## Elektronenstruktur und Stabilität von Pd und PdO

(Dichtefunktionaltheorierechnungen)

## DIPLOMARBEIT

Freie Universität Berlin Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie

und

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft

vorgelegt von **Jutta Rogal**aus Oberhausen

Oktober 2001 bis Mai 2002

## Inhaltsverzeichnis

Elli	ieitung		9
$Th\epsilon$	eoretis	che Grundlagen	13
2.1	Das q	uantenmechanische Vielteilchenproblem	13
	2.1.1	Elektronische Zustände im periodischen Potential	15
2.2	Die D	ichtefunktionaltheorie	17
	2.2.1	Hohenberg-Kohn-Theorem	18
	2.2.2	Kohn-Sham-Gleichungen	19
	2.2.3	Austausch-Korrelations-Funktionale	20
2.3	Die F	P-LAPW-Methode	21
	2.3.1	APW- und LAPW-Methode	21
	2.3.2	Die FP-LAPW Methode	23
	2.3.3	Die Superzellen-Methode	23
	2.3.4	Integration über die Brillouin-Zone	25
	2.3.5	Atomare Kräfte	25
	2.3.6	Das Programm WIEN 97	26
$\operatorname{Ber}$	echnu	ngen	29
3.1			29
	3.1.1		
	3.1.2	9	
	3.1.3	9	36
	3.2.1		36
	3.2.2	_	39
	3.2.3		47
	3.2.4		49
3.3	Pallac		52
	3.3.1		54
	3.3.2		55
	3.3.3	_	59
	3.3.4		
Zus	amme	nfassung und Ausblick	65
	The 2.1 2.2 2.3 3.1 3.2	Theoretis  2.1 Das q 2.1.1  2.2 Die D 2.2.1 2.2.2 2.2.3  2.3 Die F 2.3.1 2.3.2 2.3.3 2.3.4 2.3.5 2.3.6  Berechnum  3.1 Pallac 3.1.1 3.1.2 3.1.3  3.2 Pallac 3.2.1 3.2.2 3.2.3 3.2.4  3.3 Pallac 3.3.1 3.3.2 3.3.3 3.3.4	2.1.1   Elektronische Zustände im periodischen Potential     2.2

A	Anhang	67
	A.1 Abkürzungen	67
	A.2 Variablen und Operatoren	67

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Einteilung der Einheitszelle in Sphären I und Interstitium II
$2.2 \\ 2.3$	Darstellung der Superzelle
۷.۵	riubdiagramm fur das i fogramm vviciv 97
3.1	Konvergenztest des k-Punktsatzes für Pd
3.2	Konvergenztest der Abschneideenergie $E_{max}^{wf}$ für Pd
3.3	Konvergenztest der Abschneideenergie $E_{max}^{pot}$ für Pd
3.4	Bestimmung der Gitterkonstanten für Pd
3.5	Tetragonale Einheitszelle PdO
3.6	Konvergenztest des k-Punktsatzes für PdO
3.7	Konvergenztest der Abschneideenergie für PdO
3.8	Bestimmung von $a_0'$ in Abhängigkeit von $E_{max}^{pot}$ und $lm$ -Parametern für
	GGA, PdO
3.9	
	LDA, PdO
	Bestimmung von $a_0'$ mit konstantem $\Delta E_F$ , PdO
	Bestimmung von $a'_0$ mit maximalem Basissatz, PdO
	Bestimmung des $c/a$ -Verhältnisses, PdO 45
	Energiepotentialfläche I für PdO, GGA
	Energiepotentialfläche II für PdO, GGA
3.15	Energiepotentialfläche für PdO, LDA
3.16	Zustandsdichte für PdO
	Erste Brillouinzone für PdO
	Bandstruktur des PdO, GGA
	Bandstruktur des PdO, LDA
	Gewichtete Bandstruktur für PdO, GGA
	PdO-Oberfläche
	PdO-Oberfläche
	Konvergenztest des k-Punktsatzes für die PdO-Oberfläche 56
	Konvergenztest der Abschneideenergie für die PdO-Oberfläche 57
	Konvergenztest der Lagenanzahl für die PdO-Oberfläche
	Relaxation der PdO (1 0 0) Oberfläche
	Rumpling der PdO (1 0 0) Oberfläche
	Laterale Relaxation der PdO (1 0 0) Oberfläche 61
	Partielle DOS der PdO-Oberfläche
3.30	Partielle DOS der PdO-Oberfläche

# **Tabellenverzeichnis**

3.1	Konvergenztest des k-Punktsatzes für Pd	31
3.2	Konvergenztest der Abschneideenergie $E_{max}^{wf}$ für Pd	32
3.3	Konvergenztest der Abschneideenergie $E_{max}^{pot}$ für Pd	33
3.4	Konvergenztest der $lm$ -Parameter für Pd	34
3.5	Bestimmung der Gitterkonstante für Pd	35
3.6	Konvergenztest des $\mathbf{k}$ -Punktsatzes für PdO	37
3.7	Konvergenztest der Abschneideenergie für PdO	38
3.8		39
3.9	Bestimmung von $a_0'$ in Abhängigkeit von $E_{max}^{pot}$ und $lm$ -Parametern	40
3.10	Bestimmung von $a'_0$ mit konstantem $\Delta E_F$ , PdO	43
3.11	Bestimmung von $a'_0$ mit maximalem Basissatz, PdO	44
3.12	Bestimmung des $c/a$ -Verhältnisses, PdO	45
3.13	Optimale Parameter für Palladiumoxid, GGA und LDA	48
3.14	Konvergenztest des $\mathbf{k}$ -Punktsatzes für die PdO-Oberfläche	56
3.15	Konvergenztest der Abschneideenergie für die PdO-Oberflächen	57
3.16	Konvergenztest der Lagenanzahl für die PdO-Oberfläche	58

## Kapitel 1

## Einleitung

Edelmetallmonoxide, besonders auch Palladiumoxid (PdO), sind von wesentlichem technologischem Interesse, da sie einzigartige katalytische Eigenschaften besitzen. Palladiumoxid wird u.a. als Katalysator bei der Photooxidation von Wasser, z.B. zur Speicherung von Lichtenergie, verwendet [1]. Des weiteren kann PdO zur Verbesserung von Gassensoren beitragen. Es wurde herausgefunden, dass katalytische Effekte eine wichtige Rolle bei der Entwicklung von Gasdetektoren spielen, allerdings ist der Mechanismus, der den Einfluß katalytischer Zusätze verdeutlicht, nicht genau geklärt. Mit Palladiumoxid modifizierte SnO<sub>2</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Filme zeigen z.B. eine erhöhte Sensitivität und Selektivität gegenüber Kohlenmonoxid, was damit begründet wird, dass die Änderung des Widerstandes des Halbleiterfilms, welches die entscheidende Meßgröße ist, auf einer Redoxreaktion zwischen Film und Gas beruht und dass das zugesetzte PdO gerade diese Reaktion katalysiert [2]. Eine der wichtigsten Anwendungen von Palladiumoxid ist die Katalyse der oxidativen Verbrennung von Methan, wodurch PdO von großer Bedeutung im Bereich der Katalysatorentwicklung für Verbrennungsmotoren ist [3-7]. Bei der Katalyse dieser Reaktion auf dünnen Filmen von Palladiumoxid ist der auftretende Mechanismus der PdO-Bildung und Zersetzung auf den Trägeroxiden im Reaktionsfluß sehr komplex und noch wenig verstanden. Hier gibt es z.B. Vermutungen über die Bildung von metastabilen Zwischenstufen bei der Oxidbildung, PdO<sub>2</sub> oder PdO(OH)<sub>2</sub>, die noch aktiver bei der Oxidation von Methan sein könnten als der Palladiumoxid-Festkörper [5]. Bei der Oxidation auf festem Palladiumoxid wurde u.a. untersucht, ob auch eine Beteiligung von Sauerstoff aus dem Festkörper und nicht nur aus der Gasphase möglich ist, was Ciuparu et al. durch Isotopenmakierung des Sauerstoffs zu zeigen versuchten [6].

Um solche empirischen Ergebnisse interpretieren zu können, ist ein Verständnis katalytischer Vorgänge auf mikroskopischer Ebene notwendig. Allerdings sind diese Vorgänge so komplex, dass man sich bei ihrer Beschreibung zunächst auf Modelle zu beschränken versucht, die die wesentlichen Eigenschaften des realen Systems wiedergeben sollen. Im oberflächenphysikalischen Zugang zur Katalyse verwendet man dementsprechend sogenannte Modellkatalysatoren, deren Oberflächen aus idealen Einkristalloberflächen bestehen und betrachtet darauf stattfindende Reaktionen schrittweise. Zum besseren Verständnis dieser einzelnen, elementaren Reaktionsschritte ist die Kenntnis der atomaren und elektronischen Struktur der Modellkatalysatoroberfläche offensichtlich einer der wichtigsten Basisaspekte [8].

Über die Struktur der Palladiumoxidoberflächen ist bisher allerdings nur wenig be-

kannt. Experimentell wurde beobachtet, dass Palladiumoxid in den bevorzugten Wachstumsrichtungen (0 0 1) oder (1 1 0) Oberflächen ausbildet [9], was ein Hinweis auf die größere Stabilität dieser Oberflächen sein könnte. Allerdings gibt es keine Untersuchungen zur Stabilität, Relaxation oder Rekonstruktion der PdO-Oberflächen, was vermutlich an der nur schwer zu bestimmenden Struktur der Oberflächen liegt. Betrachtet man die PdO-Oberflächen mit niedrigen Millerindizes, die gewöhnlich diejenigen mit der niedrigsten Oberflächenergie sind, stellt man fest, dass sich aufgrund der PdO Kristallstruktur sogenannte polare Terminierungen [10] ergeben. Bei der theoretischen Untersuchung von Oxidoberflächen werden aber bisher meist nur stöchiometrische Terminierungen betrachtet [11, 12], da diese energetisch günstiger sein sollten. Das wird zum einen damit begründet, dass die Anzahl der abgeschnittenen Bindungen minimal ist, und zum anderen, dass in einem rein elektrostatischen Modell, in dem jedes Atom in der formalen Oxidationszahl des Festkörpers vorliegt, eine polare Oberfläche ein Dipolmoment besitzt und somit nicht stabil sein sollte. Eine Möglichkeit, die Ladungsneutralität wieder herzustellen, besteht in der Rekonstruktion der Oberfläche. Andererseits ist es auch möglich, dass unter bestimmten thermodynamischen Bedingungen polare Terminierungen stabil sein können [13-15]. Ein Grund dafür ist die unzureichende Beschreibung der Oberflächenatome im elektrostatischen Modell, da man hier annimmt, dass alle Atome des Systems identisch sind und auch alle Oberflächenatome im gleichen Zustand wie die Atome im Festkörper sind. Dabei werden zusätzliche strukturelle und elektronische Freiheitsgrade an der Oberfläche vernachlässigt, die eine Abweichung von den Festkörpereigenschaften ermöglichen und somit auch nicht stöchiometrische Oberflächenterminierungen stabilisieren können. Das würde bedeuten, dass solche polaren Terminierungen nicht unweigerlich zu einer Rekonstruktion der Oberfläche führen müssen, da sie nicht unbedingt energetisch ungünstig sind.

