

Einfluss nicht-kovalenter Wechselwirkungen auf die spektroskopischen Eigenschaften adsorbierter Moleküle

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

Angefertigt am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Vorgelegt der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

von

Manuel Hochheim

aus Siegburg

Bonn

2019

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Bredow

2. Gutachter: Prof. Dr. Barbara Kirchner

Tag der Promotion: 17.07.2019

Erscheinungsjahr: 2019

*„Nee, nee, nee! So viel Sand
und keine Förmchen!“*

- Autor unbekannt

Danksagungen

Hiermit möchte ich Prof. Dr. Thomas Bredow danken, der es mir ermöglicht hat, diese Arbeit anzufertigen. Vielen Dank für die Unterstützung, die Erklärungen, die Diskussionen und Anregungen.

Frau Prof. Dr. Barbara Kirchner danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Darüberhinaus gilt mein Dank den übrigen Mitgliedern meiner Promotionskommission, Herrn Prof. Dr. Moritz Sokolowski und Herrn Prof. Dr. Thomas Martin.

Außerdem danke ich meinen Eltern, die mir die Möglichkeit gegeben haben zu studieren und mich immer unterstützt haben.

Weiterhin möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe Bredow für die gute Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt der Studienstiftung des deutschen Volkes. Dieser gilt sowohl für die finanzielle Unterstützung, die es mir ermöglicht hat, meine Forschung intensiv und ungestört zu betreiben, als auch der ideellen Förderung und dem gewaltigen Spektrum an Angeboten, welches das Knüpfen von Kontakten ermöglicht hat und oft interessante Einblicke und neue Sichtweisen eröffnet hat.

Dr. Alexander Paulheim und Christian Marquardt spreche ich für die gute Zusammenarbeit, Erklärungen zu den Experimenten und für bereitgestellte experimentelle Daten meinen Dank aus.

Abschließend bedanke ich mich bei all jenen, die mich auf meinem bisherigen Weg begleitet und unterstützt haben und hier nicht namentlich Erwähnung gefunden haben.

Danke!

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Untersuchung des Einflusses nicht-kovalenter Wechselwirkungen auf die spektroskopischen Eigenschaften adsorbierter Moleküle. Im Fokus steht dabei die Adsorption des 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) auf Alkalimetallchloridoberflächen.

Der Einfluss der Adsorption von PTCDA auf Terrassen und an Stufenkanten der NaCl(100)- und der KCl(100)-Oberfläche auf das Fluoreszenzspektrum von PTCDA wurde durch Simulation der Fluoreszenzspektren auf Dichtefunktionaltheorieniveau untersucht, um die im Experiment gefundenen Änderungen im Fluoreszenzspektrum zu erklären. Im Experiment hat sich ein deutlicher Einfluss der Adsorption auf die Schwingungsfineinstruktur des Fluoreszenzspektrums gezeigt. Nach der Adsorption sind mehr Signale im Spektrum zu sehen. Die Anzahl erhöht sich weiter, wenn die PTCDA Moleküle an Stufenkantenpositionen migrieren, welche bevorzugte Adsorptionspositionen darstellen. Überraschenderweise ergeben sich an Stufenkantenpositionen der KCl(100)-Oberfläche mehr zusätzliche Signale im Spektrum als an Stufenkanten der NaCl(100)-Oberfläche. Mithilfe der berechneten Spektren konnte gezeigt werden, dass die zusätzlichen Signale im Spektrum der adsorbierten Moleküle auf die Verringerung der Symmetrie des Moleküls zurückzuführen sind, wodurch mehr Schwingungen an den elektronischen Übergang koppeln können. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die unterschiedliche Anzahl von Signalen an Stufenkanten von NaCl und KCl auf eine stärkere Geometrieverzerrung des Moleküls während des elektronischen Übergangs auf NaCl-Oberfläche zurückzuführen ist.

Je nach Art und Beschaffenheit der Oberfläche kann es auch zu elektronischen Wechselwirkungen zwischen Oberflächen und adsorbierten Molekülen kommen. Um solche Prozesse akkurat beschreiben zu können, werden Methoden benötigt, die verlässliche elektronische Strukturdaten liefern. Diese müssen aber auch effizient genug sein, damit sie auf große Adsorbatsysteme anwendbar sind. Vielversprechende Kandidaten sind die sogenannten dielektrisch abhängigen globalen (DDH) und reichweitenseparierten Hybridfunktionale (RSDDH). Deshalb wurde die Leistungsfähigkeit und die Basissatzabhängigkeit solcher Funktionale für die Berechnung der elektronischen Struktur von Festkörpern und Oberflächen untersucht. Darüber hinaus wurde eine nicht-empirische Vorschrift für die Anpassung reichweitenseparierter Hybridfunktionale für die Berechnung der elektronischen Struktur von Oberflächen vorgeschlagen, die in Anlehnung an die DDHs auch von der dielektrischen Konstante abhängen. Die resultierenden Ergebnisse sind vergleichbar mit denen der DDHs und den Daten aus der Vielteilchenstörungstheorie in der GW-Näherung.

Um eine verlässliche Referenz für die elektronische Struktur des NaCl Festkörpers und der NaCl(100)-Oberfläche zu generieren, wurde eine umfassende Literaturrecherche über die experimentelle elektronische Struktur von NaCl durchgeführt und auf dieser Basis Referenzdaten vorgeschlagen. Zusätzlich wurden GW Rechnungen auf verschiedenen

Niveaus der Selbstkonsistenz durchgeführt, um eine theoretische Referenz zu schaffen. Außerdem wurde gezeigt, dass auch DDHs und RSDDHs verlässliche Daten für NaCl liefern und deshalb für die Untersuchung ausgedehnter Adsorbatsysteme geeignet sind.

Sogenannte Farbzentren sind prototypische Punktdefekte in Oberflächen, bei denen ein Anion aus der Oberfläche entfernt wird und ein Elektron in der Fehlstelle zurückbleibt. Solche Fehlstellen beeinflussen die elektronische Struktur der Oberfläche und die Interaktion mit adsorbierten Molekülen. Deshalb wurde die Adsorption von PTCDA in der Nähe von Farbzentren in der NaCl(100)-Oberfläche mit DDHs und DDRSHs untersucht. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass das Defektelektron auf das Molekül übertragen wird. Bei Adsorptionsuntersuchungen von Hexachlorbenzol an den gleichen Oberflächendefekten wurde ebenfalls ein Elektronenübertrag mit anschließender Dehalogenierung gefunden. Das abgespaltene Chloridion heilt die defekte Oberfläche aus, was der Reaktion eine starke Triebkraft verleiht.

Publikationsliste

Publikationen in Zusammenhang mit dieser Arbeit

M. Hochheim, A. Paulheim, M. Sokolowski, T. Bredow, Analysis of the Vibronic Spectra of Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Dianhydride Adsorbed on NaCl and KCl, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 24240-24249. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b08540

A. Paulheim, C. Marquardt, M. Sokolowski, M. Hochheim, T. Bredow, H. Aldahhak, E. Rauls, W.G. Schmidt, Surface induced vibrational modes in the fluorescence spectra of PTCDA adsorbed on the KCl(100) and NaCl(100) surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 32891-32902. DOI: 10.1039/c6cp05661j

M. Hochheim, T. Bredow, Band-edge levels of the NaCl(100) surface: Self-consistent hybrid density functional theory compared to many-body perturbation theory, *Phys. Rev. B*, **2018**, *97*, 235447. DOI: 10.1103/PhysRevB.97.235447

M. Hochheim, T. Bredow, Adsorption of PTCDA on NaCl Surfaces with Color Centers: Charge Transfer and Formation of Radical Ions, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*(51), 29426–29434, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b10840

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
1 Einleitung	3
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Vielteilchensysteme	5
2.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung	6
2.2 Dichtefunktionaltheorie	7
2.2.1 Zeitunabhängige Dichtefunktionaltheorie	7
2.2.2 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie	11
2.2.3 Dispersionskorrigierte Dichtefunktionaltheorie	13
2.3 Festkörperquantenchemie	15
2.3.1 Das Kristallgitter	15
2.3.2 Das reziproke Gitter	15
2.3.3 Das Bloch-Theorem	16
2.3.4 Kristallorbitale und Blochfunktionen	16
2.3.5 Born-von Kármán-Randbedingung	17
2.3.6 Das Monkhorst-Pack-Gitter	18
2.3.7 Lineare Abhängigkeiten atomzentrierter Basisfunktionen	18
2.4 Spektroskopie	20
2.4.1 Das Franck-Condon-Prinzip	20
2.4.2 Auswahlregeln und Symmetrie	23
2.5 Schwingungsberechnung	24
3 Simulation von Fluoreszenzspektren	27
3.1 Methodische Details	29
3.2 Modelle	30
3.3 Fluoreszenzspektrum von PTCDA in der Gasphase	32
3.4 Fluoreszenzspektrum von PTCDA auf Terrassenplätzen	36
3.5 Fluoreszenzspektrum von PTCDA an Stufenkanten	41
3.5.1 Berechnung der Fluoreszenzspektren reduzierter Stufenkantenmodelle	41
3.5.2 Berechnung der Fluoreszenzspektren expliziter Stufenkantenmodelle	46
3.6 Zusammenfassung	52

4	Dielektrisch abhängige Funktionale	55
4.1	DDH-Funktionale für finite Systeme	57
4.2	Methodische Details	59
4.3	Basissatzkonvergenz von Festkörperrechnungen	61
4.4	Elektronische Strukturberechnung von Oberflächen	65
4.5	Zusammenfassung	68
5	Elektronische Struktur von Natriumchlorid	71
5.1	Methodische Details	73
5.2	Zusammenfassung experimenteller Daten	74
5.3	Elektronische Strukturdaten aus GW-Rechnungen	77
5.3.1	Fundamentale Bandlücken und Bandpositionen aus GW-Rechnungen	77
5.3.2	Optische Eigenschaften und elektronische Anregungen von NaCl aus GW-BSE-Rechnungen	79
5.4	Elektronische Strukturdaten aus DFT-Rechnungen	82
5.4.1	DFT-Bandlücke	82
5.4.2	DFT Oberflächenbandlagen	83
5.5	Zusammenfassung	87
6	Adsorption an F-Zentren	89
6.1	Methodische Details	91
6.2	Festkörper und freie Oberfläche	93
6.2.1	Defektmodelle	94
6.3	PTCDA-Adsorption auf der NaCl(100)-Oberfläche	95
6.3.1	Adsorption auf der defekten Oberfläche	95
6.4	Adsorption chlorierter Benzolderivate	105
6.4.1	Adsorption auf der intakten Oberfläche	105
6.4.2	Adsorption auf der defekten Oberfläche	106
6.5	Zusammenfassung	110
7	Zusammenfassung und Ausblick	113
8	Anhang	129
8.1	Charaktertafeln	129
8.2	Simulation von Fluoreszenzspektren	131
8.3	Dielektrisch abhängige Funktionale	140
8.4	Elektronische Struktur von NaCl	165
8.5	Adsorption an F-Zentren	175

Kapitel 1

Einleitung

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften von π -konjugierten organischen Molekülen ist hauptsächlich durch die vielversprechende Perspektive motiviert, dass sie eine Schlüsselrolle im aufstrebenden Feld der Nanoelektronik spielen könnten.^[1–3] Es existiert bereits eine Vielzahl von Bauteilen, die aus dünnen Schichten organischer Halbleiter und anorganischen Materialien bestehen. Zu diesen Bauteilen gehören organische Photovoltaikzellen^[4–7], Photosensoren, organische Leuchtdioden^[8–10] und Transistoren^[11–13]. In solchen Bauteilen ist die Grenzfläche zwischen dem organischen und dem anorganischen Teil von großer Bedeutung für die Funktionalität. Da die Interaktion der Moleküle mit dem Substrat die elektronischen Eigenschaften beeinflussen können, steht die Untersuchung dieser Effekte im Fokus experimenteller Arbeiten. Müller *et al.*^[14–17] haben die Interaktion zwischen Molekül und Oberfläche anhand des archetypischen organischen Halbleitermoleküls 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA), das auf der Natriumchlorid NaCl(100)- und Kaliumchlorid KCl(100)-Oberfläche adsorbiert ist, mittels Fluoreszenzspektroskopie bei niedrigen Temperaturen untersucht. Die Fluoreszenzspektroskopie ist ein leistungsfähiges Werkzeug zur Untersuchung der elektronischen Struktur molekularer Systeme. Zusätzlich kann eine Fülle von Informationen über die Grundzustandsschwingungen des untersuchten Moleküls gewonnen werden. Bestimmte Schwingungszustände im elektronischen Grundzustand koppeln an den elektronischen Übergang, was zu einer Schwingungsfinestruktur des elektronischen Übergangssignals führt. Diese Schwingungsfinestruktur ist charakteristisch für jedes Molekül. Die Adsorption auf Oberflächen beeinflusst diese Struktur durch Veränderungen des Potentials und der Geometrie. Es ist jedoch nicht trivial, die Schwingungsfinestruktur aus experimentellen Spektren zu interpretieren. In solchen Fällen können theoretische Berechnungen der schwingungsaufgelösten Spektren für ein besseres Verständnis unerlässlich sein.

Für die Simulation schwingungsaufgelöster Fluoreszenzspektren ist es notwendig, die Gleichgewichtsgeometrien und Normalmoden des Systems im elektronischen Grund- und angeregten Zustand zu kennen. Da für die Simulation der Spektren adsorbierter Moleküle große Modelle notwendig sind, bietet es sich an, Dichtefunktionaltheorie-Methoden (DFT)

für die Berechnungen zu verwenden. Auf die Grundlagen der DFT und der Berechnung von Schwingungsmoden und Fluoreszenzspektren wird in Kapitel 2 dieser Arbeit eingegangen und die Simulation der schwingungsaufgelösten Fluoreszenzspektren von PTCDA auf der NaCl(100)- und der KCl(100)-Oberfläche sowie an Stufenkanten dieser Oberflächen wird in Kapitel 3 behandelt.

Die elektronischen Eigenschaften der Komponenten und ihrer Kombinationen spielt eine entscheidende Rolle für das Design von elektronischen Bauteilen. Besonders wichtig ist dabei die vertikale Ionisationsenergie IE, die vertikale Elektronenaffinität EA und die fundamentale Bandlücke E_g der Materialien. Sie bestimmen unter anderem maßgeblich die natürlichen Bandabstände zwischen verschiedenen Materialien, die die Barrieren für den Elektronentransport an Heteroübergängen in elektronischen Bauelementen und Photovoltaikzellen steuern, sowie die elektronische Wechselwirkung zwischen Molekülen und Oberflächen.^[18] Daher ist die Entwicklung von Methoden zur Untersuchung und Vorhersage der elektronischen Struktur von Materialien ein aktuelles Forschungsgebiet.^[19–24] Viele dieser Methoden basieren auf der Vielteilchenstörungstheorie.^[19,20,22,23] Obwohl diese Methoden genaue Ergebnisse liefern, erfordern sie einen erheblichen Rechenaufwand. Deshalb sind sie für ausgedehnte Systeme kaum anwendbar. Eine kostengünstige Methode stellt auch hier die Kohn-Sham-DFT dar. Besonders in der Festkörper- und Oberflächenquantenchemie sind in den letzten Jahren sogenannte dielektrisch abhängige globale Hybridfunktionale (DDH) und dielektrisch abhängige reichweitenseparierte Hybridfunktionale (DDRSH) populär geworden. In Kapitel 4 wird die Leistungsfähigkeit von DDH-Funktionalen für Festkörperrechnungen und ihre Abhängigkeit vom verwendeten Basissatz untersucht. Darüber hinaus wird eine nicht-emprische Prozedur für die Anpassung von DDRSH-Funktionalen für die Berechnung der elektronischen Struktur von Oberflächen vorgeschlagen und ihre Leistungsfähigkeit untersucht. Die evaluierten Methoden werden in Kapitel 5 für die Untersuchung der elektronischen Struktur von NaCl herangezogen.

Reale Oberflächen sind allerdings nicht perfekt, sondern weisen Baufehler auf. Solche Oberflächendefekte beeinflussen maßgeblich das physikalisch-chemische Verhalten von kristallinen Isolatoroberflächen.^[25] Farbzentren sind prototypische Punktdefekte, bei denen ein Anion als neutrales Atom aus dem Gitter entfernt wird und das verbleibende Elektron im Gitterpotential gebunden ist. Solche Gitterfehler können sowohl im Festkörper (F_B -Zentren) als auch auf der Oberfläche (F_S -Zentren) auftreten. Aufgrund der Bildung des Defekts ergibt sich ein elektronisches Niveau in der Bandlücke des Materials, welches von dem ungepaarten Elektron besetzt wird.^[26,27] Durch ihre starke Wechselwirkung mit Adsorbaten stellen sie oftmals bevorzugte Adsorptionspositionen dar.^[28–30] In experimentellen und theoretischen Untersuchungen wurde sogar ein Elektronentransfer auf Adsorbatmoleküle gefunden.^[26,31] In Kapitel 6 wird die Interaktion von PTCDA und chlorierter Benzolderivate mit F_S -Zentren der NaCl(100)-Oberfläche mithilfe der vorher evaluierten dielektrisch abhängigen Funktionalen untersucht.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Für die Untersuchung und Erforschung der Eigenschaften der Materie auf atomarer und subatomarer Ebene sind quantenmechanische Methoden notwendig. Die Anwendung der Quantenmechanik auf chemische Problemstellungen wird Quantenchemie genannt. Mit ihrer Hilfe kann ein Verständnis der spektroskopischen und der Bindungseigenschaften von Atomen, Molekülen und Festkörpern erreicht werden.^[32,33] Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen beschrieben, auf denen die Berechnungen in dieser Arbeit basieren.

2.1 Vielteilchensysteme

Mit Hilfe der nichtrelativistischen, stationären Schrödingergleichung (2.1) lassen sich mikroskopische Systeme miteinander wechselwirkender Teilchen, wie Atome und Moleküle, die aus M Atomkernen und N Elektronen bestehen, beschreiben.

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) \quad (2.1)$$

Dabei handelt es sich um eine Eigenwertgleichung des Hamiltonoperators \hat{H} zum Eigenwert E , der Gesamtenergie des Systems. Die Eigenfunktion $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$ steht allgemein für eine Vielteilchenwellenfunktion, welche von einem Satz $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ aus N Elektronenkoordinaten und einem Satz $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$ von M Kernkoordinaten abhängt. Für Systeme, die aus Atomen aufgebaut sind, setzt sich \hat{H} wie in Gleichung (2.2) zusammen.

$$\hat{H} = \hat{T}_K + \hat{T}_e + \hat{V}_{KK} + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{ee} \quad (2.2)$$

Die kinetische Energie der Atomkerne und der Elektronen werden durch \hat{T}_K und \hat{T}_e repräsentiert. Die potentielle Energie durch Kern-Kern-Abstoßung, Kern-Elektron-Anziehung und Elektron-Elektron-Abstoßung ist durch \hat{V}_{KK} , \hat{V}_{eK} und \hat{V}_{ee} gegeben.

Die Schrödingergleichung (2.1) lässt sich nur für wenige Systeme wie das Wasserstoffatom exakt lösen. Deshalb ist es für die meisten Systeme notwendig, Näherungen einzuführen. Eine der wichtigsten Näherungen stellt die Born-Oppenheimer-Näherung^[34] dar.

2.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Die sogenannte Born-Oppenheimer-Näherung, oder auch Born-Oppenheimer-Separation, beruht auf der Annahme, dass sich die Kern- und die Elektronenbewegung von einander separieren und getrennt betrachten lassen, da Atomkerne mindestens drei Größenordnungen schwerer sind als Elektronen und ihre Bewegung demnach auf verschiedenen Zeitskalen stattfindet. Die Elektronen können sich folglich annähernd unmittelbar an eine Änderung der Kernkonfiguration anpassen. Diese Annahmen rechtfertigen es den Hamiltonoperator, wie in Gleichung (2.3) gezeigt, als Summe aus einem elektronischen Hamiltonoperator und einem Kernhamiltonoperator darzustellen. Der Kernhamiltonoperator enthält dabei nur Kernanteile, während der elektronische Hamiltonoperator neben den reinen Elektronenanteilen auch Elektron-Kern-Wechselwirkungen enthält.

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_K \quad (2.3)$$

Aufgrund der Separation lässt sich die Wellenfunktion näherungsweise als Produkt aus einer elektronischen und einer Kernwellenfunktion darstellen. Die Kernwellenfunktion $\Psi_K(\mathbf{R})$ ist eine Funktion der Kernkoordinaten \mathbf{R} und die elektronische Wellenfunktion $\Psi_e(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\})$ ist eine Funktion der Elektronenkoordinaten \mathbf{r} und hängt zusätzlich parametrisch von den Kernkoordinaten ab. Die Anwendung des elektronischen Hamiltonoperators auf die elektronische Wellenfunktion ergibt den elektronischen Anteil E_{el} der Gesamtenergie E_{tot} . Wie in Gleichung (2.4) zu sehen ist setzt sich E_{tot} aus E_{el} und der Kern-Kern-Abstoßung zusammen. Z repräsentiert hier die Kernladungszahl und R_{AB} den Kern-Kern-Abstand.

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{A=1}^M \sum_{B=A+1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.4)$$

Das Ziel von Elektronenstrukturberechnungsmethoden ist es, die elektronische Schrödingergleichung zu lösen. Eine der am weitesten verbreiteten Methoden ist die Dichtefunktionaltheorie.

2.2 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) hat sich in den letzten Jahrzehnten als eine der Standardmethoden für die Berechnung von Vielteilchensystemen etabliert. Die DFT ist eine sehr robuste Methode, die ein gutes Verhältnis zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand bietet und somit auch auf große Systeme anwendbar ist. Die Theorie ist für die Berechnung von Grundzustandseigenschaften entwickelt worden. Mithilfe der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie ist allerdings auch die Beschreibung von elektronisch angeregten Zuständen möglich.

2.2.1 Zeitunabhängige Dichtefunktionaltheorie

Die Grundidee der Dichtefunktionaltheorie ist die Annahme, dass alle Systemeigenschaften eines N -Teilchensystems von der Einteilchendichte $\rho(\mathbf{r})$ abhängig sind, die über Gleichung 2.5 definiert ist.

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N |\psi_{el}(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\})|^2 \quad (2.5)$$

Die Teilchendichte ersetzt damit die Wellenfunktion als zentrale Größe. Das quantenmechanische Vielteilchenproblem wird somit auf die effektive Einteilchendichte reduziert.^[35]

Hohenberg-Kohn-Theorem

Die theoretische Basis der DFT wurde 1964 von Hohenberg und Kohn gelegt.^[36] In ihrer Arbeit haben sie eine Reihe von Sätzen formuliert, die heute als Hohenberg-Kohn-Theoreme bekannt sind. Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, dass das externe Potential des N -Teilchensystems bis auf eine Konstante durch die Einteilchendichte bestimmt ist. Damit ist die Grundzustandsenergie E_0 ein eindeutiges Funktional der Einteilchendichte $E[\rho(\mathbf{r})]$.

Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, dass die Grundzustandsenergie der DFT variationell ist. Die exakte Grundzustandsenergie stellt somit nach Gleichung 2.6 die Untergrenze der Energie dar.

$$E[\rho'(\mathbf{r})] \geq E[\rho_0^{ex}(\mathbf{r})] = E_0^{ex} \quad (2.6)$$

Die Grundzustandsenergie einer Testdichte $\rho'(\mathbf{r})$ ist immer größer als die Grundzustandsenergie der exakten Dichte $\rho_0^{ex}(\mathbf{r})$.^[35,36]

Kohn-Sham-Gleichungen

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme rechtfertigen die Verwendung der DFT. Das exakte Dichtefunktional ist jedoch nicht bekannt. Deshalb ist es von großem Interesse, gute Approximi-

mationen des exakten Funktionals zu finden. Das größte Problem stellt die Berechnung der kinetischen Energie der Teilchen $T[\rho(\mathbf{r})]$ dar. Den bis heute meist genutzten Ansatz zur Lösung dieses Problems schlugen Kohn und Sham vor. Sie führten das Orbitalbild wieder in die DFT ein und berechnen die kinetische Energie wechselwirkungsfreier Quasiteilchen $T_{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ unter Verwendung von Einteilchenorbitalen $\psi^{KS}(\mathbf{r})$ exakt. Dies ist notwendig, da die explizite Form von T_{KS} als Funktional der Einteilchendichte nicht bekannt ist. Der verbleibende Teil $T_c[\rho(\mathbf{r})]$, der auf die Korrelation der Teilchen zurückzuführen ist, wird separat behandelt. Das Energiefunktional $E[\rho(\mathbf{r})]$ ist wie in Gleichung (2.7) aufgebaut.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = V_{KK} + V_{eK}[\rho(\mathbf{r})] + T_{KS}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.7)$$

Der Term $J[\rho(\mathbf{r})]$ beschreibt die Coulombwechselwirkung der Elektronen und $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ fasst alle nicht-klassischen Austausch- und Korrelationswechselwirkungen zusammen. Zu diesen gehört auch der nicht exakt bekannte Ausdruck $T_c[\rho(\mathbf{r})]$.

In der Orbitaldarstellung wird die Variation nach den Orbitalen statt nach der Einteilchendichte durchgeführt. Dadurch erhält man die zugehörige Einteilchen-Schrödinger-Gleichung (2.8), die auch Kohn-Sham-Gleichung genannt wird.

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta_i + \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \mathbf{v}_{xc}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

Die Lösungen dieser Gleichung sind die so genannten Kohn-Sham-Orbitale $\psi_i^{KS}(\mathbf{r})$, aus denen wiederum die Einteilchendichte berechnet werden kann. Dabei sind $\mathbf{v}_{xc}(\mathbf{r})$ das Austausch-Korrelationspotential und ϵ_i^{KS} die Einteilchenenergie des i -ten Orbitals. Bis zu diesem Zeitpunkt ist der Kohn-Sham Ansatz exakt, da bei der Herleitung keine Näherungen gemacht werden. Alle nicht bekannten Größen sind in $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ enthalten.

Austausch- und Korrelationsfunktionale

Da für die Vielteilchenwechselwirkungen, die sich in der DFT in $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ verbergen, kein exakter Ausdruck bekannt ist, sind über die Jahre viele Näherungen an das exakte Austausch-Korrelations-Funktional entwickelt worden. Die Funktionale lassen sich in Klassen einteilen und nach der Komplexität der Berechnung ordnen. Mit steigender Komplexität ergibt sich ein höherer Rechenaufwand und es ist eine gesteigerte Genauigkeit zu erwarten. Allerdings lassen sich Dichtefunktionale im Gegensatz zur Wellenfunktionstheorie nicht systematisch verbessern, weshalb eine Erhöhung der Genauigkeit nicht garantiert werden kann. Die wichtigsten Klassen der Austausch- und Korrelationsfunktionale werden im Folgenden kurz in aufsteigender Reihenfolge vorgestellt.

Die einfachste Form der Austausch-Korrelationsfunktionale ist die lokale Dichtenäherung (engl. local density approximation - LDA), in der man davon ausgeht, dass die

2.2. DICHTEFUNKTIONALTHEORIE

Dichte eine sich langsam ändernde Funktion ist, die lokal als homogenes Elektronengas beschrieben werden kann.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{HEG}(\rho(\mathbf{r})) \quad (2.9)$$

Eine Weiterentwicklung stellen Austausch-Korrelationsfunktionale mit Gradienten-näherung (engl. generalized gradient approximation - GGA) dar. Diese Austausch-Korrelationsfunktionale sind nicht nur von der Dichte, sondern auch vom Gradienten der Dichte abhängig. Durch das Einbeziehen des Gradienten der Dichte liefern GGA-Funktionale im Regelfall bessere Ergebnisse für chemische Systeme als LDA-Funktionale, da die Inhomogenität der Dichte in atomaren und molekularen Systemen besser beschrieben wird.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) \quad (2.10)$$

Eine direkte Weiterentwicklung der GGA-Funktionale sind die *meta*-GGA-Funktionale. Bei diesen wird mindestens die zweite Ableitung der Dichte zusätzlich herangezogen.

$$E_{xc}^{mGGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \Delta\rho(\mathbf{r})) \quad (2.11)$$

Weitere Klassen ergeben sich aus der Vermischung von DFT und Wellenfunktionsmethoden. Zu diesen gehören die Hybridfunktionale mit dem Spezialfall der reichweiten-separierten Hybridfunktionale und die Doppelhybridfunktionale. Im Fall der Hybridfunktionale wird ein Teil des Austausches wie im Hartree-Fock-Formalismus berechnet. Für die Berechnung dieses Fock-Austauschs $E_x^{Fock}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ werden Kohn-Sham-Orbitale verwendet und der Fock-Austausch wird dem DFT-Austausch über den Mischungsparameter a nach Gleichung (2.12) beigemischt.

$$E_{xc}^{Hyb}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = a \cdot E_x^{Fock}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + (1 - a) \cdot E_x^{DFT}(\mathbf{r}) + E_c^{DFT}(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

Im Spezialfall der reichweiten-separierten Hybridfunktionale (RSH) wird der Coulomboperator zusätzlich nach Gleichung (2.13) in kurz- (SR) und langreichweitige (LR) Bereiche unterteilt. In diesem Fall ist $\xi(\omega, |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ eine Funktion, die kurz- und langreichweitige Bereiche verbrückt und ω ist der Separationsparameter.

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \underbrace{\frac{1 - \xi(\omega, |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{SR} + \underbrace{\frac{\xi(\omega, |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{LR} \quad (2.13)$$

Meistens wird die Fehlerfunktion und die komplementäre Fehlerfunktion verwendet, um die Coulombinteraktion zu unterteilen. Es ist aber auch möglich, andere Funktionen wie die Thomas-Fermi-Abschirmfunktion zu verwenden.^[37] Somit wird der Fock-Austausch vom Abstand zweier Ladungsträger abhängig. Mit der Aufteilung des Coulomboperators geht Gleichung (2.12) in Gleichung (2.14) über.

$$\begin{aligned}
 E_{xc}^{RSH}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) &= b \cdot E_x^{Fock-lr}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) + (1 - b) \cdot E_x^{DFT-lr}(\mathbf{r}; \omega) + \\
 &c \cdot E_x^{Fock-sr}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) + (1 - c) \cdot E_x^{DFT-sr}(\mathbf{r}; \omega) + E_c^{DFT}(\mathbf{r})
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

Der Anteil an langreichweitigem und kurzreichweitigem Fock-Austausch, der dem lokalen Austausch beigemischt wird, ist durch b und c gegeben. Diese Unterteilung in kurz- und langreichweitige Komponenten kann als DFT-Näherung an die GW-Näherung der Vielteilchenstörungstheorie interpretiert werden, bei denen die Abschirmung des exakten Austausches numerisch in Abhängigkeit von der dielektrischen Funktion berechnet wird.

In den letzten Jahren sind modifizierte Formen der globalen- und reichweitenseparierten Hybridfunktionale besonders in der Festkörper- und Oberflächenquantenchemie sehr populär geworden. Im Falle der selbstkonsistenten globalen Hybridfunktionale^[38,39] wird der Anteil an Fock-Austausch aus der berechneten dielektrischen Konstante ϵ_∞ ermittelt. Der Wichtungsfaktor a entspricht dabei ϵ_∞^{-1} .^[38] Diese Prozedur wird iterativ bis zum Erreichen der Selbstkonsistenz durchgeführt. Oft wird auch nur eine Iteration durchgeführt, um Rechenzeit zu sparen.^[21] Die Berechnung von ϵ_∞ erfolgt über einen störungstheoretischen Ansatz der Kohn-Sham-Gleichung.^[40–42] In diesem Formalismus werden die Elemente des dielektrischen Tensors ϵ_{ij} nach Gleichung (2.15) aus den Elementen des Polarisierbarkeitstensors α_{ij} , der mittels des Volumens V der Elementarzelle auf das Einheitsvolumen normiert wird, erhalten.

$$\epsilon_{ij} = \delta_{ij} + \frac{4\pi}{V} \alpha_{ij} \tag{2.15}$$

Diese Prozedur ist für ein- und zweidimensional periodische Systeme nicht mehr anwendbar, da das Zellvolumen unendlich wird. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Verfahren entwickelt, um RSH-Funktionale für 2D-Oberflächen anzupassen. Weitere Details zu diesen Funktionaltypen sind in Unterabschnitt 4.1 zu finden.

Die letzte Klasse sind die Doppelhybridfunktionale, die hier der Vollständigkeit halber vorgestellt werden. Bei diesen wird nicht nur Austausch aus der Wellenfunktionstheorie beigefügt, sondern auch die DFT-Korrelation wird ergänzt. Ein Teil der Korrelationsenergie wird mittels Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) mit Kohn-Sham-Orbitalen aus einer vorangegangenen Hybridfunktionalberechnung erhalten.^[43]

$$E_{xc}^{Hyb}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = a \cdot E_x^{Fock}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + (1 - a) \cdot E_x^{DFT}(\mathbf{r}) + d \cdot E_c^{MP2}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + (1 - d) \cdot E_c^{DFT}(\mathbf{r}) \tag{2.16}$$

Aufgrund des MP2-Anteils liefern diese Funktionale gute Ergebnisse für Reaktionsenergien und Moleküleigenschaften. Zudem werden Dispersionswechselwirkungen teilweise explizit erfasst.^[43] Die erhöhte Genauigkeit geht aber mit einer deutlichen Steigerung in

2.2. DICHTEFUNKTIONALTHEORIE

der Rechenzeit einher, weshalb Doppelhybridfunktionale für große Systeme schwer einsetzbar sind.

2.2.2 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Bis zu diesem Punkt wurde die DFT als reine Grundzustandstheorie betrachtet. Mit Hilfe der zeitabhängigen DFT (engl. time dependent-density functional theory - TD-DFT) ist es möglich, elektronisch angeregte Zustände zu berechnen. Die TD-DFT beruht auf der Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung (2.17).

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r},\{\mathbf{R}\},t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\{\mathbf{R}\},t) = E\Psi(\mathbf{r},\{\mathbf{R}\},t) \quad (2.17)$$

Die Vielteilchenwellenfunktion $\Psi(\mathbf{r},\{\mathbf{R}\},t)$ ist nun zusätzlich von der Zeit abhängig. Der Hamiltonoperator setzt sich aus dem zeitunabhängigen Hamiltonoperator und einem zeitabhängigen Störoperator zusammen, der z.B. einem zeitabhängigen elektrischen Feld entspricht.

Runge-Gross-Theorem

Die formale Grundlage der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie ist das Runge-Gross-Theorem.^[44] Es zeigt, dass das zeitabhängige äußere Potential $v_{ext}(\mathbf{r},t)$ bis auf eine räumlich konstante, zeitabhängige Funktion, durch die zeitabhängige Dichte $\rho(\mathbf{r},t)$ bestimmt ist. Damit ist es das zeitabhängige Analogon zum ersten Hohenberg-Kohn-Theorem und stellt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem zeitabhängigen Potential und der zeitabhängigen Einteilchendichte her.

Das Wirkungsintegral

Neben dem Runge-Gross-Theorem existiert auch ein Analogon zum zweiten Hohenberg-Kohn-Theorem für die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie. Es lässt sich allgemein zeigen, dass die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung einem stationären Punkt des quantenmechanischen Wechselwirkungsintegrals (2.18) entspricht.

$$A[\rho(\mathbf{r},t)] = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \Psi(\mathbf{r},t) \left| i\frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right| \Psi(\mathbf{r},t) \right\rangle \quad (2.18)$$

Demnach besitzt $A[\rho(\mathbf{r},t)]$ einen stationären Punkt bei der exakten Dichte. Also kann die exakte Dichte durch Variation von $A[\rho(\mathbf{r},t)]$ bezüglich der Dichte gefunden werden.

Zeitabhängige Kohn-Sham-Gleichungen

Das Runge-Gross-Theorem rechtfertigt die Verwendung der zeitabhängigen Dichte als zentrale Größe zur Beschreibung des quantenmechanischen Vielteilchenproblems und zeigt,

dass alle Systemeigenschaften Funktionale der zeitabhängigen Einteilchendichte sind. Analog zur zeitunabhängigen DFT wird zur Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung der Kohn-Sham-Ansatz verwendet. An Stelle von Gleichung (2.17) wird die zeitabhängige Schrödingergleichung nichtwechselwirkender Teilchen gelöst, die die gleiche Dichte ergibt wie das wechselwirkende System.

Die zugehörige Vielteilchenwellenfunktion ist eine Slaterdeterminante und die zugehörigen Orbitale werden durch die Lösung der zeitabhängigen Kohn-Sham-Gleichung (2.19) erhalten.

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_j(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{1}{2} \Delta_j + \sum_A^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}, t) \right) \psi_j(\mathbf{r}, t) \quad (2.19)$$

Die zeitabhängige ist wie die zeitunabhängige Kohn-Sham-Gleichung eine effektive Einteilchengleichung, bei der sich jedes Quasiteilchen im mittleren Feld der anderen Teilchen bewegt. Auch die zeitabhängige Kohn-Sham-DFT ist bis zu diesem Zeitpunkt exakt, da alle nicht bekannten Vielteilcheneffekte im Austausch-Korrelationspotential enthalten sind. Da kein exakter Ausdruck bekannt ist, müssen erneut Näherungen an den exakten Ausdruck eingeführt werden.

Linear-Response TD-DFT

Anstatt die exakte zeitliche Entwicklung der Ausgangskonfiguration zu berechnen, ist es üblich, ein schwaches äußeres Feld als Störung des Systems einzuführen, um die lineare Reaktion auf dieses Feld zu berechnen.

Durch Fouriertransformation wird die Antwortfunktion in den Frequenzraum überführt, so dass das System bei einer bestimmten Störungsfrequenz angeregt wird. Dieser Ansatz ist als linear-response TD-DFT (LR-TD-DFT) bekannt. Da es sich dabei um den am weitesten verbreiteten Ansatz handelt, wird er meistens nur als TD-DFT bezeichnet. Die Anregungsenergien ω des Systems werden durch die Lösung der sogenannten TD-DFT-Gleichung (2.20) erhalten.

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

Die auftretenden Matrixelemente sind in den Gleichungen (2.21) und (2.22) gegeben.

$$A_{ik,jl} = \delta_{ij} \delta_{kl} (\varepsilon_k - \varepsilon_i) + (ik|jl) + (ik|f^{xc}|jl) \quad (2.21)$$

$$B_{ik,jl} = (ik|lj) + (ik|f^{xc}|lj) \quad (2.22)$$

Die Indizes i und j stehen hierbei für besetzte Orbitale und k und l für virtuelle Orbitale. Die Zweielektronenintegrale $(ik|jl)$ und $(ik|lj)$, die in der Mullikennotation aufgeführt sind, stellen die Antwort der Coulombintegrale auf die äußere Störung

2.2. DICHTEFUNKTIONALTHEORIE

dar. f_{xc} ist der sogenannten Austausch-Korrelations-Kernel, der in der weit verbreiteten adiabatischen lokalen Dichtenäherung (ALDA) der zweiten Ableitung des Austausch-Korrelationsfunktionals entspricht:

$$f^{xc} = \frac{\partial^2 E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r}) \partial \rho(\mathbf{r}')} \quad (2.23)$$

Obwohl TDDFT in der semilokalen Näherung gute Ergebnisse für Valenzanregungen liefert, ergeben sich große Fehler für Anregungen, bei denen es zu einer Ladungsseparation (engl. charge-transfer - CT) kommt. Die zugehörigen Anregungsenergien werden in der Regel drastisch unterschätzt und die Potentialkurven der CT-Zustände weisen nicht die korrekte $1/R$ -Abhängigkeit entlang der Ladungsseparationskoordinate R auf. In der Realität ziehen sich positive und negative Ladungen in CT-Zuständen elektrostatisch an und somit muss sich für die Separation der Ladungen eine attraktive $1/R$ -Abhängigkeit ergeben.^[45] In CT-Anregungen ist R sehr groß. Für diesen Fall geht die Überlappung zwischen den besetzten und virtuellen Orbitalen aufgrund der räumlichen Trennung gegen Null. Deshalb reduziert sich Gleichung (2.21) auf die Differenz der Orbitalenergien und Gleichung (2.22) wird zu Null. Dies erklärt die Unterschätzung der Anregungsenergie, da die Anregung für diesen Grenzfall der HOMO-LUMO-Differenz entspricht. Diese wird durch LDA- und GGA-Funktionale systematisch unterschätzt.^[46]

Eine Möglichkeit, um dieses Problem abzumildern, ist die Einführung von nicht-lokalem Austausch. Für globale Hybridfunktionale gehen die Gleichungen (2.21) und (2.22) in die Gleichungen (2.24) und (2.25) über, bei denen σ und τ die Spinvariablen darstellen.

$$A_{ik\sigma,jl\tau} = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{kl} (\varepsilon_{k\sigma} - \varepsilon_{i\tau}) + (i_{\sigma} k_{\sigma} | j_{\tau} l_{\tau}) - a (i_{\sigma} j_{\sigma} | k_{\tau} l_{\tau}) + (1 - a) (i_{\sigma} k_{\sigma} | f_{\sigma\tau}^{xc} | j_{\tau} l_{\tau}) \quad (2.24)$$

$$B_{ik\sigma,jl\tau} = (i_{\sigma} k_{\sigma} | l_{\tau} j_{\tau}) - \delta_{\sigma\tau} a (i_{\sigma} l_{\sigma} | k_{\tau} j_{\tau}) + (1 - a) (i_{\sigma} k_{\sigma} | f_{\sigma\tau}^{xc} | l_{\tau} j_{\tau}) \quad (2.25)$$

Für große R wird Gleichung (2.25) weiterhin zu Null. In Gleichung (2.24) bleibt bei großen Abständen neben der Differenz der Orbitalenergien auch der dritte Term von Null verschieden. Er entspricht einem Coulombintegral, da die erzeugten Löcher (Orbitale i und j) mit den Elektronen (Orbitale k und l) wechselwirken, was der elektrostatischen Anziehung im CT-Zustand entspricht. Dieser Term ist folglich entscheidend für die korrekte $1/R$ -Abhängigkeit der potentiellen Energiekurve entlang der Separationskoordinate.^[45] Deshalb sind globale und reichweitenseparierte Hybridfunktionale deutlich besser geeignet, um CT-Anregungen im TDDFT-Formalismus zu beschreiben.

2.2.3 Dispersionskorrigierte Dichtefunktionaltheorie

Langreichweitige dispersive Wechselwirkungen spielen eine entscheidende Rolle für die Beschreibung nicht-kovalenter Wechselwirkungen. Bei der Physisorption von organischen

Molekülen auf anorganischen Oberflächen ist der Dispersionsanteil oft für mehr als die Hälfte der Adsorptionsenergie verantwortlich.^[47]

Dispersionswechselwirkungen resultieren aus der Vielteilchenkorrelation separierter Fragmente. Um Dispersionswechselwirkungen wenigstens teilweise korrekt zu beschreiben, sind demnach Methoden nötig, die langreichweitige Elektronenkorrelation explizit mit einbeziehen. In LDA- und GGA-Funktionalen ist die Elektronenkorrelation lediglich semilokal im Austausch-Korrelationsfunktional enthalten und sie sind damit nicht in der Lage, Dispersionswechselwirkungen zu beschreiben.

Um diese Schwachstelle der DFT zu korrigieren, sind verschiedene Ansätze entwickelt worden.^[48] In dieser Arbeit wird die sogenannte D3-Korrektur^[49,50] mit Becke-Johnson-Dämpfung^[51] verwendet. In dieser wird die Dispersionsenergie nach Gleichung (2.26) berechnet, welche einer Multipolentwicklung entspricht, die in der Regel nach dem zweiten Term abgebrochen wird, da die Folgeterme normalerweise nur noch einen geringen Beitrag liefern. Dabei werden die Wechselwirkungen zwischen allen Atompaaren AB berechnet.

$$E_{disp} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n + f(R_{AB}^0)} \quad (2.26)$$

R_{AB} ist der Abstand der Kerne A und B , s_n sind Skalierungsfaktoren, $f(R_{AB}^0)$ ist eine Dämpfungsfunktion und C_n^{AB} ist der Dispersionskoeffizient n -ter Ordnung. Die Skalierungsfaktoren werden an die jeweilige Methode angepasst und gewährleisten die korrekte Asymptotik. Der C_6^{AB} -Koeffizient wird mit Hilfe der Casimir-Polder-Formel (2.27) für ausgewählte Referenzsysteme berechnet.

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty d\omega \alpha^A(i\omega) \alpha^B(i\omega) \quad (2.27)$$

$\alpha(i\omega)$ ist die gemittelte Dipolpolarisierbarkeit mit imaginärer Frequenz ω . Die Dispersionskoeffizienten werden durch die Wahl entsprechender Referenzsysteme in Abhängigkeit von der Koordinationszahl ermittelt.

Die Dämpfungsfunktion verhindert, dass die Dispersionskorrektur für geringe Abstände eine unendliche Stabilisierung verursacht. Stattdessen sorgt sie dafür, dass die Dispersionsenergie bei kleinen Abständen auf einen festen Wert konvergiert. Die gebräuchlichste Dämpfungsfunktion ist die Becke-Johnson-Dämpfung Gleichung (2.28).

$$f(R_{AB}^0) = a_1 R_{AB}^0 + a_2; \quad R_{AB}^0 = \sqrt{\frac{C_8^{AB}}{C_6^{AB}}} \quad (2.28)$$

Die Skalierungsfaktoren s_n und die Dämpfungsfaktoren a_1 und a_2 müssen für jede Methode empirisch bestimmt werden. Abgesehen von diesen wird auf die Verwendung empirischer Parameter verzichtet.

2.3 Festkörperquantenchemie

Der Begriff Festkörper bezeichnet im Allgemeinen Materie im festen Aggregatzustand. Festkörper sind aus Elementarbausteinen zusammengesetzt, die dreidimensional angeordnet sind. Wenn diese Anordnung unregelmäßig ist, dann spricht man von amorphen und bei einer regelmäßigen Anordnung von kristallinen Festkörpern. Dieser Abschnitt befasst sich mit der theoretischen Beschreibung kristalliner Festkörper.

2.3.1 Das Kristallgitter

Eine Einheit von dreidimensional-periodisch angeordneten Atomen bezeichnet man als Kristall. Das Kristallgitter ist hingegen ein rein geometrisches Konstrukt, welches unabhängig von der Atomsorte ist. Wenn die Gitterpunkte identisch von Atomen umgeben sind, dann beschreiben diese den Kristall. Das Kristallgitter lässt sich aus einer dreidimensionalen Aneinanderreihung von Parallelepiped, den so genannten Einheitszellen, konstruieren. Die Zelle mit dem geringsten Volumen entspricht genau einem Gitterpunkt und wird primitive Elementarzelle (engl. primitive unit cell - PUC) genannt. Eine andere Möglichkeit, die Elementarzelle zu wählen, ist die konventionelle Elementarzelle (engl. conventional unit cell - CUC). Dabei handelt es sich um die kleinstmögliche Zelle, die die gesamte Kristallsymmetrie widerspiegelt.

$$\mathbf{t} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i; \quad n_i \in \mathbb{Z}, \quad \hat{t} \mathbf{r} = \mathbf{r} + \mathbf{t} \quad (2.29)$$

Die Basisvektoren der primitiven Elementarzelle \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 und \mathbf{a}_3 spannen die Einheitszelle auf. Aus der Gesamtheit der Linearkombinationen der Basisvektoren \mathbf{t} ergibt sich das Kristallgitter. Dabei sind äquivalente Gitterpunkte nach Gleichung (2.29) über den Translationsoperator \hat{t} miteinander verknüpft.

2.3.2 Das reziproke Gitter

Neben dem Realraum ist in der Festkörperphysik auch der reziproke Raum von großer Bedeutung. Dieser wird durch die zugehörigen reziproken Gittervektoren \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 und \mathbf{b}_3 definiert. Über Gleichung (2.30) stehen die reziproken Gittervektoren in direkter Verbindung mit den realen Gittervektoren.

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.30)$$

Die Translationsbeziehung im Realraum lässt sich auch auf den reziproken Raum überführen. Im reziproken Raum sind alle Gitterpunkte ebenfalls durch Translation entlang der reziproken Gittervektoren zu erreichen. Im reziproken Raum wird der Translationsvektor \mathbf{g} reziproker Gittervektor genannt.

Allerdings unterscheidet sich die Definition der Elementarzelle im reziproken Raum von der im Realraum. Im reziproken Raum wird die erste Brillouin-Zone (IBZ) als Elementarzelle gewählt. Diese entspricht der Wigner-Seitz-Zelle (WSZ) im Realraum. Sie wird konstruiert, indem die Verbindungslinien zwischen einem Gitterpunkt und all seinen Nachbarpunkten gezogen werden. Diese Verbindungslinien werden durch mittelsenkrechte Ebenen, die senkrecht zu diesen sind, halbiert. Das kleinste geschlossene Volumen definiert dann die IBZ.

2.3.3 Das Bloch-Theorem

Das Bloch-Theorem stellt die allgemeine Lösung der stationären Schrödingergleichung für periodische Systeme dar. Laut dieses Theorems lässt sich die Wellenfunktion des Kristalls durch die Wellenfunktion einer Referenzelementarzelle beschreiben. Das Kristallpotential $\hat{V}_p(\mathbf{r})$ ist unendlich und weist die Periodizität des Gitters auf. Deshalb ist es translationsinvariant bezüglich der Gittervektoren.

$$\hat{V}_p(\mathbf{r}) = \hat{V}_p(\mathbf{r} + \mathbf{t}) \quad (2.31)$$

Da auch der Operator der kinetischen Energie translationsinvariant ist, ist es auch der vollständige Hamiltonoperator \hat{H}_p .

$$\hat{H}_p \psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2} \Delta + \hat{V}_p(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

\hat{H}_p und $\hat{\mathbf{t}}$ kommutieren, weshalb die Eigenfunktionen $\psi(\mathbf{r})$ zum Eigenwert ε auch Eigenfunktionen von $\hat{\mathbf{t}}$ sind. Die zugehörigen Eigenwerte sind ebene Wellen $e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{t})}$, wobei \mathbf{k} ein beliebiger Vektor des reziproken Gitters ist.

$$\hat{\mathbf{t}} \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{t})} \psi(\mathbf{r}); \quad \text{mit } \mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 k_i \mathbf{b}_i; \quad k_i \in \mathbb{R} \quad (2.33)$$

Gleichung (2.33) stellt das eigentliche Blochtheorem dar. Es wird deutlich, dass die Eigenfunktionen nicht zwingend gitterperiodisch sein müssen. Sie können sich in den Elementarzellen um Phasenfaktoren unterscheiden. Dennoch lässt sich die Wellenfunktion an jedem Gitterpunkt bestimmen, wenn sie im Volumen der PUC bekannt ist.

2.3.4 Kristallorbitale und Blochfunktionen

Die Eigenfunktionen $\psi(\mathbf{r})$ von \hat{H}_p lassen sich als Produkt einer ebenen Welle $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ und einer gitterperiodischen Funktionen $u^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ schreiben.

$$\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.34)$$

2.3. FESTKÖRPERQUANTENCHEMIE

Diese sind unter dem Namen Blochfunktionen bekannt und sie lassen sich in einer Basis aus ebenen Wellen oder aus Atomorbitalen $\chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$ entwickeln.

$$\psi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_A e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}} \chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \quad (2.35)$$

Für den Fall einer Basis aus Atomorbitalen wird jede Blochfunktion aus einem Atomorbital $\chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$ an jedem translationsäquivalenten Atom zusammengesetzt.

Kristallorbitale (engl. crystalline orbitals - CO) $\phi_a^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ können als Linearkombination von Blochfunktionen $\psi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ dargestellt werden. Dieses Vorgehen ist analog zum LCAO-Ansatz für finite Systeme und wird LCBF-Ansatz (linear combination of Bloch functions) genannt.

2.3.5 Born-von Kármán-Randbedingung

Die diskutierte Theorie der Festkörper ist bis zu diesem Punkt immer von unendlich ausgedehnten Festkörpern ausgegangen. Reale Kristalle hingegen sind endlich. Sie beinhalten eine endliche Menge an Elementarzellen und haben feste Grenzen in Form von Oberflächen. Eine Beschreibung des Kristalls als endliches Gebilde hätte allerdings den Verlust der Translationsinvarianz zur Folge, die die Berechnungen erleichtert. Um der Endlichkeit des Kristalls gerecht zu werden, ohne die Translationsinvarianz zu verlieren, werden periodische Randbedingungen eingeführt.

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j); \quad j \in \{1,2,3\}; \quad N_j \in \mathbb{N} \quad (2.36)$$

Die Anzahl der Einheitszellen in den drei Raumrichtungen N_j

$$N = \prod_{j=1}^3 N_j \quad (2.37)$$

bestimmen die Anzahl der Elementarzellen in der so genannten Hauptregion, mit der die Translationssymmetrie des Kristalls beschrieben wird. Die Anwendung der periodischen Randbedingungen auf die Blochfunktionen führt zu Gleichung (2.38).

$$\psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_j \mathbf{a}_j) = e^{i\mathbf{k}N_j \mathbf{a}_j} \psi^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.38)$$

Gleichung (2.36) ist aber nur unter der Bedingung $e^{i\mathbf{k}N_j \mathbf{a}_j} = 1$ erfüllt.

$$e^{i\mathbf{k}N_j \mathbf{a}_j} = e^{i \sum_{i=1}^3 k_i \mathbf{b}_i N_j \mathbf{a}_j} = e^{i \sum_{i=1}^3 k_i 2\pi \delta_{ij} N_j} = e^{i2\pi k_j N_j} = 1 \quad (2.39)$$

Aus den Umformungen in Gleichung (2.39) ergibt sich die Form erlaubter Wellenvektoren \mathbf{k} , die in Gleichung (2.40) gegeben ist.

$$\boldsymbol{\kappa} = \sum_{j=1}^3 \frac{2\pi m_j}{N_j} \mathbf{b}_j; \quad m_j \in \mathbb{Z} \quad (2.40)$$

Da m_j nicht weiter beschränkt ist, kann es immer noch unendlich viele Kristallorbitale geben, weil diese in Blochfunktionen entwickelt werden. Der Wellenvektor ist jedoch 2π -periodisch, weshalb es ausreichend ist, das Intervall $m_j \in [0,1]$ bzw. $m_j \in [-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ zu betrachten. Dieses Intervall entspricht der irreduziblen Brillouin-Zone (IBZ).

2.3.6 Das Monkhorst-Pack-Gitter

Eine Möglichkeit für die Umsetzung der Born-von Kármán-Randbedingung ist das Monkhorst-Pack-Gitter.^[52] Dieses lässt sich aus drei Vektoren aufbauen.

$$\frac{\mathbf{b}_1}{s_1}, \frac{\mathbf{b}_2}{s_2}, \frac{\mathbf{b}_3}{s_3} \quad (2.41)$$

Das reziproke Gitter wird über die Shrinkingfaktoren s_i in gleich große Intervalle unterteilt. Da über diese Faktoren die erlaubten Wellenvektoren ausgewählt werden, bestimmen sie die Anzahl der κ -Punkte. Berücksichtigt werden nur die κ -Punkte, die sich innerhalb der IBZ befinden. Symmetrieäquivalente Punkte auf den Rändern werden durch Wichtungsfaktoren einbezogen.

2.3.7 Lineare Abhängigkeiten atomzentrierter Basisfunktionen

Die Verwendung atomzentrierter Basisfunktionen kann besonders in Festkörperrechnungen lineare Abhängigkeiten verursachen, die zu numerischen Instabilitäten führen. Für einen bestimmten Hamiltonoperator (Hartree-Fock, KS-DFT, etc.) werden die Entwicklungskoeffizienten, die die Atomorbitale zu Molekülorbitalen bzw. Kristallorbitalen linear kombinieren, über die iterative Lösung der Roothaan-Hall-Gleichungen (2.42) erhalten.

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (2.42)$$

Dabei ist \mathbf{F} die Fockmatrix, \mathbf{C} die Matrix der Entwicklungskoeffizienten und \mathbf{S} die Überlappungsmatrix. $\boldsymbol{\varepsilon}$ ist eine Diagonalmatrix, die die Orbitalenergien enthält. \mathbf{S} ist in Gleichung (2.42) enthalten, da atomzentrierte Basisfunktionen normiert, aber nicht orthogonal sind. Um die Gleichung in ein Matrixeigenwertproblem zu überführen, müssen die Basisfunktionen orthogonalisiert werden. Dafür ist es notwendig, eine Transformationsmatrix \mathbf{X} zu finden, die Gleichung (2.43) erfüllt.

$$\mathbf{X}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{X} = \mathbb{1} \quad (2.43)$$

Ein weit verbreitetes Verfahren ist die symmetrische Orthogonalisierung. Bei diesem Verfahren wird $\mathbf{X} = \mathbf{S}^{-1/2}$ gewählt. Für die Berechnung von \mathbf{X} wird \mathbf{S} über eine unitäre

2.3. FESTKÖRPERQUANTENCHEMIE

Transformation diagonalisiert, die inverse Quadratwurzel jedes Eigenwertes gezogen und anschließend zurücktransformiert.

Wenn Basisfunktionen linear abhängig oder nahe der linearen Abhängigkeit sind, ergeben sich sehr kleine Eigenwerte von \mathbf{S} . Solche kleinen Eigenwerte führen zu numerischen Instabilitäten, da mit der Transformationsmatrix auch \mathbf{F} und \mathbf{C} transformiert werden. Durch das iterative Lösen von Gleichung (2.42) schaukeln sich diese Ungenauigkeiten bei jedem Zyklus weiter auf. Solche kleinen Eigenwerte treten besonders in Festkörperrechnungen mit periodischen Randbedingungen auf, wenn der Basissatz Funktionen mit kleinem Orbitalexponent enthält. Diese Funktionen sind sehr diffus und reichen weit in den Raum hinein.

Eine Möglichkeit, das Problem der kleinen Eigenwerte zu lösen, besteht darin die K Eigenwerte in der diagonalisierten Überlappungsmatrix nach absteigender Größe zu sortieren und die m kleinsten Eigenwerte, die unterhalb eines Grenzwertes liegen, als zu klein zu klassifizieren. Um diese m -Eigenwerte zu eliminieren, werden die letzten m Spalten von \mathbf{X} abgeschnitten. Daraus resultiert eine $K \times (K - m)$ -Transformationsmatrix, mit der lediglich $K - m$ orthonormale Basifunktionen erhalten werden.^[53,54]

2.4 Spektroskopie

Chemische Systeme können mit elektromagnetischer Strahlung in Wechselwirkung treten und so in angeregte Zustände versetzt werden. Welcher Prozess durch die Wechselwirkung angeregt wird, hängt von der Energie der Strahlung ab. Mikrowellen- und Infrarotstrahlung sind vergleichsweise niederenergetisch und regen Rotationen und Vibrationen an. Hochenergetische Röntgenstrahlung hingegen regt Rumpfelektronen in das Kontinuum an. Zwischen diesen Bereichen befindet sich der für den Menschen sichtbare Spektralbereich und der Nah-UV-Bereich ($400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$). Diese Strahlung kann chemische Systeme in elektronisch angeregte Zustände versetzen. Die genaue Energie, die für die jeweilige Anregung nötig ist, hängt vom System ab. Durch die Messung der Strahlung, die ein System aufnimmt oder abgibt, lassen sich Rückschlüsse auf Systemeigenschaften ziehen. Im Rahmen dieser Arbeit wird hauptsächlich auf Infrarot-, Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie eingegangen.

Bei der IR-Spektroskopie werden Molekülschwingungen durch Bestrahlung mit Infrarotlicht angeregt und die Absorption oder Transmission gemessen. Damit eine Schwingung durch Infrarotlicht angeregt werden kann, muss durch die Schwingung eine Dipolmomentänderung des Moleküls auftreten. Alle Schwingungen, die dieses Kriterium nicht erfüllen sind IR-inaktiv und somit im IR-Spektrum nicht zu sehen.

Bei der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie werden elektronische Übergänge angeregt. In beiden Fällen werden Moleküle mit polychromatischem Licht in elektronisch angeregte Zustände überführt. Die beiden Spektroskopieformen unterscheiden sich hauptsächlich durch die jeweilige Messgröße. In der Absorptionsmessung wird erfasst, welchen Teil der Strahlung das Molekül aufgenommen hat, um in den elektronisch angeregten Zustand überzugehen. Bei der Fluoreszenzspektroskopie hingegen wird das Licht gemessen, das die Probe abstrahlt, wenn der elektronisch angeregte Zustand zerfällt und das Molekül in den elektronischen Grundzustand zurückfällt.

2.4.1 Das Franck-Condon-Prinzip

Der elektronische Übergang von Molekülen ist fast immer mit Schwingungsanregungen gekoppelt. Dieses Phänomen wird mit dem Franck-Condon-Prinzip beschrieben. Das Franck-Condon-Prinzip ist eine wichtige Konsequenz der BO-Separation (siehe 2.1.1) in der Spektroskopie und bestimmt die Intensität der vibronischen Feinstruktur von elektronischen Übergängen in Molekülspektren.^[33]

Die Anregung von Valenzelektronen eines Moleküls mit sichtbarem bzw. UV-Licht erfolgt im Mittel in 10^{-15} s. Die Periodendauer einer Molekülschwingung hingegen liegt im Mittel bei 10^{-13} s. Die elektronische Anregung erfolgt demnach ca. 100 mal schneller als die Änderung der Kernkonfiguration in Folge einer Molekülschwingung. Die Geometrie des Moleküls ändert sich deshalb während der elektronischen Anregung nur unwesent-

2.4. SPEKTROSKOPIE

lich. Da sich die Equilibriumsgeometrie des Moleküls im elektronisch angeregten Zustand von der im elektronischen Grundzustand unterscheidet, gehen mit diesen elektronischen Anregungen Änderungen des Schwingungszustandes einher.^[55]

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Übergang zwischen zwei Zuständen durch das oszillierende elektrische Feld einer Lichtwelle induziert wird, ist proportional zum Dipolmomentmatrixelement $\langle \Psi_{e's'} \Psi_{\nu'} | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \Psi_{es} \Psi_{\nu} \rangle$. $|\Psi_{es} \Psi_{\nu}\rangle$ steht dabei für einen Schwingungszustand im elektronischen Grundzustand und $|\Psi_{e's'} \Psi_{\nu'}\rangle$ für einen Schwingungszustand im elektronisch angeregten Zustand. Wie Gleichung (2.44) zeigt, ist der Dipolmomentoperator $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ die Vektorsumme der Positionsvektoren von Elektronen und Kernen gewichtet mit ihrer Ladung.

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = -e \sum_i^n \mathbf{r}_i + e \sum_A^M Z_A \mathbf{R}_A = \hat{\boldsymbol{\mu}}_e + \hat{\boldsymbol{\mu}}_N \quad (2.44)$$

Durch die Einführung der BO-Separation gilt $|\Psi_{es} \Psi_{\nu}\rangle = |\Psi_{es}\rangle |\Psi_{\nu}\rangle$ und es wird angenommen, dass die elektronische Wellenfunktion nur schwach von der Kernwellenfunktion abhängt. Daraus resultiert das Übergangsdipolmomentmatrixelement in Gleichung (2.45). Da die elektronischen Wellenfunktionen weiterhin orthogonal zueinander sind, ist $\langle \Psi_{e's'} | \Psi_{es} \rangle = 0$. Damit verschwindet der erste Term der Gleichung. Die zugehörigen Schwingungswellenfunktionen hingegen gehören zu unterschiedlichen elektronischen Zuständen und sind Lösungen verschiedener Schrödingergleichungen. Deshalb sind sie nicht mehr notwendigerweise orthogonal zueinander.

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \Psi \rangle &= \langle \Psi_{e's'} \Psi_{\nu'} | \hat{\boldsymbol{\mu}}_e + \hat{\boldsymbol{\mu}}_N | \Psi_{es} \Psi_{\nu} \rangle \\ &= \langle \Psi_{e's'} \Psi_{\nu'} | \hat{\boldsymbol{\mu}}_N | \Psi_{es} \Psi_{\nu} \rangle + \langle \Psi_{e's'} \Psi_{\nu'} | \hat{\boldsymbol{\mu}}_e | \Psi_{es} \Psi_{\nu} \rangle \\ &= \underbrace{\langle \Psi_{e's'} | \Psi_{es} \rangle}_{\delta_{e'e}=0} \langle \Psi_{\nu'} | \hat{\boldsymbol{\mu}}_N | \Psi_{\nu} \rangle + \langle \Psi_{\nu'} | \Psi_{\nu} \rangle \langle \Psi_{e's'} | \hat{\boldsymbol{\mu}}_e | \Psi_{es} \rangle \end{aligned} \quad (2.45)$$

Das resultierende Matrixelement ist demnach ein Produkt aus einem elektronischen Anteil $\langle \Psi_{e's'} | \hat{\boldsymbol{\mu}}_e | \Psi_{es} \rangle$, der den elektronischen Übergangsdipolmomentoperator enthält, und einem Kernanteil $\langle \Psi_{\nu'} | \Psi_{\nu} \rangle$, der dem Überlappungsintegral der Schwingungswellenfunktionen im elektronischen Grund- und angeregten Zustand entspricht.

Da die elektronische Anregung sehr viel schneller vonstattengeht als eine Molekülschwingung, befindet sich das Molekül nach der Anregung immer noch im Schwingungszustand Ψ_{ν} . Allerdings ist Ψ_{ν} , wie bereits erwähnt, nach der elektronischen Anregung keine Eigenfunktion des Schwingungshamiltonoperators mehr, da sich die Potentialfläche und damit der Schwingungshamiltonoperator verändert haben. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül von Ψ_{ν} in einen Schwingungseigenzustand der angeregten Potentialfläche $\Psi_{\nu'}$ übergeht, ist das Betragsquadrat des Überlappungsintegrals der beiden Schwingungswellenfunktionen $|\langle \Psi_{\nu'} | \Psi_{\nu} \rangle|^2$, den so genannten Franck-Condon-Faktoren (FCF).^[56–58] Bei der Bezeichnung FCF herrscht teilweise Uneinigkeit in der Literatur. Manchmal wird das

Überlappungsintegral als FCF bezeichnet und manchmal das Betragsquadrat des Überlappungsintegrals. Die Intensität des elektronischen Übergangs wird mit diesen Faktoren gewichtet. Diese Analyse zeigt, dass sich die Schwingungswellenfunktion beim Übergang in den elektronisch angeregten Zustand streng genommen nicht ändert, obwohl sich die Potentialfläche ändert. Sie wird lediglich in einer Serie von Eigenfunktionen des Zielhamiltonoperators entwickelt. Die Entwicklungskoeffizienten sind dabei die Überlappungsintegrale.^[33,59]

Für die angeregte Potentialfläche gibt es drei Möglichkeiten. Sie kann einen Gleichgewichtsabstand kleiner, gleich oder größer als im Grundzustand haben. In den meisten Fällen ist der Gleichgewichtsabstand des angeregten Zustandes größer, da dieser in der Regel einen stärkeren antibindenden Charakter aufweist. Die Verschiebung der Equilibriumsgeometrie hat einen starken Einfluss auf die vibronische Feinstruktur im Spektrum.^[35] Der Einfluss der Verschiebung ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Zusätzlich wirkt sich auch eine Änderung der Breite der Potentiale auf die Übergangswahrscheinlichkeit aus.

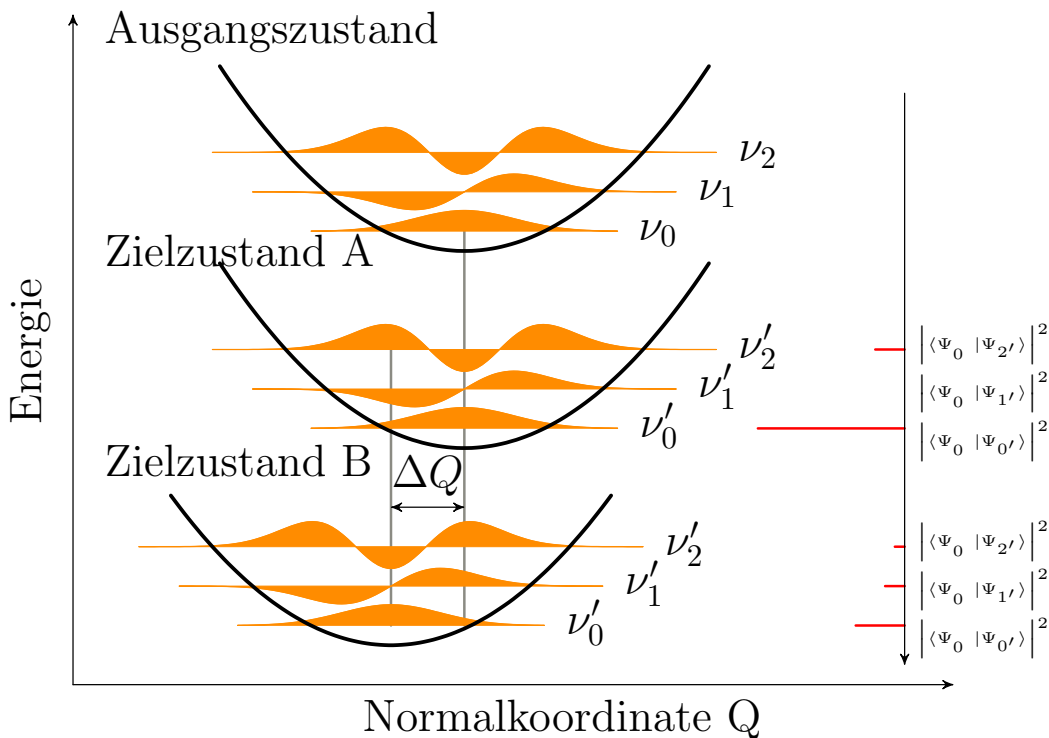


Abbildung 2.1: Einfluss der Verschiebung der Potentiale auf die Sichtbarkeit von Schwingungsübergängen im Fluoreszenzspektrum. Der Übergang erfolgt aus dem Schwingungsgrundzustand eines elektronisch angeregten Zustand in die Schwingungszustände eines nicht verschobenen Zielzustandes (A) und in die Schwingungszustände eines verschobenen Zielzustandes (B). $|\langle \Psi_\nu | \Psi_{\nu'} \rangle|^2$ kann nur sichtbar sein, wenn sich das Potential entlang der Normalkoordinate verschiebt.

