispiel hierfür sind die, in Massenspektren von Clustern gefundenen *magic-sizes*, d.h. Größen von Clustern, die in Massenspektren aufgrund ihrer besonderen Stabilität relativ zu den benachbarten Clustergrößen große Intensitätspeaks hervorrufen [5]. Für einfache sp-gebundene Metallcluster konnte diese Beobachtung auf einen rein elektronischen Effekt zurückgeführt werden [6], während im allgemeinen sowohl geometrische wie elektronische Ursachen zu der erhöhten Stabilität führen. Weitere Effekte, die in ähnlicher Form weder in Festkörpern noch in kleinen Molekülen beobachtet werden, sind unter anderem ma-

[1] Da viele Ausdrücke in diesem Fachgebiet aus dem Englischen stammen und ihre Übersetzung häufig umständliche Konstruktionen erzeugt, wird im folgenden oft mit der englischen Terminologie gearbeitet.

gnetische Phänomene bei Materialien deren Festkörper nicht magnetisch ist ($\mathrm{Na_N}, \mathrm{K_N}$) [7], Effekte wie z.B. das resonante Quantentunneln [8] bei dem Spinänderungen einzelner Elektronen nachweisbar sind, sowie drastische Verstärkungen bzw. Abschwächungen einzelner physikalischer Eigenschaften bei bestimmten Clustergrößen. Viele dieser Phänomene weisen auf die starke Wechselwirkung zwischen elektronischer und geometrischer Struktur der Cluster hin.

Experimentelle Anordnungen zur Untersuchung von Clustern bestehen im wesentlichen aus einer Clusterquelle in der neutrale oder geladene Cluster produziert werden, einer Vorrichtung zur Ionisation oder Elektronenanlagerung sowie einem Masspenspektrometer und einem Detektor zur Identifikation der Cluster [9, 10, 11]. Durch Variation experimenteller Parameter bei der Clustererzeugung können auf diese Weise die Größen der Cluster in weiten Bereichen variiert werden. Typische, mit dieser Anordnung aufgenommene *abundance-Spektren* (Anhäufungsspektren) geben dann Aufschluß über die Stabilität der erzeugten Cluster relativ zueinander. Ein Defizit bei der experimentellen Untersuchung der Cluster ist allerdings, daß deren Geometrien aufgrund praktischer Einschränkungen nicht ermittelt werden können und damit eine Ursache für Clustereffekte nicht experimentell messbar ist [12]. Eine Anforderung an theoretische Untersuchungen ist daher auch die Ermittlung der Grundzustandsgeometrie von Clustern.

Aufgrund der fehlenden Symmetrie gestaltet sich die elektronische Strukturberechnung bei Clustern ungleich schwieriger als bei kristallinen Festkörpern. Zum einen steigt der numerische Aufwand von *ab-initio*, d.h. von Grundprinzipien der Physik abgeleiteten, Verfahren für die Berechnung der elektronischen Struktur stärker als linear mit der Anzahl der Atome an. Zusätzlich müssen zur Auffindung eines geometrischen Grundzustandes sehr viele Konfigurationen des Clusters berechnet werden [13, 14]. In der Regel können ab-initio Verfahren daher aus praktischen Gründen nicht mehr als Cluster mit etwa N $= 40$ Atomen berechnen. Die Berechnung größerer Aggregate erfordert im allgemeinen Vereinfachungen wie z.B. die Verschmierung der Atomkerne im Jellium-Modell [15, 16] oder aber die Annahme eines sphärischen Clusterpotentials wie im SAPS-Modell [17, 18, 19]. Geringere Einschränkungen als diese beiden Methoden werden durch die, für Festkörper mit großem Erfolg angewendete, Muffin-Tin–Näherung impliziert [20]. Die Potentiale um die Atome selbst werden hier als sphärisch symmetrisch angesetzt; eine Einschränkung, die aufgrund der nur geringen Störungen der atomaren Potentiale durch die Herausbildung von Bindungen gerechtfertigt ist.

Nachdem anfangs einfache Modellsysteme wie z.B. Lennard-Jones–Cluster, sp-gebundene Cluster oder aber ionisch gebundene Cluster Gegenstand der Untersuchungen im Rahmen der Cluster-Physik waren, werden heutzutage immer stärker Untersuchungen technologisch interessanter Verbindungen, wie z.B. von Clustern mit kovalenten Bindungen oder gemischte Cluster mit verschiedenen Bindungstypen durchgeführt. Den hierdurch gestiegenen Anforderungen an die theoretischen Methoden begegnet man im Allgemeinen entweder durch eine vereinfachte Beschreibung der Physik der Cluster, z.B. durch Modellpotentiale, oder aber durch die Reduzierung der maximal berechneten Clu-

stergrößen.
Im Rahmen dieser Arbeit soll nun versucht werden, durch Entwicklung einer, im Realraum implementierten, selbstkonsistenten Tight-Binding Linear-Muffin-Tin-Orbital–Methode eine genaue, ab-initio–Beschreibung der elektronischen sowie der geometrischen Eigenschaften von großen, gemischten Clustern zu erreichen. Im folgenden wird zunächst in Kapitel 1 die, hier entwickelte, selbstkonsistente Tight-Binding Linear-Muffin-Tin-Orbital- (SCTBLMTO) Methode und ihre Anwendung auf Cluster beschrieben. Ein Vergleich der SCTBLMTO-Resultate gegenüber einer anderen ab-initio–Methode wird in Kapitel 2 durchgeführt. In Kapitel 3 wird schließlich die Methode zur Untersuchung der Evolution der Zustandsdichten von großen $(\mathrm{MgO})_{\mathrm{N}}$-Clustern benutzt.

Hinweis: In dieser Arbeit wird durchgängig das atomare Einheitensystem verwendet ($\hbar = |e| = m_e = 1$, $\epsilon_0 = (4\pi)^{-1}$). Die Längeneinheit ist in diesem System der Bohrsche Radius ($1\,a.u. = 0.529166$ Å), die Energieeinheit das Hartree ($1\,a.u. = 27.2\,eV = 4.35796 \cdot 10^{-18}\,J$).

Kapitel 1

Theorie

Eine *ab-initio* Beschreibung der elektronischen und geometrischen Grundzustandseigenschaften beliebiger nichtrelativistischer Materialien basiert auf der Lösung der zeitinvarianten Schrödingergleichung. Für ein gegebenes Material, beschrieben durch dessen Kernladungen $\mathrm{Z_i}$, die Kernkoordinaten $\mathbf{R}_\mathrm{i}$, die Koordinaten der Elektronen $\mathbf{r}_\mathrm{j}$ und Wechselwirkungen, beschrieben durch den Hamiltonoperator $\mathcal{H}$, lautet diese:

$$\mathcal{H}\,\Psi(\{\mathbf{R}_\mathrm{i}\},\,\{\mathbf{r}_\mathrm{j}\}) = \mathrm{E_{tot}}\,\Psi(\{\mathbf{R}_\mathrm{i}\},\,\{\mathbf{r}_\mathrm{j}\}) \quad . \tag{1.1}$$

Die totale Energie $\mathrm{E_{tot}}$ des Systems stellt dann ein Maß für die Stabilität der Anordnung der Kerne und des elektronischen Systems dar. Dem Variationsprinzip von Rayleigh-Ritz zufolge wird $\mathrm{E_{tot}}$ für einen Grundzustand $\Psi_0(\{\mathbf{R}_\mathrm{i}^0\},\{\mathbf{r}_\mathrm{j}^0\})$ minimiert.
Während die Darstellung des Hamiltonoperators $\mathcal{H}$ für ein spezielles System von Teilchen keine Schwierigkeiten bereitet, macht die praktische Berechnung des Grundzustands Ψ_0 aufgrund der impliziten Koppelung von elektronischem und nuklearem System Probleme. Die an dieser Stelle häufig eingeführte Born-Oppenheimer–Näherung (BO) [21], auch adiabatische Näherung genannt, macht sich den großen Massenunterschied zwischen Elektronen und Kernen $(1\,:\,10^4–10^5)$ und die daraus folgende unterschiedliche Dynamik zunutzte. Die Elektronen bewegen sich demzufolge sehr viel schneller als die Kerne und passen sich der jeweiligen Kernanordnung instantan an. Die Dynamik des gekoppelten Systems kann auf diese Weise in eine von den Kernkoordinaten $\{\mathbf{R}_\mathrm{i}\}$ parametrisierte elektronische Schrödingergleichung

$$\mathcal{H}_\mathrm{e}\,\Psi_\mathrm{e}(\{\mathbf{r}_\mathrm{j}\};\,\{\mathbf{R}_\mathrm{i}\}) = \mathrm{E_{tot,el}}(\{\mathbf{R}_\mathrm{i}\})\cdot\Psi_\mathrm{e}(\{\mathbf{r}_\mathrm{j}\};\,\{\mathbf{R}_\mathrm{i}\}) \tag{1.2}$$

und eine Kerngleichung

$$[\mathcal{H}_\mathrm{K} + \mathrm{E_{tot,el}}(\{\mathbf{R}_\mathrm{i}\})]\;\Psi_\mathrm{K}(\{\mathbf{R}_\mathrm{i}\}) = \mathrm{E_{tot}}(\{\mathbf{R}_\mathrm{i}\})\cdot\Psi_\mathrm{K}(\{\mathbf{R}_\mathrm{i}\}) \tag{1.3}$$

separiert werden.

Die Gesamtenergie $\mathrm{E_{tot}}(\{\mathbf{R}_i\})$ ergibt sich demnach für feste Kernpositionen aus der Summe der elektronischen Energie und der für die gewählte Kernanordnung konstanten Kernabstoßungsenergie zu

$$\mathrm{E_{tot}}(\{\mathbf{R}_i\}) = \mathrm{E_{tot,el}}(\{\mathbf{R}_i\}) + \sum_{i<j} \frac{Z_i \cdot Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad . \tag{1.4}$$

Die wesentlichen Auswirkungen der Born-Oppenheimer–Näherung betreffen die Elektron-Phonon–Wechselwirkung [22, 23, 24]. Da diese nicht Gegenstand der Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit ist, wird im weiteren die Born-Oppenheimer-Näherung als erfüllt angesehen.

Die Bestimmung eines Gleichgewichtszustandes, bei dem $\mathrm{E_{tot}}(\{\mathbf{R}_{i,0}\})$ einen Minimalwert annimmt, erfordert daher zunächst eine Methode zur Berechnung der elektronischen Grundzustandsenergie $\mathrm{E_{tot,el}}$ und dann ein Verfahren zur Veränderung der Kernpositionen $\{\mathbf{R}_i\}$, so daß $\mathrm{E_{tot}}(\{\mathbf{R}_i\})$ minimiert wird. In den folgenden beiden Abschnitten werde ich zunächst kurz auf die Geometrieoptimierung und danach ausführlich auf die Berechnung des elektronischen Grundzustandes eingehen.

1.1 Optimierung der Clustergeometrie

Unter der Voraussetzung, daß das elektronische Problem gelöst ist, d.h. die Berechnung von $\mathrm{E_{tot,el}}(\{\mathbf{R}_i\})$ für einen festen Satz von Koordinaten routinemäßig durchgeführt werden kann, muß man zum Auffinden eines geometrischen Grundzustandes die totale Energie (1.4) als Funktion der Kernkoordinaten $\{\mathbf{R}_i\}$ minimieren. Bei N Atomen hat man also, unter Berücksichtigung der Invarianz von $\mathrm{E_{tot}}$ bzgl. der Rotation und Translation des Gesamtsystems, die Aufgabe, eine Funktion von i.a. $(3N - 6)$ Variablen zu minimieren. Die Komplexität dieses Vorhabens verdeutlicht man sich am besten anhand eines Beispiels: Eine systematische Suche des Geometrieminimums für einen Cluster mit $N = 10$ Atomen, bei der pro Freiheitsgrad nur 10 Punkte berechnet werden, erfordert eine Gesamtzahl von 10^{24} Funktionsauswertungen von $\mathrm{E_{tot,el}}(\{\mathbf{R}_i\})$! Selbst auf heutigen Höchstleistungsrechnern ist eine solche Aufgabe nicht durchzuführen.

Praktikabele Verfahren zur Durchsuchung der Energiehyperfläche $\{\!\{\mathrm{E_{tot}}(\{\mathbf{R}\})\}\!\}$ sind daher darauf angewiesen, eingeschränkte Untermengen der Hypergeometriefläche $\{\!\{\mathbf{R}_i\}\!\}$ zu durchsuchen. Verfahren mit systematischer Vorgehensweise, wie z.B. das Simulated Annealing, Monte-Carlo–Algorithmen oder Molekulardynamik–Methoden, orientieren sich größtenteils an physikalischen Modellvorstellungen bzgl. der Wahl von neuen Koordinaten [18]. Für einen Cluster von 20 Atomen benötigen solche Verfahren aber immer noch etwa 10^5–10^7 Funktionsauswertungen [25, 26], um mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit den Grundzustand zu finden.

Eine andere Klasse von Verfahren, die auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzt werden, beschränkt sich darauf, die Geometrie des Clusters von einem Startpunkt aus in das nächstliegende Energieminimum zu relaxieren. Beim sogenannten Steepest-Descent–Verfahren werden die einzelnen Ionen bei jedem Relaxationsschritt in Richtung der auf sie wirkenden Kräfte verschoben. Die Änderung

$$\Delta \mathbf{R}_{\mathrm{i}}^{(n)} = -\alpha \cdot \boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{R}_{\mathrm{i}}} \mathrm{E}_{\mathrm{tot,el}}(\{\mathbf{R}_{\mathrm{j}}\}^{(n-1)}) \tag{1.5}$$

der einzelnen Atompositionen erfolgt in Richtung des Gradienten der totalen Energie. Die Schrittlänge α muß hierbei entsprechend gewählt werden. Der Iterationsschritt wird dann linear gemäß

$$\mathbf{R}_{\mathrm{i}}^{(n)} = \mathbf{R}_{\mathrm{i}}^{(n-1)} + \Delta \mathbf{R}_{\mathrm{i}}^{(n)} \tag{1.6}$$

durchgeführt.
Ein anderes Verfahren, das Conjugated-Gradient–Verfahren [27], wählt die neuen Kernpositionen aus einer genaueren Untersuchung der Gradienten der letzten Iterationen. Für beide Verfahren genügen etwa 10–100 Funktionsberechnungen, um eine Gleichgewichtsgeometrie zu bestimmen.
Um zumindest einen kleinen Teil der Hypergeometriefläche abzusuchen, wiederholt man die Geometrieoptimierung dann für verschiedene Startgeometrien. Erfahrungsgemäß müssen für metallische Cluster, abhängig von deren Größe, viele Startpunkte berücksichtigt werden, während für lokal gebundenen Systeme, mit z.B. kovalenten Bindungen, eine kleinere Zahl von Startpunkten ausreicht.

1.2 Berechnung des elektronischen Grundzustandes

Untersuchungen elektronischer Strukturen auf quantenmechanischer Grundlage sind der Schlüssel zum tieferen Verständnis einer Vielzahl von makroskopischen Materialeigenschaften, wie z.B. der elektrischen Leitfähigkeit, spektroskopischer Eigenschaften oder mechanischer Eigenschaften. Auch auf mikroskopischer Ebene werden detaillierte Kenntnisse von Materialeigenschaften z.B. im Bereich der Mikroelektronik immer wichtiger.
Unter einer Vielzahl von Methoden zur Berechnung der elektronischen Struktur sind *ab-initio*–Methoden, d.h. von Grundprinzipien der Quantenmechanik abgeleitete Methoden, besonders nützlich, da diese zum einen parameterfrei sind, da Näherungen physikalisch motiviert und damit kontrollierbar sind und da zum anderen wichtige elektronische Vielteilcheneffekte, wie die Austausch- und die Korrelationswechselwirkung, berücksichtigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit über Cluster sind ab-initio–Methoden sinnvoll und notwendig, da zum einen der Erfahrungshorizont parametrisierter Verfahren eingeschränkt ist und zum anderen die Wechselwirkungen möglichst genau erfaßt werden müssen, um den z.B. bei Metallclustern sehr komplizierten Wechselwirkungen zwischen Grundzustandsgeometrie und elektronischer Konfiguration Rechnung zu tragen.
Im Hinblick auf die beabsichtigte Größe der Cluster von einigen hundert Atomen und die i.a. fehlende Symmetrie der Aggregate kann man hier nicht durch die bei periodischen

Festkörpern häufig ausgenutzte Translationssymmetrie die Dimension des Problems auf die Betrachtung einer Elementarzelle beschränken. Statt dessen muß man alle auftretenden Integrale über das Realvolumen des Clusters im $\mathbb{R}^3$ durchführen.
Alle traditionellen Berechnungsverfahren gehen von (1.2) aus,

$$\mathcal{H}_{\mathrm{e}}\,\Psi(\{\mathbf{r}_{\mathrm{j}}\}) = \mathrm{E}_{\mathrm{tot,el}}\,\Psi(\{\mathbf{r}_{\mathrm{j}}\}) \tag{1.2'}$$

deren parametrische Abhängigkeit von den Kernkoordinaten hier und im folgenden nicht berücksichtigt wird. Dabei ist $\Psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_{\mathrm{M}})$ eine M-Elektronen-Wellenfunktion, die aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Elektronen antisymmetrisch bzgl. Teilchenvertauschung sein muß. Verschiedene Berechnungsverfahren setzen diese Wellenfunktion nun unterschiedlich an. So setzt das Configuration-Interaction–Verfahren (CI) die Wellenfunktion sehr allgemeingültig als Linearkombination einzelner antisymmetrischer Slaterdeterminanten

$$\Psi_{\mathrm{CI}} = \frac{1}{\sqrt{\mathrm{M}!}} \sum_{\{\mu\}} C_{\{\mu\}}\, det\,[\varphi_{\mu_1}\,\varphi_{\mu_2}\,\ldots\,\varphi_{\mu_{\mathrm{M}}}] \tag{1.7}$$

an. Auf diese Weise berücksichtigt die CI–Methode sowohl die Austauschwechselwirkung als auch Korrelationseffekte mit großer Genauigkeit. Aufgrund praktischer Probleme bei der Auswahl der Basisfunktionen φ und aufgrund des enormen Rechenzeitaufwandes bei der Auswertung der Slaterdeterminanten, kann man mit diesem Verfahren nur kleine Moleküle im Realraum berechnen. Der Rechenzeitaufwand steigt mit der Anzahl der Elektronen M wie $t \sim \mathrm{C_{CI}} \cdot \mathrm{M}^5$.
Ein anderes Verfahren, das Hartree-Fock–Verfahren (HF), setzt die Vielteilchenwellenfunktion Ψ als einzelne Slaterdeterminante an. Damit vernachlässigt das Verfahren zwar Korrelationseffekte[1], behandelt die Austauschwechselwirkung jedoch exakt. Die HF–Methode ist sowohl im $\mathbf{k}$-Raum als auch im Ortsraum (RS[2]) implementierbar und es gibt bereits kommerzielle Implementationen (GAUSSIAN90 etc.) der Methode. Der Rechenzeitaufwand des Verfahrens verhält sich wie $t \sim \mathrm{C_{HF}} \cdot \mathrm{M}^3$.
Ich möchte im folgenden Abschnitt auf ein Verfahren näher eingehen, dessen Zeitverhalten günstiger als das der CI- bzw. der HF-Methode ist und dabei die Austausch- und Korrelationswechselwirkung approximativ behandelt.

1.2.1 Dichtefunktionaltheorie

Das im vorherigen Abschnitt angesprochene Vielteilchen M-Elektronenproblem wird im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [28, 29] durch die Umformulierung des $3\mathrm{M}$–Variablen Problems auf die Darstellung im Rahmen einer nur dreidimensionalen Elektronendichte drastisch vereinfacht.

[1] Die Korrelationseffekte können später durch entsprechende parametrisierte Funktionale wie z.B. das Möller-Plesset–Funktional (MP2) ergänzt werden.

[2] Die Abkürzung RS ist vom Englischen *Real Space* abgeleitet.

Den Grundstein der Theorie legten in den 60er Jahren Hohenberg und Kohn [30] durch den Beweis, daß die Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ eines Systems bis auf eine Konstante das Wechselwirkungspotential $\mathrm{V}(\mathbf{r})$ eindeutig festlegt und umgekehrt. Daraufhin kann man die totale Energie des Systems zunächst formal als Funktional der Elektronendichte schreiben:

$$\mathrm{E}_{\mathrm{tot}}[n] = \mathrm{T}[n] + \mathrm{E}_{\mathrm{ee}}[n] + \mathrm{E}_{\mathrm{ext}}[n] + \mathrm{E}_{\mathrm{xc}}[n] \quad . \tag{1.8}$$

$\mathrm{T}[n]$ ist dabei die kinetische Energie der wechselwirkenden Elektronen. $\mathrm{E}_{\mathrm{ee}}[n]$ und $\mathrm{E}_{\mathrm{ext}}[n]$ beschreiben die mittlere Elektron-Elektron–Wechselwirkung bzw. die Wechselwirkung der Elektronen mit dem externen Potential $v_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r})$. $\mathrm{E}_{\mathrm{xc}}[n]$ faßt die zunächst nicht bekannten Energiebeiträge von Austausch- und Korrelationswechselwirkung zusammen.
Kohn und Sham zeigten schließlich einen Weg, Gleichung (1.8) durch Abbildung auf ein System nicht wechselwirkender Teilchen zu lösen [31]. Die Kohn-Sham–Gleichungen

$$\left[-\nabla^2 + v_{\mathrm{eff}}(\mathbf{r})\right] \varphi_{\mathrm{i}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathrm{i}}\, \varphi_{\mathrm{i}}(\mathbf{r}) \quad ; \mathrm{i} = 1 \ldots \mathrm{M} \tag{1.9}$$

beschreiben dabei den Zustand eines Elektrons in einem effektiven Potential

$$v_{\mathrm{eff}}(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\,\mathbf{r} - \mathbf{r}'\,|} \mathrm{d}^3\mathbf{r} + v_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\mathrm{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad , \tag{1.10}$$

welches unter anderem vom gemittelten Potential aller Elektronen abhängt. Die reale Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ ergibt sich aus den besetzten Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_{\mathrm{i}}(\mathbf{r})$ zu

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathrm{i\ besetzt}} |\,\varphi_{\mathrm{i}}(\mathbf{r})\,|^2 \quad . \tag{1.11}$$

Das exakte Austausch-Korrelationspotential $v_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\mathrm{xc}}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$ ist für die meisten physikalischen Systeme nicht bekannt. Statt dessen verwendet man im Rahmen der lokalen Dichteapproximation (LDA) Austausch-Korrelationsfunktionen von Systemen konstanter Dichten n. Es gibt eine Reihe von Parametrisierungen dieser Potentiale in der LDA [32, 33, 34, 35, 36]. In den folgenden Rechnungen wird das Verfahren von BARTH und HEDIN benutzt.
Die Einteilchenorbitale $\varphi_{\mathrm{i}}(\mathbf{r})$ und ihre Einteilchenenergien ϵ_{i} haben für sich genommen zunächst keine physikalische Bedeutung. Sie sind nur Hilfsgrößen zur Berechnung der Elektronendichte und der Gesamtenergie. Nur der höchste besetzte Eigenwert ϵ_{M} entspricht der Ionisierungsenergie des Systems exakt. Ein offensichtlicher Vorteil des DFT-Verfahrens gegenüber der HF-Methode ergibt sich durch die Verwendung eines einzigen Potentials v_{eff} für alle Elektronen.
Um die Grundzustandselektronendichte $n_0(\mathbf{r})$ zu erhalten, muß man nun, ausgehend von einer Startelektronendichte $n^{(0)}$, die obigen Gleichungen (1.9), (1.10) und (1.11) selbstkonsistent, d.h. iterativ, lösen. Die Konvergenz des Verfahrens ist dann erreicht, wenn

sich entweder das Potential oder aber die Elektronendichte in aufeinanderfolgenden Iterationsschritten nicht mehr ändert. Mit der so erhaltenen Grundzustandselektronendichte $n_0(\mathbf{r})$ und den Einteilcheneigenwerten $\epsilon_{\rm i}$ berechnet sich die Grundzustandsenergie (1.8) zu:

$$\mathrm{E_{tot}}[n_0] = \sum_{\rm i\ besetzt} \epsilon_{\rm i} - \frac{1}{2}\iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\mathrm{d}^3\mathbf{r}\mathrm{d}^3\mathbf{r}' + \mathrm{E_{xc}}[n_0] - \int v_{\rm xc}(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r})\mathrm{d}^3\mathbf{r}\,. \tag{1.12}$$

Die Dichte-Funktional-Theorie in der LDA-Näherung ist in den vielen Jahren ihres Bestehens an einer Vielzahl von physikalischen Systemen einerseits und gegenüber den Resultaten anderer ab-initio–Verfahren andererseits geprüft worden. Insgesamt ergeben diese Vergleiche folgende Vertrauensgrenzen für DFT-Resultate:

- Bindungsenergien werden in der Regel besser als 1 eV wiedergegeben. Für sp-gebundene Systeme kann der Fehler bis zu einem Faktor 3 größer sein (systematischer Fehler; Overbinding).
- Gleichgewichtsabstände werden auf 0.1Å genau wiedergegeben.
- Vibrationsfrequenzen liegen innerhalb von 10–20% des experimentellen Wertes.

Insbesondere sind DFT-Resultate meistens genauer als solche aus Hartree-Fock–Rechnungen ohne die Einbeziehung von Korrelationseffekten.

1.2.2 Berechnungsverfahren

Eine vollständige dreidimensionale Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen z.B. mit Finite-Elemente-Verfahren o.ä. wurde aufgrund der enormen Größenordnungen (Ausdehnung einer Wellenfunktion $\simeq$ Größe des Clusters) bisher nicht durchgeführt. Ansätze, die hier durch Einführung von globalen Symmetrien wie z.B. im Jellium Modell [37, 16, 38, 39] oder in der SAPS-Methode [40, 41, 42, 18] die Dimension verringern, zeigten zwar Erfolge bei der Erklärung rein elektronischer Eigenschaften einfacher Metallcluster, waren jedoch nicht übertragbar auf stärker lokalisierte Systeme und konnten ferner keine Aufklärung geometrischer Strukturen liefern.
Klassische Einelektronenmethoden zur Lösung der Kohn-Sham–Gleichungen (1.9)–(1.11) lassen sich zunächst unterteilen in solche mit festem, energieunabhängigen Basissatz und andere mit energie- und damit potentialabhängigen Partialwellen. Die Methoden mit energieunabhängigen Basisfunktionen, hier am Beispiel des LCAO-Verfahrens gezeigt, setzen die Molekülwellenfunktion $\Psi_{\rm j}$ als Linearkombination energieunabhängiger, an den Atomorten $\mathbf{R}$ lokalisierter Orbitale $\chi_{\mathbf{R}\rm nL}$ an

$$\Psi_{\rm j}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}\rm nL} \chi_{\mathbf{R}\rm nL}(\mathbf{r_R})\, \mathrm{a}_{\mathbf{R}\rm nL,j} \quad , \tag{1.13}$$

die beim LCAO-Verfahren als Atomzentrierte Orbitale (AO) gewählt werden. Hier und im folgenden verwende ich die im Anhang A aufgeführten Bezeichnungen und Abkürzungen.
Mit diesem Ansatz kann das Einelektronen-Problem unter Zuhilfenahme des Variationsverfahrens von Rayleigh-Ritz auf ein lineares algebraisches Eigenwertproblem zur Bestimmung der Koeffizienten $\mathrm{a}_{\mathbf{R}\mathrm{nL},\mathrm{j}}$ abgebildet werden:

$$\left(\hat{\mathrm{H}} - \mathrm{E}\hat{\mathrm{O}}\right) \mathbf{a}_\mathrm{j} = \mathbf{0} \quad . \tag{1.14}$$

Die Hamiltonmatrix $\hat{\mathrm{H}}$ ist hierbei definiert als

$$\hat{\mathrm{H}}_{\mathbf{R}'\mathrm{n}'\mathrm{L}',\mathbf{R}\mathrm{nL}} = \langle \chi_{\mathbf{R}'\mathrm{n}'\mathrm{L}'} | \mathcal{H} | \chi_{\mathbf{R}\mathrm{nL}} \rangle \tag{1.15}$$

und die Überlappmatrix $\hat{\mathrm{O}}$ als

$$\hat{\mathrm{O}}_{\mathbf{R}'\mathrm{n}'\mathrm{L}',\mathbf{R}\mathrm{nL}} = \langle \chi_{\mathbf{R}'\mathrm{n}'\mathrm{L}'} | \chi_{\mathbf{R}\mathrm{nL}} \rangle \ . \tag{1.16}$$

Die Qualität der Ergebnisse hängt bei diesem Verfahren entscheidend von der gewählten Basis ab; den Idealfall einer vollständigen Basis kann man aufgrund praktischer Einschränkungen meist nicht realisieren. Weiterhin ist der numerische Aufwand des Verfahrens wegen der Berechnung der zwei- und drei-Zentren-Integrale relativ hoch.
Die Vorteile energieunabhängiger Verfahren liegen zum einen in der lokalen Beschreibung der Elektronenstruktur und zum anderen in der Rückführung auf ein lineares algebraisches Eigenwertproblem, welches mit hocheffizienten Standardmethoden gelöst werden kann.
Bei den Partialwellen-Methoden (PW) versucht man die Basis möglichst klein zu halten, indem man die lokalen Basiswellenfunktionen energieabhängig und damit potentialabhängig macht und sie demzufolge optimal an das Problem anpaßt. Die lokalen Basiswellenfunktionen $\Phi_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathrm{E}, \mathbf{r}_\mathbf{R})$ erfüllen dabei in der Regel Schrödingergleichungen und sind nur in einem eng umgrenzten Raumgebiet um ein Atom, z.B. in der Wigner-Seitz-Zelle bei Festkörpern, definiert. Die Gesamtwellenfunktion ergibt sich dann als Linearkombination der lokalen Lösungen zu

$$\Psi_\mathrm{j}(\mathrm{E}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}\mathrm{L}} \Theta_\mathbf{R}(\mathbf{r}_\mathbf{R})\, \Phi_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathrm{E}, \mathbf{r}_\mathbf{R})\, \mathrm{b}_{\mathbf{R}\mathrm{L},\mathrm{j}} \quad . \tag{1.17}$$

Zusammen mit der Forderung, daß Ψ_j stetig und stetig differenzierbar über das gesamte Molekül sein muß, führt dieser Ansatz auf ein algebraisches Eigenwertproblem der Form

$$\hat{\mathrm{M}}(\mathrm{E}) \cdot \mathbf{b}_\mathrm{j} = \mathbf{0} \tag{1.18}$$

mit energieabhängiger Matrix $\hat{\mathrm{M}}(\mathrm{E})$. Zu einer gegebenen Energie E muß hier $\mathbf{b}_\mathrm{j}$ so bestimmt werden, daß Ψ_j stetig differenzierbar über das ganze Molekül ist. Die Vorteile des Verfahrens liegen auf der Hand: Durch die Flexibilität der Basis sind die Lösungen wesentlich genauer als die traditioneller Verfahren mit energieunabhängiger Basis. Zum anderen stecken die gesamten Informationen über das Potential selbst in wenigen, energieabhängigen Funktionen, den sog. logarithmischen Ableitungen der Partialwellen

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(\mathrm{E}) &= \left.\frac{\partial\, ln \Phi_{\mathrm{RL}}(\mathrm{E},\mathrm{r})}{\partial \ln \mathrm{r}}\right|_{\mathrm{r}=\mathrm{s}_{\mathbf{R}}} \\ &= \mathrm{s}_{\mathbf{R}} \cdot \frac{\Phi'(\mathrm{E},\mathrm{s}_{\mathbf{R}})}{\Phi(\mathrm{E},\mathrm{s}_{\mathbf{R}})} \quad , \end{aligned} \tag{1.19}$$

die an den Grenzen des jeweiligen Raumgebietes ausgewertet werden. Diesen Vorteilen steht jedoch ein wesentlicher Nachteil gegenüber: Das oben erwähnte Lösungsverfahren ist extrem aufwendig. Seine Komplexität liegt um Größenordnungen höher als die eines Verfahrens mit energieunabhängigen Basisfunktionen.
Im folgenden gehe ich näher auf eine Klasse von Verfahren ein, welche die jeweiligen Vorteile beider beschriebenen Ansätze kombinieren und die im Rahmen der später eingeführten Muffin-Tin- (MT) Näherung dennoch nur einen Aufwand ähnlich dem Fixed-Basis-Verfahren besitzen: Die linearen Methoden.

1.2.3 Lineare Basisfunktionen

Lineare Methoden benutzen, im Gegensatz zu den Partialwellen-Methoden, energieunabhängige Basiswellenfunktionen, deren kurz- und langreichweitiges Verhalten durch Augmentierung mit entsprechend konstruierten Funktionen korrigiert wird. Einen physikalischen Fingerzeig auf die zu verfolgende Strategie liefert eine vergleichende Beschreibung der s-artigen Bindungszustände eines homonuklearen Dimers mit Atomen bei 0 und bei R zwischen LCAO- und PW-Ansatz.
Aufgrund des Inversionszentrums zwischen den Atomen ist der niedrigste Eigenzustand mit der Energie B gerade und der höchste, nichtbindende Zustand mit der Energie A ungerade. In der LCAO-Beschreibung mit der Atomwellenfunktion $\chi(\mathrm{r})$ ergeben sich beide Zustände $\Psi_{\mathrm{A/B}}$ zu

$$\begin{aligned} \Psi_{\mathrm{A}}(\mathrm{r}) &= \chi(\mathrm{r}) - \chi(\mathrm{r}-\mathrm{R}) \\ \Psi_{\mathrm{B}}(\mathrm{r}) &= \chi(\mathrm{r}) + \chi(\mathrm{r}-\mathrm{R}) \quad . \end{aligned} \tag{1.20}$$

Die Energien der LCAO-Zustände können gemäß $(\hat{\mathrm{H}} - \mathrm{E}\hat{\mathrm{O}})\,\mathbf{a}_{\mathrm{j}} = \mathbf{0}$ gefunden werden.
Bei der Partialwellenbeschreibung, die im vorliegenden Modell exakt ist, muß die radiale Schrödingergleichung für eine Reihe von Energien gelöst werden. Der bindende Zustand Ψ_{B} ist dann gekennzeichnet durch $\Phi'(\mathrm{R}/2) = \left.\frac{\partial\Phi(r)}{\partial r}\right|_{\mathrm{r}=\mathrm{R}/2} = 0$, d.h.

$$\Psi_{\mathrm{B}}(\mathrm{r}) = \Phi(\mathrm{B},\mathrm{r}) \quad ; \text{mit } \mathcal{D}(\mathrm{E}) = 0. \tag{1.21}$$

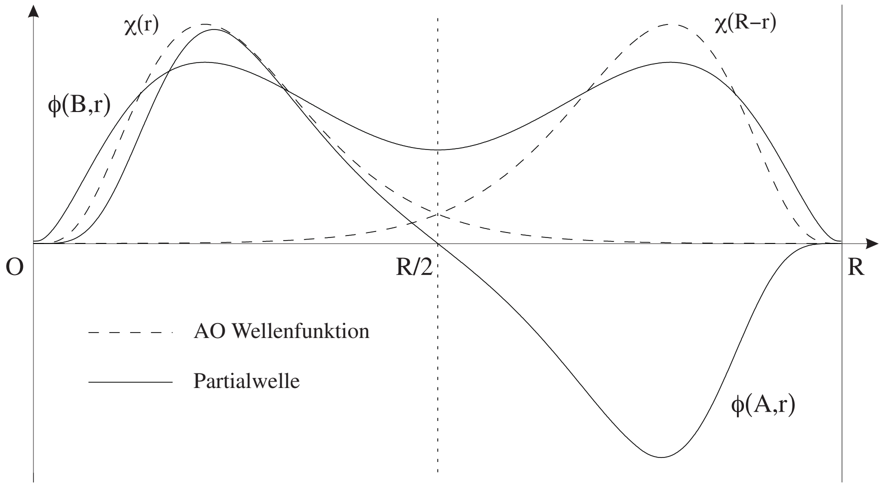


Abbildung 1.1: Vergleich zwischen LCAO- und Partialwellen-Beschreibung des s-Zustandes eines homonuklearen Dimers.

Der antibindende Zustand ist gekennzeichnet durch $\Phi(\mathrm{R}/2) = 0$, d.h.

$$\Psi_\mathrm{A}(\mathrm{r}) = \Phi(\mathrm{A},\mathrm{r}) \quad ; \text{mit } \mathcal{D}(\mathrm{E}) = \infty. \tag{1.22}$$

Ein Vergleich zeigt, daß die LCAO-Beschreibung die korrekte Symmetrie zwischen den Atomen und damit auch die korrekte Steigung der Wellenfunktion beschreibt. Problematisch ist jedoch die Form der atomaren Orbitale an deren jeweiligem Ursprung und deren langreichweitiges Verhalten. Eine einfache Rechnung ergibt das Verhalten des AO mit Zentrum bei R in der Nähe des Atoms am Ursprung zu

$$\begin{aligned}\chi(\mathrm{r}-\mathrm{R}) &= \frac{1}{2}\left(\Psi_\mathrm{B}(\mathrm{r}) - \Psi_\mathrm{A}(\mathrm{r})\right)\\ &= \frac{1}{2}\left(\Phi(\mathrm{B},\mathrm{r}) - \Phi(\mathrm{A},\mathrm{r})\right) \ ,\end{aligned} \tag{1.23}$$

d.h., das langreichweitige Verhalten muß eine Mischung aus antisymmetrischer und symmetrischer Molekülwellenfunktion sein. Dieses Verhalten zeigt aber kein normales AO. Ebenfalls sollte die atomare Wellenfunktion innerhalb des Atoms am Ursprung wie

$$\begin{aligned}\chi(\mathrm{r}) &= \frac{1}{2}\left(\Psi_\mathrm{A}(\mathrm{r}) + \Psi_\mathrm{B}(\mathrm{r})\right)\\ &= \frac{1}{2}\left(\Phi(\mathrm{A},\mathrm{r}) + \Phi(\mathrm{B},\mathrm{r})\right)\end{aligned} \tag{1.24}$$

verlaufen. In einer linearen Formulierung werden die atomaren Wellenfunktionen daher durch entsprechende Partialwellen augmentiert, um das oben geforderte lang- und kurzreichweitige Verhalten zu zeigen.