Zusätzlich zu den Schwierigkeiten, die strukturellen Eigenschaften der Palladiumoxidoberflächen zu bestimmen, gibt es auch keine eindeutigen Ergebnisse bei der Untersuchung der elektronischen Eigenschaften des PdO-Festkörpers. Bereits 1967 haben Okamoto und Aso [16] durch Messungen an polykristallinen Filmen herausgefunden, dass es sich um einen p-Halbleiter mit einer Bandlücke (qap) von 1.5~eVhandelt. Rogers et al. [17] bestätigten die Halbleitereigenschaften auch für Einkristalle, ihnen war es aber nicht möglich, eine Bandlücke zu bestimmen. Die Bandlücke für Palladiumoxid ist auch weiterhin nicht genau bekannt und es gibt für die experimentell bestimmten Werte eine relativ große Spanne von 0.8 eV [18] bis zu 2.67 eV [19]. Auch theoretische Ansätze im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT, siehe Abschnitt 2.2) haben bisher kein eindeutiges Ergebnis geliefert. Hier ergibt sich z.T. gar keine [20] oder nur eine sehr kleine Bandlücke von  $0.1 \ eV$  [7, 21], was der inkorrekten Beschreibung der Elektronenkorrelation durch die verwendete Näherung (LDA, local density approximation) für das Austausch-Korrelationspotential der DFT zugeschrieben wurde. Eine bessere Übereinstimmung erhält man bei der Interpretation der experimentell und theoretisch ermittelten Zustandsdichten und Bandstrukturen im Hinblick auf die Aufspaltung bestimmter Niveaus und der Hybridisierung der Palladium- und Sauerstoffzustände (eine detaillierte Diskussion hierzu findet sich in Abschnitt 3.2.4).

Zu der elektronischen Struktur der Palladiumoxidoberflächen liegen bisher über-

haupt keine Informationen vor. Palladiumoxid weist somit einen deutlichen Nachholbedarf bei der Untersuchung der elektronischen und geometrischen Eigenschaften des Festkörpers und der Oberflächen gegenüber anderen, für die Katalysatorentwicklung verwendeten Materialien auf. Die Kenntniss dieser Eigenschaften stellt ein grundlegendes Wissen dar, wenn man die Vorgänge an den Palladiumoxidoberflächen im modellkatalytischen Ansatz untersuchen will.

Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie mehr über die bisher nur wenig bekannten strukturellen und elektronischen Eigenschaften des PdO-Festkörpers und der Oberfläche zu erfahren. Hierzu wird zunächst der Palladium-Festkörper untersucht, einerseits, um den Umgang mit dem Programm WIEN 97 (siehe Abschnitt 2.3.6) an einem einfachen System zu erlernen, und andererseits, da die erhaltenen Ergebnisse als Referenzwerte bei der Behandlung der PdO-Oberfläche benötigt werden. Ein weiterer Schritt ist die Behandlung des Palladiumoxid-Festkörpers. Hier werden alle Rechnungen sowohl mit der LDA als auch der GGA (generalised gradient approximation) als Näherung für das Austausch-Korrelationspotential durchgeführt, da alle bisherigen theoretischen Arbeiten im Rahmen der LDA durchgeführt wurden und die Möglichkeit besteht, mit der GGA eine bessere Beschreibung des Systems, vor allem der Zustandsdichte, Bandstruktur und Bandlücke, zu erreichen. Abschließend wird die Palladiumoxid (1 0 0) Oberfläche untersucht und ihre Eigenschaften mit denen des Festkörpers verglichen. Da diese Oberfläche ebenfalls zu den oben erwähnten polaren Terminierungen gehöhrt, ist zunächst interessant, ob sich überhaupt eine stabile Oberfläche ergibt und wie groß die Oberflächenenergie ist. Desweiteren wird untersucht, wie die Oberfläche relaxiert und ob sich durch Relaxation eine weitere Stabilisierung der Oberfläche ergibt. Zudem werden einige Aspekte der elektronischen Struktur der Oberfläche mit der des PdO-Festkörpers verglichen. Die Ergebnisse sollen dazu beitragen, mehr über die noch wenig untersuchten elektronische und geometrische Struktur der Palladiumoxidoberflächen zu erfahren und so einen Einstieg für weitere Untersuchungen mit der DFT auf diesem Gebiet zu ermöglichen.

## Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

## 2.1 Das quantenmechanische Vielteilchenproblem

Will man quantenmechanisch die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Vielteilchensystems analysieren, so muß man dazu ganz allgemein eine Lösung der Schrödingergleichung

$$H\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

finden. Dabei handelt es sich um ein Eigenwertproblem des Hamilton-Operators H, dessen Eigenwert E die Energie des Systems und dessen Eigenfunktion, die Wellenfunktion  $\Psi$ , das System eindeutig beschreiben (Einführungen zur Quantenmechanik z.B. [22,23]). Um diese Gleichung für ein N-Teilchensystem lösen zu können, bedarf es zunächst der Kenntnis des Hamilton-Operators in Abhängigkeit aller Freiheitsgrade des Systems.  $^1$  Für den Hamilton-Operator eines Systems mit  $N_e$  Elektronen und  $N_K$  Atomkernen ergibt sich [24]:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^{N_K} \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{A=1}^{N_K} \frac{Z_A}{\mathbf{r_{iA}}} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{\mathbf{r_{ij}}} + \sum_{A=1}^{N_K} \sum_{B>A}^{N_K} \frac{Z_A Z_B}{\mathbf{R_{AB}}}$$
(2.2)

 $Z_A$  und  $M_A$  stehen hier für die Ladung und die Masse der Atomrümpfe. Der Hamilton-Operator in Gleichung (2.2) besteht aus folgenden Teilen: den Operatoren für die kinetische Energie der Elektronen ( $T_e$ ) und der Kerne ( $T_K$ ), für die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen ( $V_{eK}$ ) sowie für die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Elektronen ( $V_{ee}$ ) bzw. zwischen den Kernen ( $V_{KK}$ ).

$$H = T_e + T_K + V_{eK} + V_{ee} + V_{KK} (2.3)$$

Eine erste, sehr wichtige Vereinfachung dieses analytisch nur in simplen Einzelfällen lösbaren Problems ergibt sich aus der Born-Oppenheimer-Näherung. Sie besagt, dass man aufgrund der großen Massendifferenz zwischen Elektronen und Atomkernen deren Bewegung entkoppeln kann. Das bedeutet, dass sich die viel schnelleren Elektronen, die instantan jeder Kernbewegung folgen, praktisch in einem von den Kernen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Zur besseren Übersichtlichkeit werden in dieser Arbeit atomare Einheiten (a.u.) verwendet, d.h.  $\hbar = m_e = e = 1$ .

erzeugten, konstanten Feld bewegen. Durch diese Näherung kann der zweite Term in (2.3),  $T_K$ , vernachlässigt werden und der letzte Term,  $V_{KK}$ , als konstant angesehen werden, wodurch man den elektronischen Hamilton-Operator sowie die elektronische Schrödingergleichung

$$H_{elec}\psi_{elec} = [T_e + V_{eK} + V_{ee}]\psi_{elec} = E_{elec}\psi_{elec}$$
 (2.4)

mit der elektronischen Wellenfunktion  $\psi_{elec} = \psi_{elec}(\mathbf{r_i}, \mathbf{R_A})$  und der elektronischen Energie  $E_{elec} = E_{elec}(\mathbf{R_A})$  erhält. Die Gesamtenergie für ein System mit fixierten Atomkernen muß noch den Term für die Kern-Kern-Abstoßung enthalten:

$$E_{tot} = E_{elec} + V_{KK} \tag{2.5}$$

Für die in dieser Arbeit interessierenden Fragestellungen können die Atomkerne als statisch angenommen werden, d.h. die Born-Oppenheimer-Näherung, die in Fest-körpern z.B. eine Vernachlässigung der Elektron-Phonon-Kopplung bewirkt, kann ohne großen Fehler angewendet werden.