2.4.2 Auswahlregeln und Symmetrie

Neben der Trennung von Kern- und Elektronenbewegung durch die BO-Separation kann auch die Spinkoordinate von der elektronischen Wellenfunktion in Gleichung (2.45) separiert werden, da $\hat{\boldsymbol{\mu}}_e$ nicht auf die Spinkoordinate wirkt. Die daraus resultierende Gleichung (2.46) ist die Grundlage der Orbital-, Spin- und der vibronischen Auswahlregel. Damit der Übergang im Spektrum sichtbar ist, müssen alle Beiträge von Null verschieden sein. Ansonsten ist der Übergang formal verboten.

$$\langle \Psi' | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \Psi \rangle = \underbrace{\langle \Psi_{e'} | \hat{\boldsymbol{\mu}}_e | \Psi_e \rangle}_{\text{Orbital}} \underbrace{\langle \Psi_{s'} | \Psi_s \rangle}_{\text{Spin}} \underbrace{\langle \Psi_{\nu'} | \Psi_{\nu} \rangle}_{\text{vibronisch}} \quad (2.46)$$

Die einfachste Auswahlregel ist die Spinauswahlregel basierend auf $\langle \Psi_{s'} | \Psi_s \rangle$. Ein Übergang ist spinerlaubt, wenn die Multiplizität der beiden involvierten Zustände identisch ist. Das ist eine Folge aus der Orthogonalität der Spinwellenfunktionen.

Die Orbitalauswahlregel basierend auf $\langle \Psi_{e'} | \hat{\boldsymbol{\mu}}_e | \Psi_e \rangle$ unterscheidet sich aufgrund des elektronischen Übergangsdipoloperators von der Spinauswahlregel. Für einen orbitalerlaubten Übergang muss das dreifache direkte Produkt $\Gamma(\Psi_{e'}) \times \Gamma(\hat{\boldsymbol{\mu}}_e) \times \Gamma(\Psi_e)$ die totalsymmetrische irreduzible Darstellung der Punktgruppe des Moleküls enthalten. Die drei Komponenten des Dipolmomentoperators transformieren wie x , y und z .

Die wichtigsten Auswahlregeln für die resultierende Schwingungsfineinstruktur in Fluoreszenzspektren sind die vibronischen Auswahlregeln, die auf dem dritten Faktor in Gleichung (2.46) basieren. Bei der Orbitalauswahlregel wird ausschließlich der elektronische 0-0-Übergang, betrachtet, für den beide Schwingungswellenfunktionen wie die totalsymmetrische irreduzible Darstellung transformieren. Der Schwingungsgrundzustand Ψ_{ν} mit $\nu = 0$ ist immer totalsymmetrisch. Bis auf den rein elektronischen Übergang findet die Anregung aber in höher angeregte Schwingungsniveaus mit $\nu' \geq 1$ statt. Bei niedrigen Temperaturen befinden sich Moleküle im elektronischen Grundzustand in der Regel auch im Schwingungsgrundzustand. Wenn dies der Fall ist, können die Moleküle beim elektronischen Übergang ausschließlich in angeregte Schwingungsniveaus von Normalschwingungen angeregt werden, die wie die totalsymmetrische irreduzible Darstellung transformieren. Die Anregung in angeregte Schwingungsniveaus, die eine andere Symmetrie aufweisen, ist symmetrieverboten. Bei höheren Temperaturen hingegen können sich Moleküle bereits im elektronischen Grundzustand in schwingungsangeregten Zuständen befinden. In diesem Fall können auch Schwingungen mit anderen Symmetrien als der totalsymmetrischen im Spektrum sichtbar werden. Solche Anregungen werden „heiße Banden“ genannt.^[60]

2.5 Schwingungsberechnung

Ein N -atomiges Molekül besitzt $3N$ Freiheitsgrade. Drei dieser Freiheitsgrade entfallen auf die Translation in die drei Raumrichtungen und drei (zwei für lineare Moleküle) entfallen auf die Rotation um die Trägheitsachsen. Die restlichen $3N-6$ (bzw. $3N-5$) Freiheitsgrade gehören zu Schwingungen des Moleküls.

Die Grundlage für die Beschreibung von Schwingungen ist der harmonische Oszillator. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung des harmonischen Oszillators für den eindimensionalen Fall ist in Gleichung (2.47) gegeben.

$$\hat{H}_{HO}\psi(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta^2 + \frac{1}{2}kx^2 \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (2.47)$$

\hat{H}_{HO} ist der Hamiltonoperator, x ist die Auslenkung aus der Ruhelage und k ist die Kraftkonstante. Die Schwingungsenergien in Abhängigkeit von der Quantenzahl n und der Schwingungsfrequenz ν , die sich durch das Lösen des Eigenwertproblems ergeben, sind in Gleichung (2.48) gegeben.

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu; \quad n \in \mathbb{N}_0 \quad (2.48)$$

Die Schrödingergleichung für die Schwingungswellenfunktion wird durch das von den $3N$ Kernkoordinaten abhängige Potential V benötigt. Das Minimum dieses Potentials entspricht der Gleichgewichtsgeometrie und Schwingungen werden als Störungen dieser Konfiguration betrachtet. V kann als Taylorreihe um seine Gleichgewichtslage entwickelt werden:

$$\begin{aligned} V(q_i, q_j, \dots, q_{3N}) = & V(0) + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j \\ & + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_0 q_i q_j q_k + \dots \end{aligned} \quad (2.49)$$

Dabei bietet es sich an, massengewichtete Koordinaten $q_i = \sqrt{m_i}x_i$ zu verwenden. Im harmonischen Fall wird die Reihenentwicklung nach dem quadratischen Term abgebrochen. $V(0)$ wird willkürlich zu Null gesetzt. Da das Potential auf die Ruhelage bezogen ist, ist der zweite Summand ebenfalls Null. Es handelt sich um die Ableitung des Potentials an einem stationären Punkt. Das resultierende Potential ist in Gleichung (2.50) gegeben. \mathbf{K} ist die massengewichtete Hessematrix, die die zweiten Ableitungen des Potentials nach den massengewichteten Koordinaten enthält.

$$V(q_i, q_j, \dots, q_{3N}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} q_i q_j \quad (2.50)$$

2.5. SCHWINGUNGSBERECHNUNG

Mit der kinetischen Energie in massengewichteten Koordinaten ergibt sich die Schrödingergleichung des harmonischen Oszillators nach Gleichung (2.51).

$$\frac{1}{2} \left[-\hbar^2 \sum_i \frac{d^2}{dq^2} + \sum_{i,j} K_{ij} q_i q_j \right] \psi_n = E \psi_n \quad (2.51)$$

Die Diagonalisierung von \mathbf{K} entkoppelt die Differentialgleichungen und resultiert in Gleichung (2.52), in der die Differenzierung in Bezug auf die sogenannten Normalkoordinaten Q_i erfolgt. Die Eigenwerte von \mathbf{K} sind die Kraftkonstanten λ_i und die Eigenvektoren die Normalmoden, welche die massengewichteten Koordinaten zu Q_i linear kombinieren.

$$\frac{1}{2} \left[-\hbar^2 \sum_i \frac{d^2}{dQ_i^2} + \sum_i \lambda_i Q_i^2 \right] \psi_n = E \psi_n \quad (2.52)$$

Durch die Separation der Variablen ergibt sich nun für jede Normalkoordinate eine Gleichung. Deshalb kann die Schwingungswellenfunktion wie in Gleichung (2.53) gezeigt als Produktansatz formuliert werden.

$$\psi_n(Q_1, Q_2, \dots, Q_n) = \prod_i \phi_i(Q_i) \quad (2.53)$$

Damit ergibt sich für jeden zugehörigen harmonischen Oszillator eine separate Gleichung, die der Schrödingergleichung eines einfachen harmonischen Oszillators der Frequenz $\sqrt{\lambda_i}$ entspricht.

$$\frac{1}{2} \left[-\hbar^2 \frac{d^2}{dQ_i^2} + \lambda_i Q_i^2 \right] \phi_i = E_i \phi_i \quad (2.54)$$

Folglich lässt sich die Schwingungswellenfunktion eines vielatomigen Moleküls in ein Produkt aus Wellenfunktionen einfacher harmonischer Oszillatoren zerlegen.

Kapitel 3

Simulation von Fluoreszenzspektren

Die Fluoreszenzspektroskopie ist ein wichtiges Hilfsmittel für die Untersuchung der elektronischen Struktur molekularer Systeme und ihrer Schwingungseigenschaften. Die Schwingungsfineinstruktur in Fluoreszenzspektren ist charakteristisch für das jeweilige System und Adsorption von Molekülen auf Oberflächen beeinflusst diese Schwingungsfineinstruktur. Die Zuordnung und Interpretation der Schwingungssignale ist aber nicht trivial. Theoretische Berechnungen der schwingungsaufgelösten Spektren können in solchen Fällen zum Verständnis der Spektren beitragen.

In diesem Kapitel wird auf die Simulation der Schwingungsfineinstruktur im Fluoreszenzspektrum von PTCDA in der Gasphase und von isolierten Molekülen, die auf der NaCl(100)- und KCl(100)-Oberfläche adsorbiert sind, eingegangen. Isolierte PTCDA-Moleküle sind hauptsächlich auf den Terrassenplätzen der (100)-Oberflächen zu finden, wenn sie auf die kalte Probe aufgebracht werden.^[16] Im Fluoreszenzspektrum von isolierten Molekülen, die auf der NaCl(100)- und der KCl(100)-Oberfläche adsorbiert sind, ist besonders der niederfrequente Bereich unterhalb von 250 cm^{-1} von Interesse. In diesem Bereich finden sich zwei zusätzliche Signale im Fluoreszenzspektrum des Moleküls, das auf Terrassenplätzen der Oberflächen adsorbiert ist. Dies lässt sich durch die Symmetrienerniedrigung des Moleküls von D_{2h} in der Gasphase zu C_{2v} auf der Oberfläche erklären.^[16] Die Signale im Bereich oberhalb von 250 cm^{-1} unterscheiden sich lediglich geringfügig von den Signalen von PTCDA in der Gasphase. Die Grundzustandsschwingungen von PTCDA wurden bereits in vorangegangenen Arbeiten von Scholz *et al.*^[61,62] theoretisch untersucht.

Aufheizen oder Bestrahlung der Probe mit intensivem Laserlicht induziert eine Diffusion der PTCDA-Moleküle zu Stufenkanten, die ein Resultat von Wachstumsfehlern der Oberfläche sind.^[17] Die Adsorption an Stufenkanten ist thermodynamisch günstiger und der Anlagerungsprozess ist irreversibel.^[63] Aktuelle STM-Experimente und DFT-Berechnungen haben gezeigt, dass es sich bei den Stufenkantenpositionen um Vakanzstellen handelt. An diesen Positionen ist das PTCDA-Molekül teilweise in die Stufenkante eingebettet.^[63,64] Die Diffusion der PTCDA-Moleküle zur Stufenkante induziert zusätzli-

che Signale in den Spektren auf beiden Oberflächen. Bemerkenswert dabei ist, dass mehr zusätzliche Signale im Spektrum von PTCDA an Stufenkanten von NaCl als im Spektrum von PTCDA an Stufenkanten von KCl erscheinen.

Das Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten ist es, die schwingungsaufgelösten Fluoreszenzspektren der genannten Systeme zu simulieren und die Gründe für die Unterschiede in den Spektren von PTCDA auf NaCl und KCl aufzudecken.

3.1 Methodische Details

Die Adsorbatgeometrien im elektronischen Grundzustand wurden auf DFT-GGA-Niveau mithilfe des CRYSTAL14^[65,66] Programmpakets berechnet. Für diesen Zweck wurde das Perdew-Burke-Ernzerhof-Funktional PBE^[67,68] verwendet. London-Dispersionswechselwirkungen, die bei Adsorptionsprozessen eine entscheidende Rolle spielen, wurden mithilfe der DFT-D3^[49-51] Korrektur mit Becke-Johnson-Dämpfung approximiert. Da die elektronische Anregung intramolekular stattfindet und die ankoppelnden Schwingungen hauptsächlich molekularen Charakter haben, wurden kleine Basissätze für die Oberflächenatome Natrium^[69,70], Kalium^[69,70] und Chlor^[71] verwendet, um Rechenzeit zu sparen. Für die Atome des PTCDA-Moleküls wurden hingegen die größeren 6-311G**^[72] Pople-Typ-Basissätze mit triple ζ -Qualität genutzt.

Für die Berechnung angeregter Zustände und für die Frequenzrechnungen wurde auf das Programmpaket Gaussian09^[73] zurückgegriffen, da es nicht möglich ist, elektronische Anregungen im CRYSTAL-Programmpaket zu berechnen. Die Eigenschaften des angeregten Zustandes wurden auf TD-DFT-Niveau anhand von in Punktladungen eingebetteten Clustern berechnet. Die Positionen der Oberflächenatome des Adsorbatclusters wurden aus den periodischen CRYSTAL-Optimierungen erhalten. Es wurden dieselben Basissätze für die Oberflächenatome verwendet wie in der CRYSTAL-Rechnung. Allerdings wurde der Basissatz des Moleküls geringfügig auf 6-311G* verkleinert, um Rechenzeit zu sparen. Aus Benchmark-Studien^[74] ist bekannt, dass besonders reichweitenseparierte Hybridfunktionale eine gute Beschreibung des angeregten elektronischen Zustands liefern. Aus diesem Grund wurde das CAM-B3LYP^[75] Funktional für die Berechnungen gewählt. Darüber hinaus wurde in einer vorangegangenen Arbeit^[76] gezeigt, dass CAM-B3LYP die experimentelle Energie des S_1 -Zustandes des PTCDA-Moleküls gut reproduziert. Vor der Berechnung der Schwingungen des Grund- und angeregten Zustandes wurden die Geometrien des PTCDA-Moleküls im S_0 - und im S_1 -Zustand nachoptimiert. Dabei konnten die Atome des Moleküls frei relaxieren, während die Atome der Oberfläche festgehalten wurden. Es wurden die standardmäßigen Konvergenzgrenzen von Gaussian bei der Geometrieoptimierung verwendet. Sehr hohe Konvergenzgrenzen (*VeryTight*) haben nicht zu Änderungen in den resultierenden Schwingungsfrequenzen geführt. Anschließend wurden die Normalmoden des Moleküls berechnet, während die Atome der Oberfläche weiterhin festgehalten wurden.

Die erhaltenen Geometrien, Schwingungsfrequenzen und Normalmoden wurden abschließend verwendet, um die Franck-Condon-Faktoren (FCF) mithilfe des Programms ezSpectrum^[77] auszurechnen. Es wurde die Parallel Approximation mit vorangegangener Neuordnung der Normalmoden und ein Intensitätsgrenzwert von 10^{-3} verwendet.

3.2 Modelle

Die (100)-Oberflächen wurden als dreischichtige 4×4 -Superzellenmodelle angesetzt. Diese Modelle enthalten 96 Oberflächenatome und die 38 Atome des adsorbierten PTCDA-Moleküls. Aus Experimenten^[14,16] und vorangegangenen theoretischen Studien^[64] ist bekannt, dass das Molekül mit seiner langen Achse parallel zur [110]- oder $[1\bar{1}0]$ -Richtung der Oberfläche adsorbiert. Die Carbonylsauerstoffatome des Moleküls liegen über Oberflächenkationen und das Molekülzentrum liegt über einem Oberflächenanion. Deshalb wurde diese Orientierung als Startpunkt für die Geometrieoptimierung in CRYSTAL eingesetzt. Aufgrund von attraktiven elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Oberflächenkationen und den partiell negativ geladenen Carbonylsauerstoffatomen sowie von repulsiven Wechselwirkungen zwischen dem π -System des Moleküls und den darunter befindlichen Oberflächenanionen nimmt das Molekül eine gebogene Konformation auf der Oberfläche ein, wie in Abbildung 3.1 zu sehen ist.

Für die Berechnung der FCF war es nötig, die Schwingungen sowohl im elektronischen Grundzustand S_0 als auch im elektronisch angeregten Zustand S_1 zu berechnen. Aus diesem Grund wurden diese Berechnungen mittels Clustermodellen mit dem Gaussian Programmpaket durchgeführt. Die Clustermodelle wurden konstruiert, indem die Atompositionen der Superzellen aus dem periodischen Modell entnommen wurden. Der Cluster wurde anschließend in Punktladungen eingebettet. Für diese Einbettung wurden die Oberflächenatome in der xy -Ebene entlang der Gittervektoren translatiert. Diese translatierten

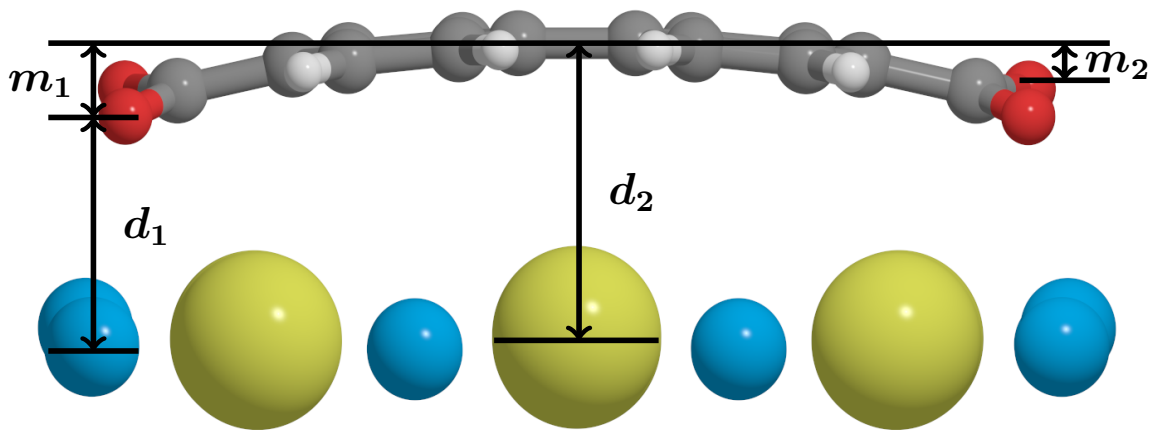


Abbildung 3.1: Seitenansicht eines einzelnen PTCDA-Moleküls auf der NaCl(100)-Oberfläche. Der Abstand zwischen den Carbonylsauerstoffatomen und den darunterliegenden Kationen der Oberfläche (d_1) und der Abstand zwischen dem Molekülzentrum und den dem darunterliegenden Anion (d_2) sind hervorgehoben. Die Parameter m_1 und m_2 stehen für die Absenkung der Carbonylsauerstoffatome bzw. der Anhydridsauerstoffatome relativ zum Molekülzentrum. Natriumatome sind hellblaut, Chloratome sind gelb, Sauerstoff ist rot, Kohlenstoff ist grau und Wasserstoff ist weiß dargestellt.

3.2. MODELLE

Abbilder wurden daraufhin durch Punktladungen mit der Ladung $\pm 1.0 e$ ersetzt. Die resultierenden geometrischen Parameter und die berechneten optischen Anregungsenergien stimmen gut mit dem Experiment und vorangegangenen experimentellen Arbeiten überein. Eine detaillierte Analyse dieser Eigenschaften und die zugehörigen Konvergenztests sowie zusätzliche Informationen sind in Referenz [76] zu finden.

3.3 Fluoreszenzspektrum von PTCDA in der Gasphase

Als Start- und Referenzpunkt für die Untersuchung der Fluoreszenzspektren von adsorbiertem PTCDA wird zunächst das Fluoreszenzspektrum von PTCDA in der Gasphase berechnet. Dazu wurden die Geometrien und die Normalschwingungen des D_{2h} -symmetrischen Moleküls im elektronischen Grundzustand S_0 und im elektronisch angeregten Zustand S_1 berechnet. Aus diesen wurden anschließend die FCF berechnet. Ein experimentelles Referenzspektrum wurde von Stienkemeier *et al.*^[78] gemessen. Sie haben das Fluoreszenzspektrum von PTCDA in ultrakalten Heliumnanotröpfchen mit einer Temperatur von 400 mK aufgenommen. Aus diesen Messbedingungen ergibt sich eine sehr hohe Auflösung der Schwingungsfeinstruktur. Zudem ist annähernd ausschließlich der Schwingungsgrundzustand des S_1 -Zustands bevölkert. Daraus ergibt sich eine erhöhte Übersichtlichkeit des Spektrums, da die Anzahl an heißen Banden gering ist. Außerdem wechselwirkt das PTCDA-Molekül kaum mit dem Helium, wodurch die Störung durch die Matrix vernachlässigbar klein wird. Aus diesen Gründen ergeben sich sehr schmale Signale im Spektrum.^[78,79]

Der Vergleich des berechneten und des experimentellen schwingungsaufgelösten Spektrums liefert eine quantitative Übereinstimmung. Die berechneten Schwingungsenergien überschätzen systematisch die experimentellen Werte. Mit steigender Schwingungsenergie steigt auch die Überschätzung linear an. Dabei handelt es sich um ein bekanntes Problem, welches aus dem Unterschied zwischen dem realen Potential und dem DFT-Potential entsteht. Es ist deshalb üblich, einen Skalierungsfaktor einzuführen.^[80]

Dieser Skalierungsfaktor ist nicht vom betrachteten System, sondern von der Funktional- und Basissatzkombination abhängig. In der Literatur wurde kein Skalierungsfaktor für die Kombination aus dem CAM-B3LYP Funktional und dem 6-311G* Basissatz gefunden. Aus diesem Grund wurde ein Skalierungsfaktor für diese Kombination bestimmt, indem simulierte Signale ihren Entsprechungen im experimentellen Spektrum zugeordnet wurden. Die Position der simulierten Signale wurde anschließend so skaliert, dass die Standardabweichung minimiert wurde. Weitere Details zum Skalierungsfaktor können im Anhang gefunden werden. Abbildung 3.2 zeigt den Vergleich des korrigierten simulierten Gasphasenspektrums mit dem experimentellen Spektrum. Der eingeführte Skalierungsfaktor hat den Wert 0,96. Durch die Einführung des Skalierungsfaktors reduziert sich die Standardabweichung der simulierten Schwingungsenergien von 48 cm^{-1} auf 8 cm^{-1} . Das simulierte Linienspektrum ist in Lorentzfunktionen eingehüllt, um die experimentelle Linienverbreiterung in realen Spektren zu simulieren.

In Fluoreszenzspektren koppeln nur Normalmoden an den elektronischen Übergang, die wie die totalsymmetrische irreduzible Darstellung der Punktgruppe transformieren, da der Schwingungsgrundzustand des S_1 -Zustands totalsymmetrisch ist. Im Falle des D_{2h} -symmetrischen PTCDA koppeln nur die A_g -symmetrischen Normalmoden. Alle Schwingungen anderer Symmetrien sind nicht sichtbar. Die erste A_g -symmetrische Schwingung ist

3.3. FLUORESZENZSPEKTRUM VON PTCDA IN DER GASPHASE

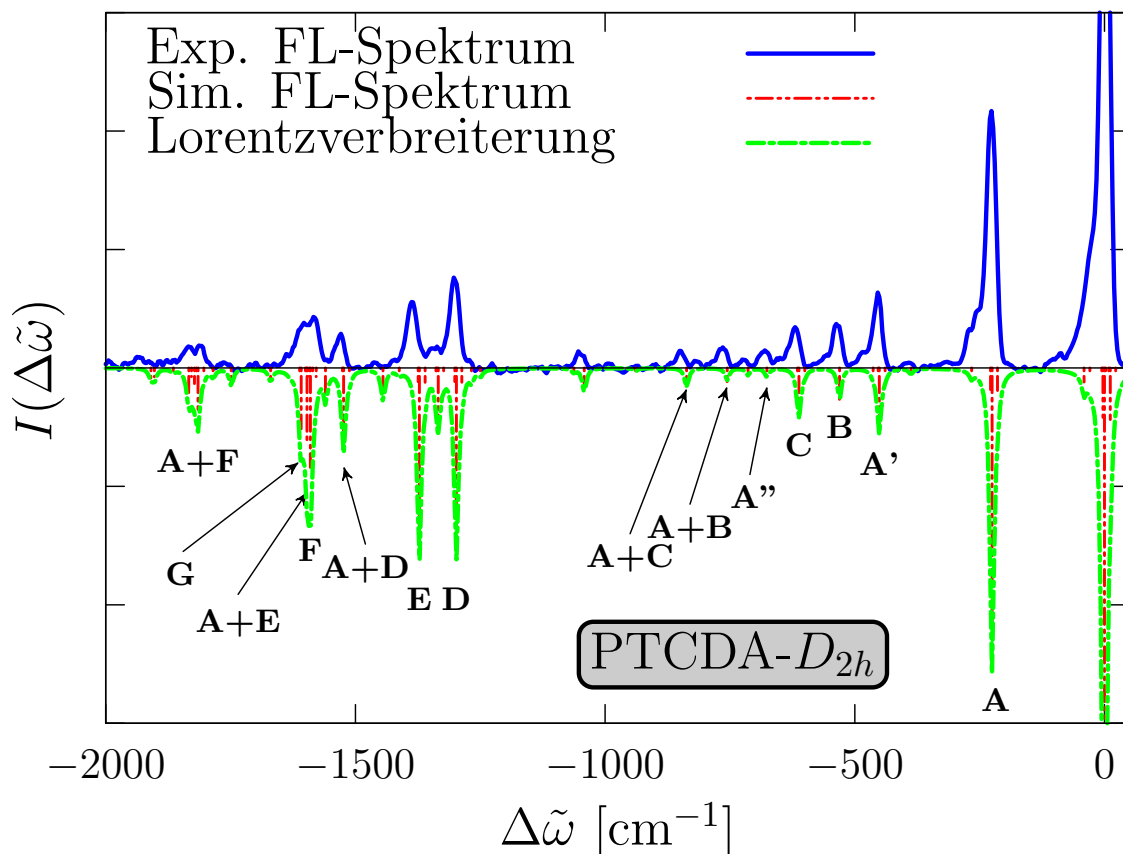


Abbildung 3.2: Vergleich zwischen der experimentellen^[78] (oberer Teil) und der korrigierten berechneten (unterer Teil) Schwingungsfinestruktur im Fluoreszenzspektrum von PTCDA in der Gasphase. Das berechnete Linienspektrum ist in Lorentzfunktionen eingehüllt, um experimentelle Linienverbreiterung zu simulieren. Die Intensitäten der Signale des simulierten Spektrums sind auf das Signal der Atmungsschwingung im experimentellen Spektrum bei 229 cm^{-1} (A) skaliert. Die Energien $\Delta\tilde{\omega}$ in cm^{-1} sind relativ zur $S_{0,0}$ -Übergangsenergie angegeben.

die Atmungsschwingung des PTCDA, die als intensives Signal bei 229 cm^{-1} im experimentellen Spektrum zu sehen ist. Neben der experimentellen Arbeit von Stienkemeier *et al.*^[78] existieren theoretische Arbeiten über die Grundzustandsschwingungen von PTCDA in der Gasphase, um die Infrarot- und Ramanspektren zu interpretieren.^[61,62] Soweit bekannt, hat es allerdings vorher noch keine Simulation des schwingungsaufgelösten Fluoreszenzspektrums von PTCDA in der Gasphase gegeben. In Tabelle 3.1 werden die korrigierten berechneten Signale mit den experimentellen Daten verglichen. Die Positionen der experimentellen Signale und ihre relativen Intensitäten wurden aus dem zugehörigen experimentellen Datensatz ausgelesen.^[78] Graphische Darstellungen der Normalmoden können im Anhang gefunden werden. Jedem Signal im experimentellen Spektrum kann ein Signal im simulierten Spektrum zugeordnet werden. Zudem stimmen die berechneten Schwingungsenergien des elektronischen Grundzustandes gut mit denen überein, die von Scholz *et al.*^[61] berechnet wurden. Der eingeführte Skalierungsfaktor erschwert den

direkten Vergleich der Daten. Aus diesem Grund wird im Folgenden die skalierte Schwingungsenergie $\tilde{\omega}_{\text{korrr.}}$ und die unskalierten Schwingungsenergien $\tilde{\omega}$ im Vergleich zu den von Scholz *et al.*^[61] berechneten Schwingungsenergien $\tilde{\omega}_{\text{Scholz}}$ angegeben ($\tilde{\omega}_{\text{korrr.}}/\tilde{\omega}/\tilde{\omega}_{\text{Scholz}}$).

Das Signal bei 225 / 234 / 234 cm^{-1} , welches in Abbildung 3.2 mit **(A)** gekennzeichnet ist, gehört zur Atmungsschwingung entlang der langen Molekülachse und dominiert deutlich das Spektrum. Es ist nicht nur das intensivste Signal, sondern es tritt auch noch in vielen Kombinationsbanden und in Form zweier Obertöne bei 451 cm^{-1} (**(A')**) und 676 cm^{-1} (**(A'')**) in Erscheinung. Weitere intensive und charakteristische Signale erscheinen bei 530 / 552 / 542 cm^{-1} (**(B)**), 612 / 637 / 630 cm^{-1} (**(C)**), 1298 / 1352 / 1361 cm^{-1} (**(D)**), 1372 / 1429 / 1381 cm^{-1} (**(E)**) und 1590 / 1656 / 1623 cm^{-1} (**(F)**). Das mit **(B)** gekennzeichnete Signal gehört zur Atmungsschwingung des Moleküls entlang der kurzen Molekülachse und **(C)** kann einer Gerüstschwingung in Kombination mit einer Anhydriddeformations-

Tabelle 3.1: Zuordnung berechneter spektraler Linien von PTCDA in der Gasphase zu den Signalen im experimentellen Spektrum^[78] von PTCDA in Heliumnanotröpfchen. Die Positionen der experimentellen Signale und ihre relativen Intensitäten wurden aus dem entsprechenden experimentellen Datensatz ausgelesen. Eine Charakterisierung der zugehörigen Schwingungen nach Abbildung 3.2 wird vorgenommen. Die Charakterisierung bezieht sich auf die korrigierten simulierten Schwingungsenergien $\tilde{\omega}_{\text{korrr.}}$. Alle Energien haben die Einheit cm^{-1} . Die Intensitäten sind relativ zur Intensität des Signals der Atmungsschwingung entlang der langen Molekülachse (**(A)**) angegeben.

Nr.	Simulation		Experiment ^[78]		Charakterisierung	Abb. 3.2
	$\tilde{\omega}_{\text{korrr.}}$	Rel. Int.	$\tilde{\omega}_{\text{exp.}}$	Rel. Int.		
1	225	1,000	229	1,000	Atmungsschw. entlang der langen Achse	(A)
2	451	0,228	454	0,293	Erster Oberton von Nr. 1	(A')
3	530	0,123	537	0,171	Atmungsschw. entlang der kurzen Achse	(B)
4	612	0,143	620	0,159	δ_{C-O-C} , δ_{C-C} , δ_{C-H} , ν_{C-C}	(C)
5	676	0,031	680	0,068	Zweiter Oberton von Nr. 1	(A'')
6	714	0,031	725	0,033	δ_{C-O-C} , δ_{C-C} , δ_{C-H} , ν_{C-C} , $\nu_{C=O}$	
7	756	0,054	764	0,080	Kombinationsbande (Nr. 1 + Nr. 3)	(A+B)
8	837	0,063	851	0,067	Kombinationsbande (Nr. 1 + Nr. 4)	(A+C)
9	1042	0,063	1054	0,064	δ_{C-H} , ν_{C-C}	
10	1298	0,633	1303	0,352	δ_{C-H}	(D)
11	1334	0,229	1337	0,083	δ_{C-H} , δ_{C-C} , ν_{C-C}	
12	1372	0,637	1387	0,257	δ_{C-H} , ν_{C-C}	(E)
13	1445	0,115	1443	0,194	δ_{C-H} , ν_{C-C}	
14	1523	0,277	1532	0,133	Kombinationsbande (Nr. 1 + Nr. 10)	(A+D)
15	1590	0,387	1584	0,198	δ_{C-H} , δ_{C-C} , ν_{C-C}	(F)
16	1597	0,279	1603	0,176	Kombinationsbande (Nr. 1 + Nr. 12)	(A+E)
17	1609	0,237	1614	0,147	δ_{C-H} , ν_{C-C}	(G)
18	1670	0,051	1676	0,013	Kombinationsbande (Nr. 1 + Nr. 13)	
19	1748	0,060	1752	0,014	Kombinationsbande (Nr. 2 + Nr. 10)	
20	1815	0,169	1834	0,084	Kombinationsbande (Nr. 1 + Nr. 15)	(A+F)
21	1909	0,040	1914	0,027	Kombinationsbande (Nr. 4 + Nr. 10)	

3.3. FLUORESZENZSPEKTRUM VON PTCDA IN DER GASPHASE

schwingung zugeordnet werden. Während die vorherigen Signale hauptsächlich auf Gerüstschwingungen zurückzuführen sind, sind die Signale (**D**), (**E**) und (**F**) das Resultat von Biegeschwingungen der Wasserstoffatome. Das simulierte Fluoreszenzspektrum legt nahe, dass das breite Signal bei 1594 cm^{-1} im experimentellen Spektrum eine Kombination aus mehreren Signalen ist. Hauptsächlich handelt es sich dabei um (**F**), welches eine Kombinationsbande aus (**A**) und (**E**) ist, und einer weiteren fundamentalen Schwingung bei $1609 / 1676 / 1641\text{ cm}^{-1}$ (**G**), welche einer Schwingung der Wasserstoffatome entspricht. Die Abweichung von den berechneten Schwingungsenergien von Scholz *et al.*^[61] vergrößert sich mit steigender Energie der Schwingungen. Das ist ein Resultat der unterschiedlichen Potentiale der verschiedenen Funktional-Basissatz-Kombinationen. Die Schwingungen mit einer Schwingungsenergie unterhalb von 1000 cm^{-1} weichen in der Regel weniger als 10 cm^{-1} voneinander ab.

3.4 Fluoreszenzspektrum von PTCDA adsorbiert auf Terrassenplätzen der NaCl(100)- und KCl(100)-Oberflächen

Die Adsorption von PTCDA auf der NaCl(100)- und der KCl(100)-Oberfläche verursacht deutliche Veränderungen im Fluoreszenzspektrum. Neben der Tatsache, dass der elektronische Übergang rotverschiebt,^[14,16,76] ist auch eine Änderung in der Schwingungsfeinstruktur zu erkennen. Diese Änderungen treten besonders in der Region unterhalb von 250 cm^{-1} auf. In den Spektren von adsorbiertem PTCDA auf der NaCl(100)- und der KCl(100)-Oberfläche finden sich mehr Signale als im Spektrum von PTCDA in der Gasphase. Das erste deutlich erkennbare Signal im Gasphasenspektrum ist das Signal der Atmungsschwingung bei 229 cm^{-1} . Auf der Oberfläche sind Signale bei niedrigeren Frequenzen sichtbar. Das ist ein Resultat der Erniedrigung der Symmetrie. Die Adsorption des D_{2h} -symmetrischen PTCDA-Moleküls auf einer perfekten NaCl(100)- oder KCl(100)-Oberfläche resultiert in einer C_{2v} -Symmetrie des Adsorbat-Substrat-Systems. Deshalb können nur Normalmoden, die wie die totalsymmetrische irreduzible Darstellung A_1 der Punktgruppe C_{2v} transformieren, während des elektronischen Übergangs angeregt werden. Allerdings transformieren sowohl die Normalmoden, die in der Punktgruppe D_{2h} wie die irreduzible Darstellung A_{1g} transformieren, als auch jene, die wie die irreduzible Darstellung B_{1u} transformieren, in der Punktgruppe C_{2v} wie die irreduzible Darstellung A_1 . Somit werden zusätzlich zu den D_{2h} - A_{1g} - auch die D_{2h} - B_{1u} -Normalmoden im Fluoreszenzspektrum der adsorbierten Moleküle potentiell sichtbar. Der Vergleich zwischen den experimentellen und den simulierten Fluoreszenzspektren von adsorbiertem PTCDA ist in Abbildung 3.3a) für die Adsorption auf Terrassenplätzen der NaCl(100)-Oberfläche und in Abbildung 3.3b) für die Adsorption auf Terrassenplätzen der KCl(100)-Oberfläche dargestellt. Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den simulierten Spektren. Das experimentelle Spektrum wird quantitativ reproduziert und es ist erneut möglich, jedem Signal im experimentellen Spektrum ein Signal im simulierten Spektrum zuzuweisen. Für die Korrektur wurde der gleiche Skalierungsfaktor wie für das Gasphasenspektrum angewandt. Um ein elektroneutrales NaCl(100)- oder KCl(100)-Clustermodell zu erhalten, das perfekte C_{2v} -Symmetrie aufweist, sind bei der Modellierung mehrere Dinge zu beachten. Beim Übertragen der Atompositionen aus dem periodischen Modell in das Clustermodell verringert sich die Symmetrie von C_{2v} zu C_1 , da vormals symmetrieäquivalente Atome auf der Zellgrenze nur auf einer Seite des Clustermodells zu finden sind. Deshalb wurden diese Atome auf der Zellgrenze dupliziert und entlang der Gittervektoren translatiert, um somit die C_{2v} -Symmetrie zurückzugewinnen. Neben der passenden Symmetrie muss auch die Elektroneutralität des Clusters gewährleistet werden. Dafür ist es notwendig, eine gerade Anzahl von atomaren Schichten zu wählen. Deshalb wurde ein reduziertes Modell mit nur zwei atomaren Schichten verwen-

3.4. FLUORESZENZSPEKTRUM VON PTCDA AUF TERRASSENPLÄTZEN

det. Das zweischichtige Modell wurde bereits in der periodischen CRYSTAL-Rechnung relaxiert. Die asymmetrische Einheitszelle des 4×4 -Modells ist in Abbildung 3.4a) und das C_{2v} -symmetrische Modell ist in Abbildung 3.4b) dargestellt.

Tabelle 3.2: Zuordnung berechneter spektraler Linien von PTCDA, das auf Terrassenplätzen der NaCl(100)-Oberfläche adsorbiert ist, zu den Signalen im experimentellen Spektrum.^[14] Die Positionen der experimentellen Signale und ihre relativen Intensitäten wurden aus dem entsprechenden experimentellen Datensatz ausgelesen. Eine Charakterisierung der zugehörigen Schwingungen wurde nach Abbildung 3.3a) durchgeführt. Die Charakterisierung bezieht sich auf die korrigierten simulierten Schwingungsenergien $\tilde{\omega}_{\text{kor.}}$. Alle Energien haben die Einheit cm^{-1} . Die Intensitäten sind relativ zur Intensität des Signals der Atmungsschwingung entlang der langen Molekülachse (**A**) angegeben. Die Zuordnung der experimentellen Signale bezieht sich auf [81].

Simulation		Experiment ^[14]		Rel. Int.	Charakterisierung	Abb. 3.3a)
Nr.	$\tilde{\omega}_{\text{kor.}}$	Rel. Int.	$\tilde{\omega}_{\text{exp.}}$			
1	91	0,035	104 (ν_B)	0,929	$\delta_{C-O-C}^{\text{oop}}, \delta_{C=O}^{\text{oop}}, \delta_{C-H}^{\text{oop}}, \delta_{C-C}^{\text{oop}}$	(L ₁)
2	191	0,276	206 (ν_E)	0,829	$\delta_{C-H}^{\text{oop}}, \delta_{C-C}^{\text{oop}}$	(L ₂)
3	237	1,000	230 (ν_1)	1,000	Atmungsschw. entlang der langen Achse	(A)
4	474	0,167	454 ($2 \times \nu_1$)	0,251	Erster Oberton von Nr. 3	(A')
5	538	0,121	530 (ν_3)	0,259	Atmungsschw. entlang der kurzen Achse	(B)
6	616	0,207	613 (ν_4)	0,220	$\delta_{C-O-C}, \delta_{C-C}, \delta_{C-H}, \nu_{C-C}$	(C)
7	711	0,018	688 ($2 \times \nu_1$)	0,131	Zweiter Oberton von Nr.3	(A'')
8	776	0,041	762 ($\nu_1 + \nu_3$)	0,120	Kombinationsbande (Nr. 3 + Nr. 4)	(A+B)
9	854	0,070	836 ($\nu_1 + \nu_4$)	0,099	Kombinationsbande (Nr. 3 + Nr. 5)	(A+C)
10	1050	0,108	1039 (ν_6)	0,100	δ_{C-H}, ν_{C-C}	
11	1302	0,965	1281 (ν_{10})	0,528	δ_{C-H}	(D)
12	1342	0,171	1302 (ν_{11})	0,482	$\delta_{C-H}, \delta_{C-C}, \nu_{C-C}$	
13	1370	0,703	1357 (ν_{13})	0,538	δ_{C-H}, ν_{C-C}	(E)
14	1444	0,123	1461 (ν_{14})	0,302	δ_{C-H}, ν_{C-C}	
15	1588	0,477	1550 (ν_{15})	0,495	$\delta_{C-H}, \delta_{C-C}, \nu_{C-C}$	(F)
16	1606	0,237	1570 ($\nu_1 + \nu_{13}$)	0,481	Kombinationsbande (Nr. 3 + Nr. 12)	(A+E)
17	1606	0,373	1617 (ν_{16})	0,300	δ_{C-H}, ν_{C-C}	(G)
18	1681	0,042	1671	0,228	Kombinationsbande (Nr. 3 + Nr. 14)	
19	1778	0,045	1758	0,186	Kombinationsbande (Nr. 2 + Nr. 15)	(L ₂ + F)
20	1824	0,161	1785	0,200	Kombinationsbande (Nr. 3 + Nr. 15)	(A+F)
21	1919	0,067	1870	0,125	Kombinationsbande (Nr. 6 + Nr. 11)	(C+D)

Wie aus der Gruppentheorie zu erwarten war, koppeln im C_{2v} -symmetrischen Modell nur jene Normalmoden an den elektronischen Übergang, die wie die irreduzible Darstellung A_1 transformieren. Charakteristische Vertreter der A_1 -symmetrischen Normalmoden, die einer B_{1u} -symmetrischen Mode im D_{2h} -symmetrischen Molekül in der Gasphase entsprechen, sind die Signale bei 91 cm^{-1} auf NaCl und 84 cm^{-1} auf KCl. In den Spektren sind sie mit **L**₁ gekennzeichnet und entsprechen einer Biegeschwingung der Anhydridgruppen gegen die Oberfläche. Die berechneten Schwingungsenergien unterschätzen die experimentellen Energien von 104 cm^{-1} auf NaCl und 94 cm^{-1} auf KCl um ungefähr 10 cm^{-1} . In den simulierten Spektren erscheint noch ein weiteres neues Signal bei 191 cm^{-1} auf NaCl und bei 189 cm^{-1} auf KCl. Im Spektrum sind diese mit **L**₂ gekennzeichnet und gehören zu einer Biegeschwingung der Wasserstoffatome gegen die Oberfläche. In die-

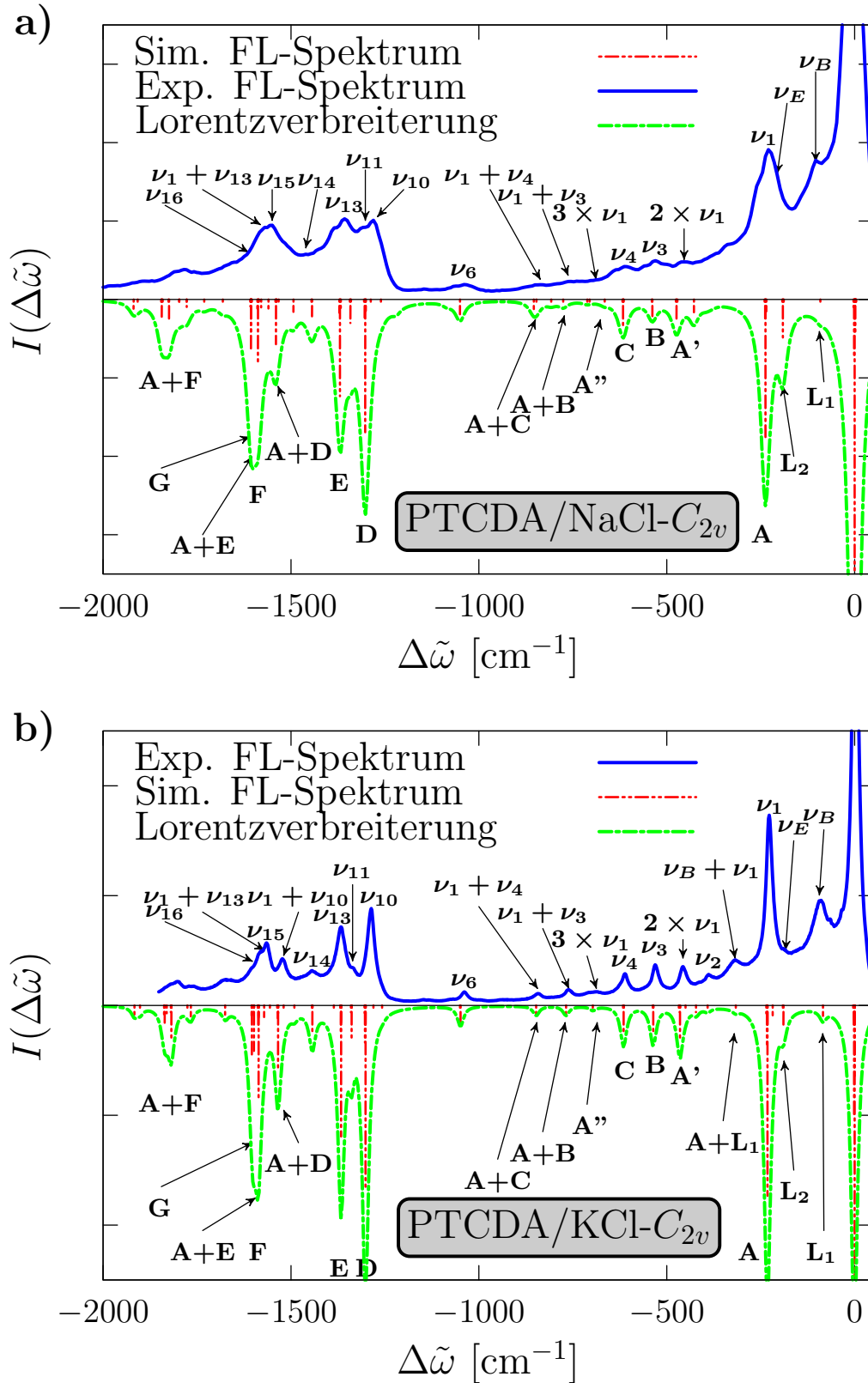


Abbildung 3.3: Vergleich des experimentellen^[14,16] und des korrigierten simulierten schwingungsaufgelösten Fluoreszenzspektrums von PTCDA adsorbiert auf Terrassenplätzen der NaCl(100)- (a) und KCl(100)-Oberfläche (b). Die Zuordnung in den experimentellen Spektren entspricht der Zuordnung in der experimentellen Arbeit.^[81] Die Energien $\Delta\tilde{\omega}$ sind in der Einheit cm^{-1} relativ zur S_{0-0} -Übergangsenergie angegeben.

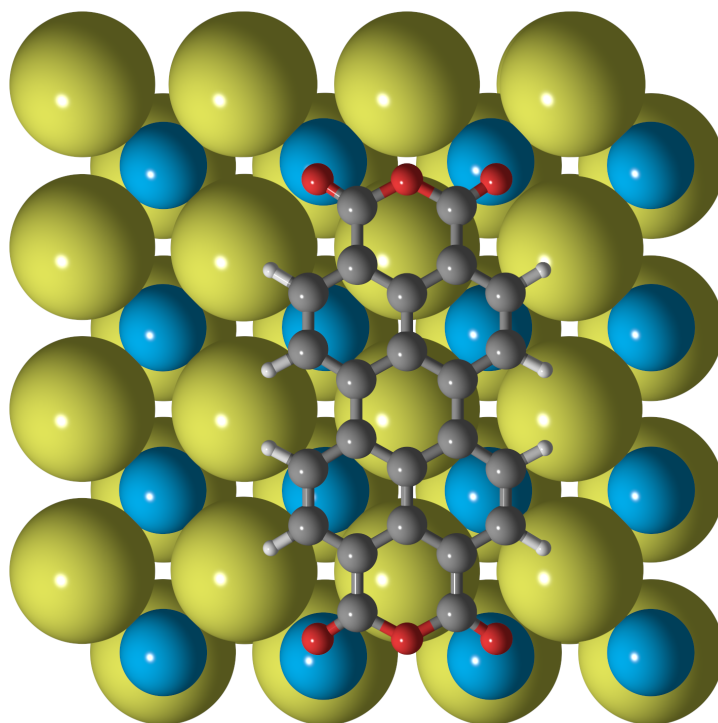
3.4. FLUORESZENZSPEKTRUM VON PTCDA AUF TERRASSENPLÄTZEN

sem Fall unterschätzt nur die berechnete Schwingungsenergie auf NaCl ihr Gegenstück im experimentellen Spektrum bei 206 cm^{-1} . Der experimentelle Wert auf KCl liegt bei 184 cm^{-1} und wird von der berechneten Schwingungsenergie leicht überschätzt. Eine Zuordnung der berechneten Signale für PTCDA, das auf Terrassenplätzen adsorbiert ist, kann in Tabelle 3.2 für die Adsorption auf NaCl und in Tabelle 3.3 für die Adsorption auf KCl gefunden werden. Die Positionen der experimentellen Signale wurden aus den zugehörigen experimentellen Datensätzen erhoben.^[14,16]

Tabelle 3.3: Zuordnung berechneter spektraler Linien von PTCDA, das auf Terrassenplätzen der KCl(100)-Oberfläche adsorbiert ist, zu den Signalen im experimentellen Spektrum.^[16] Die Positionen der experimentellen Signale und ihre relativen Intensitäten wurden aus dem entsprechenden experimentellen Datensatz ausgelesen. Eine Charakterisierung der zugehörigen Schwingungen wurde nach Abbildung 3.3b) durchgeführt Die Charakterisierung bezieht sich auf die korrigierten simulierten Schwingungsenergien $\tilde{\omega}_{\text{kor.}}$. Alle Energien haben die Einheit cm^{-1} . Die Intensitäten sind relativ zur Intensität des Signals der Atmungsschwingung entlang der langen Molekülachse (**A**) angegeben. Die Zuordnung der experimentellen Signale bezieht sich auf [81].

Simulation		Experiment ^[16]		Charakterisierung	Abb. 3.3b)
Nr.	$\tilde{\omega}_{\text{kor.}}$	Rel. Int.	$\tilde{\omega}_{\text{exp.}}$		
1	84	0,055	94 (ν_B)	0,550 $\delta_{C-O-C}^{\text{oop}}, \delta_{C=O}^{\text{oop}}, \delta_{C-H}^{\text{oop}}, \delta_{C-C}^{\text{oop}}$	(L ₁)
2	189	0,102	184 (ν_E)	0,293 $\delta_{C-H}^{\text{oop}}, \delta_{C-C}^{\text{oop}}$	(L ₂)
3	232	1,000	227 (ν_1)	1,000	Atmungsschw. entlang der kurzen Achse (A)
4	316	0,019	318 ($\nu_B + \nu_1$)	0,240	Kombinationsbande (Nr. 1 + Nr. 3) (A+L₁)
5	391	0,022	388 (ν_2)	0,163	$\delta_{C-O-C}, \delta_{C=O}, \delta_{C-H}$
6	465	0,173	457 ($2 \times \nu_1$)	0,204	Erster Oberton von Nr. 3 (A')
7	536	0,140	531 (ν_3)	0,213	Atmungsschw. entlang der kurzen Achse (B)
8	615	0,145	611 (ν_4)	0,167	$\delta_{C-O-C}, \delta_{C-C}, \delta_{C-H}, \nu_{C-C}$ (C)
9	697	0,020	687 ($3 \times \nu_1$)	0,072	Zweiter Oberton von Nr.3 (A'')
10	768	0,049	760 ($\nu_1 + \nu_3$)	0,083	Kombinationsbande (Nr. 3 + Nr. 4) (A+B)
11	848	0,050	843 ($\nu_1 + \nu_4$)	0,062	Kombinationsbande (Nr. 3 + Nr. 5) (A+C)
12	1049	0,087	1038 (ν_6)	0,071	δ_{C-H}, ν_{C-C}
13	1301	0,954	1286 (ν_{10})	0,509	δ_{C-H} (D)
14	1339	0,176	1336 (ν_{11})	0,199	$\delta_{C-H}, \delta_{C-C}, \nu_{C-C}$
15	1366	0,688	1367 (ν_{13})	0,412	δ_{C-H}, ν_{C-C} (E)
16	1443	0,139	1443 (ν_{14})	0,183	δ_{C-H}, ν_{C-C}
17	1534	0,331	1523 ($\nu_1 + \nu_{10}$)	0,245	Kombinationsbande (Nr. 3 + Nr. 13) (A+D)
18	1586	0,499	1565 ($\nu_{15\nu}$)	0,329	$\delta_{C-H}, \delta_{C-C}, \nu_{C-C}$ (F)
19	1598	0,239	1576 ($\nu_1 + \nu_{13}$)	0,288	Kombinationsbande (Nr. 3 + Nr. 15) (A+E)
20	1604	0,262	1603 (ν_{16})	0,200	δ_{C-H}, ν_{C-C} (G)
21	1675	0,048	1670	—	Kombinationsbande (Nr. 3 + Nr. 16)
22	1766	0,057	1758	—	Kombinationsbande (Nr. 6 + Nr. 13) (A'+D)
23	1776	0,018	1772	—	Kombinationsbande (Nr. 2 + Nr. 18) (L₂+F)
24	1818	0,173	1802	—	Kombinationsbande (Nr. 3 + Nr. 18) (A+F)
25	1836	0,091	1820	—	Kombinationsbande (Nr. 3 + Nr. 20) (A+G)

a)



b)

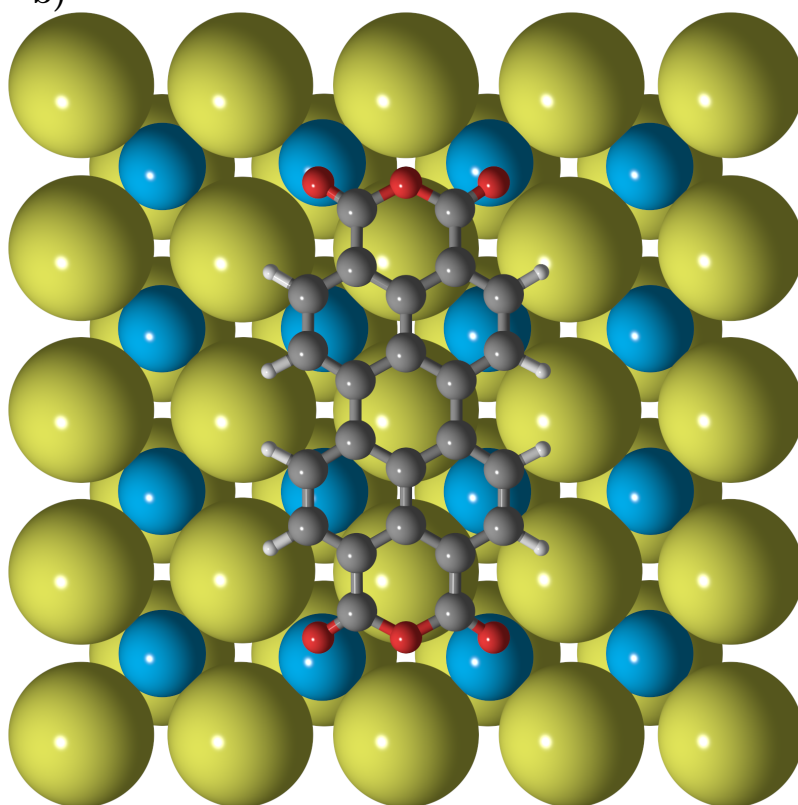


Abbildung 3.4: Draufsicht auf die NaCl(100)-Adsorbat-Oberflächen-Cluster, die für die Berechnungen in Gaussian verwendet wurden. C_1 -symmetrischer Cluster, der der asymmetrischen Einheitszelle entspricht (a). C_{2v} -symmetrischer Cluster, der durch das Duplizieren und Translatieren von Randatomen entlang der Oberflächengittervektoren erhalten wurde (b). Natriumatome sind hellblau, Chloratome sind gelb, Kohlenstoff ist grau, Sauerstoff ist rot und Wasserstoff ist weiß dargestellt.

3.5 Fluoreszenzspektrum von PTCDA an Stufenkanten der NaCl(100)- und der KCl(100)-Oberfläche

Die Adsorption von PTCDA an Stufenkanten der NaCl(100)- und der KCl(100)-Oberfläche hat einen deutlichen Einfluss auf das Fluoreszenzspektrum. Sowohl die elektronische Anregungsenergie als auch die Schwingungsfeinstruktur werden beeinflusst. Besonders der Bereich unterhalb von 250 cm^{-1} unterscheidet sich im Stufenkantenspektrum signifikant von dem gleichen Bereich im Fluoreszenzspektrum des Moleküls in der Gasphase und von den Fluoreszenzspektren von adsorbiertem PTCDA auf Terrassenplätzen der NaCl(100)- und der KCl(100)-Oberfläche. Wenn das Molekül an Stufenkanten adsorbiert ist, zeigen sich in diesem Bereich auf beiden Oberflächen mehrere zusätzliche Signale im experimentellen Spektrum. Dieser Effekt ist an Stufenkanten der NaCl(100)-Oberfläche ausgeprägter als an Stufenkanten der KCl(100)-Oberfläche.

3.5.1 Berechnung der Fluoreszenzspektren reduzierter Stufenkantenmodelle

Die Adsorption des Moleküls an Stufenkanten reduziert die Symmetrie des Systems von C_{2v} zu C_1 . Wie bereits erwähnt, wird die Symmetrie ebenfalls zu C_1 reduziert, wenn als Modell das dreilagige 4×4 -Superzellenmodell aus der periodischen Rechnung verwendet wird. Ein solcher Adsorbat-Oberflächencluster ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Obwohl sich die chemische Umgebung in diesen Modellen signifikant von der chemischen Umgebung an Stufenkanten der jeweiligen Oberfläche unterscheidet, werden zunächst diese C_1 -symmetrischen Modelle verwendet. Sie stellen eine Näherung nullter Ordnung der Adsorption des Moleküls an Stufenkanten dar. Eine detaillierte Untersuchung der molekularen Schwingungen an Stufenkanten überschreitet damit die Möglichkeiten des Modells. Allerdings lässt sich der Effekt der Symmetrierniedrigung auf die Spektren untersuchen. Die resultierenden simulierten Spektren im Vergleich zu den experimentellen Spektren sind in Abbildung 3.5a) für NaCl und in Abbildung 3.5b) für KCl abgebildet. Die simulierten Spektren sind wieder mit dem bereits erwähnten Faktor skaliert.

Obwohl die Bewegung der Oberflächenatome sowohl während der Geometrieoptimierung als auch während der Frequenzrechnungen eingefroren war und nur die Atome des Moleküls frei relaxieren und schwingen konnten, finden sich in den Spektren zusätzliche Signale im Bereich unterhalb von 250 cm^{-1} . Durch die Verringerung der Symmetrie koppeln weitere Schwingungen an den elektronischen Übergang, die nicht wie die irreduzible Darstellung A_1 der Punktgruppe C_{2v} transformieren.

Es ist bemerkenswert, dass die Modelle mit reduzierter Symmetrie den beobachteten Unterschied zwischen den experimentellen Spektren von PTCDA an Stufenkanten von NaCl und KCl im Bereich unterhalb von 250 cm^{-1} qualitativ korrekt wiedergeben. Sowohl in den experimentellen als auch in den simulierten Spektren sind mehr Signale bei der Ad-

exp. FL-Spektrum — sim. FL-Spektrum - - - Lorentzverbreiterung - - -

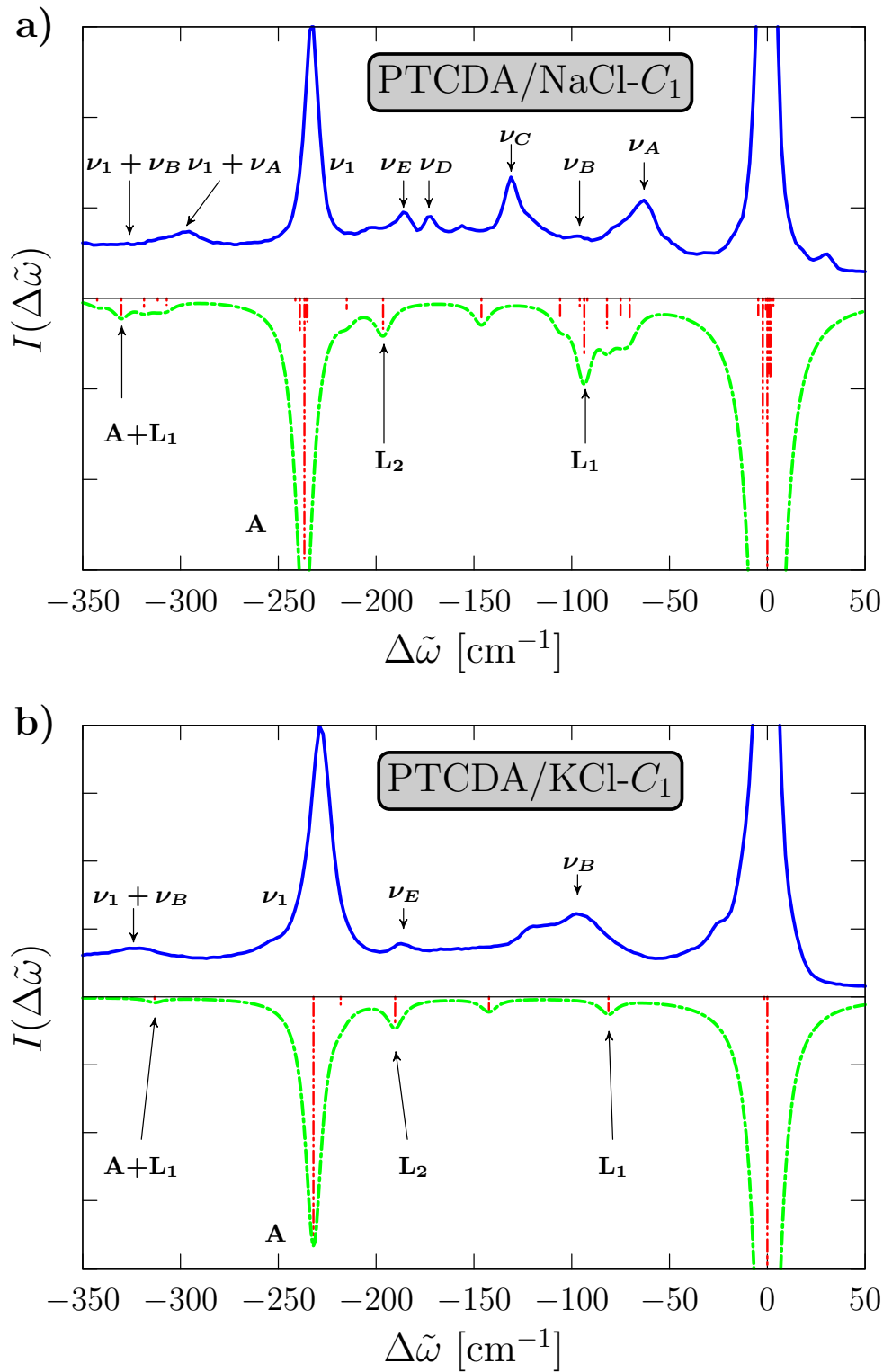


Abbildung 3.5: Vergleich des experimentellen^[17,81] und des korrigierten simulierten schwingungsaufgelösten Fluoreszenzspektrums von PTCDA adsorbiert an Stufenkantenpositionen der NaCl(100)- (a) und KCl(100)-Oberfläche (b). Das korrigierte simulierte Spektrum wurde mit reduzierten C_1 -symmetrischen Oberflächenmodellen erhalten. Die Zuordnung in den experimentellen Spektren entspricht der Zuordnung in der experimentellen Arbeit.^[81] Die Energien $\Delta\tilde{\omega}$ sind in der Einheit cm^{-1} relativ zur $S_{0,0}$ -Übergangsenergie angeben.

3.5. FLUORESZENZSPEKTRUM VON PTCDA AN STUFENKANTEN

sorption von PTCDA an Stufenkanten der NaCl(100)-Oberfläche zu finden als bei der analogen Adsorption auf KCl. Im Bereich von 250 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} ergeben sich lediglich geringfügige Veränderungen. In vorherigen theoretischen Untersuchungen^[64,76] wurde bereits gezeigt, dass die Grundzustandsgeometrie von PTCDA adsorbiert auf der NaCl(100)-Oberfläche stärker verzerrt ist als bei der Adsorption auf der KCl(100)-Oberfläche. Dies ist ein Resultat der unterschiedlichen Kation-Kation-Abstände der beiden Oberflächen. In Tabelle 3.4 ist die Verzerrung anhand der in Abbildung 3.1 aufgeführten geometrischen Parameter angegeben. Daraus ist ersichtlich, dass die Geometrieänderung durch die elektronische Anregung auf beiden Oberflächen mit Änderungen in der Größenordnung von hundertstel Å sehr klein sind. Dennoch wird deutlich, dass die Änderungen auf NaCl ungefähr doppelt so groß sind wie auf KCl. Das könnte ein Grund dafür sein, dass mehr zusätzliche Signale im Spektrum von PTCDA an Stufenkanten der NaCl(100)-Oberfläche sichtbar sind. Auf beiden Oberflächen ist das Molekül im S_1 -Zustand stärker verzerrt als im Grundzustand. Der geringfügige Unterschied der Geometrie zu vorherigen Rechnungen in den Referenzen [76] und [64] ist eine Folge der Unterschiede bei den DFT-Funktionalen, Dispersionskorrekturen und den Basissätzen.

Die Verschiebung ΔQ der Geometrie des elektronischen Zielzustandes zur Geometrie des elektronischen Ausgangszustandes entlang der Normalmode ist ausschlaggebend für die Sichtbarkeit der Schwingungsanregung, da die Intensität des Übergangs proportional zum Huang-Rhys-Faktor $S_i = (M_i \tilde{\omega}_i / 2\hbar) \times \Delta Q^2$ ist. M_i ist dabei die reduzierte Masse und $\tilde{\omega}_i$ ist die Schwingungsfrequenz. Ein Vergleich der Schwingungen unterhalb von 250 cm^{-1} und der Verschiebung ΔQ entlang der Normalmoden von PTCDA auf NaCl(100)- C_1 und KCl(100)- C_1 lässt sich in Tabelle 3.5 finden. Die Verschiebungen der 1., 2., 3., und 6. Schwingung sind auf NaCl bis zu zehn mal größer als auf KCl. Diese Schwingungen sind nur im Spektrum von PTCDA auf NaCl sichtbar. Die Schwingungen 5, 9, 13 und 14 hingegen weisen auf beiden Oberflächen eine große Verschiebung auf und sind deshalb auch in beiden Spektren sichtbar.

Tabelle 3.4: Vergleich der berechneten geometrischen Parameter von adsorbiertem PTCDA aus Abb. 3.1. Es sind die geometrischen Parameter auf der NaCl- und der KCl-Oberfläche in den elektronischen Zuständen S_0 and S_1 und ihre Differenz Δ aufgeführt. Alle Werte sind in Å angegeben.