Für Systeme mit Atomen bei $\mathbf{R}$, deren Wellenfunktionen durch Indizes L bezeichnet werden und die kontinuierliche Energiebänder besitzen, erfolgt eine Verallgemeinerung des oben gesagten, wie in (1.23) bereits angedeutet, durch die Augmentierung des langreichweitigen Teils der atomaren Wellenfunktion mit normierten Ableitungen der Partialwellen

$$\dot{\Phi}^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathrm{r}) = \left.\frac{\partial \Phi^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathrm{E},\mathrm{r})}{\partial \mathrm{E}}\right|_{\mathrm{E}=\mathrm{E}_{\nu,\mathbf{R}\mathrm{L}}} \quad , \tag{1.25}$$

die an einer noch festzulegenden Stelle $\mathrm{E} = \mathrm{E}_{\nu,\mathbf{R}\mathrm{L}}$ ausgewertet werden. Der kurzreichweitige Teil der atomaren Wellenfunktion wird analog zu (1.24) durch entsprechende Linearkombinationen der normierten Partialwellen $\Phi^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}$ und ihren Energieableitungen $\dot{\Phi}^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}$ augmentiert.
Um die Normierung der Partialwellen und ihrer Energieableitungen sicherzustellen, definiert man

$$\Phi^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathrm{E},\mathbf{r}) = \mathrm{I}^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathrm{E}) \cdot \Phi_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathrm{E},\mathbf{r}) \quad . \tag{1.26}$$

Die Normierungsfunktion $\mathrm{I}^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathrm{E})$ wird festgelegt zu $\mathrm{I}^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathrm{E}_{\nu,\mathbf{R}\mathrm{L}}) = 1$, so daß für die Referenzenergie gilt

$$\Phi^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r}) = \Phi_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathrm{E}_{\nu,\mathbf{R}\mathrm{L}},\mathbf{r}) \quad . \tag{1.27}$$

Gemäß Gleichung (1.25) folgt dann

$$\dot{\Phi}^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r}) = \mathrm{o}^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}\, \Phi_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r}) + \dot{\Phi}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r}) \tag{1.28}$$

mit der Definition $\mathrm{o}^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}} := \dot{\mathrm{I}}^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathrm{E}_{\nu,\mathbf{R}\mathrm{L}})$.
Die linearen Orbitale (LO) mit Zentrum bei $\mathbf{R}$ und Drehimpulsquantenzahl L konstruiert man nun so aus den normierten, energiefixierten Partialwellen und deren Energieableitungen, daß das Resultat stetig und stetig differentierbar von einem atomaren Bereich in den nächsten verläuft:

$$\chi^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r}) = \Phi^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{R}',\mathrm{L}'} \dot{\Phi}^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r})\, \mathrm{h}^{\alpha}_{\mathbf{R}'\mathrm{L}',\mathbf{R}\mathrm{L}} \quad . \tag{1.29}$$

Der Einfachheit halber sind die Funktionen $\Phi^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r})$ und $\dot{\Phi}^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r})$ so definiert, daß sie außerhalb des Raumgebietes um $\mathbf{R}$ verschwinden. Die Koeffizienten $\mathrm{h}^{\alpha}_{\mathbf{R}'\mathrm{L}',\mathbf{R}\mathrm{L}}$ in Gleichung (1.29) und $\mathrm{o}^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}$ in Gleichung (1.28) sind so zu wählen, daß $\chi^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r})$ stetig und stetig differentierbar zwischen den Raumgebieten verläuft. Später wird sich herausstellen, daß beide Koeffizientengruppen wesentliche Bestandteile der Hamiltonmatrix sind.
Die bisher physikalisch geführte Argumentation ergibt damit ein Resultat, welches auf mathematischem Weg durch Entwicklung der Partialwelle $\Phi(\mathrm{E},\mathbf{r})$ in eine Taylorreihe um die Referenzenergie E_ν herum erreicht werden kann:

$$\Phi(\mathrm{E},\mathbf{r}) = \Phi(\mathrm{E}_\nu,\mathbf{r}) + (\mathrm{E}-\mathrm{E}_\nu)\,\dot{\Phi}(\mathrm{E}_\nu,\mathbf{r}) + \mathcal{O}((\mathrm{E}-\mathrm{E}_\nu)^2) \quad . \tag{1.30}$$

Die gute Konvergenz dieser Taylorreihe bereits nach den ersten beiden Termen wird in [20] gezeigt. Für die weitere Berechnung der Energieeigenwerte in (1.12) bedeutet der mit einem Fehler von $(\mathrm{E} - \mathrm{E}_\nu)^2$ behaftete Abbruch der Taylorreihe Fehler in den Eigenwerten ϵ_i und damit in der totalen Energie aufgrund des Variationsverfahrens in der Größenordnung von $(\mathrm{E} - \mathrm{E}_\nu)^4$!

1.2.4 Muffin-Tin-Näherung

Bei der Muffin-Tin-Näherung wird der Raum unterteilt in sich berührende[3], an den Atomorten zentrierte Kugeln mit den Radien $\mathrm{s}_\mathbf{R}$ und den dazwischenliegenden Raum, den sogenannten Interstitial (IN) (siehe hierzu Abb. 1.2). Motiviert durch Rechnungen, die das

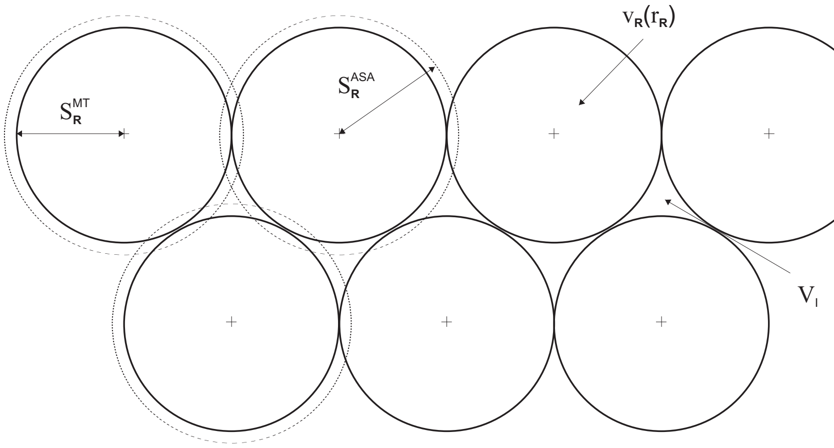


Abbildung 1.2: Darstellung einer Muffin-Tin Anordnung. Das Potential innerhalb der Kugeln um die Atomorte ist sphärisch symmetrisch. Die gestrichelt gezeichneten Kugeln deuten die ASA-Näherung an.

vollständige, dreidimensionale Potential $\mathrm{V}(\mathbf{r})$ berücksichtigen, wird das Einteilchenpotential bei der MT-Näherung innerhalb der MT-Kugeln in guter Näherung als sphärisch symmetrisch angesetzt und das Potential im Interstitial wird auf einen konstanten Wert V_I gesetzt:

$$\begin{aligned} v_\mathrm{eff}(\mathbf{r}) &\approx v_\mathrm{MT}(\mathbf{r}) \\ &= \mathrm{V}_\mathrm{I} \cdot \Theta_\mathrm{I}(\mathbf{r}) + \sum_\mathbf{R} v_\mathbf{R}(\mathrm{r}_\mathbf{R}) \cdot \Theta_\mathbf{R}(\mathrm{s}_\mathbf{R} - \mathrm{r}_\mathbf{R}) \end{aligned} \tag{1.31}$$

[3] In der weitergehenden ASA-Näherung überlappen sich die Kugeln leicht.

mit

$$\Theta_{\mathbf{R}}(\mathrm{x}) = \begin{cases} 0 & \text{falls } \mathrm{x} \le 0 \\ 1 & \text{sonst} \end{cases} \qquad \text{und} \qquad \Theta_{\mathrm{I}}(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1 & \text{falls } \mathbf{x} \in \mathrm{IN} \\ 0 & \text{falls } \mathbf{x} \notin \mathrm{IN} \end{cases} .$$

Unter Ausnutzung der sphärischen Symmetrie innerhalb der MT-Kugeln können die Partialwellen für jede Energie angesetzt werden als Produktfunktion

$$\Phi_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathrm{E}, \mathbf{r}) = \varphi_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{E}, \mathrm{r}_{\mathbf{R}}) \cdot \mathrm{Y}_{\mathrm{L}}(\hat{\mathrm{r}}_{\mathbf{R}}) \tag{1.32}$$

mit $\mathrm{L} = (\ell, \mathrm{m})$, wobei $\varphi_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{E}, \mathrm{r}_{\mathbf{R}})$ eine in der Regel numerische Lösung der radialen Schrödingergleichung

$$\frac{\partial^2 \left(\mathrm{r}\varphi_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{E}, \mathrm{r})\right)}{\partial \mathrm{r}^2} = 2 \left[v_{\mathbf{R}}(\mathrm{r}) + \frac{\ell \cdot (\ell + 1)}{\mathrm{r}^2} - 2\,\mathrm{E} \right] \mathrm{r}\, \varphi_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{E}, \mathrm{r}) \tag{1.33}$$

für das Muffin-Tin-Potential $v_{\mathbf{R}}(\mathrm{r})$ ist. Der Ansatz (1.32) und die Normierung von $\varphi_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{E}, \mathrm{r})$ für jede Energie impliziert die Orthogonalität von $\varphi_{\mathbf{R}\ell}$ und $\dot{\varphi}_{\mathbf{R}\ell}$

$$\int_0^{s_{\mathbf{R}}} \mathrm{dr}\; \mathrm{r}^2 \varphi^2_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{E}, \mathrm{r}) = 1 \quad \Rightarrow \quad \int_0^{s_{\mathbf{R}}} \mathrm{dr}\; \mathrm{r}^2 \varphi_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{E}, \mathrm{r}) \cdot \dot{\varphi}_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{E}, \mathrm{r}) = 0 \; . \tag{1.34}$$

Die Fortsetzung der Partialwellen ins Interstitial wird mit $\chi^{\alpha,I}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r})$ bezeichnet, so daß sich schließlich die Muffin-Tin–Basis zu

$$\chi^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r}) = \chi^{\alpha,I}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r}) + \varphi^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r}) \mathrm{Y}_{\mathrm{L}}(\hat{\mathrm{r}}_{\mathbf{R}}) + \sum_{\mathbf{R}',\mathrm{L}'} \dot{\varphi}^{\alpha}_{\mathbf{R}'\mathrm{L}'}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}})\, \mathrm{Y}_{\mathrm{L}'}(\hat{\mathrm{r}}_{\mathbf{R}})\, \mathrm{h}^{\alpha}_{\mathbf{R}'\mathrm{L}',\mathbf{R}\mathrm{L}} \tag{1.35}$$

ergibt. Im folgenden wird häufig die Bra-Ket-Schreibweise benutzt bei der $\langle \mathrm{X}|$ und $|\mathrm{X}\rangle$ jeweils Zeilen bzw. Spaltenvektoren mit den Elementen $\mathrm{X}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r})$ beschreiben. Die MT-Basis schreibt sich in der Bra-Ket–Notation als

$$|\chi^{\alpha}\rangle = |\chi^{\alpha,\mathrm{I}}\rangle + |\Phi^{\alpha}\rangle + |\dot{\Phi}\rangle\, \hat{\mathrm{h}}^{\alpha} \tag{1.36}$$

mit der Matrix $\hat{\mathrm{h}}^{\alpha}$.

1.2.5 Hamilton- und Überlappmatrix in ASA

Bei der Aufstellung der Hamiltonmatrix (1.15) und der Überlappmatrix (1.16) bereiten die Interstitial-Wellenfunktionen $\chi^{\alpha,I}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r})$ aufgrund der Kompliziertheit der Integrationsgebiete große Schwierigkeiten. Hier setzt die sogenannte Atomic-Sphere-Approximation (ASA) durch die Annahme an, daß in einem Festkörper das gesamte Volumen durch sich überlappende Kugeln ausgefüllt werden kann. Die Kugelradien $\mathrm{s}_{\mathbf{R}}$ vergrößern sich demnach gegenüber der vorher betrachteten MT-Näherung. In Folge dieser Annahme verschwindet das Interstitial und (1.36) vereinfacht sich zu

$$|\chi^\alpha\rangle = |\Phi^\alpha\rangle + |\dot{\Phi}\rangle\, \hat{\mathrm{h}}^\alpha \quad . \tag{1.37}$$

Die Überlappmatrix $\hat{\mathrm{O}}^\alpha$ in der ASA-Näherung berechnet sich damit zu:

$$\begin{aligned} \hat{\mathrm{O}}^\alpha &= \langle\chi^\alpha|\chi^\alpha\rangle \\ &= \langle\Phi^\alpha|\Phi^\alpha\rangle + \langle\Phi^\alpha|\dot{\Phi}^\alpha\rangle\, \hat{\mathrm{h}}^\alpha + (\hat{\mathrm{h}}^\alpha)^+ \langle\dot{\Phi}^\alpha|\Phi^\alpha\rangle + (\hat{\mathrm{h}}^\alpha)^+ \langle\dot{\Phi}^\alpha|\dot{\Phi}^\alpha\rangle\, \hat{\mathrm{h}}^\alpha \end{aligned} \tag{1.38}$$

Unter Verwendung der Beziehungen

$$\begin{array}{ll} \langle\Phi^\alpha|\Phi^\alpha\rangle = 1 & \langle\Phi^\alpha|\dot{\Phi}\rangle = 1 \\ \langle\Phi^\alpha|\dot{\Phi}^\alpha\rangle = \hat{\mathrm{o}}^\alpha & \langle\dot{\Phi}^\alpha|\dot{\Phi}^\alpha\rangle = \hat{\mathrm{o}}^\alpha\, \hat{\mathrm{o}}^\alpha + \hat{\mathrm{p}} \end{array}$$

mit der Diagonalmatrix $\mathrm{p}_{\mathbf{R}\mathrm{L},\mathbf{R}\mathrm{L}} = \int_0^{\mathrm{s}_{\mathbf{R}}} \mathrm{r}^2\, \dot{\varphi}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathrm{r})^2 \mathrm{dr}$ folgt

$$\hat{\mathrm{O}}^\alpha = (\hat{1} + \hat{\mathrm{o}}^\alpha\, \hat{\mathrm{h}}^\alpha)^+ (\hat{1} + \hat{\mathrm{o}}^\alpha\, \hat{\mathrm{h}}^\alpha) + (\hat{\mathrm{h}}^\alpha)^+\, \hat{\mathrm{p}}\, \hat{\mathrm{h}}^\alpha \quad . \tag{1.39}$$

In [43, 44] wird gezeigt, daß gilt

$$\mathrm{p}_{\mathbf{R}\mathrm{L},\mathbf{R}\mathrm{L}} = -\langle\varphi_{\mathbf{R}\ell}|\ddot{\varphi}_{\mathbf{R}\ell}\rangle = -\ddot{\varphi}_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{s}_{\mathbf{R}}) \cdot [3\, \varphi_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{s}_{\mathbf{R}})]^{-1} \quad . \tag{1.40}$$

Zusammengenommen mit der in [45] gegebenen Abschätzung der relativen Amplituden der Wellenfunktion und ihrer 2. Energieableitung können Terme mit $\hat{\mathrm{p}}$ daher als klein gegenüber anderen angesehen werden. Im folgenden werden solche Terme oft vernachlässigt.
Die Hamiltonmatrix kann auf ähnliche Weise wie $\hat{\mathrm{O}}^\alpha$ als Funktion von $\hat{\mathrm{h}}^\alpha$ und $\hat{\mathrm{o}}^\alpha$ ausgedrückt werden. Unter Zuhilfenahme von

$$\langle\Phi^\alpha|\mathcal{H}|\Phi^\alpha\rangle = \hat{\mathrm{E}}_\nu \quad \text{und} \quad \langle\Phi^\alpha|\mathcal{H}|\dot{\Phi}^\alpha\rangle = \hat{1} + \hat{\mathrm{E}}_\nu\, \hat{\mathrm{o}}^\alpha \tag{1.41}$$

mit der Diagonalmatrix $\hat{\mathrm{E}}_{\nu\mathbf{R}\mathrm{L},\mathbf{R}'\mathrm{L}'} = \delta_{\mathbf{R}\mathrm{L},\mathbf{R}'\mathrm{L}'}\, \mathrm{E}_{\nu,\mathbf{R}\mathrm{L}}$ folgt

$$\begin{aligned} \hat{\mathrm{H}}^\alpha &= \langle\chi^\alpha|\mathcal{H}|\chi^\alpha\rangle \\ &= (\hat{1} + \hat{\mathrm{o}}^\alpha\, \hat{\mathrm{h}}^\alpha)^+ \hat{\mathrm{h}}^\alpha + (\hat{1} + \hat{\mathrm{o}}^\alpha\, \hat{\mathrm{h}}^\alpha)^+\, \hat{\mathrm{E}}_\nu\, (\hat{1} + \hat{\mathrm{o}}^\alpha \hat{\mathrm{h}}^\alpha) + (\hat{\mathrm{h}}^\alpha)^+\, \hat{\mathrm{E}}_\nu\, \hat{\mathrm{p}}\, \hat{\mathrm{h}}^\alpha \,. \end{aligned} \tag{1.42}$$

Nun ist im Prinzip nur noch das Eigenwertproblem (1.14) zu lösen. Ein Standardweg hierzu ist eine Cholesky-Faktorisierung der Überlappmatrix und danach eine Reduktion der transformierten Hamiltonmatrix in tridiagonale Form [46]. Ein anderer Weg besteht in der Löwdin-Orthogonalisierung [47] der Orbitale durch Multiplikation des Ausdrucks

$(\hat{\mathrm{H}}^\alpha - \hat{\mathrm{E}_\nu}\,\hat{\mathrm{O}}^\alpha)$ von links und von rechts mit $(\hat{\mathrm{O}}^\alpha)^{-1/2}$. Für eine lineare Methode ist der letzte Weg bequemer, da man die Quadratwurzel aus der Überlappmatrix praktisch kennt:

$$(\hat{\mathrm{O}}^\alpha)^{1/2} \approx \left(\hat{1} + \hat{\mathrm{o}}^\alpha\,\hat{\mathrm{h}}^\alpha\right) \quad . \tag{1.43}$$

Unter der Annahme der Invertierbarkeit von (1.43), kann $|\chi^\alpha\rangle$ in eine fast orthogonale Form (NOR)[4] transformiert werden:

$$|\chi^{\mathrm{NOR}}\rangle = |\chi^\alpha\rangle\,\left(\hat{1} + \hat{\mathrm{o}}^\alpha\,\hat{\mathrm{h}}^\alpha\right)^{-1} \quad . \tag{1.44}$$

Die Überlappmatrix bestätigt die näherungsweise Orthogonalität der neuen Wellenfunktionen:

$$\hat{\mathrm{O}}^{\mathrm{NOR}} = \hat{1} + (\hat{\mathrm{h}}^{\mathrm{NOR}})^{+}\,\hat{\mathrm{p}}\,\hat{\mathrm{h}}^{\mathrm{NOR}} \tag{1.45}$$

mit $\hat{\mathrm{h}}^{\mathrm{NOR}} = \hat{\mathrm{h}}^\alpha\,(\hat{1} + \hat{\mathrm{o}}^\alpha\,\hat{\mathrm{h}}^\alpha)^{-1}$. Die Hamiltonmatrix in der NOR-Basis berechnet sich demnach zu

$$\begin{aligned}\hat{\mathrm{H}}^{\mathrm{NOR}} &= \hat{\mathrm{E}_\nu} + \hat{\mathrm{h}}^\alpha\,(\hat{1} + \hat{\mathrm{o}}^\alpha\,\hat{\mathrm{h}}^\alpha)^{-1} & (1.46)\\ &= \hat{\mathrm{E}_\nu} + \hat{\mathrm{h}}^\alpha - \hat{\mathrm{h}}^\alpha\,\hat{\mathrm{o}}^\alpha\,\hat{\mathrm{h}}^\alpha + \hat{\mathrm{h}}^\alpha\,\hat{\mathrm{o}}^\alpha\,\hat{\mathrm{h}}^\alpha\,\hat{\mathrm{o}}^\alpha\,\hat{\mathrm{h}}^\alpha - \ldots \quad , & (1.47)\end{aligned}$$

wobei ein kleiner $\hat{\mathrm{p}}$-abhängiger Term vernachlässigt wurde. Die Darstellung (1.47) führt zu einer Reihe von Näherungen des Hamiltonoperators. Die hier durchgeführten Berechnungen wurden jedoch alle mit der exakten Form der Hamiltonmatrix (1.46) durchgeführt.

1.2.6 Elektronendichte in ASA

Um selbstkonsistente Berechnungen in der ASA durchführen zu können, benötigt man die sphärisch gemittelte Elektronendichte

$$n_{\mathbf{R}}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}}) = \frac{1}{4\,\pi}\oint d\Omega_R \sum_{\mathrm{j\ besetzt}} |\Psi_{\mathrm{j}}(\mathbf{r})|^2 \tag{1.48}$$

innerhalb jeder MT-Kugel. Mit einem Eigenvektor $\mathbf{a}_{\mathrm{j}}$ der Gleichung $(\hat{\mathrm{H}}^{\mathrm{NOR}} - \mathrm{E}_{\mathrm{j}}\hat{1})\,\mathbf{a}_{\mathrm{j}} = \mathbf{0}$ und der aus (1.46) abgeleiteten Beziehung $\hat{\mathrm{h}}^{\mathrm{NOR}} \approx (\hat{\mathrm{H}}^{\mathrm{NOR}} - \hat{\mathrm{E}_\nu})$ kann man die aus energieunabhängigen, überlappenden Basisfunktionen gebildeten Mehrzentren-Wellenfunktionen

$$\begin{aligned}\Psi_{\mathrm{j}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{R}\mathrm{L}} \chi_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r})\,\mathrm{a}_{\mathbf{R}\mathrm{L,j}} \\ &= \sum_{\mathbf{R}\mathrm{L}} [\varphi_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}}) + (\mathrm{E}_{\mathrm{j}} - \mathrm{E}_{\nu,\mathbf{R}\mathrm{L}})\dot{\varphi}_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}})]\,\mathrm{Y}_{\mathrm{L}}(\hat{\mathrm{r}}_{\mathbf{R}})\,\mathrm{a}_{\mathbf{R}\mathrm{L,j}} \\ &\approx \sum_{\mathbf{R}\mathrm{L}} \varphi_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{E}_{\mathrm{j}}, \mathrm{r}_{\mathbf{R}})\,\mathrm{Y}_{\mathrm{L}}(\hat{\mathrm{r}}_{\mathbf{R}})\,\mathrm{a}_{\mathbf{R}\mathrm{L,j}} \end{aligned} \tag{1.49}$$

[4]NOR: *Nearly Orthogonal Representation*

umschreiben zu einer aus energieabhängigen, nicht überlappenden Partialwellen gebildeten Wellenfunktion.
Die Ersetzung der Partialwellen durch Taylorentwicklungen bis zu 2. Ordnung in der Energie ergibt schließlich

$$\begin{aligned} n_{\mathbf{R}}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}}) \;&=\; \frac{1}{4\,\pi}\sum_{\ell}[m^{(0)}_{\mathbf{R}\ell}\varphi_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}})^2 + 2m^{(1)}_{\mathbf{R}\ell}\varphi_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}})\dot{\varphi}_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}}) + \\ &\qquad m^{(2)}_{\mathbf{R}\ell}\{\dot{\varphi}_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}})^2 + \varphi_{\mathbf{R}\ell}(r)\,\ddot{\varphi}_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}})\}]. \end{aligned}$$

Hierbei wurden quadratische Terme in $\ddot{\varphi}_{\mathbf{R}\ell}$ vernachlässigt. Die Energiemomente

$$m^{(q)}_{\mathbf{R}\ell} = \int_{-\infty}^{E_F} dE\ (E - \mathrm{E}_{\nu Rl})^q \cdot N_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{E}) \quad , \tag{1.50}$$

die von den lokalen Zustandsdichten

$$N_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{E}) = \sum_{\mathrm{j}} \delta(\mathrm{E} - \mathrm{E_j}) \sum_{\mathrm{m}} |\mathrm{a}_{\mathbf{R}\ell\mathrm{m,j}}|^2 \tag{1.51}$$

des Systems abhängen, beschreiben die lokalen Eigenschaften der Elektronendichte. Der Term mit $m^{(0)}$ ergibt dabei die Ladung im Orbital $\mathbf{R}$L. Terme mit $m^{(1)}$ und $m^{(2)}$ verteilen diese Ladung radial um.

1.2.7 Die totale Energie in Ein-Zentren Näherung

Mit den selbstkonsistent bestimmten Wellenfunktionen ist es nun prinzipiell einfach, die totale Energie gemäß (1.12) zu bestimmen. Hierbei verursacht jedoch die Berechnung der Ladungsdichte $\rho(\mathbf{R})$ einen erheblichen numerischen Aufwand.
Nähert man die Ladungsdichte im Rahmen der Ein-Zentren-Entwicklung der Wellenfunktion (1.92) als Summe der einzelnen, sphärisch gemittelten Muffin-Tin–Ladungsdichten $\rho_{\mathbf{R}}$, so vereinfacht sich die Berechnung der totalen Energie zu

$$\mathrm{E_{tot}} = \mathrm{T_{kin}} + \sum_{\mathbf{R}} \mathrm{U_R} + \sum_{\substack{\mathbf{R},\mathbf{R}'\\ \mathbf{R}\neq\mathbf{R}'}} \frac{\mathrm{z}_{\mathbf{R}}\,\mathrm{z}_{\mathbf{R}'}}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \quad , \tag{1.52}$$

wobei

$$\mathrm{T_{kin}} = \sum_{\mathrm{j\ besetzt}} \epsilon_{\mathrm{j}} - \sum_{\mathbf{R}} \int_0^{\mathrm{s}_{\mathbf{R}}} v_{\mathbf{R}}(\mathrm{r})\rho_{\mathbf{R}}(\mathrm{r})4\pi\mathrm{r}^2\mathrm{dr} \tag{1.53}$$

die kinetische Energie der Valenzelektronen beschreibt und

$$\mathrm{U}_{\mathbf{R}} = \int_0^{\mathrm{s}_{\mathbf{R}}} \rho_{\mathbf{R}}(\mathrm{r}) \left[\mathrm{v_{xc}}(\rho_{\mathbf{R}}(\mathrm{r})) - 2\frac{\mathrm{Z}_{\mathbf{R}}}{\mathrm{r}} + \int_0^{\mathrm{s}_{\mathbf{R}}} \frac{\rho_{\mathbf{R}}(\mathrm{r}')}{|\mathrm{r} - \mathrm{r}'|} 4\pi\mathrm{r}'^2\mathrm{dr}'\right] 4\pi\mathrm{r}^2\mathrm{dr} \tag{1.54}$$

die Wechselwirkungsenergie zwischen den Elektronen einerseits und zwischen den Elektronen und dem Kern andererseits innerhalb jeder Muffin-Tin-Kugel wiedergibt. $\mathrm{Z}_{\mathbf{R}}$ ist hierbei die Kernladungszahl und $\mathrm{z}_{\mathbf{R}} = \mathrm{Z}_{\mathbf{R}} - \mathrm{Q}_{\mathbf{R}}$ ist die Nettoladung der MT-Kugel bei $\mathbf{R}$ mit Elektronenanzahl $\mathrm{Q}_{\mathbf{R}}$.

1.2.8 Hüllenfunktionen und Abschirmung

Die exakte Lösung der Schrödingergleichung (1.33) für eine einzelne MT-Kugel mit sphärisch symmetrischem Potential bei $\mathbf{R}$, die von einer Region konstanten Potentials $\mathrm{V_I}$ umgeben ist, lautet

$$\Phi_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathrm{E}, \kappa^2, \mathbf{r}) = \mathrm{Y_L}(\hat{\mathbf{r}}_{\mathbf{R}}) \cdot \\ \cdot \begin{cases} \varphi_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{E}, \mathrm{r}_{\mathbf{R}}) & \text{für } \mathrm{r}_{\mathbf{R}} \leq \mathrm{s}_{\mathbf{R}} \\ n_\ell(\kappa^2, \mathrm{r}_{\mathbf{R}}) - P_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{E}, \kappa^2)\, j_\ell(\kappa^2, \mathrm{r}_{\mathbf{R}}) & \text{für } \mathrm{r}_{\mathbf{R}} > \mathrm{s}_{\mathbf{R}} \end{cases} . \tag{1.55}$$

Hierbei ist $\kappa^2 = \mathrm{E} - \mathrm{V_I}$ die kinetische Energie des Elektrons und

$$j_\ell(\kappa^2, \mathrm{r}_{\mathbf{R}}) = \frac{(\mathrm{r}_{\mathbf{R}}/w)^\ell}{2(2\,\ell+1)} \left[1 - \frac{(\kappa\,\mathrm{r}_{\mathbf{R}})^2}{2(2\,\ell+3)} + \ldots\right] \tag{1.56}$$

$$n_\ell(\kappa^2, \mathrm{r}_{\mathbf{R}}) = (\mathrm{r}_{\mathbf{R}}/w)^{-\ell-1} \left[1 + \frac{(\kappa\,\mathrm{r}_{\mathbf{R}})^2}{2(2\,\ell-1)} + \ldots\right] \tag{1.57}$$

sind modifizierte sphärische Bessel- und Neumann-Funktionen. $P_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{E}, \kappa^2)$ stellt die sogenannte Potentialfunktion dar ($P_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{E}, \kappa^2) \equiv 0$) und w ist eine beliebig zu wählende Längeneinheit. Später wird w als der durchschnittliche Wigner-Seitz-Radius des jeweils untersuchten Systems angesetzt.

Die kinetische Energie des Elektrons ist im Bereich des konstanten Potentials klein und variiert nur wenig. Es reicht daher aus, wenn die Hüllenfunktion von $\Phi_{\mathbf{R}\mathrm{L}}$ außerhalb des MT-Bereichs die Wellengleichung

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \kappa^2\right) \Phi^\alpha_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}) = 0 \tag{1.58}$$

erfüllt. Die Koringa-Kohn-Rostocker- (KKR) und die Augmented-Plane-Wave- (APW) Methoden benutzen, wie die LMTO-Methode, Lösungen von Wellengleichungen mit sphärisch symmetrischem Potential innerhalb sich berührender MT-Kugeln und flachem Potential $\mathrm{V_{MTZ}}$ im Interstitial. Bei diesen Methoden wird $\kappa^2 = \mathrm{E} - \mathrm{V_{MTZ}}$ so bestimmt, daß $\Phi_{\mathbf{R}\mathrm{L}}$ eine exakte Lösung der Schrödingergleichung im Interstitial ist. In einer linearen Methode muß jedoch ein konstanter, energieunabhängiger Wert für κ^2 bestimmt werden, so daß die Basisfunktionen energieunabhängig bleiben. Das Bild eines zwischen den Atomen wandernden Elektrons mit minimaler kinetischer Energie suggestiert einen

Wert $\kappa^2 = 0$. Hiermit reduzieren sich die Bessel- und Neumann-Funktionen (1.56) und (1.57) auf die regulären und irregulären Lösungen der Laplace-Gleichung

$$\Delta\Phi_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r}_\mathbf{R}) = 0 \quad , \tag{1.59}$$

d.h.

$$\begin{aligned} J_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r}_\mathbf{R}) &= \frac{1}{2(2\ell+1)}\left(\frac{\mathrm{r}_\mathbf{R}}{w}\right)^{\ell} \mathrm{Y}_\mathrm{L}(\hat{\mathbf{r}}_\mathbf{R}) =: J_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{r}_\mathbf{R})\,\mathrm{Y}_\mathrm{L}(\hat{\mathbf{r}}_\mathbf{R}) & (1.60)\\ K_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r}_\mathbf{R}) &= \left(\frac{\mathrm{r}_\mathbf{R}}{w}\right)^{-\ell-1} \mathrm{Y}_\mathrm{L}(\hat{\mathbf{r}}_\mathbf{R}) =: K_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{r}_\mathbf{R})\,\mathrm{Y}_\mathrm{L}(\hat{\mathbf{r}}_\mathbf{R}) \quad . & (1.61)\end{aligned}$$

Der langreichweitige Ausläufer der Wellenfunktion (1.55) wird daher durch $K_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{r}_\mathbf{R})$ in Form eines statischen 2^ℓ-Pols mit Zentrum bei $\mathbf{R}$ gegeben.
Um die Werte von $\hat{\mathrm{h}}^\alpha_{\mathbf{R}'\mathrm{L}',\mathbf{R}\mathrm{L}}$ und $\hat{\mathrm{o}}^\alpha_{\mathbf{R}\mathrm{L}}$ bestimmen zu können, muß (1.61) jetzt in eine mathematische Form gebracht werden, die derjenigen von (1.35), d.h. einer Mehrzentren-Winkelfunktionsentwicklung um die Atomorte $\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}$, entspricht. Dies ist möglich, da jede irreguläre Lösung $K_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{r}_\mathbf{R})$ der Laplacegleichung expandiert werden kann in Linearkombinationen der regulären Lösung $J_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{r}_\mathbf{R})$ um andere Atomorte $\mathbf{R}'$ herum:

$$K_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathrm{r}_\mathbf{R}) = -\sum_{\mathbf{R}'\mathrm{L}'} J_{\mathbf{R}'\mathrm{L}'}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}'})\,\mathrm{S}_{\mathbf{R}'\mathrm{L}',\mathbf{R}\mathrm{L}} \quad \text{für } \mathbf{r}_{\mathbf{R}'} < \left|\mathbf{R}-\mathbf{R}'\right| \ . \tag{1.62}$$

So ergibt sich insgesamt die Hüllenfunktion des MT-Orbitals in Bra-Ket–Schreibweise zu

$$|\mathrm{K}^0\rangle = |\mathrm{K}\rangle - |\mathrm{J}\rangle\,\hat{\mathrm{S}} \ . \tag{1.63}$$

Ähnlich wie bei der Formulierung von (1.29) verschwinden die Funktionen $K_{\mathbf{R}\mathrm{L}}$ und $J_{\mathbf{R}\mathrm{L}}$ außerhalb ihrer jeweiligen MT-Kugel bei $\mathbf{R}$. Die Entwicklungskoeffizienten $\mathrm{S}_{\mathbf{R}'\mathrm{L}',\mathbf{R}\ell}$ in der mathematischen Entwicklung werden kanonische Strukturkonstanten (KSK) genannt und sind durch den Ausdruck

$$\mathrm{S}_{\mathbf{R}'\mathrm{L}',\mathbf{R}\mathrm{L}} = \sqrt{4\pi}\,\mathrm{g}_{\mathrm{L}'\mathrm{L}} \left(\frac{w}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}\right)^{\ell+\ell'+1} Y^*_{\ell'+\ell,\mathrm{m}'-\mathrm{m}}(\widehat{\mathbf{R}-\mathbf{R}'}) \tag{1.64}$$

gegeben, mit

$$\begin{aligned} \mathrm{g}_{\mathrm{L}'\mathrm{L}} = 2(-1)^{\ell+\mathrm{m}+1} \ \cdot \\ \cdot \left(\frac{(2\ell'+1)(2\ell+1)(\ell'+\ell+\mathrm{m}'+\mathrm{m})!\,(\ell'+\ell-\mathrm{m}'+\mathrm{m})!}{(2\ell'+2\ell+1)(\ell'+\mathrm{m}')!\,(\ell'-\mathrm{m}')!\,(\ell+\mathrm{m})!\,(\ell-\mathrm{m})!}\right)^{1/2} \cdot \end{aligned} \tag{1.65}$$

Um die irreguläre Lösung bei $\mathbf{R}$ beizubehalten, sind die on-site Elemente $\mathrm{S}_{\mathbf{R}\mathrm{L}',\mathbf{R}\mathrm{L}}$ als 0 definiert. Die Strukturkonstanten enthalten damit rein geometriespezifische Daten des untersuchten Systems. Sie sind insbesondere unabhängig von den einzelnen MT-Potentialen

innerhalb der Kugeln. Weiterhin sind die KSK durch die oben vorgenommene Einführung des Skalenparameters w unabhängig von einer Skalierung der Geometrie. In der Folge muß $\hat{\mathrm{S}}$ nur ein einziges Mal, am Anfang einer selbstkonsistenten Rechnung, bestimmt werden und kann auch beibehalten werden bei der Skalierung einer Geometrie, z.B. um einen Gleichgewichtsabstand zu bestimmen.
Die obige Wahl der kinetischen Energie κ^2 der Elektronen im Interstitial führt offensichtlich zu einem langsamen, $\mathrm{r}^{-\ell-1}$-artigen Abfall der Hüllenfunktion und damit einem langreichweitigen Verhalten der Elemente der Hamiltonmatrix. Dieses Verhalten wirft nun zum einen Probleme bei der Behandlung von endlichen und ungeordneten Systemen auf, zum anderen macht es den Einsatz von speziellen Diagonalisierungstechniken, wie z.B. der Rekursionsmethode [48], praktisch unmöglich.
Eine elegante Möglichkeit, das langreichweitige Verhalten zu ändern, macht Gebrauch von der Tatsache, daß jede Lösung der Laplace-Gleichung (1.59) als Hüllfunktion geeignet ist. Man kann daher die gewünschte Lokalisierung der Hüllfunktion herbeiführen, indem man einen kleinen Anteil $-\mathrm{q}_{\mathbf{R}\ell}$ der irregulären Funktion $|\mathrm{K}\rangle$ zur regulären Lösung $|\mathrm{J}\rangle$ in (1.63) hinzufügt

$$|\mathrm{J}\rangle \Longrightarrow |\mathrm{J}^{\mathrm{q}}\rangle = |\mathrm{J}\rangle - |\mathrm{K}\rangle\,\hat{\mathrm{q}} \tag{1.66}$$

und damit eine neue Hüllfunktion definiert:

$$|\mathrm{K}^{\mathrm{q}}\rangle = |\mathrm{K}\rangle - |\mathrm{J}^{\mathrm{q}}\rangle\,\hat{\mathrm{S}}^{\mathrm{q}} \quad . \tag{1.67}$$

Die neuen, abgeschirmten Strukturkonstanten folgen unter Benutzung von (1.63), (1.66) und (1.67) zu

$$\begin{aligned}
|\mathrm{K}^{\mathrm{q}}\rangle &= |\mathrm{K}\rangle - |\mathrm{J}\rangle\,\hat{\mathrm{S}}^{\mathrm{q}} + |\mathrm{K}\rangle\,\hat{\mathrm{q}}\,\hat{\mathrm{S}}^{\mathrm{q}} \\
&= [|\mathrm{K}\rangle - |\mathrm{J}\rangle\,\hat{\mathrm{S}}^{\mathrm{q}}\,(\hat{1} + \hat{\mathrm{q}}\,\hat{\mathrm{S}}^{\mathrm{q}})^{-1}]\,(\hat{1} + \hat{\mathrm{q}}\,\hat{\mathrm{S}}^{\mathrm{q}}) \\
&= |\mathrm{K}^{(0)}\rangle\,(\hat{1} + \hat{\mathrm{q}}\,\hat{\mathrm{S}}^{\mathrm{q}}) \ .
\end{aligned} \tag{1.68}$$

Mit $\hat{\mathrm{S}} = \hat{\mathrm{S}}^{\mathrm{q}}\,(\hat{1} + \hat{\mathrm{q}}\,\hat{\mathrm{S}}^{\mathrm{q}})$ folgt schließlich

$$\hat{\mathrm{S}}^{\mathrm{q}} = \hat{\mathrm{S}}\,\left(\hat{1} - \hat{\mathrm{q}}\,\hat{\mathrm{S}}\right)^{-1} \quad . \tag{1.69}$$

Physikalisch entspricht die obige Vorgehensweise der Abschirmung eines 2^ℓ-Pols mit Multipolen, die auf benachbarten Atomen plaziert sind. Da im Endeffekt die Abschirmung der Hüllenfunktionen kurzreichweitige Muffin-Tin-Orbitale zur Folge hat und diese wiederum mittels der abgeschirmten Strukturkonstantenmatrix (ASK) $\hat{\mathrm{S}}^{\mathrm{q}}$ die Elemente der Hamiltonmatrix lokalisiert, spricht man hier von der Tight-Binding-Repräsentation (TB) der LMTO-Methode.
Um die Anzahl der Parameter der TBLMTO-Methode kleinzuhalten, wird $\mathrm{q}_{\mathbf{R}\ell}$ üblicherweise als Diagonalmatrix und deren Elemente als atomunabhängig angesetzt:

$$\mathrm{q}_{\mathbf{R}'\mathrm{L}',\mathbf{R}\mathrm{L}} = \mathrm{q}_\ell\,\delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}\,\delta_{\mathrm{L}\mathrm{L}'} \quad . \tag{1.70}$$

Im Hinblick auf die obige Diskussion sind die Werte für q_ℓ jetzt so zu bestimmen, daß die ASK-Matrixelemente die kürzest mögliche Reichweite besitzen. Rechnungen für verschiedene Bravais-Gitter (bcc, fcc, hcp, ...) ergaben dabei überraschenderweise einen universellen Satz von Abschirmparametern [45]. Dieser ist gegeben durch

$$\mathrm{q}_\ell^{\mathrm{TB}} = \begin{cases} 0.3485 & \text{für } \ell = 0 \\ 0.05303 & \text{für } \ell = 1 \\ 0.010714 & \text{für } \ell = 2 \\ 0 & \text{für } \ell \geq 3 \end{cases} \tag{1.71}$$

Im Vergleich zum langsamen $\mathrm{r}^{-\ell-1}$ Verhalten der KSK ergibt die mit (1.71) erreichte Abstandsabhängigkeit der off-site Elemente der abgeschirmten Strukturkonstanten ein exponentiell abfallendes Verhalten [45].