Auch die elektronische Schrödingergleichung ist analytisch exakt nur für Einteilchensysteme lösbar, demzufolge muß man versuchen dieses Vielteilchenproblem auf ein Einteilchenproblem zurückzuführen. Hierzu stehen zwei grundsätzlich unterschiedliche Ansätze zur Verfügung:

- 1. Auf Wellenfunktionen basierende Methoden (Hartree-Fock-Methode etc.)
- 2. Dichtefunktionaltheorie

Die Grundlage für die Hartree-Fock-Methode bildet die Hartree-Näherung, bei der sich die Vielteilchenwellenfunktion  $\Psi(\mathbf{x_1}, \mathbf{x_2}, \dots, \mathbf{x_N})$  aus dem Produkt von Einteilchenwellenfunktionen  $\Phi_i(\mathbf{x_i})$  zusammensetzt ( $\mathbf{x}$  beschreibt hier die zusammengefaßten Orts- und Spinkoordinaten der Elektronen). Mit der Nebenbedingung  $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$  wird die Energie nach dem Variationsprinzip minimiert und man erhält die Hartree-Gleichungen. Eine Verbesserung der Hartree-Näherung ergibt sich durch die Einführung der Slaterdeterminanten:

$$\Psi(\mathbf{x_1}, \mathbf{x_2}, \dots, \mathbf{x_N}) = |\Phi_i(\mathbf{x_1}), \Phi_j(\mathbf{x_2}), \dots, \Phi_k(\mathbf{x_N})\rangle$$
 (2.6)

Durch die Einführung der Slaterdeterminanten wird gewährleistet, dass die Elektronen, die Fermionen sind, dem Pauli-Prinzip genügen, d.h. die Vielteilchenwellenfunktion muss antisymmetrisch gegenüber der Vertauschung von Elektronen sein. Als eine weitere Konsequenz der geforderten Antisymmetrie der Wellenfunktion kommt es zu der Einführung eines Austauschterms, der die Abstoßung Elektronen gleichen Spins berücksichtigt. Hieraus resultieren die Hartree-Fock (HF)-Gleichungen. Allerdings wird in der HF-Methode keine Korrelation zwischen Elektronen mit unterschiedlichem Spin berücksichtigt. Die Korrelation wird aber gerade bei großen Molekülen und insbesondere bei Festkörpern wichtig, da sich deren Eigenschaften größtenteils durch die Delokalisierung der Elektronen ergeben. Basierend auf der Hartree-Fock-Methode wurden weitere Methoden entwickelt, die Korrelation zwischen Elektronen berücksichtigen, z.B. Configuration Interaction (CI), Multiconfiguration Self-consistent-field (MCSCF), Coupled-cluster (CC) oder Quantum Monte

Carlo (QMC). Allerdings ist die Größe der Moleküle, die mit diesen Methoden berechnet werden können, eher eingeschränkt, da der Rechenaufwand die momentanen Rechenkapazitäten noch überfordert.

Alternativ hierzu bietet sich vor allem für die Behandlung von Festkörpern die Dichtefunktionaltheorie (siehe Abschnitt 2.2) an, da hier die Korrelation von vornherein zumindest näherungsweise berücksichtigt wird und der Rechenaufwand nicht wesentlich größer als für eine HF-Rechnung ist. Ein weiterer Punkt bei der Beschreibung von Festkörpern ist, dass man nicht nur die Wechselwirkung zwischen den Elektronen gut beschreiben muss, sondern dass man  $10^{23}~e^-/cm^3$  zu berücksichtigen hat. Eine Möglichkeit, dieses Vielteilchenproblem zu lösen, ist es, bei der Beschreibung des Festkörpers dessen Periodizität auszunutzen, was bei der in dieser Arbeit verwendete FP-LAPW Methode (siehe Abschnitt 2.3) der Fall ist. Einige, der sich aus der Periodizität ergebenden Aspekte, sind im folgenden Abschnitt beschrieben.

#### 2.1.1 Elektronische Zustände im periodischen Potential

Ein wichiger Aspekt bei der theoretischen Behandlung von Festkörpern ist eine gute Beschreibung der stark delokalisierten Bindungen, die durch die Austauschund Korrelationswechselwirkung zwischen den Elektronen zustande kommen und entscheidend für die Eigenschaften des Festkörpers sind (eine Einführung in die Festkörperphysik findet sich in [25]). Da man bei der Beschreibung des Festkörpers dessen Periodizität ausnutzen kann, können diese delokalisierten Bindungen in Form von Bandstrukturen beschrieben werden. Dieser und einige weitere Punkte, die sich aus der Periodizität ergeben, werden im folgenden beschrieben.

#### Bloch-Theorem

In der Näherung des unabhängigen Elektrons werden sowohl die Elektron-Kern- als auch die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen in einem effektiven Einelektronen-Potential  $U(\mathbf{r})$  zusammengefaßt, welches aufgrund der Periodizität des Bravais-Gitters eines perfekten Kristalls folgende Eigenschaft besitzt:

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}) \tag{2.7}$$

Mit **R** wird hier der Gittervektor des Bravais-Gitters beschrieben, der definiert ist als:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \tag{2.8}$$

Dabei sind  $\mathbf{a}_i$  die primitiven Basisvektoren der Einheitszelle und  $n_i$  ganze Zahlen. Der Hamilton-Operator der entsprechenden Einelektronen-Schrödingergleichung enthält nur den Operator für die kinetische Energie des Elektrons sowie das Einelektronen-Potential  $U(\mathbf{r})$ , welches die Gleichung (2.7) erfüllt. Elektronen, die der daraus resultierenden Schrödingergleichung

$$h\psi = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right)\psi = \epsilon\psi \tag{2.9}$$

gehorchen, nennt man auch Bloch-Elektronen.

Blochs Theorem besagt, dass die Eigenfunktionen  $\psi$  dieses Einelektronen-Hamilton-

Operators so gewählt werden können, dass sie die Form einer ebenen Welle multipliziert mit einer Funktion, die die Periodizität des Gitters innehat, besitzen:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{2.10}$$

Dabei ist  $\mathbf{k}$  ein Wellenvektor im reziproken Raum und n steht für den Bandindex, der die vielen unabhängigen Eigenzustände des Wellenvektor  $\mathbf{k}$  bezeichnet. Die erlaubten Werte für  $\mathbf{k}$  werden durch die Born-von Karman-Randbedingungen bestimmt. Mit diesen Randbedingungen wird berücksichtigt, dass man einerseits ein endliches System hat und andererseits aber die volle Translationsinvarianz eines unendlich ausgedehnten Gitters behalten möchte. Das ist möglich, indem man gewährleistet, dass wenn ein Elektron auf der einen Seite den begrenzten Festkörper verläßt, ein neues Elektron auf der gegenüberliegenden Seite wieder Eintritt. In drei Dimensionen ergibt sich für die Randbedingung:

$$\phi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \phi(\mathbf{r}) , \quad i = 1, 2, 3$$
(2.11)

Dabei ist  $N_i$  die Anzahl der Einheitszellen entlang des Einheitsvektors  $\mathbf{a}_i$ . Unter Berücksichtigung des Bloch-Theorems (2.10) kann gezeigt werden, dass  $\mathbf{k}$  die folgende Form haben muss:

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^{3} \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b_i} \tag{2.12}$$

Dabei ist  $\mathbf{b}_i$  ein reziproker Basisvektor und  $m_i$  eine ganze Zahl.

Da die Funktion  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  die Periodizität des Gitters innehat, d.h.  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , ergibt sich für die Wellenfunktion  $\psi$ 

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$
(2.13)

Blochs Theorem wird manchmal auch direkt in Form von Gleichung (2.13) dargestellt.

#### Die Schrödingergleichung im periodischen Potential

Aufgrund ihrer vorgegebenen Gitterperiodizität kann die in Gleichung (2.10) auftretende Funktion  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  als Fourierreihe entwickelt werden:

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$
 (2.14)

Mit **G** bezeichnet man den reziproken Gittervektor und  $c_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}}$  sind die Entwicklungskoeffizienten. Unter Beachtung des Bloch-Theorems (2.10) nimmt die Einelektronen-Wellenfunktion im periodischen Potential folgende Form an:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$$
(2.15)

Für die Lösung der Schrödingergleichung bedeutet dies, dass es für jeden möglichen k-Vektor separate Lösungen gibt, wobei die Anzahl der k-Vektoren in der ersten Brillouinzone durch die Anzahl der Elementarzellen bestimmt wird. Die unterschiedlichen Lösungen für jeden  $\mathbf{k}$ -Vektor werden mit dem Index n, dem sogenannten Bandindex, gekennzeichnet. Die dazugehörenden Eigenwerte bezeichnet man als Bandenergien. Sie sind ebenfalls periodische Funktionen der reziproken Gittervektoren

$$\epsilon_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \epsilon_{n\mathbf{k}} \tag{2.16}$$

Zudem ist aus Gleichung (2.15) ersichtlich, dass man mit der Beschreibung der Wellenfunktion in einem periodischen Potential durch ebene Wellen eine sinnvolle Näherung erhält, welches ein grundlegender Aspekt der in Abschnitt 2.3 erläuterten FP-LAPW Methode ist.

#### Bandstrukturen

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt erhält man bei der Behandlung der Schrödingergleichung in einem periodischen Potential die Eigenwerte und Eigenfunktionen ebenfalls als periodische Funktionen in Abhängigkeit von dem Wellenvektor k. Das führt dazu, dass man die Energiewerte eines Elektrons in einem periodischen Potential als Ansammlung von kontinuierlichen Funktionen  $\epsilon_{n\mathbf{k}}$  bzw.  $\epsilon_n(\mathbf{k})$ , die jeweils die Periodizität des reziproken Gitters besitzen, beschreiben kann. Die Informationen. die in diesen Funktionen enthalten sind, bezeichnet man als die Bandstruktur des Festkörpers. Für jedes n gibt es eine Reihe elektronischer Niveaus, die durch  $\epsilon_n(\mathbf{k})$ beschrieben werden und die ein sogenanntes Energieband ausbilden. Durch die oben beschriebene Periodizität der Eigenwerte ist eine Darstellung der Bandstruktur in der ersten Brillouinzone ausreichend, da alle anderen Werte dorthin projiziert werden können. Meist wird  $\epsilon_n(\mathbf{k})$  nur für bestimmte Punkte entlang ausgewählter Linien betrachtet, da sonst die in  $\epsilon_n(\mathbf{k})$  enthaltene dreidimensionale Information nur schwer darzustellen ist. Die ausgewählten Linien verbinden meist hochsymmetrische Punkte, da entlang dieser Linien zum einen die Entartung am größten ist und zum anderen die Bandenergien dort oft Extremaleigenschaften aufweisen. Ergeben sich in solchen Bandstrukturen Bereiche, für die keine Energieeigenwerte möglich sind, so spricht man von Bandlücken (energy gap).

### 2.2 Die Dichtefunktionaltheorie

Wie schon in Abschnitt 2.1 angedeutet ist die Dichtefunktionaltheorie z.Zt. eine der besten Methoden zur Beschreibung von Grundzuständen in Festkörpern. Das dort beschriebene Vielteilchenproblem wird in ein Einteilchenproblem überführt, indem man die von N-Koordinaten abhängige Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{x_1}, \mathbf{x_2}, \dots, \mathbf{x_N})$  durch die Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  als Variable substituiert. Im folgenden Abschnitt werden noch einmal die grundlegenden Ansätze der Dichtefunktionaltheorie dargelegt. Eine Übersicht zur Dichtefunktionaltheorie findet man z.B. in den Büchern von Parr und Yang [26] und Dreizler und Gross [27].