System	Zustand	d_1	d_2	m_1	m_2
PTCDA/NaCl- C_1	S_0	2,51	3,47	0,90	0,54
PTCDA/NaCl- C_1	S_1	2,51	3,49	0,93	0,60
Δ	$S_1 - S_0$	-0,01	0,03	0,04	0,06
PTCDA/KCl- C_1	S_0	2,88	3,44	0,52	0,27
PTCDA/KCl- C_1	S_1	2,88	3,45	0,54	0,30
Δ	$S_1 - S_0$	0,00	0,01	0,02	0,03

Der Vergleich der berechneten und der experimentellen relativen Intensitäten, der in den Tabellen 3.1, 3.2 und 3.3 gegeben ist, macht deutlich, dass diese nicht übereinstimmen. Die Intensitäten wurden mit dem Programm ezSpectrum^[77] basierend auf den Normalvektoren berechnet, die aus der DFT-Rechnung erhalten wurden. Das bedeutet, dass Fundamental- und Kombinationsbanden die gleiche Fehlerquelle aufweisen. Dieser Fehler wird durch die Genauigkeit des DFT-Potentials bestimmt. Die Fehler der Normalmodenvektoren ist deutlich weniger systematisch und kann folglich nicht durch die Einführung eines Skalierungsfaktors korrigiert werden.

Die Tatsache, dass die Simulation reiner Molekülschwingungen auf der Oberfläche das experimentelle Resultat einer erhöhten Anzahl von Signalen auf NaCl im Vergleich zu KCl reproduziert, bestärkt die Annahme, dass die Signale unterhalb von 250 cm^{-1} im experimentellen Spektrum hauptsächlich von molekularer Natur sind und weniger durch die Schwingung von Oberflächenatomen resultieren. Obwohl ein Modell mit vollkommen anderer chemischer Umgebung verwendet wurde, sind die gleichen Effekte hervorgerufen worden, die auch die reale Stufenkante induziert. All das impliziert, dass die größere Zahl von Signalen an der Stufenkante von NaCl ein Resultat der stärkeren Verzerrung des PTCDA Moleküls ist, die durch die elektronische Anregung hervorgerufen wird.

Die niederenergetischen Moden beeinflussen aber auch andere Bereiche des Spektrums, da sie in Kombinationsbanden zu finden sind. Auch im Bereich zwischen 250 and 450 cm^{-1} der experimentellen Spektren ergeben sich Unterschiede in der Schwingungsfinestruktur zwischen NaCl und KCl. Auf NaCl ergibt sich erneut eine höhere Anzahl an Signalen. Auch die simulierten Spektren weisen dieses Merkmal auf. Die zusätzlichen Signale in diesem Bereich sind Kombinationsbanden der dominanten Atmungsschwingung **A** mit den niederenergetischen Schwingungen. Auf KCl ergibt sich lediglich eine Kombinationsbande, während bei NaCl fünf Kombinationsbanden auftreten.

Das ist ein weiteres Indiz für die These, dass bei realen Stufenkanten die gleichen Effekte maßgeblich für das Erscheinen zusätzlicher niederenergetischer Schwingungen sind. Trotzdem weisen die simulierten niederenergetischen Schwingungen eine größere Abweichung vom Experiment auf. Das ist angesichts der approximierten Modelle nicht verwunderlich. Der wahrscheinlich wichtigste Grund dafür ist die unterschiedliche chemische Umgebung des Moleküls an der realen Stufenkante im Gegensatz zu dem verwendeten Modell. Deshalb wird auf eine explizite Zuordnung der Signale im Spektrum der reduzierten Modelle zu denen im experimentellen Spektrum verzichtet. Sie wird anhand von expliziten Stufenkantenmodellen im folgenden Unterabschnitt durchgeführt. Trotzdem ist es sehr wahrscheinlich, dass die zusätzlichen Schwingungen Molekülcharakter haben. Die niederenergetischen Schwingungen scheinen die Einzigen zu sein, die überhaupt von Schwingungen der Oberflächenatome beeinflusst werden. Um den Einfluss der Schwingung der Oberflächenatome abzuschätzen, wurden die Grundzustandsschwingungen aller Atome im periodischen Modell berechnet und mit der reinen Molekülschwingung auf der Oberfläche verglichen. Die Analyse zeigt, dass Schwingungen der Oberflächenatome nur im

3.5. FLUORESZENZSPEKTRUM VON PTCDA AN STUFENKANTEN

Bereich von 0 bis ca. 250 cm^{-1} Beiträge zu den Normalmoden liefern. Höherenergetische Schwingungen haben reinen Molekülcharakter. Unterhalb von 250 cm^{-1} koppeln die Molekülschwingungen an Schwingungen der Oberflächenatome und spalten sich in viele Normalmoden auf. Stufenkantenatome sollten schwächer gebunden sein als Atome in der Oberfläche und somit ist es wahrscheinlicher, dass sie die Schwingungseigenschaften des Moleküls beeinflussen. Das allein kann aber den experimentellen Befund von mehr Schwingungen auf NaCl als auf KCl nicht erklären, da vorangegangene Untersuchungen gezeigt haben, dass auf beiden Oberflächen die gleichen Kavitäten zu finden sind.^[63,82] Die Grundzustandsschwingungsberechnung aller Atome hat zusätzlich gezeigt, dass sich die Schwingungseigenschaften der Oberflächenatome nicht stark unterscheiden. Daraus lässt sich schließen, dass die Kopplung an die Schwingung der Oberflächenatome hauptsächlich zu einer Linienverbreiterung führt, die im Experiment beobachtet wurde. Trotzdem gibt das verwendete Modell eine qualitativ korrekte Beschreibung der Schwingungsfeinstruktur von PTCDA-Molekülen, die an Stufenkanten adsorbiert sind. Die wichtigste Erkenntnis aus diesem Modell bleibt aber die Tatsache, dass es eine Erklärung für die größere Anzahl von Schwingungen auf der NaCl Oberfläche liefert.

Die simulierten höherenergetischen Schwingungen korrelieren weiterhin sehr gut mit denen im experimentellen Spektrum. Hier ist es wieder möglich, jedem Signal im experimentellen Spektrum ein Signal im simulierten Spektrum zuzuordnen. Dieser Bereich unterscheidet sich in den Spektren auf NaCl und KCl bis auf einzelne Kombinationsbanden, welche niederenergetische Schwingungen beinhalten, kaum. Solche Kombinationsbanden finden sich auf NaCl, auch wenn sie nicht sehr intensiv sind. Alle Signale mit hoher Intensität unterscheiden sich kaum zwischen NaCl und KCl. Ihre Positionen entsprechen fast denen im Gasphasenspektrum.

Generell vergrößert sich die Anregungsenergie von Schwingungen, wenn sie große Auslenkungen entlang des Oberflächennormalenvektors aufweisen, was konventionsgemäß der z -Richtung entspricht. Die Potentialkurve dieser Normalmoden wird durch die Paulirepulsion der Oberfläche beeinflusst. Man spricht hierbei häufig vom sogenannten „wall effect“.^[83] Schwingungen in der xy -Ebene sind deutlich weniger beeinflusst. Alle höherenergetischen Schwingungen auf NaCl und KCl entsprechen Schwingungen in der Molekülebene (engl. in-plane (ip)) des Gasphasenmoleküls. Deshalb sind sie gegenüber der Gasphasenschwingung auch kaum energetisch verschoben. Sichtbare Schwingungen aus der Molekülebene heraus (engl. out-of-plane (oop)) finden sich ausschließlich im niederenergetischen Bereich. In der Regel sind sie um $30\text{-}40\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Energien im Vergleich zu ihren berechneten Gasphasenanaloga verschoben. Mit zunehmender Schwingungsenergie verringert sich der Einfluss der Oberfläche. Selbst Schwingungen gegen die Oberfläche sind kaum verschoben. Im höherenergetischen Bereich ist der Unterschied der Schwingungsenergien auf NaCl und KCl mit weniger als 10 cm^{-1} vergleichsweise gering.

Tabelle 3.5: Vergleich der fundamentalen Schwingungsbanden unterhalb von 250 cm^{-1} von D_{2h} -symmetrischem PTCDA in der Gasphase und von adsorbiertem PTCDA auf C_1 -symmetrischen Oberflächenmodellen der NaCl(100)- und der KCl(100)-Oberfläche. Verglichen werden die korrigierten simulierten Schwingungsenergien $\tilde{\omega}_{\text{kor.}}$, ihre irreduziblen Darstellung Γ und ihre Verschiebung ΔQ des Zielzustandes relativ zu ihrem Ausgangszustand entlang der Normalmode. Alle Schwingungsenergien sind in cm^{-1} angegeben und ΔQ hat die Einheit $\text{\AA} \cdot \sqrt{\text{amu}}$. Die Schwingungen, die laut ezSpectrum im simulierten Spektrum sichtbar sind, sind unterstrichen. Die Nummerierung bezieht sich auf die energetische Reihenfolge der Schwingungen.

PTCDA				PTCDA/NaCl- C_1			PTCDA/KCl- C_1		
Nr.	$\tilde{\omega}_{\text{kor.}}$	Γ	ΔQ	Nr.	$\tilde{\omega}_{\text{kor.}}$	ΔQ	Nr.	$\tilde{\omega}_{\text{kor.}}$	ΔQ
				<u>1</u>	<u>71</u>	<u>-0,152</u>	1	62	-0,046
				<u>2</u>	<u>75</u>	<u>-0,126</u>	2	63	-0,022
1	21	a_u	0,000	<u>3</u>	<u>82</u>	<u>-0,157</u>	3	67	-0,013
				4	88	0,043	4	72	0,014
2	36	b_{1u}	0,000	<u>5</u>	<u>94</u>	<u>0,204</u>	<u>5</u>	<u>81</u>	<u>0,120</u>
3	60	b_{3g}	0,000	<u>6</u>	<u>106</u>	<u>0,108</u>	6	96	-0,018
4	71	a_u	0,000	7	115	-0,023	7	102	0,001
5	88	b_{2g}	0,000	8	117	-0,004	8	107	-0,040
6	126	b_{2g}	0,000	<u>9</u>	<u>146</u>	<u>-0,106</u>	<u>9</u>	<u>142</u>	<u>0,088</u>
7	127	b_{1u}	0,000	10	153	0,037	10	153	0,018
8	136	b_{2u}	0,000	11	162	0,031	11	158	-0,003
9	171	b_{2g}	0,000	12	186	-0,017	12	185	0,022
10	179	b_{1u}	0,000	<u>13</u>	<u>197</u>	<u>-0,105</u>	<u>13</u>	<u>190</u>	<u>-0,109</u>
11	207	b_{1u}	0,000	<u>14</u>	<u>215</u>	<u>-0,060</u>	<u>14</u>	<u>218</u>	<u>-0,055</u>
<u>12</u>	<u>225</u>	a_g	<u>-0,358</u>	<u>15</u>	<u>237</u>	<u>0,279</u>	<u>15</u>	<u>232</u>	<u>0,298</u>

3.5.2 Berechnung der Fluoreszenzspektren expliziter Stufenkantenmodelle

Durch die Verwendung reduzierter Modelle konnte im vorangegangenen Unterabschnitt gezeigt werden, dass das Auftreten zusätzlicher Signale im Fluoreszenzspektrum von PTCDA an Stufenkanten der NaCl(100)- und KCl(100)-Oberfläche auf die Verringerung der Symmetrie zurückzuführen ist. Zusätzlich war es möglich, die größere Anzahl von zusätzlichen Signalen an Stufenkanten der NaCl(100)-Oberfläche durch eine stärkere Verzerrung des Moleküls auf dieser Oberfläche zu erklären. Trotzdem handelt es sich bei den verwendeten Modellen um eine sehr rudimentäre Näherung, die zwar die reduzierte Symmetrie der Stufenkanten, aber nicht die chemische Umgebung des Moleküls adäquat modellieren. Aus diesem Grund sind die resultierenden Spektren auch nur qualitativ korrekt.

Um den Einfluss der chemischen Umgebung zu ermitteln und einen detaillierten Einblick in das spektroskopische Verhalten von PTCDA an Stufenkanten der NaCl(100)- und der KCl(100)-Oberfläche zu erhalten, wurden zusätzliche Modelle untersucht, die

3.5. FLUORESZENZSPEKTRUM VON PTCDA AN STUFENKANTEN

die verschiedenen Stufenkantenpositionen explizit modellieren. In vorangegangenen experimentellen Arbeiten^[63,82] wurde gezeigt, dass die PTCDA-Moleküle eingebettet in Vakanzstellen der Stufenkante adsorbieren. Dieser Befund wird durch theoretische Untersuchungen unterstützt, die nahelegen, dass die Adsorption in Vakanzstellen deutlich günstiger ist.^[63,84] Die Bildung solcher favorisierter Adsorptionspositionen wird auf die Diffusion von KCl-Molekülen entlang der Stufe zurückgeführt.^[63] Darstellungen dieser Adsorptionspositionen sind in Abbildung 3.6 zu finden. Aus diesem Grund werden hier die simulierten Spektren dieser Adsorptionspositionen diskutiert. Dennoch sind weitere Adsorptionspositionen denkbar, die sich aber als energetisch ungünstiger herausgestellt haben.^[84] Dabei handelt es sich um die Adsorption des Moleküls an der unpolaren Stufenkante und an Na/K- und Cl-terminierten Kinkpositionen. Die Spektren von PTCDA an diesen Adsorptionspositionen wurden ebenfalls simuliert und die Ergebnisse sind im Anhang zu finden.

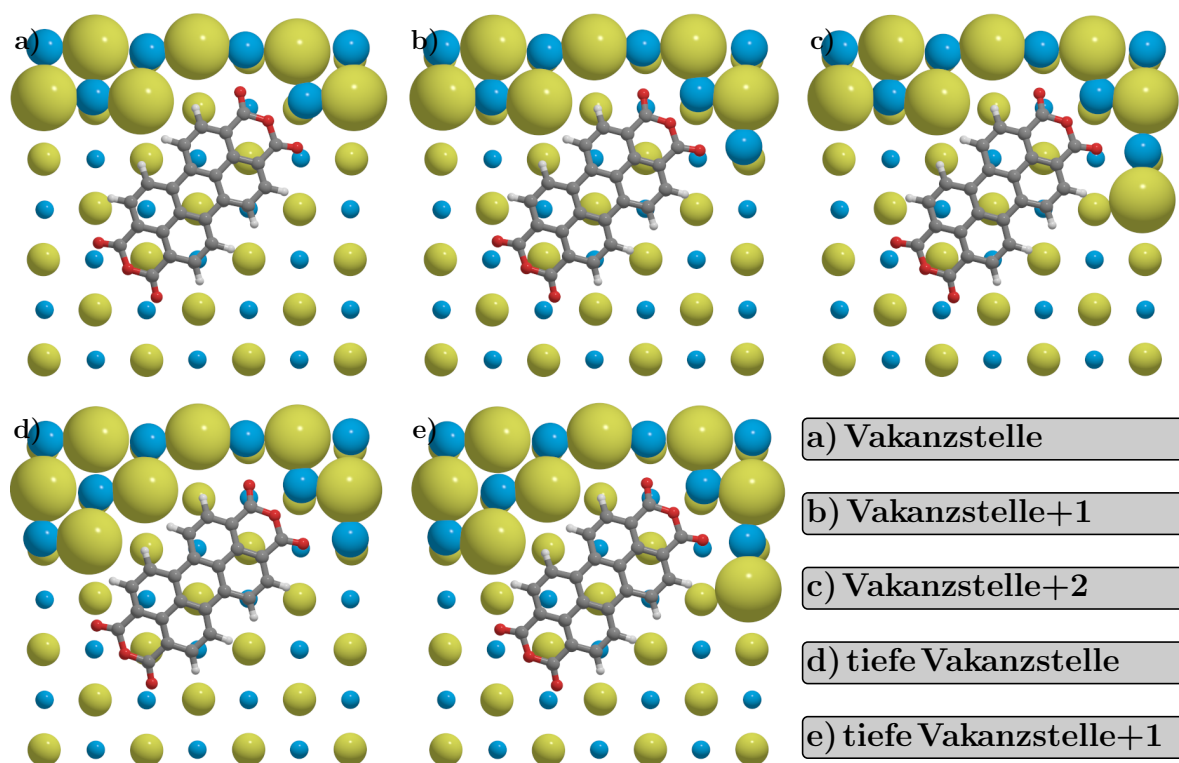


Abbildung 3.6: Draufsicht auf die Adsorptionspositionen von PTCDA eingebettet in Vakanzstellen der Stufenkante der NaCl-Oberfläche. Die gleichen Adsorptionspositionen wurden für KCl modelliert. Die Stufenkantenatome sind größer dargestellt als die Atome der Terrasse. Natriumatome sind hellblau, Chloratome sind gelb, Kohlenstoffatome sind grau, Sauerstoffatome sind rot und Wasserstoffatome sind weiß dargestellt.

Die Modellierung der gestuften Oberflächenmodelle wurde analog zur Modellierung der Terrassenmodelle durchgeführt. Sie wurden zuerst im periodischen CRYSTAL-Programmpaket erstellt und optimiert, um anschließend in ein Clustermodell für die Anregungsrechnung überführt zu werden. Die gestuften Startstrukturen wurden durch Erzeu-

gung höher indizierter Oberflächen erhalten. Ein $4 \times 4 \times 32$ -Oberflächensuperzellenmodell der (109)-Oberfläche resultiert in einer Geometrie, die einer dreilagigen (100)-Oberfläche mit einer Stufenkante entspricht. Um die jeweiligen Stufenkantenmodelle zu erhalten, wurden manuell weitere Atome hinzugefügt.

Die Stufenkantenmodelle beinhalten ca. dreimal so viele Atome wie die berechneten Terrassenmodelle. Darüber hinaus gehören sie zur Punktgruppe C_1 und weisen nur noch die Einheitsoperation auf. Deshalb sind diese Modelle sehr rechenzeitaufwendig. Dies macht sich besonders bei der Berechnung von Eigenschaften des angeregten Zustandes bemerkbar. Unter Verwendung des vollständigen Clustermodells ist die Berechnung der Schwingungen des adsorbierten Moleküls im angeregten Zustand aus Rechenzeitgründen nicht durchführbar. Deshalb war es notwendig, Anpassungen an den Clustermodellen vorzunehmen, um die Berechnung der Eigenschaften im elektronisch angeregten Zustand zu ermöglichen. Beim Überführen der Geometrie aus dem periodischen Modell in das Clustermodell wurde der Cluster, wie vorher beschrieben, in Punktladungen eingebettet. Im Falle der gestuften Oberflächen wurden zusätzlich die tieferen Schichten des Clustermodells in Punktladungen umgewandelt, so dass nur noch eine Lage an Na/K- und Cl-Atomen, die Stufenkantenatome und die Atome des Moleküls explizit beschrieben werden. Diese immer noch drastische Näherung ist dadurch gerechtfertigt, dass der elektronische Übergang intramolekular stattfindet und keine Oberflächenatome beteiligt sind. Zudem werden die elektrostatischen Wechselwirkungen weiterhin annähernd richtig beschrieben. Um zu zeigen, dass diese Art der Modellierung nur einen geringen Einfluss auf das simulierte Spektrum hat, wurde die gleiche Reduzierung für ein Terrassenmodell durchgeführt. Der Vergleich des resultierenden Spektrums mit dem des vollständigen Modells ist in Abbildung A14 im Anhang zu finden.

Die simulierten Spektren von PTCDA eingebettet in Vakanzstellen der Stufenkante der NaCl- und KCl-Oberfläche sind in Abbildung 3.7 zu finden. In Abbildung 3.8 sind die simulierten Spektren von PTCDA eingebettet in tiefe Vakanzstellen gegeben. In diesen simulierten Spektren findet sich die Struktur der experimentellen Spektren wieder, auch wenn nicht in jedem simulierten Spektrum sämtliche Signale des experimentellen Spektrums zu finden sind. Die experimentellen Spektren sind Superpositionen der Spektren aller Adsorptionsgeometrien.

Eine Zuordnung der niederenergetischen Signale für PTCDA ist in Tabelle 3.6 für NaCl und in Tabelle 3.7 für KCl angegeben. Die berechneten niederenergetischen Signale in den Spektren der NaCl-Oberfläche sind systematisch um ca. 25 cm^{-1} zu höheren Energien verschoben. Auf KCl ist die Verschiebung nicht so systematisch. Dennoch lässt sich jedem experimentellen Signal ein Signal in den simulierten Spektren zuordnen. Die Verschiebung der energetischen Lage der Signale ist wahrscheinlich auf Kopplung mit Schwingungen der Oberflächen- und Stufenkantenatome zurückzuführen, die in den simulierten Modellen nicht miteinbezogen wurden. In Referenz [81] wurde das Signal ν_B sowohl auf KCl als auch auf NaCl der Schwingung zugeordnet, die L_1 im simulierten

3.5. FLUORESZENZSPEKTRUM VON PTCDA AN STUFENKANTEN

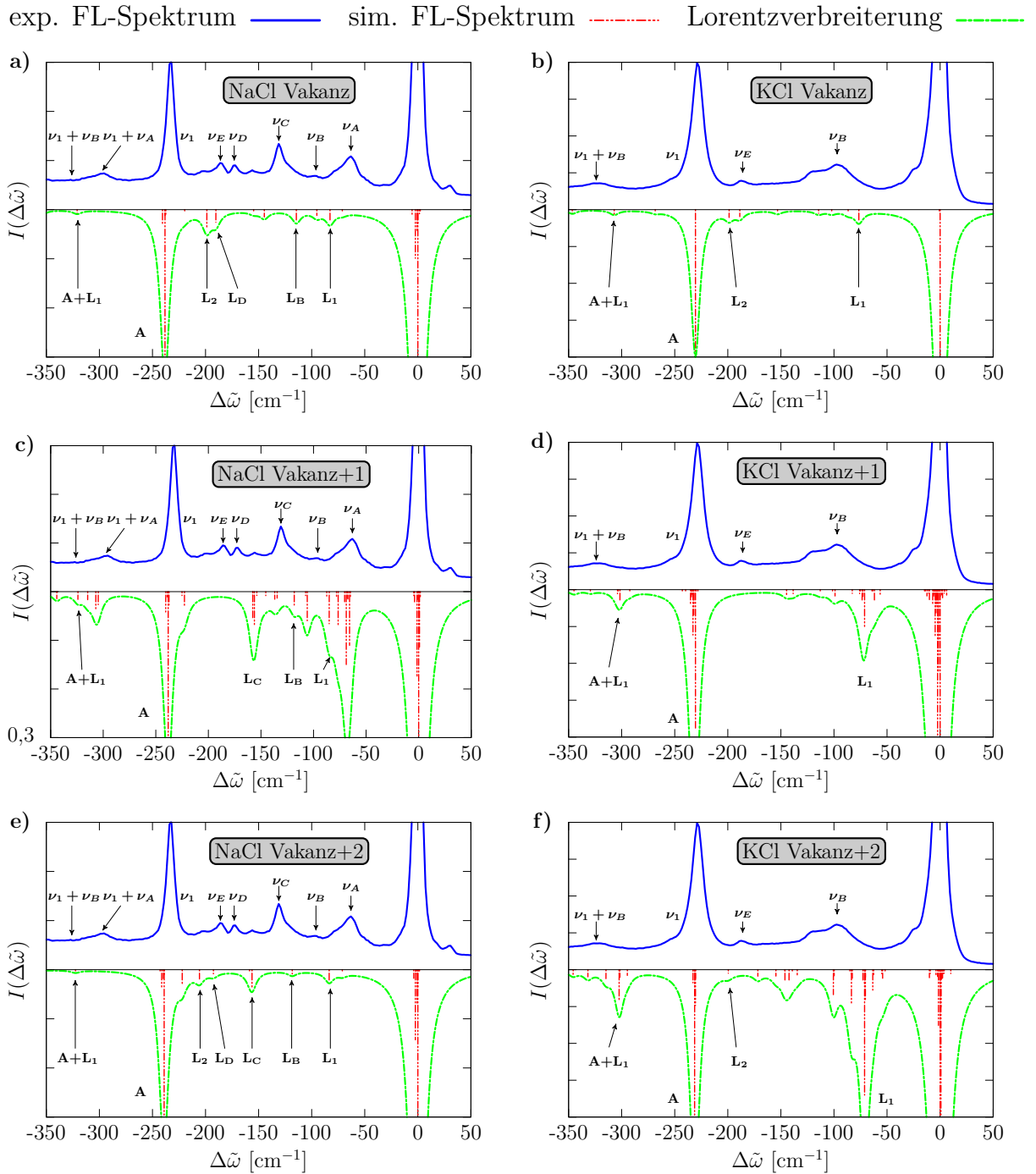


Abbildung 3.7: Vergleich des experimentellen^[17,81] und der korrigierten simulierten schwingungsaufgelösten Fluoreszenzspektrum von PTCDA eingebettet in Vakanzstellen der Stufenkante der NaCl(100)- (a), c), e)) und KCl(100)-Oberfläche (b), d), f)). Die korrigierten simulierten Spektren wurde mit expliziten Stufenkantenmodellen erhalten. Die Zuordnung in den experimentellen Spektren entspricht der Zuordnung in der experimentellen Arbeit.^[81] Die Energien $\Delta\tilde{\omega}$ sind in der Einheit cm^{-1} relativ zur S_{0-0} -Übergangsenergie angeben.

Spektrum entspricht. Für KCl wird dies durch die simulierten Stufenkantenpositionen bestätigt. Auf NaCl hingegen spricht alles dafür, dass das experimentelle Signal ν_A dem

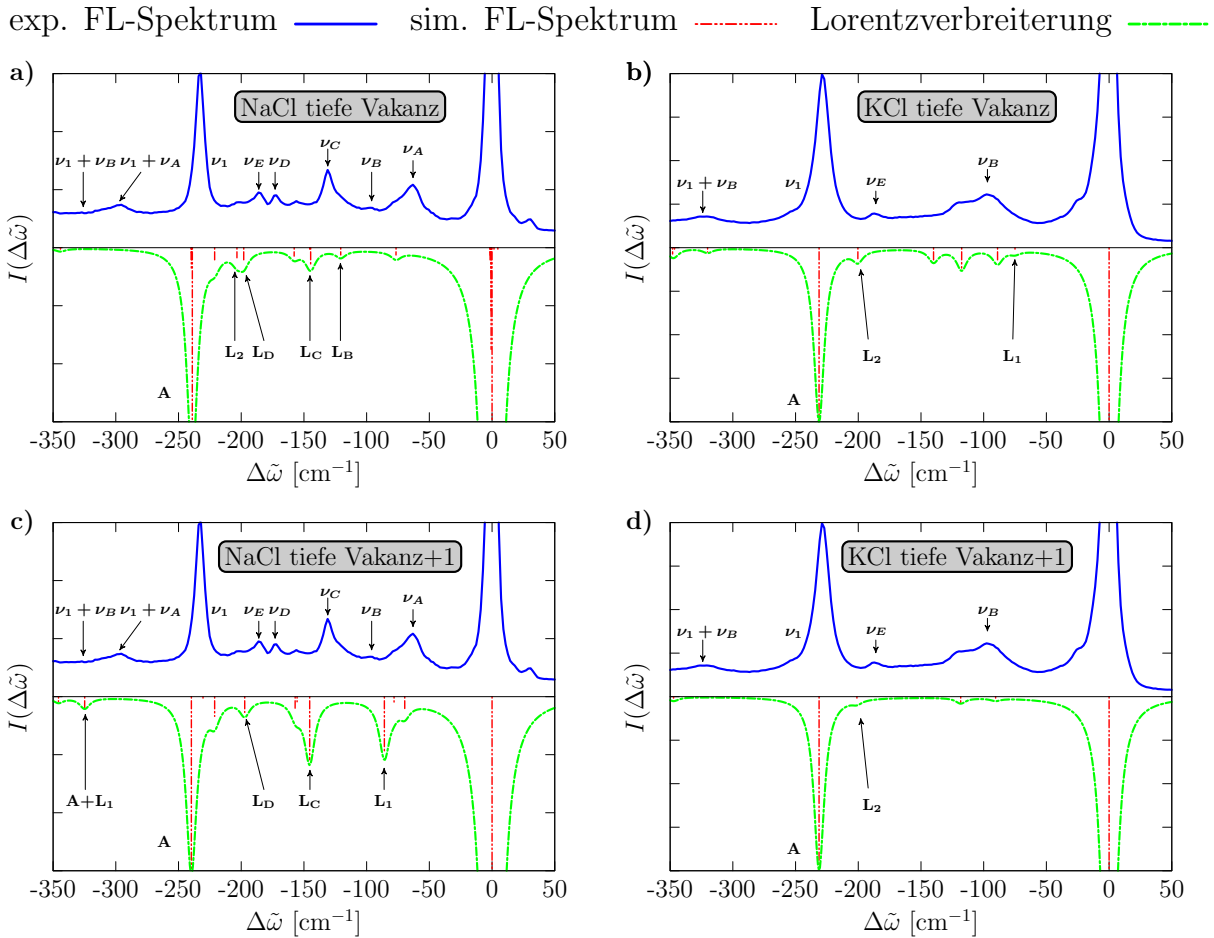


Abbildung 3.8: Vergleich des experimentellen^[17,81] und der korrigierten simulierten schwingungsaufgelösten Fluoreszenzspektrum von PTCDA eingebettet in tiefe Vakanzstellen der Stufenkante der NaCl(100)- (a), c)) und KCl(100)-Oberfläche (b), d)). Die korrigierten simulierten Spektren wurde mit expliziten Stufenkantenmodellen erhalten. Die Zuordnung in den experimentellen Spektren entspricht der Zuordnung in der experimentellen Arbeit.^[81] Die Energien $\Delta\tilde{\omega}$ sind in der Einheit cm^{-1} relativ zur S_{0-0} -Übergangsenergie angeben.

Signal \mathbf{L}_1 im simulierten Spektrum entspricht. Der Hauptgrund für diese Interpretation besteht darin, dass sich die Kombinationsbande $\nu_1 + \nu_A$ im experimentellen Spektrum nur durch die Kombinationsbande $\mathbf{A} + \mathbf{L}_1$ im simulierten Spektrum erklären lässt. Zusätzlich lässt sich unter Einbeziehung der angesprochenen systematischen Verschiebung der niedereenergetischen Signale jedem experimentellen Signale eindeutig ein Signal im simulierten Spektren zuordnen und es ergeben sich ähnliche Verhältnisse der relativen Intensitäten wie im experimentellen Spektrum.

Anhand der auftretenden Signale und der zugehörigen Intensitäten lässt sich darauf schließen, wie groß der Einfluss der einzelnen Adsorptionspositionen auf das Spektrum ist. Dabei ist aber äußerste Vorsicht geboten, da es sich hier wie bereits erwähnt immer noch um sehr reduzierte Modelle handelt und die Fehler der Intensitäten nicht systematisch sind. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die tiefen Vakanzstellen im Spektrum von

3.5. FLUORESZENZSPEKTRUM VON PTCDA AN STUFENKANTEN

Tabelle 3.6: Zuordnung der niederenergetischen Signale im korrigierten simulierten Spektrum zu Signalen im experimentellen Spektrum^[81] von PTCDA an Stufenkanten der NaCl(100)-Oberfläche. Die Positionen der experimentellen Signale und ihre relativen Intensitäten wurden aus dem entsprechenden experimentellen Datensatz ausgelesen. Eine Charakterisierung der zugehörigen Schwingungen wurde nach Abbildungen 3.7 und 3.8 durchgeführt. Die Charakterisierung bezieht sich auf die gemittelten korrigierten simulierten Schwingungsenergien $\langle \tilde{\omega}_{\text{kor.}} \rangle$ aller simulierter Stufenkantenmodelle. Alle Energien haben die Einheit cm^{-1} . Die Intensitäten sind relativ zur Intensität des Signals der Atmungsschwingung entlang der langen Molekülachse (**A**) angegeben. Die Zuordnung der experimentellen Signale bezieht sich auf [81].

Simulation		Experiment ^[81]		Rel. Int	Charakterisierung	Abb. 3.7 & 3.8
Nr.	$\langle \tilde{\omega}_{\text{kor.}} \rangle$	$\langle \text{Rel. Int} \rangle$	$\tilde{\omega}_{\text{exp.}}$			
1	84	0,172	63 (ν_A)	0,358	$\delta_{C-O-C}^{\text{oop}}, \delta_{C=O}^{\text{oop}}, \delta_{C-H}^{\text{oop}}$	(L ₁)
2	118	0,060	96 (ν_B)	0,227	$\delta_{C-O-C}^{\text{oop}}, \delta_{C=O}^{\text{oop}}, \delta_{C-H}^{\text{oop}}, \delta_{C-C}^{\text{oop}}$	(L ₂)
3	154	0,189	131 (ν_C)	0,443	Biegeschw. (ip) entlang der langen Achse	(L ₃)
4	195	0,071	173 (ν_D)	0,297	$\delta_{C-H}^{\text{oop}}, \delta_{C-C}^{\text{oop}}$ (asym.)	(L ₄)
5	203	0,083	186 (ν_E)	0,315	$\delta_{C-H}^{\text{oop}}, \delta_{C-C}^{\text{oop}}$ (sym.)	(L ₅)
6	239	1,000	233 (ν_1)	1,000	Atmungsschw. entlang der langen Achse	(A)
7	323	0,038	297 ($\nu_1 + \nu_A$)	0,242	Kombinationsbande (Nr. 1 + Nr. 6)	(A + L ₁)
8	353	0,022	326 ($\nu_1 + \nu_B$)	0,201	Kombinationsbande (Nr. 2 + Nr. 6)	(A + L ₂)
9	392	0,049	366 ($\nu_1 + \nu_C$)	0,240	Kombinationsbande (Nr. 3 + Nr. 6)	(A + L ₃)
10	437	0,019	407 ($\nu_1 + \nu_D$)	0,189	Kombinationsbande (Nr. 4 + Nr. 6)	(A + L ₄)
11	449	0,030	421 ($\nu_1 + \nu_E$)	0,199	Kombinationsbande (Nr. 5 + Nr. 6)	(A + L ₅)

NaCl einen großen Einfluss haben. Auf KCl hingegen scheint der Einfluss der Vakanzstellen deutlich größer zu sein. Das simulierte Vakanz+1-Spektrum auf NaCl und das Vakanz+2-Spektrum auf KCl zeigen zu viele Signale mit einer unverhältnismäßig hohen Intensität. Teilweise sind die berechneten niederenergetischen Signale so intensiv wie **A**. Diese Fehler sind wahrscheinlich auf das rudimentäre Stufenkantenmodell zurückzuführen.

Tabelle 3.7: Zuordnung der niederenergetischen Signale im korrigierten simulierten Spektrum zu Signalen im experimentellen Spektrum^[81] von PTCDA an Stufenkanten der KCl(100)-Oberfläche. Die Positionen der experimentellen Signale und ihre relativen Intensitäten wurden aus dem entsprechenden experimentellen Datensatz ausgelesen. Eine Charakterisierung der zugehörigen Schwingungen wurde nach Abbildungen 3.7 und 3.8 durchgeführt. Die Charakterisierung bezieht sich auf die gemittelten korrigierten simulierten Schwingungsenergien $\langle \tilde{\omega}_{\text{kor.}} \rangle$ aller simulierter Stufenkantenmodelle. Alle Energien haben die Einheit cm^{-1} . Die Intensitäten sind relativ zur Intensität des Signals der Atmungsschwingung entlang der langen Molekülachse (**A**) angegeben. Die Zuordnung der experimentellen Signale bezieht sich auf [81].

Simulation		Experiment ^[81]		Rel. Int	Charakterisierung	Abb. 3.7 & 3.8
Nr.	$\langle \tilde{\omega}_{\text{kor.}} \rangle$	$\langle \text{Rel. Int} \rangle$	$\tilde{\omega}_{\text{exp.}}$			
1	-74	0.304	97 (ν_A)	0,304	$\delta_{C-O-C}^{\text{oop}}, \delta_{C=O}^{\text{oop}}, \delta_{C-H}^{\text{oop}}$	(L ₁)
2	-200	0.046	186 (ν_E)	0,193	$\delta_{C-H}^{\text{oop}}, \delta_{C-C}^{\text{oop}}$ (sym.)	(L ₂)
3	-231	1.000	228 (ν_1)	1,000	Atmungsschw. entlang der langen Achse	(A)
4	-304	0.111	324 ($\nu_1 + \nu_B$)	0,160	Kombinationsbande (Nr. 1 + Nr. 3)	(A + L ₁)

3.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Simulation der schwingungsaufgelösten Fluoreszenzspektren von PTCDA in der Gasphase und adsorbiert auf intakten und gestuften Nichtleiteroberflächen vorgestellt. Die Simulation der Spektren wurden durch explizite Berechnung der Franck-Condon-Faktoren erreicht. Die molekulare Geometrie und die Schwingungen im elektronischen Grund- und angeregten Zustand wurden mittels DFT- und TD-DFT-Methoden berechnet. Dabei wurden sowohl Modelle mit als auch ohne periodische Randbedingungen verwendet. Die resultierenden Ergebnisse wurden mit experimentellen und vorangegangenen theoretischen Arbeiten verglichen. Die experimentellen Spektren werden durch die simulierten Spektren quantitativ reproduziert. Die Abweichung der berechneten von den experimentellen Signalen liegt im Regelfall in der Größenordnung von $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ für PTCDA-Moleküle in der Gasphase und adsorbiert auf der NaCl(100)- und der KCl(100)-Oberfläche. Das macht deutlich, dass der verwendete Ansatz für die Berechnung der Schwingungsfinestruktur von PTCDA in der Gasphase und adsorbiert auf NaCl und KCl geeignet ist, um diese Systeme zu beschreiben. Da die Oberflächenatome während der Rechnung festgehalten wurden und somit der Einfluss der Schwingungen der Oberfläche auf das simulierte Spektrum ausgeklammert wurde, konnte gezeigt werden, dass die zusätzlichen Signale im Spektrum von adsorbiertem PTCDA auf NaCl- und KCl-Terrassenplätzen von Schwingungen des Moleküls herrühren. Grundzustandsschwingungen in einem periodischen Modell, in dem die Schwingungen der Oberflächenatome zugelassen wurden, haben darüber hinaus gezeigt, dass die Molekülschwingungen lediglich in einem Energiebereich unterhalb von 250 cm^{-1} von den Schwingungen der Oberfläche beeinflusst werden. Molekülschwingungen mit einer höheren Vibrationsenergie bleiben unbeeinflusst.

Für die Berechnung der schwingungsaufgelösten Spektren von PTCDA an NaCl- und KCl-Stufenkanten wurden sowohl reduzierte Modelle, die lediglich eine geringere Symmetrie (C_1) aufweisen, sich aber ansonsten nicht von den Terrassenmodellen unterscheiden, als auch explizite Stufenkantenmodelle verwendet. Obwohl die reduzierten Modelle sich in ihrer chemischen Umgebung deutlich von realen Stufenkanten unterscheiden, war es mit ihrer Hilfe möglich, eine Erklärung für den experimentellen Befund zu liefern, dass deutlich mehr Signale im Spektrum von PTCDA an Stufenkanten von NaCl als an Stufenkanten von KCl vorhanden sind. Diese Modelle, die als grobe Näherung an die realen Stufenkanten gesehen werden können, rufen die gleichen Effekte wie die realen Stufenkanten hervor und sind somit für eine qualitative Analyse geeignet. Die Daten legen nahe, dass das PTCDA-Molekül auf der NaCl-Oberfläche während des elektronischen Übergangs deutlich stärker geometrisch verzerrt als auf der KCl-Oberfläche. Diese stärkere Verzerrung führt offenbar zu größeren Verschiebungen entlang der Normalmoden auf NaCl als auf KCl und damit zu mehr sichtbaren Signalen im Spektrum. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die höhere Anzahl sichtbarer Schwingungen im Fluoreszenzspektrum von

3.6. ZUSAMMENFASSUNG

PTCDA an Stufenkanten von NaCl eine Folge der deutlicheren geometrischen Verzerrung des PTCDA Moleküls ist. Die Modellierung der expliziten Modelle ermöglicht eine eindeutige Zuordnung der niederenergetischen Signale im simulierten Spektrum zu denen im experimentellen Spektrum. Zudem geben die expliziten Modelle einen Hinweis darauf, wie die einzelnen Adsorptionspositionen zum Gesamtspektrum beitragen.

Kapitel 4

Leistungsfähigkeit dielektrisch abhängiger Funktionale

In den letzten Jahrzehnten wurde viel Aufwand betrieben, um gute Näherungen an das exakte Austausch-Korrelationsfunktional zu finden. Ein Resultat dieser Bestrebungen sind modifizierte globale Hybrid-^[38,85] (DDH) und reichweitenseparierte Hybridfunktionale^[86,87] (DDRSH), die von der dielektrischen Konstante ϵ_∞ des untersuchten Systems abhängen. Diese Anpassung an das jeweilige System kann iterativ bis zum Erreichen der Selbstkonsistenz durchgeführt werden (sc-DDH und sc-DDRSH). Sie stellen eine Näherung an Methoden der Vielteilchenstörungstheorie dar und sind gerade in der Festkörper-^[38,86–90] und Oberflächenquantenchemie^[21,86,87,89] sehr populär geworden. In vielen Fällen liefern sie Ergebnisse, die mit denen aus der Vielteilchenstörungstheorie vergleichbar sind, was wiederum auch in einer guten Übereinstimmung mit experimentellen Werten resultiert.^[21,86,87,89] Darüber hinaus minimieren sie die Abhängigkeit vom verwendeten DFT-Funktional,^[86] während sie sich in der Rechenzeit nicht wesentlich von den Standardfunktionalen unterscheiden.

Trotz dieser erhöhten Genauigkeit solcher Funktionale darf nicht vergessen werden, dass die erhaltenen Eigenschaften durch mehr Parameter als das verwendete Funktional beeinflusst werden. Eine besondere Rolle spielt dabei der Basissatz, da es unvermeidbar ist, einen unvollständigen Basissatz zu verwenden. Daraus resultiert der sogenannte Basissatzunvollständigkeitsfehler (engl. basis set incompleteness error (BSIE)).^[91] Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten, ist es deshalb essentiell, einen ausreichend großen Basissatz zu verwenden, um den BSIE zu minimieren. Eine weit verbreitete Methode zur Minimierung des BSIE besteht darin, auf das vollständige Basissatzlimit (engl. complete basis set limit (CBS)) zu extrapolieren.

In diesem Kapitel wird deshalb die Basissatzabhängigkeit von sc-DDH für 29 Festkörper untersucht. Dafür wird der Basissatz aus atomzentrierten Funktionen systematisch vergrößert und eine Extrapolation auf das vollständige Basissatzlimit durchgeführt. Zusätzlich wird eine nicht-empirische Methode vorgeschlagen, um DDRSH-Funktionale für

KAPITEL 4. DIELEKTRISCH ABHÄNGIGE FUNKTIONALE

Oberflächenrechnungen anzupassen. Um die Leistungsfähigkeit dieser Methode zu testen, wurden unpolare Oberflächen 20 verschiedener binärer Verbindungen berechnet und die Resultate mit denen aus sc-DDH-Rechnungen, GW-Rechnungen^[19] und mit experimentellen Referenzen^[19] verglichen.

4.1 DDH-Funktionale für finite Systeme

Für finite Systeme mit wenigstens einer endlichen Richtung wie Moleküle, Ketten und Oberflächen-Schichtmodelle wird ϵ_∞ nach Gleichung (2.15) zu eins, da das Volumen unendlich groß wird. Für solche Systeme ergibt der sc-DDH-Formalismus ein a von eins. Daraus resultiert ein Ansatz, der ausschließlich aus einer Kombination aus Fockaustausch in Verbindung mit DFT-Korrelation besteht. Es ist jedoch bekannt, dass solche Methoden aufgrund fehlender Abschirmungseffekte schlechte Ergebnisse liefern. In der Literatur wird dieses Verhalten der selbstkonsistenten Hybridfunktionale für finite Systeme auf eine falsche Definition des Volumens zurückgeführt und als unphysikalisch verworfen.^[92] Aus diesem Grund wurde nach anderen Möglichkeiten gesucht, das optimale a für finite Systeme zu bestimmen. Eine Möglichkeit ist es, a für den Festkörper zu ermitteln und auf finite Systeme zu übertragen. Skone et al.^[87] haben dies für die Oberflächen von Molekülkristallen und Hinuma et al.^[21] für eine Reihe von Halbleiter- und Nichtleiteroberflächen gezeigt. Brawand et al.^[92] haben über diesen Ansatz hinaus eine Methode entwickelt, um a auch für finite Systeme direkt zu berechnen. Dabei wird a als Verhältnis der Matrixelemente der statisch abgeschirmten und der nicht abgeschirmten Austauschselbstenergie berechnet.

Ein weiterer Ansatz besteht darin, die fehlenden Abschirmungseffekte miteinzubeziehen. In der Dichtefunktionaltheorie ist das über reichweitenseparierte Hybridfunktionale (RSH) möglich. Durch die Reichweitenseparation wird der Anteil des Fockaustauschs vom Abstand zweier Teilchen abhängig (siehe Unterabschnitt 2.2.1). Allerdings müssen diese Funktionale über die Parameter ω , b und c auch an das entsprechende System angepasst werden. Eine gängige Methode für die Bestimmung des Reichweitenseparationsparameters für molekulare Systeme sind die sogenannten *optimally-tuned range-separated hybrid functionals* (OT-RSH). Dazu wird das N -, das $N + 1$ - und das $N - 1$ -Elektronensystem berechnet. Aus den Differenzen der Gesamtenergien, dem sogenannten Δ SCF-Verfahren, erhält man das Ionisationspotential (IP) und die Elektronenaffinität (EA) des Systems. Bei den OT-RSH wird der ω -Parameter so lange variiert, bis die Diskrepanz zwischen OT-RSH Orbitalenergien und Δ SCF-IP und Δ SCF-EA minimal wird.

Um diesen empirischen Ansatz zu umgehen, der eine Vielzahl von Rechnungen erfordert, haben Skone et al.^[87] ein alternatives Vorgehen vorgeschlagen. Da für finite Systeme nach Gleichung (2.15) die dielektrische Konstante $\epsilon_\infty = 1$ wird, haben sie $b = 1$ und $c = 0$ gesetzt. Zur Bestimmung des ω -Parameters haben sie nach Gleichung (4.1) die reziproke Polarisierbarkeit α auf das Einheitvolumen normiert. Mit diesem Verfahren lassen sich Ergebnisse erhalten, die mit denen aus den OT-RSH-Rechnungen vergleichbar sind.

$$\omega_\alpha^{Mol} = \left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\frac{1}{3}} \approx \epsilon_\infty^{-1} \quad (4.1)$$

Für 1D- und 2D-Systeme, die nicht in allen Raumrichtungen finit sind, gibt es eine entsprechende Formel noch nicht und auch das OT-RSH Verfahren ist für periodische und teilweise periodische Systeme nicht praktikabel. Aufgrund der nicht-periodischen Richtungen gilt aber auch für diese Systeme, dass die dielektrische Konstante $\epsilon_\infty = 1$ ist. Für 2D-Oberflächenmodelle lässt sich deshalb eine Vorschrift formulieren, die an die von Skone et al.^[87] angelehnt ist. Bei dieser wird ebenfalls $b = 1$ gesetzt, was dem vollständigen Einbeziehen von Fockaustausch bei großen Abständen der Ladungsträger entspricht. Dieses Vorgehen erscheint aufgrund der zwei periodischen Richtungen erst einmal unintuitiv. Allerdings haben Sawatzky et al.^[93] für dünne 2D-Schichten und 1D-Stränge von polarisierbaren Atomen gezeigt, dass die Coulombwechselwirkung in diesen Systemen unerwarteterweise nur bei kurzen Distanzen abgeschirmt ist. Bei großen Abständen zwischen den Ladungsträgern fällt das Potential auf das nicht abgeschirmte Potential ab und ϵ_∞ wird eins. In den finiten Richtungen gilt diese Bedingung ohnehin. Die hier entwickelte Formel für die Bestimmung des ω -Parameters für 2D-Oberflächenmodelle ist in Gleichung (4.2) gegeben und stellt eine abgewandelte Form von Gleichung (2.15) dar. Das Volumen wurde durch die Oberfläche des Modells A multipliziert mit der Anzahl der atomaren Lagen n_L ersetzt.

$$\omega_\alpha^{OF} = \frac{n_L A}{4\pi\alpha} \approx \epsilon_\infty^{-1} \quad (4.2)$$

Der Faktor n_L normiert den Polarisierbarkeitstensor in Hinsicht auf die Anzahl der Schichten, da seine Elemente linear mit der Systemgröße ansteigen.^[42]

4.2 Methodische Details

Für die Basissatzkonvergenzstudien von Festkörperrechnungen mit Hybridfunktionalen wurde das CRYSTAL17-Programmpaket^[94,95] verwendet. Die Kristallstrukturen und Gitterparameter der 29 Testsysteme wurden aus Referenz [96] und Referenz [19] entnommen. Für die Tests wurde sowohl PBE0^[97] ($a = 0,25$) als Referenz für globale Hybridfunktionale als auch eine sc-DDH Variante ($a = 1/\epsilon_{\infty}^{sc}$) des PBE-Funktional verwendet. Die zum Einsatz kommenden Basissätze sind die unmodifizierten Ahlrichs *def2*-SVP-, *def2*-TZVPP- und *def2*-QZVPP-Basissätze.^[98] Diese führen in Festkörperrechnungen aufgrund ihrer teilweise diffusen Funktionen zu linearen Abhängigkeiten. Aus diesem Grund wurden zu kleine Eigenwerte der Überlappungsmatrix entfernt (LDREMO). Dabei wurde LDREMO maximal auf einen Wert von 100 gesetzt. Tests haben ergeben, dass diese Einstellung keine nennenswerte Auswirkung auf die berechneten physikalischen Eigenschaften hat. Diese Tests sind im Anhang zu finden. Lediglich bei Diamant, kubischem Bornitrid und Magnesiumoxid war es aus technischen Gründen notwendig, die Basissätze der jeweiligen Kationen zu modifizieren. Diese modifizierten Basissätze sind im Anhang zu finden. Für die Festkörper wurde mindestens ein $8 \times 8 \times 8$ k -Punktegitter und hohe Integralgenauigkeiten (mind. TOLINTEG 7 7 7 14 30) verwendet. Die Extrapolation auf das Basissatzlimit wurde mit einem exponentiellen Extrapolationsschema^[99] durchgeführt.

Für den Test der Leistungsfähigkeit der untersuchten Methoden für die Beschreibung der elektronischen Struktur von Oberflächen wurden unpolare Oberflächen von 20 Verbindungen untersucht, die in der Steinsalz-, Zinkblende- und Wurtzitstruktur kristallisieren. Die zugehörigen Oberflächen sind die (100)-Oberfläche für Kristalle in der Steinsalzstruktur, die (110)-Oberfläche für Kristalle in der Zinkblendestruktur und die $(11\bar{2}0)$ -Oberfläche für Kristalle in der Wurtzitstruktur. In allen Fällen wurden zehnschichtige Modelle verwendet. Um die Oberflächenrelaxation miteinzubeziehen, wurden Geometrieoptimierungen der Modelle auf PBE-Niveau unter Verwendung der pob-TZVP-Basissätze^[100] durchgeführt. Bei der Geometrieoptimierung wurden die mit PBE optimierten Gitterkonstanten verwendet. In den darauffolgenden Berechnungen der elektronischen Struktur sind die Geometrien auf die experimentellen auf 0 K extrapolierten Gitterkonstanten^[19] skaliert worden. Zusätzlich wurde noch jeweils eine Schicht von Ghostatomen auf beiden Seiten der Oberfläche hinzugefügt, um den Fehler durch die unvollständige atomzentrierte Basis, wie sie in CRYSTAL verwendet wird, abzumildern und den Abfall der Wellenfunktion ins Vakuum besser zu beschreiben. Die experimentellen Gitterparameter und elektronischen Strukturdaten wurden Referenz [19] entnommen. Die Rechnungen wurden sowohl mit der hier vorgeschlagenen sc-DDRSH-Variante des RSHX LDA-Funktional^[101,102] als auch mit einer sc-DDH-Variante des PBE-Funktional durchgeführt. Im Fall des sc-DDH-Funktional wurden die Werte für a aus der Festkörperrechnung auf die Oberflächenrechnung übertragen. Da LDREMO für große Systeme mit geringer Symmetrie zu Problemen führen kann, wurden modifizierte *def2*-QZVP-Basissätze verwendet, bei denen kleine Or-

bitalexponenten entfernt wurden. Ausnahmen bilden kubisches Bornitrid und Magnesiumoxid. Für die Kationen dieser Systeme wurden wieder die modifizierten *def2*-TZVPP Basissätze verwendet. Diese Basissätze und zugehörige Basissatztests sind im Anhang zu finden. Es wurde ein $6 \times 6 \times 1$ -*k*-Punktegitter für die Oberflächen mit Steinsalzstruktur und ein $6 \times 4 \times 1$ - bzw. $4 \times 4 \times 1$ -*k*-Punktegitter für Oberflächen in der Zinkblende bzw. Wurtzitstruktur verwendet.

4.3 Basissatzkonvergenz von Festkörperrechnungen mit Hybridfunktionalen

In vorangegangenen Arbeiten^[21,86,87,89] wurde gezeigt, dass moderne Dichtefunktionalmethoden im Kohn-Sham-Formalismus die Genauigkeit korrelierter Methoden für absolute Bandpositionen und fundamentale Bandlücken bei einem Bruchteil des Rechenaufwandes erreichen können. Trotzdem ist die Genauigkeit nicht nur vom verwendeten Funktional, sondern auch von anderen Parametern abhängig.

Um allgemeine Aussagen über die Basissatzkonvergenz von Festkörperrechnungen mit Hybridfunktionalen treffen zu können, wurde hier das Konvergenzverhalten der elektronischen Struktur von 29 Festkörpern, die in der Diamant-, Steinsalz-, Zinkblende- und Wurtzitstruktur kristallisieren, mit systematischer Vergrößerung des Basissatzes untersucht. Dafür wurde der Basissatz bis zur quadruple- ζ -Qualität vergrößert und auf das vollständige Basissatzlimit extrapoliert. Um sicherzugehen, dass das Basissatzlimit tatsächlich erreicht wird, wurden für ausgewählte Systeme Rechnungen mit Ebene-Wellen-Basis als Referenz durchgeführt. Diese Daten sind im Anhang zu finden.

In Tabelle 4.1 sind die resultierenden Bandlücken und in Tabelle 4.2 die dielektrischen Konstanten angegeben. Informationen zum Konvergenzverhalten der Gesamtenergie und des berechneten Anteils an Fockaustausch des sc-DDH-Funktional sind im Anhang gegeben. Die 29 Festkörper decken einen breiten Bereich sowohl für die dielektrischen Konstanten (2,96-15,9) als auch für die Bandlücken (0,73-7,8 eV) ab. Im Fall nicht kubischer Systeme wird die gemittelte dielektrische Konstante verwendet. Die Ergebnisse machen deutlich, dass die berechneten physikalischen Eigenschaften eine nicht vernachlässigbare Basissatzabhängigkeit sowohl bei dem globalen Standard-Hybridfunktional als auch bei dem sc-DDH-Funktional zeigen. Da die berechneten Eigenschaften aber für beide Typen auf einen Wert konvergieren, ist die Extrapolation auf den kompletten Basissatz möglich. Die berechneten Bandlücken werden mit steigender Basissatzgröße kleiner und die dielektrischen Konstanten weisen das umgekehrte Verhalten auf. Die Konvergenz der Bandlücken mit der Basissatzgröße kann auf triple- ζ -Niveau als erreicht angesehen werden. Die Bandlücken, die mit *def2*-SVP-Basissätzen erhalten wurden, weichen im Mittel 3,1 % (PBE0) bzw. 7,2 % (sc-DDH) von den Bandlücken am extrapolierten vollständigen Basissatzlimit ab. Mit den *def2*-TZVPP-Basissätzen liegt die relative absolute Abweichung mit 0,5 % (PBE0) bzw. 0,9 % (sc-DDH) bereits unterhalb von einem Prozent. Die Bandlücken, die mit den *def2*-QZVPP-Basissätzen erhalten wurden, befinden sich noch näher am vollständigen Basissatzlimit, aber die Änderung gegenüber den Bandlücken, die mit den *def2*-TZVPP-Basissätzen erhalten wurden, ist deutlich geringer. Teilweise sind die Bandlücken bereits auf *def2*-SVP-Niveau konvergiert. Dieses Konvergenzverhalten tritt insbesondere bei Systemen auf, die Elemente enthalten, deren Rumpfelektronen durch effektive Kernpotentiale beschrieben werden. Außerdem ist auffällig, dass die mit dem sc-DDH-Funktional erhaltenen Bandlücken eine schlechtere Basissatzkonvergenz zei-

Tabelle 4.1: Konvergenz der fundamentalen Bandlücken E_g von 29 Testsystemen mit der Basissatzgröße und Extrapolation auf das Basissatzlimit. Die verwendeten Basissätze sind die Ahlrichs *def2*-Basissätze.^[98] Wenn die Rumpfelektronen eines oder mehrerer Elemente durch effektive Kernpotentiale beschrieben werden, sind die Systeme durch † gekennzeichnet. Die Bandlücken wurden sowohl mit PBE0 als auch mit der zugehörigen selbst-konsistenten dielektrisch abhängigen Variante sc-DDH berechnet. Zusätzlich wird mit experimentellen Werten verglichen. Die Abweichung der Bandlücken vom extrapolierten Basissatzlimit Δ_{CBS} und die Abweichung des extrapolierten Basissatzlimits vom Experiment $\Delta_{\text{Exp.}}$ werden statistisch ausgewertet. ME, MAE, RMSE, MRE und MARE sind der mittlere, der mittlere absolute, der mittlere quadratische, der relative mittlere und der relative mittlere absolute Fehler. Alle Bandlücken sind in eV angegeben.

System	PBE0				sc-DDH			E_g^{CBS}	Exp.
	SVP	TZVPP	QZVPP	E_g^{CBS}	SVP	TZVPP	QZVPP		
C	6,26*	6,02*	6,00*	6,00	5,75*	5,46*	5,46*	5,45	5,48 ^a
Si	1,85	1,81	1,80	1,80	1,04	0,99	0,98	0,98	1,17 ^a
Ge	1,75	1,71	1,71	1,71	0,84	0,79	0,77	0,74	0,74 ^a
SiC	2,97	2,93	2,93	2,92	2,40	2,30	2,29	2,29	2,42 ^a
BN	6,69*	6,52*	6,54	6,53	6,57*	6,35*	6,32	6,32	6,25 ^b
BP	2,87	2,66	2,65	2,65	2,18	1,89	1,88	1,88	2,40 ^a
BAs	2,62	2,35	2,35	2,35	1,89	1,63	1,63	1,63	1,46 ^a
AlP	3,01	2,94	2,94	2,94	2,41	2,30	2,30	2,30	2,51 ^a
AlAs	2,75	2,76	2,73	2,75	2,08	2,05	2,06	2,08	2,23 ^a
AlSb†	2,44	2,44	2,44	2,44	1,72	1,69	1,70	1,70	1,68 ^a
GaN	4,35	4,05	4,02	4,01	4,19	3,64	3,58	3,58	3,50 ^a
GaP	3,02	2,93	2,93	2,93	2,30	2,19	2,19	2,19	2,35 ^a
GaAs	2,75	2,72	2,73	2,72	1,77	1,70	1,74	1,73	1,52 ^a
GaSb†	1,93	1,82	1,78	1,77	0,89	0,70	0,69	0,69	0,73 ^a
ZnO	3,76	3,48	3,51	3,51	4,68	3,87	3,88	3,88	3,40 ^b
ZnS	4,41	4,30	4,34	4,33	4,25	3,87	3,84	3,83	3,66 ^a
ZnSe	3,72	3,67	3,68	3,68	3,25	3,10	3,08	3,07	2,70 ^a
ZnTe†	3,37	3,23	3,23	3,23	2,63	2,38	2,38	2,38	2,38 ^a
CdO†	1,48	1,46	1,45	1,43	1,00	0,85	0,88	0,87	0,90 ^b
CdS†	2,83	2,73	2,76	2,75	2,44	2,36	2,35	2,35	2,55 ^a
CdSe†	2,38	2,42	2,41	2,41	1,80	1,83	1,83	1,84	1,90 ^a
CdTe†	2,21	2,22	2,22	2,22	1,48	1,49	1,49	1,50	1,92 ^a
MgO	7,52*	7,29*	7,33	7,32	8,72*	8,25*	8,30	8,29	7,80 ^b
MgS	5,48	5,46	5,46	5,46	5,70	5,61	5,61	5,61	5,40 ^a
MgSe	3,53	3,44	3,49	3,47	3,02	2,93	2,97	2,96	2,47 ^a
MgTe†	4,12	4,13	4,10	4,13	3,82	3,82	3,79	3,82	3,60 ^a
BaS†	3,54	3,55	3,57	3,63	3,46	3,43	3,42	3,42	3,88 ^a
BaSe†	3,16	3,22	3,21	3,21	2,92	2,97	2,95	2,95	3,58 ^a
BaTe†	2,69	2,72	2,71	2,71	2,33	2,36	2,33	2,34	3,08 ^a
		Δ_{CBS}		$\Delta_{\text{Exp.}}$		Δ_{CBS}		$\Delta_{\text{Exp.}}$	
	SVP	TZVPP	QZVPP	E_g^{CBS}	SVP	TZVPP	QZVPP	E_g^{CBS}	
ME (eV)	8,5E-02	-1,8E-03	-6,3E-04	4,6E-01	1,7E-01	4,5E-03	-4,4E-05	-3,4E-02	
MAE (eV)	1,0E-01	1,6E-02	7,0E-03	5,6E-01	1,8E-01	1,7E-02	5,6E-03	2,4E-01	
RMSE (eV)	1,4E-01	2,3E-02	1,4E-02	6,3E-01	2,6E-01	2,2E-02	9,9E-03	3,1E-01	
MRE (%)	2,7E+00	8,9E-02	2,1E-02	3,0E+01	6,8E+00	2,8E-01	8,5E-02	-2,1E+00	
MARE (%)	3,1E+00	5,3E-01	2,4E-01	3,2E+01	7,2E+00	8,7E-01	3,1E-01	8,9E+00	

^aRef. 103; ^bRef. 19; *mod-Basis (siehe Anhang)

gen als die, die mit PBE0 erhalten wurden. Trotzdem ist auf triple- ζ -Niveau der mittlere absolute Fehler durch den unvollständigen Basissatz kleiner als 0,1 eV. Die Bandlücken werden folglich als konvergiert angesehen.

4.3. BASISSATZKONVERGENZ VON FESTKÖRPERRECHNUNGEN

Tabelle 4.2: Konvergenz der dielektrischen Konstante ϵ_∞ von 29 Testsystemen mit der Basissatzgröße und Extrapolation auf das Basissatzlimit. Die verwendeten Basissätze sind die Ahlrichs *def2*-Basissätze.^[98] Wenn die Rumpfelektronen eines oder mehrerer Elemente durch effektive Kernpotentiale beschrieben werden, sind die Systeme durch † gekennzeichnet. Die dielektrischen Konstanten wurden sowohl mit PBE0 als auch mit der zugehörigen selbst-konsistenten dielektrisch abhängigen Variante sc-DDH berechnet. Zusätzlich wird mit experimentellen Werten verglichen. Die Abweichung der dielektrischen Konstanten vom extrapolierten Basissatzlimit Δ_{CBS} und die Abweichung des extrapolierten Basissatzlimits vom Experiment $\Delta_{\text{Exp.}}$ werden statistisch ausgewertet. ME, MAE, RMSE, MRE und MARE sind der mittlere, der mittlere absolute, der mittlere quadratische, der relative mittlere und der relative mittlere absolute Fehler.

System	PBE0				sc-DDH				$\epsilon_\infty^{\text{CBS}}$	Exp.
	SVP	TZVPP	QZVPP	$\epsilon_\infty^{\text{CBS}}$	SVP	TZVPP	QZVPP	$\epsilon_\infty^{\text{CBS}}$		
C	5,42*	5,59*	5,58*	5,56	5,48*	5,67*	5,65*	5,64	5,70 ^a	
Si	10,62	11,04	11,10	11,16	11,94	12,60	12,70	12,79	11,90 ^a	
Ge	13,16	13,76	13,83	13,89	18,25	19,00	19,33	19,64	15,90 ^a	
SiC	6,11	6,36	6,40	6,43	6,30	6,60	6,62	6,64	6,52 ^a	
BN	4,23*	4,35*	4,41	4,46	4,24*	4,40*	4,43	4,45	4,50 ^a	
BP	7,80	8,30	8,33	8,35	8,22	8,82	8,85	8,88	7,80 ^b	
BAs	8,31	8,40	8,44	8,47	8,85	8,90	8,94	8,97	9,66 ^c	
AIP	6,71	7,08	7,13	7,17	7,08	7,52	7,55	7,59	7,50 ^a	
AlAs	7,53	7,80	7,78	7,77	8,14	8,37	8,41	8,45	8,20 ^b	
AlSb†	9,16	9,56	9,70	9,83	10,32	10,83	11,02	11,18	10,25 ^b	
GaN	4,65	4,93	4,97	5,01	4,71	5,02	5,07	5,11	5,30 ^a	
GaP	7,99	8,32	8,42	8,50	8,76	9,15	9,27	9,37	9,11 ^b	
GaAs	9,25	9,55	9,58	9,62	10,84	11,33	11,34	11,35	10,86 ^b	
GaSb†	11,91	12,40	12,76	13,10	17,57	21,17	21,72	22,23	14,44 ^b	
ZnO	3,11	3,49	3,59	3,69	2,94	3,47	3,50	3,52	3,74 ^a	
ZnS	4,30	4,88	4,91	4,93	4,32	5,00	5,01	5,01	5,13 ^a	
ZnSe	5,10	5,56	5,57	5,57	5,28	5,82	5,83	5,84	5,70 ^b	
ZnTe†	6,23	6,80	6,88	6,95	6,68	7,42	7,50	7,58	7,28 ^b	
CdO†	4,83	5,10	5,17	5,23	4,86	5,59	5,68	5,76	5,30 ^d	
CdS†	4,83	5,07	5,09	5,11	4,99	5,28	5,33	5,37	5,23 ^b	
CdSe†	5,68	5,78	5,78	5,78	6,15	6,25	6,22	6,19	6,10 ^e	
CdTe†	6,75	6,85	6,92	6,99	7,66	7,77	7,83	7,88	7,10 ^b	
MgO	2,82*	2,96*	2,92	2,89	2,74*	2,89*	2,89	2,90	2,96 ^a	
MgS	3,61	3,71	3,72	3,72	3,58	3,69	3,70	3,70	4,10 ^f	
MgSe	5,64	5,73	5,74	5,75	5,84	5,92	5,94	5,96	5,28 ^g	
MgTe†	4,89	4,89	4,91	4,94	4,99	4,98	5,01	5,03	5,00 ^h	
BaS†	4,18	4,29	4,44	4,58	4,21	4,31	4,38	4,45	4,26 ^g	
BaSe†	4,67	4,71	4,77	4,83	4,76	4,80	4,87	4,93	4,48 ^g	
BaTe†	5,27	5,29	5,39	5,49	5,47	5,48	5,59	5,68	4,71 ^g	
		Δ_{CBS}		$\Delta_{\text{Exp.}}$		Δ_{CBS}		$\Delta_{\text{Exp.}}$		
	SVP	TZVPP	QZVPP	$\epsilon_\infty^{\text{CBS}}$	SVP	TZVPP	QZVPP	$\epsilon_\infty^{\text{CBS}}$		
ME	-3,8E-01	-1,1E-01	-5,3E-02	-3,0E-01	-5,8E-01	-1,4E-01	-6,7E-02	6,2E-01		
MAE	3,8E-01	1,2E-01	5,8E-02	5,4E-01	5,8E-01	1,4E-01	6,9E-02	7,5E-01		
RMSE	4,6E-01	1,8E-01	8,6E-02	8,0E-01	1,0E+00	2,6E-01	1,2E-01	1,7E+00		
MRE (%)	-5,7E+00	-1,6E+00	-7,6E-01	-2,5E+00	-6,7E+00	-1,5E+00	-7,0E-01	5,8E+00		
MRAE (%)	5,7E+00	1,8E+00	8,7E-01	6,7E+00	6,7E+00	1,5E+00	7,4E-01	8,0E+00		

^aRef. 38; ^bRef. 104; ^cRef. 105; ^dRef. 106; ^eRef. 107; ^fRef. 108; ^gRef. 109; ^hRef. 110; *mod-Basis (siehe Anhang)

Für die dielektrischen Konstanten ergibt sich ein schlechteres Konvergenzverhalten als für die Bandlücken. Auch auf triple- ζ -Niveau weichen die berechneten dielektrischen Konstanten mit 1,8 % (PBE0) bzw. 1,5 % (sc-DDH) deutlicher vom vollständigen Basissatzlimit ab als die Bandlücken. Der mittlere absolute Fehler durch den unvollständigen

gen Basissatz ist in der Größenordnung von 0,1. Abweichungen von unter einem Prozent werden erst auf quadruple- ζ -Niveau erhalten. In Bezug auf die berechneten dielektrischen Konstanten unterscheidet sich das Konvergenzverhalten mit der Basissatzgröße kaum zwischen dem globalen Standard-Hybridfunktional und der sc-DDH-Variante. Ein signifikanter Unterschied in der Basissatzkonvergenz zwischen den beiden Funktionaltypen bleibt auf die Bandlücken beschränkt. Die mit sc-DDH-Funktional berechneten Bandlücken werden durch die berechnete dielektrische Konstante beeinflusst, da der Austauschparameter des sc-DDH-Funktional von der inversen berechneten dielektrischen Konstante abhängt.