1.2.9 Bestimmung der Potentialparameter

Mit der nun vorliegenden Gesamtform der Muffin-Tin-Orbitale im gesamten Raum kann man schließlich die Koeffizienten $\mathrm{o}^\alpha_{\mathbf{R}\ell}$ und $\mathrm{h}^\alpha_{\mathbf{R}'\mathrm{L}',\mathbf{R}\mathrm{L}}$ bestimmen. Die Idee ist dabei, die beiden Teile der MTO's

$$\chi^\alpha_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r_R}) = \Phi_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r_R}) + \sum_{\mathbf{R}'\mathrm{L}'} \dot{\Phi}^\alpha_{\mathbf{R}'\mathrm{L}'}(\mathbf{r_{R'}})\, \mathrm{h}^\alpha_{\mathbf{R}'\mathrm{L}',\mathbf{R}\mathrm{L}} \quad \text{innerhalb MT-Kugeln} \tag{1.72}$$

$$K^\alpha_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r_R}) = K_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r_R}) + \sum_{\mathbf{R}'\mathrm{L}'} J^\alpha_{\mathbf{R}'\mathrm{L}'}(\mathbf{r_{R'}})\, \mathrm{S}^\mathrm{q}_{\mathbf{R}'\mathrm{L}',\mathbf{R}\mathrm{L}} \quad \text{außerhalb MT-Kugeln} \tag{1.73}$$

stetig und stetig differentierbar zusammenzufügen. Da nach der in Gleichung (1.62) geleisteten Vorarbeit, Gleichung (1.72) und Gleichung (1.73) dieselbe funktionelle Form besitzen, muß man nur noch geeignete Stetigkeitsbedingungen für die radialen Funktionen K, J, φ und $\dot{\varphi}$ an den Oberflächen der MT-Kugeln entwickeln. Hierbei tritt als häufiges Problem auf, den Übergang einer Funktion $f(r)$ in eine Linearkombination zweier Funktionen $c_1\, a(r) + c_2\, b(r)$ an einem Punkt s stetig und stetig differentierbar zu machen. Um dieses zu lösen, müssen beide Funktionen an der Übergangsstelle dieselbe logarithmische Ableitung

$$\mathcal{D}(f) = \left.\frac{\partial \ln\, f(\mathrm{r}r)}{\partial \ln\, \mathrm{r}}\right|_{\mathrm{r}=\mathrm{s}} = \mathrm{s} \cdot \frac{f'(\mathrm{s})}{f(\mathrm{s})} \tag{1.74}$$

besitzen. Die Koeffizienten der Linearkombination erfüllen dabei die Bedingung:

$$c_1 = \frac{W\{f,b\}}{W\{a,b\}}, \text{ und } \quad c_2 = -\frac{W\{f,a\}}{W\{a,b\}} \tag{1.75}$$

Hierbei wurde zur Verkürzung der Schreibweise von der Definition der Wronsky-Determinante

$$W\{a,b\} = s^2 \left[a(s)b'(s) - a'(s)b(s)\right] = sa(s)b(s)\left[\mathcal{D}(b) - \mathcal{D}(a)\right] \tag{1.76}$$

zweier Funktionen a und b Gebrauch gemacht.
Wir wenden die obige Stetigkeitsbedingung zunächst auf den langreichweitigen Teil des Muffin-Tin-Orbitals bei $\mathbf{R}$ und die entsprechende Hüllfunktion an einer MT-Kugel bei $\mathbf{R}'$ an. Unter Beachtung der Gültigkeitsbereiche der einzelnen Funktionen in (1.72) und (1.73), müssen für jedes Indexpaar $\mathbf{R}'\ell'$ die entsprechenden Radialfunktionen an der Kugeloberfläche bei $\mathrm{s}_{\mathbf{R}'}$ dieselbe logarithmische Ableitung besitzen:

$$\begin{aligned} \varphi^\alpha_{\mathbf{R}\ell}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}'})\, \mathrm{h}^\alpha_{\mathbf{R}'\mathrm{L}',\mathbf{R}\mathrm{L}} &= \left(\varphi_{\mathbf{R}'\ell'}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}'})\, \mathrm{o}^\alpha_{\mathbf{R}'\ell'} + \dot{\varphi}_{\mathbf{R}'\ell'}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}'})\right) \mathrm{h}^\alpha_{\mathbf{R}'\mathrm{L}',\mathbf{R}\mathrm{L}} \\ &\overset{\mathrm{r}_{\mathbf{R}'} \to \mathrm{s}_{\mathbf{R}'}}{=} J^{\mathrm{q}}_{\mathbf{R}'\ell'}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}'})\, \mathrm{S}^{\mathrm{q}}_{\mathbf{R}'\mathrm{L}',\mathbf{R}\mathrm{L}} \quad . \end{aligned} \tag{1.77}$$

Mit $a(r) = \varphi_{\mathbf{R}'\ell'}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}'})$, $b(r) = \dot{\varphi}_{\mathbf{R}'\ell'}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}'})$ und $f(r) = J^{\mathrm{q}}_{\mathbf{R}'\ell'}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}'})$ ergibt sich

$$\mathrm{o}^\alpha = -\frac{W\{J,\dot{\varphi}\} - \mathrm{q}W\{K,\dot{\varphi}\}}{W\{J,\varphi\} - \mathrm{q}W\{K,\varphi\}}, \tag{1.78}$$

wobei Gleichung (1.66) und $W\{a+b,c\} = W\{a,c\} + W\{b,c\}$ benutzt wurden. Um die Schreibweise kompakt zu halten, wird im folgenden, wie auch in Gleichung (1.78), die Indizierung aller Größen mit dem Indexpaar $\mathbf{R}'\ell'$ oft impliziert. Man kann o^α unter Berücksichtigung von $W\{\dot{\varphi}^\alpha,\varphi\} = W\{\dot{\varphi},\varphi\} = 1$ und der Definition (1.76) als reine Funktion logarithmischer Ableitungen und dem Wert von φ an der Kugelgrenze $\mathrm{s}_{\mathbf{R}'}$ umschreiben:

$$\mathrm{o}^\alpha = \left[s\varphi(s)^2 \frac{\left[\mathcal{D}(\varphi) - \mathcal{D}(J^{\mathrm{q}})\right] \cdot \left[\mathcal{D}(\dot{\varphi}) - \mathcal{D}(\varphi)\right]}{\mathcal{D}(\dot{\varphi}) - \mathcal{D}(J^{\mathrm{q}})}\right]^{-1} . \tag{1.79}$$

Für $\mathcal{D}(J^{\mathrm{q}})$ gilt dabei $\mathcal{D}(J^{\mathrm{q}}) = \mathcal{D}((\mathrm{r}_{\mathbf{R}}/w)^\ell/[2(2\ell+1)] - \mathrm{q}_\ell\,(\mathrm{r}_{\mathbf{R}}/w)^{-\ell-1})$. Die Matrixelemente von $\mathrm{h}^\alpha_{\mathbf{R}'\mathrm{L}',\mathbf{R}\mathrm{L}}$ können nun durch die Betrachtung der Stetigkeitsbedingung für den kurzreichweitigen Teil des MT-Orbitals $\chi_{\mathbf{R}\mathrm{L}}$ errechnet werden. Gemäß (1.37) und (1.63) wird diese durch das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \left(K_{\mathbf{R}\ell}(r) + J^{\mathrm{q}}_{\mathbf{R}\ell}(r)\, \mathrm{S}^{\mathrm{q}}_{\mathbf{R}\mathrm{L},\mathbf{R}\mathrm{L}}\right) &\overset{r \to \mathrm{s}_{\mathbf{R}}}{=} \left(\varphi_{\mathbf{R}\ell}(r) + \dot{\varphi}^\alpha_{\mathbf{R}\ell}(r)\, \mathrm{h}^\alpha_{\mathbf{R}\mathrm{L},\mathbf{R}\mathrm{L}}\right) \\ \dot{\varphi}^\alpha_{\mathbf{R}\ell'}(r)\, \mathrm{h}^\alpha_{\mathbf{R}\mathrm{L}',\mathbf{R}\mathrm{L}} &\overset{r \to \mathrm{s}_{\mathbf{R}}}{=} J^{\mathrm{q}}_{\mathbf{R}\ell'}(r)\, \mathrm{S}^{\mathrm{q}}_{\mathbf{R}\mathrm{L}',\mathbf{R}\mathrm{L}} \quad \text{für } \ell' \neq \ell \end{aligned} \tag{1.80}$$

wiedergegeben. Aus der Bedingung (1.80) folgt sofort $W\{J^{\mathrm{q}},\dot{\varphi}^\alpha\} = 0$ und hiermit kann man (1.80) unter Anwendung von (1.75) und der Beziehung $W\{\dot{\varphi}^\alpha,\varphi\} = 1$ umschreiben zu:

$$\begin{aligned} K(\mathrm{r}) + J^\alpha(\mathrm{r})\, \mathrm{S}^\alpha &\overset{r \to s}{=} W\{K + J^\alpha\,\mathrm{S}^\alpha, \varphi\}\, \dot{\varphi}^\alpha(\mathrm{r}) - W\{K + J^\alpha\,\mathrm{S}^\alpha, \dot{\varphi}^\alpha\}\, \varphi(\mathrm{r}) \\ &= W\{K,\varphi\}\, \dot{\varphi}^\alpha(\mathrm{r}) - W\{K,\dot{\varphi}^\alpha\}\, \varphi(\mathrm{r}) + \mathrm{S}^\alpha\, W\{J^\alpha,\varphi\}\, \dot{\varphi}^\alpha(\mathrm{r}) \quad . \end{aligned}$$

Ein Koeffizientenvergleich bei $s_{\mathbf{R}}$ ergibt:

$$
\begin{aligned}
K(\mathrm{r}) &\overset{r \rightrightarrows s}{=} W\{K, \varphi\}\, \dot{\varphi}^{\alpha}(\mathrm{r}) - W\{K, \dot{\varphi}\}\, \varphi(\mathrm{r}) \\
J^{\alpha}(\mathrm{r}) &\overset{r \rightrightarrows s}{=} W\{J^{\alpha}, \varphi\}\, \dot{\varphi}^{\alpha}(\mathrm{r}).
\end{aligned}
$$

Mit diesen Beziehungen gilt für die Hüllfunktion in der Nähe der MT-Kugelgrenze:

$$
\begin{aligned}
K^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r_R}) \overset{r \rightrightarrows s_{\mathbf{R}}}{=} & -W\{K_{\mathbf{R}\ell}, \dot{\varphi}^{\alpha}_{\mathbf{R}\ell}\}\, \varphi^{\alpha}_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r_R}) + W\{K_{\mathbf{R}\ell}, \varphi_{\mathbf{R}\ell}\}\, \dot{\varphi}^{\alpha}_{\mathbf{R}\ell}(\mathbf{r_R}) \\
& + \sum_{\mathbf{R}'\mathrm{L}'} W\{J^{\alpha}_{\mathbf{R}'\ell'}, \varphi_{\mathbf{R}'\ell'}\}\, \dot{\varphi}^{\alpha}_{\mathbf{R}'\mathrm{L}'}(\mathbf{r_R})\, \mathrm{S}^{\alpha}_{\mathbf{R}'\mathrm{L}',\mathbf{R}\mathrm{L}} \quad .
\end{aligned}
\tag{1.81}
$$

Dies läßt sich in Bra-Ket-Schreibweise formulieren als:

$$
|\mathrm{K}^{\alpha}\rangle \overset{r \rightrightarrows s_{\mathbf{R}}}{=} |\varphi\rangle - \hat{W}\{K, \dot{\varphi}^{\alpha}\} - |\dot{\varphi}^{\alpha}\rangle\, [-\hat{W}\{K, \varphi\} + \hat{W}\{J^{\alpha}, \varphi\}\, \hat{\mathrm{S}}^{\alpha}]\,. \tag{1.82}
$$

$\hat{W}\{A, B\}$ ist hierbei eine Diagonalmatrix mit den Elementen $W_{\mathbf{R}\ell,\mathbf{R}\ell} = W\{A_{\mathbf{R}\ell}, B_{\mathbf{R}\ell}\}$. Der Vergleich mit dem MT-Orbital (1.37) zeigt, daß gilt:

$$
|\chi^{\alpha}\rangle \overset{r \rightrightarrows s}{=} -\frac{1}{\hat{W}\{K, \dot{\varphi}^{\alpha}\}}\, |\mathrm{K}^{\alpha}\rangle \tag{1.83}
$$

und damit

$$
\begin{aligned}
\hat{\mathrm{h}}^{\alpha} &= \frac{\hat{W}\{K, \varphi\}}{\hat{W}\{K, \dot{\varphi}^{\alpha}\}} + \left(\frac{2}{w}\right)^{1/2} \hat{W}\{J^{\alpha}, \varphi\}\, \hat{\mathrm{S}}^{\mathrm{q}}\, \hat{W}\{J^{\alpha}, \varphi\} \left(\frac{2}{w}\right)^{1/2} \\
&= \hat{\mathrm{C}}^{\alpha} - \hat{\mathrm{E}_{\nu}} + (\hat{\Delta}^{\alpha})^{1/2}\, \hat{\mathrm{S}}^{\mathrm{q}}\, (\hat{\Delta}^{\alpha})^{1/2} \quad .
\end{aligned}
\tag{1.84}
$$

Die Definitionen

$$
\hat{\mathrm{C}}^{\alpha} = \hat{\mathrm{E}_{\nu}} - \frac{\hat{W}\{K, \varphi\}}{\hat{W}\{K, \dot{\varphi}^{\alpha}\}} \quad \text{und} \quad (\hat{\Delta}^{\alpha})^{1/2} = -\left(\frac{2}{w}\right)^{1/2} \hat{W}\{J^{\alpha}, \varphi\} \tag{1.85}
$$

sind Potentialparameter des TBLMTO-Formalismus. Ihre Abhängigkeit von den logarithmischen Ableitungen kann man unter Zuhilfenahme von $W\{K, \dot{\varphi}^{\alpha}\}W\{J^{\mathrm{q}}, \varphi\} = W\{K, J^{\mathrm{q}}\} = w/2$, $\mathcal{D}(K) = -\ell - 1$, $K(s) = (s/w)^{\ell-1}$ und der Definitionen (1.85) auf einfache Weise zu

$$
\mathrm{C}^{\alpha} = \mathrm{E}_{\nu} + s\varphi(s)^2\, \frac{(\mathcal{D}(\varphi) + \ell + 1) \cdot (\mathcal{D}(J^{\alpha}) - \mathcal{D}(\varphi))}{\mathcal{D}(J^{\alpha}) + \ell + 1} \tag{1.86}
$$

$$
(\Delta^{\alpha})^{1/2} = \left(\frac{s}{w}\right)^{l+1/2} \left(\frac{s}{2}\right)^{1/2} \varphi(s)\, \frac{\mathcal{D}(J^{\alpha}) - \mathcal{D}(\varphi)}{\mathcal{D}(J^{\alpha}) + \ell + 1} \tag{1.87}
$$

berechnen.
Anhand von Gleichung (1.78) ist die starke Abhängigkeit von o^α und damit auch die Abhängigkeit der Überlappmatrix (1.39) von den gewählten Abschirmparametern q_ℓ zu erkennen. Mit Hilfe der Einführung des Parameters

$$\mathrm{Q} = \frac{W\{J,\dot{\varphi}\}}{W\{K,\dot{\varphi}\}} = \frac{(s/w)^{2\ell+1}}{2(2\ell+1)} \cdot \frac{\mathcal{D}(\dot{\varphi})-\ell}{\mathcal{D}(\dot{\varphi})+\ell+1}, \tag{1.88}$$

kann man die wesentlichen LMTO-Basissätze in Abhängigkeit von dem jeweils gewählten Abschirmparameter charakterisieren:

- Standard LMTO Repräsentierung (SR): $\{\mathrm{q}_\ell\} = 0$
  Hier werden die Hüllenfunktionen nicht abgeschirmt und die Basis besitzt damit das ursprüngliche, langreichweitige $\mathrm{r}^{-\ell-1}$ Verhalten.

- Fast Orthogonale Repräsentierung (NOR): $\{\mathrm{q}_\ell\} = \{\mathrm{Q}_\ell\}$
  In dieser Darstellung sind die einzelnen Basisfunktionen, wie anhand der Definition (1.88) und den Beziehungen (1.78) und (1.39) zu erkennen ist, näherungsweise orthogonal.

- Tight Binding-LMTO Repräsentierung: $\{\mathrm{q}_\ell\} = \{\mathrm{q}_\ell^{\mathrm{TB}}\}$
  Hier bewirkt die Wahl der Abschirmparameter, daß die Strukturkonstantenmatrix kurzreichweitig wird und damit auch die Hamiltonmatrix.

Zusammen mit der in (1.25) eingeführten Referenzenergie $\mathrm{E}_{\nu,\mathbf{R}\mathrm{L}}$ bilden C^q, $(\Delta^\mathrm{q})^{1/2}$, Q und o^α jetzt einen Satz von potentialabhängigen Parametern, die wesentliche elektronische Größen beschreiben. So stehen C^q, Δ^q und Q mit der Position des jeweiligen Energiebandes, seiner Breite und seiner Form in direkter Verbindung [45]. Üblicherweise werden die E_ν's bei Festkörperrechnungen ortsunabhängig für eine ganze Gruppe von Atomen gewählt. Die Parameter $\{\mathrm{E}_\nu, \mathrm{C}^\mathrm{q}, \mathrm{Q}, \mathrm{o}^\alpha\}$ beschreiben in Verbindung mit der Strukturkonstantenmatrix $\hat{\mathrm{S}}^\mathrm{q}$ ein Material vollständig, da die sogenannte Hoppingmatrix $\hat{\mathrm{h}}^\alpha$ von ihnen vollständig definiert wird und damit die Hamiltonmatrix (1.46) ebenfalls bekannt ist.
Es ist offensichtlich, daß die C^q, $(\Delta^\mathrm{q})^{-1/2}$ und Q wesentlich von der Wahl von $\mathrm{E}_{\nu,\mathbf{R}\mathrm{L}}$ abhängen. Diese Abhängigkeit ist nachgewiesenermaßen in der NOR-Repräsentierung am geringsten. Da die Parameter in den verschiedenen Repräsentierungen nicht unabhängig voneinander sind, kann man folgende wichtige Beziehungen ableiten, um von einer Parameterform in die andere zu konvertieren:

$$\frac{(\Delta^\mathrm{q})^{1/2}}{\Delta^{1/2}} = 1 - (\mathrm{Q}-\mathrm{q})\,\frac{\mathrm{C}-\mathrm{E}_\nu}{\Delta^{1/2}} = \frac{\mathrm{C}^\mathrm{q}-\mathrm{E}_\nu}{\mathrm{C}-\mathrm{E}_\nu} \quad . \tag{1.89}$$

Die zweite Beziehung lautet:

$$\mathrm{o}^\alpha = -\frac{\mathrm{Q}-\mathrm{q}}{(\Delta\,\Delta^\mathrm{q})^{1/2}}. \tag{1.90}$$

Gleichung (1.90) kann zusätzlich benutzt werden, um o^α zu berechnen, ohne explizit Gleichung (1.79) zu benutzen.

1.2.10 Selbstkonsistenzzyklus für Cluster

Die Quintessenz, der in den vorangehenden Abschnitten vorgenommenen Ableitung des TBLMTO-Formalismus, besteht darin, daß sämtliche geometrieabhängigen Größen in der Strukturkonstantenmatrix $\hat{\mathrm{S}}^\mathrm{q}$ enthalten sind, während die elektronischen Freiheitsgrade durch einen Satz von Parametern $\{\mathrm{E}_\nu, \mathrm{C}^\mathrm{q}, \Delta^\mathrm{q}, \mathrm{q}\}_{\mathbf{R}\ell}$ beschrieben werden. Diese Parameter wiederum sind auf einfache Weise mit den MT-Radien $\mathrm{s}_\mathbf{R}$, dem mittleren Wigner-Seitz-Radius des Bulk-Materials w, den normalisierten Lösungen der Schrödingergleichung $\varphi_{\mathbf{R}\ell}$ in den MT-Kugeln und ihren Energieableitungen $\dot{\varphi}_{\mathbf{R}\ell}$ sowie dem Wert der abgeschirmten Hüllenfunktion $J^\mathrm{q}_{\mathbf{R}\ell}$ am MT-Kugelrand verbunden. Die Elektronenstruktur eines einfachen, paramagnetischen, monoatomaren Kristalls kann somit von seinem Kristallgitter und, bei $\ell_{\max} = 2$, aus $4 \times 3 = 12$ Potentialparametern berechnet werden.
Selbstkonsistente TBLMTO-ASA-Rechnungen für Kristalle im k-Raum werden heute routinemäßig durchgeführt. Für viele Systeme reichen dabei selbstkonsistente Berechnungen nur für den sphärisch-symmetrischen Teil des MT-Potentials aus. Weiterhin ist es üblich, nur die Valenzelektronen explizit in der Hamiltonmatrix zu berücksichtigen und den Einfluß der Kernelektronen bei der Berechnung von $\varphi_{\mathbf{R}\ell}$ in Form von numerischen oder aber Pseudopotentialen zu berücksichtigen. Diese Vorgehensweise wird durch das Schlagwort *frozen-core-approximation* beschrieben. Auf diese Weise bestimmte Potentialparameter sind in der Literatur für viele homonukleare Kristalle zu finden [20]. Die Referenzenergie E_ν, von der alle Potentialparameter explizit oder implizit abhängen, wird in diesen Tabellen auf den Bandschwerpunkt des jeweiligen Bandes gesetzt; d.h. für das 1. Moment der Zustandsdichte gilt

$$m^{(1)}_{\mathbf{R}\ell} := 0 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{E}_{\nu,\mathbf{R}\ell} = \frac{\int_{-\infty}^{E_F} dE\, E \cdot N_{\mathbf{R}\ell}(E)}{m^{(0)}_{\mathbf{R}\ell}} \quad . \tag{1.91}$$

Diese Wahl von $\mathrm{E}_{\nu,\mathbf{R}\ell}$ entspricht dem oben benutzten Bild der Taylorentwicklung zudem am besten.
Die Übertragbarkeit der TBLMTO-Methode auf Metallcluster wurde von LAMMERS [49] erfolgreich durchgeführt. Er benutzte hierbei jedoch eine abstandsabhängige Parametrisierung der Potentialparameter, um der ungeordneten Struktur der Cluster Rechnung zu tragen. Diese Vorgehensweise erweist sich als unangemessen für die im Rahmen dieser Arbeit zu behandelnden binären, iono-kovalent gebundenen Cluster: Zum einen kann man die notwendigen abstandsabhängigen Festkörperrechnungen der Potentialparameter für gemischte Systeme nicht ohne starke Einschränkungen der Geometrien durchführen, zum anderen zeigt die lokale Elektronenstruktur kovalenter Systeme eine kompliziertere Abhängigkeit von der Umgebung des jeweiligen Atoms als sie durch eine rein abstandsabhängige Parametrisierung wiedergegeben werden kann. Infolge dieser Komplikationen

müssen nun die Potentialparameter selbstkonsistent für jedes Atom im Rahmen einer Cluster-Berechnung durchgeführt werden.
Die Selbstkonsistenzrechnung gliedert sich im wesentlichen in einen atomaren Teil zur Lösung der radialen Schrödingergleichung, der daraus folgenden Berechnung der Potentialparameter für jedes Atom und nachfolgend die Aufstellung und Diagonalisierung der TBLMTO-Hamiltonmatrix. Abbildung 1.3 gibt einen Überblick über den Selbstkonsistenzzyklus.
Das Potential des atomaren Teils berechnet sich aus der sphärisch gemittelten Elektronendichte

$$n_{\mathbf{R}}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}}) = \frac{1}{4\,\pi}\sum_{\ell}[m^{(0)}\varphi(\mathrm{r}_{\mathbf{R}})^2 + 2m^{(1)}\varphi(\mathrm{r}_{\mathbf{R}})\dot{\varphi}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}}) + \; m^{(2)}\{\dot{\varphi}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}})^2 + \varphi(\mathrm{r}_{\mathbf{R}})\,\ddot{\varphi}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}})\}]$$

mit den Momenten $m^{(q)}_{\mathbf{R}\ell}$ und der Gesamtladungsdichte $\rho_{\mathbf{R}}(r)$ zu

$$\begin{aligned} \mathrm{V}_{\mathbf{R}}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}}) &= \int_0^{\mathrm{s}_{\mathbf{R}}} \mathrm{dr}'\, 2\frac{\rho_{\mathbf{R}}(r')}{|\mathrm{r}_{\mathbf{R}} - r'|}4\pi r'^2 - 2\frac{\mathrm{Z}_{\mathbf{R}}}{\mathrm{r}_{\mathbf{R}}} + \\ & v_{\mathrm{xc}}(\rho_{\mathbf{R}}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}})) - \sum_{\substack{\mathbf{R}' \\ \mathbf{R}'\neq\mathbf{R}}} 2\frac{\mathrm{z}_{\mathbf{R}}}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|} \quad . \end{aligned} \tag{1.92}$$

Die Gesamtladungsdichte ist dabei die Summe aus der Valenzelektronendichte $n_{\mathbf{R}}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}})$ und der Kernladungsdichte $\rho_{\mathrm{c}}(\mathrm{r}_{\mathbf{R}})$, die zu Anfang einer Rechnung für ein freies Atom bestimmt wird. In der obigen Gleichung bezeichnet $\mathrm{Z}_{\mathbf{R}}$ die Kernladungszahl und $\mathrm{z}_{\mathbf{R}}$ die Nettoladung der MT-Kugel bei $\mathbf{R}$. Der dritte Term in (1.92) ist das Austausch-Korrelationspotential und der letzte Term das, über die Kugel gemittelte Madelungpotential der übrigen MT-Kugeln. Nach der selbstkonsistenten Lösung der Schrödingergleichung für jedes Atom im Cluster wird die TBLMTO-Hamiltonmatrix aufgestellt und diagonalisiert. Die zu jedem Eigenwert ϵ_{i} gehörenden Eigenvektoren $\mathbf{a}_{\mathrm{i}}$ werden dann benutzt, um die lokalen Zustandsdichten $N_{\mathbf{R}\ell}$, die Besetzungszahlen $m^{(0)}_{\mathbf{R}\ell}$ der Zustände und die höheren Momente $m^{(1)}_{\mathbf{R}\ell}$ und $m^{(2)}_{\mathbf{R}\ell}$ zu berechnen. Die neuen Bandschwerpunkte $\mathrm{E}^{(new)}_{\nu,\mathbf{R}\ell}$ werden danach gemäß (1.91) bestimmt.
Um aus den neuen Bandschwerpunkten und den alten Potentialparametern neue Randbedingungen $D^{(new)}_{\mathbf{R}\ell}$ für den atomaren Teil zu erzeugen, kann man mit Hilfe der 2. Greenschen Identität die folgende Beziehung zwischen 2 Lösungen $\varphi(E_1)$ und $\varphi(E_2)$ der radialen Schrödingergleichung zu den Energien E_1 und E_2 ableiten:

$$\begin{aligned} 0 &= \langle\varphi(\mathrm{E}_1)| - \nabla^2 + v_{\mathbf{R}}(r) - E_1|\varphi(\mathrm{E}_2)\rangle \\ &= (E_2 - E_1)\,\langle\varphi(\mathrm{E}_1)|\varphi(\mathrm{E}_2)\rangle + W\{\varphi(E_1),\varphi(E_2)\} \quad . \end{aligned} \tag{1.93}$$

Mit $\langle\varphi(\mathrm{E}_1)|\varphi(\mathrm{E}_2)\rangle = 1$ und einer Taylorentwicklung von $\varphi(E_2)$ um E_1 herum folgt daraus

$$\mathcal{D}(\varphi(E_2)) = -\frac{E_2 - E_1}{\mathrm{s}_{\mathbf{R}}\cdot\varphi(E_1)\cdot(\varphi(E_1) + (E_2 - E_1)\,\dot{\varphi}(E_1))} + \mathcal{D}(\varphi(E_1)) \tag{1.94}$$

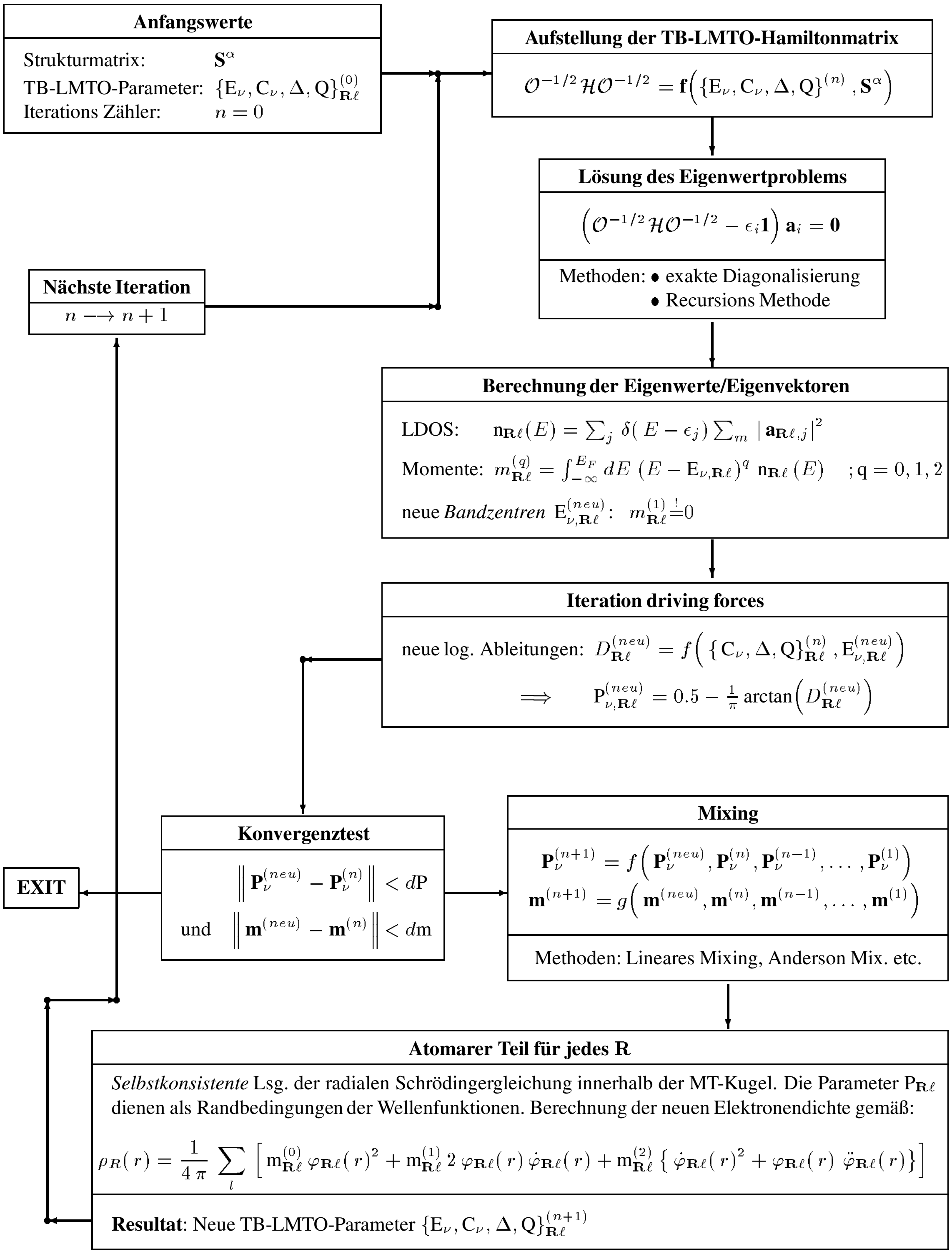


Abbildung 1.3: Flußdiagramm des selbstkonsistenten TBLMTO Verfahrens.

Die Werte der Wellenfunktion $\varphi(E_1)$ und ihrer Energieableitung berechnen sich unter Zuhilfenahme von (1.85) zu

$$\varphi(\mathrm{E}_\nu, \mathrm{s}_\mathbf{R}) = \sqrt{\left(\frac{\mathrm{s}_\mathbf{R}}{w}\right)^{2\ell+1} \cdot \frac{1}{2\mathrm{s}_\mathbf{R}}} \cdot \frac{\mathrm{C}^\mathrm{q} - \mathrm{E}_\nu}{(\Delta^\mathrm{q})^{1/2}} \tag{1.95}$$

und

$$\dot{\varphi}(\mathrm{E}_\nu, \mathrm{s}_\mathbf{R}) = \sqrt{\left(\frac{\mathrm{s}_\mathbf{R}}{w}\right)^{2\ell+1} \cdot \frac{1}{2\mathrm{s}_\mathbf{R}}} \cdot \frac{\frac{2(2\ell+1)}{\left(\frac{\mathrm{s}_\mathbf{R}}{w}\right)^{2\ell+1}}\,\mathrm{Q} - 1}{(2\ell+1)\ (\Delta^\mathrm{q})^{1/2}} \quad . \tag{1.96}$$

Nach der Berechnung der neuen logarithmischen Ableitungen (1.94) mit Hilfe der obigen Beziehungen müssen die Momente der Zustandsdichte ebenfalls transformiert werden. Mit der Forderung, daß die energietransformierten Wellenfunktionen dieselbe Ladungsdichte $n_\mathbf{R}$ (1.92) beschreiben sollen wie die Wellenfunktionen zur alten Referenzenergie E_ν, folgen die neuen Momente zu:

$$\begin{aligned} m^{(0),neu} &= m^{(0)} \\ m^{(1),neu} &= \frac{-\delta E^2\, p\, m^{(1)} + 2\,\delta E\, p\, m^{(2)} - \delta E\, m^{(0)} + m^{(1)}}{1 + \delta E^2\, p} \\ m^{(2),neu} &= \frac{-\delta E^2\, p\, m^{(2)} + \delta E^2\, m^{(0)} - 2\delta E\, m^{(1)} + m^{(2)}}{1 + \delta E^2\, p} \quad . \end{aligned}$$

Zur Stabilisierung des Selbstkonsistenzzyklusses kommen im atomaren Teil des nächsten Zyklus nicht etwa die neuerrechneten Werte $D_{\mathbf{R}\ell}^{(neu)}$ und $m^{(q),neu}$ zum Einsatz, sondern mit Hilfe von Mixingverfahren wie dem Linearen Mixing, dem Anderson Mixing oder aber dem Modified Broyden Mixing errechnete Werte $D_{\mathbf{R}\ell}^{(n+1)}$ und $m^{(q),(n+1)}$.
Die Konvergenz des Verfahrens ist dann erreicht, wenn sich sowohl die Potentialparameter $\mathbf{P}$ als auch die Momente der Zustandsdichte $\mathbf{m}$ nur noch geringfügig ändern. Die Grundzustandseigenschaften, wie z.B. die totale Energie oder aber die Zustandsdichten, werden, im Flußdiagramm 1.3 nicht eingezeichnet, erst am Ende des Selbstkonsistenzzyklusses berechnet.

Kapitel 2

Tests der SCTBLMTO-Methode an kleinen $(MgO)_N$-Clustern

Die elektronische Konfiguration der II-VI–Verbindungen im Valenzband ist gekennzeichnet durch eine gefüllte s- (Mg: $3s^2$) und eine vierfach besetzte p-Schale (O: $2p^4$). Die Bindungsarten der entsprechenden Festkörper variieren trotz dieser ähnlichen Elektronenstruktur von ionisch gebundenen kubischen Strukturen bis hin zu kovalent gebundenen Zinkblende- und hexagonalen Wurzit Strukturen [50]. Bei Magnesiumoxid ist zudem eine Änderung der Bindungsverhältnisse vom ionokovalent gebundenen Molekül bis hin zum ionisch gebundenen Festkörper zu erwarten. Dieser Wechsel des Bindungscharakters ist ein Anlaß die Effekte zu studieren, die mit dem Clusterwachstum dieses Materials verbunden sind, sowohl in geometrischer Hinsicht als auch im Hinblick auf die elektronischen Eigenschaften .

Bisherige Untersuchungen zu $\mathrm{(MgO)_N}$-Clustern basieren häufig auf Pseudopotentialmethoden [51, 52, 53, 54] mit fest vorgegebenen Ladungstransfers. Diese Modelle stoßen auf Schwierigkeiten sowohl bei der Vorhersage der strukturellen Eigenschaften als auch bezüglich der, in Abundance-Spektren gemessenen, relativen Stabilitäten der MgO-Cluster. Ab initio HF-Rechnungen [55, 56] sind aufgrund ihres ungünstigen Zeitverhaltens nur in der Lage, kleine $\mathrm{(MgO)_N}$-Cluster (N<6) ohne substantielle Näherungen zu beschreiben. Bei solchen Rechnungen zeigte sich, daß Bulk-Grenzwerte innerhalb dieser Clustergrößen noch nicht erreicht werden.

Zum Test der vorher beschriebenen, selbstkonsistenten TBLMTO-Methode wurden für kleine $\mathrm{(MgO)_N}$-Cluster ($\mathrm{N} \leq 18$) die Resultate mit denen einer selbstkonsistenten dreidimensionalen DFT-Implementierung (DMol) verglichen. Aufgrund der Fülle der dabei ermittelten Daten und deren Aussagekraft sollen im folgenden Kapitel die wesentlichen Trends der Eigenschaften für die kleinen Cluster aufgezeigt werden. In einem weiteren Kapitel werden dann die SCTBLMTO Resultate zunächst für die kleinen Aggregate mit den DMol-Ergebnissen verglichen und im Anschluß Rechnungen zu großen Clustern

(N ≤ 147) vorgestellt.

2.1 DMol Vergleichsrechnungen

Die folgenden Ergebnisse wurden mit Hilfe einer kommerziellen DFT-Implementation erzielt. Das DMol-Programm [57, 58, 59] ist eine vollständig selbstkonsistente, dreidimensionale Implementation der Kohn-Sham-Gleichungen (1.9)–(1.11) und kann verschiedene Austausch-Korrelationfunktionale berücksichtigen. Die Einteilchenorbitale sind, im Gegensatz zu Gaussfunktionsmethoden o.ä., numerische Basissätze, die eine große Flexibilität besitzen und besser an das jeweilige Problem angepaßt werden können. Im Programm integriert ist eine Geometrieoptimierung, die hier zur Auffindung des jeweils nächstgelegenen Energieminimums (lokales Energieminimum) benutzt wird. Von den berechneten Daten werden insbesondere die totalen Energien, die lokalen Zustandsdichten und die totale Zustandsdichte, die Besetzungen der Elektronenzustände und die Elektronendichte ausgewertet.