### 2.2.1 Hohenberg-Kohn-Theorem

Die Grundlage für die Dichtefunktionaltheorie bildeten 1964 Hohenberg und Kohn. Sie konnten zeigen, dass für einen nicht entarteten Grundzustand eines wechselwirkenden Elektronengases in einem äusseren Potential  $V_{ext}$  eine eineindeutige Abbildung zwischen dem Potential  $V_{ext}$ , der Wellenfunktion  $\Psi$  und der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  existiert. Somit wird jedes äussere Potential  $V_{ext}$ , bis auf eine triviale additive Konstante, durch die Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  bestimmt. Die Gesamtenergie des Systems E ergibt sich als eindeutiges Funktional der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$ :

$$E[n] = \int n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[n]$$
 (2.17)

 $F_{HK}[n]$  ist das gesuchte Dichtefunktional, das nicht vom äusseren Potential abhängt und somit universell ist und auf jedes beliebige System angewendet werden kann. Es setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie der Elektronen  $T_e$  und dem Potential der Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $V_{ee}$ 

$$F_{HK}[n] = T_e[n] + V_{ee}[n] (2.18)$$

Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung setzt sich wiederum aus einem Coulomb-Abstoßungsterm J[n] und einem nichtklassischen Term, der zur Austausch-Korrelations-Energie  $E_{xc}$  (Abschnitt (2.2.3)) führt, zusammen.

$$V_{ee}[n] = J[n] + \text{nichtklassischer Term}$$
 (2.19)

$$J[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{\mathbf{r_{12}}} n(\mathbf{r_1}) n(\mathbf{r_2}) d\mathbf{r_1} d\mathbf{r_2}$$
 (2.20)

Nach dem zweiten Theorem von Hohenberg und Kohn folgt die Minimierung des Energiefunktionals dem Variationsprinzip, so dass für eine beliebige Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  mit

$$n(\mathbf{r}) \ge 0$$
 und  $\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$  (2.21)

gilt

$$E_0 = E[n_0] \le E[n] \tag{2.22}$$

Dabei ist  $E_0$  die Grundzustandsenergie und  $n_0$  die Elektronendichte des Grundzustandes. Die Variation zur Minimierung der Energie wird unter der Nebenbedingung der Erhaltung der Anzahl der Elektronen N durchgeführt, wodurch man die Euler-Lagrange Gleichung erhält:

$$\mu = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$$
(2.23)

Es ergibt sich, dass der Lagrange-Multiplikator  $\mu$  dem chemischen Potential der Elektronen entspricht.

#### 2.2.2 Kohn-Sham-Gleichungen

Die Kohn-Sham Entwicklung der Hohenberg-Kohn Dichtfunktionaltheorie löst das Problem des unbekannten kinetischen Energiefunktionals, indem sie die Elektronendichte in N Orbital-Komponenten auflöst. Exakt ließe sich die kinetische Energie durch

$$T = \sum_{i=1}^{N} n_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \qquad 0 \le n_i \le 1$$
 (2.24)

beschreiben, wobei  $\psi_i$  die Spinorbitale und  $n_i$  die Besetzungszahlen der Orbitale sind, die aufgrund des Pauli-Prinzips nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen können. Aufgrund der Hohenberg-Kohn-Theorie kann man sicher sein, dass T ein Funktional der Gesamtelektronendichte ist, die sich wie folgt ergibt:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{N} n_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$
(2.25)

Um ein wechselwirkendes System zu beschreiben, müsste die Anzahl der Terme in Gleichung (2.24) und (2.25) unendlich sein  $(N \to \infty)$ , damit die Beschreibung exakt bleibt. Kohn und Sham haben das Funktional für die kinetische Energie folgendermaßen verändert

$$T_s[n] = \sum_{i}^{N} \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle$$
 (2.26)

Gleichung (2.26) ist ein Spezialfall von (2.24), wobei  $n_i = 1$  für N-Orbitale und  $n_i = 0$  für den Rest ist, was einer korrekten Beschreibung für N nicht wechselwirkende Teilchen entspricht. Mit dieser Annahme erhält man für das Dichtefunktional

$$F[n] = T_s[n] + J[n] + E_{xc}[n]$$
(2.27)

mit der Austausch-Korrelations-Energie  $E_{xc}$ 

$$E_{xc}[n] \equiv T[n] - T_s[n] + V_{ee}[n] - J[n]$$
 (2.28)

Die Austausch-Korrelations-Energie setzt sich zusammen aus der Differenz in der kinetischen Energie eines wechselwirkenden T[n] und eines nicht wechselwirkenden  $T_s[n]$  Systems sowie aus dem nicht klassischen Teil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $V_{ee}$ , der sowohl die Austausch- und Korrelationsenergie als auch die Selbstwechselwirkungskorrektur enthält. Unter diesen Vorraussetzungen erhält man die Kohn-Sham (KS)-Gleichungen:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right]\psi_i = \epsilon_i\psi_i \tag{2.29}$$

mit dem effektiven Potential

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r})$$
(2.30)

und

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{N} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \tag{2.31}$$

Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen ist in der Einelektronen-Schrödingergleichung (2.29) in dem effektiven Potential  $V_{eff}$  berücksichtigt.  $V_{xc}(\mathbf{r})$  ist das sogenannte Austausch-Korrelations-Potential

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \tag{2.32}$$

Die Kohn-Sham-Gleichungen müssen selbstkonsistent gelöst werden. Dazu wird zu Beginn eine Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  geraten. Anschließend wird aus Gleichung (2.30) ein effektives Potential  $V_{eff}$  konstruiert und mit diesem Potential und den Gleichungen (2.29) und (2.31) eine neue Elektronendichte berechnet, die dann wiederum in Gleichung (2.30) einfließt bis Selbskonsistenz erreicht ist. Mit der erhaltenen, selbstkonsistenten Dichte kann dann das Dichtefunktional aus Gleichung (2.27) und damit die Gesamtenergie (2.17) berechnet werden.

Mit den Kohn-Sham-Gleichungen wird die kinetische Energie des nicht wechselwirkenden Systems zwar nur indirekt dafür aber korrekt beschrieben. Allerdings muß dafür ein Satz von N-Gleichungen gelöst werden und nicht wie in der ursprünglichen Dichtefunktionaltheorie nur eine. Diese Gleichungen wiederum haben die gleiche Form wie die Hartree-Gleichungen und können somit mit einem ähnlich geringen Rechenaufwand gelöst werden und machen die Dichtefunktionaltheorie somit zu einer analytisch wertvollen Methode. Das verbleibende Problem liegt nun einzig in der Unkenntniss des Austausch-Korrelations-Funktionals  $E_{xc}[n]$ , für das verschiedene Nährungen entwickelt wurden, die im folgenden Abschnitt behandelt werden.

### 2.2.3 Austausch-Korrelations-Funktionale

Die am häufigsten verwendete Näherung für das Austausch-Korrelations-Funktional  $E_{xc}[n]$  ist die Local Density Approximation (LDA). Bei dieser Nährung wird angenommen, dass die Austauschkorrelationsenergie eines nicht homogenen Systems dadurch erhalten werden kann, dass man die nicht homogene Dichte an jeder Stelle lokal durch die Dichte des homogenen Elektronengases annähert.

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r}$$
 (2.33)

Der Vorteil liegt darin, dass die Austausch-Korrelations-Energie  $\epsilon_{xc}$  pro Teilchen eines homogenen Elektronengases numerisch exakt als eine Summe aus Austauschund Korrelationsenergien berechnet werden kann. Die LDA ist eine gute Näherung vor allem für Systeme mit nur langsam variierenden Elektronendichten, liefert aber schlechtere Ergebnisse für stark inhomogene Systeme wie z.B. bei Atomen oder Molekülen.

Eine weitere Verbesserung des Austausch-Korrelations-Funktionals wird durch die Berücksichtigung des Gradienten der Elektronendichte erreicht. Diese Verbesserung findet man in der Generalised Gradient Approximation (GGA)

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))d\mathbf{r}$$
 (2.34)

Für die Entwicklung des Austausch-Korrelations-Funktionals innerhalb der GGA gibt es verschiedene Ansätze. Oft wird das Funktional in einen Teil für den Austausch  $E_x^{GGA}$  und eine zweiten für die Korrelation  $E_c^{GGA}$  aufgeteilt und die beiden

Terme getrennt entwickelt. Bei der Entwicklung spielen z.B. theoretische Überlegungen zum bekannten Verhalten der exakten, allerdings unbekannten, Funktionale eine Rolle und teilweise werden empirische Parameter berücksichtigt. In dem hier verwendeten Programm WIEN 97 (Abschnitt 2.3.6) wird für die Entwicklung der GGA das Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) Austausch-Korrelations-Funktional verwendet, welches keine empirischen Parameter enthält [28].

Wenn man  $E_{xc}[n]$  mit Näherungen wie der LDA beschreibt, dann folgt die Minimierung nicht mehr dem wahren Variationsprinzip und es ist nicht sicher, dass die erhaltene Energie oberhalb der exakten Grundzustandsenergie liegt. Allerdings hat man festgestellt, dass eine gute Nährung des Funktionals auch eine gute Energie liefert. Wäre  $E_{xc}[n]$  bekannt, dann wäre die Methode exakt.

In der hier vorliegenden Arbeit werden für die Berechnungen sowohl LDA als auch GGA als Näherung für das Austausch-Korrelations-Funktional benutzt und die Ergebnisse verglichen.

