



Claudia Schrodtr (Autor)

Untersuchungen binärer Metall- und Halbleitercluster mit Dichtefunktionalmethoden

Claudia Schrodtr

**Untersuchungen von Übergangsmetall-
und Halbmetallclustern mit
Dichtefunktionalmethoden**



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2377>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Kapitel 1

Einleitung

Metall- und Halbleitercluster mit mehr als einer (Metall-)Atomsorte sind von wachsendem Interesse. Die variierbare Stöchiometrie der unterschiedlichen Metalle kann – im Idealfall – als justierbarer Parameter dienen, der eine gezieltere Beeinflussung der Eigenschaften eines Clusters ermöglicht, wie beispielsweise Struktur und Stabilität. Schon einzelne Metallatome einer zweiten Metallatomsorte können die Eigenschaften im Vergleich zu dem analogen homoatomaren Cluster erheblich verändern. So haben Pyykkö et al. mit quantenchemischen Methoden, wie Dichtefunktionalmethoden, Hartree-Fock und RIMP2, die Existenz eines ikosaedrischen Wolfram-zentrierten Au_{12} -Clusters aufgrund der stark erhöhten Stabilität relativ zu dem strukturanalogen Au_{13} -Cluster vorhergesagt, der von Wang et al. experimentell mit Photoelektronen-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte [1, 2]. Nicht nur erhöhte Stabilitäten oder die Vorhersage möglicher stabiler Systeme mit mehr als einer (Metall-)Atomsorte ist von Interesse, sondern auch die Struktur, die Clusterstöchiometrie und welche Positionen die unterschiedlichen (Metall-)Atomsorten innerhalb einer Clusterstruktur einnehmen. Sinfelt et al. untersuchten die Atomverteilungen innerhalb von Platin-Iridium-Clustern, die auf Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid stabilisiert wurden [3]. Ausgehend von der Annahme einer zentrosymmetrischen Struktur der binären Platin-Iridium-Cluster beobachteten sie eine Anreicherung der Platinateome an der Oberfläche der Cluster, während Iridium Positionen im Inneren der Cluster einnahm, was sie mit der niedrigeren Sublimationsenthalpie von Platin im Vergleich zu der des Iridiums plausibel machten.

Für das Verständnis der Eigenschaften binärer Cluster ist es unabdingbar, die zugrundeliegenden Bauprinzipien zu verstehen. Allerdings sind systematische quan-

tenchemische Untersuchungen ligandenfreier binärer Metallcluster $A_{N-m}B_m$, die aus zwei Atomsorten A und B bestehen, auf kleine oder hochsymmetrische Clusterstrukturen beschränkt. Eine vollständige Charakterisierung eines Systems $A_{N-m}B_m$ ist um ein Vielfaches komplexer als bei den homoatomaren analogen Clustern A_N und B_N . Für eine gegebene Clusterstruktur und Clustergröße N müssen alle möglichen Zuordnungen der beiden Atomsorten auf die Atomlagen bestimmt werden. Weiterhin besteht auch die Möglichkeit der Variation des Verhältnisses der (Metall-)Atomsorten. Insgesamt resultieren bei einer Clustergröße N – ohne Berücksichtigung etwaiger symmetrieredundanter Positionen – 2^N binäre Isomere gleicher Struktur. Die Berücksichtigung der symmetriegleichen Positionen innerhalb eines Cluster hat eine Reduzierung der Anzahl der möglichen binären Cluster zur Folge. So untersuchten Teo et al. die Kohäsionsenergien der unterschiedlichen Isomere binärer ikosaedrischer Systeme der Zusammensetzung Gold-Platin, Gold-Nickel und Gold-Silber mit 13 Atomen mit Hilfe von Lennard-Jones Potentialen [4, 5].