Die gesamten Rechnungen wurden einheitlich innerhalb der frozen-core-Approximation durchgeführt mit der Berücksichtigung von 2p und 3s Valenzorbitalen bei Magnesium und 2s und 2p Valenzorbitalen beim Sauerstoff. Diese Vorgehensweise ist aufgrund der Änderungen der totalen Energie von nur $5 \cdot 10^{-4}$ eV beim MgO-Dimer bei der Berücksichtigung sämtlicher Elektronen (all-electron–Rechnungen) und dem hierfür deutlich höheren Rechenaufwand gerechtfertigt. Die wesentlichen Programmparameter sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Beschreibung	Parameter	Wert
Austausch-Korrelations–Funktional	FUNCTIONAL	JMW[1]
Gradientenkorrekturen zur LDA	NONLOCAL	NONE
Paramagnetische Berechnungen	SPIN	0
Frozen-Core–Approximation (Mg: 2p3s; O: 2s3p)	FROZEN	1
Numerische Basis mit Polarisationsfunktionen	BASIS	DNP
Dichte des Stützgitters für die Rechnungen	MESH	DEFAULT
Genauigkeit der totalen Energien in a.u.	ETOL	10^{-6}
Abbruchkriterium zur Geometrieoptimierung	GRTOL	10^{-3}

Tabelle 2.1: Parameter der DMol-Rechnungen

[1] Barth-Hedin/Janak-Morutzi-Williams Austausch-Korrelations–Funktional [60].

2.1.1 Geometriebestimmung

Wie bereits angedeutet, ist die geometrische und die elektronische Struktur von $(\mathrm{MgO})_\mathrm{N}$-Clustern geprägt von dem ionokovalenten Bindungscharakter der II-VI–Verbindungen. Rechnungen von ZIEMAN et al. [52, 51] mit Pseudopotentialen und Ladungsstufen von ± 1 bzw. ± 2 zeigen eine relativ schnelle Bildung von kompakten ring- bzw. kubusartigen Strukturen schon bei kleinen Clustergrößen. Die Rechnungen zeigen auch, daß der Ladungszustand der Clusteratome einen entscheidenden Einfluß auf die Grundzustandsgeometrie der Cluster hat. Da anzunehmen ist, daß der wesentliche Trend zur Bildung kompakter Strukturen realistisch ist, werden diese und ähnliche Strukturen zum Ausgangspunkt der Untersuchung gewählt. Hierdurch werden extensive Rechnungen zur Durchsuchung der Hypergeometrieflächen vermieden.
Die würfelförmigen Cluster mit jeweils $\mathrm{n_x}$, $\mathrm{n_y}$ und $\mathrm{n_z}$ Kantenatomen werden im folgenden mit $\mathrm{n_x}{\times}\mathrm{n_y}{\times}\mathrm{n_z}$, die ringförmigen Cluster mit $\mathrm{n_R}$ Atomen in einem Ring und $\mathrm{n_l}$ Ringen übereinander mit $\mathrm{n_R}{\circ}\mathrm{n_l}$ bezeichnet. Die Geometrieoptimierung dieser Ausgangsstrukturen erfolgt zumeist in zwei Schritten: Zunächst werden die angesetzten Geometrien gleichförmig, d.h. unter Beibehaltung der jeweiligen Abstandsverhältnisse relaxiert. Diese Vorgehensweise entspricht den meisten in der Literatur durchgeführten Geometrieoptimierungen [61, 55]. Die so relaxierten Cluster werden dann zum Ausgangspunkt von vollständigen Minimierungen der totalen Energie ohne Beachtung von Symmetrieeinschränkungen.
Die wesentlichen Geometrieparameter der uniform und der vollständig relaxierten Cluster sind in Tabelle 2.3 zusammengefaßt. Die Geometrien der Cluster sind in den Abbildungen 2.15 auf Seite 58 und 2.16 auf Seite 60 zusammen mit der jeweiligen Energiedifferenz zum Grundzustand dargestellt.
Der Atomabstand im, in Abbildung 2.15 nicht dargestellten, Dimer wurde mit erhöhten Genauigkeitsanforderungen zu 3.3364 a.u. bestimmt. Dieses Resultat stimmt mit dem experimentellen Wert von 3.3081 a.u. [62] bis auf 1% überein. Im Hinblick auf die Geometriedaten größerer Cluster ist zu erwarten, daß diese mit ähnlicher Genauigkeit erfaßt werden.
Die $(\mathrm{MgO})_2$-Geometrien besitzen gegenüber dem Dimer mit 3.49 a.u. schon einen um 5% vergrößerten Bindungsabstand. Der Energiegewinn von 0.4 eV von dem gleichförmig relaxierten Quadrat hin zur vollständig relaxierten Struktur resultiert im wesentlichen aus der Änderung der Bindungswinkel auf 99.8° beim Sauerstoff und auf 80.2° beim Magnesium.
Die Ausgangsstruktur bei der Relaxation vom $(\mathrm{MgO})_3$ war die in Abbildung 2.15 ganz rechts dargestellte „Leiter“, deren Bindungsabstände zu 3.52 a.u. optimiert wurden. Die folgende, vollständige Relaxation der Leiter führte, je nach den eingestellten Schrittweiten der Minimierung, entweder auf die Schmetterlingsstruktur oder aber auf die ringförmige Struktur, die den geometrischen Grundzustand darstellt. Eine genaue Untersuchung der Schmetterlingsstruktur anhand der in Tabelle 2.2 aufgeführten Vibrationsfrequenzen zeigt, daß diese ein schwaches, aber stabiles lokales Energieminimum in der Hypergeo-

mode	[a.u.]	[cm^{-1}]	[km/mol]
7	.0127	65.3	703.30
8	.0175	89.8	67.79
9	.0352	180.9	194.27
10	.0581	298.9	1998.52
11	.0659	338.7	430.68
12	.0706	362.7	200.92
13	.0985	506.3	50.30
14	.1037	533.1	55.41
15	.1375	707.0	145.23
16	.1404	721.8	1189.64
17	.1434	737.0	829.79
18	.1690	868.5	1198.47

Tabelle 2.2: Berechnete Vibrationsfrequenzen von $(\mathrm{MgO})_3$.

metriefläche von $(\mathrm{MgO})_3$ wiedergibt.

Mit $\mathrm{N} = 4$ vollzieht sich eine qualitative Änderung der Geometrien von bisher planaren Strukturen hin zu dreidimensional aufgebauten Aggregaten. Die uniform relaxierten Cluster weisen zunächst auf einen kubusförmigen Grundzustand mit einem Bindungsabstand von 3.61 a.u. hin, bei der vollständigen Minimierung jedoch führt der bereits bei $(\mathrm{MgO})_2$ beobachtete Effekt der Bindungswinkelrelaxation für die kubusförmige Struktur mit einem gleichmäßigen Bindungsabstand von 3.63 a.u. zu einer Absenkung von 0.79 eV in der totalen Energie. Hier spielt offensichtlich die Ausbildung bestimmter Bindungswinkel (Sauerstoff: 94.7°; Magnesium: 85.1°) eine sehr starke Rolle. Bei den ringförmigen Strukturen, die energetisch deutlich von den kubusförmigen Strukturen separiert sind, beobachtet man ähnliche Relaxationseffekte.
Die Ergebnisse der Rechnungen für $(\mathrm{MgO})_5$ zeigen, daß die Hinzufügung eines MgO-Moleküls zu $(\mathrm{MgO})_4$ im wesentlichen das Aufbrechen einer Kante des Würfels zur Folge hat. Das Molekül behält dabei mit 3.38 a.u. den Dimerabstand, während die übrigen Atome im wesentlichen die, in der Würfelstruktur beobachteten Abstände beibehalten. Der berechnete $(\mathrm{MgO})_5$-Ring besitzt mit einem Energieunterschied von 2.638 eV einen größeren Abstand zum $(\mathrm{MgO})_5$-Kubus als die entsprechenden Strukturen bei $(\mathrm{MgO})_4$.
$(\mathrm{MgO})_6$ ist der erste betrachtete Cluster mit konkurrierenden dreidimensionalen Ring- und Würfelstrukturen. Die uniforme Relaxation ergibt eine um 0.22 eV gegenüber dem Würfel stabilere Ringstruktur. Diese Verhältnisse ändern sich bei der vollständigen Relaxation nicht, wenngleich die Energiedifferenz der Strukturen auf 0.163 eV abnimmt. Bei

N				
N=1	Dimer (FR) $R_{1,2}$=3.34			
2	Square (FR) $R_{1,2}$=3.49 $\alpha_{1,2,1}$=80.2 $\alpha_{2,1,2}$=99.8	Square (UR) $R_{1,2}$=3.50 $\alpha_{1,2,1}$=90.0		
3	Ring (FR) $R_{1,2}$=3.42 $\alpha_{1,2,1}$=133.9 $\alpha_{2,1,2}$=106.7	Butterfly (FR) $R_{1,3}$=3.41 $R_{1,4}$=3.42 $R_{2,3}$=3.49 $\alpha_{4,1,3}$=105.6 z_2=+0.07 z_4=−0.45	Ladder (UR) $R_{1,3}$=3.52 $\alpha_{1,3,2}$=90.0	
4	Cube (FR) $R_{1,2}$=3.63 $\alpha_{1,2,1}$=85.1 $\alpha_{2,1,2}$=94.7	Ring (FR) $R_{1,2}$=3.29 $\alpha_{1,2,1}$=135.0	Cube (UR) $R_{1,2}$=3.61	
5	Cube (FR) $R_{4,7}$=3.38 $R_{7,1}$=3.50 $R_{4,8}$=3.46 $R_{2,5}$=3.60 $R_{8,2}$=3.67 $R_{5,3}$=3.57 $R_{3,6}$=3.61 $\alpha_{8,2,5}$=93.3 $\alpha_{6,3,6}$=92.0	Ring (FR) $R_{1,2}$=3.38 $\alpha_{2,1,2}$=159.5 $\alpha_{1,2,1}$=128.5		
6	Ring (FR) $R_{1,2}$=3.55 R_{inter}=3.70 $\alpha_{2,1,2}$=126.0 $\alpha_{1,2,1}$=113.6 $\alpha_{2,1,3}$=94.1	Cube (FR) $R_{1,3}$=3.58 $R_{1,4}$=3.60 $R_{2,4}$=3.65 $R_{2,3}$=3.93 $\alpha_{3,1,4}$=96.1 $\alpha_{1,4,2}$=89.1	Ring (UR) $R_{1,2}$=3.59 R_{inter}=3.78 $\alpha_{1,2,1}$=120.	Cube (UR) $R_{Mg,O}$=3.61
7	Ayuela (FR) $R_{3,4}$=3.57 $R_{5,2}$=3.50	Cubic (FR) $\bar{R}$ = 3.60 $R_{14,2}$=3.89 $R_{14,3}$=3.91 $R_{11,2}$=3.88 $R_{10,6}$=3.46 $R_{9,6}$=3.38	Ring (FR) $R_{intra,}$=3.54 R_{inter}=3.70 $R_{10,5}$=3.49 $R_{5,9}$=3.62	
8	Cube FR $R_{1,4}$=3.60 $R_{1,2}$=3.65 $R_{2,3}$=3.62 $R_{2,3'}$=3.90 $R_{3,4}$=3.59 $\alpha_{1,4,1}$=95.3 $\alpha_{4,1,4}$=84.6 $\alpha_{3',2,3'}$=92.9 $\alpha_{3',2,3}$=91.1 $\alpha_{2',3,2'}$=87.1	Ring (FR) R_{intra}=3.52 R_{inter}=3.71 $\alpha_{2,1,2}$=139.8 $\alpha_{2,1,3}$=93.5 $\alpha_{3,4,2}$=93.5		
9	Ring (FR) C_{2v} $R_{1,2}$=3.62 $R_{1,3}$=3.54 $R_{2,4}$=3.77 $R_{3,4}$=3.72	Cube (FR) C_{4v} $R_{1,2}$=4.00 $R_{1,3}$=3.84 $R_{3,5}$=4.02 $R_{3,4}$=3.61 $R_{2,5}$=3.72 $R_{5,6}$=3.68 $R_{4,6}$=3.55		
12	Ring (FR) D_{3d} $R_{1,4'}$=3.54 $R_{1,2}$=3.65 $R_{2,3'}$=3.76 $R_{2,3}$=3.67 $R_{3,4}$=3.73	Cube (FR) D_{2h} $R_{1,5}$=3.55 $R_{1,6}$=3.61 $R_{1,7}$=3.62 $R_{5,2}$=3.67 $R_{5,3}$=3.68 $R_{2,8}$=3.75 $R_{2,6}$=4.02 $R_{3,8}$=3.75 $R_{3,7}$=3.90 $R_{6,4}$=3.39 $R_{3,7'}$=3.69 $R_{7,3'}$=$R_{3,7'}$ $R_{8,4}$=3.75		
18	Cube (FR) C_{4v} $R_{1,2}$=3.84 $R_{1,3}$=3.82 $R_{2,9}$=3.62 $R_{2,4}$=4.02 $R_{3,4}$=3.89 $R_{4,10}$=3.87 $R_{9,10}$=3.57 $R_{3,5}$=3.89 $R_{5,6}$=3.97 $R_{4,6}$=3.62 $R_{6,11}$=3.78 $R_{6,8}$=3.89 $R_{7,8}$=3.75 $R_{5,7}$=3.89 $R_{8,12}$=3.70 $R_{10,11}$=3.89 $R_{11,12}$=3.61	Ring (FR) D_{3d} $R_{1,2}$=3.63 $R_{1,6}$=3.52 $R_{2,3}$=3.65 $R_{2,5}$=3.75 $R_{3,4}$=3.66 $R_{3,4'}$=3.72 $R_{4,5}$=3.66 $R_{5,6}$=3.71		

Tabelle 2.3: Geometriedaten der MgO-Cluster für $2 \leq \mathrm{N} \leq 18$. Die Abstände sind in atomaren Einheiten und die Winkel in Grad angegeben.

der 2×2×3-Würfelstruktur entsprechen die Abstände innerhalb der beiden 2×2-Deckflächen denjenigen im $(\mathrm{MgO})_4$-Cluster. Demgegenüber sind die Abstände in der mittleren 2×2-Schicht um 8.5% auf 3.93 a.u. vergrößert. Diese Zunahme korreliert mit der Erhöhung der Koordinationszahl von 3 auf 4 für die Atome der Zwischenschicht. Die energetisch stabilste Struktur besteht aus 2 Ringen mit jeweils 6 Atomen im Abstand von 3.70 a.u. Der Abstand der Atome innerhalb der Ringe ist mit 3.55 a.u. um 3% größer als der entsprechende Abstand in der $(\mathrm{MgO})_3$-Struktur. Die kleinere energetische Relaxation der Ringstruktur gegenüber der 2×2×3-Struktur resultiert wahrscheinlich aus der geringeren Anzahl der relaxierten Flächen (6 gegenüber 10 beim Würfel).

Die Hinzufügung eines weiteren Moleküls zu den Ring- und Würfelgeometrien ändert die energetische Reihenfolge zugunsten des verformten $(\mathrm{MgO})_7$-Würfels. Eine von Recio [55] vorgeschlagene Struktur, die aus zwei gegenüberliegenden defekten 2×2×2-Würfeln besteht, ist hier der energetische Grundzustand. Im Gegensatz zu der in [55] berechneten Reihenfolge bildet diese den Grundzustand.

$(\mathrm{MgO})_8$ besitzt einen mit 0.75 eV gut von der nachfolgenden 2∘8 Geometrie separierten 2×2×4-Grundzustand. Eine stuhlförmige Struktur liegt um 0.95 eV schlechter als die beiden kompakten Strukturen. Ähnlich wie bei den vorangehenden Ringstrukturen ist der inter-Ring-Abstand gegenüber dem intra-Ring-Abstand um 6% vergrößert. Die Würfelstruktur besitzt, ebenfalls ähnlich wie bei den kleineren Würfelstrukturen, einen um 7% vergrößerten Atomabstand innerhalb der inneren beiden Schichten, während der inter-Schichtabstand mit 3.6 a.u. näherungsweise konstant ist.

Die berechneten $(\mathrm{MgO})_9$ Geometrien sind eine 3∘6- und eine 3×3×2-Struktur. Die ringförmige, vollständig relaxierte Struktur bildet hier den Grundzustand, jedoch ist der Abstand zur Kubus-Struktur mit 0.245 eV wesentlich geringer als der entsprechende Abstand bei $(\mathrm{MgO})_8$. In der Würfelstruktur hat man zum erstenmal fünffach koordinierte Atome. Der Schichtabstand in der Struktur ist mit 4.00 a.u. um 0.7% größer als in der Festkörperanordnung. Auffällig ist hier die Abflachung der Mg-Ecken. Diese dreifach koordinierten Atome haben mit 3.6 a.u. einen deutlich geringeren Abstand zu ihren nächsten Nachbarn als die vierfach koordinierten Mg-Kantenatome mit 3.8 a.u. Bei der 3∘6 Grundzustandsstruktur beobachtet man wie bei den 2×2×M-Strukturen innerhalb der inneren Schichten mit etwa 3.78 a.u. eine Vergrößerung der Bindungsabstände gegenüber den Deckschichten mit etwa 3.54 a.u. Dieser Effekt ist wiederum auf die höhere Koordinierung der Atome in der mittleren Schicht zurückzuführen.

Als nächster Cluster mit Ring- bzw. Kubusstruktur wurde $(\mathrm{MgO})_{12}$ berechnet. Der ringförmige 4∘6-Cluster erweist sich dabei um 0.166 eV stabiler als die 2×3×4-Struktur. Bei dem würfelförmigen Cluster beobachtet man wieder die Abflachung der Mg-Kanten. Mit 3.54 a.u. liegen die Nachbaratome hier wiederum deutlich näher als bei den Mg-Kantenatomen mit durchschnittlich 3.7 a.u. Die Bindungswinkel der Magnesium- und Sauerstoffatome nehmen wieder die typischen Werte an (Mg: 95°; O: 86°). Bei der Ring-Struktur beobachtet man wiederum geringere Bindungsabstände innerhalb des obersten und des untersten Ringes. In den Zwischenringen erhöht sich der Abstand auf 3.76 a.u.

Die Abstände der Ringe untereinander sind mit etwa 3.65 a.u. konstant.

Mit $(\mathrm{MgO})_{18}$ wurden ebenfalls kubische und ringförmige Geometrien berechnet. Bei der ringförmigen 6∘6-Struktur setzen sich die vorher beobachteten Tendenzen bzgl. der Bindungsabstände und Bindungswinkel fort. Bei der mit 1.738 eV deutlich stabileren kubischen 3×3×4-Struktur besitzen erstmals je ein Mg- und ein O-Atom die Koordinationszahl 6, die auch im Festkörper angenommen wird. Die Abstände der 3×3-Schichten untereinander sind mit 3.85 a.u. in etwa konstant und nur um 3% geringer als der Abstand nächster Nachbarn im Festkörper. Innerhalb der Zwischenschichten werden die Abstandsverhältnisse stark vom Zentralatom beeinflußt. Während in der Zwischenschicht mit dem Sauerstoff-Zentralatom die Bindungsabstände zu den Mg-Nachbarn mit 3.89 a.u. nur 2% unterhalb des Festkörperwertes liegen, besitzt das O-Zentralatom zu den Mg-Seitenatomen mit 3.97 a.u. fast exakt den Festkörperabstand. Bei den Mg-Kantenatomen beobachtet man wiederum die Bindungslängenkontraktion gegenüber Atomen mit höherer Koordinationszahl.

Die augenfällig gewordene Korrelation zwischen der Koordinationszahl eines Atoms und seiner Bindungslänge ist in Abbildung 2.1 für die Mg-Atome und in Abbildung 2.2 für die Sauerstoffatome jeweils für alle vollständig relaxierten ring- und würfelförmigen Cluster zusammengefaßt. Die Koordinationszahlen der Clusteratome sind durch entsprechende Symbole gekennzeichnet und alle Punkte gleicher Koordinationszahl für die würfelförmigen und die ringförmigen Geometrien sind miteinander verbunden.

In Abbildung 2.1 für die Nächste-Nachbar- (NN) Abstände der Mg-Atome erkennt man zunächst als generellen Trend die Zunahme der Distanzen bei größer werdender Koordinationszahl. Die Atomabstände in den ringförmigen Clustern für dieselbe Koordinationszahl sind, bis auf einen Fall bei den zweifach koordinierten Atomen, generell geringer als bei den kubischen Clustern.

Im einzelnen weisen die NN-Abstände für die zweifach koordinierten Atome mit 0.23 a.u. die größten Schwankungen auf. Der Mittelwert der Abstände liegt bei etwa 3.4 a.u., also ungefähr 2% über dem Dimerabstand. Bemerkenswert ist das Unterschreiten des Dimerabstandes um 1.5% in der ringförmigen $(\mathrm{MgO})_4$-Geometrie. Dieser Effekt wird durch den mit 1.3470 Elektronen größten Ladungstransfer bei den zweifach koordinierten Atomen und die damit stärkste Coulombwechselwirkung verursacht. Bei den würfelförmigen Geometrien ist die Konstanz der Bindungsabstände für $\mathrm{N} = 5$ (Atome 6 und 7) und $\mathrm{N} = 7$ (Atome 6 und 9 in der 2. Geometrie) durch die ähnlichen Positionen der Atome und ihrer nächsten Nachbarn zu begründen. Man kann dies als einen ersten Hinweis auf die Dominanz lokaler Wechselwirkungen bei der Bildung der Geometrien ansehen.

Die Bindungslängen aller dreifach koordinierten Atome liegen, abgesehen von der nicht vollständig relaxierten $(\mathrm{MgO})_3$-Leiter, in einem Bereich um 3.60 a.u., mit Schwankungen von $\pm$0.05 a.u. Die NN-Abstände der Mg-Atome in den kubischen Clustern, die dort jeweils Eckpositionen einnehmen, sind im Vergleich zu den dreifach koordinierten Mg-Atomen in den Deckflächen der ringförmigen Cluster um etwa 0.02 a.u. vergrößert. Für N$\geq$9 betragen die Bindungsabstände der dreifach koordinierten Mg-Atome fast konstant

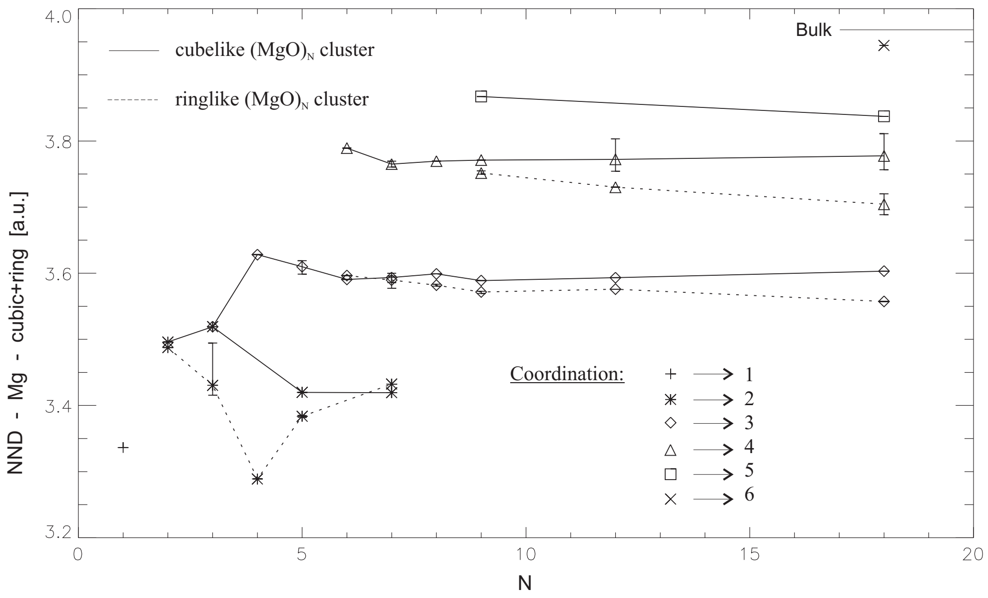


Abbildung 2.1: Gemittelte Nächste Nachbarabstände für Mg-Atome in ring- bzw. kubusförmigen Geometrien, geordnet nach den jeweiligen Koordinationszahlen. Schwankungen der Abstände sind jeweils durch Fehlerbalken gekennzeichnet.

3.60 a.u. Dies sind etwa 90% des Bulk-Bindungsabstandes, was einer Dehnung von 7% gegenüber dem Dimerabstand entspricht.
Die vierfach koordinierten Mg-Atome bilden in den würfelförmigen Geometrien entweder die Kanten oder aber in einigen Fällen, in denen die Oberfläche eines Würfels nach außen gewölbt ist, auch Seitenflächen. Mit 3.77 a.u. besitzen die Atome bereits einen nur 5% geringeren Bindungsabstand als denjenigen im Bulk. Interessanterweise schwankt der Bindungsabstand selbst beim Aufkommen fünffach koordinierten Atome in $(\mathrm{MgO})_9$ und in $(\mathrm{MgO})_{18}$ nicht. Die vierfach koordinierten Atome in den ringförmigen Geometrien tendieren mit einem Bindungsabstand von etwa 3.70 a.u. zu geringeren Werten als die entsprechenden Atome in den würfelförmigen Clustern.
Die Mg-Oberflächenatome mit fünffacher Koordination haben einen Bindungsabstand von 3.87 a.u. bei $(\mathrm{MgO})_9$, der auf 3.84 a.u. bei $(\mathrm{MgO})_{18}$ abnimmt. Die Abnahme ist eine Folge der Ausbildung sechsfach koordinierter Atome in $(\mathrm{MgO})_{18}$. Mit 3.5% Differenz zum Bindungsabstand im Bulk sind die Festkörperwerte damit fast erreicht.
Das sechsfach koordinierte Magnesiumatom in $(\mathrm{MgO})_{18}$ hat mit 3.95 a.u. Bindungsabstand nur noch eine Differenz von 0.7% vom Festkörperwert. Der Bindungsabstand im Festkörper kann hier also mit nur 36 Atomen modelliert werden.
Die in Abbildung 2.2 dargestellten Nächsten-Nachbar–Abstände der Sauerstoffatome folgen generell den Trends der Mg-Daten. Das sechsfach koordinierte O-Atom in $(\mathrm{MgO})_{18}$

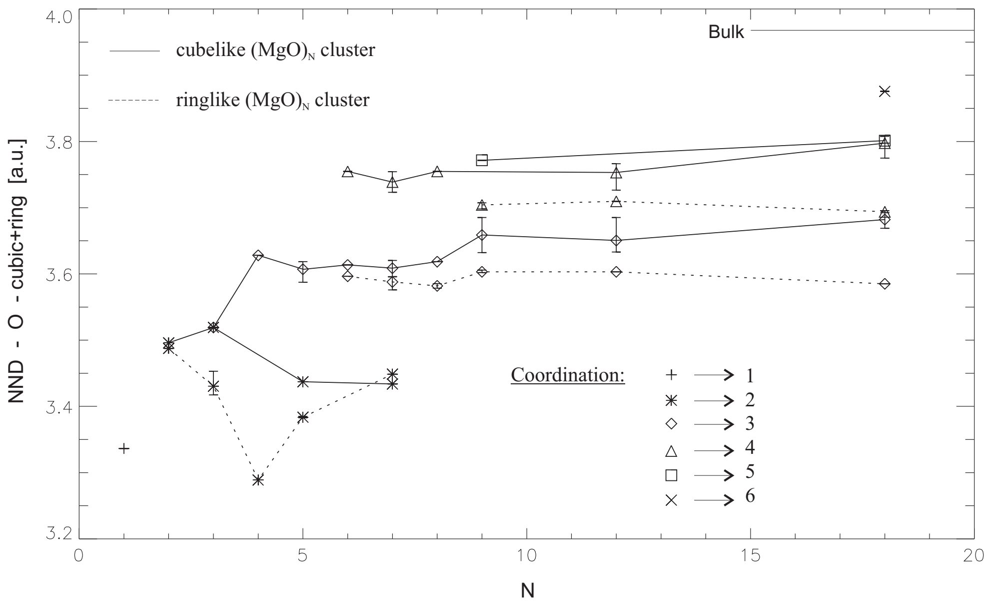


Abbildung 2.2: Gemittelte Nächste Nachbarabstände für O-Atome in ring- bzw. kubusförmigen Geometrien, geordnet nach den jeweiligen Koordinationszahlen. Schwankungen der Abstände sind jeweils durch Fehlerbalken gekennzeichnet.

besitzt mit 3.88 a.u. einen um 2.5% geringeren Bindungsabstand als im Festkörper. Die Nächsten-Nachbar–Abstände der drei- und vierfach koordinierten kubischen Eckatome reagieren auf den Einbau des sechsfach koordinierten Atoms mit einer Vergrößerung ihrer Bindungsabstände. Dieser Effekt muß eine Folge der Änderungen an dem jeweils dem sechsfach koordinierten O-Atom benachbarten Mg-Atom sein. Die vier- und fünffach koordinierten Atome im kubischen $(\mathrm{MgO})_{18}$ besitzen im Gegensatz zu den gleichkoordinierten Magnesiumatomen denselben Bindungsabstand von etwa 3.80 a.u. Die Abstände der Sauerstoffatome in den Ringstrukturen verhalten sich aufgrund der direkten Nachbarschaft wie diejenigen der Magnesium Atome.

2.1.2 Kohäsionsenergien

Zur Beurteilung der Bindungsstärken innerhalb der einzelnen $(\mathrm{MgO})_\mathrm{N}$-Cluster ist in Abbildung 2.3 die Kohäsionsenergie pro MgO-Einheit

$$\mathrm{E_{coh}} = \frac{1}{\mathrm{N}} \left(\mathrm{N} \left(\mathrm{E_{tot}(Mg)} + \mathrm{E_{tot}(O)} \right) - \mathrm{E_{tot}((MgO)_N)} \right) \tag{2.1}$$

dargestellt. Die totalen Energien der einzelnen Atome sind mittels DMol-Rechnungen zu $\mathrm{E_{tot}(Mg)} = -199.1394$ Ha. und $\mathrm{E_{tot}(O)} = -74.5272$ Ha. bestimmt worden. Die

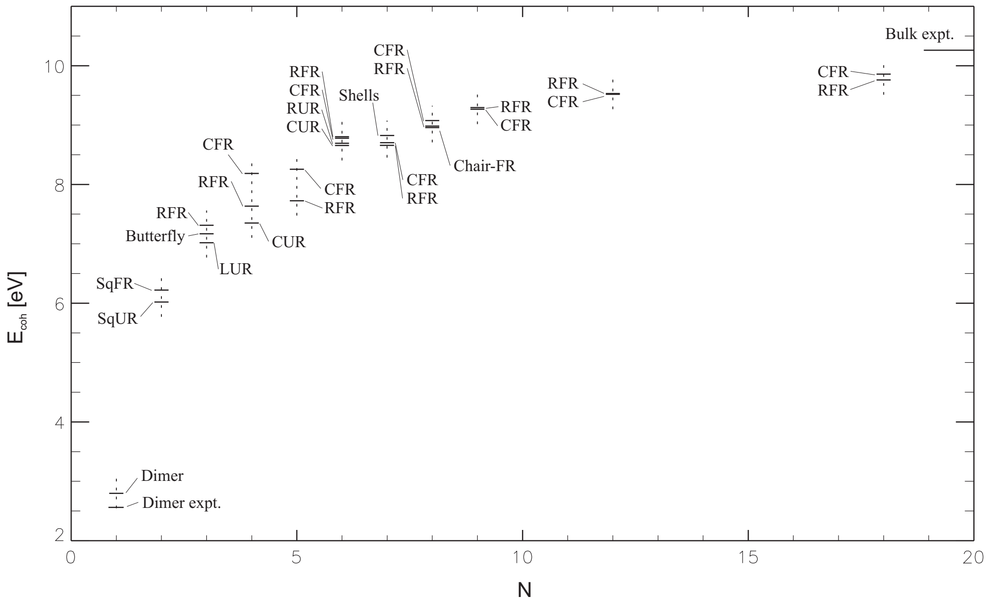


Abbildung 2.3: Kohäsionsenergien kleiner $(\mathrm{MgO})_\mathrm{N}$-Cluster. Die Abkürzungen zur Bezeichnung der Geometrien haben folgende Bedeutung: C=Cube; R=Ring; Sq=Square; L=Ladder; UR=Uniformly Relaxed; FR=Fully Relaxed.

berechnete Dimer-Bindungsenergie weist mit 2.78 eV/Mol. eine um 0.22 eV/Mol. größere Kohäsionsenergie als der experimentell ermittelte Wert von 2.56±0.20 eV/Mol. [63] auf und ist damit ebenfalls größer als ein mittels CI-Rechnungen ermittelter Wert von 2.65±0.16 eV/Mol. [64]. Dieser Wert liegt außerhalb des experimentellen Fehlers und spiegelt die übliche Tendenz von LDA-DFT-Rechnungen zur Überbetonung der Bindungsstärke (Overbinding) wider. Im weiteren Verlauf der Kohäsionsenergie folgt einem starken Anstieg bis auf etwa 8.5 eV/Mol. bei $(\mathrm{MgO})_6$ ein abflachender, asymptotischer Verlauf bis $(\mathrm{MgO})_{18}$. Hier beträgt die Bindungsenergie mit 9.85 eV/Mol. bereits 96% des experimentell bestimmten Wertes von 10.31±0.05 eV/Mol. [65, 66]. Angesichts der Tatsache, daß bei diesem Cluster immer noch 95% der Atome an der Oberfläche plaziert sind, ist die Festkörperbindungsenergie schon recht gut approximiert

Die Kohäsionsenergie reagiert empfindlich auf qualitative Strukturänderungen in den Clustern. So beobachtet man starke Anstiege in den Kohäsionsenergien bei der Veränderung des Bindungswinkels sowohl in den planaren Strukturen von $(\mathrm{MgO})_2$ hin zum ringförmigen $(\mathrm{MgO})_3$ als auch bei der Herausbildung von dreidimensionalen Strukturen mit dreifach koordinierten Atomen von $(\mathrm{MgO})_3$-RFR hin zur kubischen $(\mathrm{MgO})_4$-CFR–Struktur. Verzerrungen von Strukturen, wie bei $(\mathrm{MgO})_5$ oder bei $(\mathrm{MgO})_7$, erhöhen die Kohäsionsenergie aufgrund des energetischen Aufwandes für das Aufbrechen von Bin-

dungen nur geringfügig.
Im Verlauf größer werdender Cluster ist zunächst eine Verringerung der energetischen Abstände der vollständig relaxierten kubischen und ringförmigen Strukturen festzustellen. Bei $(\mathrm{MgO})_{18}$, dem ersten Cluster mit sechsfach koordinierten Atomen, stellt man daher überraschenderweise eine klare Bevorzugung des kubischen Clusters gegenüber der ringförmigen Struktur fest. Dieses Verhalten gibt wiederum einen Hinweis auf ein, von $(\mathrm{MgO})_{18}$ an, stabiles Wachstum einer kubischen Phase.
Eine einfache Deutung des Verlaufs der Kohäsionsenergie kann mit Hilfe eines Modells erzielt werden, welches, ähnlich dem aus der Kernphysik stammenden „Liquid Drop" Modell, die Bindungsenergie der Cluster auf Basis ihrer geometrischen Eigenschaften darstellt. Das hier angewendete Modell weist Atomen in bestimmten geometrischen Positionen Teile der Bindungsenergie zu. Die gesamte Bindungsenergie ergibt sich dann durch Summation der einzelnen Beiträge. Die kubischen $(\mathrm{MgO})_{\mathrm{N}}$-Cluster mit den Dimensionen $\mathrm{n_x{\times}n_y{\times}n_z}$ ($2\mathrm{N} = n_{\mathrm{x}} \cdot n_{\mathrm{y}} \cdot n_{\mathrm{z}}$) besitzen $\mathrm{N_C}$=8 Eckatome, $\mathrm{N_S}$ Kantenatome, $\mathrm{N_A}$ Oberflächenatome und $\mathrm{N_V}$ Atome mit vollständiger, sechsfach Koordination. Die totale Energie dieser kubischen Cluster ist dann

$$\mathrm{E_{coh}^{(cube)}} = \frac{1}{2}\left(\mathrm{N_V E_V^{(cube)}} + \mathrm{N_A E_A^{(cube)}} + \mathrm{N_S E_S^{(cube)}} + \mathrm{N_C E_C^{(cube)}}\right)/\mathrm{N} \quad . \tag{2.2}$$

Ein ähnliches Modell für die ringförmigen $\mathrm{n_R \circ n_L}$ Cluster mit $\mathrm{n_R}$ Ringatomen und $\mathrm{n_L}$ Ringen übereinander ergibt

$$\mathrm{E_{coh}^{(ring)}} = \frac{1}{2}\left(\mathrm{N_A E_A^{(ring)}} + \mathrm{N_S E_S^{(ring)}}\right)/\mathrm{N} \quad . \tag{2.3}$$

Eine Anpassung der Modellparameter an jeweils die vollständig relaxierten kubischen bzw. ringförmigen $(\mathrm{MgO})_{\mathrm{N}}$-Cluster ergibt

$$\begin{aligned} \mathrm{E_V^{(cube)}} &= 10.8421 \text{ eV/Mol.} & \mathrm{E_A^{(cube)}} &= 10.8303 \text{ eV/Mol.} \\ \mathrm{E_S^{(cube)}} &= 9.9637 \text{ eV/Mol.} & \mathrm{E_C^{(cube)}} &= 8.1866 \text{ eV/Mol.} \end{aligned}$$

für die kubischen Cluster und

$$\mathrm{E_A^{(ring)}} = 10.1799 \text{ eV/Mol.} \qquad \mathrm{E_S^{(ring)}} = 8.8866 \text{ eV/Mol.}$$

für die ringförmigen Strukturen. In Abbildung 2.4 sind die beiden Modellkurven zusammen mit den Kohäsionsenergien der vollständig optimierten Cluster dargestellt. Die maximale Abweichung der Modelldaten von den berechneten Kohäsionsenergien beträgt 0.003 eV/Mol. bei den kubischen Clustern und 0.09 eV/Mol. bei den ringförmigen Aggregaten. Beide Modelle beschreiben den Verlauf der Bindungsenergie mit hoher Genauigkeit. Sogar strukturelle Details, wie der nur geringe Anstieg der Kohäsionsenergie

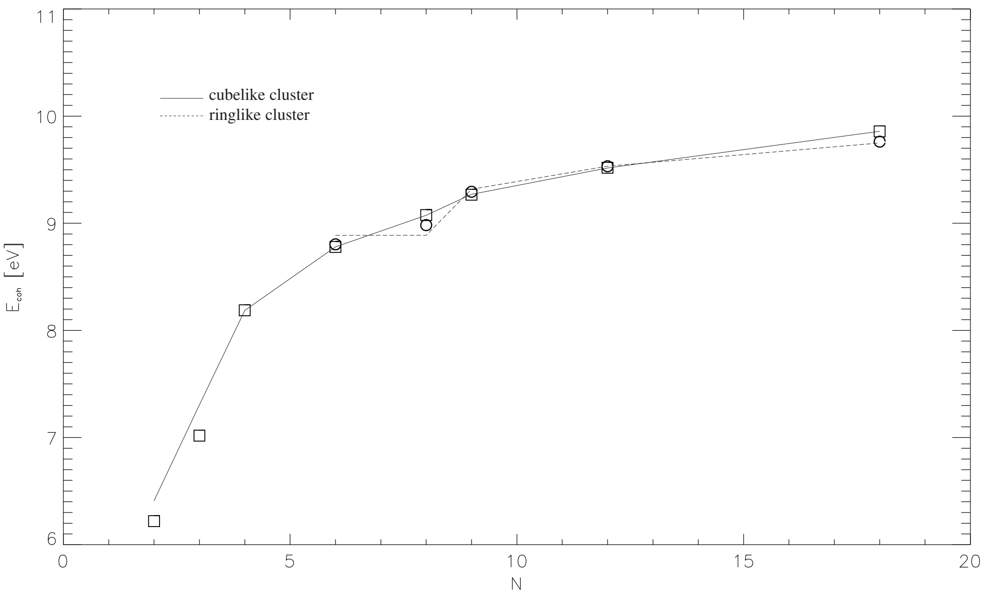


Abbildung 2.4: Kohäsionsenergien der vollständig relaxierten ringförmigen (○) und kubusförmigen (□) $(\mathrm{MgO})_\mathrm{N}$-Cluster. Die Modellkurven für ringförmige und kubusförmige Strukturen sind zusätzlich eingezeichnet.

von $(\mathrm{MgO})_6$-RFR zum $(\mathrm{MgO})_8$-RFR, werden korrekt beschrieben. Weiterhin beschreiben beide Modelle zusammen die korrekte Lage des geometrischen Grundzustandes und die bereits vorher beobachtete Abnahme der Bindungsenergieunterschiede zwischen ring- und den entsprechenden kubusartigen Strukturen bis zum $(\mathrm{MgO})_{12}$ im Zusammenhang mit der weiteren Zunahme der Bindungsenergiedifferenz zum $(\mathrm{MgO})_{18}$.
Mit der Interpretation von $\mathrm{E}_\mathrm{V}^{(\mathrm{cube})}$ und $\mathrm{E}_\mathrm{A}^{(\mathrm{cube})}$ als Energiegewinn eines freien Atoms bei dessen Einbau im Volumen bzw. an der Oberfläche eines Clusters, erkennt man die Tendenz von MgO-Clustern zur Herausbildung kompakter Strukturen mit einem möglichst großen Volumen-Oberflächenverhältniss. Die Extrapolation der Modelldaten auf den Festkörperfall ergibt mit $\mathrm{E}_\mathrm{V}^{(\mathrm{cube})}$ =10.84 eV/Mol. zwar eine um 0.5 eV/Mol. etwas zu große Bindungsenergie, jedoch ist dieses Verhalten mit dem bereits angesprochenen Overbinding von LDA-Rechnungen konsistent.