Die Übereinstimmung der Bandlücken mit experimentellen Ergebnissen wird durch die Verwendung des sc-DDH-Funktional gegenüber dem globalen Standard-Hybridfunktional systematisch verbessert. Der relative mittlere absolute Fehler der Bandlücken für die 29 Testsysteme verringert sich durch die Nutzung des sc-DDH-Funktional von 32 % auf 9 %. Für die dielektrischen Konstanten ist eine solche systematische Verbesserung der Übereinstimmung mit dem Experiment nicht zu beobachten. Die absolute Differenz zu den experimentellen Werten unterscheidet sich im Mittel kaum zwischen PBE0 und dem zugehörigen sc-DDH-Funktional. Dies erklärt, warum Ansätze, bei denen a nicht selbstkonsistent berechnet wird, sondern die Berechnung schon nach einer Iteration abgebrochen wird,^[21] die berechneten Bandlücken bereits signifikant verbessern.

Allerdings wird die Statistik durch zwei Ausreißer (Ge und GaSb) verfälscht. Die mit der sc-DDH-Variante berechneten Werte überschätzen die experimentellen Ergebnisse deutlich. Beide Systeme zeichnen sich durch eine große dielektrische Konstante und eine kleine fundamentale Bandlücke aus. Für polarisierbare Systeme mit kleinen Bandlücken ist der Ansatz, dass $a = \epsilon_{\infty}^{-1}$, zu rudimentär. Die Bandlücken für Ge und GaSb hingegen sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Referenzwerten. Es kann aber auch vorkommen, dass durch die Nähe zu leitenden Zuständen ϵ_{∞} im Laufe der sc-DDH-Prozedur immer größer wird. Deshalb sollten sc-DDH-Funktionale nicht für die Berechnung von polarisierbaren Systemen mit kleinen Bandlücken verwendet werden.

Insgesamt ist davon auszugehen, dass *def2*-TZVPP-Basissätze einen guten Kompromiss zwischen Rechenaufwand und Genauigkeit bieten. Die berechneten Eigenschaften werden auf diesem Niveau als konvergiert angesehen. Aus diesem Grund wird empfohlen, Basissätze von ähnlicher Qualität für die Berechnung der elektronischen Struktur von Festkörpern mit Hybridfunktionalen zu verwenden.

4.4 Elektronische Strukturberechnung von Oberflächen

Die Ionisationsenergie IP, die Elektronenaffinität EA und die fundamentale Bandlücke E_g^{OF} sind von großer Bedeutung für die elektronischen Eigenschaften eines Materials und für seine potentiellen Anwendungsgebiete. Aus diesem Grund ist die Entwicklung von Methoden zur Berechnung der Bandlagen von Oberflächen ein aktuelles Forschungsgebiet.^[19–24] In theoretischen Berechnungen entspricht die Lage des Valenzbandmaximums (VBM) der negativen vertikalen Ionisationsenergie und die vertikale Elektronenaffinität dem Leitungsbandminimum (CBM), wenn angenommen wird, dass das Koopmans-Theorem^[111] auch für DFT-Methoden gilt.

In diesem Unterabschnitt wird die hier vorgeschlagene sc-DDRSH-Variante für Oberflächen an 20 verschiedenen Halb- und Nichtleiteroberflächen getestet. Die Resultate werden mit denen aus sc-DDH-Rechnungen verglichen, bei denen der Anteil des Fockaustauschs, der für den Festkörper gefunden wurde, in der Oberflächenrechnung verwendet wird. Zusätzlich wird mit GW-Ergebnissen aus Referenz [19] und mit experimentellen Daten verglichen.

Abbildung 4.1 zeigt die resultierenden Ionisationspotentiale aus verschiedenen theoretischen Ansätzen für die untersuchten Oberflächen im Vergleich mit experimentellen Referenzwerten. Beim Vergleich mit experimentellen Daten ist zu beachten, dass die Messung von elektronischen Strukturdaten kristalliner Verbindungen von vielen externen Faktoren beeinflusst wird. Zu diesen Faktoren gehören unter anderem Dotierungen, Defekte, Aufladungseffekte und Kontamination mit Atomen oder Molekülen. Diese Faktoren können zu signifikanten Fluktuationen der Ergebnisse in der Größenordnung von mehreren Zehntel eV führen.^[112] So erklärt sich auch die Streuung mancher experimenteller Werte in Abbildung 4.1. Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Orientierung der untersuchten Oberflächen.^[113]

Die experimentellen IPs in Abbildung 4.1 gehören bis auf wenige Ausnahmen zu den untersuchten Oberflächenorientierungen. Die Ausnahmen sind SiC, GaN und CdO. In den experimentellen Untersuchungen von SiC wurde eine polare rekonstruierte (100)-Oberfläche untersucht und im Fall von GaN war es eine polare (0001)-Oberfläche. Für CdO wurde im Experiment keine Oberflächenorientierung spezifiziert. Dennoch wurden hier analog zur theoretischen Referenz^[113] die angegebenen unpolaren Oberflächen untersucht.

Trotz dieser erwartbaren Uneinheitlichkeit der experimentellen Daten wird deutlich, dass sc-DDH Funktionale dazu tendieren, die Ionisationspotentiale zu unterschätzen. Mit Ausnahme von SiC, GaN und MgO liegen die mit sc-DDH erhaltenen IPs unterhalb der experimentellen Werte. In diesen Fällen liegen die Abweichungen aber im Bereich von 0,1 eV. Allerdings gehören die experimentellen Referenzen von SiC und GaN, wie bereits erwähnt, zu polaren Oberflächen. Möglicherweise ist das IP der polaren Oberflächen kleiner als das der unpolaren Oberflächen.

Die EVGW_0 -Ergebnisse aus Referenz [19] hingegen tendieren dazu, die experimentellen Werte zu überschätzen. EVGW_0 liefert im Regelfall aufgrund von günstiger Fehlerkompensation gute Resultate. Der vergleichsweise große Fehler für die IPs wird darauf zurückgeführt, dass für die akkurate Beschreibung GW-Methoden benötigt werden, die Vertexkorrekturen in die Berechnung der Selbstenergie miteinbeziehen.^[19]

Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Ionisationspotentialen wird mit dem hier vorgeschlagenen sc-DDRSH erhalten. In fast allen Fällen liegen die erhaltenen IPs zwischen denen der sc-DDH-Methode und denen aus EVGW_0 -Rechnungen. Im Mittel ergibt sich eine absolute Abweichung von den experimentellen IPs von 0,2 eV. Insgesamt liefern die DFT-Methoden mit MAREs von 5 % (sc-DDH) und 3,5 % (sc-DDRSH) eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten als EVGW_0 mit einem MARE von 9,5 %.

Ein anderes Bild ergibt sich bei den fundamentalen Bandlücken. Diese sind in Abbildung 4.2 gegeben. Bei den Bandlücken wird die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten mit EVGW_0 erhalten. Die mittlere absolute Abweichungen liegt bei

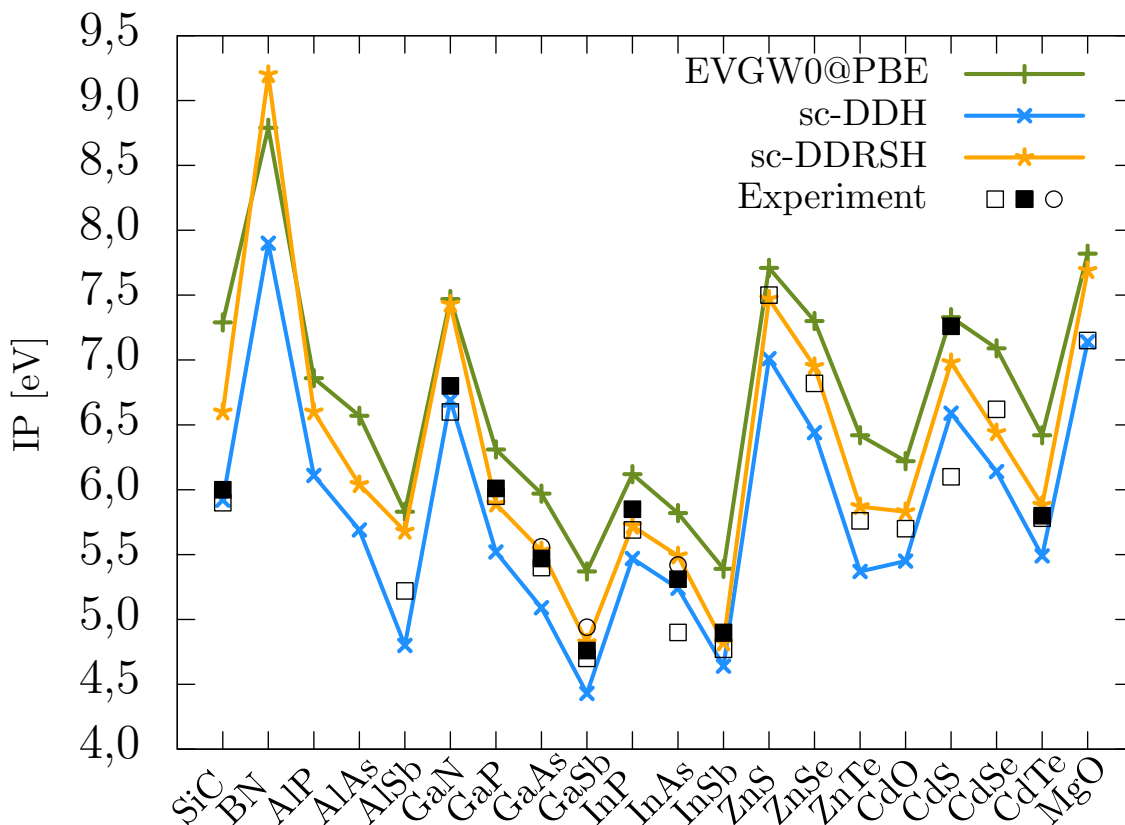


Abbildung 4.1: Vertikale Ionisationsenergien unpolarer Oberflächen verschiedener Halb- und Nichtleiter. Die Daten wurden mit einer sc-DDH-Variante des PBE-Funktional und einer sc-DDRSH-Variante des RSHXLDA-Funktional berechnet. Die erhaltenen Werte werden mit $\text{EVGW}_0@PBE$, die Referenz [19] entnommen wurden, und experimentellen Daten, die ebenfalls Referenz [19] entnommen wurden, verglichen.

4.4. ELEKTRONISCHE STRUKTURBERECHNUNG VON OBERFLÄCHEN

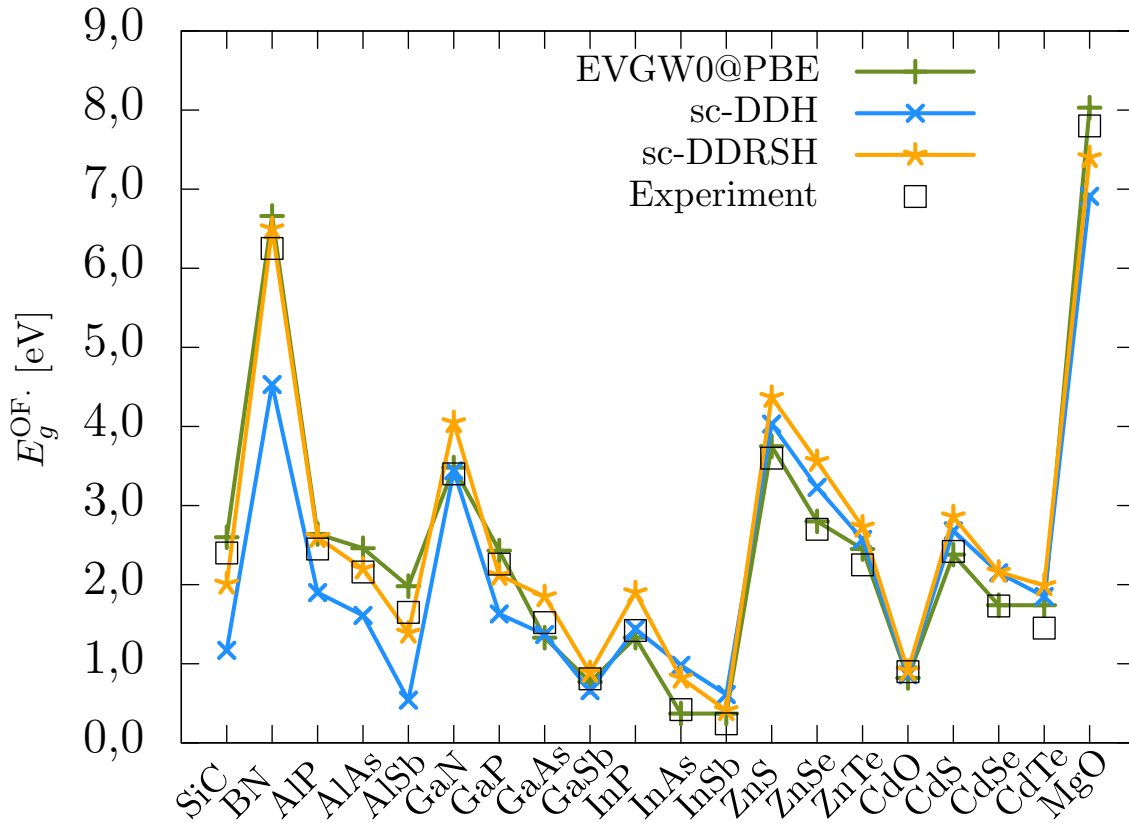


Abbildung 4.2: Fundamentale Bandlücken unpolare Oberflächen verschiedener Halb- und Nichtleiter. Die Daten wurden mit einer sc-DDH-Variante des PBE-Funktional und einer sc-DDRSH-Variante des RSHX LDA-Funktional berechnet. Die erhaltenen Werte werden mit $\text{EVGW}_0\text{@PBE}$, die Referenz [19] entnommen wurden, und experimentellen Daten, die ebenfalls Referenz [19] entnommen wurden, verglichen.

0,16 eV. Die DFT-Methoden weichen im Mittel mit 0,52 eV (sc-DDH) und 0,36 eV (sc-DDRSH) weiter von den experimentellen Werten ab. Dabei tendieren die sc-DDHs auch bei den fundamentalen Bandlücken dazu, die experimentellen Werte zu unterschätzen. Die sc-DDRSHs hingegen überschätzen die experimentellen Bandlücken. Dies wird besonders bei den Oberflächen der Zink- und Cadmiumverbindungen deutlich. Ein Teil der Abweichung der DFT-Ergebnisse ist unter Umständen auf Basissatzeffekte zurückzuführen. Eine Vergrößerung des Basissatzes könnte eine weitere Verringerung der Bandlücke zur Folge haben. Systematische Basissatztests erweisen sich aber besonders für Oberflächenmodelle als kaum durchführbar.

4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Basissatzabhängigkeit der berechneten Eigenschaften mit einem globalen Hybridfunktional und seinem sc-DDH-Pendant für 29 Festkörper untersucht. Dafür wurden die Basissätze, bestehend aus atomzentrierten Basisfunktionen, systematisch vergrößert und die berechneten Eigenschaften auf den kompletten Basissatz extrapoliert. Für diese Vergrößerung kamen die Ahlrichs *def2*-Basissätze zum Einsatz.

Es hat sich gezeigt, dass die fundamentalen Bandlücken und dielektrischen Konstanten bereits auf dem *def2*-TZVPP-Niveau als konvergiert angesehen werden können. Die Abweichung der fundamentalen Bandlücken vom extrapolierten vollständigen Basissatzlimit ist auf diesem Niveau kleiner als 0,1 eV. Die dielektrischen Konstanten zeigen eine schlechtere Konvergenz als die fundamentalen Bandlücken, aber auch bei ihnen bewegen sich die Abweichungen vom extrapolierten vollständigen Basissatzlimit in der Größenordnung von 0,1. Allerdings hat sich gezeigt, dass der sc-DDH-Ansatz für polarisierbare Systeme mit kleiner Bandlücke zu großen Fehlern führen kann und deshalb für solche Systeme nicht genutzt werden sollte. Bedingt durch die schlechtere Konvergenz der dielektrischen Konstante konvergieren auch die Bandlücken, die mit dem sc-DDH-Funktional erhalten werden, langsamer, da das sc-DDH-Funktional von den berechneten dielektrischen Konstanten abhängt. Dennoch können auch diese auf dem *def2*-TZVPP-Niveau als konvergiert angesehen werden. Es wird deshalb empfohlen, für elektronische Strukturrechnungen mit diesen Methoden Basissätze zu verwenden, die von der Qualität mit den *def2*-TZVPP-Basissätzen vergleichbar sind.

Im zweiten Teil wurde die Leistungsfähigkeit von selbstkonsistenten dielektrisch abhängigen globalen Hybridfunktionalen und selbstkonsistenten dielektrisch abhängigen reichweitenseparierten Hybridfunktionalen für die Berechnung von Bandlücken und Bandpositionen von 20 Halb- und Nichtleiteroberflächen untersucht. Die sc-DDRSH-Funktionale beinhalten den Abschirmungsparameter ω als zusätzlichen Freiheitsgrad. Dieser kann für jede Oberfläche oder jedes Molekül individuell bestimmt werden. Für Schichtmodelle, die in einer Raumrichtung nicht-periodisch sind, ergeben DDH-Rechnungen einen Wert von 1 für den a -Parameter, da die berechnete dielektrische Konstante $\epsilon_\infty = 1$ wird. Die sc-DDH-Rechnungen sind folglich nicht selbstkonsistent für Oberflächen, wenn der a -Parameter für den zugehörigen Festkörper evaluiert wurde.

Die Tests haben gezeigt, dass das sc-DDH-Funktional die Tendenz zeigt, die experimentellen Ionisationspotentiale von Oberflächen zu überschätzen, während EVGW₀ den entgegengesetzten Trend zeigt. Die beste Übereinstimmung wurde in den sc-DDRSH-Rechnungen mit einer mittleren absoluten Abweichung von 0,2 eV erhalten. Die mittlere absolute Abweichung von den experimentellen Bandlücken ist für EVGW₀ mit 0,16 eV am geringsten und die DFT-Methoden zeigen mit 0,52 eV (sc-DDH) bzw. 0,36 eV (sc-DDRSH) größere Abweichungen. Dabei neigen die sc-DDHs auch hier wieder dazu, die Bandlücken zu unterschätzen und die sc-DDRSHs überschätzen die Bandlücken. Ins-

4.5. ZUSAMMENFASSUNG

gesamt wird vorgeschlagen, sc-DDRSH Funktionale für die Berechnung der elektronischen Struktur von Oberflächen zu verwenden, wobei der ω_{α}^{OF} Parameter für jedes spezifische System selbstkonsistent berechnet werden muss.

KAPITEL 4. DIELEKTRISCH ABHÄNGIGE FUNKTIONALE

Kapitel 5

Elektronische Struktur von Natriumchlorid

Natriumchlorid ist ein prototypischer Nichtleiter. Daher wurden zahlreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen der elektronischen Struktur von NaCl durchgeführt.^[31,114–147] Aufgrund der großen Menge an verfügbaren Daten über die elektronische Struktur und andere Eigenschaften wird NaCl oft als Referenzmaterial für die Überprüfung der Leistungsfähigkeit von theoretischen Methoden herangezogen.^[38,148–154] Für den Test theoretischer Methoden sind besonders die Ionisationsenergie IP , die Elektronenaffinität EA und die fundamentale Bandlücke E_g von Interesse. Sie sind entscheidende Parameter, die die elektronische Struktur eines Materials bestimmen und Ladungstransferprozesse kontrollieren. Deshalb sind für Methodentests belastbare experimentelle Referenzdaten erforderlich. Aufgrund einer großen Anzahl an internen und externen Faktoren sind die verschiedenen experimentellen Resultate in der Literatur allerdings starken Fluktuationen unterworfen. Deshalb wird in diesem Kapitel die Evaluation einer ausgedehnten Literatursuche zur elektronischen Struktur von NaCl vorgestellt, um eine verlässliche experimentelle Referenz zu schaffen.

Es ist bekannt, dass semilokale Dichtefunktionale aufgrund des Selbstwechselwirkungsfehlers (engl. self-interaction error - SIE) nicht dazu in der Lage sind, absolute Bandlagen und fundamentale Bandlücken korrekt zu beschreiben. Das Beimischen von Fockaustausch in globalen Hybridfunktionalen mindert den SIE und verbessert die Resultate. Es ergeben sich aber immer noch deutliche Abweichungen von den experimentellen Werten.^[155,156]

Eine physikalisch fundiertere Alternative stellt die GW-Näherung der Vielteilchenstörungstheorie dar.^[157] Es wurde wiederholt gezeigt, dass GW-Methoden gute Ergebnisse für die elektronische Struktur von Halb- und Nichtleitern liefern.^[19,20,23] Deshalb werden in diesem Kapitel zusätzlich GW-Rechnungen auf verschiedenen Stufen der Selbstkonsistenz für den NaCl-Festkörper und die NaCl(100)-Oberfläche durchgeführt, um zusätzlich zu der

experimentellen auch eine theoretische Referenz für die elektronische Struktur des NaCl-Festkörpers und der NaCl(100)-Oberfläche zu schaffen. Die Methoden sind Eigenwert-selbstkonsistentes GW (EVGW₀) und Quasiteilchen-selbstkonsistentes GW (QPGW₀ und QPGW). In der EVGW₀-Prozedur werden die Einelektron-Eigenwerte in der Greensfunktion zur Selbstkonsistenz gebracht, während die abgeschirmte Austauschwechselwirkung W_0 aus der DFT-Wellenfunktion berechnet und festgehalten wird. In der QPGW₀-Näherung wird zusätzlich zu den Eigenwerten auch die Wellenfunktion iteriert, aber W_0 wird weiterhin konstant gehalten. In der QPGW-Näherung werden Eigenwerte und Wellenfunktion sowohl in G als auch in W iteriert.

Obwohl es möglich ist, die Eigenschaften ausgedehnter Systeme mit GW-Methoden zu berechnen,^[158,159] ist dieses Vorgehen sehr rechenzeitintensiv und durch die Systemgröße limitiert. Aus diesem Grund ist es wünschenswert, kosteneffizientere Alternativen zu finden. Vielversprechende Kandidaten sind die im vorangegangenen Kapitel untersuchten dielektrisch abhängigen globalen Hybridfunktionale und dielektrisch abhängigen reichweitenseparierten Hybridfunktionale. Abschließend wird überprüft, ob auch sc-DDHs und sc-DDRSHs für die Berechnung der elektronischen Struktur von NaCl geeignet sind.

5.1 Methodische Details

Für alle GW- und GW-BSE-Rechnungen wurde das Programmpaket VASP^[160–163] in der Programmversion 5.4.4 verwendet. Das zugrundeliegende DFT-Funktional ist das Perdew-Burke-Ernzerhof semilokale GGA Funktional PBE^[67,68]. Rumpfelektronen werden mit der Projector Augmented Waves-Methode (PAW)^[164,165] beschrieben. Für die SCF-Prozedur wurde ein Ebene Wellen-cutoff von 900 eV für den Festkörper und von 600 eV für die Oberfläche verwendet. Die Brillouin-Zone wurde nach einem Monkhorst-Pack Schema^[166] unterteilt. Dabei wurden für den Festkörper ein $8 \times 8 \times 8$ - und für die Oberfläche ein $4 \times 4 \times 1$ - k -Punktgitter angewendet. Diese Einstellungen sind analog zu denen in vorangegangenen Arbeiten.^[19,156]

In allen Fällen wurde 200 eV als Cutoffenergie für den GW-Teil gewählt. Der NaCl-Festkörper wurde mit 256 Bändern und 32 Frequenzpunkten bei der numerischen Integration der dielektrischen Funktion im GW-Teil berechnet. Für die Berechnung der Oberflächen wurden Modelle mit zehn atomaren Schichten angesetzt. Sowohl der Vakuumabstand als auch die Anzahl der Bänder N_{Band} wurden auskonvergiert. Darüber hinaus wurde auf eine unendliche Anzahl von Bändern extrapoliert. Vergleichbare Modelle wurden bereits von Kresse *et al.*^[19] verwendet.

Die Untersuchung von Hybrid DFT-Methoden für die Berechnung der elektronischen Struktur wurde wie im vorangegangenen Kapitel unter Verwendung des CRYSTAL17^[94,95] Programmpakets durchgeführt. Die Oberflächenmodelle wurden analog zum Vorgehen, das im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde, erzeugt und auch hier wurde eine Schicht von Ghostatomen auf beiden Seiten der Oberfläche hinzugefügt. Die experimentelle auf 0 K extrapolierte Gitterkonstante von NaCl ist 5,595 Å.^[167] Die gleichen Oberflächenmodelle wurden in den GW-Rechnungen verwendet. Die Berechnungen wurden mit globalen und reichweitenseparierten Hybridfunktionalen und ihren jeweiligen selbstkonsistenten dielektrisch abhängigen Varianten durchgeführt.^[38,39,86,87] Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass die elektronischen Eigenschaften in solchen Rechnungen bereits mit dem *def2*-TZVPP-Basissatz^[38,98] als auskonvergiert angesehen werden können. Zudem ist aus vorangegangenen Arbeiten bekannt, dass ein modifizierter *def2*-TZVPP-Basissatz^[38,98] einen guten Kompromiss zwischen Genauigkeit und Effizienz für die Berechnung von NaCl bietet.^[38] Zusätzliche Basissatzkonvergenztests für NaCl sind im Anhang in Tabelle A17 zu finden. Der Basissatz der Ghostatome ist identisch zu dem der zugehörigen Oberflächenatome.

5.2 Zusammenfassung experimenteller Daten

Die ältesten und die aktuellsten experimentellen Daten zur elektronischen Struktur von NaCl, die in der Literaturrecherche gefunden wurden, sind von Mott^[114] aus dem Jahr 1938 und von Heidorn *et al.*^[147] aus dem Jahr 2013. Aufgrund der großen Zahl von verfügbaren Untersuchungen ist es schwierig, die experimentellen Daten zusammenzufassen. Soweit bekannt, wurde die letzte umfassende Literaturübersicht der elektronischen Struktur von NaCl durch Poole *et al.*^[134] 1975 angefertigt. Die angegebenen Ionisationspotentiale liegen im Bereich von 8,1 eV bis 8,53 eV, die Elektronenaffinitäten liegen zwischen -0,1 eV und +0,9 eV und die Werte für die Bandlücken reichen von 8,0 eV bis 8,97 eV. Durch Bildung des arithmetischen Mittels wurden die vorgeschlagenen Werte von $IP = 8,4$ eV, $EA = 0,5$ eV und $E_g = 8,5$ eV ermittelt.^[134] Diese gemittelten Werte finden bis heute häufig Anwendung als experimentelle Referenz. Nordhage *et al.*^[137] stützen sich 1977 ebenfalls auf experimentelle Literaturdaten und kommen zu dem Schluss, dass das experimentelle Ionisationspotential 9,0 eV und die experimentelle Elektronenaffinität 0,4 eV betragen. Es wurden keine weiteren Literaturzusammenfassungen mehr gefunden, die nach 1977 entstanden sind. Allerdings hat es seitdem eine Vielzahl an experimentellen Arbeiten gegeben. Aus diesem Grund wurde eine aktualisierte Zusammenfassung angefertigt, die diese neueren Studien miteinbezieht. Diese Daten sind in Tabelle 5.1 angegeben. Dabei finden sich für die Ionisationspotentiale Werte zwischen 8,1 eV und 9,5 eV. Dieser Bereich ist mit 1,4 eV sehr groß. Allerdings ist es wichtig darauf hinzuweisen, dass über 75 % der Studien ein IP finden, welches größer als 8,5 eV ist. Im Gegensatz zu Poole *et al.*^[134] wurden die experimentellen Werte hier nicht gemittelt, da sie sehr divers sind und deutliche Ausreißer beinhalten. Stattdessen wurde jeweils der aktuellste bekannte experimentelle Wert herangezogen und als am verlässlichsten angesehen. Für das Ionisationspotential von NaCl führt das zu einem Wert von 9,0 eV, der von Connor *et al.*^[136] durch UPS-Messungen erhalten wurde. Dieser Wert passt sehr gut in den gefundenen Bereich. Mit 1,2 eV ist der Bereich der gemessenen Bandlücke beinahe so groß wie der der experimentellen Ionisationspotentiale. Die Werte reichen von 7,8 eV bis 9,0 eV. Trotzdem muss auch hierbei darauf hingewiesen werden, dass über 80 % der angegebenen Werte größer oder gleich 8,5 eV sind. Außerdem wurde der Ausreißer von 7,8 eV durch Elektronenbombardement der Oberfläche erhalten, was schwere Beschädigungen an der Oberflächenstruktur hervorrufen kann.^[142] Die aktuellste Studie stammt von Heidorn *et al.*^[147] und berichtet einen Wert von $8,7 \pm 0,2$ eV. Die Elektronenaffinität ist wahrscheinlich die experimentell am schwierigsten zugängliche der drei betrachteten Größen. Es ist üblich, sie aus einer Subtraktion von IP und E_g zu errechnen. Eine weitere Methode ist es, EA aus einem Funktionsfit an eine experimentelle Energieverteilungskurve zu ermitteln, welche aus Elektronenstreuexperimenten erhalten wird.^[138,139] Für die Vorzeichenkonvention wird die IUPAC-Definition herangezogen.^[168] Auch hier ist der Bereich nicht minder groß und reicht von -0,1 eV bis +1,5 eV. Allerdings berichten alle Autoren bis auf Eby *et al.*^[117] ei-

5.2. ZUSAMMENFASSUNG EXPERIMENTELLER DATEN

ne positive Elektronenaffinität für NaCl. Demnach kann angenommen werden, dass NaCl eine positive Elektronenaffinität aufweist. Der Wert von Maruyama *et al.*^[138] ist ebenfalls fragwürdig, da Wright *et al.*^[115] gefunden haben, dass die Elektronenaffinität von NaCl maximal bei 1,0 eV liegen kann. Alle anderen Untersuchungen finden zudem Werte zwischen 0,0 eV und 1,0 eV. Der aktuellste Literaturwert stammt von Henke *et al.*^[139] und liegt bei 0,58 eV für EA. Zusammenfassend ergeben sich daraus Werte von $8,7 \pm 0,2$ eV für E_g , 9,0 eV für IP und 0,58 eV für EA. Diese Werte liegen alle ein paar Zehntel eV über den Werten, die von Poole *et al.*^[134] angegeben wurden. Offensichtlich erfüllen sie nicht exakt die Beziehung $E_g = IP - EA$, da sie aus unterschiedlichen Experimenten stammen. In Anbetracht der experimentellen Unsicherheit kann die Beziehung aber als erfüllt angesehen werden.

In der Realität wird die Bandstruktur eines Materials durch Elektron-Phonon-Kopplung beeinflusst. Diese Kopplung wird in unkorrigierten Rechnungen bei 0 K nicht berücksichtigt. Für NaCl haben Lambrecht *et al.*^[154] den Beitrag der Elektron-Phonon-Kopplung zur Bandlücke und zu den Bandkanten berechnet. Sie haben einen Beitrag von 0,166 eV zur Bandlücke gefunden, der sich aus einem 0,113 eV Beitrag zum VBM und einem 0,053 eV Beitrag zum CBM zusammensetzt. Für eine bessere Vergleichbarkeit von ex-

Tabelle 5.1: Zusammenfassung experimenteller elektronischer Bandstrukturdaten von NaCl. Angegeben sind die Ionisationsenergie IP , die Elektronenaffinität EA und die Bandlücke E_g . Werte, die nicht direkt experimentell, sondern durch Subtraktion der jeweils anderen Werte erhalten wurden, sind kursiv gedruckt und mit einem Stern markiert. Alle Werte sind in eV angegeben.

Referenz	Methode	System	IP	EA	E_g
Mott (1938) ^[114]	UV Absorption/Photoleitfähigkeit	Literaturdaten	—	<i>0,5*</i>	—
Wright (1948) ^[115]	UV Absorption/Photoleitfähigkeit	Literaturdaten	—	<i>1,0*</i>	—
Taylor (1959) ^[116]	UPS	Einkristall auf Ni	8,5	—	—
	UPS	Film ~ 10000 - 20000 Å	8,1	—	—
Eby (1959) ^[117]	UV Absorption	$\sim 0,3$ mm Film auf LiF, 80 ± 2 K	<i>8,5^[116]</i>	<i>-0,1*</i>	8,6
Timusk (1961) ^[118]	Lumineszenz	Einkristall RT	<i>8,5^[116]</i>	<i>0,6*</i>	—
Best (1962) ^[119]	EELS	Filme	<i>8,7 \pm 0,1</i>	—	—
Timusk (1962) ^[120]	Optische Absorption/UPS	Einkristall RT	8,8	—	—
Phillips (1964) ^[121]	Literaturspektren ^[117]	$\sim 0,3$ mm Film auf LiF, 80 ± 2 K	—	—	8,4
Metzger (1965) ^[122]	UPS	Film ~ 2500 Å auf Pt	<i>8,6^[117]</i>	<i>0,9*</i>	9,5
Pradal (1966) ^[123]	EELS	Filme	—	—	8,7
Creuzburg (1966) ^[124]	EELS	Filme auf kohlenstoffbeschichtetem Ni Netz	8,1	—	—
Onaka (1967) ^[125]	Lumineszenz	0,2 mm NaCl:Ag	—	—	8,6
Roessler (1968) ^[127]	Reflexionsspektroskopie	Einkristall 77 K	—	—	<i>8,97 \pm 0,07</i>
Gout (1968) ^[169]	EELS	Film ~ 1000 Å	—	—	8,7
Miyata (1968) ^[128]	Reflexionsspektroskopie	Einkristall 10 K	8,77	—	—
	Reflexionsspektroskopie	Einkristall 298 K	8,53	—	—
Nakai (1969) ^[130]	Absorptionsspektroskopie	Filme, 1000-3000 Å, 300 K	—	—	8,6
Haensel (1969) ^[131]	UPS	Filme auf Au ~ 500 Å	$\approx 8,5$	$\approx 0,0*$	<i>8,5^[170]</i>
Hiraoka (1972) ^[132]	LEERS	auf rostfreiem Stahl aufgedampft 77 K/290 K	9,5	<i>0,8*</i>	<i>8,65^[117]</i>
Pong (1974) ^[133]	UPS	Filme auf rostfreiem Stahl 500-800 Å 300 K	<i>9,0 \pm 0,2</i>	—	—
Poole (1975) ^[134]	UPS	Einkristall	8,2	—	—
Battye (1976) ^[135]	EELS	Filme ~ 420 K	—	—	<i>8,5(2)</i>
Connor (1977) ^[136]	UPS	Film < 300 Å	9,0	—	—
Nordhage (1977) ^[137]	Literaturdaten	—	—	<i>0,4*</i>	9,0
Maruyama (1978) ^[138]	Funktionsfit an Energieverteilungsfunktion	Filme ~ 500 - 2000 Å	—	1,5	8,6
Henke (1979) ^[139]	Funktionsfit an Energieverteilungsfunktion	(100)-Filme Synchrotronstrahlung	—	0,58	<i>8,5^[134]</i>
Roy (1985) ^[140]	EELS	Einkristall und Filme	—	—	8,8
Rodnyi (1989) ^[141]	Literaturdaten	—	—	—	8,6
Golek (1996) ^[142]	Elektronenbombardement	aufgedampfte Filme 5-50 ML auf W(110)	—	—	<i>7,8 - 8,3</i>
Pearson (1998) ^[143]	Literaturdaten ^[144]	—	—	—	8,5
Tegenkamp (1999) ^[145]	EELS	5 ML NaCl(100) auf Ge(100) T < 100 K	—	—	8,4
Tegenkamp (2002) ^[31,146]	UPS	2-3 ML NaCl(100) auf Al ₂ O ₃ T < 180 K	—	—	8,9
Heidorn (2013) ^[147]	STM	NaCl(100) Insel auf Ag(111)	—	—	<i>8,7 \pm 0,2</i>

perimentellen und 0 K theoretischen Daten werden diese Beiträge auf die experimentellen Daten aufaddiert. Die vorgeschlagenen experimentellen Bandstrukturdaten für den Vergleich mit theoretischen Daten von NaCl sind $8,87 \pm 0,2$ eV^[147,154] für E_g , 9,11 eV^[136,154] für IP und 0,53 eV^[139,154] für EA .

5.3 Elektronische Strukturdaten aus GW-Rechnungen

Um eine theoretische Referenz zu schaffen und um die Unterschiede zwischen dem Festkörper und der Oberfläche auf dem gleichen theoretischen Niveau zu untersuchen, wurden für beide Systeme GW-Rechnungen durchgeführt. Vergleichbare Studien wurden bereits für den NaCl-Festkörper durchgeführt.^[153] Trotzdem wurden, soweit bekannt, bis auf G_0W_0 -Rechnungen^[171] noch keine entsprechende Berechnungen der NaCl(100)-Oberfläche angestellt.

5.3.1 Fundamentale Bandlücken und Bandpositionen aus GW-Rechnungen

Die Ergebnisse der durchgeführten GW-Untersuchungen sind in Tabelle 5.2 für den NaCl-Festkörper und in Tabelle 5.3 für die NaCl-Oberfläche angegeben. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Gitterkonstante von NaCl eine nicht vernachlässigbare Temperaturabhängigkeit aufweist. Die auf 0 K extrapolierte Gitterkonstante beträgt $5,595 \text{ \AA}$,^[167] während die experimentelle Raumtemperaturgitterkonstante $5,64 \text{ \AA}$ ^[172] beträgt. Um den Einfluss dieser Geometrieänderung auf die elektronische Struktur zu untersuchen, wurden die Berechnungen im Falle des NaCl-Festkörpers mit verschiedenen Gitterkonstanten durchgeführt. In Tabelle 5.2 zeigt sich, dass die Verkleinerung der Gitterkonstante von $5,64 \text{ \AA}$ zu $5,60 \text{ \AA}$ zwar eine Verringerung der fundamentalen Bandlücke nach sich zieht, diese mit $\sim 0,1 \text{ eV}$ aber sehr gering ausfällt. Diese geringe Abhängigkeit der fundamentalen Bandlücke von der Gitterkonstante wurde bereits für andere Materialien festgestellt.^[173] Sowohl $EVGW_0$ mit $8,69 \text{ eV}$ als auch $QPGW_0$ mit $8,90 \text{ eV}$ reproduzieren die experimentelle Bandlücke von $8,87 \text{ eV}$ ^[147,154] gut. $QPGW_0$ reproduziert den experimentellen Wert beinahe perfekt und der $EVGW_0$ -Wert weicht lediglich um $0,2 \text{ eV}$ vom experimentellen Wert ab. Die $QPGW$ -Rechnung auf der anderen Seite ergibt eine Bandlücke von $9,58 \text{ eV}$. Wie erwartet wird der experimentelle Wert drastisch überschätzt. Demnach werden nur $EVGW_0$ und $QPGW_0$ als gute Referenz für DFT-Rechnungen erachtet.

In einer vorangegangenen Untersuchung von Freysoldt *et al.*^[171] wurden G_0W_0 -Rechnungen an einem zweischichtigen NaCl(100)-Schichtmodell durchgeführt. Die resultierende Bandlücke lag bei $\sim 8,7 \text{ eV}$ und weicht damit nur ca. $0,1 \text{ eV}$ von der experimentellen Bandlücke ab. Allerdings haben im Gegensatz zum Festkörper nicht nur die Bandlücke, sondern auch die absoluten Bandpositionen relativ zum Vakuumniveau eine physikalische Relevanz. Sie bestimmen die Reaktivität der Oberfläche in Hinsicht auf einen Ladungstransfer mit ihrer Umgebung z.B. von oder auf adsorbierte Moleküle. Aus diesem Grund ist es von großem Interesse, die Bandpositionen korrekt vorherzusagen. Aber Freysoldt *et al.* haben in ihrer Arbeit ausschließlich die Bandlücke und nicht die absoluten Bandpositionen diskutiert. Außerdem kann angenommen werden, dass das zweischichtige Modell zu klein ist, um auskonvergierte absolute Bandpositionen zu erhalten. Die Ergebnisse, die

Tabelle 5.2: Mit GW und GW-BSE berechnete fundamentale Bandlücke E_g^{FK} und erste optische Anregungsenergie S_1^{FK} des NaCl-Festkörpers in Abhängigkeit von der Gitterkonstante $|\mathbf{a}|$. Es wurde ein $8 \times 8 \times 8$ -Monkhorst-Pack-Gitter verwendet und die Cutoff-Energien E_{cut} waren 900 eV für den SCF und 200 eV für die anschließenden GW-Rechnungen. In den GW-Rechnungen wurden 256 Bänder berücksichtigt und es wurden 8 Zyklen durchlaufen. In den anschließenden BSE-Rechnungen wurde die gleiche Anzahl an Bändern und 32 Frequenzen verwendet. E_g^{FK} und S_1^{FK} sind in eV gegeben und $|\mathbf{a}|$ in Å.

Methode	$ \mathbf{a} $	E_g^{FK}	S_1^{FK}
EVGW ₀	5,60	8,69	7,82
	5,64	8,61	7,73
	5,68	8,54	7,64
QPGW ₀	5,60	8,90	7,99
	5,64	8,82	7,90
QPGW	5,64	9,58	8,34

im Rahmen dieser Arbeit erhalten wurden, sind in Tabelle 5.3 angegeben. Um die Abhängigkeit der Ergebnisse von Modellparametern zu testen, wurden sowohl die Anzahl der Bänder als auch der Vakuumabstand auskonvergiert. Die zugehörigen Konvergenztest sind im Anhang zu finden. Für den Vakuumabstand wurde ein Wert von 20 Å als ausreichend gefunden. Viel sensitiver als auf den Vakuumabstand reagieren die elektronischen und optischen Eigenschaften auf die Anzahl der Bänder. Aus diesem Grund wurde mithilfe einer Extrapolationsformel für EVGW₀ und QPGW₀ auf eine unendliche Zahl von Bändern extrapoliert. Auf diese Extrapolation wurde für QPGW aus Rechenzeitgründen verzichtet. EVGW₀ und QPGW₀ ergeben auch für die Oberflächenmodelle wieder sehr ähnliche Ergebnisse. Besonders die Ionisationspotentiale sind mit 9,20 eV für EVGW₀ und 9,18 eV für QPGW₀ für die beiden Methoden annähernd identisch. Damit weichen beide auch weniger als 0,1 eV vom aktuellsten experimentellen Wert von 9,11 eV^[136,154] ab. Mit einem Wert von 0,46 eV unterscheidet sich das EVGW₀ EA um mehr als 0,1 eV von dem QPGW₀-Ergebnis, welches bei 0,59 eV liegt. Demnach ist der Unterschied in den vorhergesagten Bandlücken in der gleichen Größenordnung. Obwohl das QPGW₀ EA den experimentellen Wert von 0,53 eV^[139,154] deutlich besser reproduziert, ist bei EVGW₀ die Übereinstimmung mit der experimentellen Bandlücke von 8,87 eV^[147,154] besser. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die experimentellen Daten die Beziehung $E_g = IP - EA$ nur unter Berücksichtigung der Messungenauigkeit erfüllen. Trotzdem weichen beide Methoden nur um 0,1-0,25 eV von den experimentellen Referenzdaten ab. Diese Abweichung liegt in der gleichen Größenordnung wie die Messungenauigkeit der experimentellen Daten. Die QPGW-Ergebnisse weichen erwartungsgemäß stärker von den experimentellen Daten ab. Dennoch ist die Abweichung deutlich geringer als bei den Festkörperrechnungen. Dies be-

5.3. ELEKTRONISCHE STRUKTURDATEN AUS GW-RECHNUNGEN

ruht auf Fehlerkompensation, da die Anzahl der Bänder noch nicht auskonvergiert ist. Bei der Berücksichtigung von mehr als 480 Bändern ist eine größere Abweichung zu erwarten.

Tabelle 5.3: Mit GW und GW-BSE berechnete Bandstruktur- und optische Anregungsdaten für eine 10-schichtige NaCl(100)-Oberfläche. Die Atompositionen des Oberflächenmodells wurden mit PBE relaxiert. Es wurde ein $4 \times 4 \times 1$ -Monkhorst-Pack-Gitter verwendet und die Cutoff-Energie waren bei 900 eV für den SCF und 200 eV für die anschließenden GW-Rechnungen. In den GW-Rechnungen wurden 6 Zyklen durchlaufen und in den anschließenden BSE-Rechnungen wurden 32 Frequenzen verwendet. Die Anzahl der Bänder wurde mit Ausnahme von QPGW durch die Formel $f(N) = A - Be^{-CN^2}$ auf das Basissatzlimit hin extrapoliert. Sowohl Bandlücke E_g^{OF} und die Bandpositionen VBM and CBM als auch die optischen Anregungen S_1^{OF} und S_5^{OF} sind in eV angegeben. Der Vakuumabstand $d_{vak.}$ ist in Å gegeben.

Methode	$d_{vak.}$	N_{bands}	VBM	CBM	E_g^{OF}	S_1^{OF}	S_5^{OF}
EVGW ₀	20	extrapol.	-9,20	-0,46	8,74	7,06	7,61
QPGW ₀	20	extrapol.	-9,18	-0,59	8,59	7,37	7,71
QPGW	20	480	-9,27	-0,40	8,87	7,59	8,03

Die Rechnungen zeigen, dass der Unterschied der elektronischen Struktur der Oberfläche und des Festkörpers sehr gering ist. Dies war für einen annähernd perfekt ionischen Festkörper zu erwarten. Allerdings ist es schwierig, einen Trend für die Änderung der Bandlücke abzuleiten, da die Bandlücke vom Festkörper zur Oberfläche für EVGW₀ größer und für QPGW₀ kleiner wird.

5.3.2 Optische Eigenschaften und elektronische Anregungen von NaCl aus GW-BSE-Rechnungen

Optische Anregungen hängen direkt von der elektronischen Struktur einer Substanz ab. Ein großer Vorteil der optischen Anregungsenergie besteht darin, dass sie sehr genau gemessen werden kann und weniger fehleranfällig ist als Ionisationsenergien und elektronische Bandlücken. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit die optische Anregungsenergie von NaCl mit GW-BSE-Methoden berechnet. Die Resultate dieser Rechnungen sind ebenfalls in Tabelle 5.2 und in Tabelle 5.3 aufgeführt. Zum Vergleich sind in Tabelle 5.4 experimentelle optische Lücken von NaCl angegeben. Im Gegensatz zu den experimentellen Bandstrukturparametern sind die experimentellen optischen Daten sehr konsistent. Die erste Anregungsbande befindet sich in den Messungen in einem Bereich zwischen 7,9-8,1 eV bei tiefen Temperaturen und bei 7,7-7,8 eV bei Raumtemperatur. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung weist das erste Anregungssignal in den experimentellen Spektren eine Dublettstruktur auf. In Tabelle 5.4 ist die Aufspaltung durch die Unterscheidung zwischen $\Gamma_{3/2}$ und $\Gamma_{1/2}$ gegeben. Da in den hier präsentierten Rechnungen keine Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt wird, wird zum Vergleich mit dem Experiment das

$\Gamma_{3/2}$ Signal herangezogen. Darüber hinaus beträgt die experimentelle Aufspaltung lediglich 0,15 eV. Damit liegt sie innerhalb des Fehlerbereichs von GW-BSE-Rechnungen. Für den Festkörper mit auf 0 K extrapoliertes Gitterkonstante von 5,959 Å^[167] liefern sowohl EVGW₀ als auch QPGW₀ Werte, die in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten sind. Die EVGW₀ Anregungsenergie von 7,82 eV unterschätzt den experimentellen Wert ungefähr um 0,1 eV, während der QPGW₀ Wert bei 7,99 eV und damit im experimentellen Bereich liegt. Die Temperaturabhängigkeit der Anregungsenergie wurde experimentell sowohl von Roessler *et al.*^[127] als auch von Miyata *et al.*^[129] untersucht. Im Experiment hat sich beim Aufheizen der Probe eine Rotverschiebung im Spektrum ergeben. Analog zur berechneten Bandlücke verschiebt sich auch die optische Anregung um ~0,09 eV, wenn die Gitterkonstante zur Raumtemperaturgitterkonstante von 6,4 Å^[172] vergrößert wird. Die experimentelle Verschiebung ist geringfügig größer, was darauf hindeutet, dass andere Faktoren als die Gitterkonstante von Relevanz sind. Wie erwartet überschätzen die QPGW-BSE-Rechnungen die experimentelle Anregungsenergie mit einem Wert von 8,34 eV deutlich.

Im Gegensatz zu den elektronischen Eigenschaften unterscheiden sich die berechneten optischen Eigenschaften der Oberfläche deutlicher von denen des Festkörpers. Die angeregten Zustände werden als S_i^{OF} für die Oberfläche und als S_i^{FK} für den Festkörper angegeben. Der Index i bezeichnet die Nummer des angeregten Zustands aus der Rechnung. Bei den Oberflächenmodellen existieren vier tiefliegende Anregungen S_1^{OF} - S_4^{OF} , welche als Oberflächenzustände identifiziert wurden. Die Zuordnung als Oberflächenzustände wurde aufgrund der Analyse der Orbitale getroffen, die zu diesen Zuständen beitragen.

Tabelle 5.4: Zusammenfassung experimenteller optischer Anregungsenergien von NaCl. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung weist das experimentelle Anregungssignal eine Dublettstruktur auf. Die beiden Energien, die aus der Aufspaltung resultieren, sind mit $\Gamma_{3/2}$ und $\Gamma_{1/2}$ gekennzeichnet. Wenn die Auflösung der Spektren nicht ausreichend ist, dann kann keine Dublettaufspaltung beobachtet werden. Dies wird mit „kein Dublett“ in der $\Gamma_{1/2}$ Spalte angegeben. Alle Werten sind in eV gegeben.

Referenz	Methode	System	$\Gamma_{3/2}$	$\Gamma_{1/2}$
Eby (1959) ^[117]	UV Absorption	~ 0,3 mm Film auf LiF, 80 ± 2 K	7,96	8,09
Timusk (1961) ^[118]	Lumineszenz	Einkristall RT	7,9	kein Dublett
Wakita (1964) ^[174]	Lumineszenz	Einkristall, 4 K	7,95	kein Dublett
Sueoka (1965) ^[175]	EELS	dünne Folie	8,0	kein Dublett
Steinborn (1966) ^[176,177]	UV Absorption	—	7,85	kein Dublett
Roessler (1968) ^[127]	Reflexionsspektroskopie	Einkristall, 77 K	7,94 ± 0,03	8,09 ± 0,01
	Reflexionsspektroskopie	Einkristall, 300 K	7,725 ± 0,025	7,82 ± 0,03
Onaka (1968) ^[125,126]	Lumineszenz	0,2 mm NaCl:Ag	7,9	kein Dublett
Miyata (1971) ^[129]	Photoleitfähigkeit	Einkristall 10 K	7,97	8,12
	Photoleitfähigkeit	Einkristall 78 K	7,96	8,10
	Photoleitfähigkeit	Einkristall 195 K	7,89	8,05
	Photoleitfähigkeit	Einkristall 298 K	7,81	8,00
	Photoleitfähigkeit	Einkristall 473 K	7,71	7,96
	Photoleitfähigkeit	Einkristall 573 K	7,65	7,98
Cox (1986) ^[178]	HREELS	NaCl(100)	7,83	kein Dublett
Matsumoto (1995) ^[179]	Anregungsspektroskopie	Einkristall, 10 K	7,97	8,10
Zielasek (2000) ^[29,180]	EELS	20 ML NaCl:Ge(001)	7,85	8,10
Tegenkamp (2002) ^[31,146]	EELS	2-3 ML NaCl(100) on Al ₂ O ₃ T < 180 K	7,7	kein Dublett
Kramer (2003) ^[181]	EELS	dünne Filme NaCl:Ag(100)	7,8	kein Dublett

5.3. ELEKTRONISCHE STRUKTURDATEN AUS GW-RECHNUNGEN

Die Beiträge der Atome zur Zustandsdichte der Oberfläche ist im Anhang gegeben. Der energetisch niedrigste Zustand der Oberfläche, der mit einem angeregten Zustand des Festkörpers vergleichbar ist, ist S_5^{OF} . Die Entsprechung von S_5^{OF} im Festkörper ist S_1^{FK} in Tabelle 5.2. In den experimentellen Untersuchungen, die in Tabelle 5.4 aufgeführt sind, sind keine Oberflächenzustände sichtbar. Dies ist wahrscheinlich das Resultat ihrer geringen Oszillatorenstärke im Vergleich zu den Festkörperzuständen.

5.4 Elektronische Strukturdaten aus DFT-Rechnungen

Da GW-Methoden sehr rechenzeitintensiv sind ist es wünschenswert alternative Methoden zu finden, die rechenzeiteffizienter sind aber dennoch ähnliche Ergebnisse liefern. Die Dichtefunktionaltheorie bietet ein sehr gutes Verhältnis zwischen Genauigkeit und Rechenzeit. Besonders vielversprechende Kandidaten sind die im vorangegangenen Kapitel untersuchten dielektrisch abhängigen globalen Hybridfunktionale und dielektrisch abhängigen reichweitenseparierten Hybridfunktionale. Aus diesem Grund wird hier ihre Eignung zur Beschreibung der elektronischen Struktur von NaCl untersucht.

5.4.1 DFT-Bandlücke

Die elektronische Bandlücke von NaCl wurde mit einer Reihe von globalen Standard-Hybridfunctionalen berechnet. Bei diesen Funktionalen handelt es sich um PBE0^[97], PBESOL0^[97,182], B1WC^[183], B3PW^[184–188], B3LYP^[184] und WC1LYP^[189]. Zusätzlich zu den Standardmethoden wurden die Berechnungen mit dem vorher erwähnten sc-DDH Schema durchgeführt.

Die resultierenden Bandlücken sind in Tabelle 5.5 und die zugehörigen ϵ_∞ sind in Tabelle 5.6 angegeben. Da Skone *et al.*^[38,87] bereits sc-DDH Berechnungen für den NaCl-Festkörper durchgeführt haben, werden diese Daten hier nur der Vollständigkeit halber angegeben und auch nur kurz diskutiert.

Die Resultate der globalen Standard-Hybridfunktionale unterscheiden sich deutlich voneinander und von der experimentellen Bandlücke von 8,87 eV^[147,154]. Untereinander weichen die Werte bis zu 0,97 eV ab und die Abweichung von dem experimentellen Wert kann mehr als 2 eV betragen. Diese Diskrepanzen sind hauptsächlich auf die unterschiedlichen Austauschparameter a zurückzuführen, die in den Funktionalen verwendet werden.

Tabelle 5.5: Fundamentale Bandlücken E_g^{FK} von NaCl. E_g^{FK} wurde sowohl mit globalen Standard-Hybridfunctionalen als auch mit den zugehörigen selbst-konsistenten dielektrisch abhängigen Varianten sc-DDH berechnet. $a = a_{std.}$ bezieht sich auf die Funktionalen mit dem Standardwert an Fockaustausch. $a = 1/\epsilon_\infty^{sc}$ bezieht sich auf die Funktionalen, bei denen der optimale Anteil an Fockaustausch selbst-konsistent ermittelt wurde. Die zugehörigen Werte für a sind in Klammern aufgeführt. Alle Bandlücken sind in eV angegeben.

Funktional	Standard	sc-DDH
	$a = a_{std.}$	$a = 1/\epsilon_\infty^{sc}$
PBE	5,28 (0,00)	—
PBE0	7,39 (0,25)	8,96 (0,432)
PBESOL0	7,23 (0,25)	8,79 (0,428)
B1WC	6,50 (0,16)	8,81 (0,426)
B3PW	7,06 (0,20)	9,05 (0,432)
B3LYP	6,97 (0,20)	8,94 (0,433)
WC1LYP	6,42 (0,16)	8,71 (0,428)

5.4. ELEKTRONISCHE STRUKTURDATEN AUS DFT-RECHNUNGEN

Aus Tabelle 5.5 wird deutlich, dass die selbst-konsistenten Varianten der globalen Hybride die Ergebnisse deutlich verbessern. Die so berechneten Bandlücken unterscheiden sich vom experimentellen Wert in einem Bereich von $-0,16$ eV bis $+0,18$ eV und liegen damit sehr gut im experimentellen Fehlerbereich von $\pm 0,2$ eV^[147]. Die verbleibende Abweichung der selbstkonsistenten globalen Hybridfunktionale ist auf die unterschiedlichen Austausch-Korrelationsfunktionale zurückzuführen.

Da das selbstkonsistent berechnete a von ϵ_∞ abhängt, unterscheiden sich auch die ϵ_∞ -Werte der globalen Standard-Hybridfunktionale und ihrer selbstkonsistenten Form deutlich. Die globalen Standard-Hybridfunktionale ergeben ϵ_∞ in einem schmalen Bereich um 2,4, wie aus Tabelle 5.6 ersichtlich wird. Die sc-DDH-Funktionale verringern das berechnete ϵ_∞ auf den Bereich von 2,3-2,34, welcher näher am experimentellen Wert von 2,33^[190] liegt.

Tabelle 5.6: Optische dielektrische Konstante ϵ_∞ von NaCl. ϵ_∞ wurde sowohl mit globalen Standard-Hybridfunctionalen als auch mit den zugehörigen selbst-konsistenten dielektrisch abhängigen Varianten sc-DDH berechnet. $a = a_{std.}$ bezieht sich auf die Funktionale mit dem Standardwert an Fockaustausch. $a = 1/\epsilon_\infty^{sc}$ bezieht sich auf die Funktionale, bei denen der optimale Anteil an Fockaustausch selbst-konsistent ermittelt wurde.

Funktional	Standard	sc-DDH
	$a = a_{std.}$	$a = 1/\epsilon_\infty^{sc}$
PBE	2,47	—
PBE0	2,38	2,31
PBESOL0	2,41	2,34
B1WC	2,46	2,35
B3PW	2,40	2,31
B3LYP	2,40	2,31
WC1LYP	2,45	2,34

5.4.2 DFT Oberflächenbandlagen

Die sc-DDH-Parameter a , die aus Festkörperrechnungen erhalten wurden, können für die Berechnung zugehöriger Oberflächen auf die Oberflächenmodelle übertragen werden, wie in Unterabschnitt 4.4 gezeigt wurde. Zusätzlich haben Skone *et al.*^[38,86,87,92] dieses Vorgehen für molekulare Kristalle und Hinuma *et al.*^[21] für eine Reihe von Halbleiter- und Nichtleiteroberflächen untersucht. Aus diesem Grund wurde diese Prozedur hier auch auf die NaCl(100)-Oberfläche übertragen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.7 gegeben. Genau wie bei Festkörperrechnungen unterschätzen globale Standard-Hybridfunktionale auch E_g^{OF} und auch die Bandpositionen unterscheiden sich deutlich von den experimentellen Werten (siehe Tabelle A16 im Anhang). Die Verwendung von sc-DDH-Funktionalen führt zu einer deutlichen Verbesserung der berechneten elektronischen Struktur. Die VBM sind in einem Bereich von $-9,0 \pm 0,1$ eV und stimmen somit gut mit den GW-Resultaten

Tabelle 5.7: Elektronische Strukturdaten der NaCl(100)-Oberfläche, die mit sc-DDH Funktionalen berechnet wurden. Der einbezogene Anteil von Fockaustausch a kann Tabelle 5.5 entnommen werden. VBM ist das Valenzbandmaximum, CBM ist das Leitungsbandminimum und E_g^{OF} ist die fundamentale elektronische Bandlücke der Oberfläche. Alle Werte sind in eV angegeben.

	sc-PBE0	sc-PBESOL0	sc-B1WC	sc-B3PW	sc-B3LYP	sc-WC1LYP	Exp.
VBM	-9,10	-9,10	-9,06	-9,12	-9,01	-8,92	-9,11 ^[136,154]
CBM	-0,34	-0,43	-0,38	-0,23	-0,36	-0,52	-0,53 ^[139,154]
E_g^{OF}	8,75	8,67	8,67	8,90	8,65	8,40	8,87 ± 0,2 ^[147,154]

und den experimentellen Ergebnissen überein. Lediglich sc-WC1LYP ergibt ein VBM, das größer als -9 eV ist. Das VBM hat einem Wert von $-8,92$ eV. Dieser ist aber immer noch in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die resultierenden CBM-Energien reichen von $-0,23$ eV für sc-B3PW bis $-0,52$ eV für sc-WC1LYP. Demnach sind die Resultate der meisten sc-DDH-Funktionalen vergleichbar mit den experimentellen und GW-Referenzwerten. Durch die hohe Genauigkeit der VBM- und CBM-Positionen ist die resultierende E_g^{OF} auch von guter Qualität. Die Abweichung vom Experiment liegt im Bereich von $0,1-0,3$ eV. Daraus wird deutlich, dass sc-DDH-Funktionalen eine akkurate Beschreibung der elektronischen Struktur sowohl vom NaCl-Festkörper als auch von der NaCl(100)-Oberfläche liefern.

Für die Berechnung der elektronischen Struktur finiter Systeme wie Moleküle in der Gasphase wurde gezeigt, dass DDRSH-Funktionalen eine gute Alternative^[87] zu Prozeduren darstellen, bei denen der Anteil an exaktem Austausch in globalen Hybridfunktionalen angepasst wird.^[92,191] Diese Prozedur lässt sich in abgewandelter Form auch auf die Berechnung der elektronischen Struktur von Oberflächen übertragen (siehe Unterabschnitt 4.1).^[86] Dies ist besonders für die Untersuchung von Adsorbatsystemen von Interesse, bei denen ein Ladungstransfer zwischen Molekül und Oberfläche von den relativen Lagen der VBM, CBM und HOMO, LUMO getrieben ist.

Tabelle 5.9: Bandlücke des NaCl-Festkörpers aus sc-DDRSH-Rechnungen. E_g^{OF} ist die Bandlücke des Festkörpers in eV. b ist der Anteil an langreichweitigem Fockaustausch und c ist der Anteil an kurzreichweitigem Fockaustausch (siehe Gl. 2.14). ω_α^{OF} ist der Abschirmungsparameter, der selbstkonsistent aus der Oberflächenpolarisierbarkeit bestimmt wurde (siehe Gl. 4.2). ω_α^{OF} hat die Einheit a_0^{-1} .

	sc-LC-BLYP	sc-RSHXLDA	Exp.
E_g^{FK}	8,77	8,98	8,87 ± 0,2 ^[147,154]
b	1,00	1,00	—
c	0,00	0,00	—
ω_α^{OF}	0,155	0,154	—

5.4. ELEKTRONISCHE STRUKTURDATEN AUS DFT-RECHNUNGEN

Tabelle 5.8: Elektronische Strukturdaten der NaCl(100)-Oberfläche, die mit sc-DDRSH-Funktionalen berechnet wurden. VBM ist das Valenzbandmaximum, CBM ist das Leitungsbandminimum und E_g^{OF} ist die fundamentale elektronische Bandlücke der Oberfläche. Alle Werte sind in eV angegeben. b ist der Anteil an langreichweitigem Fockaustausch und c ist der Anteil an kurzreichweitigem Fockaustausch (siehe Gl. 2.14). ω_α^{OF} ist der Abschirmungsparameter, der selbstkonsistent aus der Oberflächenpolarisierbarkeit bestimmt wurde (siehe Gl. 4.2). ω_α^{OF} hat die Einheit a_0^{-1} .

	sc-LC-BLYP	sc-RSHXLDA	Exp.
VBM	-8,81	-9,20	-9,11 ^[136,154]
CBM	-0,32	-0,49	-0,53 ^[139,154]
E_g^{OF}	8,49	8,71	$8,87 \pm 0,2$ ^[147,154]
b	1,00	1,00	—
c	0,00	0,00	—
ω_α^{OF}	0,154	0,155	—

Für die Untersuchung der NaCl(100)-Oberfläche wurden die langreichweitigen Funktionale LC-BLYP^[192,193] und RSHXLDA^[101,102] getestet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen können Tabelle 5.8 entnommen werden. Es wird deutlich, dass die selbstkonsistenten Varianten der DDRSH-Funktionale (sc-DDRSH), Ergebnisse liefern, die mit denen der sc-DDH-Funktionale vergleichbar sind. sc-LC-BLYP ergibt ein VBM von -8,81 eV und unterschätzt damit den experimentellen Wert um 0,3 eV. sc-RSHXLDA ergibt ein VBM von -9,20 eV und überschätzt den experimentellen Wert um 0,1 eV. Die Abweichungen der CBM sind in einer ähnlichen Größenordnung. sc-RSHXLDA ergibt ein CBM von -0,49 eV und unterscheidet sich damit weniger als 0,1 eV vom experimentellen Wert. sc-LC-BLYP weicht mit -0,32 eV stärker vom Experiment ab. Die Abweichung beträgt ungefähr 0,2 eV.

Da es möglich ist, den optimalen Anteil an exaktem Austausch in den DDH-Funktionalen vom Festkörper auf die Oberflächenmodelle zu übertragen, wurde überprüft, ob die umgekehrte Übertragung von ω_α^{OF} auf Festkörperrechnungen von NaCl ebenfalls gute Ergebnisse liefert. Die Resultate sind in Tabelle 5.9 gegeben.

Tabelle 5.10: Elektronische Eigenschaften der NaCl(100)-Oberfläche. Vergleich der besten GW-, sc-DDH- und sc-DDRSH-Ergebnisse mit der experimentellen Referenz. VBM ist das Valenzbandmaximum, CBM ist das Leitungsbandminimum und E_g^{OF} ist die fundamentale elektronische Bandlücke der Oberfläche. Alle Werte sind in eV angegeben.

	EVGW ₀	sc-PBESOL0	sc-RSHXLDA	Exp.
VBM	-9,20	-9,10	-9,20	-9,11 ^[136,154]
CBM	-0,46	-0,43	-0,49	-0,53 ^[139,154]
E_g^{OF}	8,74	8,67	8,71	$8,87 \pm 0,2$ ^[147,154]

Die Ergebnisse zeigen, dass die sc-DDRSH-Funktionale Bandpositionen für NaCl liefern, die eine vergleichbare Genauigkeit zu denen der sc-DDH-Funktionale aufweisen. Ein direkter Vergleich der besten Ergebnisse aus GW, sc-DDH und sc-DDRSH mit dem Experiment sind in Tabelle 5.10 angegeben. Obwohl QPGW₀ minimal bessere Ergebnisse für die Bandpositionen und die Energie der ersten elektronischen Anregung liefert, wurde EVGW₀ als beste GW-Methode aufgenommen. Dies ist darin begründet, dass die optischen Absorptionsspektren aus beiden Methoden deutliche Unterschiede aufweisen und das EVGW₀-BSE-Spektrum eine bessere Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum liefert. Die zugehörigen berechneten Absorptionsspektren sind im Anhang zu finden (siehe Abb. A28 und A29).

5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die elektronische Struktur des prototypischen Nichtleiters NaCl untersucht. Über die Auswertung einer ausgedehnten Literatursuche bezüglich experimenteller elektronischer Strukturdaten von NaCl wurde eine experimentelle Referenz für den Vergleich mit theoretischen Methoden vorgeschlagen. Zudem wurden mit Hilfe von GW-Methoden theoretische Referenzwerte für den NaCl-Festkörper und die NaCl(100)-Oberfläche geschaffen. Anhand dieser Referenzdaten wurde die Leistungsfähigkeit von selbst-konsistenten dielektrisch abhängigen globalen Hybridfunktionalen und von selbst-konsistenten dielektrisch abhängigen reichweitenseparierten Hybridfunktionalen für die Berechnung von Bandlücken und Bandpositionen von NaCl untersucht. Es hat sich gezeigt, dass die sc-DDH-Funktionale unabhängig vom verwendeten Korrelationsfunktional sehr ähnliche Ergebnisse liefern. Sie unterschieden sich signifikant von denen, die mit den standard globalen Hybridfunktionalen erhalten wurden. Die Übereinstimmung mit den neuesten experimentellen Daten und mit EVGW_0 - und QPGW_0 -Referenzrechnungen ist zufriedenstellend. Resultate von ähnlicher Qualität konnten mithilfe von sc-DDRSH-Funktionalen erhalten werden. Beide DFT-Methoden eignen sich demnach, die elektronische Struktur von NaCl zu beschreiben und Ergebnisse analog zu denen der Vielteilchenstörungstheorie zu liefern. Aufgrund ihrer größeren Effizienz sind sie vielversprechende Kandidaten für die Untersuchung der elektronischen Struktur ausgedehnter Systeme. Es wird deshalb empfohlen, diese Methoden für solche Systeme zu verwenden.