#### 2.3 Die FP-LAPW-Methode

Es sind verschiedene Methoden zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichung (2.29) entwickelt worden, z.B. die pseudo potential plane wave-Methode (PPW) [?], die linear muffin-tin orbital-Methode (LMTO) [?] und die full potential linear augmented plane wave-Methode (FP-LAPW) [29]. Um überhaupt eine numerische Lösung der KS-Gleichungen zu finden, werden die Wellenfunktionen  $\psi$  aus Gleichung (2.29) durch einen Basissatz der Funktionen  $\Phi$  entwickelt:

$$\psi = \sum_{i} c_i \Phi_i \tag{2.35}$$

Der Unterschied zwischen den einzelnen Methoden gründet sich auf der unterschiedlichen Darstellung der Basisfunktionen  $\Phi$ . In der PPW-Methode benutzt man für die Entwicklung der Basisfunktionen ebene Wellen, und das Potential des Kristalls wird durch ein Pseudopotential ersetzt. Bei der LMTO- und LAPW-Methode wird der Raum in zwei Bereiche aufgeteilt (siehe Abbildung 2.1), und in den unterschiedlichen Bereichen werden die Basisfunktionen unterschiedlich entwickelt. Innerhalb der Sphären werden den atomaren Funktionen ähnliche Basisfunktionen benutzt, ausserhalb werden bei der LMTO-Methode Hankel & Bessel Funktionen und bei der LAPW-Methode ebene Wellen verwendet. Die LAPW-Methode wird im folgenden genauer erläutert.

#### 2.3.1 APW- und LAPW-Methode

Die LAPW-Methode gründet sich auf der von Slater bereits 1937 entwickelten augmented plane wave-Methode (APW). Die grundlegende Idee, die hinter der Entwicklung der APW-Methode steht, ist, dass die Wellenfunktionen und das Potential in der Nähe eines Atomkerns ähnlich denen in einem Atom sind, d.h., dass sie sehr stark variieren, dafür aber fast sphärisch sind, wohingegen zwischen den Atomen sowohl das Potential als auch die Wellenfunktionen viel glatter sind. Aufgrund dieser Überlegung hat Slater den Raum in zwei Bereiche aufgeteilt:

- 1. Nicht überlappende Sphären um die Atomkerne (Muffin-Tin)
- 2. Bereich zwischen den Sphären (Interstitium)

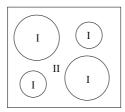


Abbildung 2.1: Einteilung der Einheitszelle in Sphären I und Interstitium II

Innerhalb der Muffin-Tin(MT)-Sphären werden die Basisfunktionen  $\Phi$  durch radiale Lösungen der Schrödingergleichung, im interstitiellen (IS) Bereich durch ebene Wellen entwickelt:

$$\Phi_{\mathbf{G}}^{APW}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \begin{cases}
e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} & \mathbf{r} \in IS \\
\sum_{lm} A_{lm} u_l(r, \epsilon) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in MT
\end{cases}$$
(2.36)

Dass die Beschreibung der Wellenfunktion durch ebene Wellen für Elektronen in einem periodischen Potential sinnvoll ist, wurde bereits in Abschnitt 2.1.1 erläutert.  $A_{lm}$  ist ein Entwicklungskoeffizient, der aufgrund der notwendigen Stetigkeit der Funktion  $\Phi$  an der Grenze zwischen Sphäre und Interstitium bestimmt ist, und  $u_l(r,\epsilon)$  ist die reguläre Lösung der radialen Schrödingergleichung:

$$\left[ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{00}(r) - \epsilon \right] r u_l(r,\epsilon) = 0$$
 (2.37)

 $V_{00}$  bildet den sphärischen Teil der Entwicklung des Potential durch Kugelflächenfunktionen

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) \qquad \mathbf{r} \in MT$$
(2.38)

Ein Nachteil der APW-Methode ergibt sich dadurch, dass die Funktion  $u_l(r, \epsilon)$  nur für die Energie  $\epsilon$  eine Lösung der Schrödingergleichung innerhalb der Sphäre liefert. Demnach sollte der Wert von  $\epsilon$  möglichst der Energie des jeweiligen Bandes entsprechen, welche aber selbst eine der gesuchten Größen ist.

Eine Verbesserung bietet die *lineare* APW-Methode (LAPW), bei der die Wellenfunktion innerhalb der Sphäre nicht nur von der radialen Funktion  $u_l(r, \epsilon)$ , sondern zusätzlich von deren Ableitung nach der Energie  $\dot{u}_l(r)$  abhängt.

$$\Phi_{\mathbf{G}}^{LAPW}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \begin{cases}
e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} & \mathbf{r} \in IS \\
\sum_{lm} \left[ A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r) \right] Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in MT
\end{cases}$$
(2.39)

Durch diese Erweiterung erhalten die LAPW's mehr Flexibilität, was dadurch zustande kommt, dass für eine Linearisierungsenergie  $E_l$ , die sich nur leicht von der

Bandenergie  $\epsilon$  unterscheidet, die radial Funktion  $u_l(r)$  bei der exakten Bandenergie  $\epsilon$  durch eine Linearkombination dargestellt wird:

$$u_l(r,\epsilon) = u_l(r,E_l) + (\epsilon - E_l)\dot{u}_l(r) + O((\epsilon - E_l)^2)$$
(2.40)

Durch den zusätzlichen Term  $O((\epsilon - E_l)^2)$  ergibt sich ein Fehler 2. Ordnung für die Wellenfunktion und 4. Ordnung für die Bandenergie. Wegen der hohen Ordnung des Fehlers bilden die LAPW's einen guten Basissatz über eine relativ große Energiespanne, so dass man oft alle Valenzbänder durch eine einzige geeignete Wahl des Parameters  $E_l$  behandeln kann.

Die Kohn-Sham-Wellenfunktionen  $\psi$  können nun in Abhängigkeit von  $\Phi$  nach Gleichung (2.35) entwickelt werden.

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}}^{\mathbf{G}} \Phi_{\mathbf{G}} \tag{2.41}$$

Allerdings ergibt sich ein Problem bei der Behandlung von Zuständen mit der gleichen Quantenzahl l aber unterschiedlichen Energien, d.h. unterschiedlichen Hauptquantenzahlen n, da für jedes l nur eine zugehörige Linearisierungsenergie  $E_l$  existiert. Zur Lösung dieses Problems werden sogenannte lokale Orbitale eingeführt, die komplett innerhalb der MT-Sphäre lokalisiert sind. Hierzu addiert man zu den in Gleichung (2.39) beschriebenen LAPW's noch eine weitere radiale Funktion  $u_l(r, \tilde{\epsilon}_l)$  mit einer zweiten Linearisierungsenergie  $\tilde{\epsilon}_l$  und einem weiteren Koeffizienten  $C_{lm}$ . Dieser kann unter der Bedingung bestimmt werden, dass die Wellenfunktion dieser Orbitale an der Grenze zum Interstitium verschwinden muss.

#### 2.3.2 Die FP-LAPW Methode

Eine weitere Verbesserung der in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen LAPW Methode liefert die *full potential*-LAPW Methode (FP-LAPW), bei der nicht nur der sphärische Teil des Potentials innerhalb der Sphäre bzw. ein konstantes Potential im Interstitium berücksichtigt wird, sondern das Potential durch Kugelflächenfunktionen bzw. ebene Wellen entwickelt wird.

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} & \mathbf{r} \in I \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \mathbf{r} \in MT \end{cases}$$
(2.42)

Bei dieser Methode ist es in Bezug auf die Rechenzeit äusserst hilfreich, die Symmetrie des Systems zu nutzen, so dass man nicht alle Glieder der Entwicklung der Elektronendichte und des Potentials in einem Schritt berechnen muss.

Das für die in dieser Arbeit aufgeführten Berechnungen benutzte Programm WIEN 97 [30] basiert auf der hier beschriebenen FP-LAPW Methode und wird in Abschnitt 2.3.6 erläutert.

### 2.3.3 Die Superzellen-Methode

Die Superzellen-Methode bietet eine Möglichkeit zur theoretischen Beschreibung von Oberflächen. Betrachtet man die Einheitszelle eines unendlich ausgedehnten

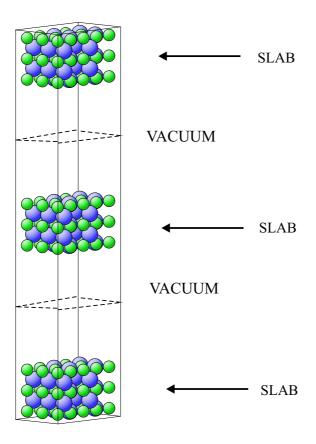


Abbildung 2.2: Superzelle für die Berechnung einer PdO (1 0 0)-Oberfläche mit jeweils fünf Schichten PdO und ca. 18 Å Vakuum

Festkörpers, so ist diese invariant gegenüber der Verschiebung in x-, y- und z-Richtung und seine Periodizität wird in der hier beschriebenen FP-LAPW Methode (siehe Abschnitte 2.3.1, 2.3.2) ausgenutzt. Für die Beschreibung einer Oberfläche, bei der die Translationsinvarianz in z-Richtung gestört ist, gibt es verschiedene Methoden. Man kann Oberflächen z.B. durch Cluster simulieren, allerdings nimmt der Rechenaufwand mit zunehmender Clustergröße empfindlich zu, und bei zu kleinen Clustern ist keine ausreichende Konvergenz gegeben. Bei der Superzellen-Methode hingegen werden in einer Zelle mehrere Schichten des Festkörpers oben und unten von einem Vakuum begrenzt (siehe Abbildung 2.2), wodurch man eine unendliche Ausdehnung in der xy-Ebene aber eine Begrenzung in z-Richtung erhält. Die gesamte Superzelle kann nun wieder periodische in alle drei Raumrichtungen fortgesetzt werden und die Invarianz gegenüber der Translation ist auch in z-Richtung gewahrt. Bei der Konstruktion einer Superzelle muss darauf geachtet werden, dass die Anzahl der Lagen, die den Festkörper repräsentieren, ausreichend ist, so dass die beiden äusseren Lagen sich nicht gegenseitig beeinflussen. Auch die Größe des Vakuums ist entscheidend, da es sonst zu elektronischen Wechselwirkungen zwischen der obersten Lage der einen mit der untersten Lage der nächsten Superzelle in z-Richtung kommt. Die Superzellen-Methode wird in dieser Arbeit zur Beschreibung der PdO-Oberfläche (Abschnitt 3.3) verwendet.

