



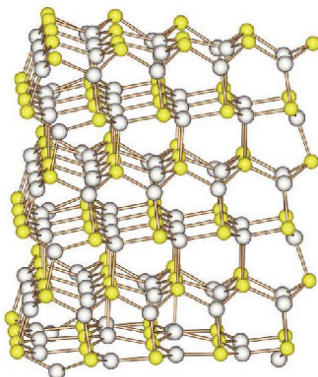
Peter Deglmann (Autor)  
**Zweite analytische Ableitungen in der  
Dichtefunktionaltheorie und  
Dichtefunktionaluntersuchungen von  
Halbleiterclustern**

Peter Deglmann

---

Zweite analytische Ableitungen  
in der Dichtefunktionaltheorie  
und  
Dichtefunktionaluntersuchungen  
von Halbleiterclustern

---



**Cuvillier Verlag Göttingen**

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3630>

Copyright:

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

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

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Zweite analytische Ableitungen in der Dichtefunktionaltheorie

Eine Vielzahl molekularer Eigenschaften können in der Quantenchemie als Ableitungen der Gesamtenergie berechnet werden.

Erste Ableitungen nach Auslenkungen der Atomkerne werden in Strukturoptimierungen verwendet, um (lokale) Minima auf der Potenzialhyperfläche zu lokalisieren und sind zudem für die Suche von Übergangszuständen nötig. Die Ableitung nach Komponenten des elektrischen Felds liefert das molekulare Dipolmoment, ein Maß für die Polarität von Verbindungen.

Mittels zweiter Ableitungen nach Verrückungen der Kerne erhält man die Hessematrix der molekularen Kraftkonstanten. Im Rahmen der harmonischen Näherung ergibt die Diagonalisierung der massengewichteten Kraftkonstantenmatrix die Normalschwingungen, wobei die berechneten Eigenwerte die zugehörigen Schwingungsfrequenzen darstellen. Damit erhält man über die molekulare Zustandssumme Zugang zur Vorhersage thermodynamischer Eigenschaften. Auch die Charakterisierung stationärer Punkte auf der Potenzialhyperfläche benötigt die molekulare Hessematrix: Lokale Minima besitzen ausschließlich reelle Schwingungsfrequenzen, während Übergangszustände als Sattelpunkte erster Ordnung durch genau eine imaginäre Frequenz charakterisiert sind. Sattelpunkte höherer Ordnung besitzen entsprechend mehr imaginäre Frequenzen und treten zum Beispiel dann auf, wenn eine Geometrieoptimierung in zu hoher Symmetrie durchgeführt wurde. Außerdem ermöglichen die Eigenwerte der molekularen Hessematrix direkt die Vorhersage von Schwingungsspektren im Rahmen der harmonischen Näherung. Um berechnete Spektren mit dem Experiment zu vergleichen, ist zudem die Kenntnis der Intensitäten der einzelnen Übergänge nötig. Im Falle der

Infrarot-Spektroskopie (IR) können diese als gemischte zweite Ableitungen - als nach atomaren Auslenkungen differenzierte Dipolmomente - berechnet werden. Die theoretische Behandlung der Intensitäten in Raman-Spektren erfordert nach Kernkoordinaten abgeleitete Polarisierbarkeiten, somit insgesamt dritte Ableitungen und wird in dieser Arbeit nicht weiter diskutiert.

Für die seit langem in der Quantenchemie angewandte Hartree-Fock-Methode (HF) [1, 2, 3] wurde die prinzipielle Behandlung zweiter Ableitungen vor über 20 Jahren eingeführt [4]. Die in den neunziger Jahren sehr populär gewordenen Methoden der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [5], insbesondere Kohn-Sham-DFT [6], stellen einen Kompromiss zwischen Genauigkeit (DFT liefert i.d.R. deutlich zuverlässigere Zahlen als HF, ist aber den besseren "korrelierten Methoden" unterlegen) und Rechenaufwand (Rechenzeiten für DFT liegen im gleichen Bereich wie für HF) dar. Konsequenterweise wurden auch recht bald Theorie und Implementierungen zweiter analytischer Ableitungen für DFT publiziert [7, 8, 9, 10, 11]. Wie erwartet erwies sich DFT auch im Falle zweiter Ableitungen der HF-Methode, welche molekulare Kraftkonstanten im Schnitt ca. 10 % zu hoch vorhersagt, überlegen. Untersuchungen von Hessematrizen größerer Systeme mit DFT wurden bisher trotzdem nicht allzu häufig durchgeführt (als Ausnahme wären z.B. die Schwingungsspektren von  $C_{84}$  [12] zu nennen), weil bisherige Implementierungen neben numerischen Problemen eher rasch zu prohibitiven Rechenzeiten führten.