Kapitel 6

Adsorption an F-Zentren

Die Anwesenheit von Oberflächendefekten (Leerstellen, Verunreinigungen, Atomen auf Zwischengitterplätzen, Stufen, Adatome usw.)^[25] beeinflusst das physikalische und chemische Verhalten von kristallinen Nichtleiteroberflächen. Sogenannte Farbzentren oder F-Zentren sind prototypische Defekte. Bei solchen Farbzentren handelt es sich um Punktdefekte, die entstehen, indem ein Anion als neutrales Atom aus dem Gitter entfernt wird und das verbleibende Elektron im Gitterpotential gefangen ist.^[26,27] Solche Fehlstellen können sowohl im Festkörper (F_B -Zentrum) als auch in der Oberfläche (F_S -Zentrum) auftreten. Durch den Beschuss mit Elektronen können F-Zentren kontrolliert erzeugt werden.^[28,29,31]

Durch die Bildung des Defekts entsteht ein neues elektronisches Niveau in der Bandlücke des Materials. Dieses Niveau wird von dem ungepaarten Defektelektron besetzt.^[26,27] F_S -Zentren sind oft bevorzugte Adsorptionspositionen, da sie in starke Wechselwirkung mit den Adsorbaten treten können.^[26,31,194–196] Vorangegangene experimentelle und theoretische Arbeiten berichten über die Spaltung von Wassermolekülen, die auf der NaCl(100)-Oberfläche in Anwesenheit von F_S -Zentren adsorbiert sind.^[28–30] In einer anderen Studie wurde ein Elektronentransfer zu Salicylsäure beobachtet, die auf einer defekten Oberfläche adsorbiert wurde.^[26,31]

Obwohl die Adsorption von PTCDA auf der intakten und der gestuften NaCl(100)-Oberfläche in den letzten Jahren ausgiebig untersucht wurde,^[63,76,81,84,197,198] ist so gut wie nichts darüber bekannt, wie sich PTCDA bei Anwesenheit von F_S -Zentren der NaCl(100)-Oberfläche verhält. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel eine theoretische Untersuchung von F_S -Zentren der NaCl(100)-Oberfläche (NaCl(100)*) und ihrer Interaktion mit adsorbierten PTCDA-Molekülen auf Dichtefunktionaltheorieniveau vorgestellt. Es hat sich eine starke Wechselwirkung zwischen dem Molekül und dem F_S -Zentrum gezeigt und die Rechnungen deuten darauf hin, dass das Defektelektron von der Fehlstelle auf das adsorbierte Molekül übertragen wird. Alle Ergebnisse sprechen dafür, dass dieser Elektronentransfer nur durch eine oberflächeninduzierte Absenkung des tiefsten unbesetzten Orbitals (LUMO) des Moleküls in Anwesenheit von F_S -Zentren möglich ist. Diese Eigenschaft der

F_S -Zentren macht Alkalimetallhalogenidoberflächen zu potentiellen Reduktionsmitteln in Radikalreaktionen.

Viele halogenierte organische Verbindungen zeichnen sich durch eine ausgeprägte Toxizität und eine hohe Stabilität aus, weshalb es schwierig ist, diese abzubauen.^[199–201] Es konnte gezeigt werden, dass es zur Abspaltung von Halogenidionen kommt, wenn diese Verbindungen reduziert werden.^[199,202–207] Solch eine Reaktion könnte auch durch F_S -Zentren der NaCl(100)-Oberfläche erfolgen. Eine Beispielverbindung ist das Hexachlorbenzol, welches vor seinem internationalen Verbot als Fungizid eingesetzt wurde.^[208] Deshalb werden in diesem Kapitel zusätzlich die Ergebnisse von Adsorptionsstudien des Hexachlorbenzols auf der NaCl(100)-Oberfläche mit F_S -Zentren vorgestellt.

6.1 Methodische Details

Für die DFT-Rechnungen in diesem Kapitel wurde wie in Kapitel 5 das CRYSTAL17^[94,95] Programmpaket verwendet. Die Relaxation der Geometrie aller untersuchten Modelle und die Frequenzrechnungen wurden auf GGA-Niveau mithilfe des PBE-Funktional^[67,68] durchgeführt. Bei der Geometrieoptimierung wurden sämtliche Atompositionen relaxiert, während bei den Frequenzrechnungen die Oberflächenatome festgehalten wurden.

Auch wenn London-Dispersionskräfte eine wichtige Rolle für Adsorptionsphänomene spielen, wurde in diesem Fall darauf verzichtet, entsprechende Korrekturen während der Geometrieoptimierung miteinzubeziehen. Der Hauptgrund für diese Entscheidung bestand darin, dass es in der aktuellen CRYSTAL-Version nicht möglich ist, die implementierte D3-Dispersionskorrektur in Verbindung mit Ghost-Atomen zu verwenden. Es ist bekannt, dass Ghost-Atome essentiell für die Beschreibung des Defektelektrons sind, wenn atomzentrierte Basisfunktionen verwendet werden.^[209] Außerdem beeinflussen Dispersionskorrekturen hauptsächlich die Adsorptionsenergie und weniger die Adsorptionsgeometrie. Im Fall von adsorbiertem PTCDA auf der NaCl(100)-Oberfläche wurde in früheren Arbeiten bereits gezeigt, dass Dispersionskorrekturen keinen nennenswerten Einfluss auf die Adsorptionsgeometrie haben.^[76] D3-BJ-Dispersionskorrekturen^[49–51] wurden deshalb extern für die optimierten Geometrien verwendet, um korrigierte Adsorptionsenergien zu erhalten.

Der Fokus dieses Kapitels liegt auf den elektronischen Eigenschaften. Für die anschließende Berechnung der elektronischen Struktur wurde die Leistungsfähigkeit von Hybrid-DFT-Methoden basierend auf dem PBE-Funktional^[67,68] evaluiert. Die berücksichtigten Methoden umfassen PBE ($a = 0$), PBE0^[97] ($a = 0,25$), ein PBE-basiertes sc-DDH-Funktional^[38,39] ($a = 0,43$), das anhand der berechneten dielektrischen Konstante von NaCl angepasst wurde, und eine Variante, die an PTCDA- Δ SCF-Resultate angepasst wurde ($a = 0,66$). Zusätzlich wurde ein reichweitensepariertes Hybridfunktional, abhängig von der dielektrischen Konstante (sc-DDRSH^[86]), verwendet. Im Fall des sc-DDRSH-Funktional war es nicht möglich, ein PBE-basiertes Funktional zu wählen, da die CPKS-Prozedur^[40–42], die für die Anpassung des reichweitenseparierten Funktional nötig ist, nicht für die langreichweitig korrigierten PBE-Varianten in CRYSTAL implementiert ist. Deshalb wurde das RSHX LDA-Funktional^[101,102] verwendet. Die Leistungsfähigkeit der sc-DDH- und sc-DDRSH-Funktionale für die Berechnung der elektronischen Struktur von Oberflächen wurde bereits in Kapitel 5 und in anderen Arbeiten gezeigt.^[21,86,87]

Für die Relaxation der Geometrie wurde eine modifizierte Variante des pob-TZVP-Basissatzes^[100] (pob-TZVP-rev1) für die Oberflächenatome Na und Cl (siehe Anhang) verwendet. Für H-, C-, O- und Cl-Atome des Moleküls wurde der 6-311G**-Basissatz^[72] genutzt. Zur Berechnung der elektronischen Struktur wurde ein modifizierter *def2*-TZVPP-Basissatz^[38,98] für alle Atome verwendet. Da Wellenfunktionen, die mit atomzentrierten Basisfunktionen generiert wurden, einen Basissatzsuperpositionsfehler (engl. basis set

superposition error - BSSE) aufweisen, wurden die Adsorptionsenergien über eine Boys-Bernardi-Counterpoise-Korrektur^[210] korrigiert. In allen Berechnungen der elektronischen Struktur der Oberflächenmodelle wurde eine zusätzliche Schicht von Ghost-Atomen auf beiden Seiten des Modells hinzugefügt, um den Fehler durch die Unvollständigkeit des Basissatzes zu verringern und den Abfall der Wellenfunktion ins Vakuum besser zu beschreiben. Der Basissatz der Ghost-Atome ist identisch mit dem der Oberflächenatome.

Für die Festkörperberechnungen wurden $8 \times 8 \times 8$ - k -Punktgitter und für die Berechnung der 4×4 - und 6×4 -Oberflächensuperzellen ein $2 \times 2 \times 1$ - k -Punktgitter verwendet.

6.2 Festkörper und freie Oberfläche

Bevor mit der Modellierung der Oberflächen begonnen werden kann, ist es notwendig, die Gitterkonstante des Festkörpers zu optimieren. Die optimierte PBE/pob-TZVP-rev1^[100]-Gitterkonstante von NaCl ist 5,598 Å. Die experimentelle Gitterkonstante bei Raumtemperatur von 5,64 Å^[172] wird also um weniger als 1,0 % unterschätzt. Die auf 0 K extrapolierte Gitterkonstante hingegen ist 5,595 Å^[167] und wird von der erhaltenen PBE-Gitterkonstante fast exakt reproduziert. Dieses Resultat ist überraschend, da PBE dazu tendiert, Gitterkonstanten zu liefern, die 1-2 % größer sind als die experimentellen Werte.^[211] Es ist davon auszugehen, dass die gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert durch den pob-TZVP-rev1-Basissatz^[100] zustande kommt, auch wenn dieser für Hybridfunktionale optimiert wurde. Die darauffolgenden sc-DDH/mod-*def2*-TZVPP-Berechnungen^[38,98] haben einen Austauschparameter von $a = 0,43$ für NaCl ergeben. Die zugehörige fundamentale Bandlücke (E_g) von 8,95 eV ist in exzellenter Übereinstimmung mit der experimentellen Bandlücke von $8,87 \pm 0,2$ eV^[86,147,154]. Dieser Befund deckt sich mit den Befunden aus Kapitel 5 und aus vorangegangenen theoretischen Arbeiten.^[38,86,87]

Die optimierte Gitterkonstante wurde anschließend für die Oberflächenmodelle der intakten NaCl(100)-Oberfläche verwendet. Die Anzahl der atomaren Schichten der Oberflächenmodelle wurde systematisch erhöht und alle Atompositionen wurden relaxiert. Die Konvergenz der elektronischen Struktur in der sc-DDH-Rechnung wurde mit fünf atomaren Lagen erreicht. Konvergenztests sind im Anhang zu finden. Das konvergierte Valenzbandmaximum (VBM) liegt bei $-9,14$ eV, das Leitungsbandminimum (CBM) liegt bei $-0,39$ eV und die resultierende fundamentale Bandlücke (E_g) ist 8,75 eV. Die sc-DDRSH-Rechnung ergibt einen ω -Parameter von $0,155 a_0^{-1}$ für die NaCl(100)-Oberfläche. Das resultierende VBM ist $-9,25$ eV, das CBM ist $-0,43$ eV und E_g ist 8,82 eV. Die experimentellen Werte für das Ionisationspotential (IP) von 9,11 eV^[86,136,154], die Elektronenaffinität (EA) von 0,53 eV^[86,139,154] und E_g von $8,87 \pm 0,2$ eV^[86,147,154] werden von beiden Methoden gut reproduziert. Diese gute Übereinstimmung deckt sich mit den Befunden aus Kapitel 5, in dem Oberflächenmodelle mit bis zu zehn atomaren Lagen verwendet wurden. Dies zeigt, dass die elektronische Struktur bereits mit fünf atomaren Lagen konvergiert ist.

Diese gute Übereinstimmung ist unter anderem nur möglich, da auf beiden Seiten des Oberflächenmodells eine Schicht aus Ghostatomen hinzugefügt wurde. Abbildung A30 im Anhang zeigt die Abhängigkeit des CBM von der Zahl der Ghostatomschichten. Es hat sich gezeigt, dass mindestens eine Ghostatomschicht zwingend erforderlich ist, um das CBM adäquat zu beschreiben, wenn atomzentrierte Basisfunktionen verwendet werden. Weitere Schichten von Ghostatomen verbessern das Ergebnis weiter, auch wenn die Änderung unterhalb von 0,1 eV liegt. Eine Schicht von Ghostatomen auf jeder Seite stellt also einen guten Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand dar.

6.2.1 Defektmodelle

Um den Defekt zu modellieren, wurden ebenfalls Modelle mit fünf atomaren Lagen verwendet, bei denen auf beiden Seiten ein Anion entfernt wurde. Um die maximale Symmetrie auszunutzen, werden die Modelle in einem Triplettzustand berechnet. Tests haben gezeigt, dass der Spinzustand einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Eigenschaften des Defektes hat. Die Chloratome in der Defektposition wurden durch Ghostatome ersetzt. Für die freie defekte Oberfläche wurde die laterale Konvergenz bereits mit einem 4×4 -Oberflächensuperzellenmodell erreicht. Trotzdem wurden im Folgenden größere 6×4 -Oberflächensuperzellen verwendet, um artifizielle Wechselwirkungen zwischen dem Molekül und den periodischen Abbildern des Defekts zu vermeiden. Konvergenztests sind in Tabelle A21-A23 im Anhang zu finden. Die Spindichte des Defektelektrons ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Wie erwartet ist das Defektelektron hauptsächlich in der Defektkavität lokalisiert.

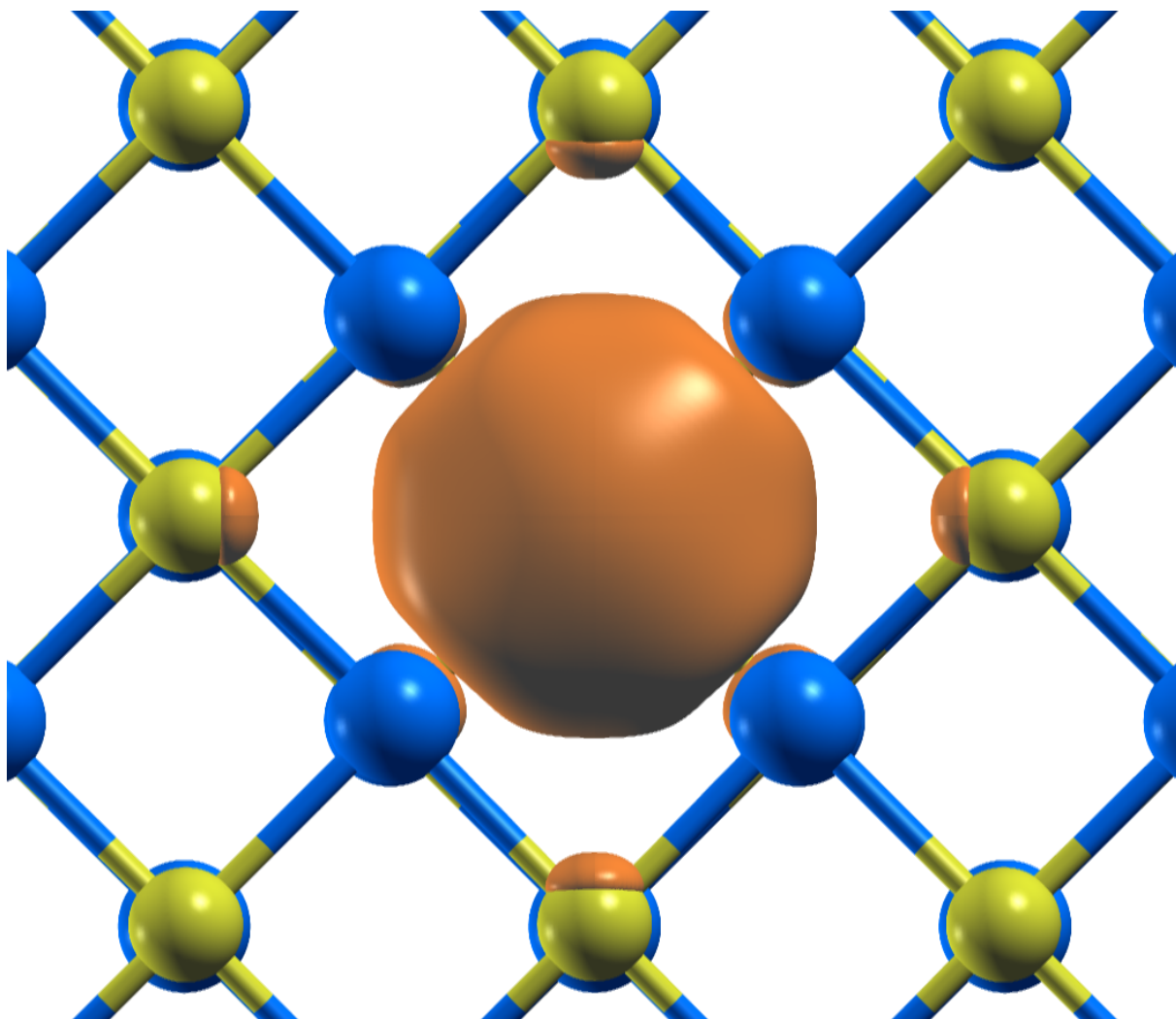


Abbildung 6.1: Elektronenspindichte eines F_S -Zentrums ($\alpha - \beta$, Isowert = $0,001 e/\text{bohr}^3$) in der NaCl(100)-Oberfläche. Natriumatome sind hellblau, Chloratome sind gelb und die Isofläche der Spindichte ist in Orange dargestellt.

6.3 PTCDA-Adsorption auf der NaCl(100)-Oberfläche

Die Adsorption von einzelnen PTCDA-Molekülen auf Terrassenplätzen der intakten NaCl(100)-Oberfläche wurde bereits sowohl experimentell^[17] als auch theoretisch^[64,76] untersucht. Als Referenz und als Methodentest wurde die Berechnung der Adsorption auf der intakten Oberfläche wiederholt. Dafür wurden 6×4 -Oberflächensuperzellen mit fünf atomaren Lagen verwendet. Auf beiden Seiten des Modells wurde jeweils ein PTCDA-Molekül adsorbiert. Die Adsorptionsgeometrie von PTCDA auf Terrassenplätzen der NaCl(100)-Oberfläche ist in Abbildung 6.2a) und Abbildung 3.1 dargestellt. Außerdem wurden die Parameter d_1 , d_2 , m_1 und m_2 (siehe Kapitel 3) bestimmt und in Tabelle 6.1 mit denen aus vorangegangenen Arbeiten^[64,76] verglichen.

Tabelle 6.1: Vergleich der geometrischen Parameter für PTCDA auf Terrassenplätzen der NaCl(100)-Oberfläche. Die Parameter aus dieser Arbeit werden mit denen aus vorangegangenen theoretischen Arbeiten^[64,76] verglichen. Alle Parameter sind in Å angegeben.

	Diese Arbeit	Ref. 76	Ref. 64
d_1	2,61	2,59	2,60
d_2	3,32	3,38	3,40
m_1	0,71	0,70	0,70
m_2	0,38	0,38	0,37

Die erhaltenen Parameter des PTCDA-Moleküls auf der intakten Oberfläche stimmen gut mit denen aus vorherigen theoretischen Arbeiten überein, bei denen Dispersionskorrekturen verwendet wurden. Sie unterscheiden sich um weniger als 0,1 Å. Dies bestätigt erneut den Befund aus Referenz 76, dass Dispersionskorrekturen einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Geometrie von PTCDA auf der NaCl(100)-Oberfläche haben.

6.3.1 Adsorption auf der defekten Oberfläche

Obwohl die Adsorption von PTCDA auf der intakten NaCl(100)-Oberfläche sehr gut untersucht wurde, ist über die Adsorption von PTCDA nahe F_S -Zentren der Oberfläche kaum etwas bekannt. Aus diesem Grund wurden zusätzlich zur Adsorption auf der intakten Oberfläche (**A**) noch sieben weitere Modelle (**B-H**), die mögliche Adsorptionsposition von PTCDA relativ zu einem Oberflächendefekt darstellen, untersucht. Darstellungen der Adsorptionspositionen sind in Abbildung 6.2 gegeben. Das Molekül wurde mit seinem Zentrum über dem Defekt (**B**), mit dem Anhydridring über dem Defekt (**C**) und mit der Anhydridgruppe auf den Defekt zeigend (**D**) modelliert. Außerdem wurde ein Modell mit einbezogen, bei dem ein Carbonylsauerstoffatom in Richtung des Defekts zeigt (**E**), bei dem der Defekt unterhalb der Lücke zwischen einem Carbonylsauerstoffatom und einem Wasserstoffatom liegt (**F**) und wo der Defekt unterhalb der beiden zentralen Wasserstoff-

fatome liegt (**G**). Zusätzlich wurde ein weiteres Modell untersucht, bei dem der Defekt einen größeren Abstand zum Molekül aufweist (**H**).

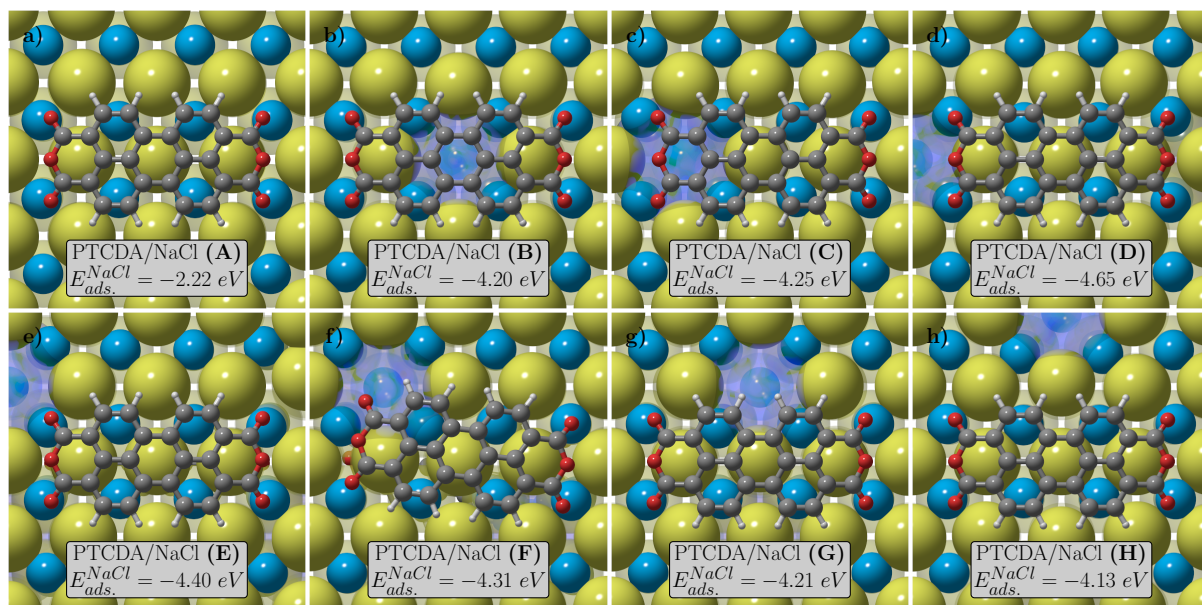


Abbildung 6.2: Draufsicht auf die Adsorptionspositionen von PTCDA auf der intakten und der defekten NaCl(100)-Oberfläche. **a**) Adsorption auf der intakten Oberfläche (**A**). **b**) Adsorption mit dem Molekülzentrum über dem Defekt (**B**). **c**) Adsorption mit dem Anhydridring über dem Defekt (**C**). **d**) Adsorption mit der Anhydridgruppe in Richtung des Defekts (**D**). **e**) Adsorption mit einem Carbonylsauerstoffatom in Richtung des Defekts (**E**). **f**) Adsorption mit dem Defekt unterhalb der Lücke zwischen Carbonylsauerstoffatom und einem Wasserstoffatom (**F**). **g**) Adsorption mit dem Defekt unterhalb der zentralen Wasserstoffatome (**G**). **h**) Adsorption in größerem Abstand zum Defekt (**H**). Natriumatom sind hellblau, Chloratome sind gelb, Kohlenstoffatome sind grau, Sauerstoffatome sind rot und Wasserstoffatome sind weiß dargestellt. Die Defektposition ist durch eine fahl blaue Wolke gekennzeichnet.

Die Adsorptionsenergie E_{Ads} wird nach Gleichung (6.1) berechnet. E_{Sys} ist die Energie des kombinierten Systems aus Oberfläche und Molekül, E_{OF} ist die Energie der freien Oberfläche und E_{Mol} ist die Energie des Moleküls in der Gasphase.

$$E_{Ads} = E_{Sys} - (E_{OF} + E_{Mol}) \quad (6.1)$$

In Tabelle 6.2 sind die berechneten PBE/pob-TZVP-rev1; 6-311G**,-Adsorptionsenergien angegeben. Zum Vergleich sind zusätzlich Adsorptionsenergien von PTCDA auf Terrassenplätzen der NaCl(100)-Oberfläche aus vorangegangenen theoretischen Arbeiten^[64,76] angefügt. Die hier berechneten Adsorptionsenergien sind Counterpoise (CP)-korrigiert und die Dispersionsenergie wurde mit der D3-BJ-Korrektur^[49-51] hinzugefügt. In dieser Arbeit wurde eine Adsorptionsenergie von $-2,21$ eV für **A** erhalten. In früheren dispersionskorrigierten PBE-DFT-Untersuchungen wurden Werte von $-2,20$ eV^[76] und

6.3. PTCDA-ADSORPTION AUF DER NaCl(100)-OBERFLÄCHE

$-2,91$ eV^[64] gefunden. Der Unterschied in den Werten ist ein Resultat der unterschiedlichen Basissätze und der unterschiedlichen Dispersionskorrekturen.

Tabelle 6.2: Vergleich der dispersions- und CP-korrigierten Adsorptionsenergien von PTCDA auf der intakten NaCl(100)-Oberfläche und in der Gegenwart eines F_S -Zentrums. Es werden verschiedene Adsorptionspositionen von PTCDA relativ zum Defektzentrum berücksichtigt (siehe Abbildung 6.2). Adsorptionsenergien von PTCDA auf Terrassenplätzen der intakten Oberfläche aus anderen theoretischen Arbeiten^[64,76] sind zum Vergleich auch beigefügt. Alle Werte sind in eV angegeben. (PBE/pob-TZVP-rev1; 6-311G^{**})

	A	A^a	A^b	B	C	D	E	F	G	H
E_{ads}	-2,22	-2,20	-2,91	-4,20	-4,25	-4,65	-4,40	-4,31	-4,21	-4,13

^aRef. 76 ; ^bRef. 64

Die berechneten Adsorptionsenergien von PTCDA auf der defekten NaCl(100)-Oberfläche unterscheiden sich jedoch deutlich von der Adsorption auf der intakten Oberfläche. Die Adsorptionsenergien der untersuchten Modelle zeigen in allen Fällen eine ungefähr doppelt so hohe Adsorptionsenergie wie auf der intakten Oberfläche. Die stabilste Adsorptionsposition ist **D** mit einer Adsorptionsenergie von $-4,65$ eV und die am wenigsten stabile Adsorptionsposition ist **H** mit $-4,13$ eV. Die energetische Reihenfolge ist **D** > **E** > **F** > **C** > **G** > **B** > **H** > **A** (siehe Abbildung 6.2). Vorangegangene experimentelle^[63,197] und theoretische^[84] Arbeiten haben gezeigt, dass Stufenkantenpositionen (siehe Kapitel 3) attraktivere Adsorptionspositionen als Terrassenplätze **A** sind. Die berechneten Adsorptionsenergien an Stufenkanten liegen zwischen 3-4 eV.^[84] Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Adsorption an F_S -Zentren energetisch gegenüber den Stufenkanten und Terrassenplätzen favorisiert ist.

Zusätzlich zur höheren Adsorptionsenergie ändert sich auch die Geometrie des adsorbierten Moleküls. Die Geometrieparameter d_1 , d_2 , m_1 und m_2 der unterschiedlichen Adsorptionspositionen relativ zum F_S -Zentrum sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Da die Atome des Moleküls in der Nähe von F_S -Zentren nicht mehr notwendigerweise symme-

Tabelle 6.3: Vergleich der berechneten Geometrieparameter für verschiedene Adsorptionspositionen von PTCDA in der Anwesenheit eines F_S -Zentrums der NaCl(100)-Oberfläche (siehe Abbildung 6.2). Da die Atome nicht mehr notwendigerweise symmetrieäquivalent sind, werden gemittelte Parameter verwendet. Alle Parameter sind in Å angegeben. (PBE/pob-TZVP-rev1; 6-311G^{**})

	B	C	D	E	F	G	H
d_1	2,40	2,34	2,39	2,41	2,25	2,40	2,39
d_2	—	3,36	3,41	3,42	3,43	3,40	3,43
m_1	0,77	0,88	0,83	0,84	1,04	0,86	0,85
m_2	0,46	0,67	0,51	0,53	0,72	0,54	0,55

trieäquivalent sind, wurden die Parameter gemittelt. Die Geometrieparameter der unterschiedlichen Adsorptionspositionen mit Ausnahme von **C** und **F** unterscheiden sich um weniger als 0,1 Å voneinander. Der Vergleich mit den Parametern der intakten Oberfläche (siehe Tabelle 6.1) zeigt, dass d_1 auf der defekten Oberfläche um 0,2 Å kleiner ist. Der d_2 Parameter hingegen ist deutlich weniger beeinflusst. Der Abstand des Molekülzentrums von der Oberfläche ist beinahe unverändert. Die Carbonylsauerstoffatome nähern sich der Oberfläche an und somit verzerrt das Molekül stärker als auf der intakten Oberfläche. Dies wird auch durch die Vergrößerung der m_1 - und m_2 -Parameter deutlich. In **C** und **F** sind diese Trends noch deutlicher. Alles deutet auf eine stärkere Interaktion zwischen Carbonylsauerstoffatomen und den Oberflächenkationen hin.

Die stärkere Interaktion lässt sich mit einem Ladungstransfer vom F_S -Zentrum zum LUMO des Moleküls erklären. Ein analoger Effekt wurde bereits von Chen *et al.*^[26] für Salicylsäure beobachtet. Abbildung 6.3 zeigt den Vergleich zwischen der Spindichte des Adsorbatsystems, die sich auf dem Molekül befindet, und dem LUMO des PTCDA-Moleküls in der Gasphase. Die Spindichte ist nicht mehr länger in der Defektkavität lokalisiert (siehe Abbildung 6.1). Dieses Verhalten wurde in allen Berechnungen unabhängig von der Methode und dem Adsorbatmodell gefunden. Deshalb ist davon auszugehen, dass es sich um einen realen physikalischen Effekt und nicht um ein Artefakt durch den Selbstwechselwirkungsfehler handelt. Die verwendeten Methoden weisen nämlich sehr unterschiedliche Anteile an Fock-Austausch auf ($a = 0$ bis $a = 0,66$) und decken somit einen großen Bereich ab. Das Resultat des Elektronentransfers ist die Bildung eines Radikalanions und eines Elektronenloches in der Defektkavität. Folglich ist die Oberfläche positiv geladen und die höhere Adsorptionsenergie resultiert aus der erhöhten Coulomb-Anziehung. Die größten Adsorptionsenergien wurden in Modellen gefunden, in denen Sauerstoffatome des Moleküls in Richtung der Defektkavität deuten. In diesen Strukturen können die partiell negativ geladenen Sauerstoffatome stärker mit dem positiven elektrostatischen Potential innerhalb der Kavität wechselwirken.

Damit erklärt sich ebenfalls die stärkere Wechselwirkung zwischen den Carbonylsauerstoffatomen und den Oberflächenkationen, da die Carbonylsauerstoffatome im Gegensatz zum neutralen PTCDA-Molekül stärker negativ geladen sind. Darüber hinaus lassen sich so auch die besonders kleinen d_1 -Parameter in **C** and **F** erklären, da diese stärker verzerren, um die Interaktion zwischen den Carbonylsauerstoffatomen und dem Defekt zu maximieren. Das wird insbesondere für **F** deutlich (siehe Abbildung 6.2f)). Das Molekül rotiert in der xy -Ebene, um ein Carbonylsauerstoffatom über dem Defekt zu positionieren. Dieses Carbonylsauerstoffatom kommt dabei der Oberfläche sehr nah.

Obwohl es keine spektroskopischen Daten für das kombinierte System aus defekter Oberfläche und Molekül gibt, existieren doch experimentelle Daten für die isolierten Systeme. Diese Energieniveaus sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Für den Defekt kann lediglich ein experimenteller Bereich angegeben werden, da sich die experimentellen Werte deutlich voneinander unterscheiden und ausschließlich auf Daten über die elektronische Anregung

6.3. PTCDA-ADSORPTION AUF DER NaCl(100)-OBERFLÄCHE

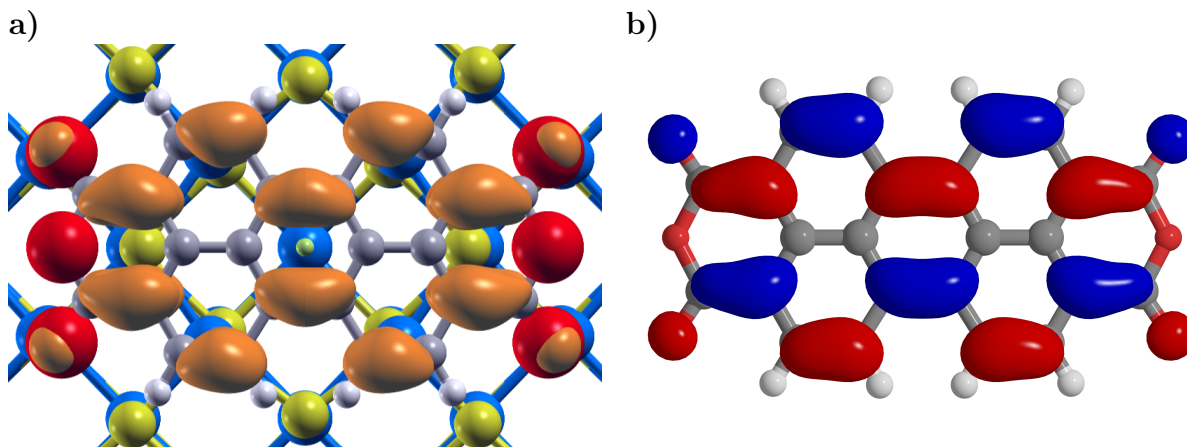


Abbildung 6.3: Vergleich zwischen **a)** der Elektronenspindichte des PTCDA: NaCl(100)*-Systems (**B**) ($\rho_\alpha - \rho_\beta$, Isowert = $0,001 e/\text{bohr}^3$) und **b)** dem LUMO von PTCDA in der Gasphase (Isowert = $0,02 e/\text{bohr}^3$). Beide wurden mit *sc-DDH/mod-def2-TZVPP*^[38,98] ($a = 0,43$) berechnet. Natriumatome sind hellblau, Chloratome sind gelb, Kohlenstoffatome sind grau, Sauerstoffatome sind rot, Wasserstoffatome sind weiß und die Isofläche der Spindichte ist in Orange dargestellt. Das Vorzeichenverhalten des Orbitals wird durch rote und blaue Isoflächen symbolisiert.

basieren. Im Mittel liegen die experimentellen Defektniveaus geringfügig unterhalb des LUMO von PTCDA in der Gasphase.

Ein detaillierterer Vergleich der berechneten Energieniveaus und der experimentellen Referenzen der isolierten Systeme ist in Tabelle 6.4 zu finden. Die Daten zeigen, dass jedes isolierte System einen unterschiedlichen Anteil an Fockaustausch benötigt, um die bestmögliche Übereinstimmung mit dem Experiment zu liefern. Die besten Resultate für die intakte NaCl(100)-Oberfläche wurden mit dem *sc-DDH*- ($a = 0,43$) und dem *sc-DDRSH*-Funktional ($\omega = 0,155 a_0^{-1}$) erhalten. Für PTCDA ist ein höherer Anteil an Fockaustausch ($a = 0,66$) nötig. Der Anteil an Fockaustausch für PTCDA wurde anhand eines *sc- Δ SCF*-Ansatzes evaluiert, um *IP* und *EA* durch HOMO und LUMO des Moleküls in einem Ansatz analog zum Koopmans-Theorem^[111] zu beschreiben. Das Resultat der *sc-DDRSH*-Methode hingegen ist vergleichbar mit dem aus dem Δ SCF-Ansatz. Für das Energieniveau des F_S -Zentrums gestaltet sich der Vergleich deutlich schwieriger, da experimentelle Daten zu F_S -Zentren rar sind. Zudem erstrecken sich die Angaben für die elektronische Anregungsenergie des Defektes über einen Bereich, der von 2,0 bis 3,4 eV^[29,212–214] reicht. Um eine Abschätzung des elektronischen Defektniveaus zu erhalten, werden die Anregungsenergien vom experimentellen Leitungsbandminimum der stöchiometrischen Oberfläche von $-0,53 \text{ eV}$ ^[86,139,154] subtrahiert. Als Resultat wird für das Defektniveau ein experimenteller Bereich von $-2,5$ bis $-3,9 \text{ eV}$ erhalten. Frühe theoretische Arbeiten schlagen Werte zwischen 2,0 und 2,9 eV für die elektronische Anregung vor, je nachdem, was für ein klassisches Ionenpotential gewählt wurde.^[219,220] Diese theoretischen Untersuchungen legen nahe, dass die Anregung von einem $1s$ -Grundzustand in einen $2p$ -angeregten Zustand stattfindet. Der angeregte Zustand liegt dabei energetisch unter-

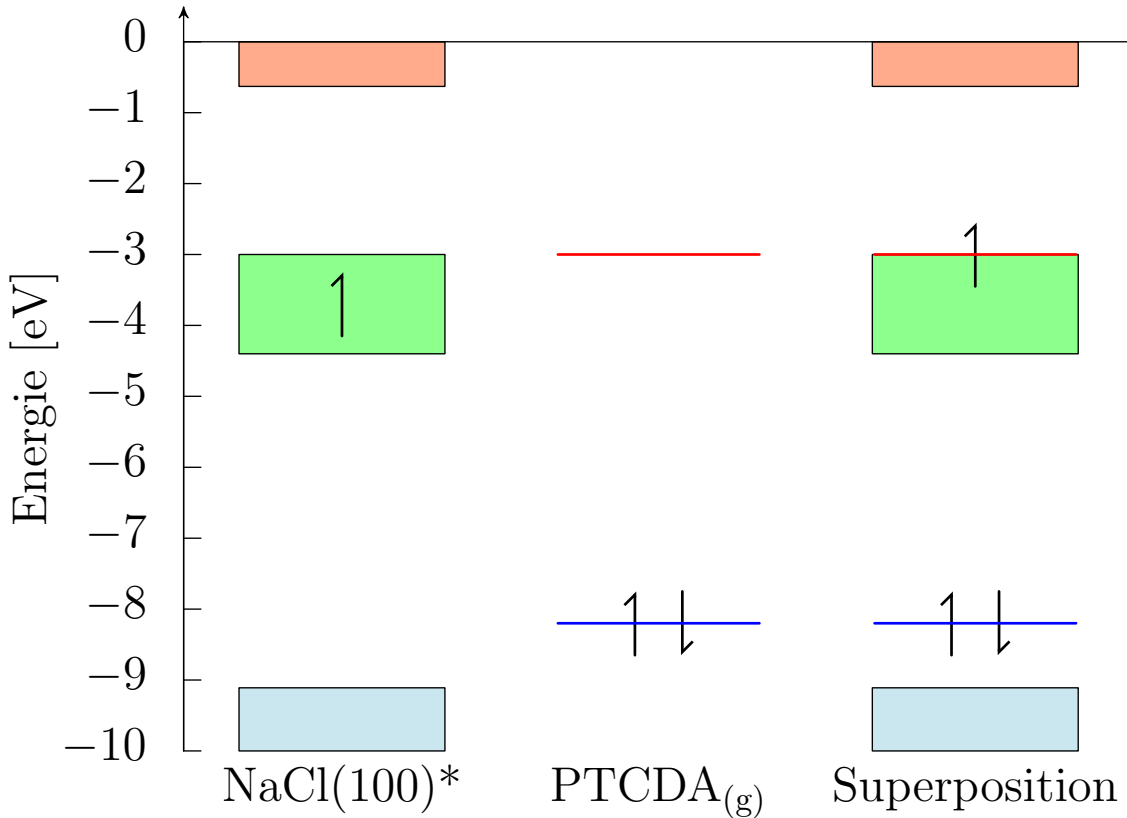


Abbildung 6.4: Experimentelle Energieniveaus der isolierten Systeme bestehend aus der NaCl(100)-Oberfläche^[86,136,139,154], dem F_S Defektniveaus^[29,86,212–214] und dem PTCDA-Molekül in der Gasphase^[215–218]. Die NaCl-Valenzbänder sind durch hellblaue und die Leitungsbänder durch hellrote Flächen dargestellt. Das HOMO des Moleküls ist als blaue und das LUMO als rote Linie gegeben. Der angegebene Bereich des Defektniveaus ist als grüne Fläche angegeben.

halb des CBM der NaCl(100)-Oberfläche. Clark *et al.*^[220] haben darüber hinaus die absolute Position des $2p$ -Zustands berechnet. Laut ihrer Berechnungen liegt dieses Niveau bei -1 eV, was ungefähr $0,5$ eV unterhalb des NaCl-CBM ist. Diese Abschätzung der excitonischen Effekte verschiebt den experimentellen Bereich des F_S -Niveaus noch einmal in einen Bereich zwischen $-3,0$ und $-4,4$ eV. Das erhaltene sc-DDH-Defektniveau liegt innerhalb des abgeschätzten Bereichs und das sc-DDRSH-Defektniveau liegt $\sim 0,4$ eV unterhalb des tiefsten experimentellen Wertes. Obwohl der Bereich der experimentellen Defektniveaus mit $1,4$ eV recht groß ist, wird davon ausgegangen, dass sc-DDH verlässliche Defektniveaus liefert, da es auch eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentellen Bandpositionen der intakten Oberfläche liefert. Darüber hinaus hat die Untersuchung von Sauerstofffehlstellen in Metalloxidhalbleitern mit Hilfe von sc-DDH-Funktionalen bereits gute Resultate ergeben.^[88] Es kann daher davon ausgegangen werden, dass sc-DDRSH das Defektniveau überstabilisiert und PBE wie erwartet einen zu hohen Wert liefert.

Obwohl alle Methoden übereinstimmend einen Elektronentransfer vom Defekt zum Molekül vorhersagen, wird im Folgenden die Funktionalabhängigkeit kurz diskutiert. Die

6.3. PTCDA-ADSORPTION AUF DER NaCl(100)-OBERFLÄCHE

speziell abgestimmten Methoden liefern eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Energieniveaus für die Systeme, für die sie angepasst wurden (sc-DDH und sc-DDRSH für NaCl und sc- Δ SCF für PTCDA). Die Beschreibung der restlichen Systeme ist hingegen nicht optimal. Trotzdem legen die Ergebnisse in Tabelle 6.4 nahe, dass sc-DDH- und sc-DDRSH-Methoden einen guten Kompromiss darstellen. Aus diesem Grund wird die Verwendung von sc-DDH- und sc-DDRSH-Methoden für Adsorptionsstudien an großen Systemen empfohlen, die nicht ohne Weiteres mit aufwendigeren Methoden berechnet werden können. Trotz der nicht vernachlässigbaren Abweichung von absoluten und relativen Positionen der relevanten Energieniveaus (EA von PTCDA und ε_{Def} von NaCl(100)^{*}) sagen sämtliche betrachteten Methoden einen vollständigen Elektronentransfer des Defektelektrons vom F_S -Zentrum zu PTCDA voraus. Dies ist sogar dann der Fall, wenn das berechnete LUMO von PTCDA in der Gasphase energetisch höher liegt als das Defektniveau des F_S -Zentrums (siehe die sc-DDH-Resultate in Abbildung 6.5).

Der Elektronentransfer kommt dennoch zu Stande, da das LUMO des Moleküls um 1,9 eV gegenüber dem LUMO in der Gasphase und dem LUMO auf der intakten NaCl(100)-Oberfläche abgesenkt wird. Ein vergleichbarer Trend wurde bereits von Chen *et al.*^[26] für die Adsorption von Salicylsäure auf F_S -Zentren der NaCl(100)-Oberfläche beobachtet. Die Absenkung des PTCDA-LUMO resultiert aus der Wechselwirkung mit der positiv geladenen Oberfläche, da das PTCDA-Anion den entgegengesetzten Trend offenbart. In diesem Fall führt die Ionisierung dazu, dass das LUMO um circa 1,5 eV im Vergleich zum neutralen Molekül angehoben wird. Der stabilisierende Effekt

Tabelle 6.4: Berechnete Energieniveaus des neutralen (PTCDA_(g)) und anionischen (PTCDA_(g)^{•-}) PTCDA-Moleküls in der Gasphase, der intakten NaCl(100)-Oberfläche und des F_S -Zentrums der NaCl(100)-Oberfläche (NaCl(100)^{*}). Die Energieniveaus wurden mithilfe des PBE-Funktional mit verschiedenen Anteilen an Fockaustausch und der mod-*def2*-TZVPP^[38,98] Basis erhalten. Die berücksichtigten Varianten sind PBE ($a = 0$), PBE0 ($a = 0,25$), sc-DDH ($a = 0,43$), sc- Δ SCF ($a = 0,66$) und sc-DDRSH ($b = 1$, $\omega = 0,155 a_0^{-1}$). Die berechneten Energieniveaus werden mit experimentellen und theoretischen Referenzen verglichen. Alle Werte sind in eV angegeben.

System		PBE	PBE0	sc-DDH	sc- Δ SCF	sc-DDRSH	Ref.
		$a = 0$	$a = 0,25$	$a = 0,43$	$a = 0,66$	$\omega = 0,155 a_0^{-1}$	
PTCDA _(g)	HOMO	-6,11	-6,83	-7,39	-8,12	-8,13	-8,20 ^a
	LUMO	-4,62	-4,14	-3,76	-3,25	-3,51	-3,00 ^b
PTCDA _(g) ^{•-}	HOMO	-2,73	-3,64	-4,34	-3,12	-3,03	—
	HOMO-1	-1,43	-2,01	-5,78	-5,26	-4,98	—
NaCl(100)	VBM	-6,84	-8,16	-9,14	-10,39	-9,25	-9,11 ^c
	CBM	-1,62	-0,90	-0,39	0,20	-0,43	-0,53 ^d
NaCl(100) [*]	ε_{Def}	-2,87	-3,44	-3,90	-4,50	-4,84	-3,0 - -4,4 ^e

^aRefs. 215–217; ^bRefs. 218; ^cRefs. 86,136,154; ^dRefs. 86,139,154; ^eRefs. 29,86,212–214, siehe Text

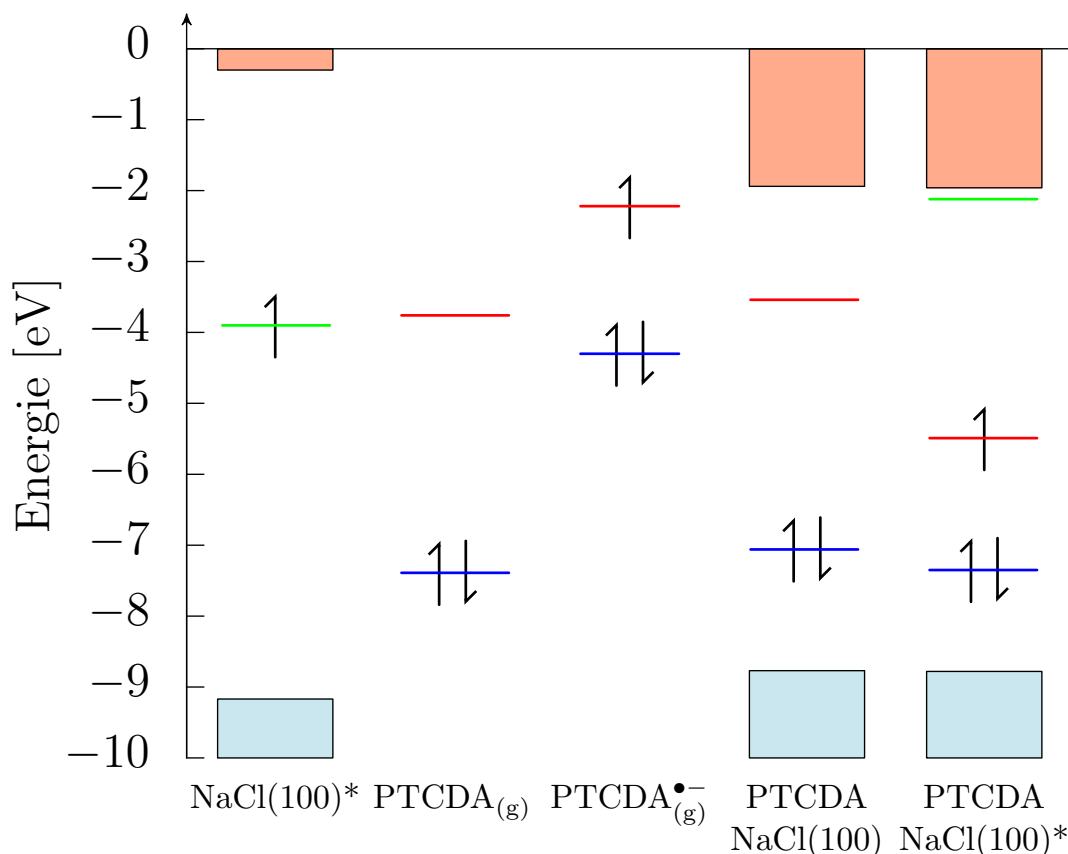


Abbildung 6.5: Mit *sc-DDH/mod-def2-TZVPP*^[38,98] berechnete Energieniveaus der isolierten Systeme und des kombinierten Systems (**B**). Die NaCl-Valenzbänder sind durch hellblaue und die Leitungsbander durch hellrote Flächen dargestellt. Das HOMO des Moleküls ist als blaue, das LUMO als rote und das Defektniveau als grüne Linie gegeben.

kommt durch die Coulombanziehung zwischen dem Elektron im LUMO des Moleküls und dem positiven elektrostatischen Potential der leeren Fehlstelle zustande. Demnach muss das LUMO eines freien Adsorbatmoleküls nicht notwendigerweise eine niedrigere Energie als das Defektniveau aufweisen, damit ein Elektronentransfer auftreten kann.

Die identifizierten Effekte sollten auch einen Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften des Adsorbatsystems haben. Deshalb wurden die IR-Spektren von PTCDA in der Gasphase, adsorbiert auf der intakten NaCl(100)-Oberfläche **A** und in der Gegenwart eines F_S -Zentrums **D** berechnet. Die Spektren sind in Abbildung 6.6 zu finden. Die meisten Schwingungsniveaus von PTCDA sind von der Adsorption auf der intakten NaCl-Oberfläche annähernd unbeeinflusst. Das ist in guter Übereinstimmung mit vorangegangenen Arbeiten^[81,198]. Dafür sind die Schwingungsniveaus, die von der Adsorption beeinflusst werden, sehr charakteristisch. Im Folgenden werden ausgewählte Schwingungsniveaus des neutralen PTCDA-Moleküls in der Gasphase und des PTCDA-Anions in der Gasphase mit denen von adsorbiertem PTCDA auf der intakten NaCl(100)-Oberfläche und in der Anwesenheit eines F_S -Zentrums verglichen. Ein Vergleich der betreffenden

6.3. PTCDA-ADSORPTION AUF DER NaCl(100)-OBERFLÄCHE

Schwingungsniveaus kann auch in Tabelle 6.5 gefunden werden. Abbildungen der diskutierten Normalmoden sind im Anhang zu finden.

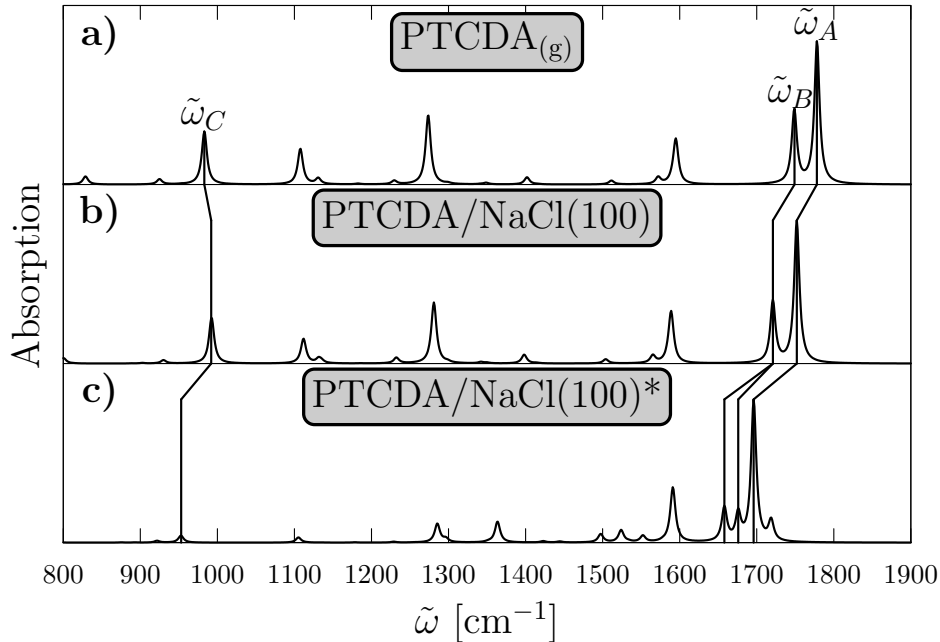


Abbildung 6.6: Berechnete IR-Spektren von **a)** PTCDA in der Gasphase, **b)** adsorbiert auf der intakten NaCl(100)-Oberfläche (**A**) und **c)** in Anwesenheit eines F_S-Zentrums (**D**). (PBE/pob-TZVP-rev1^[100]; 6-311G**^[72])

Asymmetrische Carbonylstreckschwingungen geben im Allgemeinen sehr charakteristische Banden und sind deshalb auch im IR-Spektrum von PTCDA deutlich sichtbar. Die Signale $\tilde{\omega}_A$ und $\tilde{\omega}_B$ im berechneten PBE-IR-Spektrum von PTCDA (Abbildung 6.6) können solchen Carbonylstreckschwingungen zugeordnet werden und sind die intensivsten Signale im Spektrum. Im Falle des Gasphasenanions sind $\tilde{\omega}_A$ und $\tilde{\omega}_B$ im Vergleich zum neutralen Molekül um ~ 40 cm⁻¹ rotverschoben. Die Carbonylbindung im Anion ist schwächer als im neutralen Molekül, da das LUMO antibindenden Charakter in den Carbonylbindungen aufweist (siehe Abbildung 6.3b)). Die Adsorption auf der intakten Oberfläche verursacht den gleichen Trend, obwohl das Molekül neutral ist. Der Grund dafür ist die attraktive Coulombwechselwirkung zwischen den Carbonylsauerstoffatomen und den Kationen der Oberfläche, welche bereits auf der intakten Oberfläche stark ist. Die Adsorption in der Nähe eines F_S-Zentrums verursacht eine weitere Rotverschiebung um ~ 40 cm⁻¹. Dies entspricht ungefähr der Rotverschiebung, die durch die Ionisierung in der Gasphase verursacht wird. Die vormals entartete Schwingung $\tilde{\omega}_B$ in Abbildung 6.6 spaltet in **D** auf. Die Entartung wird aufgehoben, da in **D** eine Anhydridgruppe näher an der Oberflächenfehlstelle lokalisiert ist als die andere, was in einer erhöhten Anziehung resultiert.

Ähnliche Effekte treten auch bei $\tilde{\omega}_C$ auf, welches einer asymmetrischen Valenzschwingung des Anhydridsauerstoffatoms und der Carbonylkohlenstoffatome zugeordnet werden kann.

Tabelle 6.5: Vergleich ausgewählter Schwingungsniveaus des neutralen ($\text{PTCDA}_{(g)}$) und anionischen ($\text{PTCDA}_{(g)}^{\bullet-}$) PTCDA-Moleküls in der Gasphase, von PTCDA adsorbiert auf der intakten NaCl(100)-Oberfläche ($\text{PTCDA}/\text{NaCl}(100)$) und in der Anwesenheit eines F_S -Zentrums der NaCl(100)-Oberfläche ($\text{PTCDA}/\text{NaCl}(100)^*$). Die betrachteten Schwingungsniveaus gehören zu den markierten Signalen in Abbildung 6.6. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben. (PBE/pob-TZVP-rev1^[100]; 6-311G**^[72])

Signal (Abbildung 6.6)	$\text{PTCDA}_{(g)}$	$\text{PTCDA}_{(g)}^{\bullet-}$	$\text{PTCDA}/$ NaCl(100) (A)	$\text{PTCDA}/$ NaCl(100)* (D)
$\tilde{\omega}_A$	1778	1734	1752	1696
$\tilde{\omega}_B$	1749	1706	1721	[1676/1658]
$\tilde{\omega}_C$	983	938	992	953

6.4 Adsorption chlorierter Benzolderivate

Für PTCDA^[221] und Salicylsäure^[26] wurde bereits gezeigt, dass sie durch F_S -Zentren der NaCl(100)-Oberfläche reduziert werden können. Es bleibt jedoch fraglich, ob dieses Phänomen auch auf andere Moleküle übertragen werden kann, welche Eigenschaften solche Moleküle haben müssen und ob das Phänomen chemisch nutzbar gemacht werden kann. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass die Energie des LUMOs des Moleküls eine entscheidende Rolle spielt. Für die Untersuchung ähnlicher Verbindungen mit unterschiedlicher Elektronenaffinität bieten sich chlorierte Benzolderivate an. Ihre Elektronenaffinität steigt mit dem Chlorierungsgrad und ist kaum vom Substitutionsmuster abhängig.^[222] Es ist bekannt, dass Hexachlorbenzol (HCB) und auch andere chlorierte Verbindungen reaktiv unter Abspaltung von Chloridionen abgebaut werden können.^[199,202–207] Dies ist vor allem für das HCB von Interesse, da es hoch toxisch ist und es mittlerweile internationale Verbote gegen seinen Einsatz gibt.^[208] Aus diesem Grund wird hier die Adsorption von Benzol und von chlorierten Benzolderivaten auf der NaCl(100)-Oberfläche und in Anwesenheit von F_S -Zentren der NaCl(100)-Oberfläche untersucht.

6.4.1 Adsorption auf der intakten Oberfläche

Bei der Adsorption von Benzol und seinen chlorierten Derivaten auf der intakten NaCl(100)-Oberfläche ergeben sich mehrere mögliche Adsorptionspositionen. Das Molekül kann mit seinem Zentrum über einem Oberflächenanion oder einem Oberflächenkation adsorbieren. Zudem können durch Drehungen des Moleküls weitere Adsorptionsgeometrien generiert werden. Die Berechnung der Adsorptionsenergie zeigt aber, dass sich die Adsorptionspositionen energetisch kaum unterscheiden (siehe Anhang). Auch die Adsorptionsenergien der Chlorobenzole unterscheiden sich nur geringfügig von denen des unsubstituierten Benzols. Aus diesem Grund wird ein Adsorptionsmodell gewählt, bei dem das Zentrum des Kohlenstoffrings über einem Oberflächenanion platziert wird. Diese Modellierung ermöglicht die größtmögliche Ausnutzung von Symmetrie bei der Adsorption auf Oberflächendefekten. Diese Adsorptionsposition ist in Abbildung 6.7 zu sehen. Ohne die Verwendung einer externen Dispersionskorrektur sind die CP-korrigierten Adsorptionsenergien (PBE/pop-TZVP-rev1; 6-311G**-Niveau) in der Größenordnung von $-0,1$ eV. Mit der externen Dispersionskorrektur betragen die Adsorptionsenergien ca. $-0,7$ eV. Der Adsorptionsprozess wird deutlich stärker durch Dispersionswechselwirkungen beeinflusst als bei PTCDA, das zu einem großen Teil durch elektrostatische Wechselwirkungen an die Oberfläche gebunden ist. Dieser größere Einfluss der Dispersionswechselwirkungen macht sich auch bei der Adsorptionsgeometrie bemerkbar. Die Verwendung von Dispersionskorrekturen sorgt dafür, dass sich die Moleküle um ca. $0,2 \text{ \AA}$ an die Oberfläche annähern. Trotzdem wird auch bei diesen Modellen aus den gleichen Gründen wie bei PTCDA auf die Verwendung von Dispersionskorrekturen während der Geometrieoptimie-

zung verzichtet. Eine Annäherung der Adsorbate an die Oberfläche würde überdies einen Elektronentransfer vom F_S -Zentrum auf das Molekül sogar noch begünstigen.

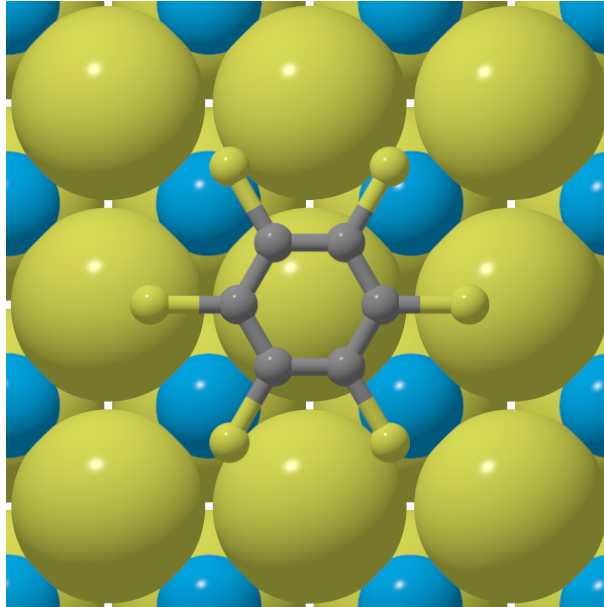


Abbildung 6.7: Untersuchte Adsorptionsposition von Hexachlorbenzol auf der intakten NaCl(100)-Oberfläche. Natriumatome sind hellblau, Chloratome sind gelb und Kohlenstoffatome sind grau dargestellt.

6.4.2 Adsorption auf der defekten Oberfläche

Um die Frage zu klären, ob F_S -Zentren in der NaCl(100)-Oberflächen potentielle Reduktionsmittel für chlorierte Benzolderivate darstellen, wurde auch die Adsorption in der Anwesenheit von F_S -Zentren untersucht. Dafür wurde der Defekt zentral unter dem Kohlenstoffring modelliert. Abgesehen davon, dass aufgrund der geringeren Molekülgröße lediglich 4×4 -Oberflächensuperzellen verwendet wurden, unterscheidet sich die Modellierung nicht von der Prozedur, die für die Untersuchung von PTCDA verwendet wurde. Für alle chlorierten Benzolderivate wird sowohl mit PBE als auch mit dem sc-DDH-Funktional ein Elektronentransfer auf das Molekül vorhergesagt. Dies war zu erwarten, da das Monochlorbenzol eine EA von $-0,14 \text{ eV}^{[222]}$ aufweist und die EA von Salicylsäure, für die der Elektronenübertrag bereits nachgewiesen wurde^[26,31], bei $-0,2 \text{ eV}^{[223]}$ liegt. Die EA von unsubstituiertem Benzol hingegen ist $-1,15 \text{ eV}^{[224]}$ und das Molekül wird laut den DFT-Rechnungen nicht durch das F_S -Zentrum reduziert. Demnach scheinen die F_S -Zentren der NaCl(100)-Oberfläche maximal Moleküle zu reduzieren, deren LUMO in der Gasphase leicht oberhalb des Vakuumniveaus liegt.

Die Adsorptionsenergien der Moleküle auf der intakten Oberfläche und in Anwesenheit von F_S -Zentren sind in Tabelle 6.6 gelistet und in Tabelle 6.7 werden die Energien der Grenzorbitale von Benzol und HCB gegenübergestellt. Der Elektronentransfer führt

6.4. ADSORPTION CHLORIRTER BENZOLDERIVATE

Tabelle 6.6: Vergleich der dispersions- und CP-korrigierten Adsorptionsenergien von Benzol und chlorierten Benzolderivaten auf der intakten NaCl(100)-Oberfläche und in der Gegenwart von F_S -Zentren. Bei der Adsorption in der Gegenwart von F_S -Zentren werden die Adsorptionsenergien für die dissoziative (Dissoziiert/NaCl*) und die nicht-dissoziative (Mol./NaCl*) Form unterschieden. Alle Werte sind in eV angegeben. (PBE/pob-TZVP-rev1; 6-311G**))

System	Benzol	Mono	Di	Tri	Tetra	Penta	Hexa
Mol./NaCl	-0,65	-0,71	-0,75	-0,65	-0,75	-0,73	-0,65
Mol./NaCl*	-0,87	-0,71	-0,80	-0,91	-1,07	-1,44	-1,70
Dissoziiert/NaCl*	—	-2,96	-2,86	-1,29	-1,98	-3,28	-2,34

durch die stärkere elektrostatische Wechselwirkung erneut zu einer Erhöhung der Adsorptionsenergie. Obwohl für das unsubstituierte Benzol kein Elektronentransfer gefunden wird, erhöht sich die Adsorptionsenergie um ca. 34 % und es wird eine deutliche Absenkung der Energieniveaus gefunden. Dies zeigt, dass die starke Interaktion zwischen F_S -Zentren und adsorbierten Molekülen nicht durch den Elektronentransfer bedingt wird, sondern der Elektronentransfer ein Resultat der Wechselwirkung ist. Alle Methoden zeigen übereinstimmend, dass das abgesenkte LUMO von Benzol knapp oberhalb des Defektiveaus (vgl. Tabelle 6.4) liegt.

Tabelle 6.7: Vergleich berechneter Energieniveaus von Benzol und HCB. Es werden die Energien der neutralen (Mol._(g)) und anionischen (Mol._(g)^{•-}) Moleküle in der Gasphase, adsorbiert auf der intakten NaCl(100)-Oberfläche (Mol./NaCl) und in Anwesenheit von F_S -Zentren der NaCl(100)-Oberfläche (Mol./NaCl*) verglichen. Die Daten wurden mithilfe des PBE-Funktional mit verschiedenen Anteilen an Fockaustausch und der mod-*def2*-TZVPP^[38,98] Basis erhalten. Die berücksichtigten Varianten sind PBE ($a = 0$) sc-DDH ($a = 0,43$) und sc-DDRSH ($b = 1, \omega = 0,155 a_0^{-1}$). Die berechneten Energieniveaus der Gasphasenmoleküle werden mit experimentellen Referenzen verglichen. Alle Werte sind in eV angegeben.

		PBE		sc-DDH		sc-DDRSH		Ref.	
		$a = 0$		$a = 0,43$		$\omega = 0,155 a_0^{-1}$		—	
		Benzol	HCB	Benzol	HCB	Benzol	HCB	Benzol	HCB
Mol. _g	HOMO	-6,19	-6,46	-7,89	-8,36	-8,62	-8,78	-9,24 ^a	-8,98 ^b
	LUMO	-1,05	-2,61	0,57	-1,15	0,56	-0,99	1,15 ^c	-0,98 ^d
Mol. _g ^{•-}	HOMO+1	-0,47	-2,14	-2,54	-4,02	-2,92	-4,47	—	—
	HOMO	4,49	1,57	2,97	1,10	2,24	-0,08	—	—
Mol./NaCl	HOMO	-6,42	-6,41	-8,13	-8,30	-8,84	-8,72	—	—
	LUMO	-1,56	-2,76	-0,31	-1,28	-0,38	-1,22	—	—
Mol./NaCl*	HOMO	-6,65	-6,15	-8,32	-8,20	-9,06	-8,48	—	—
	LUMO	-2,29	-3,63	-3,34	-4,66	-4,24	-5,49	—	—

^aRef. 225; ^bRef. 226; ^cRef. 224; ^dRef. 222

Die intakte Oberfläche hat wie bereits beim PTCDA nur einen geringen Einfluss auf die absoluten Lagen der Energieniveaus der adsorbierten Moleküle und die Energieniveaus der Gasphasenanionen werden zu höheren Energien verschoben. Zusätzlich hat sich gezeigt, dass das Platzieren einer negativen Punktladung über der Ringebene des Moleküls ebenfalls eine Anhebung der Energieniveaus zur Folge hat. Eine Absenkung der Niveaus wird nur durch eine positive Punktladung erreicht. Dies erscheint paradox, da durch die Generierung des F_S -Zentrums ein Chloridion lediglich durch eine negative Ladung in Form eines Elektrons, das im Gitterpotential gebunden ist, ausgetauscht wird. Durch den Vergleich des elektrostatischen Potentials der intakten Oberfläche und der des F_S -Zentrums lässt sich das scheinbare Paradoxon auflösen. Die beiden elektrostatischen Potentialenergiekarten sind einander in Abbildung 6.8 gegenübergestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass nur im Zentrum der Kavität ein negatives elektrostatisches Potential vorherrscht. An den Rändern hingegen ergibt sich ein positives elektrostatisches Potential, das auch deutlich weiter ins Vakuum hinausreicht als das positive Potential zwischen den Chloridionen der intakten Oberfläche. Dieses positive elektrostatische Potential bedingt die Absenkung des LUMOs der adsorbierten Moleküle.