2.1.3 Ionisierung und Fragmentierung

Da die Betrachtung der Kohäsionsenergien keine Anhaltspunkte zur Erklärung der Abundance-Spektren von MgO-Clustern liefert, sind detailliertere Untersuchungen der experimentellen Bedingungen und der dynamischen Prozesse bei der Bildung der Clusterspektren notwendig. ZIEMAN und CASTLEMAN [51] vermuten, daß die lokalen Maxima in

	Ionisierung			
	adiabatisch	vertikal	Differenz	
Tot. Energie [Ha.]	-273.4660	-273.4654	0.0006	(0.016 eV)
Bindungsabstand [Å]	1.83	1.77	0.06	(3.3%)

Tabelle 2.4: Vergleich von adiabatischer gegenüber vertikaler Ionisierung anhand des MgO-Dimers.

den Massenspektren eher ein Hinweis auf die relative Stabilität der einfach ionisierten Cluster statt der neutralen Clustern ist, da das Abdampfen von Clusterteilen eventuell erst nach der Ionisierung der Cluster erfolgt. Diesem Hinweis folgend, erfordert eine genauere Untersuchung eine Einbeziehung der einfach ionisierten Cluster als auch das Studium des Fragmentierungsprozesses selbst.
Der nächste Schritt hierzu besteht in der Berechnung der totalen Energien der ionisierten $(\mathrm{MgO})_{\mathrm{N}}$-Cluster. Vorab muß hierbei geklärt werden, ob die Ionisierung der optimierten Strukturen mit nachfolgender Relaxation der Geometrien, also adiabatisch, erfolgen muß, oder ob die Ionisierung mit Beibehaltung der Grundzustandsgeometrie des neutralen Clusters, d.h. in vertikaler Approximation erfolgen kann. Untersuchungen hierzu anhand des MgO-Dimers ergaben die in Tabelle 2.4 wiedergegebenen Werte.
Die Entfernung des Elektrons verursacht im Dimer zwar eine nachfolgende Relaxation des Bindungsabstandes von 3.3%, der dabei erzielte Energiegewinn von nur 0.016 eV zeigt jedoch, daß die vertikale Approximation für unsere Zwecke ausreicht.
In Abbildung 2.5 sind zunächst die Ionisierungsenergien

$$\mathrm{I} = \mathrm{E}_{\mathrm{tot}}((\mathrm{MgO})_{\mathrm{N}}^{+}) - \mathrm{E}_{\mathrm{tot}}((\mathrm{MgO})_{\mathrm{N}}) \tag{2.4}$$

der neutralen Grundzustandsgeometrien in vertikaler Approximation wiedergegeben. Die Ionisierungsenergie des Dimers liegt mit 8.29 eV etwa 5% oberhalb des experimentell ermittelten Wertes von 7.9±0.1 eV [63]. Diese Abweichung ist aufgrund der nur geringen Energiedifferenz zwischen adiabatischer und vertikaler Ionisierung nicht auf diese Näherung sondern eher auf den Einfluß der lokalen Dichteapproximation zurückzuführen.
Die weiteren Ionisierungsenergien für $\mathrm{N} = 2$, 3, 4 und 6 folgen, bis auf kleine Abweichungen, dem Verlauf derjenigen mit Hartree-Fock plus Korrelationspotential MP2 [55]. Als besonders stabil gegenüber dem Verlust eines Elektrons erweisen sich dabei die planaren Cluster mit $\mathrm{N} = 1$ und $\mathrm{N} = 3$. Für $(\mathrm{MgO})_5$ weicht das Verhalten dagegen von den dort ermittelten Daten ab. Als Grund hierfür ist die bei RECIO nicht vollständig durchgeführte Geometrieoptimierung anzusehen. Diese These wird unterstützt durch die Übereinstimmung der Abfolge von $(\mathrm{MgO})_4$ und $(\mathrm{MgO})_6$ zwischen beiden Rechnungen, also bei Geometrien, die eher durch die, bei RECIO durchgeführte, uniforme Relaxation beschrieben werden können. Für die Cluster mit $\mathrm{N} = 7$, 8 und 9 schwanken die Ionisie-

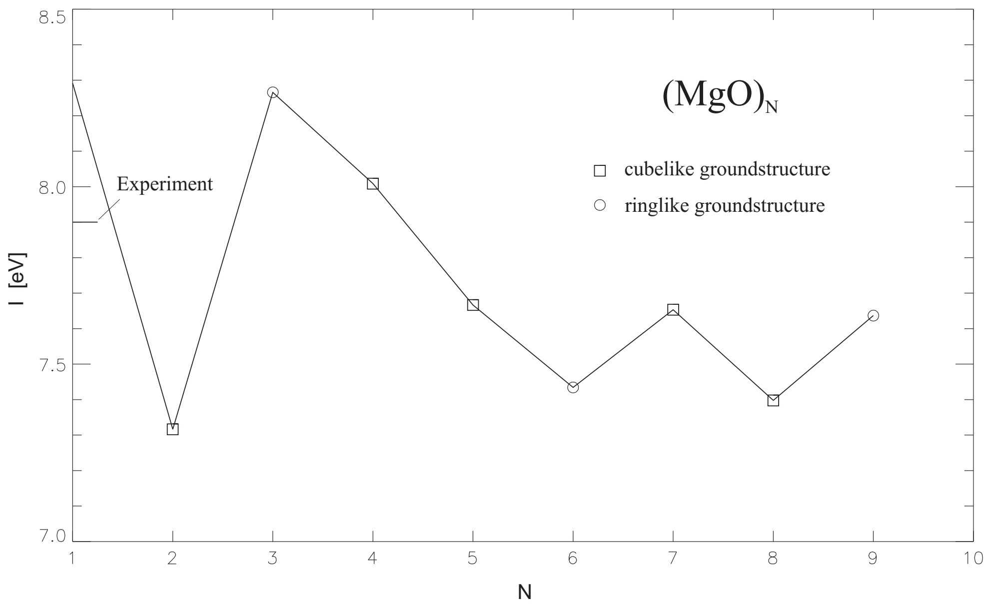


Abbildung 2.5: Ionisationsenergien der jeweiligen Grundzustandsgeometrien der $(\mathrm{MgO})_{\mathrm{N}}$-Cluster in vertikaler Approximation.

rungsenergien um einen Wert von etwa 7.5 eV. Über den gesamten Bereich der berechneten $(\mathrm{MgO})_{\mathrm{N}}$-Cluster ist keine Korrelation zwischen der Geometrieform und bestimmten Ionisierungsenergien festzustellen.

Alle berechneten Ionisationsenergien bewegen sich in einem Bereich von 7.3 eV bis 8.3 eV. Dieses Resultat ist im Hinblick auf die Verwendung eines fokussierten Eximer-Lasers mit Energien von 4.03 eV bzw. 5.0 eV zur Ionisierung der Cluster im Experiment [51] interessant. Zusammengenommen ist demnach der Ionisationsvorgang der $(\mathrm{MgO})_{\mathrm{N}}$-Cluster als Zweiphotonenprozess anzusehen.

CIF Experimente von SAUNDERS [67] legen es nahe, die Dissoziation von Clustern nicht nur, wie üblicherweise behandelt, als Abdampfung von MgO Monomeren zu studieren, sondern kompliziertere Fragmentierungskanäle in Erwägung zu ziehen. Insbesondere die Beobachtung, daß die Fragmentmuster der CIF-Experimente stark von der kinetischen Energie der Ausgangsteilchen abhängt, legt die Frage nach der aufzuwendenden Kollisionsenergie zum Aufbrechen eines $(\mathrm{MgO})_{\mathrm{N}}$-Clusters in verschieden große Fragmente nahe. Hierzu gibt die Dissoziationsenergie D^0 für neutrale und D^+ für einfach ionisierte $(\mathrm{MgO})_{\mathrm{N}}$-Cluster auf der Basis von totalen Energien erste Anhaltspunkte. Dynamische Aspekte der Fragmentierung bleiben bei dieser Verfahrensweise allerdings unberücksichtigt. Die Fragmentierungsmuster und die damit verknüpften Dissoziationsenergien sind wie folgt definiert:

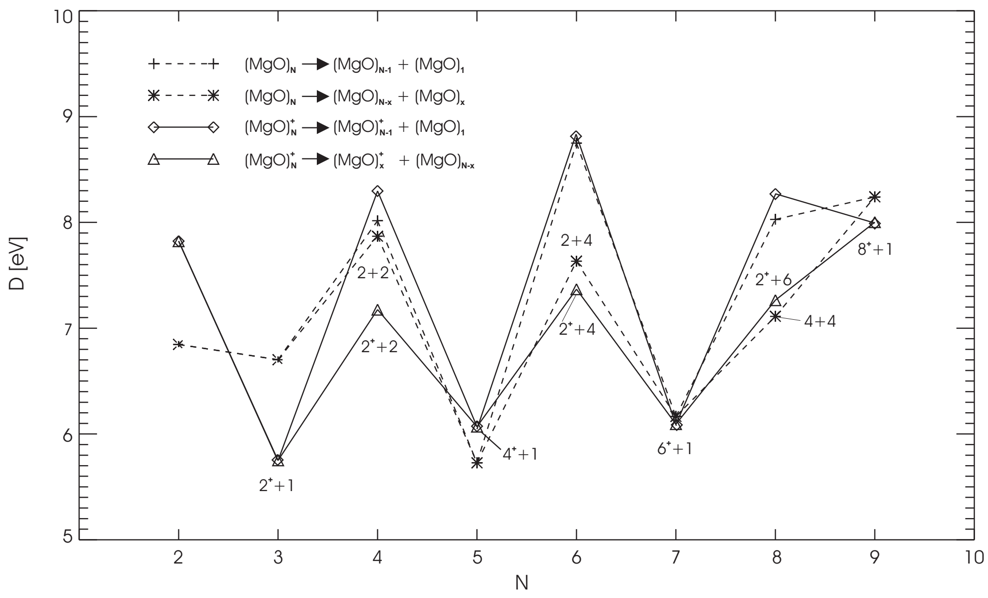


Abbildung 2.6: Dissoziationsenergien der neutralen und einfach positiv geladenen $(\mathrm{MgO})_\mathrm{N}$-Cluster für verschiedene Fragmentierungskanäle. Die jeweiligen Aufspaltungen sind gekennzeichnet.

$$(\mathrm{MgO})_\mathrm{N} \rightarrow (\mathrm{MgO})_\mathrm{x} + (\mathrm{MgO})_{\mathrm{N}-\mathrm{x}} \quad \mathrm{D}^0(\mathrm{N},\, \mathrm{x}) := \mathrm{E}_\mathrm{tot}(\mathrm{x}) + \mathrm{E}_\mathrm{tot}(\mathrm{N}-\mathrm{x}) - \mathrm{E}_\mathrm{tot}(\mathrm{N})$$

$$(\mathrm{MgO})^+_\mathrm{N} \rightarrow (\mathrm{MgO})^+_\mathrm{x} + (\mathrm{MgO})_{\mathrm{N}-\mathrm{x}} \quad \mathrm{D}^+(\mathrm{N},\, \mathrm{x}) := \mathrm{E}^+_\mathrm{tot}(\mathrm{x}) + \mathrm{E}_\mathrm{tot}(\mathrm{N}-\mathrm{x}) - \mathrm{E}^+_\mathrm{tot}(\mathrm{N}) \tag{2.5}$$

$\mathrm{E}_\mathrm{tot}(\mathrm{x})$ und $\mathrm{E}^+_\mathrm{tot}(\mathrm{x})$ bezeichnen jeweils die totalen Energien eines neutralen bzw. einfach positiv geladenen $(\mathrm{MgO})_\mathrm{x}$-Clusters.

Die energetisch günstigsten Fragmentierungskanäle sind, zusammen mit den Daten der Monomerabspaltungen, in Abbildung 2.6 dargestellt. Die berechneten Dissoziationsenergien schwanken in einem Bereich von 5.7 eV bis 9.5 eV und sind damit vergleichbar mit entsprechenden HF-Ergebnissen [55]. Die mit Pseudopotentialuntersuchungen ermittelten Dissoziationsenergien von 1.5 eV bis 3.5 eV [51] sind demnach stark unterschätzt. Es fällt auf, daß die Dissoziationsenergien der neutralen Cluster die Maxima in den Abundance-Spektren [51] für $\mathrm{N} = 4$, 6 und 9 zwar korrekt wiedergeben, das Maximum bei $\mathrm{N} = 2$ jedoch bezüglich seiner relativen Stärke gegenüber $\mathrm{N} = 3$ nicht gut beschrieben wird. Weiterhin beobachtet man schon bei den neutralen Clustern Tendenzen, sich in größere Fragmente zu teilen, wie bei $\mathrm{N} = 4$, 6 und 8. Das Abdampfen von Monomeren ist bei diesen Clustern also energetisch ungünstig.

Bei den einfach positiv geladenen $(\mathrm{MgO})_\mathrm{N}$-Clustern beschreiben die Dissoziationsenergien das Maximum bei $\mathrm{N} = 2$ gut. Das Maximum bei $\mathrm{N} = 8$ wird jedoch von $\mathrm{D}^+(\mathrm{N},\, 1)$

	x			
N	1	2	3	4
2	$\boxed{6.846}$	–	–	–
3	$\boxed{6.702}$	6.702	–	–
4	8.015	$\boxed{7.869}$	–	–
5	$\boxed{5.727}$	6.896	–	–
6	8.749	$\boxed{7.633}$	8.944	–
7	$\boxed{6.165}$	8.071	7.095	–
8	8.028	7.351	9.396	$\boxed{7.112}$
9	$\boxed{8.241}$	9.423	8.885	9.622

Tabelle 2.5: Dissoziationsenergien neutraler $(\mathrm{MgO})_\mathrm{N}$-Cluster in 2 Fragmente mit x bzw. (N-x) Atomen. Die energetisch günstigsten Fragmentierungskanäle sind gekennzeichnet. Alle Werte sind in Elektronenvolt angegeben.

falsch beschrieben. Die Abspaltung von beliebig großen Fragmenten $\mathrm{D}^+(\mathrm{N},\ \mathrm{x})$ beschreibt demgegenüber alle Maxima bei $\mathrm{N} = 2, 4, 6$ und 9 in der auch im Experiment gemessenen Art und Weise. Zusammengenommen beschreibt daher die Fragmentierung von positiv ionisierten $(\mathrm{MgO})_\mathrm{N}$-Clustern in Bruchstücke beliebiger Größe die Abundance-Spektren am besten.

In den Tabellen 2.5 und 2.6 sind die Dissoziationsenergien sämtlicher Fragmentierungskanäle der neutralen und der positiv geladenen $(\mathrm{MgO})_\mathrm{N}$-Cluster zusammengefaßt. Der Zerfall der kleinen, neutralen Cluster erfolgt häufig durch Abspaltung eines MgO-Moleküls. Bei den größeren Clustern stellt man oft auch die Abspaltung größerer Aggregate fest. Für N=8 erfolgt eine symmetrische Spaltung in 2 $(\mathrm{MgO})_4$ Cluster.

Der Zerfall der einfach positiv geladenen $(\mathrm{MgO})_\mathrm{N}$-Cluster erfolgt unter Aufspaltung in ein $(\mathrm{MgO})_\mathrm{x}^+$-Cluster, welches die Ladung trägt, und ein neutrales $(\mathrm{MgO})_{\mathrm{N-x}}$-Bruchstück. Bei geraden N ist dabei die Tendenz zur Bildung von $(\mathrm{MgO})_2^+$ deutlich zu erkennen, wogegen für ungerade N die Abspaltung von neutralen MgO Molekülen den energetisch bevorzugten Zerfallsprozeß darstellt. Zur Erklärung dieser Muster kann aus den Gleichungen (2.4) und (2.5) die folgende Beziehung zwischen der Dissoziationsenergie eines Clusters und den zugehörigen Ionisierungsenergien abgeleitet werden:

$$\mathrm{D}^+(\mathrm{N},\ \mathrm{x}) = \mathrm{I}(\mathrm{x}) - \mathrm{I}(\mathrm{N}) + \mathrm{D}^0(\mathrm{N},\ \mathrm{x})\,. \tag{2.6}$$

Bei fester Größe N entscheidet damit das Zusammenspiel der Dissoziationsenergie des neutralen Clusters mit der Ionisationsenergie des $(\mathrm{MgO})_\mathrm{x}$-Bruchstücks über den energetisch besten Fragmentierungsprozess. Das positiv geladene $(\mathrm{MgO})_2^+$-Bruchstück tritt demnach unter anderem deshalb häufig als Zerfallsprodukt auf, weil seine Ionisations-

	x							
N	1	2	3	4	5	6	7	8
2	$\boxed{7.822}$	–	–	–	–	–	–	–
3	6.726	$\boxed{5.750}$	–	–	–	–	–	–
4	8.297	$\boxed{7.175}$	8.270	–	–	–	–	–
5	6.355	6.547	7.497	$\boxed{6.069}$	–	–	–	–
6	9.462	$\boxed{7.367}$	9.628	8.061	8.835	–	–	–
7	6.806	7.733	7.709	7.450	8.081	$\boxed{6.092}$	–	–
8	8.925	$\boxed{7.264}$	10.266	7.723	9.668	7.530	8.287	–
9	8.891	9.097	9.516	9.994	9.655	8.832	9.436	$\boxed{8.001}$

Tabelle 2.6: Dissoziationsenergien positiv geladener $(\mathrm{MgO})_\mathrm{N}{}^+$-Cluster in ein positiv geladenes $(\mathrm{MgO})_\mathrm{x}{}^+$-Fragment und ein neutrales $(\mathrm{MgO})_{\mathrm{N-x}}$-Cluster. Die energetisch günstigsten Fragmentierungskanäle sind gekennzeichnet. Alle Werte sind in Elektronenvolt angegeben.

energie im Vergleich zu anderen Bruchstücken sehr gering ist. Aus ähnlichen Gründen wird der MgO-Monomer aufgrund seiner hohen Ionisierungsenergie daher meist als neutrales Fragment abgespalten. Dies erklärt damit auch die Abwesenheit von MgO^+-Fragmenten in den CIF Experimenten von Saunders [67]. Auch die Abwesenheit von $(\mathrm{MgO})_3^+$-Clustern in den Experimenten kann aufgrund ihrer hohen Ionisationsenergie erklärt werden.
Anhand der Daten in Tabelle 2.6 kann auch das Zerfallsspektrum von $(\mathrm{MgO})_5^+$ nachvollzogen werden; allerdings fehlt hier im Experiment ein Zerfallskanal in $(\mathrm{MgO})_1^+$, der als zweitstärkster Kanal aufgrund der Berechnungen zu erwarten ist. Entgegen den Schlußfolgerungen von Saunders kann keine besondere Stabilität von $(\mathrm{MgO})_3$ bei den Dissoziationsenergien festgestellt werden.

2.2 SCTBLMTO-Rechnungen kleiner $(\mathrm{MgO})_\mathrm{N}$-Cluster

2.2.1 Festlegung der TBLMTO-Parameter

Zusätzlich zur Festlegung des physikalischen Systems durch dessen Kenngrößen, wie den Kernladungszahlen und die Anzahl der Valenzelektronen sowie der Bestimmung der Clusterzusammensetzung und -geometrie, müssen für LMTO-Rechnungen noch die jeweiligen Muffin-Tin-Radien $s_\mathbf{R}$ der Atome bestimmt werden. Die hierbei angewendete

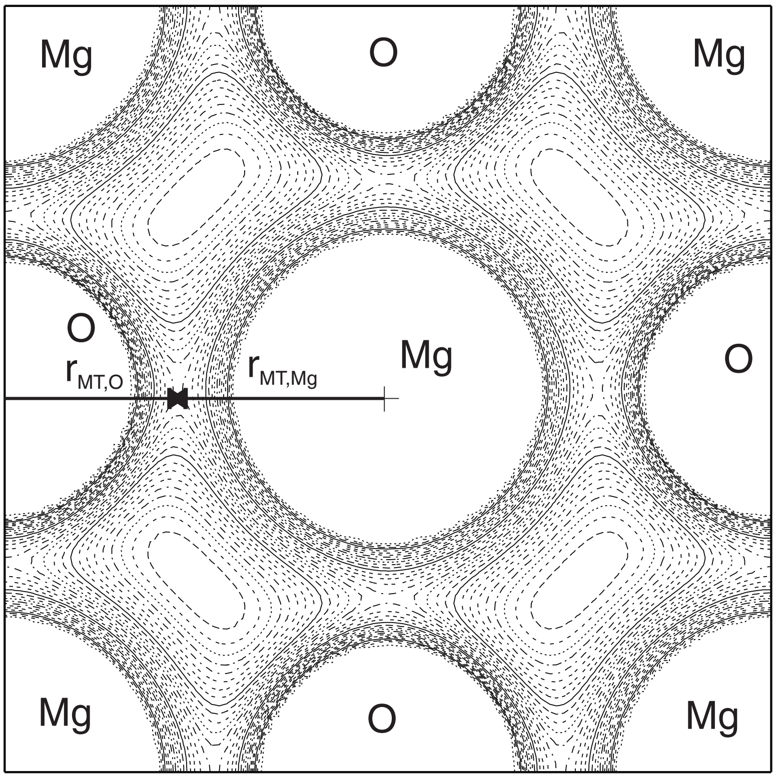


Abbildung 2.7: Hartreepotential in der 001-Ebene der Elementarzelle eines MgO-Festkörpers mit fcc Struktur im Gleichgewichtsabstand. Die hierzu notwendige Elektronendichte wurde mit einem, zur Berechnung von Festkörpern entwickelten, LMTO Programm durchgeführt.

Strategie muß zum einen den physikalischen Gegebenheiten der Clusteratome angepaßt sein, zum anderen muß sie auch auf wechselnde Abstände innerhalb der Cluster reagieren können.
In Analogie zu der Verfahrensweise bei LMTO-Festkörperrechnungen wird zunächst das relative Radienverhältniss $s_{\mathrm{Mg}}^{\mathrm{ASA}} : s_{\mathrm{O}}^{\mathrm{ASA}}$ der Magnesium- zu den Sauerstoff-Muffin-Tin–Kugeln anhand der Analyse des Hartreepotentials im Festkörper bestimmt. In Abbildung 2.7 ist dazu das Hartreepotential der 001-Ebene für eine Elementarzelle eines fcc MgO-Festkörpers im Gleichgewichtsabstand dargestellt. Man erkennt deutlich die Bereiche sphärischer Symmetrie um die Magnesium- bzw. um die Sauerstoffatome herum. Anhand der Ausdehnung dieser Bereiche läßt sich, wie dargestellt, ein Muffin-Tin-Radienverhältniss von

$$s_{\mathrm{Mg}}^{\mathrm{ASA}} \,:\, s_{\mathrm{O}}^{\mathrm{ASA}} = 1.21 \,:\, 1$$

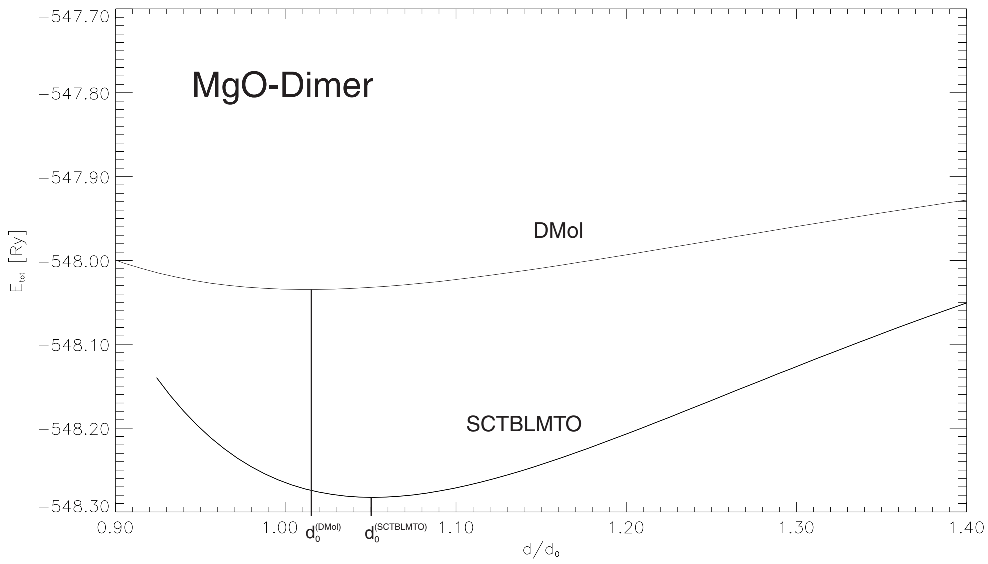


Abbildung 2.8: Skalierung der mittels SCTBLMTO und DMol berechneten totalen Energien mit dem Atomabstand im MgO-Molekül. Die DMol-Kurve wurde hierbei um 0.5 Ry nach unten verschoben.

festlegen.

Den Clusteratomen werden nun zunächst diejenigen Muffin-Tin–Radien zugewiesen, die ihrem Nächste-Nachbar–Abstand entsprechen. Schließlich wird das Gesamtvolumen der MT-Kugeln noch so skaliert, daß dieses dem Festkörper-Wigner-Seitz–Volumen für alle Elektronen des Clusters entspricht. Bei dieser Verfahrensweise wird der Überlapp $\mathrm{u_{i,j}} = (\mathrm{r_i} + \mathrm{r_j} - 2\mathrm{d})/\mathrm{d}$ zweier Atome i und j nicht berücksichtigt. Wie die folgenden Vergleiche zwischen SCTBLMTO- und DMol-Daten zeigt, beeinträchtigt diese Verfahrensweise die Ergebnisse nicht oder nur geringfügig.

2.2.2 Untersuchungen zum MgO-Dimer

Als ersten Test der SCTBLMTO-Methode werden im folgenden die Ergebnisse für den (MgO)-Dimer mit denjenigen von DMol-Rechnungen und entsprechenden Literaturwerten verglichen.

In Abbildung 2.8 ist die Skalierung der totalen Energie mit dem Atomabstand d dargestellt. Der mit SCTBLMTO ermittelte Gleichgewichtsabstand $\mathrm{d_0}$ ist mit 3.45 a.u. um 0.14 a.u. größer als der experimentell ermittelte Wert von 3.31 a.u. [62]. Der mittels DMol ermittelte Gleichgewichtsabstand liegt demgegenüber mit 3.34 a.u. näher an den experimentellen Daten. In Abbildung 2.8 fällt die relativ starke Krümmung der SCTBLMTO Ergebnisse im Vergleich zu den DMol-Daten auf. Dies schlägt sich in einer um den

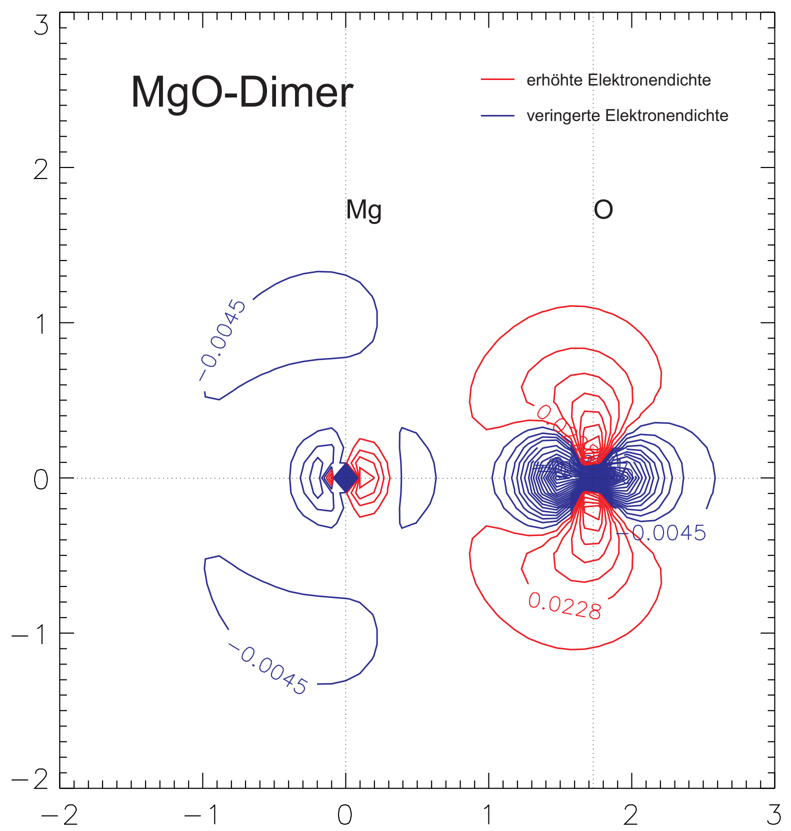


Abbildung 2.9: Deformationselektronendichte ρ_d des MgO-Moleküls.

Faktor 6 erhöhten Vibrationsfrequenz gegenüber dem DMol-Resultat nieder, welche mit 818.1 cm^{-1} nur um 4% von dem experimentellen Wert 785.1 cm^{-1} [62] abweicht. Dieses Resultat deutet darauf hin, daß die Bindungsstärke des Dimers bei den SCTBLMTO-Rechnungen überschätzt wird. Hierzu macht die Kohäsionsenergie E_{coh} eine noch deutlichere Aussage: Mit 4.92 eV/Mol. liegt diese um 91% über dem experimentellen Resultat von 2.57 eV/Mol. [62] und den DMol-Daten (vgl. hierzu Abbildung 2.3 auf Seite 40). Der Grund für diese starke Abweichung wird durch die Betrachtung der Deformationselektronendichte

$$\rho_d(\mathbf{r}) = \rho_{\text{Molecule}}(\mathbf{r}) - \sum_{\alpha=\text{Mg,O}} \rho_\alpha(\mathbf{r}) \tag{2.7}$$

in Abbildung 2.9 deutlich, wobei ρ_{Molecule} die selbstkonsistent berechnete Elektronendichte des Moleküls und ρ_α die atomaren Elektronendichten der Sauerstoff- bzw. Magnesiumatome sind. Man erkennt deutlich die Herausbildung einer σ-artigen Elektronendichte entlang der Molekülachse und einer π-artigen Elektronendichte parallel zur Molekülachse. Die insgesamt axial gerichteten Bindungsorbitale, und damit die Deformation der entsprechenden Potentiale, werden durch die MT-Näherung gemittelt und daher verfälscht. Dies führt im Endeffekt zu der beobachteten Abweichung in der Kohäsionsenergie. Mit größeren Clustern und den damit verbundenen höheren Koordinationszahlen ist eine Verringerung des durch die sphärische Mittelung bedingten Fehlers zu erwarten.

In den Abbildungen 2.10 und 2.11 sind die totalen Zustandsdichten des MgO-Dimers und die lokalen Zustandsdichten des Magnesium- und des Sauerstoffatoms, aufgeschlüsselt in ihre jeweiligen Drehimpulszustände, aufgetragen. Das untere Band, welches etwa 15 eV unterhalb des höchsten besetzten Zustandes (HOMO[2]) liegt, wird hauptsächlich von den Sauerstoff 2s-Zuständen erzeugt. Die oberen beiden Zustände können als σ- und π-Bindungen im MgO-Molekül angesehen werden, wobei das σ-Orbital aus den Mg-3s-Zuständen und dem O-2$\mathrm{p_x}$-Zustand gebildet wird und das π-Orbital aus den unbesetzten Mg-3$\mathrm{p_{y,z}}$- und den O-2$\mathrm{p_{y,z}}$-Zuständen hervorgeht. Diese Deutung wird unterstützt durch die, in Abbildung 2.9 gezeigte Deformationselektronendichte der Valenzelektronen, bei der deutlich die Konzentration des σ-Orbitals entlang der Molekülachse und die Bildung des π-Orbitals rotationssymmetrisch zur Molekülachse zu erkennen ist.

Ein qualitativer Vergleich der SCTBLMTO- mit der DMol-Zustandsdichte zeigt gute Übereinstimmungen: Sowohl die ungefähre Lage der Zustände, wie auch deren Drehimpulscharakter und die relative Stärke der Peaks sind sehr ähnlich. Dies gilt sowohl für die lokalen, als auch für die totale Zustandsdichte des Moleküls. Einzig in der Struktur des unbesetzten Bandes weichen die Rechnungen in stärkerem Maß voneinander ab.

Bei quantitativer Analyse fallen geringe Unterschiede zwischen den besetzten Teilen der Zustandsdichten auf. So liegt das O-2s-„Band“ in der SCTBLMTO-Rechnung um 1.5 eV niedriger als bei der DMol-Zustandsdichte. Auch der Abstand zwischen σ- und π-artigen Zuständen ist bei den SCTBLMTO-Daten um nur 0.2 eV geringfügig größer als bei den DMol-Daten. Im unbesetzten Teil der Zustandsdichten ist eine größere Abweichung zwischen den beiden Rechnungen erkennbar: Während in der DMol-Rechnung das LUMO nur 0.04 eV oberhalb des HOMO liegt, und damit ein metallisches System charakterisiert, beträgt der entsprechende Abstand in der SCTBLMTO-Rechnung 1.81 eV. Der Grund für diese Diskrepanz wird bei der Betrachtung des π-artigen LUMO deutlich. Dieses liegt rotationssymmetrisch zur Molekülachse und erfährt aufgrund der Einschnürung durch die ASA-Kugeln in der Molekülmitte starke Deformationen. Rechnungen mit sog. Leerkugeln, d.h. Muffin-Tin-Kugeln ohne Kernladung, um die Einschnürung herum, verbessern die Lage der unbesetzten Zustände deutlich.

[2]HOMO: Highest occupied Molecular Orbital

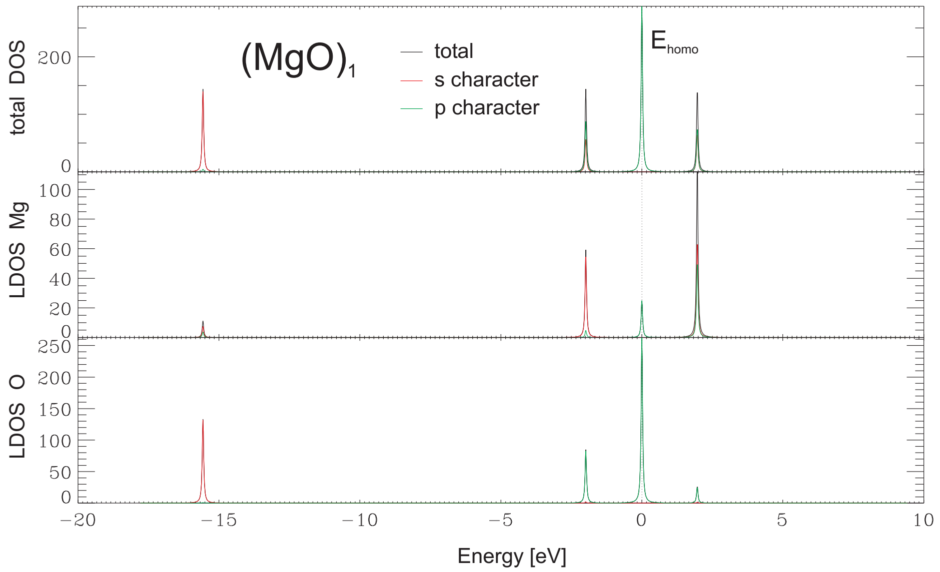


Abbildung 2.10: Totale und lokale Zustandsdichten des MgO-Moleküls im Gleichgewichtsabstand. SCTBLMTO-Rechnung.

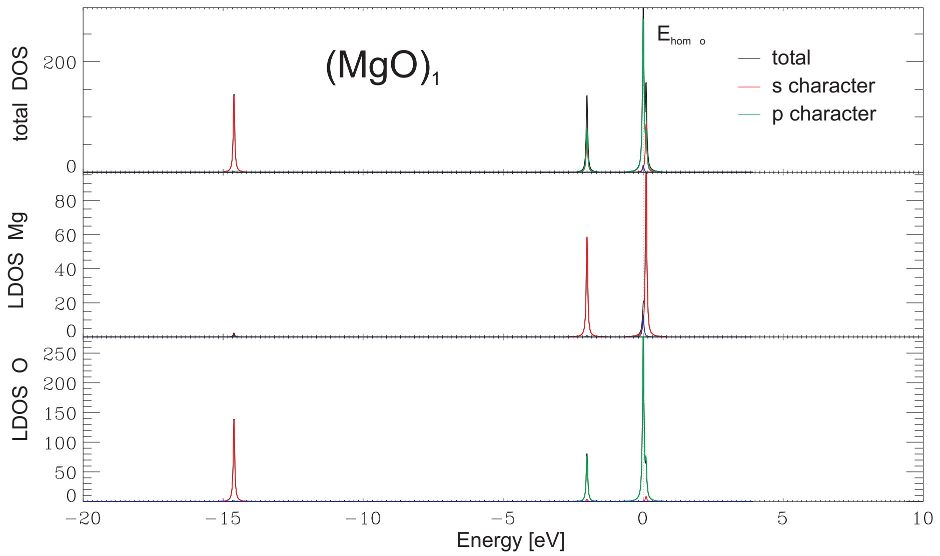


Abbildung 2.11: Totale und lokale Zustandsdichten des MgO-Moleküls im Gleichgewichtsabstand. DMol-Rechnung.