### 2.3.4 Integration über die Brillouin-Zone

Zur Berechnung der elektronischen Ladungsdichte oder irgendwelcher anderer Größen (z.B. Gesamtenergie, Kräfte, etc.) muss man die Summen über alle besetzten Zustände betrachten, was für einen Festkörper einer Integration über die Brillouin Zone (BZ), bzw. unter Berücksichtigung der Symmetrie, einer Integration über den irreduziblen Teil der Brillouin Zone entspricht. Um das Problem numerisch lösen zu können, wird das Integral in eine Summe über eine endliche Zahl von k-Punkten überführt.

$$\int_{BZ} \frac{1}{\Omega_{BZ}} d\mathbf{k} \longrightarrow \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}}$$
 (2.43)

Zur Auswahl der  $\mathbf{k}$ -Punkte in der Brillouin Zone gibt es zwei hauptsächlich benutzte Methoden: die Tetraeder-Methode [31] und die Spezielle Punkte-Methode [32]. Das Program WIEN 97 benutzt zur Berechnung die Spezielle Punkte Methode nach Monkhorst und Pack, bei der eine gewichtete Summe über ein Gitter repräsentativer  $\mathbf{k}$ -Punkte gebildet wird. Bei der Bildung des  $\mathbf{k}$ -Punkt-Satzes wird zunächst ein homogenes Gitter in der gesamten Brillouin Zone erzeugt. Anschließend werden symmetrieverwandte  $\mathbf{k}$ -Punkte durch ein nacheinander Ausführen der Symmetrieoperationen der entsprechenden Raumgruppe in Gruppen zusammengefaßt. Aus jeder Gruppe äquivalenter  $\mathbf{k}$ -Punkte wird ein repräsentativer  $\mathbf{k}$ -Punkt ausgesucht und mit dem entsprechenden Gewicht  $w(\mathbf{k})$ , welches sich aus der Anzahl der  $\mathbf{k}$ -Punkte in der jeweiligen Gruppe geteilt durch die Gesamtanzahl aller Punkte im Gitter ergibt, belegt.

Für Metalle, bei denen die Bänder auch das Ferminiveau  $E_F$  schneiden , kommt es zu einer Diskontinuität in der Besetzung und somit auch in der Integration über die Fermi-Oberfläche, was zu einer schlechten Konvergenz führt. Deshalb wird die Fermi-Oberfläche durch die Einführung einer Fermi-Verteilung bei einer endlichen Temperatur künstlich verbreitert und nach der Integration auf  $T=0~\mathrm{K}$  zurückextrapoliert.

#### 2.3.5 Atomare Kräfte

Für die Bestimmung der Grundzustandsgeometrie oder zur Berechnung der Schwingungsmoden eines Systems gibt es verschiedene Methoden. Man kann die Gesamtenergie in Abhängigkeit von den atomaren Positionen berechnen und eine Potentialfläche für das System erstellen. Für große Systeme ist diese Methode allerdings eher ungünstig, da die Anzahl der benötigten Rechnungen schnell mit der Zahl der Atome im System ansteigt.

Eine bessere Möglichkeit bietet die Berechnung der Kräfte auf die Atome, d.h. die Änderung der Energie infolge einer Verschiebung der Atome, da man hier viel mehr Informationen aus jeder Rechnung erhält. In quantenmechanischen Berechnungen mit positionsunabhängigen Basissätzen (z.B. ebenen Wellen) ist die Kraft auf ein Atom durch das Hellmann-Feynman Theorem gegeben, d.h. sie entspricht der elektrostatischen Kraft, die auf den Kern wirkt. Benutzt man hingegen eine Methode mit einem unvollständigen Basisatz, der von den atomaren Positionen abhängt, ergeben sich zusätzliche Terme, die sogenannte incomplete basis set (IBS) Korrektur. Die in der LAPW-Methode verwendeten Basisfunktionen sind in ihrer zweiten Ableitung

unstetig, was zu einer positionsabhängigen Unstetigkeit in der kinetischen Energie führt und somit eine Korrektur der Hellmann-Feynman Kräfte erfordert [33]. Auch mit dem Programm WIEN 97 ist eine Berechnung der Kräfte möglich [34], was in dieser Arbeit vor allem für die Bestimmung der Relaxation der Oberfläche wichtig ist.

### 2.3.6 Das Programm WIEN 97

Alle Berechnungen in der vorliegenden Arbeit wurden mit dem Programm WIEN 97 [30] ausgeführt, welches auf der FP-LAPW Methode basiert und für die Berechnung kristalliner Festkörper entwickelt wurde. Das Programm lässt sich in einen Start- und ein Hauptprogammzyklus unterteilen, welche wiederum aus mehreren unabhängigen Teilprogrammen bestehen. Das Startprogramm (Initialisierung) besteht aus einer Reihe von Hilfsprogrammen, die die Eingabedateien für das Hauptprogramm (Selbstkonsistenzzyklus) erstellen. Dabei wird zum einen die Struktur und Symmetrie des Systems überprüft und zum anderen aus Überlagerung der berechneten atomaren Elektronendichten eine Anfangsdichte für das System ermittelt. Zudem wird ein k-Punkte-Gitter erzeugt.

Der Selbstkonsistenzyklus des Hauptprogramms (Abbildung 2.3) besteht aus fünf Teilen. Im ersten Schritt wird aus der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  das Potential berechnet. Mit diesem Potential und der daraus erstellten Hamiltonmatrix werden die Eigenwerte und Eigenfunktionen für den Valenzbereich ermittelt, und aus den Eigenfunktionen wird im nächsten Schritt die Elektronendichte für den Valenzbereich ermittelt. Des weiteren werden die atomare Energie und die Rumpfelektronendichte berechnet. Als letzter Schritt wird die Gesamtelektronendichte aus dem Valenz- und Rumpfbereich mit der alten Elektronendichte zu einer neuen nach dem Broyden-Schema [35] gemischt und auf Konvergenz überprüft. Dabei können unterschiedliche Kriterien für die Konvergenz gewählt werden.

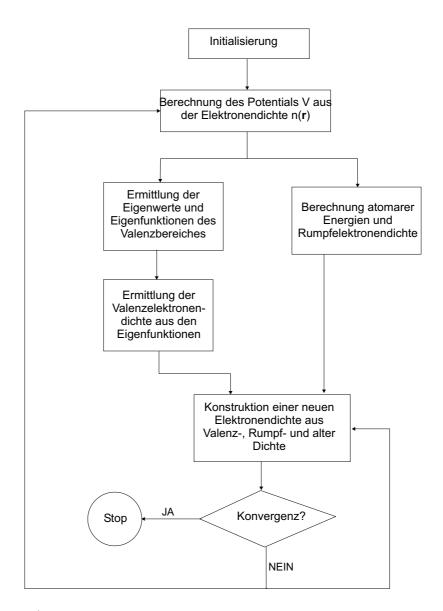


Abbildung 2.3: Flußdiagramm für das Programm WIEN 97

## Kapitel 3

## Berechnungen

### 3.1 Palladium

Palladium ist ein Übergangsmetall der 10. Gruppe und findet wie die meisten Übergangsmetalle Anwendung als Katalysator, insbesondere bei der Oxidation von CO zu  $CO_2$  [?]. Hierbei deuten neue Arbeiten an, dass es in der reaktiven Umgebung zu der Bildung dünner Filme von Palladiumoxid auf der Oberfläche kommen kann. Deren Untersuchung ist derzeit von großem Interesse, da noch nicht geklärt ist, ob die empirisch gefundene hohe katalytische Aktivität von Palladium auf das Metall selbst oder auf die sich gebildeten Oxidfilme zurückzuführen ist [36]. Zudem ist eine wichtige Fragestellung, in wieweit sich die Eigenschaften solcher dünnen Oxidfilme von den entsprechenden Oberflächen eines Volumenoxids unterscheiden. In Abschnitt 3.3 werden beispielhaft die Eigenschaften der Palladiumoxid (1 0 0)-Oberfläche untersucht. Um die Energie einer solchen PdO-Oberfläche berechnen zu können (siehe Abschnitt 3.3.1), benötigt man zum einen die absolute Energie des PdO-slabs und zum anderen die absoluten Energien des Palladium- und des Palladiumoxid-Festkörpers. Da die absoluten Energien von den Gitterkonstanten abhängen, müssen zunächst die Gleichgewichtsgitterkonsten für die beiden Festkörpervolumen bestimmt werden. Palladium besitzt eine fcc-Struktur mit der experimentell bestimmten Gleichgewichtsgitterkonstanten  $a_0 = 3.880 \text{ Å} [37]$ , woraus sich zwischen den Palladiumatomen ein Abstand von d(Pd - Pd) = 2.744 Å ergibt. Da die Muffin Tin-Sphären in der LAPW-Methode (Abschnitt 2.3) nicht überlappen dürfen, ergibt sich für den Muffin Tin-Radius  $(R_{MT})$  ein maximaler Wert von  $R_{MT}^{Pd}=1.37\,\text{Å}=2.59\,\text{a.u.}$ . Der Muffin Tin-Radius wird meist so groß wie möglich gewählt, um den Bereich, der mit ebenen Wellen beschrieben wird, möglichst klein zu halten. Je größer dieser Bereich zwischen den MT-Sphären ist, desto mehr ebene Wellen braucht man, um diesen zu beschreiben, und desto größer ist der Rechenaufwand. Allerdings sollen die für den Palladium-Festkörper ermittelten Energiewerte als Referenz für die Berechnung der PdO-Oberflächenenergie benutzt werden und um die absoluten Energien vergleichen zu können, müßen alle Rechnungen mit dem gleichen MT-Radius für Palladium durchgeführt werden.

Im Palladiumoxid beträgt der Pd-O-Abstand nur d(Pd-O)=2.023 Å. Hinzu kommt, dass sich bei der Relaxation der Oberfläche die Abstände weiter verkleinern können, so dass für Palladium ein MT-Radius von  $R_{MT}^{Pd}=0.953$  Å = 1.80 a.u. und

für den Sauerstoff ein etwas kleinerer Radius von  $R_{MT}^O=0.688\,\text{Å}=1.30\,\text{a.u.}$  gewählt wird. Alle weiteren Rechnungen werden mit diesen MT-Radien durchgeführt. Um die Gleichgewichtsgitterkonstante  $a_0$  bestimmen zu können, ist es zunächst notwendig, sogenannte Konvergenztests durchzuführen, die im folgenden Abschnitt erläutert werden.