Dieses Phänomen lässt sich auf die Delokalisierung des Defektelektrons zurückführen. Aus der Literatur ist bekannt, dass F_S -Zentren deutlich stärker delokalisiert sind als F_B -Zentren.^[227] F_S -Zentren sind sogar über die Kavität hinaus delokalisiert. Die Spindichte und die Mulliken- und Hirshfeldladungsanalyse deuten darauf hin, dass das Elektron nicht nur im Zentrum der Kavität, sondern teilweise auch auf den umliegenden Kationen zu finden ist.

Aufgrund des Elektronenübertrags und der daraus resultierenden stärkeren Coulombwechselwirkung zwischen dem Radikalanion und der positiv geladenen Oberflä-

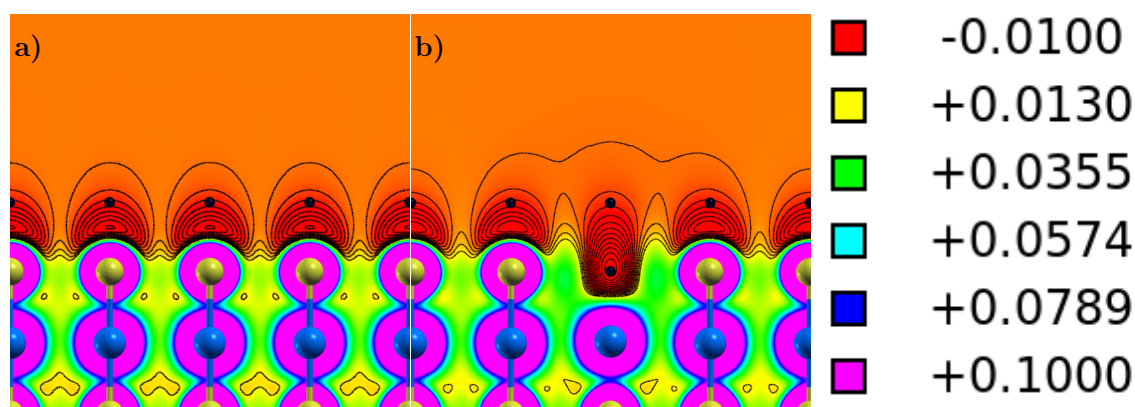


Abbildung 6.8: Vergleich zwischen den berechneten elektrostatischen Potentialen der intakten NaCl(100)-Oberfläche (a) und eines F_S -Zentrums der NaCl(100)-Oberfläche (b). Natriumatome sind hellblau, Chloratome sind gelb, Kohlenstoffatome sind grau, Sauerstoffatome sind rot, Wasserstoffatome sind weiß und die Positionen der Ghostatome sind durch schwarze Kugeln dargestellt. (sc-DDH/mod-*def2*-TZVPP^[38,98])

6.4. ADSORPTION CHLORIRTER BENZOLDERIVATE

che nähern sich die Radikalanionen, wie es bereits bei PTCDA der Fall war, ebenfalls der Oberfläche an. Neben dieser Annäherung an die Oberfläche kam es während der PBE/pob-TZVP-rev1; 6-311G**-Geometrieoptimierung in vielen Fällen zur Abspaltung eines Chloridions von dem jeweiligen chlorierten Benzolderivat. Das abgespaltene Chloridion hat sich im weiteren Verlauf der Optimierung entweder in die vormals defekte Oberfläche eingelagert und den Defekt somit ausgeheilt oder es ist als Adatom über einem Oberflächenkation adsorbiert. Diese dissoziative Adsorption liefert deutlich höhere Adsorptionsenergien als die nicht-dissoziative Adsorption (siehe Tabelle 6.6). Die geringe Stabilisierung des dissoziierten Trichlorbenzols ist darauf zurückzuführen, dass sich das Chloridion bei der Geometrieoptimierung nicht in die Defektkavität eingelagert hat, sondern als Adatom oberhalb eines Oberflächenkations adsorbiert ist. Da auf die Ausnutzung der Symmetrie teilweise oder vollständig verzichtet werden musste, damit das Molekül während der Geometrieoptimierung dissoziieren kann, war die Geometrieoptimierung mit sc-DDH/mod-*def2*-TZVPP nur für wenige Systeme durchführbar. Sie wurde deshalb exemplarisch nur für HCB durchgeführt. Während dieser Optimierung kam es jedoch nicht zur Abspaltung eines Chloridions. Dennoch ist die dissoziierte Struktur ca. 2,28 eV stabiler als die nicht dissoziierte Struktur. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion mit einer Energiebarriere verbunden ist.

Die Abspaltung von Chloridionen von den Gasphasenanionen wurde experimentell nachgewiesen.^[206] Während der Geometrieoptimierung der Radikalanionen in der Gasphase verzerren alle Geometrien deutlich. Die Chloratome bewegen sich aus der Ringebene heraus und die C–Cl-Bindungen werden länger. Ein Bruch der C–Cl-Bindung wurde während der PBE/pob-TZVP-rev1; 6-311G**-Geometrieoptimierung aber nur für Mono-, Di- und Trichlorbenzol beobachtet. Bei der sc-DDH/mod-*def2*-TZVPP-Geometrieoptimierung kam es lediglich bei Di- und Tetrachlorbenzol zu einem Bindungsbruch.

Während der PBE/pob-TZVP-rev1; 6-311G**-Geometrieoptimierung auf der defekten Oberfläche wurde die Dissoziation hingegen für alle chlorierten Benzolderivate spätestens dann gefunden, wenn der Defekt nicht zentral unterhalb des Moleküls, sondern sich neben dem Molekül befindet. Somit deutet alles darauf hin, dass die starke elektrostatische Wechselwirkung und die Stabilisierung des Chloridions durch den Einbau in die vormals defekte NaCl-Oberfläche der Dehalogenierung lediglich eine zusätzliche Triebkraft verleiht, der Prozess aber immer noch mit einer Energiebarriere verbunden ist. Es bleibt aber festzuhalten, dass F_S -Zentren der NaCl(100)-Oberfläche potentielle Reduktionsmittel für radikalische Dehalogenierungen darstellen.

6.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Wechselwirkung von F_S -Zentren der (100)-Oberfläche des prototypischen Isolators NaCl mit adsorbiertem PTCDA, Benzol und chlorierten Benzolderivaten untersucht. Die Untersuchungen wurden auf DFT-Niveau unter Verwendung periodischer Randbedingungen und atomzentrierter Basisfunktionen durchgeführt. Die elektronischen Eigenschaften wurden mittels verschiedener Hybridvarianten des PBE-Funktional mit unterschiedlichen Mengen an Fockaustausch berechnet. Der Anteil an Fockaustausch wurde über verschiedene Ansätze nicht-empirisch bestimmt. Zusätzlich wurde ein Ansatz verwendet, der auf langreichweitig korrigierten Hybridfunktionalen beruht und deren Separationsparameter auf die freie Oberfläche angepasst wurde.

Die Entstehung eines F_S -Zentrums führt zum Auftreten eines Defektenergieniveaus zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband der Oberfläche. Das HOMO und das LUMO des PTCDA-Moleküls sind ebenfalls in der Bandlücke der Oberfläche lokalisiert. Die Berechnungen zeigen, dass ein Elektronentransfer vom Defektniveau zum LUMO des PTCDA unabhängig von der verwendeten Methode stattfindet. Allerdings sind die unterschiedlichen Methoden dennoch nicht gleich gut dafür geeignet, die elektronische Struktur der einzelnen Bestandteile der Systeme zu untersuchen. Das sc-DDH-Funktional und das sc-DDRSH-Funktional stellen aber einen guten Kompromiss für alle Systeme dar und deshalb empfiehlt es sich, diese Funktionale für die Untersuchung großer Adsorbatsysteme zu verwenden, die nicht ohne Weiteres mit anspruchsvolleren Methoden berechnet werden können.

Der Übertrag des Defektelektrons auf das Molekül führt zur Bildung eines PTCDA-Radikalanions und einer positiv geladenen Oberfläche. Die zusätzliche attraktive Coulombwechselwirkung führt zu einer gesteigerten Adsorptionsenergie und zu Änderungen der Adsorptionsgeometrie. Adsorptionspositionen, bei denen Sauerstoffatome des PTCDA in Richtung der Defektkavität zeigen, sind dabei bevorzugt. Aufgrund von attraktiven Coulombwechselwirkungen zwischen den Carbonylsauerstoffatomen und den darunter liegenden Oberflächenkationen nimmt das Molekül bereits auf der intakten Oberfläche eine deutlich gebogene Konformation ein. Der Anstieg der Ladungsdichte auf dem Molekül verstärkt diesen Effekt noch. Die Adsorption von Molekülen auf der NaCl(100)*-Oberfläche führt zu einer Absenkung des LUMOs. Die Absenkung der unbesetzten Energieniveaus adsorbierter Moleküle resultiert aus der Wechselwirkung mit einem positiven elektrostatischen Potential über der Defektkavität. Dieses positive elektrostatische Potential resultiert aus einer Delokalisierung des Defektelektrons über die Grenzen der Kavität hinaus. Eine energetische Absenkung des LUMOs unter das Defektniveau führt zu einem Elektronentransfer, weshalb dann das ehemalige LUMO des Moleküls im Grundzustand des Adsorbatsystems einfach besetzt ist. Die Beobachtung, dass es zu einer deutlichen Absenkung der LUMO-Energie kommt, gibt Grund zu der Annahme, dass das Defektniveau nicht notwendigerweise eine höhere Energie haben muss als das LUMO des Gasphasen-

6.5. ZUSAMMENFASSUNG

moleküls, damit ein Elektronentransfer auftreten kann. Die Resultate sind in guter Übereinstimmung mit vorangegangenen Studien,^[26] bei denen die Adsorption von Salicylsäure auf F_S -Zentren der NaCl(100)-Oberfläche untersucht wurde. Der Elektronentransfer hat auch einen starken Einfluss auf das IR-Spektrum von PTCDA. Die Carbonylbindungen werden durch den Elektronentransfer geschwächt und die intensiven Banden, die asymmetrischen Carbonylstreckschwingungen zugeordnet werden können, sind aus diesem Grund rotverschoben.

Bei der Untersuchung der chlorierten Benzolderivate ergibt sich ebenfalls eine Reduktion der Moleküle durch F_S -Zentren. In Folge des Elektronentransfers spalten diese ein Chloridion ab, das sich anschließend in die Defektkavität einlagert. Auch in der Gasphase spalten die zugehörigen Radikalanionen Chloridionen ab. Durch die starke Coulombwechselwirkung zwischen dem Radikalanion und der positiv geladenen Oberfläche und durch die Stabilisierung des Chloridions in der Defektkavität erhält die Dehalogenierung zusätzliche Triebkraft.

Experimentelle Studien^[228,229] zu den Energieniveaus von F-Zentren in verschiedenen Alkalihalogeniden deuten darauf hin, dass dieses Phänomen nicht auf NaCl beschränkt ist. Im Prinzip befinden sich alle Alkalihalogenid-F-Zentrenniveaus in einem passenden Energiebereich für die Reduktion organischer Moleküle. Alkalihalogenide mit größerer Gitterkonstante sollten sogar noch eine gesteigerte Reaktivität aufweisen, da das Defektniveau mit steigender Gitterkonstante angehoben wird.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Adsorption von organischen Molekülen auf Nichtleiteroberflächen und der Einfluss der Oberflächenwechselwirkung auf das spektroskopische Verhalten der Moleküle theoretisch untersucht. Im Zentrum stand die Adsorption von 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) auf der NaCl(100)-Oberfläche und der KCl(100)-Oberfläche.

Ein Ziel bestand darin, die Unterschiede in den experimentellen schwingungsaufgelösten Fluoreszenzspektren von PTCDA an Stufenkanten der NaCl(100)- und der KCl(100)-Oberfläche zu erklären. Im Fluoreszenzspektrum von PTCDA an Stufenkanten von KCl sind mehr Signale sichtbar als im analogen Spektrum auf NaCl, obwohl sich die Adsorptionspositionen auf beiden Oberflächen nicht unterscheiden. Dafür wurden die Schwingungen von PTCDA im Grundzustand und im ersten elektronisch angeregten Zustand berechnet und das Spektrum durch explizite Berechnung der Franck-Condon-Faktoren simuliert. Um den Einfluss der Oberfläche miteinzubeziehen, sind in Punktladungen eingebettete Clustermodelle verwendet worden, auf denen das Molekül adsorbiert wurde. Mithilfe verschiedener Clustermodelle war es möglich, das Auftreten der zusätzlichen Signale auf zwei Faktoren zurückzuführen. Zum einen kommt es bei der Adsorption an der Stufenkante zu einer Erniedrigung der Symmetrie und zum anderen wurde auf der NaCl-Oberfläche eine stärkere Verzerrung des Moleküls in Folge des elektronischen Übergangs gefunden, als es auf der KCl-Oberfläche der Fall ist. Darüber hinaus war eine eindeutige Zuordnung der Signale im simulierten Spektrum zu denen im experimentellen Spektrum möglich.

Für die vorgestellte Simulation der Fluoreszenzspektren ist die elektronische Wechselwirkung zwischen dem Molekül und der Oberfläche von untergeordneter Rolle. Um aber auch Adsorptionsphänomene beschreiben zu können, bei denen die elektronische Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Molekül von größerer Bedeutung sind, wurde im zweiten Teil der Arbeit die Leistungsfähigkeit von sogenannten selbstkonsistenten dielektrisch abhängigen globalen Hybridfunktionalen (sc-DDH) auf Basis des PBE-Funktional im Vergleich mit dem PBE0-Funktional untersucht. Ein besonderes Augenmerk wurde da-

bei auf die Basissatzabhängigkeit der berechneten physikalischen Observablen gerichtet, indem der Basissatz aus atomzentrierten Basisfunktionen systematisch vergrößert wurde.

Anhand eines Referenzsatzes von 29 Festkörpern konnte gezeigt werden, dass die berechneten fundamentalen Bandlücken und dielektrischen Konstanten bereits auf *def2*-TZVPP-Niveau als konvergiert angesehen werden können. Die mit dem sc-DDH-Funktional berechneten fundamentalen Bandlücken stimmen deutlich besser mit experimentellen Resultaten übereinstimmen als die entsprechenden Resultate des globalen Standard-Hybridfunktionals. Die experimentellen dielektrischen Konstanten hingegen werden durch das sc-DDH-Funktional systematisch überschätzt. Je polarisierbarer der untersuchte Festkörper ist, desto ausgeprägter ist dieser Effekt. Dieser Befund legt nahe, dass die Methodik der sc-DDH-Funktionale bei der Berechnung der dielektrischen Konstante leicht polarisierbarer Materialien zu großen Fehlern führt und für solche Systeme nicht verwendet werden sollte. Zusätzlich wurde eine Prozedur vorgeschlagen, um den Separationsparameter in reichweitenseparierten Hybridfunktionalen (RSH) anhand der berechneten dielektrischen Konstante für Oberflächenrechnungen nichtempirisch anzupassen. Für einen Testsatz aus 20 Halb- und Nichtleiteroberflächen wurden zum einen das vorgeschlagene sc-DDRSH-Funktional auf Basis des RSHX LDA-Funktional und zum anderen ein sc-DDH-Funktional auf Basis des PBE-Funktional zur Berechnung der elektronischen Struktur der Oberflächen herangezogen. Ein Vergleich mit Literaturwerten auf E^{GW}_0 -Niveau hat gezeigt, dass das sc-DDRSH-Funktional die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Ionisationspotentialen liefert. Die Abweichung der fundamentalen Bandlücken von der experimentellen Referenz ist bei den DFT-basierten Methoden insgesamt etwas größer als für E^{GW}_0 . Die Bandlücken, die mit dem sc-DDRSH-Funktional berechnet wurden, stimmen im Mittel aber besser mit der experimentellen Referenz überein als diejenigen, die mit dem sc-DDH-Funktional berechnet wurden.

Aufgrund des hohen Stellenwerts von NaCl in dieser Arbeit wurden die dielektrisch abhängigen Funktionale auf den NaCl-Festkörper und die NaCl(100)-Oberfläche angewandt, um herauszufinden, ob sie auch für die Beschreibung der elektronischen Struktur dieser Systeme geeignet sind. Zum Vergleich wurden experimentelle und theoretische Referenzwerte herangezogen. Die experimentellen Referenzwerte für die absoluten Lagen der Bandkanten wurden aus einer umfassenden Literaturrecherche erhalten. Die theoretische Referenz resultiert aus der Berechnung der untersuchten Systeme mit Methoden der Vielteilchenstörungstheorie in der GW-Näherung. Der Vergleich der Ergebnisse, die mit den dielektrisch abhängigen Funktionalen erhalten wurden, mit denen der theoretischen und experimentellen Referenz hat gezeigt, dass die DFT-Methoden eine sehr gute Übereinstimmung liefern und somit geeignet sind, die elektronische Struktur von NaCl zu beschreiben.

Unter Verwendung der dielektrisch abhängigen Funktionale war es dann möglich, die Adsorption von PTCDA in Anwesenheit von Oberflächenfarbzentren (F_S -Zentren) zu untersuchen. Die unbesetzten Energieniveaus des PTCDA-Moleküls werden bei der

Adsorption in der Anwesenheit von F_S -Zentren stark abgesenkt, woraufhin es zu einem Transfer des Defektelektrons auf das Molekül kommt. Die Absenkung der unbesetzten Energieniveaus des Moleküls resultiert laut der vorliegenden Ergebnisse aus einem positiven elektrostatischen Potential an den Rändern der Defektkavität. Dieses positive Potential ist ein Resultat der Delokalisierung des Defektelektrons über die Ränder der Kavität hinaus. Der Elektronenübertrag wirkt sich auch auf das IR-Spektrum aus. Besonders die intensiven asymmetrischen Carbonylstreckschwingungen werden rotverschoben, da die Carbonylbindung durch die Besetzung des LUMO geschwächt wird.

Abschließend wurde die Adsorption von chlorierten Benzolderivaten in der Anwesenheit von F_S -Zentren untersucht. Auch bei diesen Verbindungen deuten die theoretischen Resultate darauf hin, dass die Moleküle durch die defekte Oberfläche reduziert werden. In Folge des Elektronentransfers hat sich in der Geometrieoptimierung ein Chloridion von dem jeweiligen chlorierten Benzolderivat abgespalten und die defekte Oberfläche ausgeheilt. Daraus lässt sich schließen, dass F_S -Zentren der NaCl-Oberfläche ein potentielles Reduktionsmittel für radikalische Reaktionen sein können. Für zukünftige Untersuchungen bietet es sich an zu testen, ob weitere radikalische Reaktionen durch F_S -Zentren initiiert werden können.

KAPITEL 7. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Literaturverzeichnis

- [1] A. D. Franklin, *Science* **2015**, *349*(6249), aab2750.
- [2] S. R. Forrest, *Nature* **2004**, *428*, 911–918.
- [3] C. Joachim, J. K. Gimzewski, *Nature* **2000**, *408*, 541–548.
- [4] P. Peumans, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*(1), 126–128.
- [5] M. Granstrom, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Nature* **1998**, *395*, 257–260.
- [6] P. Peumans, S. Uchida, S. R. Forrest, *Nature* **2003**, *425*, 158–162.
- [7] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*(6), 841–843.
- [8] K. M. Vaeth, *Inform. Display* **2003**, *19*(6), 12–17.
- [9] R. Willardson, E. Weber, G. Mueller, *Electroluminescence I*, Semiconductors and semimetals, Elsevier Science, New York, **1999**.
- [10] A. Dodabalapur, *Solid State Commun.* **1997**, *102*(2-3), 259 – 267.
- [11] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, T. N. Jackson, *55th Annu. Dev. Res. Conf.* **1997**, *60*.
- [12] D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, *IEEE Electron. Dev. Lett.* **1997**, *18*, 87–89.
- [13] M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benziger, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*(2), 268–270.
- [14] M. Müller, E. Le Moal, R. Scholz, M. Sokolowski, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 241203.
- [15] M. Müller, A. Langner, O. Krylova, E. Le Moal, M. Sokolowski, *Appl. Phys. B* **2011**, *105*(1), 67–79.
- [16] M. Müller, A. Paulheim, C. Marquardt, M. Sokolowski, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*(6), 064703.

- [17] A. Paulheim, M. Müller, C. Marquardt, M. Sokolowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 4906–4913.
- [18] J.-L. Bredas, *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 17–19.
- [19] A. Grüneis, G. Kresse, Y. Hinuma, F. Oba, *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112*, 096401.
- [20] Y. Hinuma, A. Grüneis, G. Kresse, F. Oba, *Phys. Rev. B* **2014**, *90*, 155405.
- [21] Y. Hinuma, Y. Kumagai, I. Tanaka, F. Oba, *Phys. Rev. B* **2017**, *95*, 075302.
- [22] Y. Ota, *Solid State Commun.* **2018**, *270*, 147 – 150.
- [23] P. S. Schmidt, C. E. Patrick, K. S. Thygesen, *Phys. Rev. B* **2017**, *96*, 205206.
- [24] L.-H. Ye, *Phys. Rev. B* **2016**, *94*, 035113.
- [25] O. Rodríguez de la Fuente, M. A. González-Barrio, V. Navarro, B. M. Pabón, I. Palacio, A. Mascaraque, *J. Phys.: Condens. Matter* **2013**, *25*(48), 484008.
- [26] W. Chen, C. Tegenkamp, H. Pfnür, T. Bredow, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 235419.
- [27] W. Chen, C. Tegenkamp, H. Pfnür, T. Bredow, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 104106.
- [28] U. Malaske, H. Pfnür, M. Bäessler, M. Weiss, E. Umbach, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 13115–13120.
- [29] V. Zielasek, T. Hildebrandt, M. Henzler, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 2912–2919.
- [30] A. Allouche, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*(50), 10223–10228.
- [31] U. Malaske, C. Tegenkamp, M. Henzler, H. Pfnür, *Surf. Sci.* **1998**, *408*(1), 237 – 251.
- [32] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, Lehrbuch Chemie, 3. Aufl., Vieweg+Teubner | GWV Fachverlag GmbH, Wiesbaden, **2006**.
- [33] N. J. B. Green, *Quantum mechanics 1: Foundations*, Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [34] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, *389*(20), 457–484.
- [35] P. W. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 5. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **2011**.
- [36] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864–871.
- [37] D. M. Bylander, L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7868–7871.
- [38] J. H. Skone, M. Govoni, G. Galli, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 195112.

LITERATURVERZEICHNIS

- [39] A. Erba, *J. Phys.: Condens. Matter* **2017**, *29*(31), 314001.
- [40] M. Ferrero, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, I. J. Bush, *J. Phys. Conf. Ser.* **2008**, *117*(1), 012016.
- [41] B. G. Johnson, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*(1), 133 – 140.
- [42] M. Ferrero, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*(9), 1450–1459.
- [43] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*(3), 034108.
- [44] E. Runge, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997–1000.
- [45] A. Dreuw, M. Head-Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(12), 4007–4016.
- [46] E. Rebolini, Dissertation, Universität Pierre und Marie Curie - Paris VI, **2014**.
- [47] W. Chen, C. Tegenkamp, H. Pfnür, T. Bredow, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9337–9340.
- [48] S. Grimme, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 211–228.
- [49] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*(15), 154104.
- [50] S. Grimme, A. Hansen, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, *Chem. Rev.* **2016**, *116*(9), 5105–5154.
- [51] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*(7), 1456–1465.
- [52] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- [53] A. Szabo, N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Books on Chemistry Series, Dover Publications, Mineola (N.Y.), **1996**.
- [54] B. G. Searle, L. Bernasconi, N. M. Harrison, „Removing pseudo-linear dependence in Gaussian basis set calculations on crystalline systems with the CRYSTAL code“ Technischer Bericht, Scientific Computing Department of the Science and Technology Facilities Council (STFC), **2016**.
- [55] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**.
- [56] J. Franck, E. G. Dymond, *Trans. Faraday Soc.* **1926**, *21*, 536–542.
- [57] E. U. Condon, *Phys. Rev.* **1926**, *28*, 1182–1201.
- [58] E. U. Condon, *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 858–872.

- [59] N. J. B. Green, *Quantum mechanics 2: The Toolkit*, Oxford Chemistry Primers, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [60] D. Harris, M. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Dover Books on Chemistry Series, Dover Publications, Inc., New York, **1978**.
- [61] A. Kobitski, R. Scholz, D. Zahn, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2003**, *625*(1), 39 – 46.
- [62] R. Scholz, A. Kobitski, T. Kampen, M. Schreiber, D. Zahn, G. Jungnickel, M. Elstner, M. Sternberg, T. Frauenheim, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 13659–13669.
- [63] Q. Guo, A. Paulheim, M. Sokolowski, H. Aldahhak, E. Rauls, W. G. Schmidt, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*(51), 29911–29918.
- [64] H. Aldahhak, W. Schmidt, E. Rauls, *Surf. Sci.* **2013**, *617*, 242 – 248.
- [65] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D’Arco, Y. Noël, M. Causà, M. Rérat, B. Kirtman, *Int. J. Quantum Chem.*, *114*(19), 1287–1317, DOI 10.1002/qua.24658.
- [66] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D’Arco, M. Llunell, M. Causà, Y. Noël, *CRYSTAL14 User’s Manual*, Universität Turin, Turin, **2014**.
- [67] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [68] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396–1396.
- [69] R. Dovesi, C. Roetti, C. Freyria-Fava, M. Prencipe, V. Saunders, *Chem. Phys.* **1991**, *156*(1), 11 – 19.
- [70] B. Civalleri, A. M. Ferrari, M. Llunell, R. Orlando, M. Mérawa, P. Ugliengo, *Chem. Mater.* **2003**, *15*(21), 3996–4004.
- [71] E. Apra, M. Causa, M. Prencipe, R. Dovesi, V. R. Saunders, *J. Phys.: Condens. Matter* **1993**, *5*(18), 2969–2976.
- [72] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*(1), 650–654.
- [73] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida,

LITERATURVERZEICHNIS

- T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, „Gaussian 09 Revision D.01“, **2009**, gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [74] L. González, D. Escudero, L. Serrano-Andrés, *ChemPhysChem* **2012**, *13*(1), 28–51.
- [75] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*(1–3), 51 – 57.
- [76] M. Hochheim, T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **2015**, *36*(24), 1805–1811.
- [77] V. A. Mozhaykiy, A. I. Krylov, „EzSpectrum“, <http://iopenshell.usc.edu/> (Stand: August 2016).
- [78] M. Dvorak, M. Müller, T. Knoblauch, O. Bünermann, A. Rydlo, S. Minniberger, W. Harbich, F. Stienkemeier, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*(16), 164301.
- [79] M. Wewer, F. Stienkemeier, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*(3), 1239–1244.
- [80] S. Andrade, L. C. Gonçalves, F. Jorge, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2008**, *864*(1), 20 – 25.
- [81] A. Paulheim, C. Marquardt, M. Sokolowski, M. Hochheim, T. Bredow, H. Aldahhak, E. Rauls, W. G. Schmidt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 32891–32902.
- [82] H. Karacuban, S. Koch, M. Fendrich, T. Wagner, R. Möller, *Nanotechnology* **2011**, *22*(29), 295305.
- [83] P. S. Bagus, G. Pacchioni, C. Nelin, R. Carbó, *Quantum Chemistry: Basic Aspects, Actual Trends: Proceedings of an International Workshop on Quantum Chemistry, Girona, Spain, 13-18 June 1988*, Bd. 62 von *Studies in physical and theoretical chemistry*, Elsevier Amsterdam, **1989**, S. 475.
- [84] H. Aldahhak, W. Schmidt, E. Rauls, *Surf. Sci.* **2015**, *641*, 278 – 281.
- [85] M. A. L. Marques, J. Vidal, M. J. T. Oliveira, L. Reining, S. Botti, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 035119.
- [86] M. Hochheim, T. Bredow, *Phys. Rev. B* **2018**, *97*, 235447.
- [87] J. H. Skone, M. Govoni, G. Galli, *Phys. Rev. B* **2016**, *93*, 235106.

- [88] M. Gerosa, C. E. Bottani, L. Caramella, G. Onida, C. Di Valentin, G. Pacchioni, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*(13), 134702.
- [89] M. Gerosa, C. E. Bottani, C. Di Valentin, G. Onida, G. Pacchioni, *J. Phys.: Condens. Matter* **2018**, *30*(4), 044003.
- [90] D. Fritsch, B. J. Morgan, A. Walsh, *Nanoscale Res. Lett.* **2017**, *12*(1), 19.
- [91] B. Brauer, M. K. Kesharwani, J. M. L. Martin, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*(9), 3791–3799.
- [92] N. P. Brawand, M. Vörös, M. Govoni, G. Galli, *Phys. Rev. X* **2016**, *6*, 041002.
- [93] J. van den Brink, G. A. Sawatzky, *Europhys. Lett.* **2000**, *50*(4), 447.
- [94] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, *8*(4), e1360.
- [95] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D’Arco, M. Llunell, M. Causà, Y. Noël, L. Maschio, A. Erba, M. Rérat, S. Casassa, *CRYSTAL17 User’s Manual*, Universität Turin, Turin, **2017**.
- [96] R. Peverati, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*(13), 134704.
- [97] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*(13), 6158–6170.
- [98] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [99] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *302*(5), 437 – 446.
- [100] M. F. Peintinger, D. V. Oliveira, T. Bredow, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*(6), 451–459.
- [101] J. Toulouse, A. Savin, H.-J. Flad, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *100*(6), 1047–1056.
- [102] I. C. Gerber, J. G. Ángyán, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*(4), 044103.
- [103] P. Verma, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*(13), 7144–7154.
- [104] H. Warlimont, W. Martienssen, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Springer Handbooks, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, **2005**.
- [105] S. Daoud, *Int. J. Phys. Res.* **2017**, *5*(2), 79–82.
- [106] H. Finkenrath, H. Köhler, M. Lochmann, *Z. Angew. Phys.* **1966**, *21*, 512.

LITERATURVERZEICHNIS

- [107] J. Chattopadhyay, R. Singh, O. Prakash, *Innovation in Materials Science and Engineering: Proceedings of ICEMIT 2017*, Bd. 2, Springer Singapur, Singapur, **2019**.
- [108] S. Q. Wang, Bd. 561 von *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications, **2007** S. 1907–1910.
- [109] F. Kootstra, P. L. de Boeij, J. G. Sniijders, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 7071–7083.
- [110] S. Mnasri, S. A.-B. Nasrallah, N. Sfina, N. Bouarissa, M. Said, *Semicond. Sci. Technol.* **2009**, *24*(9), 095008.
- [111] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*(1), 104 – 113.
- [112] A. Kahn, *Mater. Horiz.* **2016**, *3*, 7–10.
- [113] D. Cahen, A. Kahn, *Adv. Mater.* **2003**, *15*(4), 271–277.
- [114] N. F. Mott, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 500–506.
- [115] D. A. Wright, *Proc. Phys. Soc.* **1948**, *60*(1), 13.
- [116] J. W. Taylor, P. L. Hartman, *Phys. Rev.* **1959**, *113*, 1421–1435.
- [117] J. E. Eby, K. J. Teegarden, D. B. Dutton, *Phys. Rev.* **1959**, *116*, 1099–1105.
- [118] T. Timusk, *J. Phys. Chem. Solids* **1961**, *18*(2), 265 – 267.
- [119] P. E. Best, *Proc. Phys. Soc.* **1962**, *79*(1), 133.
- [120] T. Timusk, W. Martienssen, *Phys. Rev.* **1962**, *128*, 1656–1663.
- [121] J. C. Phillips, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, A1705–A1713.
- [122] P. H. Metzger, *J. Phys. Chem. Solids* **1965**, *26*(12), 1879 – 1887.
- [123] F. Pradal, C. Gout, B. lahaye, *Solid State Commun.* **1966**, *4*(3), 119 – 122.
- [124] M. Kreuzburg, *Z. Phys.* **1966**, *196*(5), 433–463.
- [125] R. Onaka, H. Mori, Y. Shoji, *J. Phys. Soc. Japan* **1967**, *23*(4), 836–844.
- [126] R. Onaka, H. Ogawa, *J. Phys. Soc. Japan* **1968**, *24*(4), 811–814.
- [127] D. M. Roessler, W. C. Walker, *Phys. Rev.* **1968**, *166*, 599–606.
- [128] T. Miyata, T. Tomiki, *J. Phys. Soc. Japan* **1968**, *24*(6), 1286–1302.
- [129] T. Miyata, *J. Phys. Soc. Japan* **1971**, *31*(2), 529–551.
- [130] S. ichi Nakai, T. Sagawa, *J. Phys. Soc. Japan* **1969**, *26*(6), 1427–1434.

- [131] R. Haensel, G. Keitel, P. Schreiber, B. Sonntag, C. Kunz, *Phys. Rev. Lett.* **1969**, *23*, 528–529.
- [132] K. Hiraoka, W. H. Hamill, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*(9), 3881–3887.
- [133] W. Pong, J. A. Smith, *Phys. Rev. B* **1974**, *9*, 2674–2678.
- [134] R. T. Poole, J. G. Jenkin, J. Liesegang, R. C. G. Leckey, *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 5179–5189.
- [135] F. L. Battye, J. Liesegang, R. C. G. Leckey, J. G. Jenkin, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 2646–2652.
- [136] J. Connor, M. Considine, I. Hillier, D. Briggs, *J. Electron. Spectrosc. and Relat. Phenom.* **1977**, *12*(2), 143 – 159.
- [137] F. Nordhage, G. Bäckström, *J. Electrostat.* **1977**, *3*(4), 371 – 383.
- [138] I. Maruyama, R. Onaka, *J. Phys. Soc. Japan* **1978**, *44*(1), 196–203.
- [139] B. L. Henke, J. Liesegang, S. D. Smith, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 3004–3021.
- [140] G. Roy, G. Singh, T. Gallon, *Surf. Sci.* **1985**, *152*, 1042 – 1050.
- [141] P. A. Rodnyi, *Sov. Phys. J.* **1989**, *32*(6), 476–479.
- [142] F. Golek, E. Bauer, *Surf. Sci.* **1996**, *369*(1), 415 – 423.
- [143] R. G. Pearson, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*(1), 252 – 260.
- [144] R. G. Pearson, *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids*, Wiley-VCH, Weinheim, **1977**.
- [145] C. Tegenkamp, H. Pfnür, W. Ernst, U. Malaske, J. Wollschläger, D. Peterka, K. M. Schröder, V. Zielasek, M. Henzler, *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *11*(49), 9943.
- [146] C. Tegenkamp, H. Pfnür, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2653–2659.
- [147] S. Heidorn, C. Bertram, J. Koch, K. Boom, F. Matthaehi, A. Safiei, J. Henzl, K. Morgenstern, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*(31), 16095–16103.
- [148] R. T. Poole, J. Liesegang, R. C. G. Leckey, J. G. Jenkin, *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 5190–5196.
- [149] S. Botti, M. A. L. Marques, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 226404.
- [150] A. J. Garza, G. E. Scuseria, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*(20), 4165–4170.

LITERATURVERZEICHNIS

- [151] I.-H. Chu, J. P. Trinastic, Y.-P. Wang, A. G. Eguiluz, A. Kozhevnikov, T. C. Schulthess, H.-P. Cheng, *Phys. Rev. B* **2016**, *93*, 125210.
- [152] E. Trushin, M. Betzinger, S. Blügel, A. Görling, *Phys. Rev. B* **2016**, *94*, 075123.
- [153] A. L. Kutepov, *Phys. Rev. B* **2017**, *95*, 195120.
- [154] W. R. L. Lambrecht, C. Bhandari, M. van Schilfgaarde, *Phys. Rev. Materials* **2017**, *1*, 043802.
- [155] S. Kümmel, L. Kronik, *Rev. Mod. Phys.* **2008**, *80*, 3–60.
- [156] G. Kresse, M. Marsman, L. E. Hintzsche, E. Flage-Larsen, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 045205.
- [157] L. Hedin, *Phys. Rev.* **1965**, *139*, A796–A823.
- [158] G.-M. Rignanese, X. Blase, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 2110–2113.
- [159] M. Hedström, A. Schindlmayr, G. Schwarz, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 226401.
- [160] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561.
- [161] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251–14269.
- [162] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*(1), 15 – 50.
- [163] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- [164] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953–17979.
- [165] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- [166] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- [167] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 239907.
- [168] A. D. McNaught, A. Wilkinson, M. Nic, J. Jirat, B. Kosata, A. Jenkins, *IUPAC, Compendium of Chemical Terminology (the “Gold Book”)*, 2. Aufl., Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [169] C. Gout, F. Pradal, *J. Phys. Chem. Solids* **1968**, *29*(4), 581 – 592.
- [170] K. Teegarden, G. Baldini, *Phys. Rev.* **1967**, *155*, 896–907.
- [171] C. Freysoldt, P. Eggert, P. Rinke, A. Schindlmayr, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 235428.

- [172] R. Leckey, „2.2.1 Introduction“ in *Subvolume A, Bd. 23a von Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter* (Hrsg.: A. Goldmann, E.-E. Koch), Springer Berlin Heidelberg, **1989**, S. 113–117.
- [173] M. Shishkin, M. Marsman, G. Kresse, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 246403.
- [174] S. Wakita, M. Ueta, *J. Phys. Soc. Japan* **1964**, *19*(6), 924–929.
- [175] O. Sueoka, *J. Phys. Soc. Japan* **1965**, *20*(12), 2226–2235.
- [176] E. O. Steinborn, G. Gliemann, *Theoret. Chim. Acta* **1966**, *4*(2), 185–202.
- [177] H. Pick, *Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen* (Hrsg. K. H. Hellwege), Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, **1955**, S. 869, i. Band, 4. Teil, 6. Aufl., S. 869.
- [178] P. Cox, A. Williams, *Surf. Sci.* **1986**, *175*(2), L782 – L786.
- [179] T. Matsumoto, M. Shirai, K. Kan'no, *J. Phys. Soc. Japan* **1995**, *64*(3), 987–1001.
- [180] V. Zielasek, T. Hildebrandt, M. Henzler, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 205313.
- [181] J. Kramer, C. Tegenkamp, H. Pfnür, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*(38), 6473.
- [182] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 136406.
- [183] D. I. Bilc, R. Orlando, R. Shaltaf, G.-M. Rignanese, J. Íñiguez, P. Ghosez, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 165107.
- [184] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*(7), 5648–5652.
- [185] J. P. Perdew, *Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation*, Bd. 11, Akademie Verlag, Berlin, **1991**, S. 11–20, in P. Ziesche und H. Eschrig, *Electronic Structure of Solids* 1991.
- [186] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8800–8802.
- [187] J. P. Perdew, W. Yue, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 3399–3399.
- [188] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- [189] R. Demichelis, B. Civalleri, M. Ferrabone, R. Dovesi, *Int. J. Quantum Chem.* **2010**, *110*(2), 406 – 415.
- [190] J. R. Hardy, A. M. Karo, *Phys. Rev. B* **1982**, *26*, 3327–3337.
- [191] V. Atalla, M. Yoon, F. Caruso, P. Rinke, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2013**, *88*, 165122.

LITERATURVERZEICHNIS

- [192] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*(8), 3540–3544.
- [193] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*(18), 8425–8433.
- [194] T. Trevethan, A. L. Shluger, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*(42), 15375–15381.
- [195] W. Ernst, M. Eichmann, K. Budde, H. Pfnür, *Surf. Sci.* **2000**, *464*(2), 35 – 47.
- [196] T. König, G. H. Simon, U. Martinez, L. Giordano, G. Pacchioni, M. Heyde, H.-J. Freund, *ACS Nano* **2010**, *4*(5), 2510–2514.
- [197] A. Paulheim, C. Marquardt, H. Aldahhak, E. Rauls, W. G. Schmidt, M. Sokolowski, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*(22), 11926–11937.
- [198] M. Hochheim, A. Paulheim, M. Sokolowski, T. Bredow, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*(42), 24240–24249.
- [199] C. Guo, W. Wang, W. Feng, P. Li, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 12775–12782.
- [200] Ji, Xiyan, Lin, Weidong, Zhang, Wudi, Yin, Fang, Zhao, Xingling, Wang, Changmei, Liu, Jing, Yang, Hong, Liu, Shiqing, *MATEC Web of Conferences* **2015**, *22*, 04007.
- [201] S. Zhao, X. Ma, Q. Pang, H. Sun, G. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 5553–5562.
- [202] L. Li, J. Hu, X. Shi, W. Ruan, J. Luo, X. Wei, *Int. J. Mol. Sci.* **2016**, *17*(6), 927.
- [203] J. Luo, J. Hu, Y. Zhuang, X. Wei, X. Huang, *Chemosphere* **2013**, *91*(6), 765 – 770.
- [204] J. Luo, J. Hu, Y. Zhuang, X. Wei, X. Huang, *J. Mol. Mod.* **2013**, *19*(8), 3333–3338.
- [205] M. Yamaura, M. Fujita, C. Yamanaka, S. Uchida, in *2007 IEEE 34th International Conference on Plasma Science (ICOPS)*, **2007** S. 342–342.
- [206] R. V. Khatymov, M. V. Muftakhov, V. A. Mazunov, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2003**, *17*(20), 2327–2336.
- [207] N. L. Asfandiarov, V. S. Fal’ko, V. G. Lukin, E. P. Nafikova, S. A. Pshenichnyuk, A. I. Fokin, G. S. Lomakin, Y. V. Chizhov, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2001**, *15*(19), 1869–1878.
- [208] C. Vanden Bilcke, *RECIEL* **2002**, *11*(3), 328–342.
- [209] H. Shi, R. I. Eglitis, G. Borstel, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 045109.
- [210] S. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*(4), 553–566.

- [211] L. He, F. Liu, G. Hautier, M. J. T. Oliveira, M. A. L. Marques, F. D. Vila, J. J. Rehr, G.-M. Rignanese, A. Zhou, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 064305.
- [212] R. S. C. Smart, *Trans. Faraday Soc.* **1971**, *67*, 1183–1192.
- [213] S. Fölsch, M. Henzler, *Surf. Sci.* **1991**, *247*(2), 269 – 273.
- [214] M. Böl, Dissertation, Universität Hannover, **1993**.
- [215] N. Dori, M. Menon, L. Kilian, M. Sokolowski, L. Kronik, E. Umbach, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 195208.
- [216] J. Sauther, J. Wüsten, S. Lach, C. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*(3), 034711.
- [217] J. Sauther, J. Wüsten, S. Lach, C. Ziegler, *Phys. Status Solidi (c)*, *4*(6), 1844–1851.
- [218] H. Sun, S. Ryno, C. Zhong, M. K. Ravva, Z. Sun, T. Körzdörfer, J.-L. Brédas, *J. Chem. Theory and Comput.* **2016**, *12*(6), 2906–2916.
- [219] H. Kassim, J. Matthew, B. Green, *Surf. Sci.* **1978**, *74*(1), 109 – 124.
- [220] A. Clark, M. Barboza, R. Rodríguez, C. Ruíz Mejía, *Rev. Mex. Fis.* **1981**, *28*(1), 29–39.
- [221] M. Hochheim, T. Bredow, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*(51), 29426–29434.
- [222] J. Wiley, E. Chen, E. Chen, P. Richardson, W. Reed, W. Wentworth, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *307*(1), 169 – 182.
- [223] S. A. Pshenichnyuk, A. Modelli, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*(3), 034313.
- [224] N. Driver, P. Jena, *Int. J. Quantum Chem.* **2018**, *118*(4), e25504.
- [225] G. Nemeth, H. Selzle, E. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *215*(1), 151 – 155.
- [226] N. Sato, K. Seki, H. Inokuchi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1981**, *77*, 1621–1633.
- [227] B. G. Janesko, S. I. Jones, *Surf. Sci.* **2017**, *659*, 9 – 15.
- [228] P. Petrescu, *Phys. Status Solidi B* **1963**, *3*(5), 950–960.
- [229] P. Petrescu, *Phys. Status Solidi B* **1965**, *9*(2), 539–548.

Kapitel 8

Anhang

8.1 Charaktertafeln

Tabelle A1: Charaktertafel der Symmetriepunktgruppe C_1

C_1	E
A	1

Tabelle A2: Charaktertafel der Symmetriepunktgruppe C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Tabelle A3: Charaktertafel der Symmetriepunktgruppe D_{2h}

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

8.2 Simulation von Fluoreszenzspektren

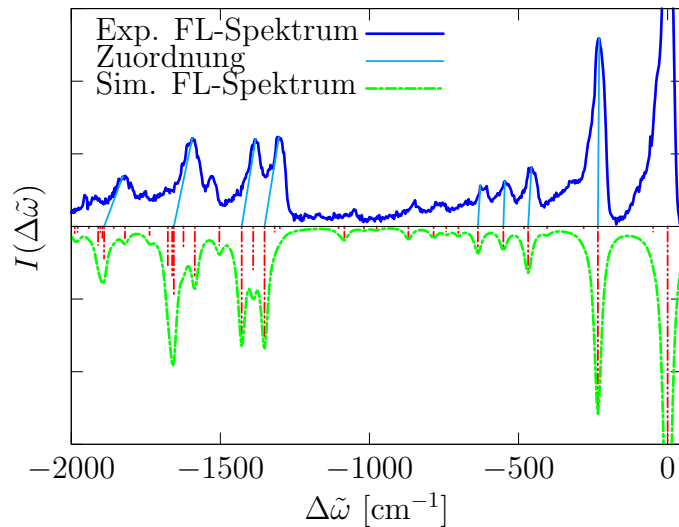


Abbildung A1: Zuordnung der Signale im unskalierten simulierten Fluoreszenzspektrum von PTCDA in der Gasphase zu den Signalen im experimentellen Spektrum^[78] für die Bestimmung des Skalierungsfaktors. Das berechnete Linienspektrum ist in Lorentzfunktionen eingehüllt, um experimentelle Linienverbreiterung zu simulieren. Die Intensitäten der Signale des simulierten Spektrums sind auf das Signal der Atmungsschwingung im experimentellen Spektrum bei 229 cm^{-1} skaliert. Die Energien $\Delta\tilde{\omega}$ in cm^{-1} sind relativ zur S_{0-0} -Übergangsenergie angegeben.

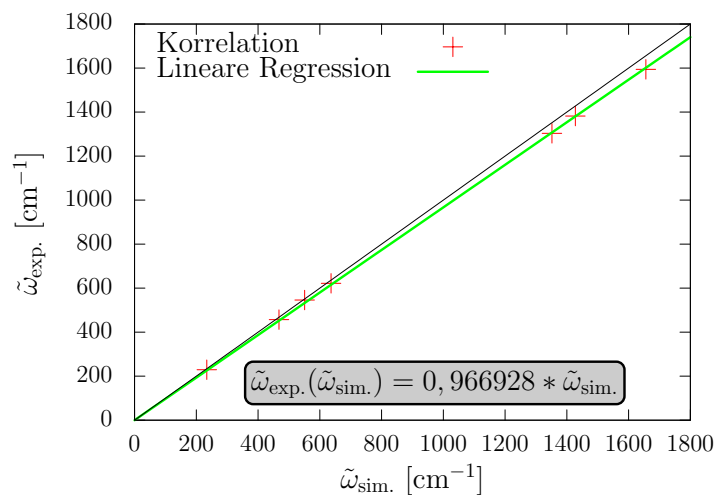


Abbildung A2: Korrelation der simulierten und der zugeordneten experimentellen^[78] Schwingungsenergien von PTCDA in der Gasphase. Es wurde eine lineare Regression zu Bestimmung des Skalierungsfaktors $\lambda_{lin.}^{PTCDA}$ durchgeführt.

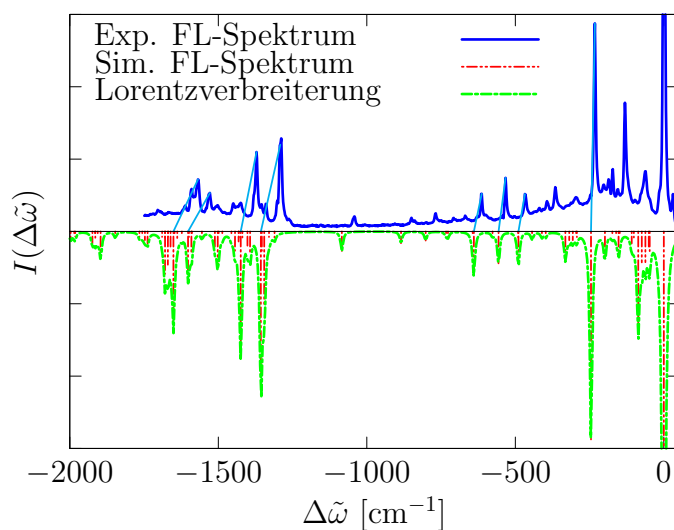


Abbildung A3: Zuordnung der Signale im unskalierten simulierten Fluoreszenzspektrum von PTCDA adsorbiert auf der NaCl(100)-Oberfläche zu den Signalen im experimentellen Spektrum^[17,81] für die Bestimmung des Skalierungsfaktors. Das berechnete Linienspektrum ist in Lorentzfunktionen eingehüllt, um experimentelle Linienverbreiterung zu simulieren. Die Intensitäten der Signale des simulierten Spektrums sind auf das Signal der Atmungsschwingung im experimentellen Spektrum bei 232 cm^{-1} skaliert. Die Energien $\Delta\tilde{\omega}$ in cm^{-1} sind relativ zur S_{0-0} -Übergangsenergie angegeben.

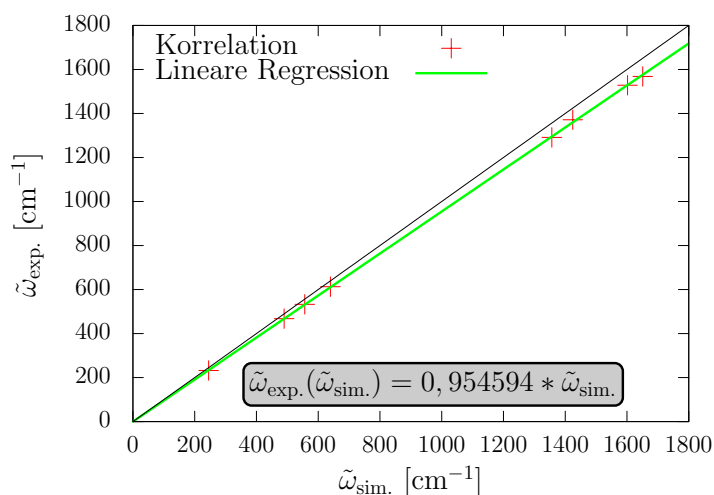


Abbildung A4: Korrelation der simulierten und der zugeordneten experimentellen^[17,81] Schwingungsenergien von PTCDA adsorbiert auf der NaCl(100)-Oberfläche. Es wurde eine lineare Regression zu Bestimmung des Skalierungsfaktors $\lambda_{lin.}^{PTCDA/NaCl}$ durchgeführt.

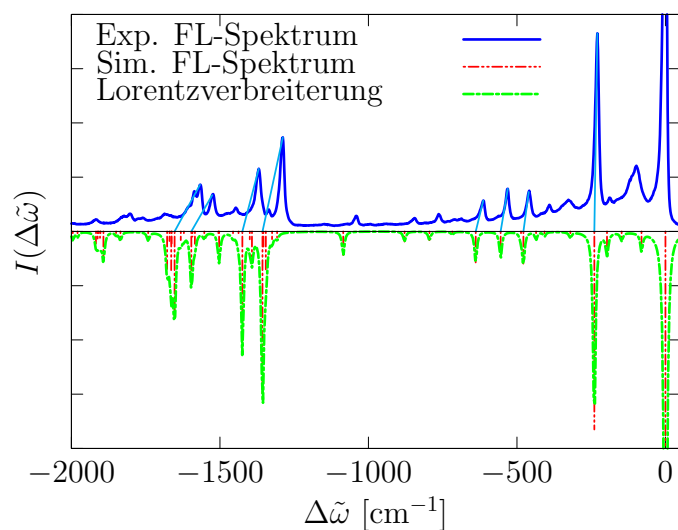


Abbildung A5: Zuordnung der Signale im unskalierten simulierten Fluoreszenzspektrum von PTCDA adsorbiert auf der KCl(100)-Oberfläche zu den Signalen im experimentellen Spektrum^[17,81] für die Bestimmung des Skalierungsfaktors. Das berechnete Linienspektrum ist in Lorentzfunktionen eingehüllt, um experimentelle Linienverbreiterung zu simulieren. Die Intensitäten der Signale des simulierten Spektrums sind auf das Signal der Atmungsschwingung im experimentellen Spektrum bei 230 cm^{-1} skaliert. Die Energien $\Delta\tilde{\omega}$ in cm^{-1} sind relativ zur S_{0-0} -Übergangsenergie angegeben.

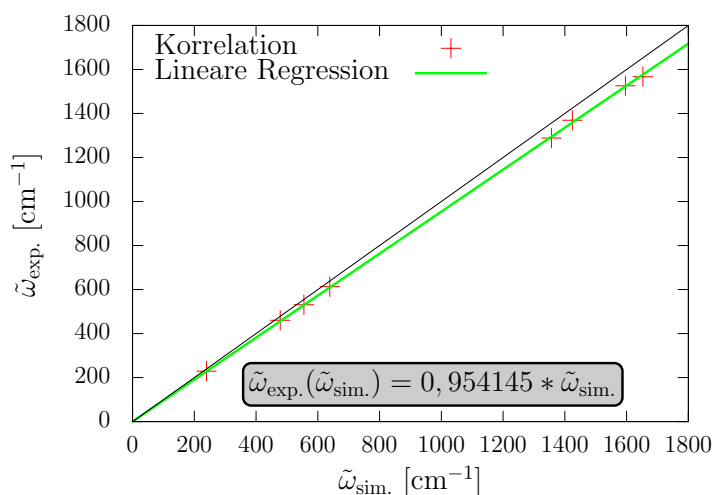


Abbildung A6: Korrelation der simulierten und der zugeordneten experimentellen^[17,81] Schwingungsenergien von PTCDA adsorbiert auf der KCl(100)-Oberfläche. Es wurde eine lineare Regression zu Bestimmung des Skalierungsfaktors $\lambda_{lin.}^{PTCDA/KCl}$ durchgeführt.

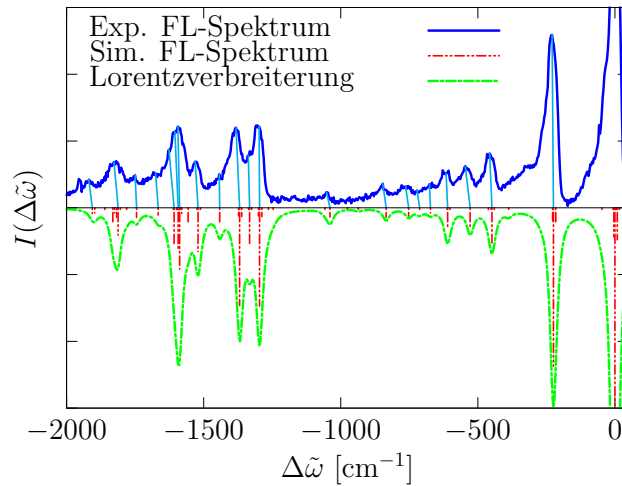


Abbildung A7: Vollständige Zuordnung der Signale im skalierten simulierten Fluoreszenzspektrum von PTCDA in der Gasphase zu den Signalen im experimentellen Spektrum^[78]. Das berechnete Linienspektrum ist in Lorentzfunktionen eingehüllt, um experimentelle Linienverbreiterung zu simulieren. Die Intensitäten der Signale des simulierten Spektrums sind auf das Signal der Atmungsschwingung im experimentellen Spektrum bei 229 cm^{-1} skaliert. Die Energien $\Delta\tilde{\omega}$ in cm^{-1} sind relativ zur S_{0-0} -Übergangsenergie angegeben.

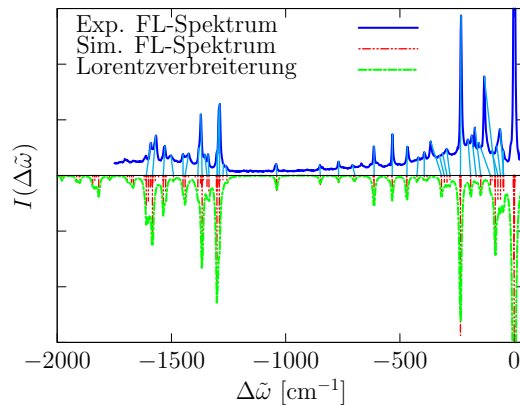


Abbildung A8: Vollständige Zuordnung der Signale im unskalierten simulierten Fluoreszenzspektrum von PTCDA adsorbiert auf der NaCl(100)-Oberfläche zu den Signalen im experimentellen Spektrum^[17,81] für die Bestimmung des Skalierungsfaktors. Das berechnete Linienspektrum ist in Lorentzfunktionen eingehüllt, um experimentelle Linienverbreiterung zu simulieren. Die Intensitäten der Signale des simulierten Spektrums sind auf das Signal der Atmungsschwingung im experimentellen Spektrum bei 232 cm^{-1} skaliert. Die Energien $\Delta\tilde{\omega}$ in cm^{-1} sind relativ zur S_{0-0} -Übergangsenergie angegeben.

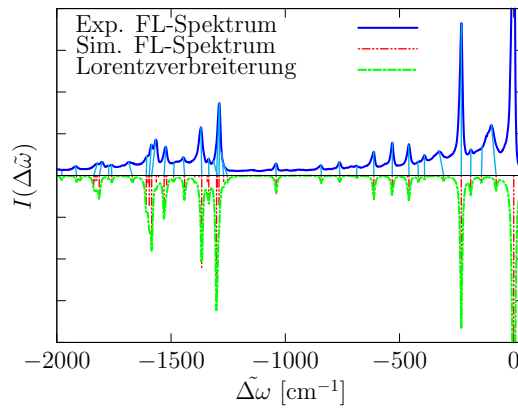


Abbildung A9: Vollständige Zuordnung der Signale im skalierten simulierten Fluoreszenzspektrum von PTCDA adsorbiert auf der KCl(100)-Oberfläche zu den Signalen im experimentellen Spektrum^[17,81] für die Bestimmung des Skalierungsfaktors. Das berechnete Linienspektrum ist in Lorentzfunktionen eingehüllt, um experimentelle Linienverbreiterung zu simulieren. Die Intensitäten der Signale des simulierten Spektrums sind auf das Signal der Atmungsschwingung im experimentellen Spektrum bei 230 cm^{-1} skaliert. Die Energien $\Delta\tilde{\omega}$ in cm^{-1} sind relativ zur $S_{0,0}$ -Übergangsenergie angegeben.

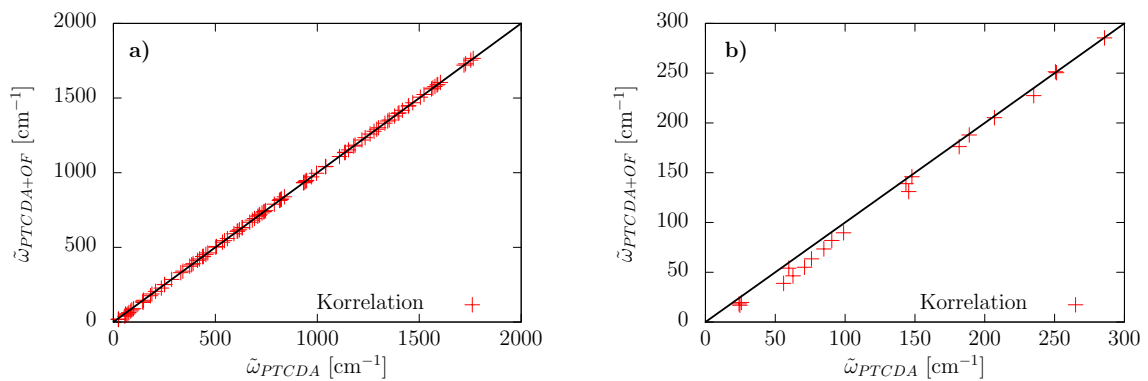


Abbildung A10: Korrelation zwischen den berechneten Grundzustandsschwingungsenergien von reinen PTCDA Schwingungen auf der NaCl(100)-Oberfläche und von Schwingungen, die die Bewegung von Oberflächenatomen mit einschließen. Die Schwingungsenergien wurden aus einer periodischen CRYSTAL Rechnung mit dem GGA-Funktional PBE erhalten. Die vollständige Korrelation in einem Bereich bis 2000 cm^{-1} ist in a) gegeben und eine detailliertere Ansicht des Ausschnitts bis 300 cm^{-1} ist in b) dargestellt.

Tabelle A4: Statistische Auswertung der Änderung zwischen den kartesischen Koordinaten der Grundzustandsgeometrie und der Geometrie im elektronisch angeregten Zustand. Die Geometrien wurden auf den Massenschwerpunkt zentriert und die Achsen des Koordinatensystems wurden auf die Hauptträgheitsachsen ausgerichtet, bevor der Vergleich angestellt wurde. Alle Werte sind in Å angegeben.

System	Statistik	Δx	Δy	Δz	Δ_{tot}
PTCDA- D_{2h}	MEAN	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
	RMS	0,000294	0,000173	0,000000	0,000156
PTCDA/NaCl- C_{2v}	MEAN	0,000000	0,000000	0,003389	0,001130
	RMS	0,000400	0,000160	0,000445	0,000335
PTCDA/KCl- C_{2v}	MEAN	0,000000	0,000000	-0,001731	-0,000577
	RMS	0,000350	0,000168	0,000211	0,000243
PTCDA/NaCl- C_1	MEAN	-0,000119	0,000807	-0,004359	-0,001224
	RMS	0,000350	0,000171	0,000721	0,000414
PTCDA/KCl- C_1	MEAN	-0,000037	-0,000553	0,000441	-0,000050
	RMS	0,000267	0,000162	0,000071	0,000167

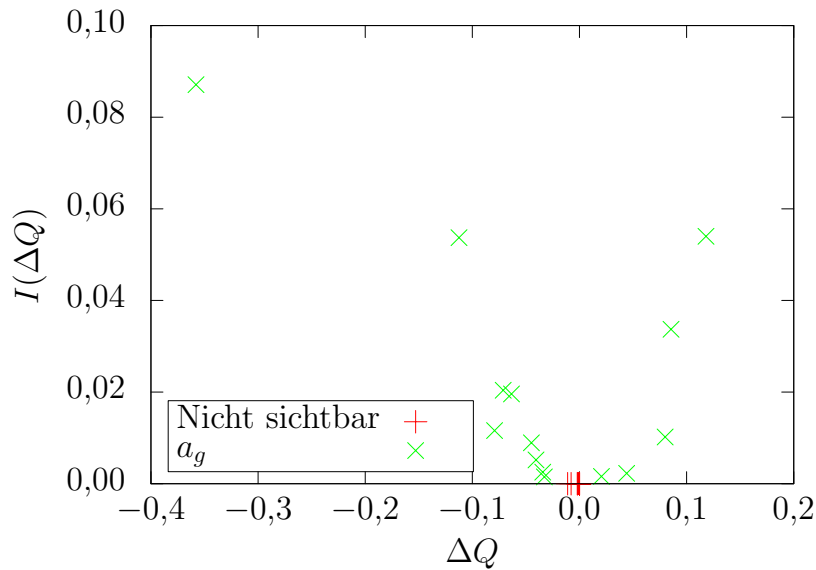


Abbildung A11: Signalintensität in Abhängigkeit von der Geometrieverschiebung ΔQ [$\text{Å} \cdot \sqrt{amu}$] nach dem elektronischen Übergang für PTCDA in der Gasphase.

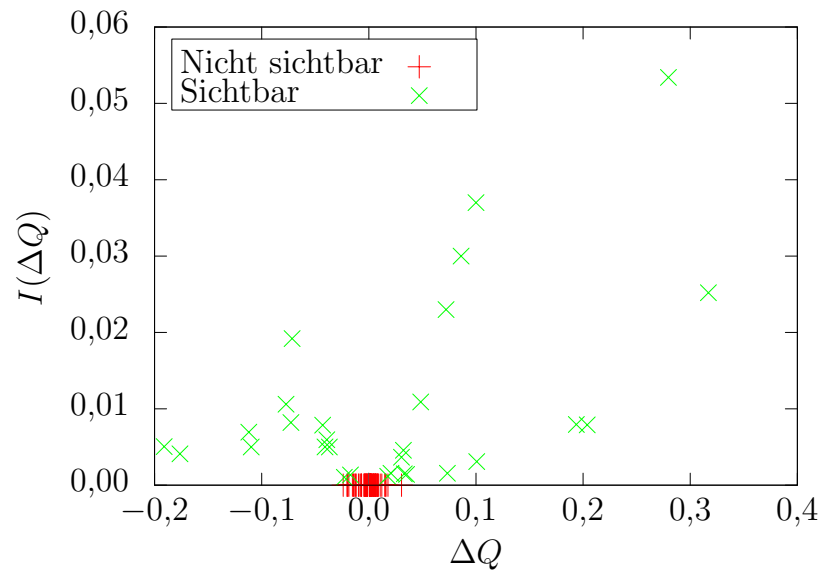


Abbildung A12: Signalintensität in Abhängigkeit von der Geometrieverschiebung ΔQ [$\text{\AA} \cdot \sqrt{amu}$] nach dem elektronischen Übergang für PTCDA adsorbiert auf der NaCl(100)-Oberfläche.

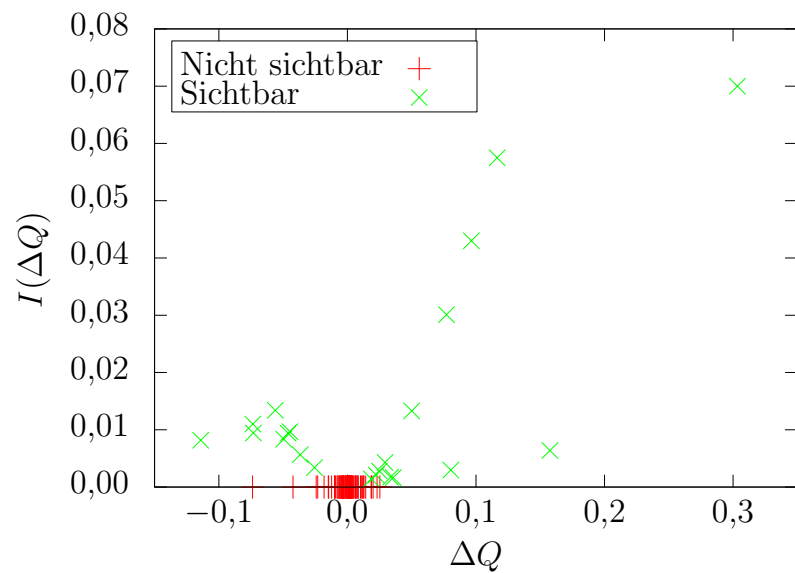


Abbildung A13: Signalintensität in Abhängigkeit von der Geometrieverschiebung ΔQ [$\text{\AA} \cdot \sqrt{amu}$] nach dem elektronischen Übergang für PTCDA adsorbiert auf der KCl(100)-Oberfläche.

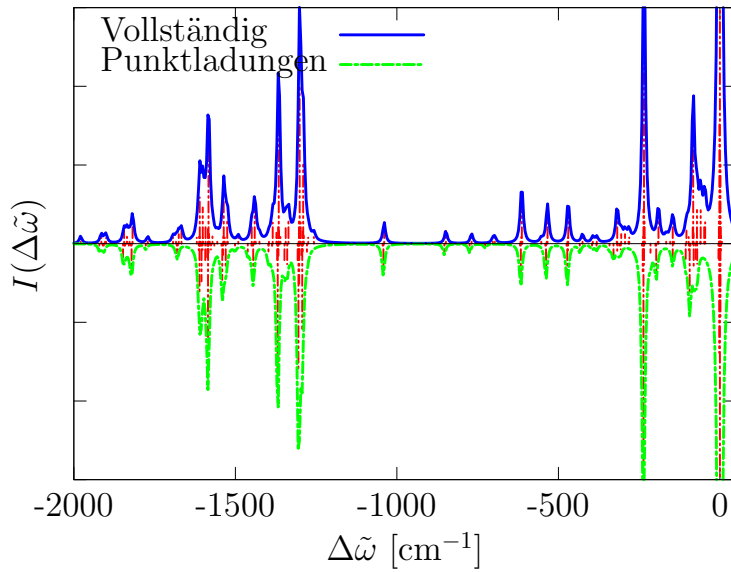


Abbildung A14: Vergleich des simulierten Fluoreszenzspektrums von PTCDA adsorbiert auf der NaCl(100)-Oberfläche aus einem dreischichtigen Clustermodell (oben) und einem Clustermodell, bei dem die untersten zwei atomaren Lagen durch Punktloadungen ersetzt wurden (unten).