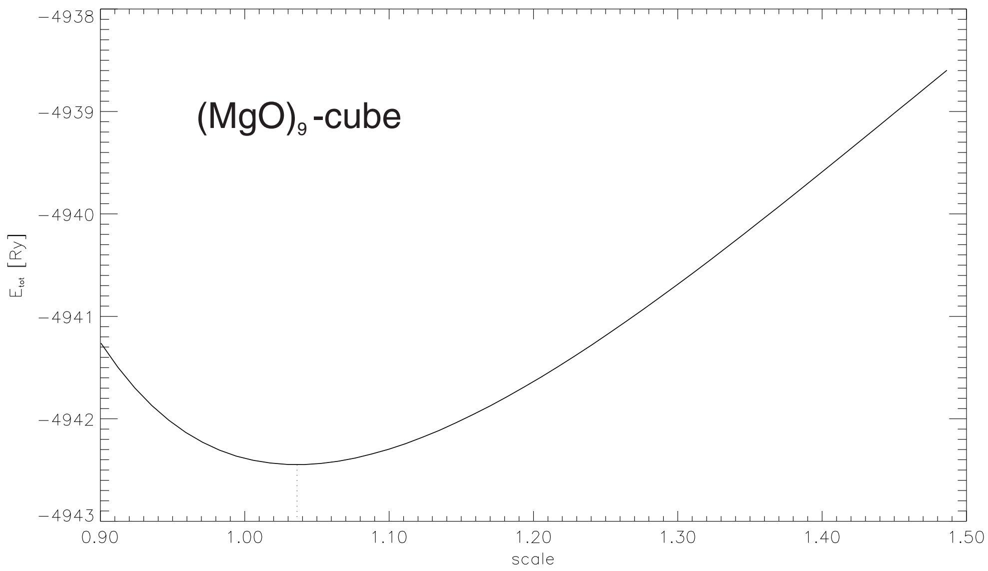


Abbildung 2.12: Skalierung der totalen Energie aus SCTBLMTO-Rechnungen im $(\mathrm{MgO})_9$-Molekül. Die angegebene Skala bezieht sich auf die mit DMol vollständig optimierte kubusartige $(\mathrm{MgO})_9$-Struktur.

2.2.3 Untersuchungen zum $(\mathrm{MgO})_9$-Cluster

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit der SCTBLMTO-Methode an einem Cluster mittlerer Größe dient der kubische $(\mathrm{MgO})_9$-Cluster mit 18 Atomen als Beispiel. Die Geometrie des Clusters ist der, in Abbildung 2.16 auf Seite 60 gezeigte, deformierte fcc-Halbwürfel, der mit DMol vollständig optimiert wurde. Um die richtige Wiedergabe der Geometrieparameter zu kontrollieren, wird der optimierte Kubus hier zunächst einer uniformen Relaxation mit SCTBLMTO unterzogen. Abbildung 2.12 gibt die dazugehörige totale Energie, bezogen auf die optimierte Ausgangsgeometrie, wieder. Der resultierende Gleichgewichtszustand ist um 3.5% gegenüber dem DMol-Resultat gedehnt. Dies ist ein geringerer Fehler als derjenige bei den Dimer-Rechnungen. Zum einen ist dies nicht überraschend, da alle Atome an der Oberfläche des Clusters plaziert sind und daher die Muffin-Tin-Näherung, wie beim Dimer, noch einen starken Einfluß auf die Ergebnisse hat, zum anderen zeigt die Verringerung des Fehlers die zunehmende Genauigkeit der SCTBLMTO-Methode mit wachsender Clustergröße.

In Abbildung 2.13 sind die totale Zustandsdichte und die lokalen Zustandsdichten nicht aequivalenter Magnesium- und Sauerstoffatome aus der SCTBLMTO-Rechnung für den $(\mathrm{MgO})_9$-Cluster dargestellt. Aufgrund der C_{4v}-Symmetrie des Clusters gibt es 6 nicht aequivalente Positionen der Atome. Die Sauerstoff- bzw. die Magnesiumatome nehmen dabei entweder Oberflächen- (Position 1 und 2), Kanten- (3, 5) oder Eckpositionen (4,6) ein. In der totalen Zustandsdichte beobachtet man die Ausbildung von Bändern, die noch aus einzelnen Peaks bestehen, also immer noch stark atomaren Charakter besitzen. Das O-2s-Band mit einer Breite von 1.3 eV liegt mit dem Bandschwerpunkt 15.7 eV unterhalb des höchsten besetzten Zustandes. Die Lage dieses Bandes ist im Vergleich zum Dimer nicht verändert. Die Oberkante des O-2s-Bandes ist 11.3 eV von der Unterkante des Bindungsbandes entfernt. Dieses, aus den O-2p-, den Mg-3s sowie den Mg-3p-Zuständen gebildete Band zeigt deutlich den schon beim Dimer beobachteten Bindungscharakter: Die Mg-Zustände hybridisieren im wesentlichen mit den Sauerstoffzuständen im unteren Teil des Bandes, während der obere Teil fast ausschließlich aus O-2p-Zuständen gebildet und durch ein kleines Gap von den anderen Zuständen getrennt wird. Der untere Teil läßt sich daher, in Analogie zu dem Bindungstyp im (MgO)-Dimer, als σ-artig charakterisieren, während der obere Teil π-artigen Charakter besitzt.

Die lokalen Zustandsdichten in Abbildung 2.13 zeigen deutliche Effekte, die von den Positionen der jeweiligen Atome abhängen. So zeigen sich in den lokalen Zustandsdichten der Sauerstoffatome im O-2s-Band unterschiedliche Strukturen. Die Zustandsdichten der Sauerstoff-Eck- und Kantenpositionen sind durch Symmetrieaufspaltung in 3 Hautpeaks aufgespalten. Bei den O-Kantenatomen sind die oberen beiden Peaks zusätzlich in je zwei, dicht benachbarte Zustände aufgeteilt. Das Sauerstoffatom an der Oberflächenposition besitzt demgegenüber nur einen einzigen, energetisch von den Zuständen der anderen Atome getrennten Peak. Dieser Effekt muß mit der symmetrischen Umgebung des Oberflächenatoms zusammenhängen. Interessanterweise beobachtet man einen geringen Hybridisierungseffekt zwischen den nicht benachbarten Sauerstoff-Oberflächen- und den O-Eckatomen. Dieser wird offensichtlich durch die Magnesium-Kantenatome vermittelt die beiden Sauerstoffpositionen benachbart sind. Ähnliche Vermittlungseffekte findet man auch im σ-Band zwischen den verschiedenen Sauerstoffplätzen. Die Magnesiumpositionen fungieren jeweils als Mittler von Einflüssen der verschiedenen Sauerstoffatome aufeinander. Diese Tatsache charakterisiert zumindest den $(\mathrm{MgO})_9$-Cluster als lokal gebundenes System. Das HOMO wird beim $(\mathrm{MgO})_9$-Cluster fast ausschließlich von den Sauerstoffatomen besetzt, wobei die Kantenpositionen einen deutlich geringeren Anteil ausmachen als die Eck- und Oberflächenpositionen.

Im Vergleich mit der von DMol berechneten, totalen Zustandsdichte von $(\mathrm{MgO})_9$ in Abbildung 2.14 stimmen bei dem SCTBLMTO-Ergebnis die wesentlichen Strukturen gut überein. Die Breite des O-2s-Bandes und des Bindungsbandes sind in der SCTBLMTO-Rechnung um 0.2 eV bzw. 0.25 eV größer. Sowohl im O-2s-Band als auch im Bindungsband zeigt das SCTBLMTO-Resultat eine Tendenz zur Bildung von Satellitenstrukturen. Dieser Effekt kann entweder durch die Beschreibung des Clusters ohne d-Elektronen oder aber durch die Muffin-Tin-Näherung hervorgerufen sein. In der DMol-Rechnung zeigt sich, im Gegensatz zur SCTBLMTO-Rechnung, kein Gap zwischen σ- und π-Teil des Bindungsbandes. In den lokalen Zustandsdichten des DMol-Ergebnisses spiegeln sich ähnliche Hybridisierungs- und Vermittlungseffekte wie bei dem SCTBLMTO-Resultat

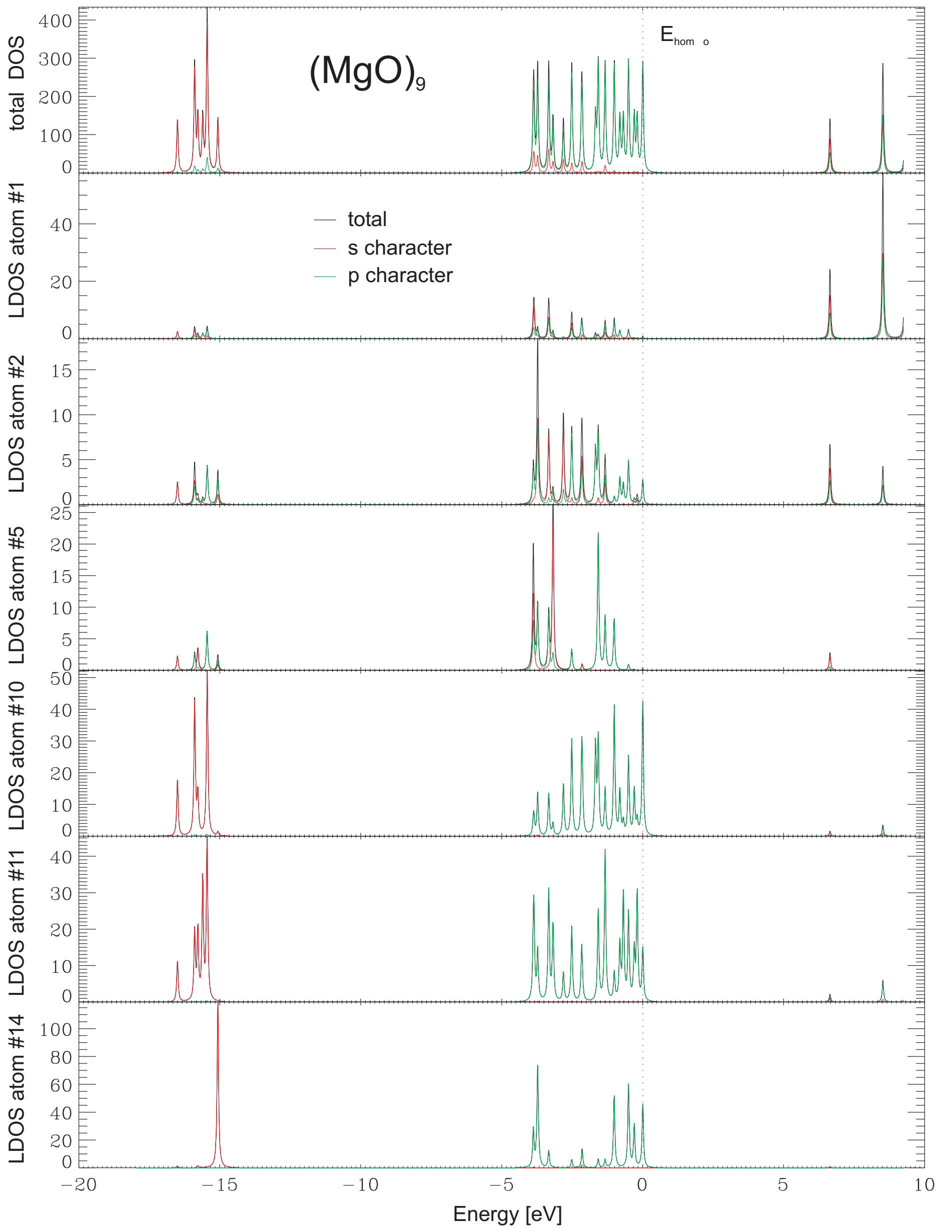


Abbildung 2.13: Zustandsdichte von $(\mathrm{MgO})_9$. SCTBLMTO Resultat.

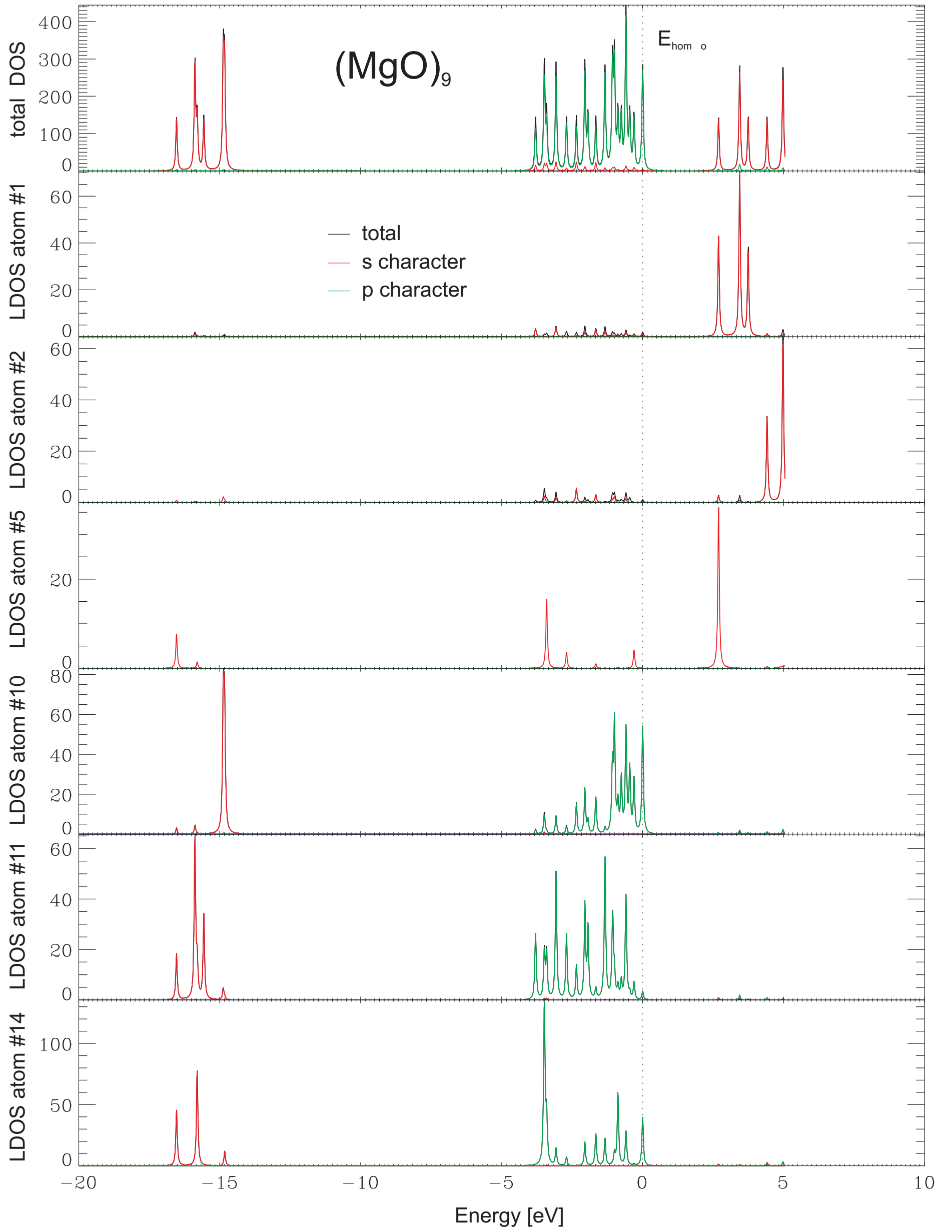


Abbildung 2.14: Zustandsdichte von $(\mathrm{MgO})_9$. DMol Resultat.

wider. Auch die Zustandsdichte der Sauerstoff-Kantenatome ist am HOMO gegenüber den Beiträgen der Oberflächen- und Eckpositionen deutlich verringert. Zusammenfassend beschreiben die SCTBLMTO-Zustandsdichten den $(\mathrm{MgO})_9$-Cluster mit hoher Genauigkeit.

2.2.4 Geometrien kleiner $(\mathrm{MgO})_\mathrm{N}$-Cluster (N$\leq$18)

Die vorherigen zwei Beispiele haben gezeigt, daß die elektronische Struktur und die geometrischen Eigenschaften mit der SCTBLMTO-Methode im Rahmen der Muffin-Tin-Näherung gut erfasst werden. Eine weitere Überprüfung soll nun zeigen, ob die Details der Hypergeometriefläche von $(\mathrm{MgO})_\mathrm{N}$-Clustern (N $\leq$ 18) von der Methode korrekt wiedergegeben werden. Hierzu wurden alle in Kapitel 2.1 betrachteten Geometrien nochmals mit SCTBLMTO berechnet. Die Geometrien und ihre energetische Reihenfolge anhand der DMol- und der SCTBLMTO-Daten sind in den Abbildungen 2.15 und 2.16 wiedergegeben.

Das vollständig optimierte $(\mathrm{MgO})_2$-Parallelogram ist energetisch günstiger als das uniform optimierte Quadrat. Die Energiedifferenz von 0.41 eV, die mit DMol berechnet wurde, stimmt gut mit dem Wert von 0.38 eV überein, der mit HF+MP2 ermittelt wurde [55]. Anhand Tabelle 2.3 sieht man, daß der Energiegewinn bei der Relaxation allein aufgrund der veränderten Bindungswinkel bei den Sauerstoff- und den Magnesiumatomen zustande kommt. Die Isomerdifferenz wird von SCTBLMTO mit 1.08 eV gegenüber den obigen Werten zwar überschätzt, jedoch stimmt die Reihenfolge der Isomere mit denjenigen der Referenzrechnungen überein.

Die zwei Isomere von $(\mathrm{MgO})_3$ besitzen, gemäß DMol, energetische Abstände von 0.44 eV bzw. 0.90 eV vom Grundzustand. Der Abstand der uniform relaxierten Leiter von der Grundzustandsgeometrie ist zwar auf den ersten Blick vergleichbar mit der in [55] berechneten Isomerdifferenz von 1.21 eV zwischen der Leiter und einem uniform relaxierten Ring, jedoch sollte diese Differenz aufgrund der Bindungswinkelrelaxation hin zur Grundzustandsstruktur zunehmen. Dieser Trend weist in Richtung des SCTBLMTO-Resultats mit Isomerunterschieden von 0.67 eV bzw. 2.16 eV.

Die Isomerabstände der DMol-Daten für $(\mathrm{MgO})_4$ sind in zwei Gruppen unterteilt: Zunächst relaxieren die uniform optimierten Strukturen um 0.79 eV bei der würfelförmigen und um 0.55 eV bei der ringförmigen Geometrie. Der energetische Abstand zwischen diesen beiden Geometrietypen ist demgegenüber mit etwa 2.6 eV recht groß. Die Ursache für dieses Relaxationsmuster ist offensichtlich die sehr starke Zunahme der Coulombwechselwirkung in den dichter gepackten, würfelförmigen Geometrien gegenüber den nur relativ geringen Energiegewinnen bei der Bindungswinkelrelaxation. Die SCTBLMTO-Resultate ergeben zwar dieselbe energetische Reihenfolge der $(\mathrm{MgO})_4$-Isomere, jedoch beeinflußt offensichtlich die Relaxation der Bindungswinkel die totalen Energien stärker als der Effekt der dichteren Packung bei den kubusförmigen Geometrien. Mit 2.87 eV, 3.58 eV und 4.71 eV sind die Isomerunterschiede deutlich größer als bei den DMol-

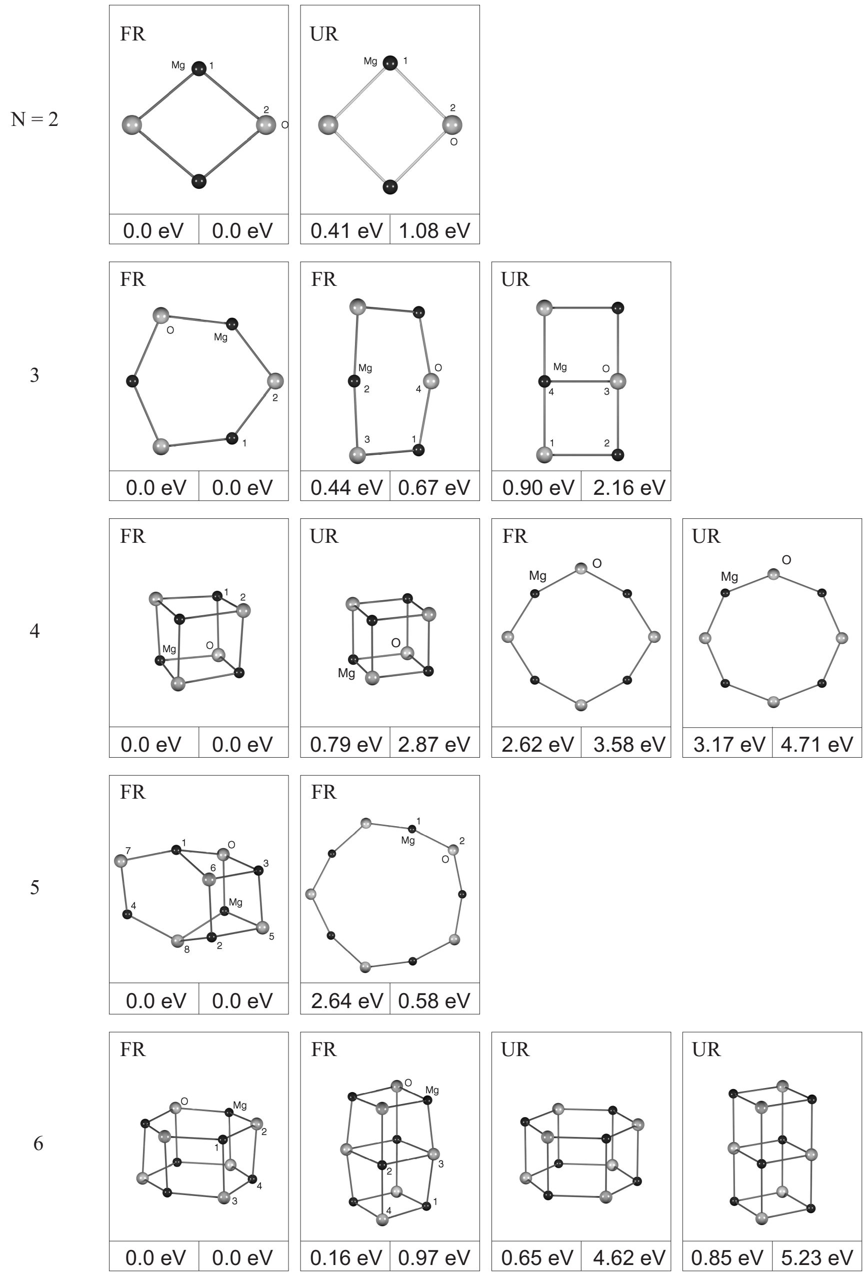


Abbildung 2.15: $(\mathrm{MgO})_{\mathrm{N}}$ Clustergeometrien für N<7. Unter jeder Geometrie sind Energiedifferenzen, bezogen auf den jeweiligen Grundzustand, angegeben. Der erste Wert wurde mit DMol ermittelt, während der zweite Wert mit SCTBLMTO berechnet wurde.

Resultaten. RECIO et al. finden für den uniform relaxierten Kubus und den uniform optimierten Ring einen Energieunterschied von 1.04 eV. Im Vergleich ist dieser Wert sowohl gegenüber dem DMol-Resultat mit 2.83 eV als auch gegenüber dem SCTBLMTO-Ergebniss mit 1.84 eV deutlich geringer. Offensichtlich zeigen die Hypergeometrieflächen verschiedener Methoden unterschiedliche Ausprägungen der Minima.

Die energetische Reihenfolge der $(\mathrm{MgO})_5$-Cluster wird übereinstimmend von DMol als auch von SCTBLMTO gesehen: Der Grundzustandsstruktur des deformierten Würfels folgt die Ringstruktur aus 10 Atomen. Der SCTBLMTO Isomerunterschied von 0.58 eV ist deutlich geringer als derjenige von DMol mit 2.64 eV. Diese beiden Ergebnisse stehen zunächst im Gegensatz zu Rechnungen von RECIO et al., die den Ring aus 10 Atomen als Grundzustandsstruktur mit einer Isomerdifferenz von 0.56 eV zu der kubusförmigen Struktur sehen. Die Diskrepanz wird aufgeklärt durch die Tatsache, daß bei obiger Rechnung nur uniform relaxierte Cluster betrachtet wurden. Mit anderen Worten führt die hier vorgenommene vollständige Relaxation der Cluster zu einer stärkeren Absenkung der kubusartigen Struktur gegenüber dem $(\mathrm{MgO})_5$-Ring.

In der Isomerreihenfolge der vier $(\mathrm{MgO})_6$-Cluster werden sowohl von DMol als auch von SCTBLMTO die vollständig relaxierten ring- und kubusartigen Strukturen energetisch günstiger als die uniform relaxierten Geometrien gesehen. Während sowohl zwischen den vollständig optimierten Strukturen als auch den uniform optimierten Strukturen nur geringe Energieunterschiede von 0.16 eV bzw. 0.20 eV von DMol berechnet wurde, beträgt der Energiegewinn bei vollständiger Relaxation etwa 0.5 eV. Die Tendenzen der SCTBLMTO-Daten folgen zwar denjenigen von DMol, jedoch sind die Energieunterschiede mit 0.97 eV bzw. 0.61 eV zwischen den vollständig bzw. uniform optimierten Strukturen deutlich größer. Ebenso ist der Energiegewinn von etwa 4.6 eV bei der Relaxation der Strukturen größer.

Im Fall der $(\mathrm{MgO})_8$-Isomere berechnet DMol den vollständig relaxierten 2×2×4-Kubus als Grundzustandsstruktur. Der ebenfalls vollständig optimierte 6∘2-Ring wird mit 0.75 eV Abstand als energetisch nächstliegendes Isomer berechnet, gefolgt von der vollständig optimierten, stuhlförmigen Struktur mit 0.94 eV Abstand. Sowohl die Energiedifferenz der DMol-Resultate, als auch die energetische Reihenfolge der Geometrien stimmt nicht mit derjenigen in [55] und der von SCTBLMTO ermittelten Reihenfolge überein. Während RECIO ebenfalls die stuhlförmige als energetisch ungünstigstes Isomer ermittelt, ist die Reihenfolge der ringförmigen und der kubusartigen Struktur vertauscht. Der relativ geringe energetische Abstand von 0.39 eV zwischen beiden, nur uniform relaxierten Strukturen deutet, im Zusammenhang mit den bisherigen Erfahrungen bei der vollständigen Relaxation sowie den Einflüsse der, bei dieser Rechnung nicht berücksichtigten Korrelationswechselwirkung, auf einen Tausch der Reihenfolge unter vollständiger Optimierung hin. Das SCTBLMTO-Resultat sieht dagegen die kompakte, stuhlförmige Struktur als Grundzustandsgeometrie, gefolgt von dem kubusförmigen und dem ringförmigen Cluster. Offensichtlich führt die relativ hohe Koordination der Atome in der stuhlförmigen Struktur, und damit die starke Coulombwechselwirkung im Cluster, zu dieser Reihenfol-

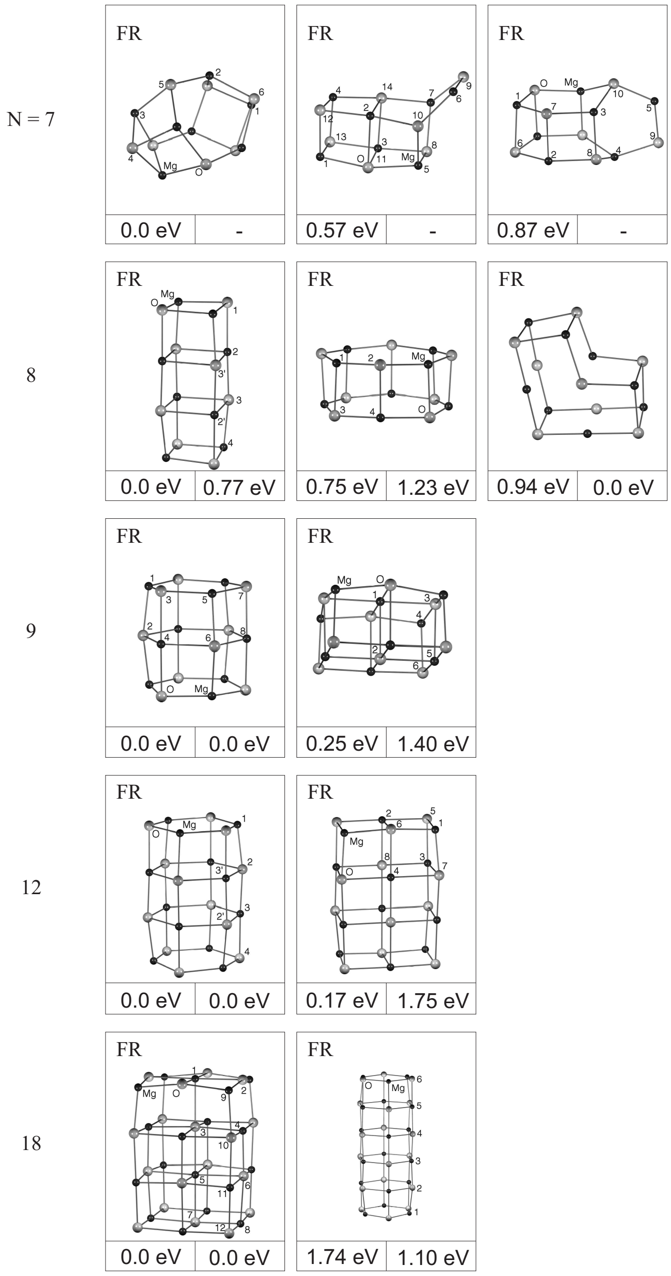


Abbildung 2.16: $\mathrm{(MgO)_N}$ Clustergeometrien für $7 \leq \mathrm{N} \leq 18$. Unter jeder Geometrie sind Energiedifferenzen, bezogen auf den jeweiligen Grundzustand, angegeben. Der erste Wert wurde mit DMol ermittelt, während der zweite Wert mit SCTBLMTO berechnet wurde.

ge.
Bei den größeren $(\mathrm{MgO})_\mathrm{N}$-Clustern mit $\mathrm{N} = 9$, 12 und 18 stimmen die Reihenfolge der DMol-Daten mit derjenigen der SCTBLMTO-Resultate überein. Wie schon vorher beobachtet, sind die von SCTBLMTO berechneten Isomerunterschiede größer als die von DMol. Nur im Fall von $(\mathrm{MgO})_{18}$, bei dem ein Wechsel der Grundzustandsstruktur von ringförmigen hin zu einer kubusartigen Struktur auftritt, ergeben die SCTBLMTO-Daten mit 1.10 eV einen geringeren Isomerunterschied als DMol.
Wie teilweise an den $(\mathrm{MgO})_4$-Isomeren und insbesondere an den $(\mathrm{MgO})_8$-Strukturen zu erkennen war, ist der Einfluß von Coulombwechselwirkungen auf die totalen Energien sehr stark. Dies kann teilweise, wie bei $(\mathrm{MgO})_8$, zu falschen Grundzustandsstrukturen führen. Zusammengenommen reproduzieren die SCTBLMTO-Resultate die Hypergeometriefläche bezüglich der Lage der lokalen Minima sowie deren energetischer Reihenfolge recht gut.

2.2.5 Zustandsdichten kleiner $(\mathrm{MgO})_\mathrm{N}$-Cluster

Die vorab erfolgte Gegenüberstellung von DMol- und SCTBLMTO-Zustandsdichten zeigte eine gute Übereinstimmung sowohl für kleine, als auch für mittlere Clustergrößen. Im folgenden sollen Trends in den mit SCTBLMTO ermittelten Zustandsdichten anhand einiger ausgewählter Cluster aufgezeigt werden.
Sowohl bei dem uniform relaxierten $(\mathrm{MgO})_2$-Cluster als auch bei der vollständig minimierten $(\mathrm{MgO})_2$-Geometrie in Abbildung 2.15 spalten die, beim Dimer in Abbildung 2.10 beobachteten Zustände, aufgrund der verdoppelten Elektronenanzahl im Cluster und der Symmetrie der Geometrien in je zwei benachbarte Peaks auf. Die Zustandsdichten in den Abbildungen 2.17 und 2.18 zeigen zunächst eine unveränderte Lage des O-2s–Bandes bei etwa -15.5 eV. Das obere Band zerfällt, ähnlich wie beim (MgO)-Molekül, in 2 Unterbänder, die im folgenden als σ- und π-artig bezeichnet werden. Der sechsfach besetzte untere, σ-artige Teil wird dabei von drei Zuständen gebildet. Die Mischung von Magnesium 3s- mit 3p-Zuständen kommt aufgrund der Bindung der Magnesiumatome mit je zwei Sauerstoff-Nachbarn zustande. Das Band verändert dabei seine Lage von etwa -2 eV beim (MgO)-Molekül auf -3 eV. Die beiden π-Zustände liegen energetisch höher als die σ-artigen Zustände und bilden bei beiden Geometrien den höchsten besetzten Zustand. Der niedrigste unbesetzte Zustand besitzt, analog zum MgO-Molekül, Mg-Charakter.
Die Relaxation der $(\mathrm{MgO})_2$-Geometrie führt zu einer stärkeren Strukturierung der besetzten σ- und π-Zustände mit der Vergrößerung des Gaps zwischen beiden Gruppen. Während bei der uniform relaxierten Geometrie die Magnesium-3s–Zustände fast entartet sind, trennen diese sich in der Grundzustandsgeometrie aufgrund der veränderten Symmetrie des Clusters. Die übrigen Strukturen in der Zustandsdichte des vollständig relaxierten Clusters bleiben im wesentlichen unverändert.
Beim $(\mathrm{MgO})_3$-Cluster in der Leitergeometrie gibt es für Sauerstoff- und Magnesium-

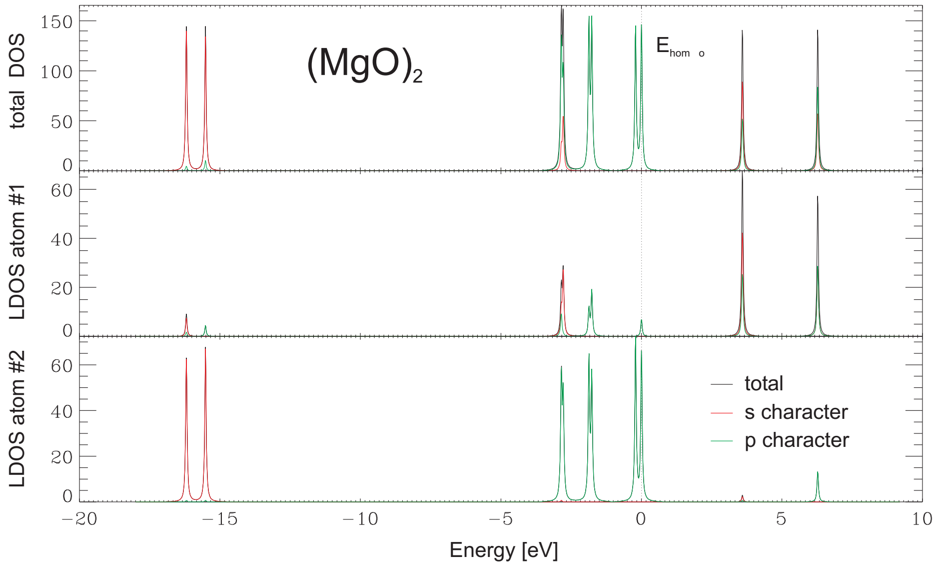


Abbildung 2.17: Totale und lokale Zustandsdichten der uniform relaxierten $(\mathrm{MgO})_2$ Geometrie.

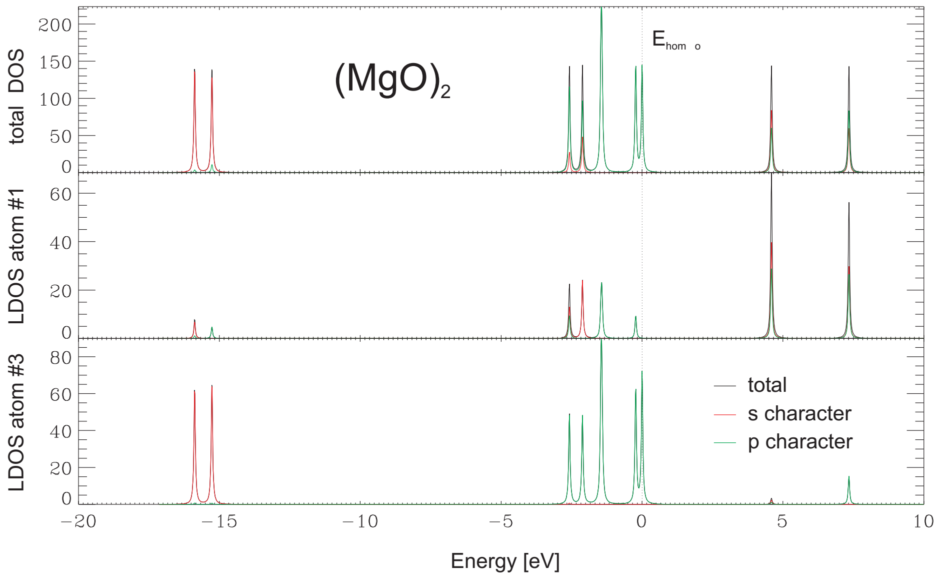


Abbildung 2.18: Totale und lokale Zustandsdichten des vollständig optimierten $(\mathrm{MgO})_2$ Rings.

atome jeweils zwei unterschiedliche Plätze. Zum einen können die Atome auf den Kantenmitten des Clusters (Position 3 für die Sauerstoff- und Position 4 für die Magnesiumatome in dem Geometrieplot auf Seite 58) und zum anderen auf den Eckpositionen (Position 1 für die Sauerstoff- und Position 2 für die Magnesiumatome) liegen. Die lokalen Zustandsdichten in Abbildung 2.19 spiegeln die jeweilige Position der Atome wieder: Für die Magnesiumatome beobachtet man eine Hybridisierung mit den jeweiligen Sauerstoffnachbarn. Dabei fällt bei den Seitenatomen die stärkere Besetzung des niedrigsten unbesetzten Zustandes gegenüber den Eckatomen auf. Diese besitzen einen symmetrieaufgespaltenen unbesetzten Zustand etwa 4 eV über dem höchsten besetzten Zustand. Bei den Sauerstoffatomen beobachtet man ähnliche Hybridisierungseffekte wie bei den Magnesiumatomen. Hier fallen zudem Hybridisierungen zwischen den nicht benachbarten Sauerstoff Eck- und Kantenatomen sowohl im O-2s-Band als auch im σ- und π-Band auf. Diese Effekte können nur durch Vermittlung der Magnesiumatome zustandekommen. Ebenfalls auffällig ist die Absenkung von σ- und π-Band bei dem Sauerstoffatom mit Kantenposition und eine schwache, durch Hybridisierungseffekte verursachte Zustandsdichte am HOMO.