In dem nächsten Kapitel dieser Arbeit werden die Ausdrücke vorgestellt, die es zur Aufstellung von DFT-Hessematrizen auszuwerten gilt. Kapitel 3 skizziert anhand von Benchmark-Rechnungen, wie im Modul AOFORCE des Programmpakets TURBOMOLE [13], im Wesentlichen unter Ausnutzung von Symmetrie und Integralabschätzungen, ein Code entstanden ist, der die routinemäßige Behandlung größerer Moleküle (ca. 1500 Basisfunktionen, 100 Atome) auf PCs erlaubt. Zudem werden ein Algorithmus sowie dessen Implementierung präsentiert, die es ermöglichen, niedrigste Eigenwerte der Hessematrix zu berechnen, ohne zweite Ableitungen bezüglich aller möglicher molekularer Auslenkungen zu bilden; damit können stationäre Punkte der Potenzialhyperfläche in großen Systemen bei verringertem Rechenaufwand charakterisiert werden.

Einige Details und die Effizienz von AOFORCE sind auch in [14] publiziert.

## 1.2 Theoretische Behandlung von II-VI Halbleiterclustern

Im zweiten Abschnitt dieser Arbeit, Kapitel 4, werden DFT Untersuchungen von stöchiometrischen Halbleiterclustern der Zusammensetzungen  $(\text{ZnS})_n$ ,  $(\text{ZnSe})_n$ ,  $(\text{CdS})_n$  und  $(\text{CdSe})_n$ , mit der Größe  $n$  zwischen 1 und 99, präsentiert.

Cluster sind zur Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen, weil im Größenbereich von 1 bis 100 nm schrittweise der Übergang vom Molekül zum Festkörper stattfindet. Für die elektronische Struktur bedeutet dies, dass energetisch wohlseparierte Niveaus bei Vergrößerung des Systems aufgrund erhöhter Zustandsdichte immer mehr zu Energiebändern werden, deren Form gegen im Kristall beobachtete Bandstrukturen konvergiert. Im Falle von Halbleiterclustern besitzt die Volumenphase an der Fermi-Kante eine finite Bandlücke; experimentelle Arbeiten zeigten, dass man sich dieser, wie nicht anders erwartet, bei zunehmender Vergrößerung des Atomverbands von oben annähert [15].

Im Gegensatz zu den hier diskutierten Rechnungen, in welchen “nackte” Cluster Gegenstand der Untersuchung sind, wurden im Bereich der Halbleiter experimentell bisher ausschließlich ligandengesättigte Cluster, meist polydispers (für CdSe, siehe z.B. [16, 17]), teils aber auch monodispers [18], synthetisiert. Als Oberflächenliganden werden entweder organische Sulfide bzw. Selenide, aber auch an randständige Metallatome koordinierende Lewis-Basen wie z.B. Trioctylphosphinoxid [19] eingesetzt. Die bereits bei der Umsetzung von  $\text{M}^{2+}$ - und  $\text{X}^{2-}$ -Quelle durch Temperatur und Konzentration von Reaktanden und Liganden [20] erzielte Größenselektivität kann bei polydispersen Systemen zusätzlich durch z.B. chromatographische Methoden [21, 22] erhöht werden. Eine Alternative zur Erzeugung von Clustern gleicher Größe stellt die Synthese in der Zeolith-Matrix dar [23].

Ligandengesättigte Cluster wurden bereits mit DFT Methoden untersucht, siehe z.B. [24]. Ebenfalls wurden auch schon Festkörperrechnungen an Halbleitern durchgeführt [25]. Desgleichen bekannt sind theoretische Untersuchungen von nackten Clustern mit semiempirischen [26, 27, 28], HF- [29] und DFT-Methoden [30, 31, 32], deren Ergebnisse allerdings teilweise im Widerspruch mit den Resultaten dieser Arbeit stehen.

Für kleine Systeme,  $n = 1 - 7$ , wurde versucht, die Potenzialhyperflächen möglichst erschöpfend zu untersuchen und in dieser Arbeit alle energetisch tiefer liegenden Isomere zu präsentieren. Dies geschah durch Geometrieoptimierung einer Vielzahl von Startstrukturen und zugleich mit molekulardynamischen Methoden (MD). Mittels Kraftkonstantenrechnungen wurde über-

prüft, ob es sich bei den gefundenen Strukturen auch tatsächlich um Minima auf der Potenzialhyperfläche handelt. Die Strukturen dieser kleinen Cluster weisen bereits auf typische Verzerrungen auf den Oberflächen größerer Atomverbände hin.

Obige Techniken sind aufgrund der rasch anwachsenden Zahl möglicher Strukturen für größere Cluster nicht anwendbar. Hier wurden für ZnS und CdSe Ausschnitte aus der Wurtzitstruktur mit den jeweils im Festkörper beobachteten Bindungslängen geometrieoptimiert, bei den kleinen und mittelgroßen Systemen (d.h. bis  $(MX)_{30}$ ) mit anschließender Verifizierung des Minimums. Es zeigte sich dabei, dass eine von diesen Clustern ausgehende Extrapolation der Kohäsionsenergien durchaus möglich ist, während dagegen die elektronische Struktur größerer Systeme nur bedingt Übereinstimmung mit der Volumenphase zeigt.

Die wichtigsten Ergebnisse der in dieser Arbeit diskutierten Rechnungen an Halbleiterclustern finden sich auch in [33].