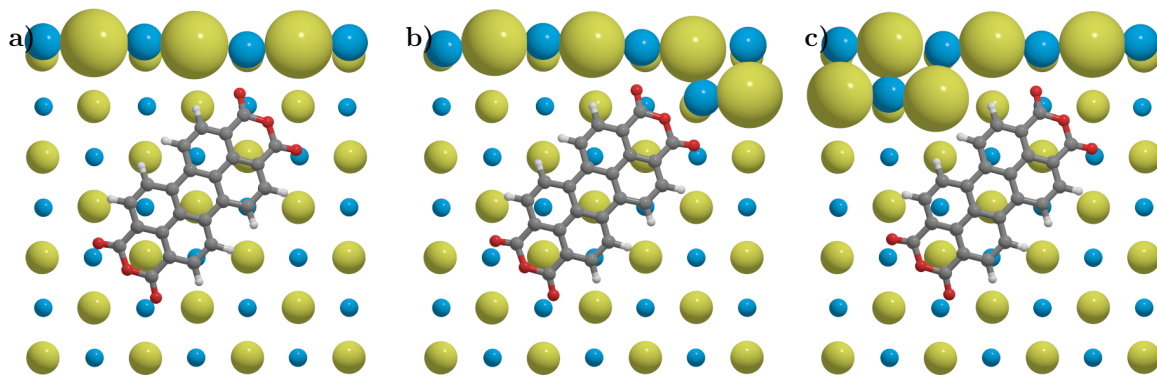


Abbildung A15: Draufsicht auf die Adsorptionspositionen von PTCDA auf der gestuften NaCl-Oberfläche. a) Adsorption an der unpolaren Stufenkante. b) Adsorption an einer Na-terminierten Kinkposition. c) Adsorption an einer Cl-terminierten Kinkposition. Die gleichen Adsorptionspositionen wurden für KCl modelliert. Die Stufenkantenatome sind größer dargestellt als die Atome der Terrasse. Natriumatome sind hellblau, Chloratome sind gelb, Kohlenstoffatome sind grau, Sauerstoffatome sind rot und Wasserstoffatome sind weiß dargestellt.

exp. FL-Spektrum — sim. FL-Spektrum - - - - Lorentzverbreiterung - - - -

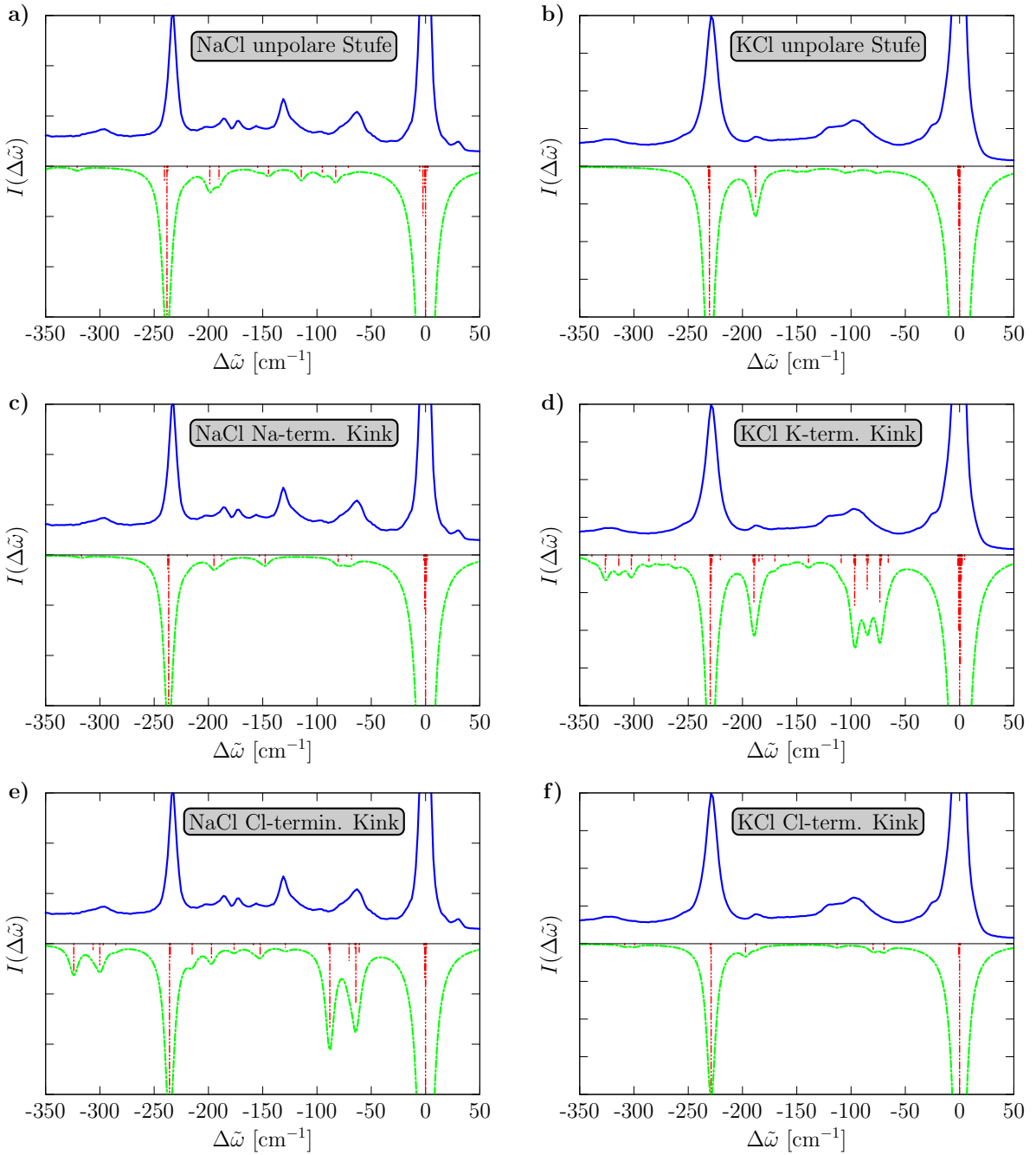


Abbildung A16: Vergleich des experimentellen^[17,81] und der korrigierten simulierten schwingungsaufgelösten Fluoreszenzspektrums von PTCDA auf der gestuften NaCl(100)- (a), c), e)) und KCl(100)-Oberfläche (b), d), f)). Die korrigierten simulierten Spektren wurde mit expliziten Stufenkantenmodellen erhalten. Die Zuordnung in den experimentellen Spektren entspricht der Zuordnung in der experimentellen Arbeit.^[81] Die Energien $\Delta\tilde{\omega}$ sind in der Einheit cm^{-1} relativ zur $S_{0,0}$ -Übergangsenergie angeben.

8.3 Dielektrisch abhängige Funktionale

Tabelle A5: Kristallstruktur und zugehörige auf 0 K extrapolierte Gitterkonstanten der untersuchten Festkörper.

System	Kristallstruktur	$ a $	$ c $	Referenz
C	Diamant	3,555	—	[96]
Si	Diamant	5,431	—	[19]
Ge	Diamant	5,658	—	[19]
SiC	Zinkblende	4,358	—	[19]
BN	Zinkblende	3,616	—	[19]
BP	Zinkblende	4,527	—	[96]
BAs	Zinkblende	4,764	—	[96]
AlP	Zinkblende	5,450	—	[96]
AlAs	Zinkblende	5,661	—	[19]
AlSb	Zinkblende	6,136	—	[19]
GaN	Wurtzit	3,190	5,186	[19]
GaP	Zinkblende	5,441	—	[96]
GaAs	Zinkblende	5,641	—	[96]
GaSb	Zinkblende	6,086	—	[96]
ZnO	Wurtzit	3,250	5,207	[19]
ZnS	Zinkblende	5,399	—	[96]
ZnSe	Zinkblende	5,658	—	[96]
ZnTe	Zinkblende	6,079	—	[96]
CdO	Steinsalz	4,696	—	[19]
CdS	Zinkblende	5,808	—	[96]
CdSe	Zinkblende	6,041	—	[96]
CdTe	Zinkblende	6,470	—	[96]
MgO	Steinsalz	4,207	—	[96]
MgS	Zinkblende	5,612	—	[96]
MgSe	Steinsalz	5,375	—	[96]
MgTe	Zinkblende	6,410	—	[96]
BaS	Steinsalz	6,364	—	[96]
BaSe	Steinsalz	6,570	—	[96]
BaTe	Steinsalz	6,982	—	[96]

Exponentielles Extrapolationsschema:

$$E(x) = E_{\infty} + Be^{-\alpha x} \quad (8.1)$$

$$\begin{aligned} E(DZ) &= E_{\infty} + Be^{-2\alpha} \\ E(TZ) &= E_{\infty} + Be^{-3\alpha} \\ E(QZ) &= E_{\infty} + Be^{-4\alpha} \end{aligned} \quad (8.2)$$

$$E_{\infty} = \frac{E(DZ)E(QZ) - E(TZ)^2}{E(DZ) - 2E(TZ) + E(QZ)} \quad (8.3)$$

$$B = \frac{(E(DZ) - E(QZ))^4}{(E(TZ) - E(QZ))^2(E(DZ) - 2E(TZ) + E(QZ))} \quad (8.4)$$

$$\alpha = \ln \left(\frac{E(DZ) - E(TZ)}{E(TZ) - E(QZ)} \right) \quad (8.5)$$

Tabelle A6: Konvergenz der PBE0-Gesamtenergie von 29 Testsystemen mit der Basisatzgröße. Es ist die relative Abweichung der Gesamtenergien vom extrapolierten vollständigen Basissatzlimit angegeben. Die verwendeten Basissätze sind die Ahlrichs *def2*-Basissätze.^[98] Wenn die Rumpfelektronen eines oder mehrerer Elemente durch effektive Kernpotentiale beschrieben werden, sind die Systeme durch ‡ gekennzeichnet. MRE ist die relative mittlere Abweichung.

System	SVP	TZVPP	QZVPP
C	1,06E−01*	2,39E−03*	5,38E−05*
Si	3,61E−02	3,19E−03	2,81E−04
Ge	1,48E−02	2,28E−03	3,51E−04
SiC	4,63E−02	3,56E−03	2,74E−04
BN	1,00E−01*	3,65E−03*	1,33E−04
BP	4,02E−02	3,16E−03	2,48E−04
BAs	1,47E−02	2,12E−03	3,06E−04
AlP	3,60E−02	2,96E−03	2,44E−04
AlAs	1,67E−02	2,35E−03	3,31E−04
AlSb‡	3,04E−02	5,27E−03	9,15E−04
GaN	1,78E−02	2,50E−03	3,49E−04
GaP	1,81E−02	2,42E−03	3,22E−04
GaAs	1,48E−02	2,34E−03	3,70E−04
GaSb‡	1,62E−02	3,12E−03	6,00E−04
ZnO	2,09E−02	3,18E−03	4,82E−04
ZnS	2,03E−02	2,77E−03	3,79E−04
ZnSe	1,54E−02	2,45E−03	3,92E−04
ZnTe‡	1,80E−02	3,29E−03	6,01E−04
CdO‡	8,92E−02	1,57E−02	2,75E−03
CdS‡	4,77E−02	8,13E−03	1,38E−03
CdSe‡	1,85E−02	3,56E−03	6,85E−04
CdTe‡	4,52E−02	1,27E−02	3,59E−03
MgO	5,95E−02*	3,68E−03*	2,27E−04
MgS	3,72E−02	3,76E−03	3,80E−04
MgSe	1,64E−02	2,59E−03	4,08E−04
MgTe‡	3,11E−02	5,36E−03	9,25E−04
BaS‡	4,81E−02	4,96E−03	5,12E−04
BaSe‡	1,70E−02	2,69E−03	4,26E−04
BaTe‡	4,66E−02	1,03E−02	2,27E−03
MRE (%)	3,58E−02	4,36E−03	6,96E−04

*mod-Basis

Tabelle A7: Konvergenz des Fockaustausch-Anteils a in sc-DDH Rechnungen von 29 Testsystemen mit der Basissatzgröße und Extrapolation auf das Basissatzlimit. Die verwendeten Basissätze sind die Ahlrichs *def2*-Basissätze.^[98] Wenn die Rumpfelektronen eines oder mehrerer Elemente durch effektive Kernpotentiale beschrieben werden, sind die Systeme durch ‡ gekennzeichnet. Die dielektrischen Konstanten wurden sowohl mit PBE0 als auch mit der zugehörigen selbst-konsistenten dielektrisch abhängigen Variante sc-DDH berechnet. Zusätzlich wird mit experimentellen Werten verglichen. Die Abweichung der dielektrischen Konstanten vom extrapolierten Basissatzlimit Δ_{CBS} und die Abweichung des extrapolierten Basissatzlimits vom Experiment $\Delta_{\text{Exp.}}$ werden statistisch ausgewertet. ME, MAE, RMSE, MRE und MARE sind der mittlere, der mittlere absolute, der mittlere quadratische, der relative mittlere und der relative mittlere absolute Fehler.

System	SVP	TZVPP	QZVPP	a^{CBS}
C	18,26*	17,66*	17,70*	17,69
Si	8,38	7,93	7,87	7,86
Ge	5,48	5,26	5,17	5,10
SiC	15,88	15,14	15,10	15,09
BN	23,59*	22,73*	22,59	22,56
BP	12,17	11,33	11,30	11,29
BAs	11,31	11,24	11,19	11,12
AlP	14,13	13,31	13,25	13,24
AlAs	12,27	11,95	11,89	11,87
AlSb‡	9,69	9,23	9,08	9,00
GaN	21,23	20,10	19,94	19,91
GaP	11,41	10,93	10,79	10,74
GaAs	9,22	8,83	8,82	8,82
GaSb‡	5,69	4,72	4,60	4,58
ZnO	34,01	28,80	28,56	28,55
ZnS	23,17	19,99	19,97	19,97
ZnSe	18,94	17,18	17,16	17,16
ZnTe‡	14,98	13,49	13,34	13,32
CdO‡	20,59	17,91	17,63	17,59
CdS‡	20,03	18,94	18,78	18,76
CdSe‡	16,25	15,99	16,08	16,06
CdTe‡	13,06	12,87	12,77	12,66
MgO	36,51*	34,63*	34,56	34,56
MgS	27,92	27,07	27,02	27,02
MgSe	17,13	16,88	16,83	16,82
MgTe‡	20,07	20,07	19,97	20,07
BaS‡	23,78	23,20	22,82	22,16
BaSe‡	21,01	20,84	20,53	21,24
BaTe‡	18,29	18,24	17,91	18,29
	Δ_{CBS}			
ME	1,08E+00	1,14E-01	2,29E-03	
MAE	1,10E+00	1,53E-01	8,53E-02	
RMSE	1,58E+00	2,46E-01	1,98E-01	
MRE (%)	6,85E+00	8,74E-01	9,68E-02	
MRAE (%)	6,93E+00	1,07E+00	5,09E-01	

*mod-Basis

Tabelle A8: Konvergenz mit PBE0 berechneter fundamentaler Bandlücken E_g ausgewählter Testsysteme mit der Basissatzgröße und Extrapolation auf das Basissatzlimit. Die verwendeten Basissätze sind die Ahlrichs *def2*-Basissätze.^[98] Zum Vergleich wurden die PBE0-Bandlücken zusätzlich im VASP-Programmpaket mit einer Ebene-Wellen-Basis bei einem cutoff von 1000 eV berechnet (E_g^{PW}). Alle Bandlücken sind in eV angegeben.

System	CRYSTAL			VASP	
	SVP	TZVPP	QZVPP	E_g^{CBS}	E_g^{PW}
AIP	3,01	2,94	2,94	2,94	2,95
AlSb	2,44	2,44	2,44	2,44	2,67
GaAs	2,75	2,72	2,73	2,72	2,62
GaSb	1,93	1,82	1,78	1,77	1,90
ZnS	4,41	4,30	4,34	4,33	4,31
ZnSe	3,72	3,67	3,68	3,68	3,43
ZnTe	3,37	3,23	3,23	3,23	3,17
CdSe	2,38	2,42	2,41	2,41	2,57
MgO	7,52	7,29	7,33	7,32	7,52
MgS	5,48	5,46	5,46	5,46	5,56
MgTe	4,12	4,13	4,10	4,13	4,16

Tabelle A9: Einfluss von LDREMO auf die berechneten Eigenschaften von AIP mit einem *def2*-SVP-Basissatz. Die fundamentalen Bandlücken E_g sind in eV gegeben. ϵ_∞ und a sind einheitenlos.

LDREMO	E_g^{PBE0}	$\epsilon_\infty^{\text{PBE0}}$	$E_g^{\text{sc-DDH}}$	$\epsilon_\infty^{\text{sc-DDH}}$	$a^{\text{sc-DDH}}$
0	3,02	6,73	2,42	7,08	14,11
1	3,02	6,73	2,42	7,08	14,11
10	3,02	6,73	2,42	7,08	14,11
100	3,02	6,72	2,43	7,07	14,13
1000	2,99	6,37	2,44	6,69	14,95
10000	3,32	5,11	3,00	5,22	19,15

Tabelle A10: Vergleich zwischen mit PBE0 und sc-DDH@PBE optimierten Gitterkonstanten von 29 Testsystemen. Die verwendeten Basissätze sind die Ahlrichs *def2*-Basissätze^[98] und die pob-TZVP-Basissätze^[100] von Bredow *et al.* Wenn die Rumpfelektronen eines oder mehrerer Elemente durch effektive Kernpotentiale beschrieben werden, sind die Systeme durch † gekennzeichnet. Es wird mit experimentellen Werten^[19,96] verglichen. Die Abweichung der berechneten Gitterkonstanten von den experimentellen Gitterkonstanten wird statistisch ausgewertet. ME, MAE, RMSE, MRE und MARE sind der mittlere, der mittlere absolute, der mittlere quadratische, der relative mittlere und der relative mittlere absolute Fehler. Die Gitterkonstanten sind in Å angegeben.

	<i>def2</i> -TZVPP		pob-TZVP		Exp. —
	PBE0	sc-DDH	PBE0	sc-DDH	
	$a = 0,25$	$a = 1/\epsilon_{\infty}^{sc}$	$a = 0,25$	$a = 1/\epsilon_{\infty}^{sc}$	
C	3,553	3,550	3,543	3,549	3,555 ^a
Si	5,452	5,459	5,374	5,399	5,422 ^a
Ge	5,690	5,739	5,630	5,672	5,644 ^a
SiC	4,350	4,361	4,338	4,349	4,348 ^a
BN	3,599	3,596	3,600	3,603	3,616 ^b
BP	4,522	4,534	4,529	4,540	4,527 ^a
BA _s	4,771	4,789	4,750	4,768	4,764 ^a
AlP	5,478	5,490	5,390	5,395	5,450 ^a
AlAs	5,694	5,713	5,597	5,608	5,649 ^a
AlSb [†]	6,178	6,188	6,057	6,081	6,126 ^a
GaN	3,194	3,199	3,200	3,205	3,179 ^a
	5,178	5,187	5,174	5,185	5,160 ^a
GaP	5,484	5,503	5,450	5,467	5,441 ^a
GaAs	5,698	5,733	5,653	5,681	5,641 ^a
GaSb [†]	6,138	6,195	6,090	6,136	6,086 ^a
ZnO	3,261	3,256	3,255	3,250	3,223 ^a
	5,195	5,188	5,122	5,112	5,194 ^a
ZnS	5,447	5,457	5,377	5,377	5,399 ^a
ZnSe	5,731	5,747	5,584	5,587	5,658 ^a
ZnTe [†]	6,169	6,184	6,054	6,061	6,079 ^a
CdO [†]	4,690	4,705	4,685	4,692	4,696 ^b
CdS [†]	5,885	5,901	5,774	5,776	5,808 ^a
CdSe [†]	6,155	6,173	6,067	6,078	6,042 ^a
CdTe [†]	6,570	6,599	6,361	6,367	6,470 ^a
MgO	4,206	4,179	4,197	4,177	4,207 ^b
MgS	5,663	5,659	5,573	5,564	5,612 ^a
MgSe	5,476	5,488	5,365	5,372	5,375 ^a
MgTe [†]	6,450	6,461	6,197	6,226	6,410 ^a
BaS	6,512	6,514	—	—	6,410 ^a
BaSe [†]	6,723	6,716	—	—	6,570 ^a
BaTe [†]	7,083	7,087	—	—	6,982 ^a
ME	0,039	0,052	−0,028	−0,018	
MAE	0,041	0,056	0,037	0,038	
RMSE	0,053	0,068	0,056	0,053	
MRE (%)	0,69	0,91	−0,47	−0,29	
MRAE (%)	0,75	1,02	0,67	0,69	

^aRef. 96; ^bRef. 19;

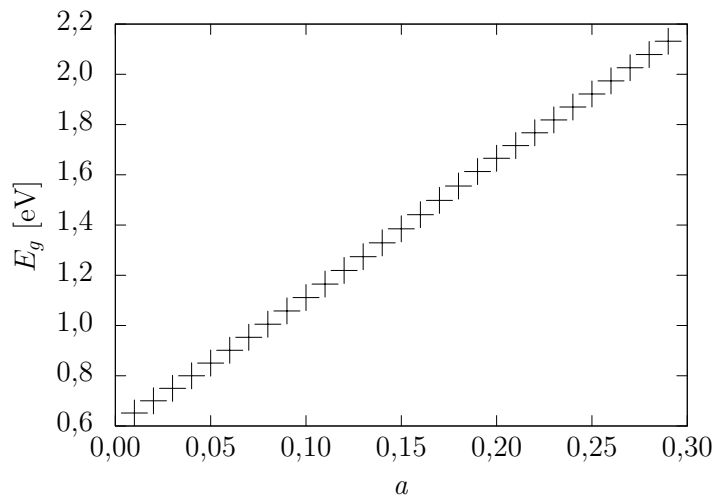


Abbildung A17: Abhängigkeit der berechneten fundamentalen Bandlücke E_g vom Austauschparameter a für GaSb mit dem PBE Austausch-Korrelationsfunktional und dem *def2*-SVP-Basissatz.

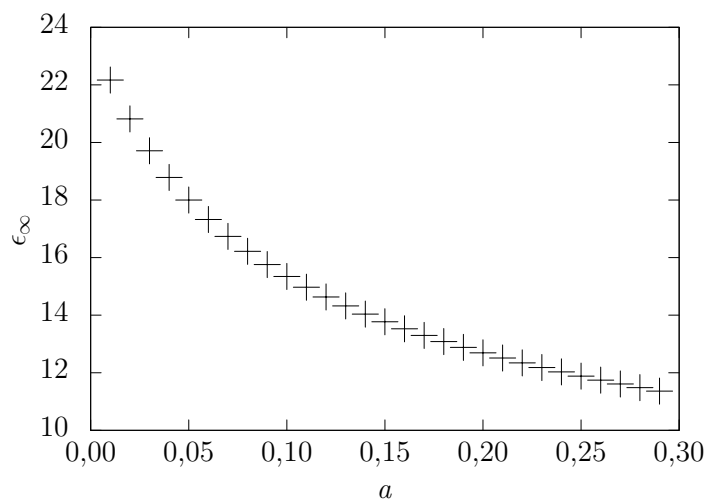


Abbildung A18: Abhängigkeit der berechneten dielektrischen Konstante ϵ_∞ vom Austauschparameter a für GaSb mit dem PBE Austausch-Korrelationsfunktional und dem *def2*-SVP-Basissatz.

B mod-*def2*-SVP-Basissatz im C mod-*def2*-SVP-Basissatz im
 CRYSTAL-Basissatzformat^[95]: CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

5 6
 0 0 5 2 1
 839.318300860000 -0.005592920107
 126.264648430000 -0.041565520771
 28.620600763000 -0.182998169830
 7.879372271000 -0.465403918660
 2.408885717200 -0.441738847910
 0 0 1 2 1
 0.357629652390 1.000000000000
 0 0 1 0 1
 0.142462774960 1.000000000000
 0 2 3 1 1
 6.033222361900 -0.035603672456
 1.249915786600 -0.198957757690
 0.338716763500 -0.508502026180
 0 2 1 0 1
 0.181470777980 1.000000000000
 0 3 1 0 1
 0.661000000000 1.000000000000

6 6
 0 0 5 2 1
 1238.401693800000 0.005456883208
 186.290049920000 0.040638409211
 42.251176346000 0.180255938880
 11.676557932000 0.463151217550
 3.593050648200 0.440871733140
 0 0 1 2 1
 0.402451473630 1.000000000000
 0 0 1 0 1
 0.219814246732 1.000000000000
 0 2 3 2 1
 9.468097062100 0.038387871728
 2.010354514200 0.211170251120
 0.547710047070 0.513281721140
 0 2 1 0 1
 0.241007936555 1.000000000000
 0 3 1 0 1
 0.330314663460 1.000000000000

Mg mod-*def2*-SVP-Basissatz im
 CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

12 8
 0 0 5 2 1
 4953.833919600000 -0.005777896750
 745.180441540000 -0.043124761082
 169.216049720000 -0.192682169870
 47.300672019000 -0.486414391160
 14.461336973000 -0.425508940770
 0 0 3 2 1
 24.768174789000 0.087956969984
 2.494094534900 -0.551650581280
 0.878075845330 -0.534432948330
 0 0 1 2 1
 0.273288751965 1.000000000000
 0 0 1 0 1
 0.104878401120 1.000000000000
 0 2 5 6 1
 98.053010494000 -0.014480564601
 22.586932277000 -0.095495750787
 6.839150984200 -0.307876726510
 2.233284381800 -0.499362928860
 0.716065993870 -0.315034762130
 0 2 1 0 1
 0.190000000000 1.000000000000
 0 2 1 0 1
 0.579489660384 1.000000000000
 0 3 1 0 1
 0.275066605609 1.000000000000

B mod-*def2*-TZVPP-Basissatz im
CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

5 11		
0 0 6 2 1	8564.866068700000	0.000228371982
	1284.151626300000	0.001768257645
	292.278716040000	0.009140708052
	82.775469176000	0.036342638989
	27.017939269000	0.110634584410
	9.814961966000	0.233673443210
0 0 2 2 1		
	3.931855905900	0.418187779780
	1.659559971200	0.223254737980
0 0 1 0 1		
	1.600000000000	1.000000000000
0 0 1 0 1		
	0.357629652390	1.000000000000
0 0 1 0 1		
	0.227000000000	1.000000000000
0 2 4 1 1		
	22.453875803000	0.005026557518
	5.104505833000	0.032801738965
	1.498608134400	0.131512307680
	0.509278313150	0.331971677690
0 2 1 0 1		
	0.400000000000	1.000000000000
0 2 1 0 1		
	0.229470777980	1.000000000000
0 3 1 0 1		
	1.100000000000	1.000000000000
0 3 1 0 1		
	0.661000000000	1.000000000000
0 4 1 0 1		
	1.100000000000	1.000000000000

C mod-*def2*-TZVPP-Basissatz im
CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

6 11		
0 0 6 2 1	13575.349682000000	0.000222458144
	2035.233368000000	0.001723273825
	463.225623590000	0.008925571531
	131.200195980000	0.035727984502
	42.853015891000	0.110762599310
	15.584185766000	0.242956276260
0 0 2 2 1		
	6.206713850800	0.414402634480
	2.576489652700	0.237449686550
0 0 1 0 1		
	0.840000000000	1.000000000000
0 0 1 0 1		
	0.576963394190	1.000000000000
0 0 1 0 1		
	0.238508773747	1.000000000000
0 2 4 2 1		
	34.697232244000	0.005333365781
	7.958262282600	0.035864109092
	2.378082688300	0.142158733290
	0.814332081830	0.342704718450
0 2 1 0 1		
	0.840000000000	1.000000000000
0 2 1 0 1		
	0.289835729183	1.000000000000
0 3 1 0 1		
	1.097021147640	1.000000000000
0 3 1 0 1		
	0.318305286175	1.000000000000
0 4 1 0 1		
	0.760000000000	1.000000000000

Na mod-*def2*-TZVPP-Basissatz^[38] im
CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

11 11		
0 0 7 2 1		
	26041.109927000000	0.000618063428
	3906.126854800000	0.004774860441
	888.974549930000	0.024471684829
	251.454979610000	0.094755394977
	81.650143512000	0.268674969200
	28.904158401000	0.479254754400
	10.625782932000	0.332485914690
0 0 3 2 1		
	53.769410179000	0.019527731872
	16.308243025000	0.092648010794
	2.373038412500	-0.399386701720
0 0 2 1 1		
	0.957307726030	1.642859539100
	0.408064609590	0.556925969660
0 0 1 0 1		
	0.480000000000	1.000000000000
0 0 1 0 0		
	0.250000000000	1.000000000000
0 0 1 0 0		
	0.100000000000	1.000000000000
0 2 5 6 1		
	138.079799890000	0.005795189193
	32.232700393000	0.041620846251
	9.981607536000	0.162819168850
	3.482203392800	0.360117846470
	1.229913462000	0.448589798890
0 2 1 0 1		
	0.417439594230	1.000000000000
0 2 1 0 1		
	0.101000000000	1.000000000000
0 3 1 0 1		
	2.609000000000	1.000000000000
0 3 1 0 1		
	0.430000000000	1.000000000000

Mg mod-*def2*-TZVPP-Basissatz im
CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

12 12		
0 0 7 2 1		
	31438.349555000000	0.000609123113
	4715.515335400000	0.004706619646
	1073.162924700000	0.024135820657
	303.572387680000	0.093628959834
	98.626251042000	0.266467420930
	34.943808417000	0.478909299170
	12.859785199000	0.336984902860
0 0 3 2 1		
	64.876913004000	0.019180889307
	19.725520777000	0.090913704392
	2.895180433900	-0.395637561250
0 0 2 2 1		
	1.196045471000	1.682760337300
	0.543294511560	0.521410919540
0 0 1 0 1		
	0.860000000000	1.000000000000
0 0 1 0 1		
	0.105000000000	1.000000000000
0 2 5 6 1		
	179.871896120000	0.005379954902
	42.120069376000	0.039318014098
	13.120503032000	0.157401294760
	4.625750360900	0.359190941280
	1.669521101600	0.455333793100
0 2 1 0 1		
	0.585510121050	1.000000000000
0 2 1 0 1		
	0.570000000000	1.000000000000
0 2 1 0 1		
	0.190000000000	1.000000000000
0 3 1 0 1		
	3.444000000000	1.000000000000
0 3 1 0 1		
	0.910000000000	1.000000000000
0 3 1 0 1		
	0.279000000000	1.000000000000

Cl mod-*def2*-TZVPP-Basissatz^[38] im
CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

Zn mod-*def2*-TZVPP-Basissatz im
CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

17 14
0 0 7 2 1
69507.990945000000 0.000543148975
10426.156880000000 0.004199046396
2373.233406100000 0.021592141679
671.564200710000 0.084598850094
218.419997900000 0.247572497240
77.572249714000 0.470169302280
28.888815277000 0.374363707160
0 0 3 2 1
127.105271850000 0.025182166603
39.339582961000 0.107861124560
7.674067998900 -0.274088215740
0 0 2 2 1
3.874562763000 1.321387501400
1.838583257300 0.686369553680
0 0 1 0 1
0.502290575420 1.000000000000
0 0 1 0 1
0.126000000000 1.000000000000
0 2 5 6 1
666.504232840000 0.002363266384
157.642416900000 0.018879300374
50.262520978000 0.087206341273
18.536078105000 0.252856129700
7.294053277700 0.435071548200
0 2 1 5 1
2.943324899500 1.000000000000
0 2 1 0 1
1.040497081800 1.000000000000
0 2 1 0 1
0.384564150800 1.000000000000
0 2 1 0 1
0.131000000000 1.000000000000
0 3 1 0 1
4.610000000000 1.000000000000
0 3 1 0 1
1.011000000000 1.000000000000
0 3 1 0 1
0.137000000000 1.000000000000
0 4 1 0 1
0.300000000000 1.000000000000

30 17
0 0 8 2 1
405924.310280000000 0.000224420175
60846.955735000000 0.001740208663
13847.343092000000 0.009051333957
3919.615855100000 0.036817341445
1276.359416700000 0.120048502560
458.672544350000 0.285760576210
178.287252460000 0.410874620620
70.612192837000 0.218169624560
0 0 4 2 1
443.880779500000 -0.024934274984
137.558752670000 -0.118179557660
22.268083479000 0.553673184680
9.521731060600 0.526289349360
0 0 2 2 1
14.874114065000 -0.229299552540
2.464751761200 0.711354847420
0 0 1 2 1
1.011327223800 1.000000000000
0 0 1 0 1
0.350000000000 1.000000000000
0 0 1 0 1
0.102000000000 1.000000000000
0 2 6 6 1
2205.350853400000 0.002335624045
522.353006990000 0.019031022634
167.730555420000 0.089955758675
62.670045373000 0.261132486310
25.109749456000 0.423484481730
10.225142681000 0.246189268850
0 2 3 6 1
40.713442521000 -0.030029667592
5.624709069600 0.555752548640
2.227994911600 0.955810134420
0 2 1 0 1
0.833547416910 1.000000000000
0 2 1 0 1
0.340000000000 1.000000000000
0 2 1 0 1
0.101000000000 1.000000000000
0 3 4 10 1
88.554315311000 0.012728170015
25.721525557000 0.079394499843
9.127836762400 0.244915068050
3.431236406400 0.403905264790
0 3 1 0 1
1.230892064500 1.000000000000
0 3 1 0 1
0.390318451120 1.000000000000
0 3 1 0 1
0.180000000000 1.000000000000
0 4 1 0 1
5.694000000000 1.000000000000
0 4 1 0 1
1.433000000000 1.000000000000

C mod-*def2*-QZVPP-Basissatz im
CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

6 16		
0 0 8 2 1	67025.071029000000	0.000038736309
	10039.986538000000	0.000301079176
	2284.931691100000	0.001578791809
	647.141221300000	0.006608708719
	211.094723350000	0.023367123250
	76.177643862000	0.070420716898
	29.633839163000	0.173603449530
	12.187785081000	0.322923056480
0 0 2 2 1	53.026006299000	0.074897404492
	15.258502776000	0.761362209830
0 0 1 0 1	5.240395746400	1.000000000000
0 0 1 0 1	2.290502237900	1.000000000000
0 0 1 0 1	1.132562765370	1.000000000000
0 0 1 0 1	0.696732830060	1.000000000000
0 0 1 0 1	0.230000000000	1.000000000000
0 2 5 2 1	105.125550820000	0.000846475538
	24.884461066000	0.006627403853
	7.863723082600	0.030120390419
	2.840700183500	0.099951435476
	1.122713733500	0.238262992820
0 2 1 0 1	0.760000000000	1.000000000000
0 2 1 0 1	0.460507255550	1.000000000000
0 2 1 0 1	0.289000000000	1.000000000000
0 3 1 0 1	1.848000000000	1.000000000000
0 3 1 0 1	0.970000000000	1.000000000000
0 3 1 0 1	0.649000000000	1.000000000000
0 4 1 0 1	1.419000000000	1.000000000000
0 4 1 0 1	0.760000000000	1.000000000000

C mod-*def2*-QZVP-Basissatz im
CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

6 12		
0 0 8 2 1		
	67025.071029000000	0.000038736309
	10039.986538000000	0.000301079176
	2284.931691100000	0.001578791809
	647.141221300000	0.006608708719
	211.094723350000	0.023367123250
	76.177643862000	0.070420716898
	29.633839163000	0.173603449530
	12.187785081000	0.322923056480
0 0 2 2 1		
	53.026006299000	0.074897404492
	15.258502776000	0.761362209830
0 0 1 0 1		
	5.240395746400	1.000000000000
0 0 1 0 1		
	2.290502237900	1.000000000000
0 0 1 0 1		
	0.696732830060	1.000000000000
0 0 1 0 1		
	0.275993373630	1.000000000000
0 2 5 2 1		
	105.125550820000	0.000846475538
	24.884461066000	0.006627403853
	7.863723082600	0.030120390419
	2.840700183500	0.099951435476
	1.122713733500	0.238262992820
0 2 1 0 1		
	0.460507255550	1.000000000000
0 2 1 0 1		
	0.189375309130	1.000000000000
0 3 1 0 1		
	1.848000000000	1.000000000000
0 3 1 0 1		
	0.649000000000	1.000000000000
0 4 1 0 1		
	1.419000000000	1.000000000000

N mod-*def2*-QZVP-Basissatz im
CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

7 12		
0 0 8 2 1		
	90726.889210000000	0.000039257887
	13590.528801000000	0.000305133165
	3092.988378100000	0.001600056045
	875.998763620000	0.006698293731
	285.744699820000	0.023690078765
	103.119134170000	0.071455405268
	40.128556777000	0.176327748760
	16.528095704000	0.326775928150
0 0 2 2 1		
	69.390960983000	0.080052094386
	20.428200596000	0.782680635380
0 0 1 0 1		
	7.129258797200	1.000000000000
0 0 1 0 1		
	3.132430489300	1.000000000000
0 0 1 0 1		
	0.987557787230	1.000000000000
0 0 1 0 1		
	0.387657213070	1.000000000000
0 2 5 3 1		
	150.057426700000	-0.000862161660
	35.491599483000	-0.006857127324
	11.247864223000	-0.031795688855
	4.090030519500	-0.105373968220
	1.622057314600	-0.245197080410
0 2 1 0 1		
	0.664422615300	1.000000000000
0 2 1 0 1		
	0.270997700700	1.000000000000
0 3 1 0 1		
	2.837000000000	1.000000000000
0 3 1 0 1		
	0.968000000000	1.000000000000
0 4 1 0 1		
	2.027000000000	1.000000000000

Al mod-*def2*-QZVP-Basissatz im Si mod-*def2*-QZVP-Basissatz im
 CRYSTAL-Basissatzformat^[95]: CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

13 17
 0 0 10 2 1

754550.782650000000 0.000013421336
 112999.389220000000 0.000104332108
 25715.831759000000 0.000548417721
 7283.603028300000 0.002308908139
 2376.000879600000 0.008330997459
 857.654680870000 0.026417963653
 334.389225980000 0.073443646426
 138.485047310000 0.171840391390
 60.150368808000 0.310419800300
 27.127610860000 0.356691905960

0 0 3 2 1

225.365000650000 0.021522039783
 69.341968124000 0.185317804930
 26.619335712000 0.635331812450

0 0 1 2 1

12.349420671000 1.000000000000

0 0 1 0 1

4.587878599400 1.000000000000

0 0 1 0 1

2.057133810300 1.000000000000

0 0 1 0 1

0.908645493950 1.000000000000

0 0 1 0 1

0.242269880380 1.000000000000

0 0 1 0 1

0.112481368690 1.000000000000

0 2 8 6 1

1489.611952200000 0.000201771224
 353.013992670000 0.001750810920
 114.407640690000 0.009442470466
 43.312186111000 0.036868004006
 18.027322216000 0.108928740070
 7.967543240300 0.232659010040
 3.609039954100 0.346435870760
 1.645608163000 0.334408098660

0 2 2 1 1

34.731187489000 0.017823073020
 1.255308363000 -0.599912639260

0 2 1 0 1

0.736355342820 1.000000000000

0 2 1 0 1

0.246864655590 1.000000000000

0 2 1 0 1

0.094821971828 1.000000000000

0 3 1 0 1

1.970000000000 1.000000000000

0 3 1 0 1

0.437000000000 1.000000000000

0 3 1 0 1

0.195000000000 1.000000000000

0 4 1 0 1

0.401000000000 1.000000000000

14 17
 0 0 10 2 1

918070.695650000000 0.000012658787
 137485.253860000000 0.000098408387
 31287.772714000000 0.000517313982
 8861.610569700000 0.002178544193
 2890.694315600000 0.007865685372
 1043.406397900000 0.024987553674
 406.801602760000 0.069761818844
 168.483602070000 0.164733627330
 73.185628823000 0.302856026470
 32.998485420000 0.360072604390

0 0 3 2 1

278.787513250000 0.020185463814
 85.910228722000 0.177204067470
 32.992604031000 0.635878609060

0 0 1 2 1

15.033693254000 1.000000000000

0 0 1 0 1

5.725751477300 1.000000000000

0 0 1 0 1

2.614652102900 1.000000000000

0 0 1 0 1

1.175783315200 1.000000000000

0 0 1 0 1

0.354323308680 1.000000000000

0 0 1 0 1

0.162483358060 1.000000000000

0 2 8 6 1

1775.885051600000 0.000201869711
 420.837868490000 0.001754431465
 136.422902430000 0.009503953229
 51.700991737000 0.037325741590
 21.559456002000 0.110853963290
 9.555920009500 0.237564070460
 4.352981947300 0.352957837500
 2.009696438100 0.328859319470

0 2 2 2 1

46.418153780000 0.025858819154
 1.907641779600 -0.598748658990

0 2 1 0 1

0.923372215870 1.000000000000

0 2 1 0 1

0.345157203700 1.000000000000

0 2 1 0 1

0.136568347610 1.000000000000

0 3 1 0 1

2.645000000000 1.000000000000

0 3 1 0 1

0.608000000000 1.000000000000

0 3 1 0 1

0.272000000000 1.000000000000

0 4 1 0 1

0.541000000000 1.000000000000

P mod-*def2*-QZVP-Basissatz im
CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

S mod-*def2*-QZVP-Basissatz im
CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

15 17

0 0 10 2 1

1090561.713800000000	0.000012142450
163316.394610000000	0.000094395293
37166.607451000000	0.000496222622
10526.880945000000	0.002090004075
3433.997602800000	0.007548923003
1239.536048000000	0.024010423937
483.274561990000	0.067231473697
200.169115860000	0.159786698810
86.960394829000	0.297359067820
39.211283369000	0.361871718500

0 0 3 2 1

336.758836620000	0.019154721050
103.721797930000	0.171340791000
39.771861240000	0.636896559850

0 0 1 2 1

17.888612952000	1.000000000000
-----------------	----------------

0 0 1 0 1

6.964455687900	1.000000000000
----------------	----------------

0 0 1 0 1

3.219809208700	1.000000000000
----------------	----------------

0 0 1 0 1

1.466994397900	1.000000000000
----------------	----------------

0 0 1 0 1

0.477654375320	1.000000000000
----------------	----------------

0 0 1 0 1

0.216377892410	1.000000000000
----------------	----------------

0 2 8 6 1

2019.671137400000	0.000213591724
478.601250900000	0.001856877140
155.149425040000	0.010070690115
58.816356575000	0.039605153679
24.544512785000	0.117360678440
10.883571061000	0.249505406420
4.962479128500	0.364212879840
2.300291234300	0.317641271230

0 2 2 6 1

59.371345016000	0.394329180040
3.069459098600	-6.352296043100

0 2 1 0 1

1.063440173900	1.000000000000
----------------	----------------

0 2 1 0 1

0.450221521610	1.000000000000
----------------	----------------

0 2 1 0 1

0.182672713440	1.000000000000
----------------	----------------

0 3 1 0 1

3.343000000000	1.000000000000
----------------	----------------

0 3 1 0 1

0.807000000000	1.000000000000
----------------	----------------

0 3 1 0 1

0.365000000000	1.000000000000
----------------	----------------

0 4 1 0 1

0.703000000000	1.000000000000
----------------	----------------

16 17

0 0 10 2 1

1273410.902300000000	0.000011767088
190697.830070000000	0.000091478610
43397.885330000000	0.000480900786
12291.809677000000	0.002025719359
4009.742082400000	0.007319009641
1447.353103000000	0.023300499900
564.301029130000	0.065386213610
233.745062430000	0.156144499100
101.564028140000	0.293185637870
45.805907187000	0.362879142890

0 0 3 2 1

394.272815030000	0.018753305081
121.722495910000	0.168707266630
46.754125963000	0.638068306530

0 0 1 2 1

20.923008254000	1.000000000000
-----------------	----------------

0 0 1 0 1

8.268556780000	1.000000000000
----------------	----------------

0 0 1 0 1

3.862934567100	1.000000000000
----------------	----------------

0 0 1 0 1

1.779468478100	1.000000000000
----------------	----------------

0 0 1 0 1

0.610642601030	1.000000000000
----------------	----------------

0 0 1 0 1

0.274122694450	1.000000000000
----------------	----------------

0 2 8 6 1

2189.893045900000	0.000239125529
518.945965920000	0.002077203216
168.195601510000	0.011242420571
63.745282788000	0.044069933941
26.597033077000	0.129187786080
11.774251449000	0.269108201670
5.353437902400	0.378559286200
2.470191180200	0.296921346550

0 2 2 6 1

82.120288349000	-0.039420318847
4.952353286900	0.640484030900

0 2 1 0 1

1.082826202900	1.000000000000
----------------	----------------

0 2 1 0 1

0.492712773560	1.000000000000
----------------	----------------

0 2 1 0 1

0.204834509420	1.000000000000
----------------	----------------

0 3 1 0 1

4.159000000000	1.000000000000
----------------	----------------

0 3 1 0 1

1.019000000000	1.000000000000
----------------	----------------

0 3 1 0 1

0.464000000000	1.000000000000
----------------	----------------

0 4 1 0 1

0.869000000000	1.000000000000
----------------	----------------

Zn mod-*def2*-QZVP-Basissatz im CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

30 21				
0 0 11 2 1			0 3 6 10 1	
	5742307.150700000000	0.000008686438	305.222989370000	0.002735979243
	861450.787900000000	0.000067364669	91.468273202000	0.023585229776
	196346.058660000000	0.000353497151	34.986985968000	0.108584224400
	55682.870737000000	0.001488415394	14.849415187000	0.328435942260
	18183.902394000000	0.005384091662	6.685854570700	0.661802356340
	6569.644801900000	0.017252738209	3.030941262000	0.891653393200
	2563.561327600000	0.049238679132		
	1063.114717600000	0.122358121740	0 3 1 0 1	
	462.897710780000	0.248353902450		1.335505067100 1.000000000000
	209.528210490000	0.358306328320	0 3 1 0 1	
	97.240787991000	0.278802599600		0.558831763920 1.000000000000
0 0 4 2 1			0 3 1 0 1	
	1929.268999200000	0.008307700218		0.211807992870 1.000000000000
	598.071223070000	0.081882590163	0 4 1 0 1	
	229.696673360000	0.375880602210		8.020000000000 1.000000000000
	99.416819228000	0.710672604450	0 4 1 0 1	
0 0 1 2 1				2.614000000000 1.000000000000
	44.241101421000	1.000000000000		
0 0 1 2 1				
	21.194367113000	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	10.158731597000	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	4.374617615800	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	2.090148907100	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	0.918691364370	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	0.192786606060	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	0.087329915171	1.000000000000		
0 2 9 6 1				
	10690.445107000000	0.000171428672		
	2532.315934000000	0.001508801283		
	821.942950030000	0.008436877791		
	313.427578000000	0.034898103208		
	132.183142470000	0.109936173530		
	59.620554387000	0.252072770700		
	28.019488868000	0.383256575240		
	13.511704850000	0.307870912550		
	6.405371125300	0.086411696761		
0 2 5 6 1				
	89.981131918000	-0.009626284784		
	32.241767106000	-0.047509407258		
	6.380944858100	0.458341004310		
	2.947792835300	0.944737991280		
	1.320085495500	0.759234648710		
0 2 1 0 1				
	0.544246744450	1.000000000000		
0 2 1 0 1				
	0.257999717970	1.000000000000		
0 2 1 0 1				
	0.092863192359	1.000000000000		

Ga mod-def2-QZVP-Basissatz im CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

31 20				
0 0 11 2 1			0 3 7 10 1	
	6623802.027400000000	0.000007909133		363.495652180000 0.000874022993
	987904.070750000000	0.000061835727		109.017495890000 0.007675193410
	224132.058990000000	0.000326363225		41.866430715000 0.036388975341
	63315.192943000000	0.001381036505		17.879279894000 0.113251830170
	20611.312702000000	0.005015377210		8.120189367100 0.237708812940
	7429.167248200000	0.016130936803		3.736061135600 0.333060603890
	2894.207172000000	0.046240827188		1.682681254900 0.331306137560
	1198.991578600000	0.115790995710		
	521.820038120000	0.238348407940	0 3 1 0 1	
	236.275492370000	0.353742559710		0.726557905000 0.218954375710
	109.983956710000	0.290557219180	0 3 1 0 1	
0 0 4 2 1				0.284985850790 1.000000000000
	2101.258725300000	0.008303961152	0 4 1 0 1	
	650.970225190000	0.082254127688		0.471000000000 1.000000000000
	250.224383560000	0.380217174780		
	108.176166250000	0.745035946900		
0 0 1 2 1				
	51.057486710000	1.000000000000		
0 0 1 2 1				
	23.647474527000	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	11.361701144000	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	5.017813589700	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	2.410267499800	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	1.074104668500	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	0.257450758310	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	0.121752275480	1.000000000000		
0 2 9 6 1				
	14711.750483000000	0.000111309906		
	3482.145171600000	0.000984959211		
	1130.218665500000	0.005585418206		
	431.540934480000	0.023682413047		
	182.417236480000	0.078211587173		
	82.706753603000	0.195038299290		
	39.228128772000	0.341319884950		
	19.201979939000	0.357186651350		
	9.505696668900	0.163959550520		
0 2 2 6 1				
	92.615613022000	-0.085848284169		
	33.750148165000	-0.394350195380		
0 2 4 1 1				
	7.348228301500	0.379416065690		
	3.781338484400	0.713062918660		
	2.314518312800	0.432100014810		
	0.803468597150	0.258381227970		
0 2 1 0 1				
	1.542371008700	1.000000000000		
0 2 1 0 1				
	0.329102396390	1.000000000000		
0 2 1 0 1				
	0.118340888310	1.000000000000		

As mod-*def2*-QZVP-Basissatz im CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

33 20				
0 0 11 2 1			0 3 7 10 1	
	8217482.619800000000	0.000007059062	479.325996120000	0.000717228002
	1230500.372000000000	0.000054880890	143.960648550000	0.006441922305
	280225.866480000000	0.000288091647	55.548909224000	0.031776498964
	79482.509415000000	0.001212977946	23.927581006000	0.102762491680
	25963.783351000000	0.004391455988	10.988194172000	0.227109528430
	9381.401019300000	0.014125362961	5.148935626200	0.334774741180
	3660.491197200000	0.040657915618	2.383681089200	0.341759860710
	1518.235602400000	0.103003826330		
	661.800989200000	0.217300771010	0 3 1 0 1	
	300.586421270000	0.339957514120		1.068820466700 1.000000000000
	141.111372960000	0.310886340770	0 3 1 0 1	
0 0 4 2 1				0.433056937420 1.000000000000
	2577.087058000000	0.007075299198	0 4 1 0 1	
	798.078722770000	0.071383615256		0.644000000000 1.000000000000
	306.575749480000	0.342870246340		
	132.275588020000	0.743614034130		
0 0 1 2 1				
	67.448702235000	1.000000000000		
0 0 1 2 1				
	29.209180441000	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	14.156509326000	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	6.556150668200	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	3.139284723800	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	1.429463105000	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	0.411033908850	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	0.200324533100	1.000000000000		
0 2 10 6 1				
	25198.504278000000	0.000054758168		
	5972.560138100000	0.000485724625		
	1941.912318300000	0.002790808562		
	743.593811040000	0.012201505962		
	315.638280520000	0.042666285138		
	143.968789250000	0.118709191410		
	69.068683164000	0.249094070230		
	34.254305629000	0.360613569030		
	17.371746759000	0.293922418320		
	8.763455562800	0.097829057366		
0 2 5 6 1				
	228.490245820000	-0.002490014076		
	86.313555488000	-0.019482515843		
	36.751366267000	-0.061495071038		
	8.536514946400	0.472580650620		
	4.193512859900	1.023606507900		
0 2 1 3 1				
	2.046498041700	1.000000000000		
0 2 1 0 1				
	0.980000000000	1.000000000000		
0 2 1 0 1				
	0.405343406180	1.000000000000		
0 2 1 0 1				
	0.166550704710	1.000000000000		

Se mod-*def2*-QZVP-Basissatz im CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

34 20				
0 0 11 2 1			0 3 7 10 1	
	9520446.774300000000	0.000006330969		539.487001240000 0.000667229555
	1424984.080200000000	0.000049267698		162.133944350000 0.006039933093
	324127.576820000000	0.000259202497		62.661795641000 0.030238666507
	91774.876950000000	0.001094314574		27.077272889000 0.099267892065
	29932.725725000000	0.003970613907		12.483003929000 0.223580363100
	10804.617905000000	0.012801187916		5.886462313600 0.335746827620
	4214.013477900000	0.036980379417		2.751913110500 0.345548564830
	1747.811663300000	0.094461349896		
	762.121608780000	0.202747054340	0 3 1 0 1	
	346.456041410000	0.328789564240		1.250076961700 1.000000000000
	163.115693040000	0.323002526090	0 3 1 0 1	
0 0 4 2 1				0.511728418430 1.000000000000
	2614.515306700000	0.007911392852	0 4 1 0 1	
	818.685527560000	0.077187739408		0.709700000000 1.000000000000
	318.633989910000	0.356720619490		
	139.048441250000	0.758467500040		
0 0 1 2 1				
	78.348734788000	1.000000000000		
0 0 1 2 1				
	31.704290663000	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	15.505859269000	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	7.322742362500	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	3.496948354900	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	1.612154608500	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	0.495871585410	1.000000000000		
0 0 1 0 1				
	0.240921381750	1.000000000000		
0 2 10 6 1				
	25360.215615000000	0.000060531791		
	5993.789661000000	0.000539877744		
	1943.074175500000	0.003113045617		
	742.353161560000	0.013599674694		
	314.621145970000	0.047298958377		
	143.347480440000	0.129814877260		
	68.673617552000	0.265699822150		
	34.013554117000	0.367231953110		
	17.198099621000	0.274783563450		
	8.583032962900	0.079256169683		
0 2 5 6 1				
	236.582091460000	-0.001227164935		
	90.576183214000	-0.009258462777		
	39.086689301000	-0.028428728384		
	9.308434401800	0.212011021920		
	4.616992308400	0.471175898050		
0 2 1 6 1				
	2.265347750600	1.000000000000		
0 2 1 0 1				
	1.080000000000	1.000000000000		
0 2 1 0 1				
	0.479393285810	1.000000000000		
0 2 1 0 1				
	0.196199838450	1.000000000000		

Cd mod-*def2*-QZVP-Basissatz im
CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

```

248 15
INPUT
20 0 4 4 4 2 0
      13.8358689      270.0094832  0
      6.8572704      38.7673080  0
      15.1847957      35.4766256  0
      7.5923978       5.6176768  0
      12.4049710     193.8296294  0
      6.5677995      31.8965252  0
      15.1847957      35.4766256  0
      7.5923978       5.6176768  0
      10.8969253      79.1936470  0
      4.6411649      13.2308267  0
      15.1847957      35.4766256  0
      7.5923978       5.6176768  0
      15.1847957     -35.4766256  0
      7.5923978      -5.6176768  0
0 0 4 2 1
      269.300162890000  0.000626889493
      18.554269093000 -0.434566160750
      16.729943183000  0.660430724150
      11.768546646000 -0.117935132770
0 0 1 2 1
      6.181660442700  1.000000000000
0 0 1 0 1
      1.577574398900  1.000000000000
0 0 1 2 1
      0.718579811870  1.000000000000
0 0 1 0 1
      0.164331384090  1.000000000000
0 0 1 0 1
      0.076794158768  1.000000000000
0 2 4 6 1
      14.107678180000  0.070307291426
      8.275004071400 -0.264748180300
      2.250733832300  0.474948511200
      1.191497023800  0.463270208320
0 2 1 6 1
      0.660412576990  1.000000000000
0 2 1 0 1
      0.338044037700  1.000000000000
0 2 1 0 1
      0.096004037879  1.000000000000
0 3 4 0 1
      35.689192548000  0.004445591398
      9.340797161000 -0.039185351747
      3.592265914000  0.312359720970
      1.798067697600  0.711637396060
0 3 1 0 1
      0.848300577910  1.000000000000
0 3 1 0 1
      0.378464927530  1.000000000000
0 4 1 0 1
      4.768990000000  1.000000000000
0 4 1 0 1
      1.598130000000  1.000000000000

```

In mod-*def2*-QZVP-Basissatz im CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

249 17					
INPUT					
21 0 4 6 6 2 0				0 3 8 0 1	
	15.3928220	281.1223500	0		131.811318200000
	8.0558640	61.9014700	0		37.030875816000
	12.5390560	13.7280780	0		11.378665218000
	12.5525610	18.2068660	0		6.448821208600
	13.9286720	67.4621540	0		3.487875221600
	13.3472340	134.9492500	0		1.991233757200
	7.6141320	14.7461400	0		1.130661021200
	7.3183650	29.6392620	0		0.630748429140
	12.5390560	13.7280780	0		0.242476515650
	12.5525610	18.2068660	0	0 3 1 0 1	
	14.0347150	35.4932540	0		0.338564639070
	14.5116160	53.1787730	0		1.000000000000
	5.5505500	9.1772810	0	0 3 1 0 1	
	5.0594150	12.3924100	0		0.170261988150
	12.5390560	13.7280780	0	0 4 1 0 1	
	12.5525610	18.2068660	0		0.392100000000
	12.5390560	-13.7280780	0	0 4 1 0 1	
	12.5525610	-18.2068660	0		1.398320000000
0 0 9 2 1				0 4 1 0 1	
	8931.840000000000	0.000019000000			4.194960000000
	1352.220000000000	0.000131000000			1.000000000000
	303.393000000000	0.000478000000			
	45.122900000000	0.011708000000			
	28.182200000000	-0.087330000000			
	17.604800000000	0.259577000000			
	6.940580000000	-0.628471000000			
	4.333770000000	-0.158718000000			
	1.986840000000	0.674404000000			
0 0 1 2 1					
	1.043867241300	1.000000000000			
0 0 3 2 1					
	20.245544208000	0.029650296199			
	11.072298416000	-0.147453726870			
	2.492923891600	0.532320619600			
0 0 1 2 1					
	0.532444841570	1.000000000000			
0 0 1 0 1					
	0.212113074070	1.000000000000			
0 0 1 0 1					
	0.095475196519	1.000000000000			
0 2 7 6 1					
	129.233000000000	0.000279000000			
	29.628400000000	-0.006171000000			
	18.521100000000	0.046912000000			
	8.285360000000	-0.239904000000			
	2.499390000000	0.429811000000			
	1.322160000000	0.486101000000			
	0.688707000000	0.222037000000			
0 2 3 6 1					
	13.248633034000	-0.018203004609			
	3.024016125900	0.314769394530			
	1.080544837900	0.719196481360			
0 2 1 0 1					
	0.333535815090	1.000000000000			
0 2 1 0 1					
	0.154037604490	1.000000000000			
0 2 1 0 1					
	0.065770424632	1.000000000000			

Sb mod-*def2*-QZVP-Basissatz im CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

251 17					
INPUT					
23 0 4 6 6 2 0				0 3 8 3 1	
	16.3308650	281.0715810	0		142.617900510000
	8.5565420	61.7166040	0		0.000346917041
	14.4449780	15.3668010	0		40.920334292000
	14.4492950	20.2961380	0		0.002741758349
	14.4703370	67.4573800	0		10.854520545000
	13.8161940	134.9335030	0		-0.033847404142
	8.4249240	14.7163440	0		8.392645771900
	8.0927280	29.5185120	0		0.042753986065
	14.4449780	15.3668010	0		4.180687801900
	14.4492950	20.2961380	0		0.165450993650
	14.8863310	35.4478150	0		2.534647412400
	15.1463190	53.1434660	0		0.268219797190
	5.9082670	9.1792230	0		1.517545555500
	5.5943220	13.2402530	0		0.314820772940
	14.4449780	15.3668010	0		0.867996259940
	14.4492950	20.2961380	0	0 3 1 0 1	0.254859137040
	14.8863310	35.4478150	0		
	15.1463190	53.1434660	0		0.473230707110
	5.9082670	9.1792230	0	0 3 1 0 1	1.000000000000
	5.5943220	13.2402530	0		
	14.4449780	15.3668010	0		0.241117632340
	14.4492950	20.2961380	0	0 4 1 0 1	1.000000000000
	14.4449780	-15.3668010	0		
	14.4492950	-20.2961380	0	0 4 1 0 1	1.000000000000
0 0 9 2 1					1.788060000000
	12339.316555000000	0.000038545231		0 4 1 0 1	1.000000000000
	1854.704327100000	0.000277021664			5.626558136300
	418.444417720000	0.001116192378			1.000000000000
	96.965111109000	0.002882805538			
	28.537960267000	-0.060556405021			
	17.862907144000	0.279888353150			
	8.454175481200	-0.547484793960			
	5.281398130600	-0.303362897480			
	2.319461863200	0.680932787010			
0 0 1 2 1					
	1.216751207600	1.000000000000			
0 0 3 2 1					
	25.336266601000	0.022414355064			
	12.477043309000	-0.147378118180			
	3.072314274100	0.532784687790			
0 0 1 2 1					
	0.601747746990	1.000000000000			
0 0 1 0 1					
	0.283239363540	1.000000000000			
0 0 1 0 1					
	0.132217657280	1.000000000000			
0 2 7 6 1					
	162.893000000000	0.000375000000			
	30.399600000000	-0.004798000000			
	19.000400000000	0.054731000000			
	9.322560000000	-0.255284000000			
	3.016680000000	0.345377000000			
	1.862190000000	0.404833000000			
	1.103310000000	0.325922000000			
0 2 3 6 1					
	12.665326113000	-0.020694788562			
	3.347344287900	0.268784110140			
	1.172215897100	0.725905239980			
0 2 1 0 1					
	0.588867454830	1.000000000000			
0 2 1 0 1					
	0.250142496080	1.000000000000			
0 2 1 0 1					
	0.111201610900	1.000000000000			

Te mod-def2-QZVP-Basissatz im CRYSTAL-Basissatzformat^[95]:

252 17					
INPUT					
24 0 4 6 6 2 0				0 3 8 4 1	
	16.8144730	281.0458430	0		146.307271190000
	8.7935260	61.6206560	0		0.000438160190
	15.2061680	15.7454500	0		42.243859354000
	15.2017020	20.7424480	0		0.003355930560
	14.8778010	67.4494640	0		9.915537774500
	14.2697310	134.9043040	0		-0.111571867710
	8.7244350	14.6895470	0		8.994964360700
	8.2915150	29.4150630	0		0.132695696330
	15.2061680	15.7454500	0		4.137662843000
	15.2017020	20.7424480	0		0.215740447550
	15.2050080	35.4320570	0		2.365933943100
	15.2258480	53.1356870	0		0.325836795410
	6.0717690	9.0698020	0		1.373614185700
	5.8047600	13.1223040	0		0.306859180520
	15.2061680	15.7454500	0		0.798463792280
	15.2017020	20.7424480	0		0.194452411920
	15.2061680	-15.7454500	0	0 3 1 0 1	
	15.2017020	-20.7424480	0		0.456851753940
					1.000000000000
				0 3 1 0 1	
					0.250227479590
					1.000000000000
				0 4 1 0 1	
					0.518400000000
					1.000000000000
				0 4 1 0 1	
					1.934780000000
					1.000000000000
0 0 9 2 1				0 4 1 0 1	
	15746.300000000000	0.000540000000			5.804340000000
	2369.250000000000	0.000398000000			1.000000000000
	535.860000000000	0.001662000000			
	141.885000000000	0.003636000000			
	27.819700000000	-0.058427000000			
	17.387900000000	0.366520000000			
	10.865600000000	-0.397589000000			
	6.568850000000	-0.519175000000			
	2.401390000000	0.687652000000			
0 0 1 2 1					
	1.286544158500	1.000000000000			
0 0 3 2 1					
	29.383253023000	0.030079778033			
	15.946408003000	-0.136316309290			
	3.667990263200	0.534675740340			
0 0 1 2 1					
	0.635335946940	1.000000000000			
0 0 1 0 1					
	0.298077862060	1.000000000000			
0 0 1 0 1					
	0.140612486880	1.000000000000			
0 2 7 6 1					
	750.222000000000	0.000520000000			
	163.961000000000	0.000410000000			
	16.922700000000	0.083387000000			
	10.575500000000	-0.268212000000			
	5.704620000000	-0.022932000000			
	2.980220000000	0.495548000000			
	1.519700000000	0.514522000000			
0 2 3 6 1					
	13.925457258000	-0.021336842159			
	4.232376665400	0.224339615540			
	1.454763072700	0.731985281580			
0 2 1 0 1					
	0.755287836920	1.000000000000			
0 2 1 0 1					
	0.318294511680	1.000000000000			
0 2 1 0 1					
	0.137218309230	1.000000000000			

Tabelle A11: Vergleich der mit PBE0 und sc-DDH berechneten elektronischen Strukturdaten von 20 Testsystemen. Die Daten wurden mit den mod-*def2*-QZVP Basissätzen erhalten und werden hier mit denen am extrapolierten Basissatzlimit verglichen. Wenn die Rumpfelektronen eines oder mehrerer Elemente durch effektive Kernpotentiale beschrieben werden, sind die Systeme durch † gekennzeichnet. Alle Bandlücken sind in eV angegeben. ϵ_∞ und a sind einheitenlos.

	PBE0				sc-DDH					
	E_g	E_g^{CBS}	ϵ_∞	$\epsilon_\infty^{\text{CBS}}$	E_g	E_g^{CBS}	ϵ_∞	$\epsilon_\infty^{\text{CBS}}$	a	a^{CBS}
SiC	2,97	2,92	6,60	6,43	2,29	2,29	6,92	6,64	14,45	15,09
BN	6,52	6,53	4,35	4,46	6,35	6,32	4,40	4,45	22,73	22,56
AlP	2,99	2,94	7,29	7,17	2,32	2,30	7,82	7,59	12,78	13,24
AlAs	2,85	2,75	7,93	7,77	2,13	2,08	8,75	8,45	11,42	11,87
AlSb†	2,46	2,44	10,18	9,83	1,67	1,70	12,12	11,18	8,26	9,00
GaN	4,07	4,01	4,91	2,62	3,67	3,58	4,97	5,11	20,15	19,91
GaP	3,18	2,93	8,36	8,50	2,40	2,19	9,48	9,37	10,55	10,74
GaAs	2,73	2,72	9,80	9,62	1,67	1,73	12,51	11,35	8,00	8,82
GaSb†	1,83	1,77	14,14	13,10	0,57	0,69	41,33	22,23	2,42	4,58
InP†	2,09	—	9,73	—	1,07	—	14,08	—	7,10	—
InAs†	2,42	—	8,77	—	1,71	—	9,83	—	10,18	—
InSb†	1,49	—	11,05	—	0,72	—	13,28	—	7,53	—
ZnS	4,35	4,33	4,76	4,93	4,01	3,83	4,87	5,01	20,55	19,97
ZnSe	3,71	3,68	5,36	5,57	3,18	3,07	5,63	5,84	17,77	17,16
ZnTe†	3,19	3,23	6,85	6,95	2,37	2,38	7,67	7,58	13,05	13,32
CdO†	1,43	1,43	5,18	5,23	0,83	0,87	5,61	5,76	17,80	17,59
CdS†	4,91	2,75	4,72	5,11	2,58	2,35	4,88	5,37	20,52	18,76
CdSe†	2,46	2,41	5,27	5,78	1,97	1,84	5,73	6,19	17,47	16,06
CdTe†	2,29	2,22	6,68	6,99	1,52	1,50	7,95	7,88	12,59	12,66
MgO	7,29	7,32	2,96	2,89	8,25	8,29	2,89	2,90	34,63	34,56

Tabelle A12: Fundamentale Bandlücken und vertikale Ionisationsenergien unpolarer Oberflächen 20 verschiedener Halb- und Nichtleiter. Die Daten wurden mit einer sc-DDH-Variante des PBE-Funktional und einer sc-DDRSH-Variante des RSHX LDA-Funktional berechnet. Die erhaltenen Werte werden mit E_{g0}^{OF} , die Referenz [19] entnommen wurden und experimentellen Daten, die ebenfalls Referenz [19] entnommen wurden, verglichen. Alle Werte sind in eV angegeben.