Ein ähnliche Problematik der Zuordnung der (Metall-)Atomsorten auf die unterschiedlichen Atompositionen findet sich auch bei der Röntgenstrukturanalyse. Bei Kristallen, die zwei im Periodensystem benachbarte Elemente beinhalten, ist es ein großes Problem, dass Elemente mit ähnlichen Kernladungszahlen, aufgrund der dadurch sehr ähnlichen Atomformfaktoren, nicht unterschieden werden können. Meist wird hierbei die Zuordnung der (Metall-)Atompositionen auf die verschiedenen Atomlagen des Clusters durch Analyse von Bindungsverhältnissen der Liganden, von Bindungslängen oder auch den elektronischen Gegebenheiten bestimmt. Fumagalli et al. bestimmten in $[\text{Ru}_3\text{Rh}(\text{CO})_{13}]^-$ die Position des Rhodiumatoms durch Analyse der Bindungsverhältnisse und der elektronischen Gegebenheiten [6]. Die Zuordnung der Atompositionen innerhalb des von Hattersley et al. synthetisierten Clusters $[\text{Ru}_4\text{Rh}(\text{CO})_{14}\text{B}\{\text{Au}(\text{dppm})\text{Au}\}]$ wurde aufgrund der CO-Ligandenanordnung getroffen [7]. Die Struktur einer Cadmium-Indium-Verbindung mit nahezu tetraedrischer Symmetrie $[\text{Cd}_{16}\text{In}_{64}\text{S}_{134}]^{44-}$ konnte von Yaghi et al. anhand des Cadmium-Indium-Massenverhältnisses und einer Untersuchung der Bindungslängen identifiziert werden [8]. Allen drei genannten Strukturvorschläge ist gemeinsam, dass die vorgeschlagene Besetzung der Atompositionen der chemischen Erfahrung nach die wahrscheinlichste darstellte, jedoch konnten andere mögliche Strukturen allein aufgrund der jeweiligen Betrachtungen nicht ausgeschlossen werden. Die Struktur des Halbleiterclusters $[\text{Ag}_{26}\text{In}_{18}\text{S}_{36}\text{Cl}_6(\text{dppm})_{10}]^{+2}$ konnte mit einer Kombination der Analyse von Bindungslängen und Bindungsverhältnissen sowie quantenchemischen Rechnungen

gelöst werden [9]. Chemische Intuition und Erfahrung, sowie quantenchemische Testrechnungen waren von Nöten, um die Anzahl der möglichen Isomere zu reduzieren. Für die verbleibenden Isomere konnte anhand der energetischen Reihenfolge die Besetzung der Atomlagen mit einem relativ hohen Rechenaufwand bestimmt werden. Wünschenswert wäre jedoch eine Methode, die die Zuordnung der (Metall-)Atomsorten auf die Kernpositionen ausgehend von den Koordinaten aus den Röntgenstrukturdaten ermöglicht, oder wenigstens eine Auswahl aus der Anzahl an möglichen Isomeren einer ausgewählten Struktur erlaubt, sodass nur diese wenigen im Anschluss auf *ab initio*-Niveau berechnet werden müssten.

Ziel dieser Arbeit war es, Bauprinzipien stabiler binärer Metallcluster zu identifizieren und weitergehend die Zuordnung der Atomsorten auf die Kernpositionen zu bestimmen. Hierzu wurde eine auf der Störungstheorie erster Ordnung basierende Methode entwickelt, die eine Auswahl stabiler binärer Cluster $A_{N-m}B_m$ ermöglicht, alleinig ausgehend von den entsprechenden homoatomaren Clustern A_N und B_N . Die Methode wurde anhand ausgewählter Cluster dreier binärer Platin-Iridium-Systeme mit Dichtefunktionalmethoden validiert. Weiterhin wurde untersucht, unter welchen Voraussetzungen diese Methode auf Halbleitercluster $A_N B_M L_K$, die zwei Metallsorten mit ähnlicher Kernladungszahl ($Z_A \approx Z_B$) beinhalten, als Hilfsmittel bei der Strukturaufklärung angewendet werden kann.

Der Aufbau dieser Arbeit ist folgender: In Kapitel 2 werden die in dieser Arbeit angewendete Dichtefunktionaltheorie, technische Details und die Anwendung der Störungstheorie erster Ordnung erläutert. Anschließend werden in Kapitel 3 drei binäre Systeme $Pt_{N-m}Ir_m$ unterschiedlicher Clustergröße N und deren Atomverteilungen auf die jeweiligen Kernpositionen mit Hilfe der Störungstheorie erster Ordnung untersucht und ausführlich validiert. In Kapitel 4 wird die Methode auf literaturbekannte Halbleitercluster im Hinblick auf die Strukturaufklärung angewendet. Abbildungen und Tabellen sind sowohl im Text als auch im Anhang zu finden.