#### 3.1.1 Konvergenztests

Bei der Berechnung der Gesamtenergie eines Systems hängt der absolute Wert nicht unwesentlich von der Güte des verwendeten Basissatzes (siehe Abschnitt 2.3) ab. Um eine für das entsprechende Problem ausreichende Genauigkeit zu erreichen, müssen verschiedene Parameter auf ihre Konvergenz getestet werden. Will man die Gleichgewichtsgitterkonstante bestimmen, so sollte die Energiedifferenz zwischen Geometrien mit unterschiedlicher Gitterkonstante a möglichst nicht mehr vom Basissatz abhängen, da nur die Differenz und nicht die absoluten Energien für die Bestimmung des Minimums wichtig ist. Daher werden im folgenden auch die einzelnen Parameter auf ihren Einfluß auf die Differenz zwischen den absoluten Energien zweier beliebig gewählter Geometrien getestet. Für die Beschreibung der Wellenfunktion und des Potentials können diese Parameter in zwei Kategorien eingeteilt werden: einerseits die, die die Anzahl der ebenen Wellen im Interstitium bestimmen  $(E_{max}^{wf}$  und  $E_{max}^{pot})$ , andererseits die, die sich auf die Entwicklung des winkelabhängigen Teils innerhalb der MT-Sphären auswirken (LM,  $l_{max}$  und  $l_{ns_{max}}$ ). Hinzu kommt als ein weiterer zu testender Parameter die Anzahl der k-Punkte, über die in der Brillouinzone aufsummiert wird.

Den größten Einfluss auf den Basissatz und somit auf die Energie besitzen die Abschneideenergie  $E_{max}^{wf}$  (cutoff) für die Entwicklung der Wellenfunktion im Interstitium und die Anzahl der **k**-Punkte. Für den Palladium-Festkörper werden zudem auch Konvergenztests für alle weiteren Parameter durchgeführt.

Alle Test werden sowohl für ein mit der LDA als auch mit der GGA genähertes Austausch-Korrelations-Potential durchgeführt.

#### k-Punkte

Wie in Abschnitt 2.3.4 beschrieben wird ein **k**-Punkte Gitter nach Monkhorst und Pack konstruiert. Nun muß getestet werden, wieviele **k**-Punkte notwendig sind, um ausreichende Konvergenz zu erreichen, d.h. physikalisch gesehen, um die Dispersion der Bänder in der Brillouinzone gut zu beschreiben. Dazu wird bei einer konstanten Abschneideenergie  $E_{max}^{wf}$  von 19.75 Ry für zwei verschiedene Gitterkonstanten  $a_1 = 3.944$  Å und  $a_2 = 3.880$  Å jeweils die Energie für verschiedene **k**-Punktsätze berechnet und die Energiedifferenz ( $\Delta E = E(a_2) - E(a_1)$ ) gegen die Anzahl der irreduziblen **k**-Punkte aufgetragen.

Es ist zu erkennen, dass die Energiediffernz sowohl für die LDA als auch die GGA ab einer Anzahl von 56 irreduziblen  $\mathbf{k}$ -Punkte, einem  $[11 \times 11 \times 11]$  Monkhorst-Pack (MP)-Gitter, nahezu konstant ist und somit die  $\mathbf{k}$ -Punkte keinen Einfluss mehr auf den Vergleich absoluter Energien für verschiedene Gitterkonstanten haben. Dieser  $\mathbf{k}$ -Punktsatz wird für alle weiteren Berechnungen verwendet

MP-Gitter	<b>k</b> -Punkte	$\Delta E [eV]$	$\Delta E [\text{eV}]$
	(irred.)	(GGA)	(LDA)
$[2 \times 2 \times 2]$	3	0.29	0.20
$[3 \times 3 \times 3]$	4	0.13	0.04
$[4 \times 4 \times 4]$	8	0.03	-0.05
$[5 \times 5 \times 5]$	10	0.05	-0.03
$[6 \times 6 \times 6]$	16	0.04	-0.04
$[7 \times 7 \times 7]$	20	0.02	-0.06
$[8 \times 8 \times 8]$	29	0.02	-0.06
$[9 \times 9 \times 9]$	35	0.04	-0.04
$[10 \times 10 \times 10]$	47	0.04	-0.04
$[11 \times 11 \times 11]$	56	0.03	-0.06
$[12 \times 12 \times 12]$	72	0.03	-0.05
$[15 \times 15 \times 15]$	120	0.03	-0.05

Tabelle 3.1: Energiedifferenz  $\Delta E$  für verschiedene **k**-Punkt Sätze für den Palladium-Festkörper

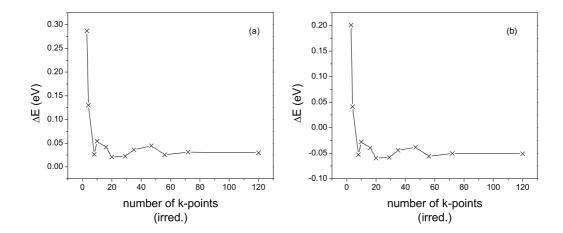


Abbildung 3.1: Abhängigkeit der Energie<br/>differenz  $\Delta E$  von der Anzahl der irreduzible<br/>n **k**-Punkte für (a)GGA und (b)LDA für den Palladium-Festkörper

$E_{max}^{wf}$ [Ry]	$\Delta E [eV]$	$\Delta E [eV]$
	(GGA)	(LDA)
8.35	0.68	0.54
10.02	-0.15	-0.25
11.11	0.01	-0.08
11.86	-0.07	-0.17
12.25	-0.01	-0.08
12.64	-0.08	-0.15
13.04	-0.04	-0.12
13.44	-0.05	-0.13
13.85	-0.03	-0.11

$E_{max}^{wf}$ [Ry]	$\Delta E [eV]$ (GGA)	$\Delta E [eV]$ (LDA)
14.27	-0.01	-0.11
14.69	-0.03	-0.09
15.12	0.03	-0.10
15.56	0.03	-0.05
16.00	0.03	-0.05
16.45	0.02	-0.06
16.90	0.03	-0.04
19.75	0.02	-0.06

Tabelle 3.2: Energie<br/>differenz  $\Delta E$  für verschiedene Abschneide<br/>energien  $E^{wf}_{max}$  für den Palladium-Festkörper

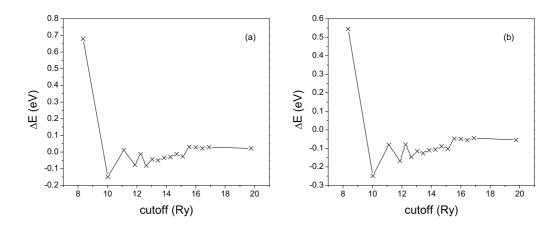


Abbildung 3.2: Abhängigkeit der Energiedifferenz  $\Delta E$  von der Abschneide<br/>energie  $E^{wf}_{max}$  für (a)GGA und (b)LDA für den Palladium-Festkörper

## Abschneideenergie $E_{max}^{wf}$

Die Abschneideenergie  $E^{wf}_{max}$  (cutoff) für die Entwicklung der Wellenfunktion im Interstitium ergibt sich aus dem Quadrat des größten reziproken Gittervektors G bei der Entwicklung der Wellenfunktion  $\psi_{\mathbf{k}}$  aus Gleichung (2.41). Je größer die Abschneideenergie ist, desto größer ist G und desto größer ist auch die Anzahl der ebenen Wellen, mit denen die Wellenfunktion entwickelt wird.

Die Abschneideenergie wird bei einem **k**-Punktsatz von 56 irreduziblen **k**-Punkten für zwei unterschiedliche Gitterkonstanten (s.o.) von 8.35 Ry auf 19.75 Ry erhöht und wiederum die Energiedifferenz  $\Delta E = E(a_2) - E(a_1)$  gegen  $E_{max}^{wf}$  aufgetragen.

Aus den Berechnungen ist zu entnehmen, dass die Energiedifferenz für eine Abschneideenergie ab 15.6 Ry praktisch konstant ist, sowohl für die GGA als auch für die LDA. Für alle weiteren Rechnungen bezüglich des Palladium-Festkörpers wird folglich eine Abschneideenergie von 16 Ry verwendet.

$E_{max}^{pot}$ [Ry]	$\Delta E \; [\mathrm{meV}] $ (GGA)	$\Delta E \text{ [meV]}$ (LDA)
64	32	-
81	31	-52
100	30	-53
121	29	-53

$E_{max}^{pot}$ [Ry]	$\Delta E \; [\mathrm{meV}] \ (\mathrm{GGA})$	$\Delta E \text{ [meV]}$ (LDA)
144	28	-50
169	28	-50
196	27	-50
225	27	-

Tabelle 3.3: Energiedifferenz  $\Delta E$  für verschiedene Abschneide<br/>energien  $E_{max}^{pot}$  für den Palladium-Festkörper

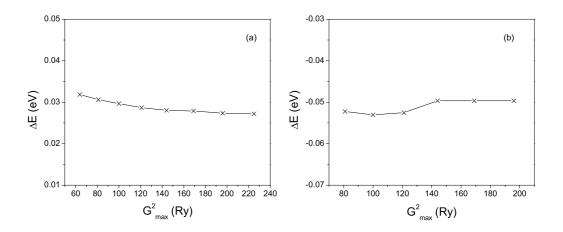


Abbildung 3.3: Energiedifferenz  $\Delta E$  in Abhängigkeit von der Abschneideenergie  $E_{max}^{pot}$  für (a) GGA und (b) LDA für den Palladium-Festkörper

## Abschneide<br/>energie $E_{\rm max}^{\rm pot}$ für das Potential

Die Abschneideenergie für die Entwicklung des Potentials  $E_{max}^{pot}$  (Gleichung (2.42)) hat bei der Behandlung von Festkörpern weder auf die absolute Energie noch auf die Rechenzeit einen großen Einfluß, was mit einem ausführlichen Test für den Palladium Festkörper gezeigt wird. Die Abschneideenergie für die Wellenfunktion  $E_{max}^{wf}$ beträgt 16 Ry und es werden 56 irred. **k-**Punkte benutzt.  $E_{max}^{pot}$  wird in einem Intervall von 64 bis 225 Ry für zwei verschiedene Gitterkonstanten variiert. Es ist deutlich zu erkennen, dass  $E_{max}^{pot}$  in dem gewählten Intervall so gut wie keinen Einfluß auf die Differenz zwischen den absoluten Energien für die zwei Gitterkonstanten hat (zu beachten ist auch die grob unterschiedliche Skalierung der y-Achse von Abbildung 3.3 im Vergleich zu Abbildung 3.1 und 3.2). Das läßt sich dadurch erklären, dass das Potential im Innern des Festkörpers im Bereich des Interstitiums relativ flach verläuft und aufgrund der hohen Symmetrie auch nur eine gering ausgeprägte Winkelabhängigkeit aufweist. An der Oberflächen muß hingegen der gesamte Potentialabfall bis hin zum Vakuumniveau beschrieben werden, wodurch sich eine größere Abhängigkeit von  $E_{max}^{pot}$  ergibt. Im Hinblick auf spätere Oberflächenrechnungen (siehe Abschnitt 3.3) wird daher ein Wert von 169 Ry für  $E_{max}^{pot}$  gewählt.