In dem vollständig relaxierten $(\mathrm{MgO})_3$-Ring gibt es nur jeweils eine aequivalente Position für Magnesium- und Sauerstoffatome. Die zugehörige Zustandsdichte in Abbildung 2.20 zeigt, abgesehen von dem symmetriegeprägten Sauerstoff-2s–Band, ein deutlich schmaleres σ-π–Band mit einem kleineren Gap zwischen den Einzelbändern. Die lokale Zustandsdichte der Sauerstoffatome ähnelt derjenigen der Sauerstoffatome in der uniform relaxierten $(\mathrm{MgO})_2$-Geometrie. Dies ist offensichtlich ein Ausdruck der ähnlichen Bindungsgeometrie.

Bei der Zustandsdichte des dreidimensionalen $(\mathrm{MgO})_4$-Kubus in Abbildung 2.21 findet man eine starke Übereinstimmung mit der $(\mathrm{MgO})_2$-Zustandsdichte des vollständig relaxierten Clusters. Dies ist keine Überraschung, da die Deckflächen des $(\mathrm{MgO})_4$-Clusters eine $(\mathrm{MgO})_2$-ähnliche Geometrie besitzen. Der räumliche Aufbau des Clusters beeinflußt die Zustandsdichte nur geringfügig durch die Verbreiterung der σ-π-Bandlücke und die Hinzufügung eines weiteren Zustandes zum σ-Band. Dieser zusätzliche Zustand spiegelt offensichtlich die dreidimensionale Bindung der Eckatome wieder. Das HOMO wird von den fast reinen Zuständen der Sauerstoffatome gebildet.

Die Zustandsdichte der planaren, ringförmigen $(\mathrm{MgO})_4$-Geometrie in Abbildung 2.22 ist, wie ein Vergleich mit der $(\mathrm{MgO})_3$-Leiter zeigt, geprägt durch die 90°-Rotationssymmetrie: Man beobachtet hier wie dort typische Strukturen sowohl im Sauerstoff-2s-Band als auch im σ-π–Band. Die Breite der Bänder ist hier jedoch geringer. Die größeren Aufspaltungen der Peaks im Vergleich zum $(\mathrm{MgO})_4$-Kubus rühren von den sehr geringen Atomabständen (siehe hierzu Tabelle 2.3) in dieser Geometrie her.

In dem optimierten $(\mathrm{MgO})_5$-Kubus gibt es jeweils vier aequivalente Positionen für Sauerstoff- und Magnesiumatome. In der Zustandsdichte in Abbildung 2.23 beobachtet man die bereits vorher aufgezeigten Effekte. Die Hybridisierung der lokalen Zustandsdichten erfolgt im wesentlichen zwischen den nächsten Nachbarn. Besonders ausgeprägt bei diesem Cluster ist die Strukturierung der lokalen Zustandsdichten je nach der geometrischen Position des Atoms: Sauerstoffatome an den Oberflächen bzw. an den Kanten des Clusters tragen nicht zur Zustandsdichte am HOMO bei. Dieses wird fast ausschließlich von den Sauerstoff-2p-Zuständen von Eckatomen gebildet.

Zusammenfassend kann man einige typische Effekte in den Zustandsdichten der kleinen (MgO)-Cluster beobachten: Zum einen führen ähnliche Bindungsverhältnisse von Einzelatomen zu charakteristischen Strukturen in deren lokaler Zustandsdichte. Dies ist ein Hinweis auf eine lokale Bindungsstruktur im Gegensatz zu z.B. metallischen Systemen. Zum anderen ist ein Relaxationseffekt die Verstärkung des σ-π–Gaps. In allen Strukturen besitzt weiterhin das höchste besetzte Orbital fast ausschließlich Sauerstoff-2s–Charakter und das niedrigste unbesetzte Orbital Magnesium-3p–Charakter. Für kubusartige Strukturen wird ferner das HOMO von Sauerstoffatomen mit Eckposition gebildet. Sauerstoffatome mit Kantenpositionen und Oberflächenposition — allgemein mit höherer Koordination — besitzen keinen oder aber nur geringen Anteil an der Zustandsdichte des HOMO. Schließlich können nicht benachbarte Atome über Zwischenatome schwach miteinander wechselwirken.

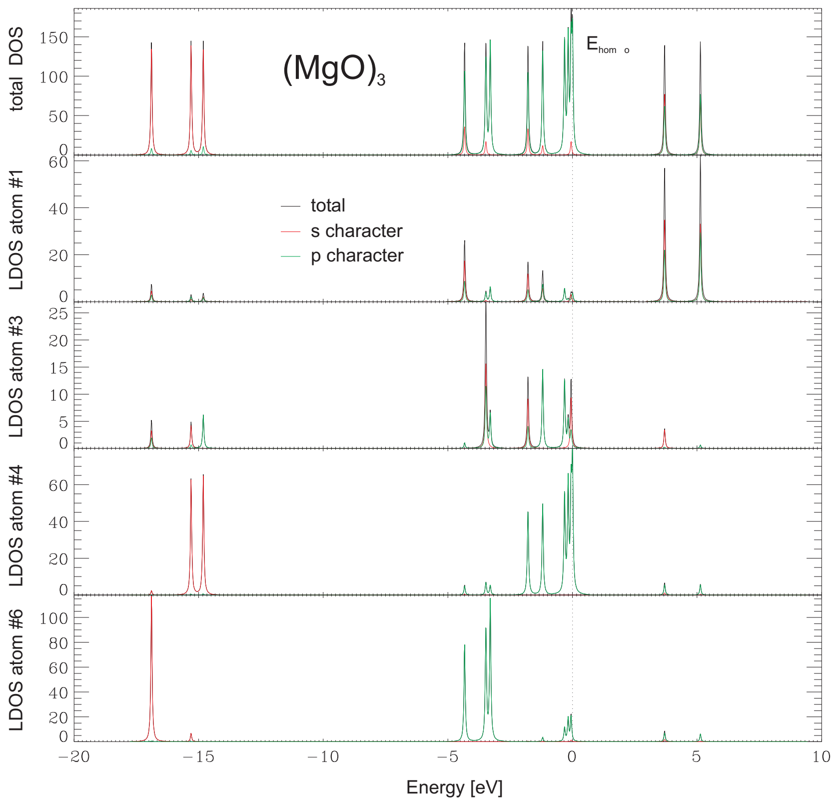


Abbildung 2.19: Totale und lokale Zustandsdichten der uniform relaxierten $(\mathrm{MgO})_3$-Leiter.

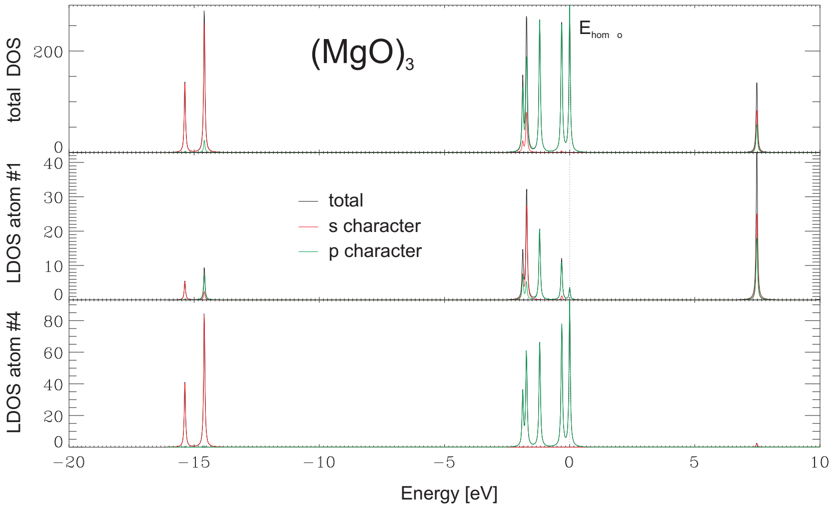


Abbildung 2.20: Totale und lokale Zustandsdichten der vollständig optimierten $(\mathrm{MgO})_3$ Geometrie.

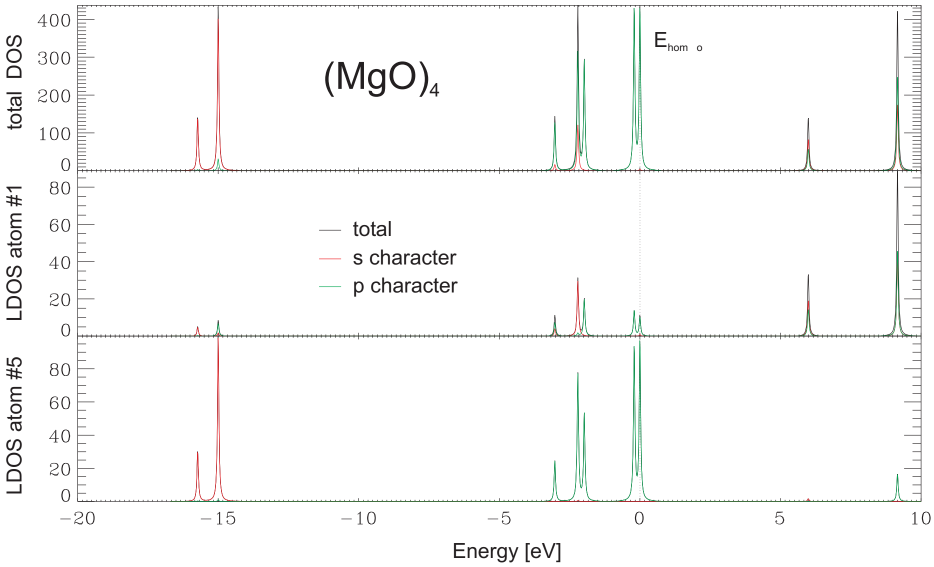


Abbildung 2.21: Totale und lokale Zustandsdichten der kubusartigen, vollständig relaxierten $(\mathrm{MgO})_4$ Geometrie.

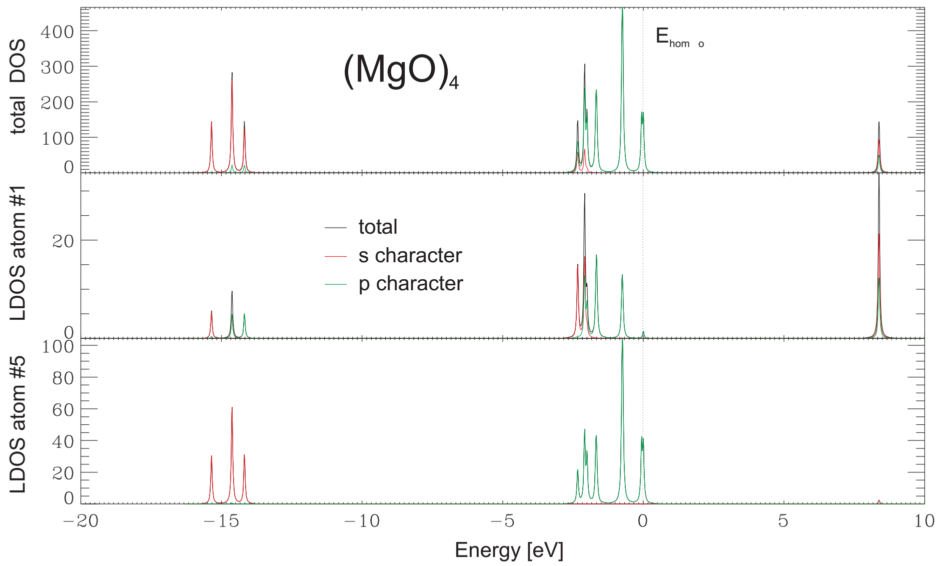


Abbildung 2.22: Totale und lokale Zustandsdichten der ringförmigen $(\mathrm{MgO})_4$ Geometrie.

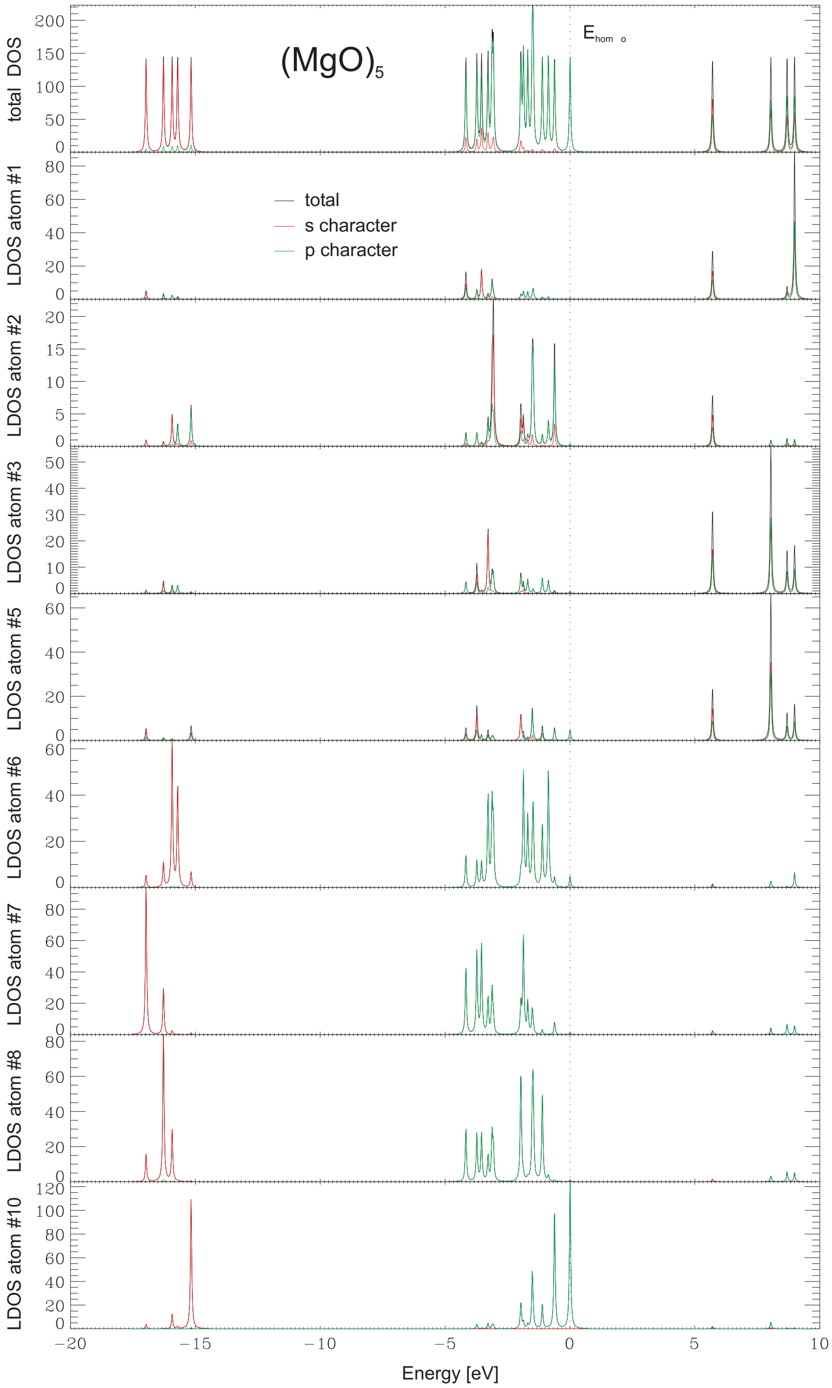


Abbildung 2.23: Zustandsdichte der Magnesium- und Sauerstoffatome in der optimierten, kubusartigen $(\mathrm{MgO})_5$ Geometrie.

Kapitel 3

SCTBLMTO-Rechnungen mittlerer und großer MgO-Cluster

3.1 Zustandsdichten

Im Hinblick auf die Konvergenz zur Bulkzustandsdichte werden in diesem Abschnitt die lokalen Zustandsdichten der Zentralatome in kubischen $n_x \times n_y \times n_z$ Clustern, mit jeweils n_x, n_y und n_z Atomen entlang der kartesischen Achsen, untersucht. Die Abstände in diesen perfekten Strukturen wurden zumeist, gemäß den Ergebnissen in Kapitel 2, auf 90% des Bulk-Wertes festgelegt. Es ist zwar zu erwarten, daß bei einer vollständigen Relaxation der Geometrien geringfügige Änderungen der totalen Zustandsdichten auftreten, diese beeinflussen die lokalen Zustandsdichten der Zentralatome aber nur in geringem Maß.
In Abbildung 3.1 ist die totale und die lokalen Zustandsdichten der Zentralatome des kubischen $(\mathrm{MgO})_{18}$-Clusters dargestellt. Dieser, in Abbildung 2.16 dargestellte, vollständig relaxierte Cluster bildete eine 3×3×4-Struktur, d.h., daß das Magnesium- und das Sauerstoffzentralatom jeweils von einer einzigen Schicht von Oberflächenatomen umgeben ist. Die totale Zustandsdichte ist im wesentlichen geprägt von den Beiträgen von Oberflächen-, Kanten- und Eckatomen. Dies führt zu einer Dominanz von Oberflächeneffekten in der totalen Zustandsdichte wie man an der Herausbildung zweier Gaps im oberen Band sieht. Der Diskussion im Abschnitt 2.2.5 folgend, können die Einzelheiten der DOS anhand der lokalen Zustandsdichten der Clusteratome näher erklärt werden: Die Magnesiumatome tragen zur Gesamtzustandsdichte im wesentlichen im Bereich der unbesetzten Zustände bei. Die Beiträge der Sauerstoffatome zur Gesamtzustandsdichte liegen dagegen im besetzten Bereich der Zustände. Das O-2s-Band mit einer Gesamtbreite von 3.2 eV ist geprägt von Symmetrie- und Hybridisierungseffekten, die über die Magnesiumatome vermittelt werden. Das obere Band zerfällt in drei, durch Gaps getrennte Bereiche, wobei der unterste Teil einen σ-artigen Charakter durch die Hybridisierung mit den Mg-3s-Zuständen aufweist. Der mittlere und obere Teil der DOS wird im wesentlichen durch die O-2s-Orbitale und Hybridisierungen zwischen diesen geprägt. Anhand der

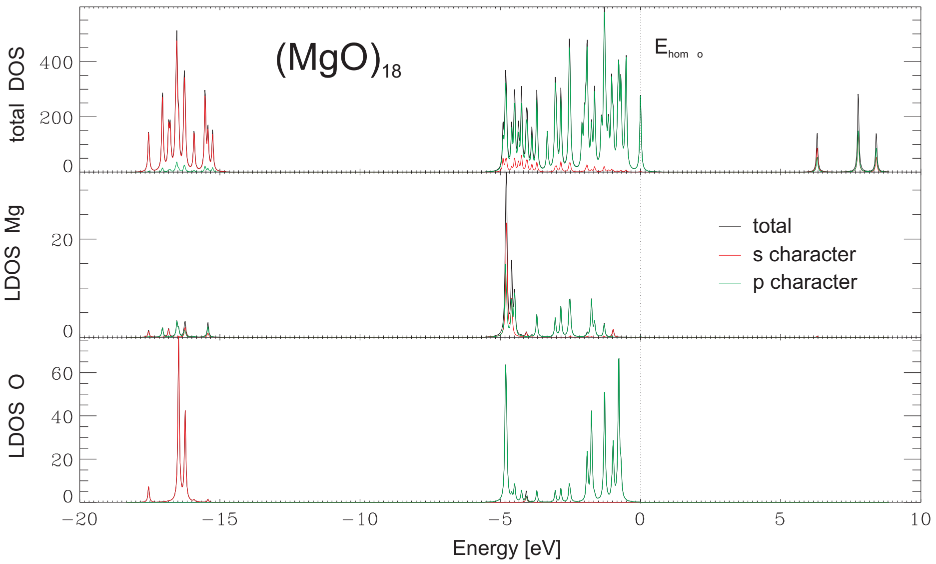


Abbildung 3.1: Zustandsdichte und lokale Zustandsdichten der Zentralatome von $(\mathrm{MgO})_{18}$.

lokalen Zustandsdichten ist zu erkennen, daß hier das obere Unterband im wesentlichen Oberflächencharakter besitzt. Das HOMO wird durch die Eck- und Oberflächenatome ausgebildet.

Das Magnesium- und das Sauerstoffatom im Zentrum des $(\mathrm{MgO})_{18}$-Clusters zeigen noch keine Bulkstrukturen. Einzig die Breite des O-2s-Bandes mit 1.2 eV und diejenige des „Bindungsbandes" mit 3.4 eV liegen nahe bei den Werten der Zustanddichte des Festkörpers. Ansonsten dominieren einzelne Peaks die lokale Zustandsdichte. Die Struktur des σ-π-Bandes in 2 Teilbändern, mit einem steilen Peak und einem zweiten, von links ansteigenden Peak, ähnelt zwar der Zustandsdichte des Bulks, die in Abbildung 3.6 dargestellt ist, jedoch stimmen die Proportionen nicht mit den Bulkdaten überein. Da bei diesem System nur eine Schale von Oberflächenatomen um die Zentralatome herum angeordnet ist, ist mit einer Annäherung der lokalen Zustandsdichten der Zentralatome zu rechnen. In der totalen Zustandsdichte fallen die Beiträge des Magnesium- und des Sauerstoffzentralatoms aufgrund der großen Anzahl von Oberflächenatomen nicht auf.

Der vollständig relaxierte $(\mathrm{MgO})_{24}$-Cluster bildet eine 4×4×3-Struktur. Die beiden Sauerstoff- und die beiden Magnesiumzentralatome sind hier von jeweils einer Schicht von Oberflächenatomen umgeben. Der Unterschied zu der vorher betrachteten $(\mathrm{MgO})_{18}$-Struktur liegt hier in der Wechselwirkung der 4 Zentralatome untereinander. Diese führt in den lokalen Zustandsdichten in Abbildung 3.2 zu der Verbreiterung und zur Ausprägung deutlicherer Bulkstrukturen. Im σ-π-Band sind jetzt Ansätze von kontinuierlichen Bän-

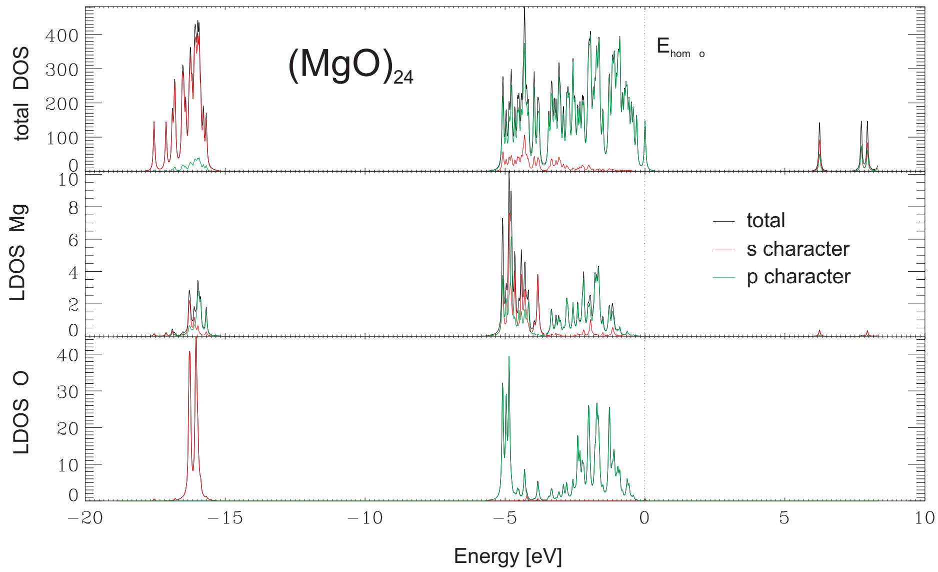


Abbildung 3.2: Totale Zustandsdichte und lokale Zustandsdichten der Zentralatome von $(\mathrm{MgO})_{24}$.

dern mit Bulkstruktur zu erkennen. Die Zustandsdichte der Sauerstoffzentralatome besitzt ein durch zwei deutliche Einzelpeaks atomar characterisiertes O-1s–Band. Im σ-π–Band dagegen verschmelzen die Einzelpeaks zu einer Art kontinuierlichem Band, welches bereits die grobe Struktur der Bulkzustandsdichte besitzt: Einem energetisch kleinen, intensiven Peak folgt zunächst eine Bandlücke und danach ein breiteres Teilband, welches zum HOMO hin durch mehrere, starke Einzelpeaks gekennzeichnet ist. Am HOMO ist die Intensität des Bandes äußerst gering.

Die lokale Zustandsdichte der Magnesiumzentralatome weist in etwa dieselben Effekte wie die der Sauerstoffzentralatome auf. Im Magnesium-Hybridband mit den O-2s–Zuständen fällt der p-Anteil auf, der auch einen wesentlichen Teil des Bandes beim Festkörper ausmacht. Das σ-π–Band in der lokalen Zustandsdichte der Magnesiumzentralatome besteht aus einem starken sp-Anteil am Anfang des Bandes gefolgt von einer kleinen Bandlücke und dann einem Teilband mit sehr starkem p-Anteil und nur geringen s-Beimischungen.

Gegenüber $(\mathrm{MgO})_{18}$ scheint die Wechselwirkung der 4 Zentralatome untereinander die lokalen Zustandsdichten deutlich in Richtung der Bulk-DOS zu beeinflussen.

Die $(\mathrm{MgO})_{75}$ 5×5×6-Geometrie umschließt das Magne-sium- und das Sauerstoffzentralatom mit zwei Schichten von Oberflächenatomen. In der totalen Zustandsdichte in Abbildung 3.3 ist zunächst ein sehr breites O-2s–Band und ein, im wesentlichen unstrukturiertes σ-π–Band zu erkennen. Es ist zu erwarten, daß sich bei der Relaxation des Clusters

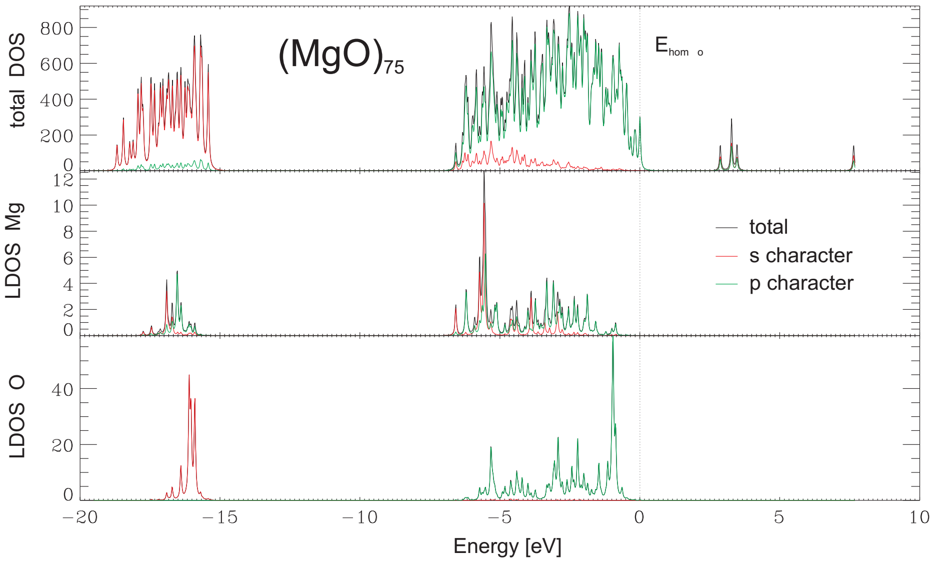


Abbildung 3.3: Totale Zustandsdichte und lokale Zustandsdichten der Zentralatome von $(\mathrm{MgO})_{75}$.

noch Strukturen in der DOS herausbilden. Im Hinblick auf die hier untersuchte Bulkkonvergenz der LDOS der Zentralatome spielen diese Effekte, wie in Kapitel 2 untersucht, nur eine geringe Rolle. In der lokalen Zustandsdichte des Magnesiumzentralatoms ist gegenüber der LDOS in $(\mathrm{MgO})_{18}$ nur eine schwächere Strukturierung des σ-π-Bandes zu bemerken. Die lokale Zustandsdichte des Sauerstoffzentralatoms dagegen zeigt eine deutliche Verbreiterung des O-2s-Bandes. Das Band zeigt zudem schon einen Ansatz von niedrigen Energien her langsam anzusteigen und dann, am Ende des Bandes stark abzufallen. Diese Tendenz kennzeichnet die Bulk-Zustandsdichten in Abbildung 3.6. Das Bindungsband ähnelt in seiner Struktur demjenigen von $(\mathrm{MgO})_{18}$. Einzig der starke Peak im σ-Teil des Bandes tritt hier nicht hervor. Die Form des Bandes ähnelt ebenfalls mehr derjenigen von $(\mathrm{MgO})_{18}$.

Der berechnete $(\mathrm{MgO})_{90}$ Cluster bildet eine 6×6×5-Struktur, bei der jeweils zwei Magnesium- und zwei Sauerstoffzentralatome von zwei Schichten von Oberflächenatomen umgeben sind. Die totale Zustandsdichte in Abbildung 3.4 weist gegenüber der DOS von $(\mathrm{MgO})_{75}$ eine geringere Breite des O-2s–Bandes und eine stärkere Strukturierung des σ-π–Bandes, mit der Andeutung eines Gaps zwischen σ- und π artigem Teilband, auf. Die Zustandsdichte am höchsten besetzten Orbital ist gering, was darauf hindeutet, daß der größte Teil der Atome in höherer Koordinationszahl gebunden ist (vergleiche hierzu die Diskusion in Kapitel 2). In den lokalen Zustandsdichten der Zentralatome in $(\mathrm{MgO})_{90}$ fällt gegenüber den LDOS von $(\mathrm{MgO})_{75}$ ein verstärkter p-Anteil im O-2s–Hybridorbital

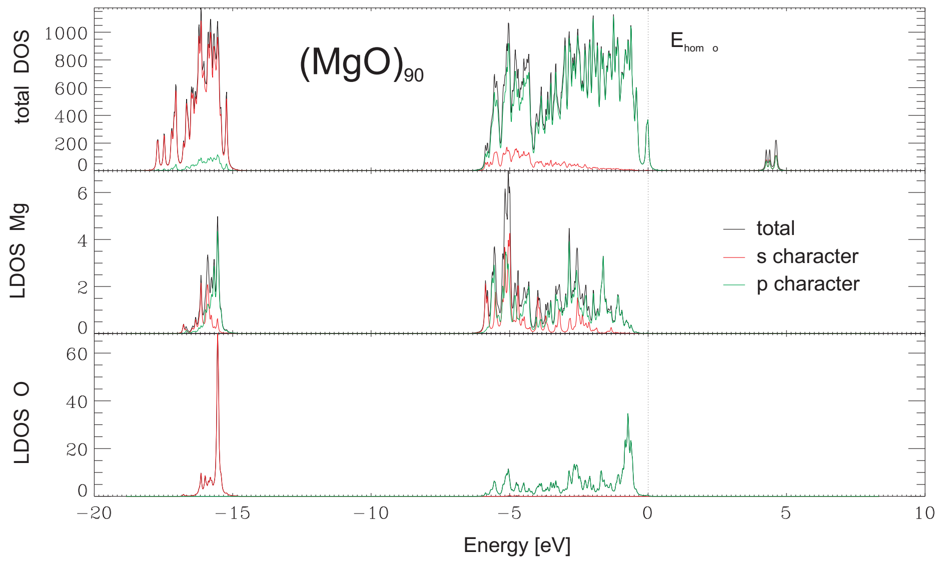


Abbildung 3.4: Totale Zustandsdichte und lokale Zustandsdichten der Zentralatome von $(\mathrm{MgO})_{90}$.

des Magnesiumatoms auf. Dies ist als eine Annäherung an die LDOS im Festkörper zu sehen. Ansonsten beobachtet man nur geringe Unterschiede in den LDOS zu denjenigen von $(\mathrm{MgO})_{75}$.

Der $(\mathrm{MgO})_{147}$-Cluster mit einer 7×7×6-Struktur mit 294 Atomen ist der größte im Rahmen dieser Untersuchungen berechnete Cluster. Das Sauerstoff- sowie das Magnesiumzentralatom sind hier von zwei Seiten mit jeweils 3 Atomlagen umgeben, während von einer Seite nur zwei Atomlagen bis zur Oberfläche des Cluster liegen. Die totale Zustandsdichte in Abbildung 3.5 weist eine geringfügig stärkere Strukturierung im σ-π–Band auf als der $(\mathrm{MgO})_{90}$-Cluster. In den lokalen Zustandsdichten treten bereits deutliche Bulkstrukturen hervor. Zum einen zeigt das O-2s–Band bereits sehr ausgeprägt die Form des O-2s-Bandes im Festkörper. Zum anderen sind auch im σ-π-Band schon die Strukturen zu erkennen, die auch den Festkörper charakterisieren: Einem breiten Peak in der LDOS des Sauerstoffatoms im σ-Teilband folgt ein kleines Gap und dann eine breite Schulter, die in einen starken Peak mündet. Dieser fällt dann steil ab und bildet somit den höchsten besetzten Zustand. Die Magnesium-LDOS weist im ersten Teil des σ-π–Bindungsbandes einen starken sp-Anteil und im weiteren ein Abnehmen des s-Charakters bei gleichbleibendem p-Anteil auf.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Zustandsdichten der $(\mathrm{MgO})_{\mathrm{N}}$-Cluster mit zunehmendem N immer stärkere Bulkeigenschaften besitzen. Die Ähnlichkeit der Zustandsdichten der Zentralatome mit der DOS des Festkörpers wächst demgegenüber we-

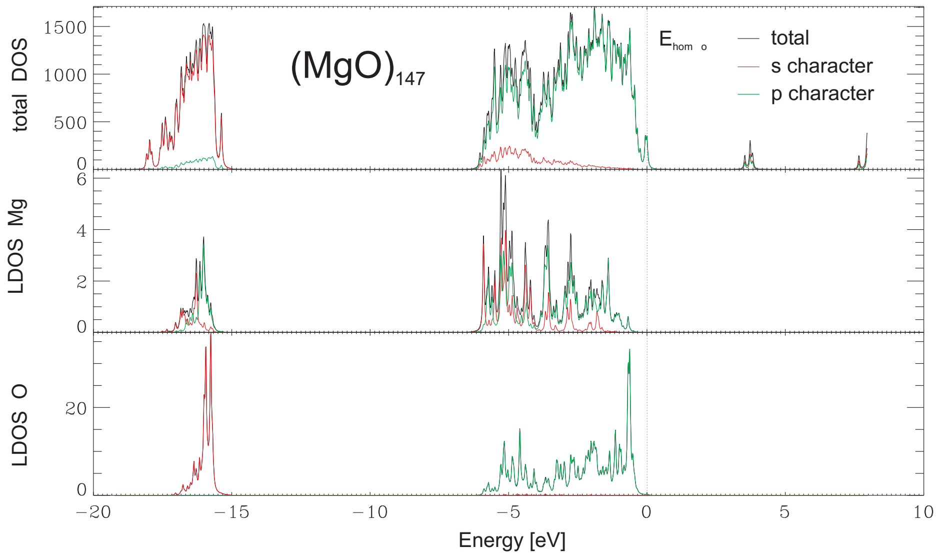


Abbildung 3.5: Totale Zustandsdichte und lokale Zustandsdichten der Zentralatome von $(\mathrm{MgO})_{147}$.

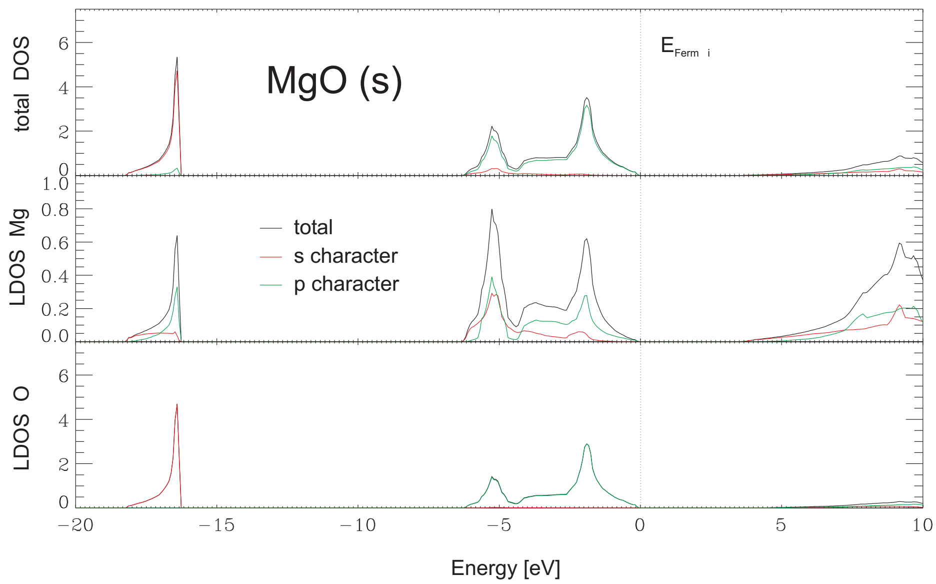


Abbildung 3.6: Totale Zustandsdichte und lokale Zustandsdichten der Basisatome des fcc-MgO–Festkörpers.

sentlich schneller. Hier gibt die LDOS nach drei Atomlagen um die Zentralatome herum bereits Details der Zustandsdichte des Festkörpers wieder. Die Ursachen für die langsamere Bulkkonvergenz der totalen Zustandsdichte liegt in den starken Anteilen, die oberflächenartig gebundene Atome, selbst bei Clustergrößen von $\mathrm{N} = 147$ MgO-Molekülen, an der DOS besitzen.

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist ein selbstkonsistentes Tight-Binding Linear-Muffin-Tin-Orbital (SCTBLMTO) Verfahren entwickelt worden, das die Berechnung elektronischer und geometrischer Strukturen von heterogenen Mikroclustern gestattet. Mittels der sogenannten Atomic-Sphere–Approximation (ASA) ist hierbei eine kompakte Formulierung des Hamiltonoperators möglich. Durch die Bestimmung der totalen Energie der Cluster in der Ein-Zentren–Näherung kann die numerisch aufwendige Berechnung der über den ganzen Cluster ausgedehnten Wellenfunktion und damit der dreidimensionalen Elektronendichte umgangen werden. Die angewendeten Approximationen erlauben es, selbst auf vergleichsweise langsamen Rechnern, Cluster mit bis zu einigen hundert Atomen ohne Symmetrieeinschränkungen selbstkonsistent zu berechnen. Gegenüber anderen ab-initio Verfahren bedeutet dies eine Steigerung der berechenbaren Clustergröße um einen Faktor sechs. Im weiteren wurde gezeigt, daß die Parallelisierung des Algorithmus, d.h. die Verteilung von Rechenschritten auf mehrere parallel arbeitende Rechner die Laufzeit des Programms drastisch reduziert.