Kapitel 2

Methoden

Zu Beginn werden die Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie dargestellt, um im Folgenden auf die technischen Aspekte einzugehen. Hierzu zählen die verschiedenen Ansätze und Näherungen des Austausch-Korrelationsfunctionals, sowie Näherungen des Coulomb-Terms und Klassifizierung der verwendeten Basisätze. Des Weiteren wird die Bestimmung von Spinzuständen niedrigster Energie mittels der Verwendung gebrochenzahliger Besetzungszahlen erläutert. Die Störungstheorie erster Ordnung und deren Anwendung auf homoatomare Cluster im Hinblick auf die relativen Stabilitäten binärer Cluster bildet den Abschluss.

2.1 Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie

Die zeitunabhängige nicht relativistische Schrödinger-Gleichung (2.1) wird durch die Wellenfunktion Ψ und den nicht relativistischen Hamilton-Operator \hat{H} (2.2) beschrieben,

$$\hat{H}\Psi = E_0\Psi. \quad (2.1)$$

Der Hamilton-Operator \hat{H} ¹ setzt sich innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung [10] aus den Operatoren der kinetischen Energie der Elektronen \hat{T}_e , der repulsiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung \hat{V}_{ee} , sowie dem äußeren Potential der attraktiven Kern-Elektronen-Wechselwirkung \hat{V}_{Ne} zusammen,

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN}, \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i>j}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + V_{NN}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

¹In atomaren Einheiten [a.u.].

Die Kern-Kern-Wechselwirkung V_{NN} ist in der Born-Oppenheimer-Näherung eine additive Konstante und wird in die weitere Betrachtung nicht einbezogen. Die Wellenfunktion Ψ ist eine Funktion von $3n$ räumlichen und n Spinvariablen mit n als Anzahl der Elektronen. Bei der Dichtefunktionaltheorie hingegen wird als zentrale Variable die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ verwendet, die nur von drei räumlichen Variablen abhängig ist.

Die Dichtefunktionaltheorie basiert auf dem Theorem von Hohenberg und Kohn [11], demzufolge das äußere Potential $V[\rho(\mathbf{r})]$ ein eindeutig bestimmtes Funktional der Elektronendichte des nicht entarteten Grundzustandes ρ_0 ist (Hohenberg-Kohn-Theorem 1). Das Energiefunktional des Grundzustandes $E_0[\rho_0]$ wird, analog zu den wellenfunktionsbasierten Methoden, in mehrere Terme aufgeteilt, die anschließend getrennt behandelt werden,

$$E_0[\rho_0] = V_{Ne}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + T[\rho_0]. \quad (2.3)$$

Zur Bestimmung der Grundzustandsenergie E_0 ist es, nach Hohenberg und Kohn, möglich das Variationsverfahren (2.4) anzuwenden (Hohenberg-Kohn-Theorem 2) [11]. Die mit einer beliebigen Dichte $\tilde{\rho}$ berechnete Energie $E[\tilde{\rho}]$ ist immer größer oder gleich der exakten Energie des Grundzustandes E_0 [12, 13],

$$E[\tilde{\rho}] \geq E_0. \quad (2.4)$$

Allerdings gilt das Variationsprinzip nur für Dichten $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, die sich gemäß,

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\tilde{\Psi}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N, \quad (2.5)$$

und durch ein Potential \tilde{V} darstellen lassen. Außerdem gelten die beiden Hohenberg-Kohn-Theoreme nur für nicht entartete Grundzustände. Diese Problematik kann mit dem Ansatz der eingeschränkten Suche („constrained search“) von Levy [14] umgangen werden. Hierzu stellte Levy einen direkten Zusammenhang zwischen der Grundzustandsdichte ρ_0 und der Grundzustandswellenfunktion Ψ_0 her. In einem ersten Schritt wird die Wellenfunktion Ψ_ρ bestimmt, die für eine ausgewählte Dichte unter Beachtung von (2.5) die minimale Energie ergibt. In einem zweiten Schritt wird die Festlegung auf eine bestimmte Dichte aufgehoben und über alle Dichten minimiert, sodass sich die Grundzustandsenergie E_0 als