	E_g^{OF}				IP			
	sc-DDH	sc-DDRSH	E_{g0}^{OF} [19]	Exp. [19]	sc-DDH	sc-DDRSH	E_{g0}^{OF} [19]	Exp. [19]
SiC	1,17	2,01	2,60	2,40	5,92	6,60	7,29	5,9; 6,0
BN	4,53	6,50	6,66	6,25	7,90	9,20	8,79	
AlP	1,90	2,60	2,64	2,45	6,11	6,60	6,86	
AlAs	1,61	2,20	2,46	2,16	5,69	6,04	6,57	
AlSb	0,54	1,39	1,98	1,65	4,80	5,68	5,83	5,22
GaN	3,44	4,05	3,48	3,40	6,69	7,43	7,47	6,6; 6,8
GaP	1,63	2,12	2,43	2,26	5,52	5,89	6,31	5,95; 6,01
GaAs	1,37	1,85	1,33	1,52	5,09	5,53	5,97	5,4; 5,47
GaSb	0,66	0,89	0,77	0,81	4,43	4,82	5,37	4,7; 4,76; 4,94
InP	1,44	1,90	1,33	1,42	5,47	5,72	6,12	5,69; 5,85
InAs	0,98	0,82	0,37	0,42	5,24	5,49	5,82	4,9; 5,31; 5,42
InSb	0,61	0,41	0,37	0,24	4,64	4,82	5,39	4,77; 4,9
ZnS	4,03	4,37	3,75	3,60	7,01	7,47	7,71	7,5
ZnSe	3,23	3,56	2,80	2,70	6,44	6,95	7,30	6,82
ZnTe	2,57	2,73	2,45	2,25	5,37	5,87	6,42	5,76
CdO	0,86	0,91	0,82	0,90	5,45	5,83	6,22	5,7
CdS	2,68	2,86	2,38	2,42	6,59	6,98	7,33	6,1; 7,26
CdSe	2,15	2,16	1,74	1,73	6,14	6,44	7,09	6,62
CdTe	1,85	1,99	1,74	1,45	5,49	5,88	6,42	5,78; 5,8
MgO	6,91	7,40	8,03	7,80	7,14	7,69	7,82	7,15
ME (eV)	0,18	-0,24	-0,12	—	0,30	-0,15	-0,55	—
MAE (eV)	0,52	0,36	0,16	—	0,30	0,21	0,55	—
RMSE (eV)	0,67	0,43	0,20	—	0,35	0,30	0,61	—
MRE (%)	-6,60	-18,76	-5,73	—	4,98	-2,54	-9,47	—
MARE (%)	33,30	23,09	10,35	—	5,02	3,47	9,47	—

8.4 Elektronische Struktur von NaCl

Tabelle A13: Konvergenztest der mit GW und GW-BSE berechneten fundamentalen Bandlücke E_g^{FK} und ersten optische Anregungsenergie S_1^{FK} des NaCl-Festkörpers in Abhängigkeit von der Gitterkonstante $|\mathbf{a}|$. Es wurde ein $8 \times 8 \times 8$ -Monkhorst-Pack-Gitter verwendet und die Cutoff-Energien E_{cut} waren 900 eV für den SCF und 200 eV für die anschließenden GW-Rechnungen. In den GW-Rechnungen wurden 256 Bänden berücksichtigt und es wurden 8 Zyklen durchlaufen. In den anschließenden BSE-Rechnungen wurde die gleiche Anzahl an Bändern und 32 Frequenzen verwendet. E_g^{FK} und S_1^{FK} sind in eV gegeben und $|\mathbf{a}|$ in Å.

Methode	$ \mathbf{a} $	E_g^{FK}	S_1^{FK}
EVGW ₀	5,60	8,69	7,82
	5,64	8,61	7,73
	5,68	8,54	7,64
QPGW ₀	5,60	8,90	7,99
	5,62	8,86*	
	5,64	8,82	7,90
	5,64	8,82*	
QPGW	5,64	9,58	8,34

(*) NOMEGA (Anzahl der Frequenzen in der numerischen Integration der dielektrischen Funktion) = 64

Tabelle A14: Konvergenztests der GW und GW-BSE Bandstruktur- und optische Anregungsdaten für eine 10-schichtige NaCl(100)-Oberfläche. Die Atompositionen des Oberflächenmodells wurden mit PBE relaxiert. Es wurde ein $4 \times 4 \times 1$ -Monkhorst-Pack-Gitter verwendet und die Cutoff-Energie waren bei 900 eV für den SCF und 200 eV für die anschließenden GW-Rechnungen. In den GW-Rechnungen wurden 6 Zyklen durchlaufen und in den anschließenden BSE-Rechnungen wurden 32 Frequenzen verwendet. Die Anzahl der Bänder wurde mit Ausnahme von QPGW durch die Formel $f(N) = A - Be^{-CN^2}$ auf das Basissatzlimit hin extrapoliert. Sowohl Bandlücke E_g^{OF} und die Bandpositionen VBM and CBM als auch die optischen Anregungen S_1^{OF} und S_5^{OF} sind in eV angegeben. Der Vakuumabstand $d_{Vak.}$ ist in Å gegeben.

Methode	$d_{Vak.}$	N_{bands}	VBM	CBM	E_g^{OF}	S_1^{OF}	S_5^{OF}
EVGW ₀	20	480	-8,72	-0,23	8,49	6,79	7,35
		960	-9,03	-0,41	8,62	6,94	7,49
		1280	-9,14	-0,46	8,68	7,01	7,56
		extrapol.	-9,20	-0,46	8,74	7,06	7,61
QPGW ₀	20	480	-8,87	-0,57	8,32	7,20	7,57
		736	-9,03	-0,58	8,45	7,27	7,62
		960	-9,11	-0,59	8,52	7,32	7,65
		extrapol.	-9,18	-0,59	8,59	7,37	7,71
	30	480	-8,80	-0,50	8,30	7,18	7,57
QPGW	20	480	-9,27	-0,40	8,87	7,59	8,03

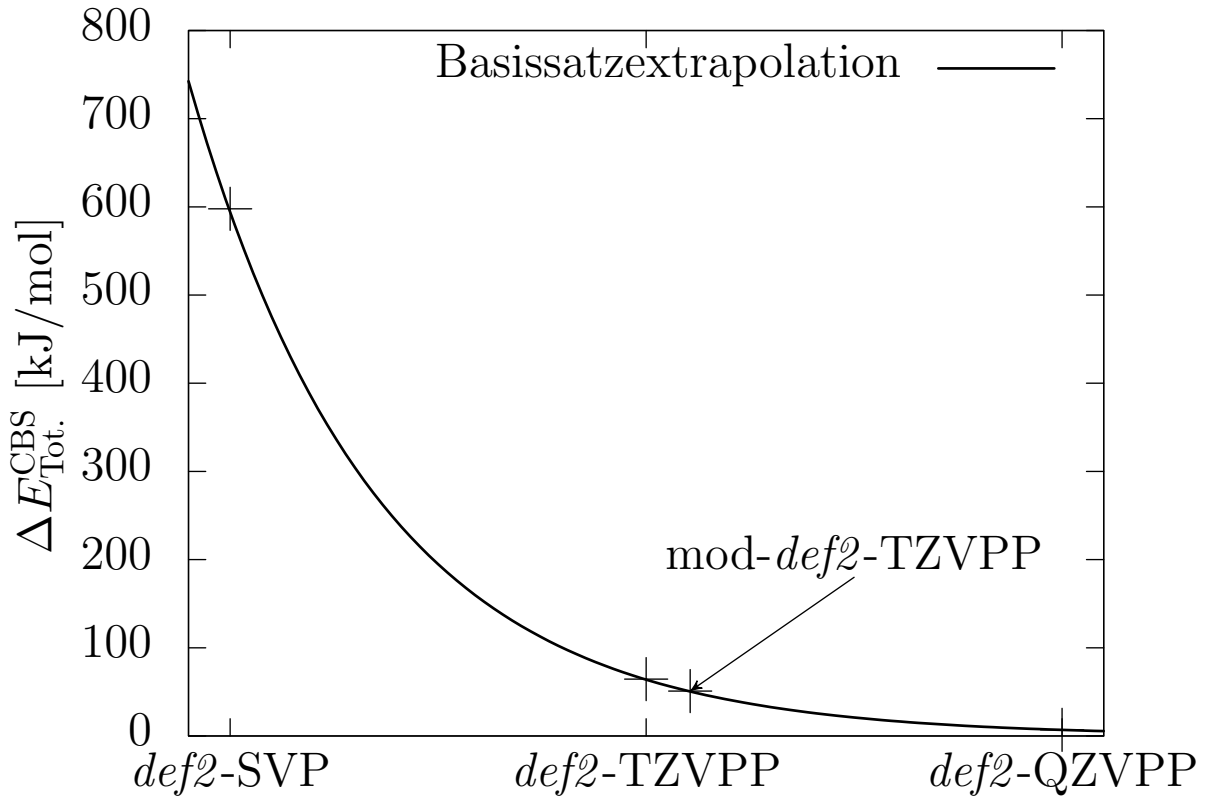


Abbildung A19: Konvergenz der PBE0-Gesamtenergie des NaCl-Festkörpers mit der Basissatzgröße.

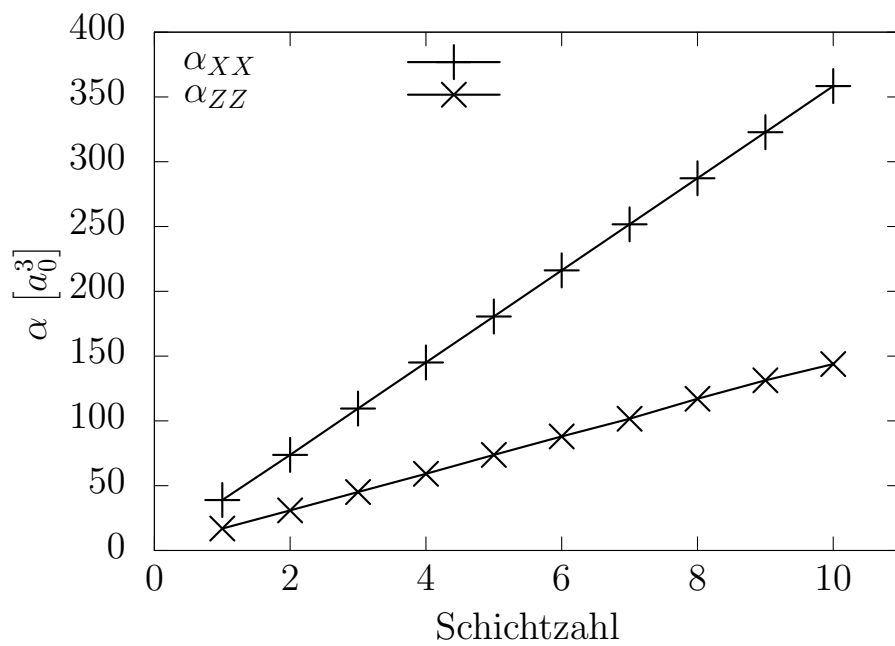


Abbildung A20: Diagonalelemente des Polarisierbarkeitstensors der primitiven NaCl(100)-Oberflächenzelle in Abhängigkeit von der Anzahl atomaren Lagen.

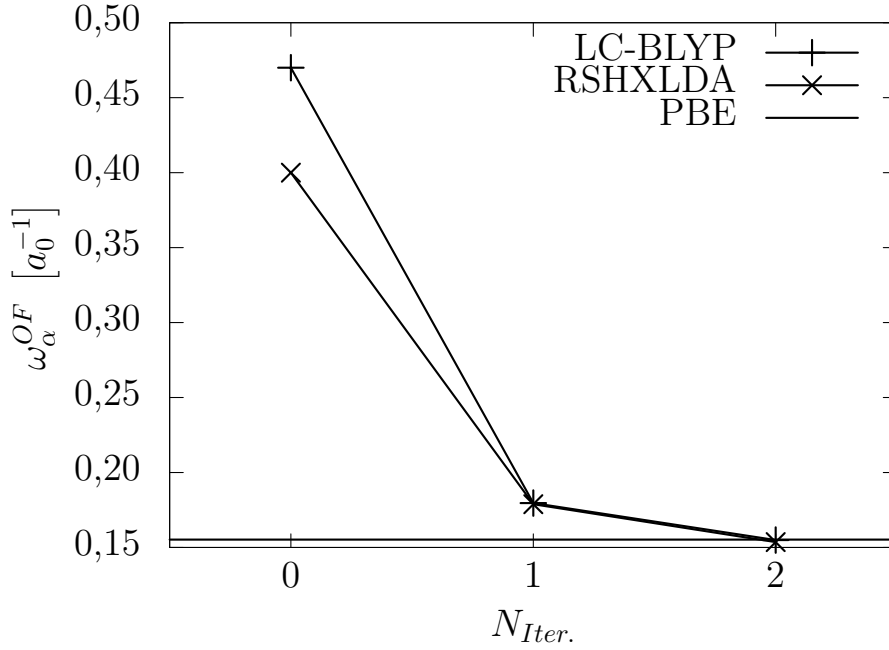


Abbildung A21: Konvergenz des Abschirmungsparameter ω_α^{OF} der NaCl(100)-Oberfläche für die langreichweitig separierten Hybridfunktionale RSHXLDA^[101,102] und LC-BLYP^[192,193].

Tabelle A15: Ergebnisse von sc-DDH-Rechnungen des NaCl-Festkörpers mittels verschiedener globaler Hybridfunktionale. E_g^{FK} ist die fundamentale Bandlücke. ϵ_∞^{sc} ist die selbstkonsistent berechnete optische dielektrische Konstante und der Parameter a ist der zugehörige Anteil an exaktem Austausch. E_g^{FK} ist in eV angegeben und ϵ_∞ und a sind einheitenlos.

	$a = 1/\epsilon_\infty^{sc}$	E_g^{FK}	ϵ_∞^{sc}
PBE0	0,432	8,96	2,31
PBESOL0	0,428	8,79	2,34
B1WC	0,426	8,81	2,35
B3PW	0,432	9,05	2,31
B3LYP	0,433	8,94	2,31
WC1LYP	0,428	8,71	2,34

Tabelle A16: Elektronische Strukturdaten der NaCl(100)-Oberfläche, die mit globalen Hybridfunktionalen berechnet wurden. Der einbezogene Anteil von exaktem Austausch a kann wurde auf 1 gesetzt. VBM ist das Valenzbandmaximum, CBM ist das Leitungsbandminimum und E_g^{OF} ist die fundamentale elektronische Bandlücke der Oberfläche. Alle Werte sind in eV angegeben.

	PBE0	PBESOL0	B1WC	B3PW	B3LYP	WC1LYP	Exp.
VBM	-12,25	-12,34	-12,26	-12,32	-12,18	-12,09	-9,11 ^[136,154]
CBM	0,95	0,89	0,94	0,89	0,69	0,71	-0,53 ^[139,154]
E_g^{OF}	13,20	13,23	13,20	13,21	12,87	12,79	8,87 ± 0,2 ^[147,154]
a	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	—

Tabelle A17: Basissatzabhängigkeit der Bandlagen der NaCl(100)-Oberfläche in sc-DDRSH-Rechnungen. Das verwendete Funktional ist sc-RSHXLDA. VBM ist das Valenzbandmaximum, CBM ist das Leitungsbandminimum und E_g^{OF} ist die fundamentale elektronische Bandlücke der Oberfläche. VBM, CBM and E_g^{OF} sind in eV angegeben. Der Abschirmungsparameter ω_α^{OF} hat die Einheit a_0^{-1} .

Basis	VBM	CBM	E_g^{OF}	ω_α^{OF}
<i>def2</i> -SVP ^[98]	-9,83	-0,27	9,57	0,201
<i>def2</i> -TZVP ^[98]	-9,44	-0,58	8,87	0,171
<i>def2</i> -TZVPP ^[38,98]	-9,20	-0,49	8,71	0,155
<i>def2</i> -QZVP ^[98]	-9,18	-0,47	8,71	0,155
Experiment	-9,11 ^[136,154]	-0,53 ^[139,154]	8,87 ± 0,2 ^[147,154]	—

Tabelle A18: Bandlücke des NaCl-Festkörpers aus sc-DDRSH-Rechnungen. E_g^{OF} ist die Bandlücke des Festkörpers in eV. b ist der Anteil an langreichweitigem exaktem Austausch und c ist der Anteil an kurzreichweitigem exaktem Austausch. ω_α^{OF} ist der Abschirmungsparameter, der selbstkonsistent aus der Oberflächenpolarisierbarkeit bestimmt wurde. ω_α^{OF} hat die Einheit a_0^{-1} .

	sc-LC-BLYP	sc-RSHXLDA	Exp.
E_g^{FK}	8,77	8,98	8,87 ± 0,2 ^[147,154]
b	1,00	1,00	—
c	0,00	0,00	—
ω_α^{OF}	0,155	0,154	—

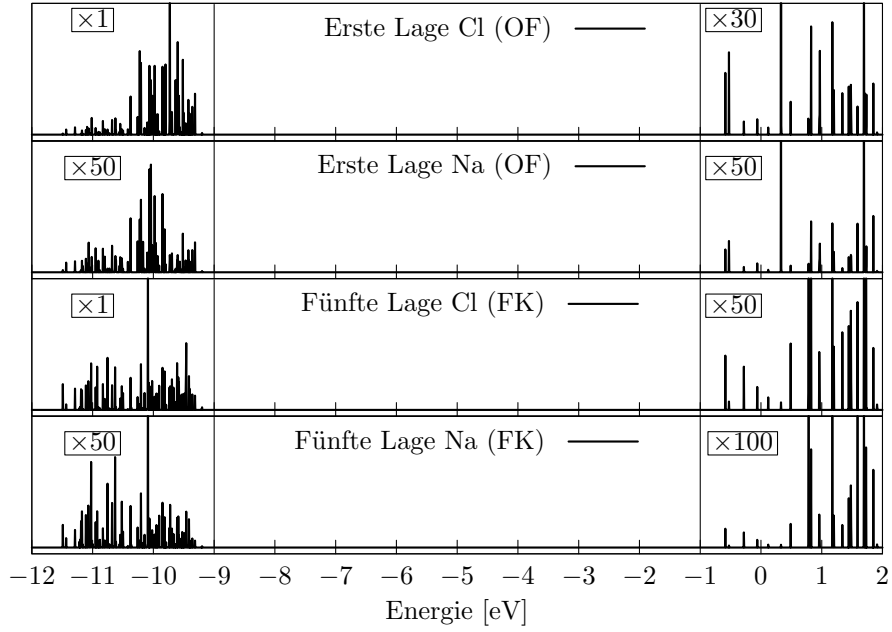


Abbildung A22: Skalierter DOS eines $1 \times 1 \times 10$ NaCl(100)-Oberflächenmodells aus einer EVGW₀-Rechnung. Die DOS wurde auf Oberflächen- und Festkörperähnliche Atome projiziert. $E_{cut}^{SCF} = 600$ eV; $E_{cut}^{GW} = 200$ eV; $k = 4 \times 4 \times 1$; $N_{bands} = 960$; $d_{Vak.} = 20$ Å.

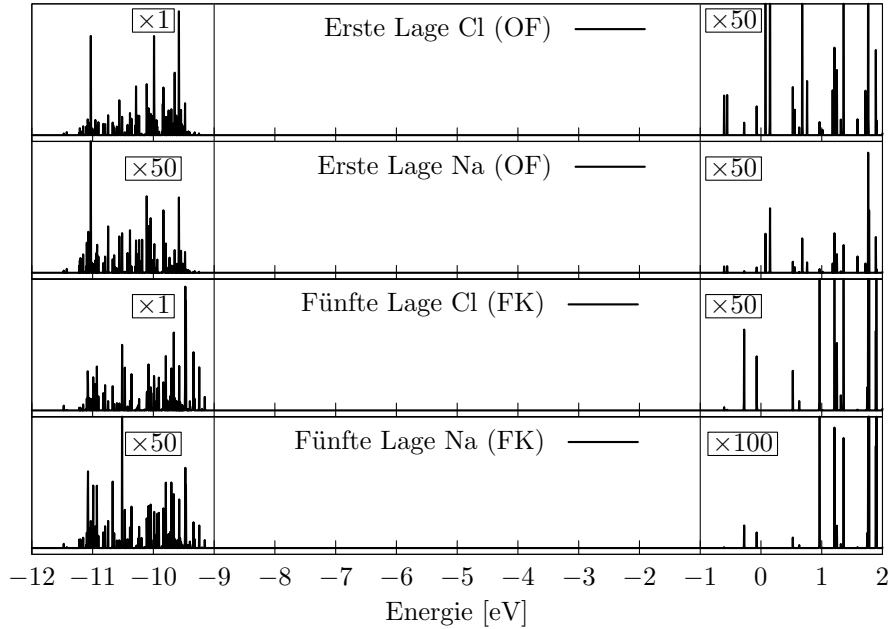


Abbildung A23: Skalierter DOS eines $1 \times 1 \times 10$ NaCl(100)-Oberflächenmodells aus einer QPGW₀-Rechnung. Die DOS wurde auf Oberflächen- und Festkörperähnliche Atome projiziert. $E_{cut}^{SCF} = 600$ eV; $E_{cut}^{GW} = 200$ eV; $k = 4 \times 4 \times 1$; $N_{bands} = 960$; $d_{Vak.} = 20$ Å.

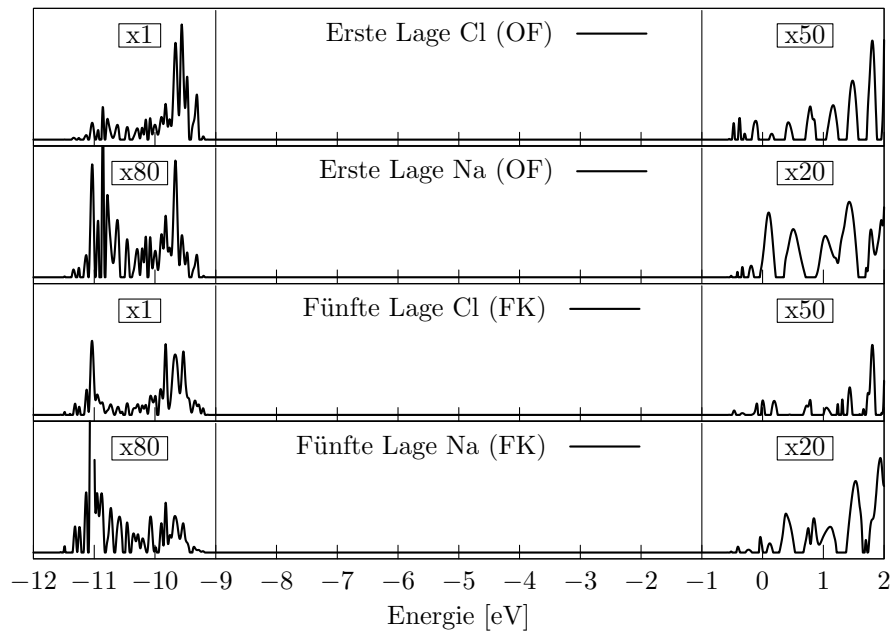


Abbildung A24: Skalierte DOS eines $1 \times 1 \times 10$ NaCl(100)-Oberflächenmodells aus einer sc-RSHX LDA-Rechnung. Die DOS wurde auf Oberflächen- und Festkörperähnliche Atome projiziert.

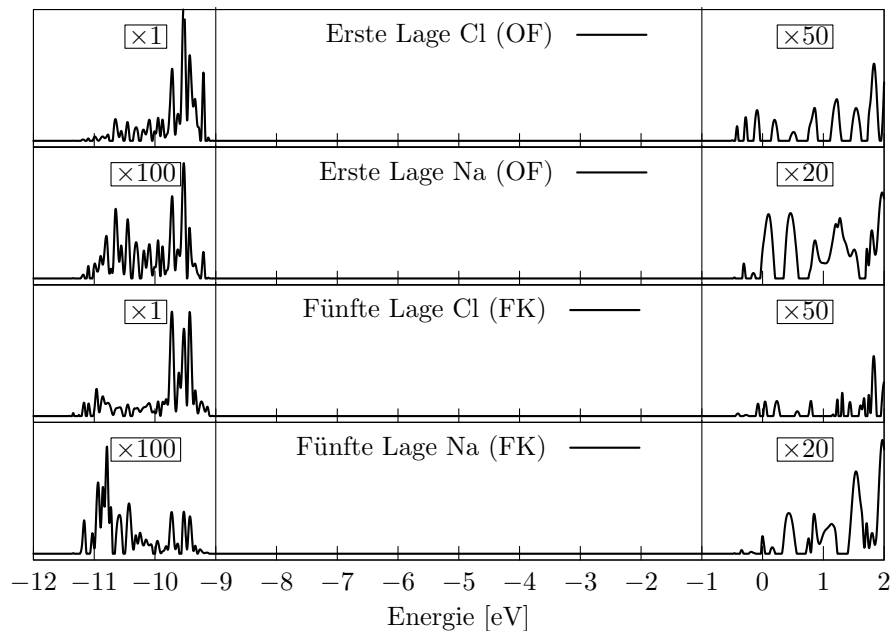


Abbildung A25: Skalierte DOS eines $1 \times 1 \times 10$ NaCl(100)-Oberflächenmodells aus einer sc-PBESOL0-Rechnung. Die DOS wurde auf Oberflächen- und Festkörperähnliche Atome projiziert.

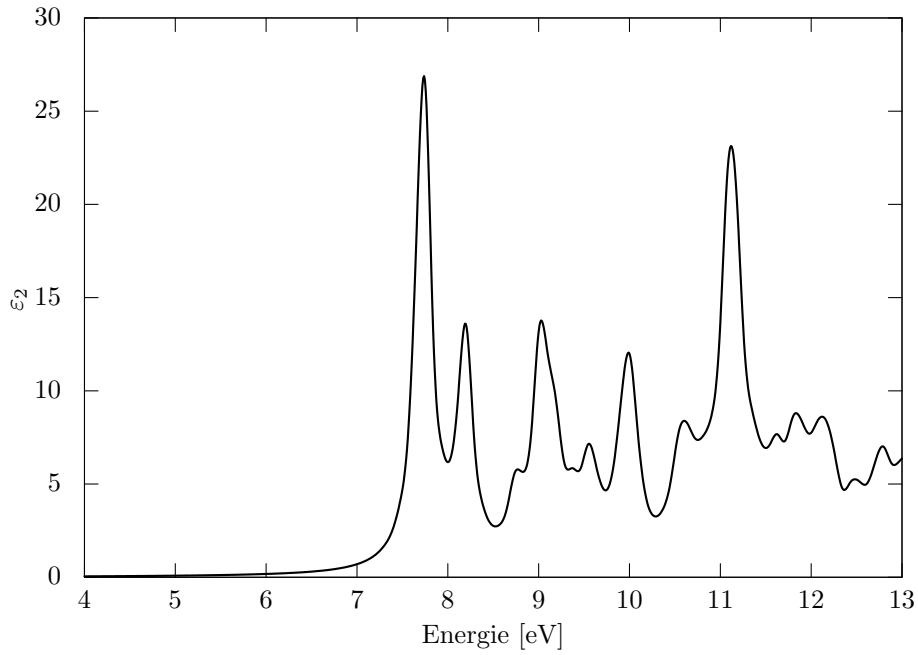


Abbildung A26: Optisches Absorptionsspektrum des NaCl-Festkörpers aus einer EVGW₀-BSE-Rechnung. $E_{cut}^{SCF} = 900$ eV; $E_{cut}^{GW} = 200$ eV; $k = 8 \times 8 \times 8$; $N_{bands} = 256$; $|\mathbf{a}| = 5.64$ Å.

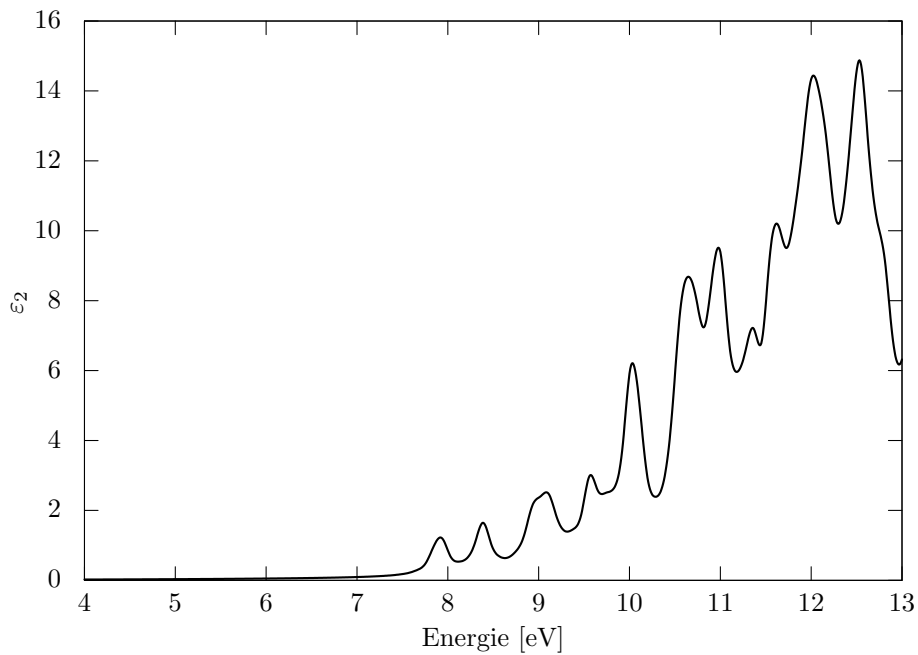


Abbildung A27: Optisches Absorptionsspektrum des NaCl-Festkörpers aus einer QPGW₀-BSE-Rechnung. $E_{cut}^{SCF} = 900$ eV; $E_{cut}^{GW} = 200$ eV; $k = 8 \times 8 \times 8$; $N_{bands} = 256$; $|\mathbf{a}| = 5.64$ Å.

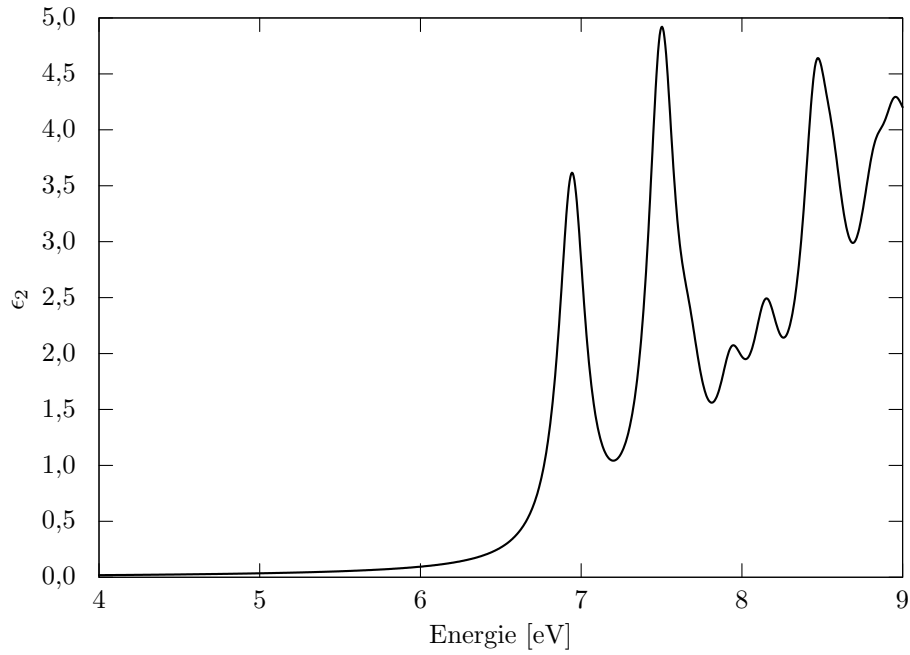


Abbildung A28: Optisches Absorptionsspektrum eines $1 \times 1 \times 10$ -NaCl(100)-Oberflächenmodells aus einer EVGW_0 -BSE-Rechnung. $E_{cut}^{\text{SCF}} = 600$ eV; $E_{cut}^{\text{GW}} = 200$ eV; $k = 4 \times 4 \times 1$; $N_{bands} = 960$; $d_{Vac.} = 20$ Å.

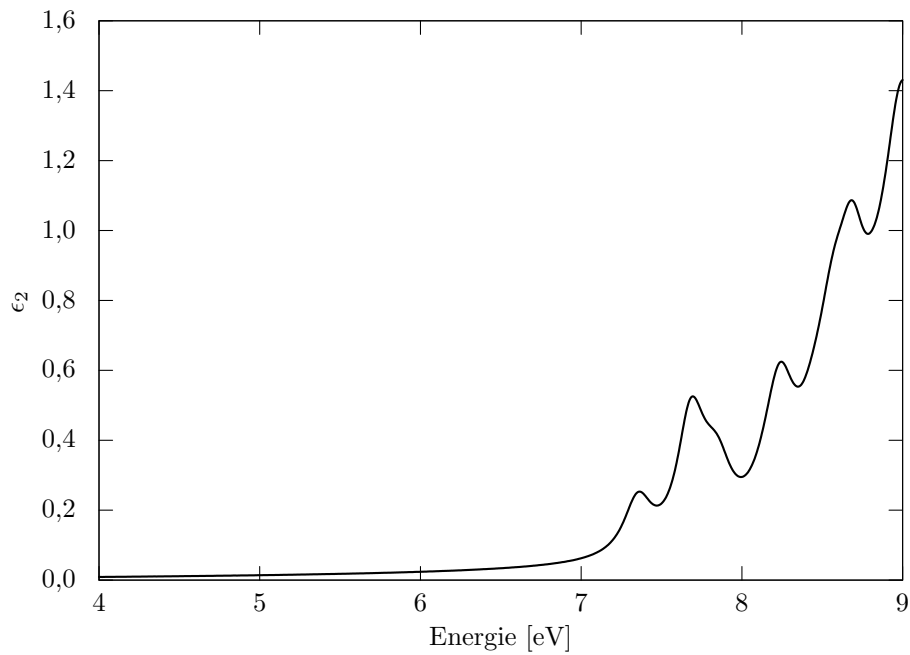


Abbildung A29: Optisches Absorptionsspektrum eines $1 \times 1 \times 10$ -NaCl(100)-Oberflächenmodells aus einer QPGW_0 -BSE-Rechnung. $E_{cut}^{\text{SCF}} = 600$ eV; $E_{cut}^{\text{GW}} = 200$ eV; $k = 4 \times 4 \times 1$; $N_{bands} = 960$; $d_{Vac.} = 20$ Å.

Tabelle A19: Atompositionen eines PBE optimierten $1 \times 1 \times 10$ NaCl(100)-Oberflächenmodells. Die Positionen der Ghostatome sind mit den Atomsymbolen X gekennzeichnet.

Atom	X [\AA]	Y [\AA]	Z [\AA]
Na	0,989	-0,989	12,642
Na	-0,989	0,989	-12,642
Cl	-0,989	0,989	12,768
Cl	0,989	-0,989	-12,768
Na	-0,989	0,989	9,922
Na	0,989	-0,989	-9,922
Cl	0,989	-0,989	9,878
Cl	-0,989	0,989	-9,878
Na	0,989	-0,989	7,062
Na	-0,989	0,989	-7,062
Cl	-0,989	0,989	7,072
Cl	0,989	-0,989	-7,072
Na	-0,989	0,989	4,241
Na	0,989	-0,989	-4,241
Cl	0,989	-0,989	4,240
Cl	-0,989	0,989	-4,240
Na	0,989	-0,989	1,413
Na	-0,989	0,989	-1,413
Cl	-0,989	0,989	1,414
Cl	0,989	-0,989	-1,414
X _{Na}	-0,989	0,989	15,549
X _{Na}	0,989	-0,989	-15,549
X _{Cl}	0,989	-0,989	15,549
X _{Cl}	-0,989	0,989	-15,549

8.5 Adsorption an F-Zentren

Na pob-TZVP-rev1-Basissatz im CRYSTAL-Basissatzformat^[95] (modifizierter pob-TZVP-Basissatz^[100]):

```
11 9
0 0 7 2.0 1.0
    26041.1099270 0.00061806342811
    3906.12685480 0.00477486044140
    888.974549930 0.02447168482900
    251.454979610 0.09475539497700
    81.6501435120 0.26867496920000
    28.9041584010 0.47925475440000
    10.6257829320 0.33248591469000
0 0 3 2.0 1.0
    53.7694101790 0.01952773187200
    16.3082430250 0.09264801079400
    2.37303841250 -0.39938670172000
0 0 2 1.0 1.0
    0.95730772603 1.64285953910000
    0.40806460959 0.55692596966000
0 0 1 0.0 1.0
    0.67460191000 1.0000000000000000
0 0 1 0.0 1.0
    0.15055549000 1.0000000000000000
0 2 5 6.0 1.0
    138.079799890 0.00579518919290
    32.2327003930 0.04162084625100
    9.98160753600 0.16281916885000
    3.48220339280 0.36011784647000
    1.22991346200 0.44858979889000
0 2 1 0.0 1.0
    0.40094322000 1.0000000000000000
0 2 1 0.0 1.0
    0.15067345000 1.0000000000000000
0 3 1 0.0 1.0
    0.94630000000 1.0000000000000000
```

Cl pob-TZVP-rev1-Basissatz im CRYSTAL-Basissatzformat^[95] (modifizierter pob-TZVP-Basissatz^[100]):

17	10		
0	0 7 2.0 1.0		
	69507.990945	0.00054314897497	
	10426.156880	0.00419904639610	
	2373.2334061	0.02159214167900	
	671.56420071	0.08459885009400	
	218.41999790	0.24757249724000	
	77.572249714	0.47016930228000	
	28.888815277	0.37436370716000	
0	0 3 2.0 1.0		
	127.10527185	0.02518216660300	
	39.339582961	0.10786112456000	
	7.6740679989	-0.27408821574000	
0	0 2 2.0 1.0		
	3.8745627630	1.32138750140000	
	1.8385832573	0.68636955368000	
0	0 1 0.0 1.0		
	0.5498594500	1.0000000000000000	
0	0 1 0.0 1.0		
	0.1563703100	1.0000000000000000	
0	2 5 6.0 1.0		
	666.50423284	0.00236326638360	
	157.64241690	0.01887930037400	
	50.262520978	0.08720634127300	
	18.536078105	0.25285612970000	
	7.2940532777	0.43507154820000	
0	2 1 5.0 1.0		
	2.8014916400	1.0000000000000000	
0	2 1 0.0 1.0		
	0.7396427800	1.0000000000000000	
0	2 1 0.0 1.0		
	0.2105610500	1.0000000000000000	
0	3 1 0.0 1.0		
	0.6372844000	1.0000000000000000	

Tabelle A20: Konvergenz der Bandkanten der intakten NaCl(100)-Oberfläche mit der Zahl der atomaren Lagen. Zusätzlich wird der Einfluss einer Schicht von Ghostatomen auf jeder Seite des Oberflächenmodells (Ghostatomschicht) im Vergleich zur puren Oberfläche (Pure OF) angegeben. Alle Werte sind in eV gegeben. (sc-DDH/mod-*def2*-TZVPP^[38,98])

System	Pure OF			Ghostatomschicht		
	VBM	CBM	E_g	VBM	CBM	E_g
$1 \times 1 \times 1$	-8,81	0,42	9,23	-8,89	-0,55	8,34
$1 \times 1 \times 2$	-9,20	0,04	9,24	-9,31	-0,34	8,97
$1 \times 1 \times 3$	-9,07	-0,08	9,00	-9,15	-0,16	8,98
$1 \times 1 \times 4$	-9,09	-0,01	9,09	-9,17	-0,40	8,77
$1 \times 1 \times 5$	-9,07	0,01	9,08	-9,14	-0,39	8,75
$1 \times 1 \times 6$	-9,07	-0,02	9,05	-9,15	-0,38	8,77
$1 \times 1 \times 7$	-9,06	0,03	9,10	-9,14	-0,33	8,82
$1 \times 1 \times 8$	-9,07	0,02	9,09	-9,15	-0,33	8,82
$1 \times 1 \times 9$	-9,06	0,03	9,09	-9,14	-0,32	8,82
$1 \times 1 \times 10$	-9,06	0,00	9,06	-9,14	-0,31	8,83

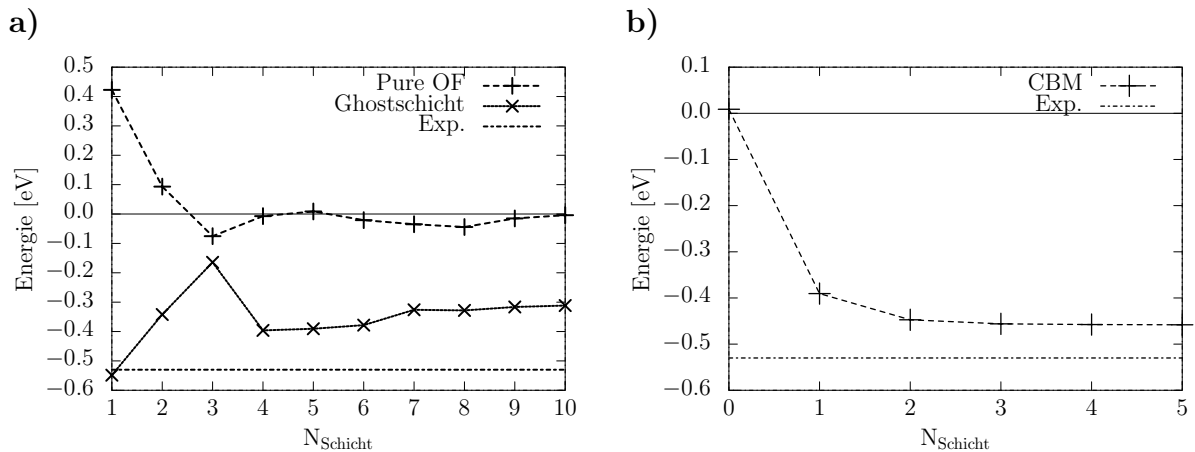


Abbildung A30: Konvergenzverhalten des CBM der NaCl(100)-Oberfläche. **a)** zeigt das Konvergenzverhalten in Abhängigkeit von der Anzahl der atomaren Lagen und den Einfluss einer Schicht von Ghostatomen auf jeder Seite des Oberflächenmodells. **b)** zeigt die Konvergenz des CBM einer $1 \times 1 \times 5$ -Zelle mit der Anzahl an Ghostatomschichten auf jeder Seite des Oberflächenmodells.

Tabelle A21: Konvergenz der Bandkanten der NaCl(100)*-Oberfläche mit der Zahl der atomaren Lagen mit einem Defekt auf jeder Seite ($S = 1$). Es werden sowohl die Bandkanten der α - und der β -Elektronen angegeben. Zusätzlich wird der Einfluss einer Schicht von Ghostatomen auf jeder Seite des Oberflächenmodells (Ghostatomschicht) im Vergleich zur reinen Oberfläche (Pure OF) angegeben. Alle Werte sind in eV gegeben. (sc-PBE/mod-*def2*-TZVPP^[38,98])

System	Pure OF						Ghost Atomschicht					
	α -Elektronen			β -Elektronen			α -Elektronen			β -Elektronen		
	VBM	CBM	E_g	VBM	CBM	E_g	VBM	CBM	E_g	VBM	CBM	E_g
$2 \times 2 \times 2$	-3,25	0,12	3,37	-9,19	-1,67	7,52	-3,52	-0,37	3,15	-9,42	-2,04	7,39
$2 \times 2 \times 3$	-3,34	0,61	3,95	-8,96	-1,11	7,85	-3,71	-0,06	3,65	-9,27	-1,59	7,68
$2 \times 2 \times 4$	-3,52	0,62	4,15	-9,02	-1,09	7,93	-3,83	0,00	3,82	-9,30	-1,52	7,78
$2 \times 2 \times 5$	-3,51	0,51	4,02	-8,99	-1,02	7,98	-3,82	-0,03	3,79	-9,29	-1,46	7,83
$2 \times 2 \times 6$	-3,52	0,36	3,88	-8,99	-1,00	8,00	-3,75	-0,06	3,69	-9,28	-1,47	7,81
$2 \times 2 \times 7$	-3,52	0,19	3,71	-8,99	-0,99	8,00	-3,83	-0,09	3,74	-9,30	-1,43	7,87
$2 \times 2 \times 8$	-3,51	0,18	3,69	-8,98	-0,98	8,00	-3,82	-0,13	3,70	-9,29	-1,43	7,87
$2 \times 2 \times 9$	-3,52	0,14	3,66	-8,98	-0,97	8,01	-3,83	-0,16	3,67	-9,30	-1,42	7,88

Tabelle A22: Vergleich der Konvergenz der Bandkanten der NaCl(100)*-Oberfläche mit der Zahl der atomaren Lagen eines Modells mit einem Defekt auf einer Seite des Oberflächenmodells ($S = \frac{1}{2}$) und eines Modells mit einem Defekt auf jeder Seite ($S = 1$). In beiden Fällen wurde eine Schicht von Ghostatomen auf jeder Seite des Oberflächenmodells hinzugefügt. Es werden sowohl die Bandkanten der α - und der β -Elektronen angegeben. Alle Werte sind in eV gegeben. (sc-PBE/mod-*def2*-TZVPP^[38,98])

System	einseitiger Defekt ($S = \frac{1}{2}$)						zweiseitiger Defekt ($S = 1$)					
	α -Elektronen			β -Elektronen			α -Elektronen			β -Elektronen		
	VBM	CBM	E_g	VBM	CBM	E_g	VBM	CBM	E_g	VBM	CBM	E_g
$2 \times 2 \times 2$	-3,94	-0,19	3,75	-9,34	-1,51	7,83	-3,52	-0,37	3,15	-9,42	-2,04	7,39
$2 \times 2 \times 3$	-3,70	-0,34	3,37	-9,17	-1,34	7,83	-3,71	-0,06	3,65	-9,27	-1,59	7,68
$2 \times 2 \times 4$	-3,76	-0,37	3,38	-9,22	-1,35	7,87	-3,83	0,00	3,82	-9,30	-1,52	7,78
$2 \times 2 \times 5$	-3,74	-0,38	3,35	-9,21	-1,33	7,87	-3,82	-0,03	3,79	-9,29	-1,46	7,83
$2 \times 2 \times 6$	-3,75	-0,39	3,36	-9,22	-1,34	7,88	-3,75	-0,06	3,69	-9,28	-1,47	7,81
$2 \times 2 \times 7$	-3,74	-0,40	3,35	-9,22	-1,34	7,88	-3,83	-0,09	3,74	-9,30	-1,43	7,87
$2 \times 2 \times 8$	-3,74	-0,40	3,35	-9,22	-1,34	7,88	-3,82	-0,13	3,70	-9,29	-1,43	7,87
$2 \times 2 \times 9$	-3,75	-0,39	3,36	-9,22	-1,34	7,87	-3,83	-0,16	3,67	-9,30	-1,42	7,88

Tabelle A23: Laterale Konvergenz der Bandkanten der NaCl(100)*-Oberfläche. Es wurden Modelle mit fünf atomaren Lagen mit einem Defekt auf jeder Seite des Oberflächenmodells ($S = 1$) verwendet. Es werden sowohl die Bandkanten der α - und der β -Elektronen angegeben. Zusätzlich wird der Einfluss einer Schicht von Ghostatomen auf jeder Seite des Oberflächenmodells (Ghostatomschicht) im Vergleich zur puren Oberfläche (Pure OF) angegeben. Alle Werte sind in eV gegeben. (sc-DDH/mod-*def2*-TZVPP^[38,98])

System	Pure OF						Ghost Atomschicht					
	α -Elektronen			β -Elektronen			α -Elektronen			β -Elektronen		
	VBM	CBM	E_g	VBM	CBM	E_g	VBM	CBM	E_g	VBM	CBM	E_g
$2 \times 2 \times 5$	-3,51	0,51	4,02	-8,99	-1,02	7,98	-3,82	-0,03	3,79	-9,29	-1,46	7,83
$3 \times 3 \times 5$	-3,69	0,28	3,97	-9,03	-0,76	8,27	-3,90	-0,12	3,79	-9,22	-1,11	8,11
$4 \times 4 \times 5$	-3,49	0,14	3,64	-9,07	-0,78	8,30	-3,90	-0,25	3,65	-9,19	-1,00	8,18
$4 \times 6 \times 5$	-3,73	0,10	3,83	-9,05	-0,67	8,38	-3,89	-0,30	3,59	-9,17	-0,98	8,19
$6 \times 6 \times 5$	-3,74	0,06	3,80	-9,06	-0,66	8,40	-3,89	-0,32	3,57	-9,16	-0,96	8,21

$$E_{ads} = E(AB)_{ab}^* - E(A)_a - E(B)_b \quad (8.6)$$

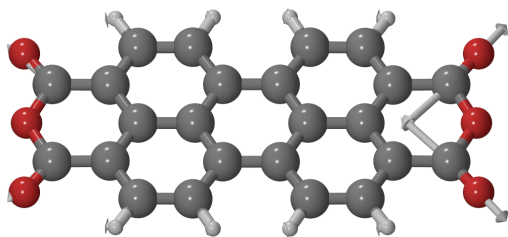
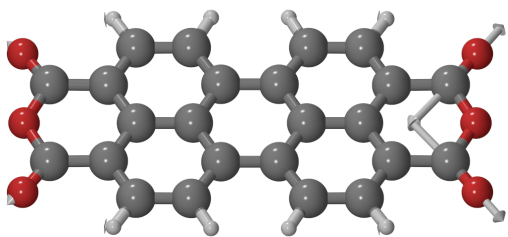
$$\Delta E_{CP} = E(A)_{ab}^* + E(B)_{ab}^* - E(A)_a^* - E(B)_b^* \quad (8.7)$$

$$E_{ads}^{\Delta CP} = E_{ads} - \Delta E_{CP} \quad (8.8)$$

Tabelle A24: Adsorptionsenergien und Counterpoisekorrekturdaten für die $6 \times 4 \times 5$ -Adsorptionsmodelle. Die Benennung entspricht der in Gleichungen (8.6-8.8). A steht für PTCDA und B für die intakte (NaCl(100)) oder die defekte (NaCl(100)*) Oberfläche.

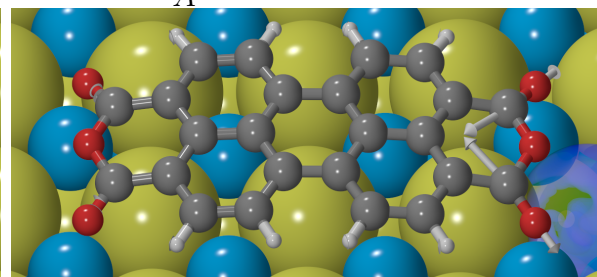
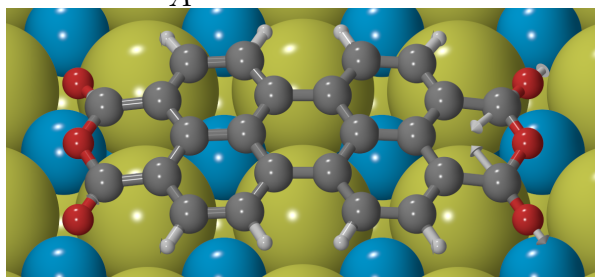
System	$E(A/B)_{a/b}$ [Eh]	E -D3 [Eh]									
$E(PTCDA)_{ptcda}$	-1369,578196	-0,064886									
$E(NaCl(100))_{nacl(100)}$	-74679,510519	-1,633459									
$E(NaCl^*(100))_{nacl^*(100)}$	-73759,151627	-1,613622									
Sys.	$E(AB)_{ab}^*$ [Eh]	$E(AB)_{ab}^*$ -D3 [Eh]	E_{ads} [eV]	E_{ads} -D3 [eV]	$E(A)_{ab}^*$ [Eh]	$E(B)_{ab}^*$ [Eh]	$E(A)_a^*$ [Eh]	$E(B)_b^*$ [Eh]	ΔE_{CP} [eV]	$E_{ads}^{\Delta CP}$ -D3 [eV]	
A	-77418,79883733	-1,8901781326	-1,79	-3,52	-2739,180350	-74679,580486	-2739,169239	-74679,495805	-2,61	-2,22	
B	-76498,65368007	-1,8595143684	-4,70	-6,28	-2739,172188	-73759,143310	-2739,160117	-73759,002286	-4,17	-4,20	
C	-76498,66611425	-1,8607838363	-4,87	-6,47	-2739,171675	-73759,169277	-2739,158936	-73759,019198	-4,43	-4,25	
D	-76498,66497762	-1,8630194367	-4,86	-6,48	-2739,168951	-73759,134895	-2739,157256	-73759,012015	-3,66	-4,65	
E	-76498,65335681	-1,8635465591	-4,70	-6,33	-2739,169147	-73759,121750	-2739,157359	-73758,991527	-3,86	-4,40	
F	-76498,66102246	-1,8622845508	-4,80	-6,42	-2739,166527	-73759,165886	-2739,153185	-73759,024157	-4,22	-4,31	
G	-76498,64550861	-1,8602529642	-4,59	-6,18	-2739,171647	-73759,133852	-2739,159780	-73759,000973	-3,94	-4,21	
H	-76498,62384896	-1,8685026938	-4,30	-6,00	-2739,167506	-73759,111112	-2739,155538	-73758,985615	-3,74	-4,13	

$\tilde{\omega}_A:$



$$\tilde{\omega}_A^{\pm 0} = 1778 \text{ cm}^{-1}$$

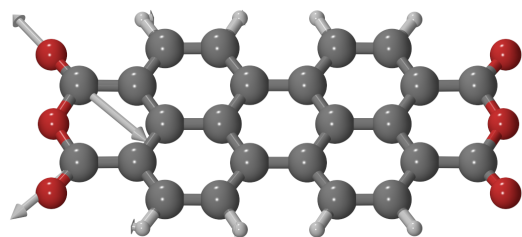
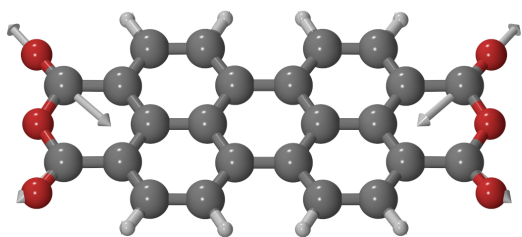
$$\tilde{\omega}_A^{\bullet -} = 1734 \text{ cm}^{-1}$$



$$\tilde{\omega}_A^{NaCl} = 1752 \text{ cm}^{-1}$$

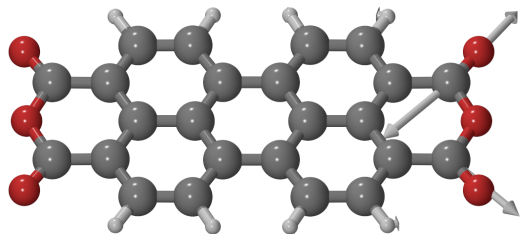
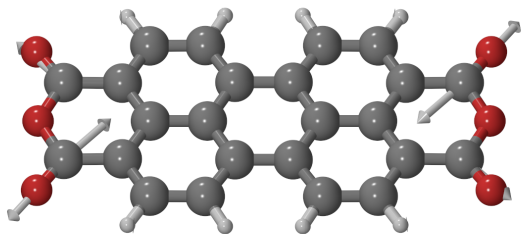
$$\tilde{\omega}_A^{NaCl^*} = 1696 \text{ cm}^{-1}$$

$\tilde{\omega}_B:$



$$\tilde{\omega}_B^{\pm 0} = 1749 \text{ cm}^{-1}$$

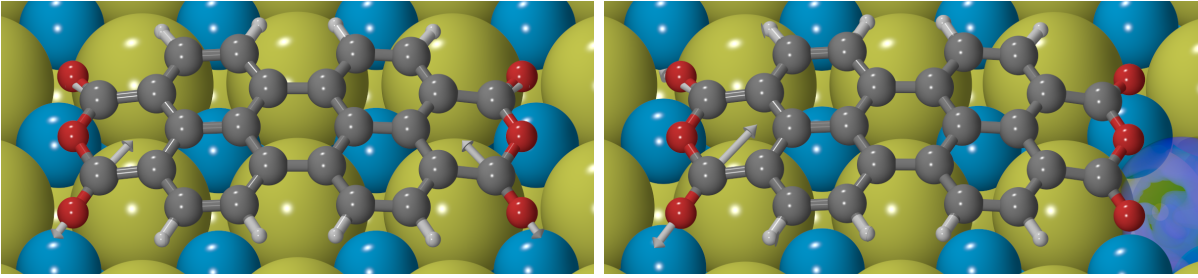
$$\tilde{\omega}_B^{\bullet -} = 1706 \text{ cm}^{-1}$$



$$\tilde{\omega}_B^{\pm 0} = 1749 \text{ cm}^{-1}$$

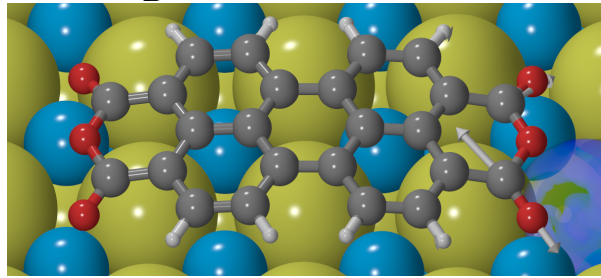
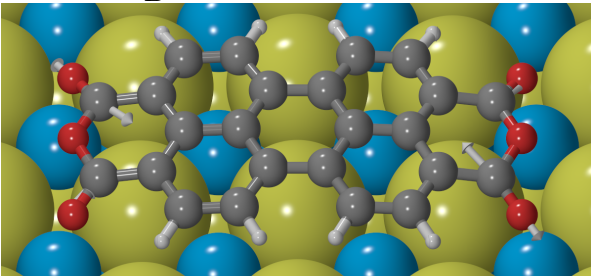
$$\tilde{\omega}_B^{\bullet -} = 1706 \text{ cm}^{-1}$$

$\tilde{\omega}_B$:



$$\tilde{\omega}_B^{NaCl} = 1721 \text{ cm}^{-1}$$

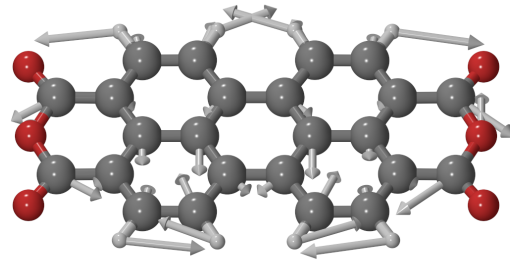
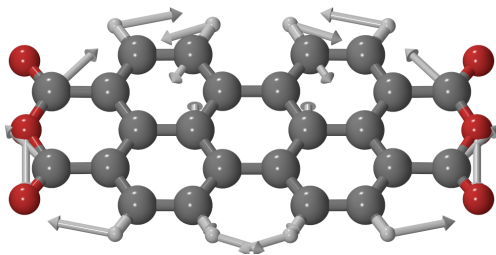
$$\tilde{\omega}_B^{NaCl^*} = 1676 \text{ cm}^{-1}$$



$$\tilde{\omega}_B^{NaCl} = 1721 \text{ cm}^{-1}$$

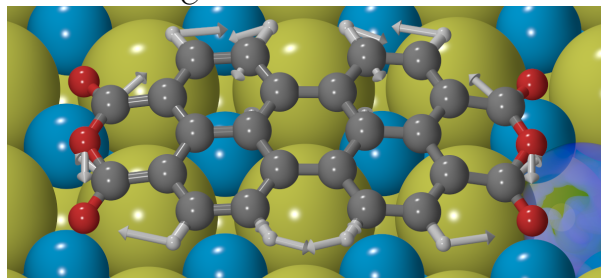
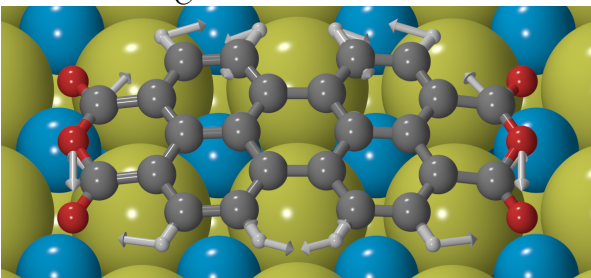
$$\tilde{\omega}_B^{NaCl^*} = 1658 \text{ cm}^{-1}$$

$\tilde{\omega}_C$:



$$\tilde{\omega}_C^{\pm 0} = 983 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\omega}_C^{\bullet -} = 938 \text{ cm}^{-1}$$



$$\tilde{\omega}_C^{NaCl} = 992 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\omega}_C^{NaCl^*} = 953 \text{ cm}^{-1}$$

Abbildung A31: Abbildungen ausgewählter Normalmoden von neutralem (± 0) und anionischem ($\bullet -$) PTCDA in der Gasphase, PTCDA adsorbiert auf der intakten NaCl(100)-Oberfläche (NaCl **A**) und in der Anwesenheit von F_S -Zentren in der NaCl(100)-Oberfläche (NaCl* **D**). (PBE/pob-TZVP-rev1^[100]; 6-311G**^[72])

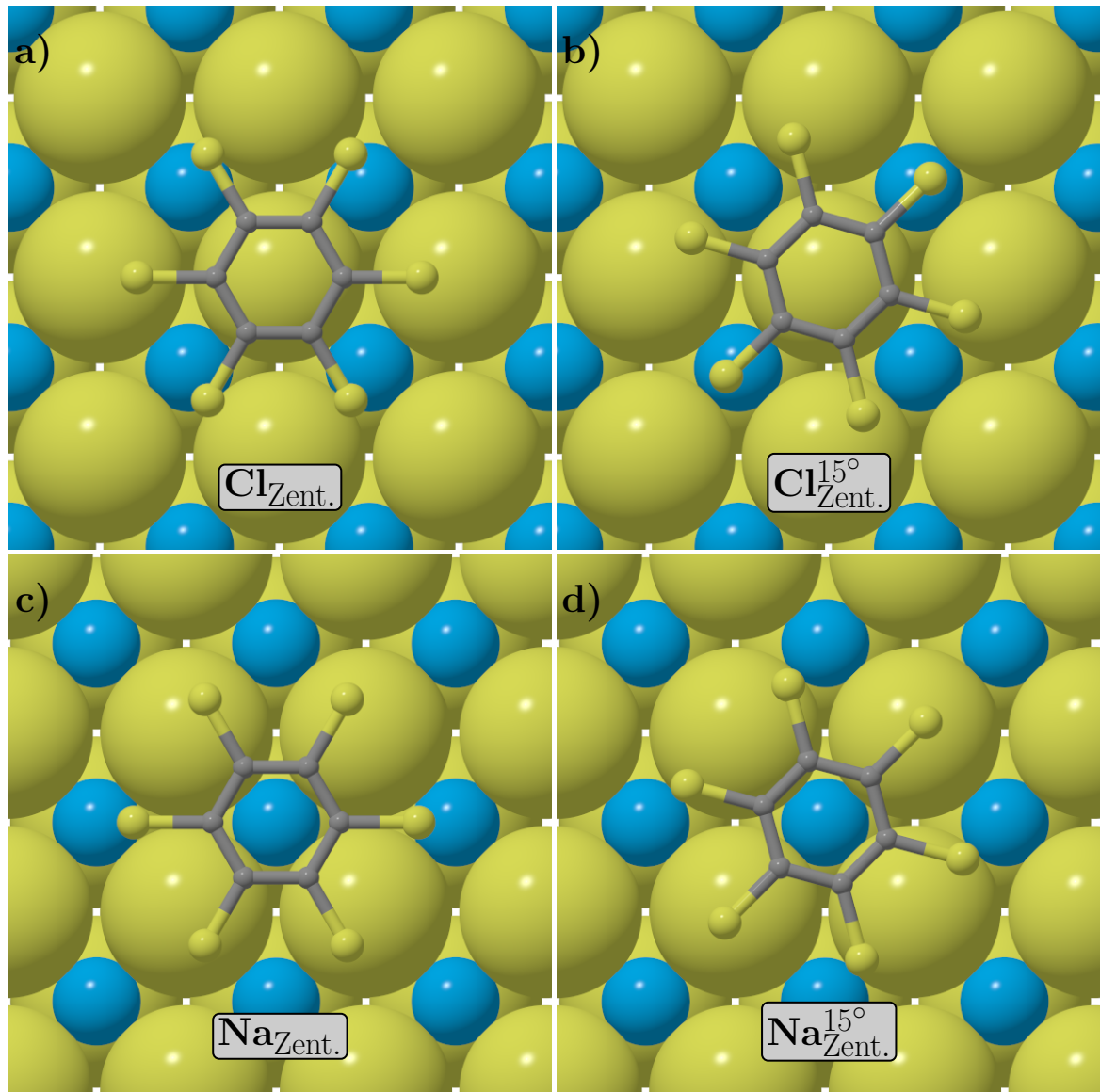


Abbildung A32: Adsorptionspositionen von Hexachlorbenzol auf der intakten NaCl(100)-Oberfläche. Natriumatome sind hellblau, Chloratome sind gelb und Kohlenstoffatome sind grau dargestellt.

Tabelle A25: Adsorptionsenergien und Counterpoisekorrekturdaten für die Adsorption von Benzol auf der NaCl(100)-Oberfläche. Die Benennung entspricht der in Gleichungen (8.6-8.8). A steht für Benzol und B für die NaCl(100)-Oberfläche.

System	$E(A/B)_{a/b}$ [Eh]	E -D3 [Eh]								
$E(\text{Benzol})_{\text{benzol}}$	-231,981419	-0,010927								
$E(\text{NaCl}(100))_{\text{nacl}(100)}$	-49786,340337	-1,088997								
Sys.	$E(AB)_{ab}^*$ [Eh]	$E(AB)_{ab}^*$ -D3 [Eh]	E_{ads} [eV]	E_{ads} -D3 [eV]	$E(A)_{ab}^*$ [Eh]	$E(B)_{ab}^*$ [Eh]	$E(A)_a^*$ [Eh]	$E(B)_b^*$ [Eh]	ΔE_{CP} [eV]	$E_{\text{ads}}^{\Delta CP}$ -D3 [eV]
$\text{Cl}_{\text{Zent.}}$	-50250,346323	-1,145187	-0,59	-1,05	-463,985984	-49786,364859	-463,983856	-49786,337164	-0,41	-0,65
$\text{Cl}_{\text{Zent.}}^{15^\circ}$	-50250,346422	-1,144501	-0,59	-1,05	-463,985936	-49786,364105	-463,983857	-49786,337447	-0,39	-0,66
$\text{Na}_{\text{Zent.}}$	-50250,346729	-1,142274	-0,59	-1,02	-463,985858	-49786,364146	-463,983768	-49786,338429	-0,38	-0,64
$\text{Na}_{\text{Zent.}}^{15^\circ}$	-50250,346810	-1,142236	-0,59	-1,02	-463,985849	-49786,364049	-463,983758	-49786,338410	-0,38	-0,64

Tabelle A26: Adsorptionsenergien und Counterpoisekorrekturdaten für die Adsorption von Hexachlorbenzol auf der NaCl(100)-Oberfläche. Die Benennung entspricht der in Gleichungen (8.6-8.8). A steht für Hexachlorbenzol und B für die NaCl(100)-Oberfläche.

System	$E(A/B)_{a/b}$ [Eh]	E -D3 [Eh]								
$E(\text{HCB})_{\text{HCB}}$	-2988,535023	-0,025158								
$E(\text{NaCl}(100))_{\text{nacl}(100)}$	-49786,340337	-1,088997								
Sys.	$E(AB)_{ab}^*$ [Eh]	$E(AB)_{ab}^*$ -D3 [Eh]	E_{ads} [eV]	E_{ads} -D3 [eV]	$E(A)_{ab}^*$ [Eh]	$E(B)_{ab}^*$ [Eh]	$E(A)_a^*$ [Eh]	$E(B)_b^*$ [Eh]	ΔE_{CP} [eV]	$E_{\text{ads}}^{\Delta CP}$ -D3 [eV]
$\text{Cl}_{\text{Zent.}}$	-55763,437968	-1,197123	-0,38	-1,16	-5977,071324	-49786,374355	-5977,068749	-49786,339629	-0,51	-0,65
$\text{Cl}_{\text{Zent.}}^{15^\circ}$	-55763,437701	-1,196910	-0,37	-1,16	-5977,071221	-49786,373963	-5977,068619	-49786,339709	-0,50	-0,65
$\text{Na}_{\text{Zent.}}$	-55763,436606	-1,197365	-0,36	-1,15	-5977,071679	-49786,371263	-5977,069123	-49786,339585	-0,47	-0,68
$\text{Na}_{\text{Zent.}}^{15^\circ}$	-55763,437148	-1,198099	-0,36	-1,16	-5977,071686	-49786,371873	-5977,068949	-49786,339419	-0,48	-0,69