Um die Implementation des SCTBLMTO-Verfahrens zu überprüfen, wurden zunächst Vergleichsrechnungen an kleinen $(\mathrm{MgO})_\mathrm{N}$-Clustern mit einem kommerziell verfügbaren DFT-Verfahren (DMol) durchgeführt. Hier traten deutliche Relaxationseffekte bei der geometrischen Struktur der Cluster mit der Herausbildung typischer Bindungswinkel in den kubischen Strukturen zutage. Eine Analyse der Clustergeometrien ergab zudem eine ausgeprägte Abhängigkeit der Bindungsabstände der Atome von deren jeweiligen Koordinationszahlen. $(\mathrm{MgO})_{18}$, mit 36 Atomen der größte mit DMol berechenbare Cluster, besitzt trotz der Tatsache, daß etwa 94% seiner Atome an der Clusteroberfläche positioniert sind, bereits 96% der Bindungsenergie des Festkörpers. Dies läßt den Schluß zu, daß die spezifische Kohäsionsenergie von Oberflächenatomen des Clusters sich nicht sehr stark vom Bulkwert unterscheidet. Ein einfaches Modell, welches die Beiträge zur Kohäsionsenergie anhand der Atompositionen in den kubischen und den ringförmigen Clustern festlegt, bestätigt diese Vermutung. Anhand des Modells kann ferner geschlossen werden, daß ein stabiles Wachstum einer kubischen, dem Festkörper ähnlichen Phase ab einer Clustergröße von $\mathrm{N} = 15$ Molekülen an beginnt. Die Erklärung der gemessenen Abundance Spektren von $(\mathrm{MgO})_\mathrm{N}$-Clustern ist allein auf Basis der totalen Energien der Cluster nicht möglich. Erst die Betrachtung des Zerfalls von neutralen und ionisierten Clustern in Fragmente unterschiedlicher Größe kann die Messungen erklären. Insgesamt ist die Stabilität der Cluster durch das Zusammenspiel elektronischer Effekte, wie z.B. hoher oder niedriger Ionisationsenergien und geometrischer Effekte begründet. Ferner wurde gezeigt, daß auf Basis der ermittelten Daten gemessene Collision-Induced–Fragmentation (CIF) Muster quantitativ interpretierbar sind.

Die SCTBLMTO-Rechnungen für sehr kleine $(\mathrm{MgO})_\mathrm{N}$-Cluster ergeben im Vergleich mit den Referenzrechnungen einerseits und den experimentellen Befunden andererseits keine zufriedenstellenden Resultate für die Kohäsionsenergien. Der Grund hierfür liegt eindeutig darin, daß diese Geometrien Grenzfälle der Muffin-Tin– (MT) Näherung darstellen. Durch die Einführung von Leerkugeln verbessern sich die Resultate deutlich. Im Gegensatz hierzu stimmen die Gleichgewichtsabstände der Cluster, d.h. im Endeffekt die Minima in der totalen Energie als Funktion der Atomabstände, überraschend gut mit den Referenzdaten im Rahmen der lokalen Dichteapproximation (LDA) überein. Auch hier bewirkt die MT-Näherung einen Teil des Fehlers, der jedoch mit zunehmender Clustergröße geringer wird. Im Vergleich der Hypergeometrieflächen, die mit unterschiedlichen Rechenverfahren ermittelt wurden, zeigt die SCTBLMTO-Methode zwar recht große Isomerunterschiede, beurteilt die lokalen Minima relativ zueinander und damit die geometrischen Grundzustände jedoch meist richtig. Die Untersuchungen zeigten weiter, daß Korrelationseffekte einen starken Einfluß auf die Gleichgewichtsgeometrien der Cluster haben und daher unbedingt berücksichtigt werden müssen. Die totalen sowie die lokalen Zustandsdichten der kleinen Cluster werden von dem hier entwickelten Verfahren in guter Übereinstimmung mit den DMol-Referenzdaten wiedergegeben. Einzig die Zustände im unbesetzten Teil der DOS werden durch die Muffin-Tin–Näherung verzerrt.

Schließlich läßt sich zumindest bei kleinen $(\mathrm{MgO})_\mathrm{N}$-Clustern ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Position der Atome und deren elektronischer Struktur herstellen. Eine detaillierte Analyse der lokalen Zustandsdichte ergibt: Atome an den Ecken der Cluster bilden den höchsten besetzten Zustand, wogegen Atome, die sich innerhalb der Cluster befinden, tieferliegende Zustände besetzen. In allen Strukturen bilden die Sauerstoffatome das höchste besetzte Orbital und die Magnesiumatome das niedrigste unbesetzte. Insgesamt können die Bindungsverhältnisse in den MgO-Clustern als lokalisiert charakterisiert werden.

Gegenüber der schnellen Annäherung der geometrischen Eigenschaften an die Festkörperstruktur konvergieren die lokalen Zustandsdichten der Zentralatome langsamer gegen die DOS des Festkörpers. Erst ab $(\mathrm{MgO})_{147}$, bei dem die Zentralatome von drei Schichten von oberflächennahen Atomen umgeben sind, können auch Details der Bulkzustandsdichte in der LDOS zugeordnet werden.

Anhang A

Mathematische Schreibweisen

Schreibweise	Math. Definition	Erläuterung
$\mathbf{R}$, $\mathbf{r}$		allgemeine Vektoren, z.B. Ortsvektoren.
$\hat{\mathbf{R}}$, $\hat{\mathbf{r}}$		Winkelanteil der Vektoren $\mathbf{R}$ bzw. $\mathbf{r}$.
R, r	$\lvert\mathbf{R}\rvert$, $\lvert\mathbf{r}\rvert$	Betrag von $\mathbf{R}$ bzw. $\mathbf{r}$
$\{\mathbf{R}_\mathrm{i}\}$, $\{\mathbf{r}_\mathrm{i}\}$	$\{\mathbf{R}_\mathrm{i} \mid \mathbf{R}_\mathrm{i} \in \text{Cluster}\}$, $\{\mathbf{r}_\mathrm{i} \mid \mathbf{r}_\mathrm{i} \in \text{Cluster}\}$	Menge aller Ortsvektoren der Clusteratome.
$\{\!\{\mathbf{R}_\mathrm{i}\}\!\}$, $\{\!\{\mathbf{r}_\mathrm{i}\}\!\}$	$\{\{\mathbf{R}_\mathrm{i}\} \mid \{\mathbf{R}_\mathrm{i}\} \in \text{Konf.}\}$, $\{\{\mathbf{r}_\mathrm{i}\} \mid \{\mathbf{r}_\mathrm{i}\} \in \text{Konf.}\}$	Hypergeometriefläche des Clusters; d.h. die Menge aller denkbaren Clusterkonfigurationen.
$f(x)$, $f(\{\mathbf{R}\}, x)$		Funktion der Variablen x bzw. von $\{\mathbf{R}\}$ und x.
$f(x; \{\mathbf{R}\})$		Funktion der Variablen x in Abhängigkeit der Parameter $\{\mathbf{R}\}$.
$\{\!\{\mathrm{E}_\mathrm{tot}(\{\mathbf{R}\})\}\!\}$	$\{\mathrm{E}_\mathrm{tot}(\{\mathbf{R}_\mathrm{i}\}) \mid \{\mathbf{R}_\mathrm{i}\} \in \{\!\{\mathbf{R}_\mathrm{i}\}\!\}\}$	Hyperenergiefläche eines Clusters.
F'	$\frac{\partial F}{\partial r}$	Ableitung nach Ortskoordinaten.
$\dot{F}$	$\frac{\partial F}{\partial E}$	Ableitung nach der Energie.

Schreibweise	Math. Definition	Erkläuterung
$\delta_{\mathbf{R}\mathrm{L},\mathbf{R}'\mathrm{L}'}$	$\delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \cdot \delta_{\mathrm{L}\mathrm{L}'}$	Kronnecker Delta.
$\mathcal{H}, \mathcal{T}$		Operatoren.
$\hat{\mathrm{H}}, \hat{\mathrm{O}}$		Matrizen mit den Elementen $\hat{\mathrm{H}}_{\mathrm{i,j}}$ bzw. $\hat{\mathrm{O}}_{\mathrm{i,j}}$.
$\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{R}_\mathrm{i}} \mathrm{E}_{\mathrm{tot}}(\{\mathbf{R}_\mathrm{j}\})$		Gradient der Funktion $\mathrm{E}_{\mathrm{tot}}(\{\mathbf{R}_\mathrm{j}\})$ nach dem Vektor $\mathbf{R}_\mathrm{i}$.
$\lvert\chi\rangle$		Ket-Spaltenvektor mit den Elementen $\chi_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r}_\mathbf{R})$.
$\langle\chi\rvert$		Bra-Zeilenvektor mit den Elementen $\chi_{\mathbf{R}\mathrm{L}}(\mathbf{r}_\mathbf{R})$.
$\langle\chi\lvert\mathcal{H}\rvert\chi\rangle$		Erwartungswertbildung.
$\Theta_\mathbf{R}(\mathbf{r})$	$\begin{cases} 0 & ; \mathbf{r} \ni \text{Gebiet um } \mathbf{R} \\ 1 & ; \mathbf{r} \in \text{Gebiet um } \mathbf{R} \end{cases}$	verallgemeinerte Stufenfunktion.

Anhang B

Parallele Implementation des atomaren Teils

Der allgemeine Fortschritt in der Rechnerentwicklung übt einen immer stärkeren Einfluß auf die Lösung wissenschaftlicher Probleme aus. Zum einen bedingt die Entwicklung immer leistungsfähigerer Rechner, die in immer kürzeren Entwicklungszyklen auf den Markt kommen, eine Orientierung hin zum portablen programmieren, zum anderen erfordert die Entwicklung von Maschinen mit Spezialfähigkeiten, wie z.B. Massiv Parallele Systeme (MPP) oder aber von Vektorrechnern, wiederum die Spezialisierung auch der Anwendungen auf eine bestimmte Rechnerarchitektur. Sich widersprechenden Anforderungsprofile innerhalb derselben Anwendung machen es daher oft schwierig, die optimale Leistungsfähigkeit eines Programms auf einer einzelnen Maschine zu erreichen. Häufig reicht die Rechengeschwindigkeit einer einzelnen Maschine nicht aus, das Problem in akzeptabler Zeit zu lösen. Die Vernetzung einzelner Rechner mit LAN's[1,2] und WAN's[3] ermöglicht dem Entwickler eine Anwendung so zu strukturieren, daß einzelne Teile auf der jeweils angemessensten Plattform ablaufen können (verteiltes Rechnen, Concurrent computing).
Zur Beurteilung der Notwendigkeit der Implementation von Parallelisierung bei der SC-TBLMTO-Methode kann man in dem Flußdiagramm in Abbildung 1.3 als rechenintensive Teile zunächst die Aufstellung der TB-LMTO-Hamiltonmatrix, deren Diagonalisierung und schließlich den atomaren Teil identifizieren, der für jede Muffin-Tin-Kugel durchzuführen ist. Abbildung B.1 zeigt die Skalierung der einzelnen Anteile und der totalen Rechenzeit mit der Anzahl der Moleküle N am Beispiel von $(\mathrm{MgO})_\mathrm{N}$-Clustern ($\mathrm{N}=9$, 24, 50, 75, 90, 147). Die Berechnungen wurden auf der CRAY Y-MP EL[4] des

[1] In diesem Abschnitt wird häufig auf die Übersetzung von Computerfachausdrücken ins Deutsche verzichtet.

[2] LAN: Local Area Network

[3] WAN: Wide Area Network

[4] Diese Maschine besitzt 4 mit 33MHz getaktete Prozessoren. Ihr Linpack-Benchmark-Wert beträgt mit 34 etwas weniger als derjenige auf einer HP-9000/735 (99MHz) [68]. Diese Maschine wurde aufgrund ihrer

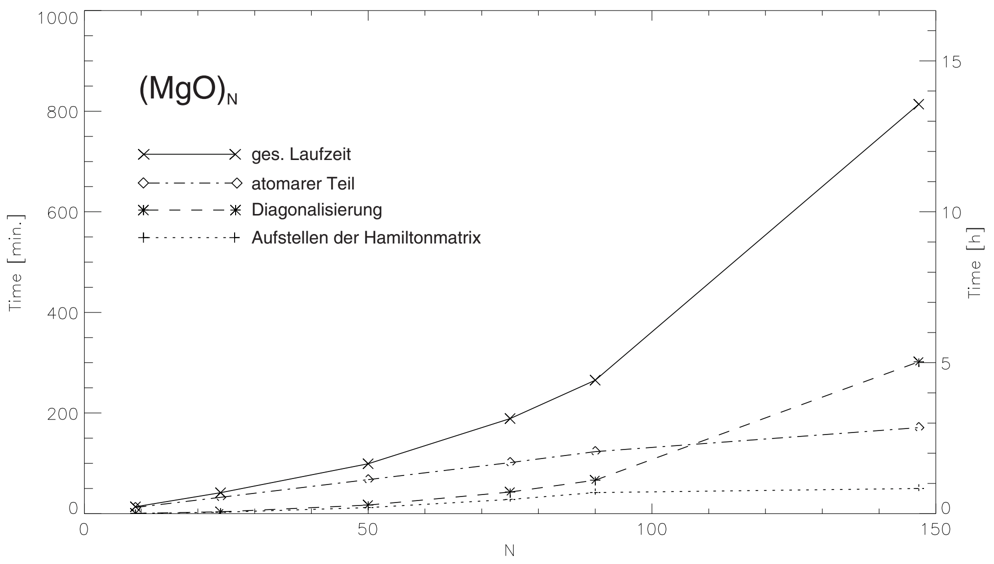
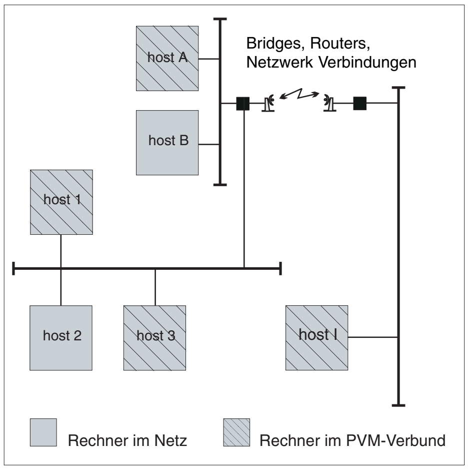


Abbildung B.1: Laufzeiten des nicht parallelisierten SCTBLMTO-Programms auf der CRAY Y-MP EL des Osnabrücker Rechenzentrums.

Osnabrücker Rechenzentrums durchgeführt.
Man erkennt zunächst die überproportionale Skalierung der Gesamtrechenzeit mit der Clustergröße. Die Gesamtrechenzeit von 13.3 Stunden für die vollständig selbstkonsistente Berechnung eines $(\mathrm{MgO})_{147}$-Clusters mit 294 Atomen ist dabei vergleichbar mit derjenigen zur Berechnung der elektronischen Struktur eines $(\mathrm{MgO})_{24}$-Clusters mit Hilfe von DMol. Die Skalierung der einzelnen Teile innerhalb des Gesamtprogramms erfolgt erwartungsgemäß sowohl für den atomaren Teil als auch für die Aufstellung der Hamiltonmatrix linear mit der Atomanzahl und mit einem Potenzgesetz für die Diagonalisierung der Hamiltonmatrix.
Da der atomare Teil mit einer Gesamtrechenzeit von etwa 2–2.5 Stunden bei einer Clustergröße von etwa 200 Atomen immer noch deutlich den Hauptanteil an der Gesamtrechenzeit ausmacht und da ferner dieser Teil zum einen relativ wenig Eingangsdaten aus dem Hauptprogramm benötigt und zum anderen unabhängig für jede MT-Kugel arbeitet, erscheint es sinnvoll, hier eine Parallelisierung nach einem Farmer-Worker-Konzept[5] durchzuführen. Bei diesem Konzept übernimmt ein zentraler Programmteil, im weiteren *Scheduler* genannt, die Verteilung der einzelnen Rechenaufgaben an in der Regel mehrere, spezialisierte Rechenprozesse, im folgenden *Worker* genannt, die auf unterschiedlichen Maschinen rechnen und die ihre Resultate an den Scheduler zurücksenden.
Um die in einem Netzwerk von heterogenen Maschinen verteilte potentielle Rechenkapa-

guten Speicherausstattung mit 256 MB benutzt.

[5]Dieses Konzept wird auch als *Pool of Tasks-Konzept* bezeichnet.



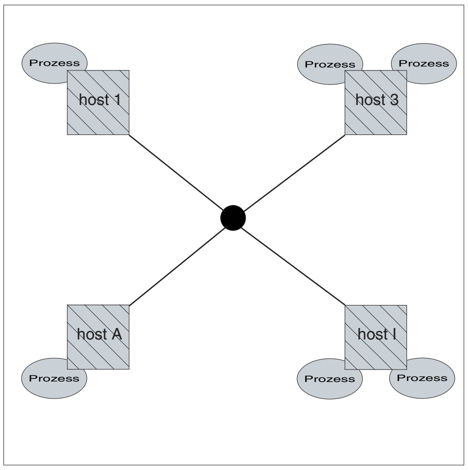


Abbildung B.2: Physikalischer Aufbau einer PVM-Konfiguration (links) und die logische Verknüpfung der Maschinen innerhalb der Parallel-Virtual-Machine (rechts).

zität effektiv nutzen zu können, ist zunächst eine Software-Infrastruktur notwendig, die dem Anwendungsprogrammierer unwesentliche Details der Kommunikationsprogrammierung und der Prozeßsteuerung abnimmt. Beispiele solcher Softwarepackete sind P4 [69, 70], Linda [71] oder PVM [72, 73]. Jedes dieser Pakete setzt auf dem ursprünglichen Betriebssystem einer jeden Maschine auf. Die wesentlichen Unterschiede liegen in den zugrundeliegenden Programmiermodellen, den Implementationsdetails und der Effizienz der Pakete. Im Prinzip wäre jedes der Pakete geeignet, das oben angesprochene Farmer-Worker-Konzept zu realisieren. In dieser Arbeit wurde das Programmpaket PVM benutzt, da es sogenannte public-domain-software ist, da man also keine speziellen Administrationsrechte benötigt, um das Paket lauffähig zu machen und da die Programmierschnittstelle sowohl in den Programmiersprachen C, C++ als auch in FORTRAN verfügbar ist.

Das PVM- (Parallel Virtual Machine) System emuliert eine verallgemeinerte Distributed-Memory-Multiprozessor-Maschine auf Basis von Einzelmaschinen, die mittels Hochgeschwindigkeitsnetzwerken miteinander verbunden sind (siehe Abbildung B.2). Die virtuelle Maschine kann dabei vom Anwender aus mehreren, unterschiedlichen Einzelrechnern zusammengestellt werden. Konvertierungen aufgrund unterschiedlicher Datenformate der einzelnen Maschinen, die zur virtuellen Maschine gehören, werden von PVM automatisch durchgeführt. PVM beinhaltet Funktionen zum Starten und Kontrollieren von Prozessen auf der virtuellen Maschine und eine breite Palette von Synchronisierungs- und Kommunikationsfunktionen. Diese letzteren basieren auf send- bzw. receive-Funktionen, die mit Hilfe von Markierungen (Tags) die Synchronisation der Einzelprozesse ermöglichen.

In Abbildung B.3 ist das Laufzeitverhalten des SCTBLMTO-Programms bei Parallelisierung

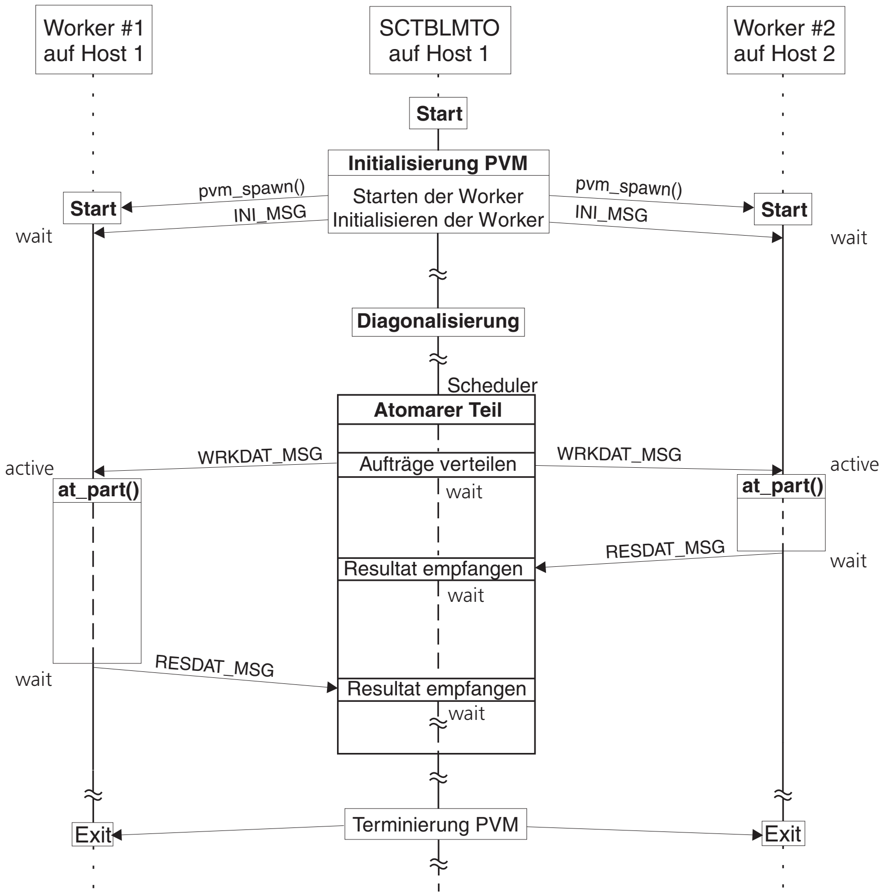


Abbildung B.3: Schematischer Ablauf des SCTBLMTO Programms bei Parallelisierung.

dargestellt. Nach dem Starten des Programms werden bei der PVM-Initialisierung zunächst die Worker-Prozesse auf den einzelnen Maschinen der Parallel-Virtual-Machine gestartet. Diese werden dann mit grundlegenden Daten des zu berechnenden Clusters initialisiert. Nach der Initialisierung gehen die Worker in einen inaktiven Zustand (wait), in dem keine CPU-Last auf den Host-Maschinen erzeugt wird. Im weiteren Ablauf des SCTBLMTO-Programms übernimmt dann ein Scheduler die Berechnung der einzelnen atomaren Teile. Dieser verteilt die gesamte Rechenlast so, daß die zur Durchführung benötigte Gesamtzeit, die sich aus der reinen Rechenzeit und dem Overhead für Netzwerkkommunikation zusammensetzt, minimiert wird. Hierzu führt er Buch über die von den einzelnen Workern benötigte Rechenzeit pro atomarem Teil und den Kommunikationsoverhead.

Die Worker führen die Berechnungen nach Empfang der Aufgabenstellung durch und

Hostname	av.RTime	last RTime	t_f	t_C	#Calc.
yamato.physik	0.72413	0.73409	0.00687	0.45773	22
nostromo.physik	0.92647	0.88333	0.07329	0.84222	18
odyssey.physik	0.62915	0.52750	0.14193	0.48833	24
crayon.rz	1.08744	1.37176	0.90497	0.73647	17
hood.physik	0.92171	0.91333	1.12221	0.58056	18
sulaco.physik	1.30612	1.11375	0.50338	0.75875	16
jenolen.physik	1.13117	0.86563	0.15136	0.60312	16
saratoga.physik	1.70127	1.37700	1.72901	0.94300	10
yorktown.physik	1.87971	1.94111	2.57817	0.79667	9

Tabelle B.1: Verteilung der atomaren Teile auf die PVM, die hier aus 9 Einzelmaschinen besteht.

schicken die Resultate, d.h. im wesentlichen die neuen Potentialparameter und die totalen Energien zusammen mit Laufzeitmessungen an den SCTBLMTO-Scheduler zurück. Hiernach gehen sie wieder in den wait-Zustand.
Im Verlauf mehrerer solcher „Atomarer Teile" optimiert der Scheduler aufgrund der gesammelten Performancedaten die Aufgabenverteilung dynamisch. Eine typische Verteilung der MT-Teile auf einer PVM mit 9 Prozessoren ist in Tabelle B.1 dargestellt. Für jeden Host sind neben der durchschnittlichen Berechnungszeit pro task (`av. RTime`), die Berechnungszeit für den letzten task (`last RTime`), der Overhead für Netzwerkkommunikation (t_f) und die reine CPU-Zeit für die Berechnung des letzten tasks (t_C) angegeben. Anhand der Anzahl der tasks (`#Calc`), die auf dem jeweiligen Host während des gerade durchgeführten „Atomaren Teils" berechnet wurden, erkennt man die vom Scheduler vorgenommene Lastverteilung.
Die Verteilungseffizienz kann anhand der Daten in Tabelle B.2 beurteilt werden: Für je-

Hostname	Architecture	N_{calc}	#tsks	av.Time	tot.Time
yamato.physik	HPPA	864	17346	0.53870	9334.10449
nostromo.physik	HPPA	864	5803	1.96876	11290.58887
odyssey.physik	HPPA	864	12815	0.84480	10751.52246
crayon.rz	CRAY	864	9671	0.92239	8889.00391
hood.physik	HPPA	864	6500	1.50691	9710.48438
sulaco.physik	HPPA	864	6399	1.74923	11060.57324
jenolen.physik	HPPA	864	15228	0.62424	9497.38867
saratoga.physik	HPPA	864	5892	1.81011	10650.14551
yorktown.physik	HPPA	864	6746	1.48629	10021.28223

Tabelle B.2: Zusammenfassung der Verteilungseffizienz.

den Host ist hier neben der Architektur des Host, die gesamte Anzahl der durchgeführten „Atomaren Teile" (N_{calc}), die Anzahl der berechneten MT-Kugeln (`#tsks`) sowie die durchschnittliche und die gesamte Berechnungszeit pro MT-Kugel angegeben. Man

erkennt deutlich die durch den Scheduler in etwa ausgeglichene Lastverteilung auf die einzelnen Maschinen. Die einzelnen Rechenzeiten weichen um nur 10% voneinander ab. Im Hinblick auf die erstmalige Implementation des Schedulers und die vielen, nicht kontrollierbaren bzw. vorhersagbaren Einflüsse auf die Rechenprozesse ist dieses Ergebnis akzeptabel.
Eine exakte Begutachtung der Effektivität der Parallelisierung in dem vorliegenden Netzwerk heterogener Maschinen ist nicht möglich, da zum einen konkurrierende Prozesse auf den UNIX-Workstations Rechenlast verursachen, die eine Messung verfälschen, zum anderen war es nicht möglich für das SCTBLMTO-Programm auf der CRAY Y-MP EL absolute MFLOP-Daten zur Lösung einer konkreten Aufgabe festzustellen und dahingehend zusammen mit den Leistungsdaten der einzelnen Workstations eine Normierung zu erreichen. Die hier vorgestellten Performancedaten müssen daher als grober Anhaltspunkt für die Effektivität des vorgestellten Farmer-Worker-Konzepts angesehen werden. Eine Skalierung der Parallelisierung oder die Ermittelung des Speedups[6] kann hier daher nicht im Vordergrund stehen. In Abbildung B.4 sind hierzu die Laufzeitmessungen des

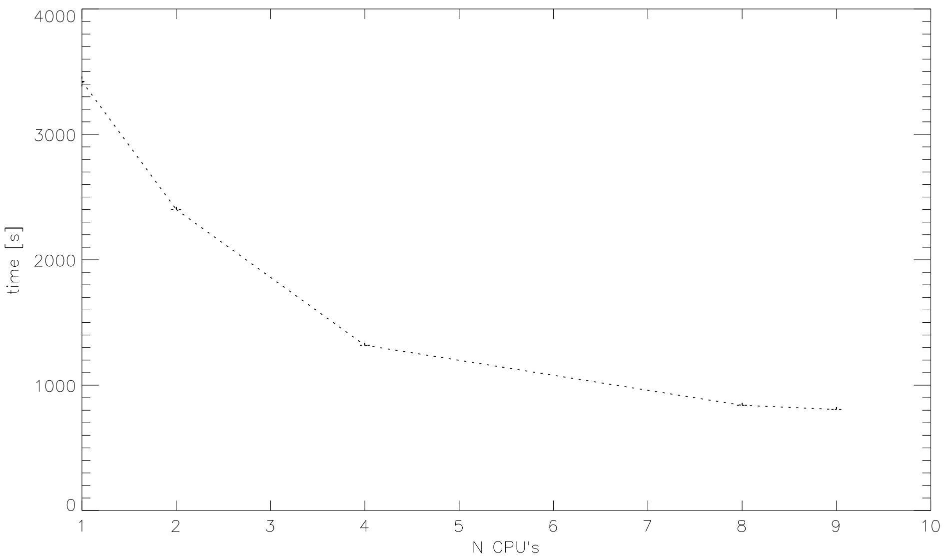


Abbildung B.4: Beschleunigung des atomaren Teils durch den Einsatz der Parallelisierung. Die Leistungsfähigkeit der eingesetzten Maschinen schwankten von 41 MFLOPS bis zu 29 MFLOPS [68].

atomaren Teils bei der Berechnung eines $(\mathrm{MgO})_{75}$-Clusters für verschiedene Anzahlen

[6] Der Speedup s eines parallelisierten Prozesses ist das Verhältnis seiner Laufzeit $t(1)$ auf einem Prozessor zu seiner Laufzeit $t(N)$ auf N Prozessoren.

von Prozessoren in der PVM angegeben. Die Durchsatzzeit für den atomaren Teil, d.h. die Zeit, die scheinbar für dessen Berechnung benötigt wird, verkürzt sich hierbei um etwa einen Faktor 4 von etwa 3500 Sekunden auf einer PVM mit einer CPU bis auf 800 Sekunden beim Einsatz von 9 CPU's.

Literaturverzeichnis

[1] H. Kroto *et al.*, Nature **318**, 162 (1985).

[2] W. Kraetschmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. Huffman, Nature **347**, 354 (1990).

[3] H. Dai *et al.*, Nature **384**, 147 (1996).

[4] R. W. Siegel, Spektrum der Wissenschaft 62 (1997).

[5] M. Kinne, T. Berhardt, B. Kaiser, and K. Rademann, Z. Phys. D **D**, 105 (1997).

[6] H. Göhlich, T. Lange, T. Bergman, and T. Martin, Phys. Rev. Lett. **65**, 748 (1990).

[7] W. de Heer and W. Knight, in *Electronic Properties of Metal Clusters*, Vol. 6 of *Material Science*, 1 ed., edited by G. Benedek, T. Martin, and G. Pacchioni (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo, 1988), Chap. 1, pp. 45–63.

[8] B. Schwarzschild, Physics Today 17 (1997).

[9] P. J. Zieman and A. W. Castleman, Jr., Phys. Rev. B **46**, 13480 (1992).

[10] T. Martin, in *Clusters: What are they?*, Vol. 6 of *Material Science*, 1 ed., edited by G. Benedek, T. Martin, and G. Pacchioni (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo, 1988), Chap. 1, pp. 2–9.

[11] K. Sattler, J. Mühlbach, E. Recknagel, and A. Reyes-Flotte, J. Phys. E **13**, 673 (1980).

[12] O. Heber *et al.*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **B**, 227 (1993).

[13] M. Hoare and J. McInnes, Advances in Physics **32**, 791 (1983).

[14] L. Wille and J. Vennik, J.Phys.A **18**, L419 (1985).

[15] W. Eckardt, Phys. Rev. B **B**, 1558 (1984).

[16] M. Brack, Rev. Mod. Phys. **65**, 677 (1993).

[17] U. Lammers, Master's thesis, University of Osnabrück, 1989.

[18] C. Meyer, Master's thesis, Fachbereich Physik der Universität Osnabrück, 1992.

[19] U. Lammers, A. Mañanes, and G. Borstel, Solid State Communications **71**, 591 (1989).

[20] O. Anderson, in *Linear Methods in Band Theory*, Vol. 113 of *Series B*, nato asi series ed., edited by P. Phariseau and W. Temmerman (Plenum Press, New York, 1984), Chap. 2.

[21] M. Born and R. Oppenheimer, Annalen der Physik **84**, 457 (1927).

[22] G. Lehmann and P. Ziesche, *Elektronische Eigenschaften von Metallen*, 1st ed. (Akademie-Verlag, Berlin, 1984).

[23] in *Crystalline Solids, Fundamentals*, Vol. 1 of *Dynamical Properties of Solids*, edited by G. K. Horton and A. A. Maradudin (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1974), Chap. 4, pp. 191–300, chapter written by: E. G. Brovman and Yu. M. Kagan.

[24] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, *Studienbücher: Chemie* (Teubner, Stuttgart, 1994).

[25] A. Bulgac and D. Kusnezov, Phys. Rev. B **45**, 1988 (1992).

[26] U. Röthlisberger and W. Andreoni, J. Chem. Phys. **94**, 8129 (1991).

[27] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C*, *The Art of Scientific Computing*, 1 ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).

[28] V. Moruzzi, J. Janak, and A. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, 1 ed. (Pergamon Press Inc., New York • Toronto • Oxford • Sydney • Frankfurt • Paris, 1978).

[29] *Lectures on Methods of Electronic Structure Calculations*, *Proceedings of the Miniworkshop on „ Methods of Electronic Structure Calculations" and Working Group on „ Disordererd Alloys"*, 1 ed., edited by V. Kumar, O. Anderson, and A. Mookerjee (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore • New Jersey London • London • Hong Kong, 1992).

[30] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).

[31] W. Kohn and L. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).

[32] P. Vashishta and K. Singwi, Phys. Rev. B **6**, 875 (1972).

[33] R. Gordon and Y. Kim, J. Chem. Phys. **56**, 3122 (1972).

[34] U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. Chem. **5**, 1629 (1972).

[35] O. Gunnarson and B. Lundquist, Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976).

[36] D. Ceperly and B. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).

[37] W. Ekardt, Phys. Rev. B **37**, 9993 (1988).

[38] P. Lipas, M. Koskinen, and M. Manninen, Z. Phys. D **35**, 285 (1995).

[39] M. Brajczewska, C. Fiolhais, and J. Perdew, Int. J. Quant. Chem. Symp. **27**, 249 (1993).

[40] M. López, M. Iñiguez, and J. Alonso, Phys. Rev. B **41**, 5636 (1990).

[41] A. Mañanes, J. Alonso, U. Lammers, and G. Borstel, to be published (1990).

[42] J. Robles, A. Iñiguez, J. Alonso, and A. Mañanes, Z. Phys. D **13**, 269 (1989).

[43] O. Anderson and G. Woolley, Mol. Phys. **26**, 906 (1973).

[44] O. Anderson, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).

[45] O. Anderson, O. Jepsen, and D. Glötzel, in *Canonical description of the band structures of metals*, Vol. 89 of *International School of Physics "Enrico Fermi"*, 1 ed., edited by F. Bassani, F. Fumi, and M. Tosi (North Holland Physics Publishing, North Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1985), Chap. 3, pp. 59–170.

[46] J. Wilkinson, *The Algebraic Eigenvalue Problem* (Clarendon Press, London, 1965).

[47] P. Löwdin, Adv. Phys. **5**, 1 (1956).

[48] in *The Recursion Method and Its Applications*, Vol. 58 of *Springer Series in SOLID-STATE SCIENCES*, Imperial College, edited by D. Pettifor and D. Weaire (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1985).

[49] U. Lammers, Ph.D. thesis, Universität Osnabrück, Osnabrück, 1993.

[50] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinhart and Winston, New York, 1976).

[51] P. J. Zieman and A. Castleman, Jr., J. Chem. Phys. **94**, 718 (1991).

[52] P. J. Zieman and A. W. Castleman, Jr., Phys. Rev. B **44**, 6488 (1991).

[53] W. Saunders, Z. Phys. D **12**, 601 (1989).

[54] J. Broughton and P. Bagus, Phys. Rev. B **36**, 2813 (1987).

[55] J. M. Recio, R. Pandey, A. Ayuela, and A. B. Kunz, J. Chem. Phys. **98**, 4783 (1993).

[56] J. M. Recio and R. Pandey, Phys. Rev. A **47**, 2075 (1993).

[57] *DMol – User Guide*, 2.3.5 ed., Biosym Technologies, San Diego, 1993.

[58] *Density functional methods in chemistry*, 1 ed., edited by J. K. Labanowski and J. W. Andzelm (Springer-Verlag New York Inc., ADDRESS, 1991), dMol Benchmarks and tests.

[59] B. Delley, J. Chem. Phys. **92**, 508 (1990), dMol description.

[60] V. Moruzzi, J. Janak, and A. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, 1 ed. (Pergamon Press Inc., New York • Toronto • Oxford • Sydney • Frankfurt • Paris, 1978).

[61] S. Moukouri and C. Noguera, Z. Phys. D **24**, 71 (1992).

[62] K. Huber, in *Constants of Diatomic Molecules*, Vol. 4 of *Molecular Spectra and Molecular Structure*, edited by G. Herzberg (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).

[63] L. Operti, C. E. Tews, J. MacMahon, Timothy, and B. S. Freiser, J. Am. Chem. Soc. **111**, 9152 (1989).

[64] C. Bauschlicher Jr., B. Lengsfield, and B. Liu, J. Chem. Phys. **77**, 4084 (1982).

[65] *Thermochemical Tables*, 2nd ed., edited by D. Stull and H. Prophet (US Department of Commerce National Bureau of Standards, ADDRESS, 1986).

[66] *The Oxide Handbook*, edited by Samsonov (IFI/Plenum, New York-Washington-London, 1982).

[67] W. A. Saunders, Phys. Rev. B **37**, 6583 (1988).

[68] J. Dongarra, Technical Report No. CS-89-85, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37831 (unpublished).

[69] J. Boyle *et al.*, *Portable Programming for Parallel Processors* (Holt, Rinhart and Winston, ADDRESS, 1987).

[70] R. Butler and E. Lusk, Technical Report No. ANL92/17, Argonne National Laboratory, Mathematics and Computer Science Division (unpublished).

[71] D. Gelernter, ACM Transactions on Programming Language Systems **7**, 80 (1985).

[72] A. Geist *et al.*, Technical Report No. ORNL/TM-12187, Oak Ridge National Laboratory, Engeneering Physics and Mathematics Division, Mathematics Sciences Section, Oak Ridge, Tennessee 37831 (unpublished).

[73] J. Dongarra, A. Geist, R. Manchek, and W. Jiang, in *Proceedings of the Sixth SIAM Conference on Parallel Processing for Scientific Computing*, edited by R. Sincovec (SIAM Publications, Philadelphia, 1993), pp. 873–877.

Die vorliegende Dissertation wurde am Fachbereich Physik der Universität Osnabrück im Rahmen des Graduiertenkollegs „Mikrostruktur oxidischer Kristalle“ in dem Projekt „Elektronische Struktur von oxidischen Mikroclustern“ erstellt. Ich wurde hierbei durch das Graduiertenkolleg und damit von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Land Niedersachsen durch ein Stipendium finanziell unterstützt. Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. G. Borstel danke ich für die interessante Themenstellung und die Betreuung der Arbeit sowie für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeiten.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. A. Ayuela für die gute Zusammenarbeit und seine große Diskussionsbereitschaft.

Für viele interessante Diskussionen über physikalische Themen einerseits und Hard- und Softwarefragen andererseits möchte ich weiterhin Herrn Dr. Habil. A. Postnikov und Herrn Dipl. Phys. H. Ufer danken.

Frau Dr. Geol. M. Schulte und Herrn Dr. R. Kurlemann danke ich an dieser Stelle für die Durchsicht des Manuskripts und ihre Verbesserungsvorschläge.

Schließlich möchte ich Frau Dipl. Chem. H. Elfering für Ihre große Geduld und Ihr, in mich gesetztes, Vertrauen danken.

Mein Dank gilt weiterhin allen nicht namentlich erwähnten Mitgliedern der Arbeitsgruppe Borstel und des Fachbereichs Physik für die gute Arbeitsatmosphäre.