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(\min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \right) \quad (2.6)$$

formulieren lässt. Mit Einführung des Hohenberg-Kohn-Funktionalen F_{HK} ,

$$F_{HK}[\rho_0] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi_\rho | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_\rho \rangle, \quad (2.7)$$

folgt ein vereinfachter Ausdruck der Energie E_0 ,

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{Ne} d\mathbf{r} \right). \quad (2.8)$$

Die einzelnen Terme der Energie aus (2.3) lassen sich in klassisch zu berechnende, wie das äußere Potential der Kern-Elektronen-Wechselwirkung V_{Ne} (2.9), und nicht klassische Energiebeiträge aufteilen,

$$V_{Ne} = - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}. \quad (2.9)$$

Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung V_{ee} (2.10) wird in einen klassisch zu berechnenden Coulomb-Term J (2.11) und einen Term E_{nkl} separiert, der nicht klassische Effekte, wie die Selbstwechselwirkungskorrektur bzw. Austausch- und Coulomb-Korrelation beinhaltet,

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{nkl}[\rho], \quad (2.10)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.11)$$

Zur Berechnung der kinetischen Energie T gingen Kohn und Sham von einem nicht wechselwirkenden Referenzsystem aus, welches die gleiche Elektronendichte wie das betrachtete System aufwies [15]. Die kinetische Energie T wird in zwei Terme, T_S und T_C , aufgeteilt,

$$T[\rho] = T_S[\rho] + T_C[\rho] \quad (2.12)$$

mit $T_S = \sum_{i=1}^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle,$

sodass T_S die kinetische Energie des wechselwirkungsfreien Referenzsystems beschreibt, welche mit Hilfe von Einteilchenwellenfunktionen ϕ_i (Orbitalen) exakt beschrieben werden kann. Der nicht klassische Anteil der kinetischen Energie T_C wird mit den Beiträgen E_{nkl} (2.10) zu dem Austausch-Korrelationsfunktional E_{XC} zusammengefasst. Die Minimierung des Funktionals der Grundzustandsenergie $E_0[\rho]$,

$$E[\rho] = T_S[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.13)$$

mit $E_{XC}[\rho] = (T - T_S) + (V_{ee} - J),$

bei Variation der Dichte, unter der Nebenbedingung des Erhaltes der Elektronenzahl n und der Nebenbedingung orthonormierter² Orbitale, führt zu n Einteilchengleichungen, den Kohn-Sham-Gleichungen,

$$\hat{h}^{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i. \quad (2.14)$$

Der effektive Einteilchen-Kohn-Sham-Operator \hat{h}^{KS} setzt sich aus dem Operator der kinetischen Energie und einem effektivem Potential V_{eff} zusammen, welches zur Bestimmung der Orbitale und zur Berechnung der Gesamtenergie benötigt wird,

$$\hat{h}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

mit $V_{\text{eff}} = V_{Ne}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\mathbf{r}).$

Das Potential V_{XC} in (2.15) ist als Funktionalableitung der Austausch-Korrelationsenergie E_{XC} nach der Elektronendichte ρ definiert,

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.16)$$

Demnach ist das effektive Potential V_{eff} über den Coulomb-Term J (2.11) und das Potential V_{XC} (2.16) von der Elektronendichte ρ des Systems abhängig, sodass die Kohn-Sham-Gleichungen in einem iterativen Verfahren bis zur Selbstkonsistenz³ gelöst werden müssen. Die unbekanntenen Kohn-Sham-Orbitale ϕ_i (2.14) können entweder durch numerische Methoden oder durch Entwicklung in einen Satz von Basisfunktionen⁴ genähert werden.

Für Moleküle oder Atome mit elektronisch nicht abgeschlossenen Schalen („*open-shell*“) sind die Dichten der α - und β -Elektronen räumlich unterschiedlich. Dies wird im „*Unrestricted-Kohn-Sham*“-Ansatz – kurz UKS – berücksichtigt, bei dem die Gesamtdichte ρ aus den Dichten ρ_α und ρ_β gebildet werden, welche aus den α - und β -Orbitalen aufgebaut sind,

$$\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta \quad (2.17)$$

mit $\rho_\sigma = \sum_i |\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad \sigma = \alpha, \beta.$

² $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ mit $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}.$

³Siehe Seite 10.

⁴Erläuterung und Klassifizierung in Kap. 2.2.3.