$l_{max}/l_{ns}/LM$	$\Delta E \text{ [meV]}$ (GGA)	$\Delta E \text{ [meV]}$ (LDA)
8/4/4	28	-52
10/4/4	28	-52
12/4/6	28	-50

$l_{max}/l_{ns}/LM$	$\Delta E \; [\mathrm{meV}]$	$\Delta E \; [\mathrm{meV}]$
	(GGA)	(LDA)
12/6/4	28	-52
12/6/6	28	-49
14/6/6	28	-50

Tabelle 3.4: Energiedifferenz  $\Delta E$  für verschiedene lm-Parameter für den Palladium-Festkörper

#### lm-Parameter

Die lm-Parameter bestimmen die Entwicklung der Wellenfunktion bzw. des Potentials innerhalb der Sphären durch Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}(r)$  (Gleichung (2.39) und (2.42)). In dem Programm WIEN 97 gibt es drei Parameter, die diese Entwicklung beeinflußen:

 $\mathbf{l_{max}}$  - größte Drehimpulsquantenzahl für die Entwicklung der Wellenfunktion innerhalb der Sphäre,

 $\mathbf{l_{ns_{max}}}$  - größte Drehimpulsquantenzahl für nicht Diagonalelemente der Matrix des Hamiltonoperators,

 $LM_{max}$  - größte Drehimpulsquantenzahl für die Entwicklung des Potentials innerhalb der Sphäre.

Die Aufteilung der Drehimpulsquantenzahl für die Entwicklung der Wellenfunktion in  $l_{max}$  und  $l_{ns_{max}}$  kommt dadurch zustande, dass man bei der Auswertung der Matrixelemente des Hamiltonoperators  $\langle \phi_{lm} | H | \phi_{l'm'} \rangle$  Zweizentren- (für l = l' und m = m') und Dreizentrenintegrale (für  $l \neq l'$  und  $m \neq m'$ ) erhält. Es hat sich gezeigt, dass die Berechnung der Dreizentrenintergrale zwar sehr zeitaufwendig, ihr Einfluß auf die Wellenfunktion hingegen eher gering ist, wodurch  $l_{ns_{max}}$  zur Rechenzeitersparnis wesentlich kleiner als  $l_{max}$  gewählt werden kann. Um die Konvergenz der lm-Parameter zu testen, werden Berechnungen für sechs verschiedene Kombinationen dieser Parameter für jeweils zwei Gitterkonstanten, für LDA und GGA durchgeführt  $(E_{max}^{wf} =$ 16 Ry, 56 irred. **k**-Punkte,  $E_{max}^{pot} =$  169 Ry). Aus Tabelle 3.4 ist deutlich der minimale Einfluß auf die Energiedifferenz zu erkennen ( $\leq 3 \text{ meV}$ ) und auch der Einfluß auf die absoluten Energien ist so gering, dass die Unterschiede in den Energien ihren Ursprung eher in numerischer Ungenauigkeit als im Einfluß der Parameter auf den Basissatz haben. Um konsistent mit den späteren Oberflächenrechnungen zu sein, werden weitere Berechnungen mit der Kombination  $l_{max}/l_{ns}/LM = 12/6/6$ durchgeführt.

### 3.1.2 Bestimmung der Gitterkonstante

Da Palladium in einer kubisch-dichtesten Kugelpackung vorliegt, muss nur eine Gitterkonstante a für das entsprechenden fcc-Gitters bestimmt werden. Aus den berechneten Punkten wird die Gleichgewichtsgitterkonstante  $a_0$  mit Hilfe der Zustandsgleichung von Murnaghan [38, S.479] ermittelt. So kann durch das Anpassen dieser analytischen Funktion an die berechneten Punkte der numerische Fehler verkleinert werden. Aufgrund der ausgeführten Konvergenztests werden folgende Paramter für

3.1. PALLADIUM 35

a [Å]	$\Delta E [eV]$	$\Delta E [eV]$
	(GGA)	(LDA)
3.50	1.44	0.90
3.55	1.07	0.61
3.60	0.76	0.37
3.65	0.53	0.21
3.70	0.35	0.11
3.75	0.21	0.03
3.80	0.12	0.01
3.85	0.07	0.02
3.90	0.01	0.02

a [Å]	$\Delta E [eV]$	$\Delta E [eV]$
	(GGA)	(LDA)
3.95	0.01	0.08
4.00	0.02	0.14
4.05	0.02	0.20
4.10	0.06	0.29
4.15	0.13	0.42
4.20	0.22	0.55
4.25	0.29	0.67
4.30	0.39	0.81

Tabelle 3.5: Energiedifferenz  $\Delta E$  für verschiedene Gitterkonstanten a für den Palladium-Festkörper

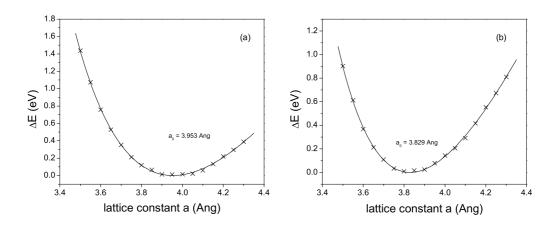


Abbildung 3.4: Abhängigkeit der Gesamtenergie - bezogen auf  $E(a_0)$  - von der Gitterkonstanten für (a) GGA und (b) LDA für den Palladium-Festkörper

einen ausreichenden Basissatz verwendet:

- 56 irred. **k**-Punkte, MP-Gitter  $[11 \times 11 \times 11]$
- $E_{max}^{wf} = 16 \text{ Ry}$
- $E_{max}^{pot} = 169 \text{ Ry}$
- $l_{max}/l_{ns}/LM = 12/6/6$

Für eine bessere Übersichtlichkeit wird die niedrigste Energie  $E(a_0)$  gleich null gesetzt und alle weiteren angepaßt ( $\Delta E = E(a) - E(a_0)$ ). Die Energiedifferenz  $\Delta E$  wird in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten a dargestellt, welches eine Kurve ergibt, deren Minimum der Gleichgewichtsgitterkonstanten  $a_0$  entspricht (Abbildung 3.4).

# 3.1.3 Vergleich mit theoretischen und experimentellen Daten

Für die Gleichgewichtsgitterkonstante  $a_0$  des Palladium Festkörpers ergibt sich für die GGA-Rechnung ein Wert von  $a_0=3.953$  Å und für die LDA-Rechnung von  $a_0=3.829$  Å. Der experimentell bestimmte Wert beträgt  $a_0=3.880$  Å[37] , was einer prozentualen Abweichung von 1.9 % nach oben für die GGA-Rechnung und 1.3 % nach unten für die LDA-Rechnung entspricht. Somit stellen die erhaltenen Ergebnisse eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment dar. Typisch ist auch der etwas zu kleine Wert für  $a_0$ , den man mit der LDA erhält, da es in der LDA meist zu einer Überschätzung der Bindungsstärke kommt. Ebenso ist der etwas zu große Wert, den man mit der GGA erhält, typisch, da die GGA eine Korrektur der LDA darstellt und diese Korrektur meist so groß ist, dass die Bindungsstärke zu klein wird. Ebenfalls gute Übereinstimmung erhält man im Vergleich mit früher mit der FP-LAPW Methode bestimmten Gitterkonstanten, z.B. von da Silva  $a_0=3.95$  Å (GGA),  $a_0=3.85$  Å (LDA) [39] und Todorova  $a_0=3.944$  Å (GGA),  $a_0=3.838$  Å (LDA) [40].

### 3.2 Palladiumoxid

Als zweiter Schritt werden die Struktur und die elektronischen Eigenschaften des Palladiumoxids untersucht. Es wird zunächst die Gitterkontante optimiert und desweiteren Zustandsdichte und Bandstruktur berechnet und mit früheren experimentellen und theoretischen Daten verglichen. Dabei ist besonders interessant, ob es gelingt einen Wert für die bisher nicht genau bekannte Bandlücke des PdO zu bestimmen. Zudem werden alle Ergebnisse auch für den Vergleich mit der Palladiumoxidoberfläche in Abschnitt 3.3 benötigt. Palladiumoxid, PdO, kristallisiert in der tetragonalen PtS-Struktur und besitzt die Raumgruppe  $D_{4h}^9$  [17]. Dabei ist jedes Palladiumatom planar von 4 Sauerstoffatomen umgeben und jedes O-Atom tetraedrisch von 4 Pd-Atomen koordiniert, so dass alle Pd- bzw. O-Atom Positionen äquivalent sind. In der tetragonalen Einheitszelle befinden sich zwei Einheiten PdO, wobei die Pd-Atome alle Ecken und die Mitte besetzen und die O-Atome, die das zentrale Pd-Atom planar umgeben, sich auf den Postionen (0, 1/2, 1/4), (0, 1/2, 3/4) bzw. (1, 1/2, 1/4) und (1, 1/2, 3/4) befinden (siehe Abbildung 3.5). Wie in Abschnitt 3.1 bereits erläutert, wird der Muffin Tin-Radius für den Sauerstoff auf 1.3 a.u (0.688 Å) und der Radius für Palladium auf 1.8 a.u (0.952 Å) festgelegt.

## 3.2.1 Konvergenztests

Für die Berechnung physikalischer Größen des PdO (Gitterkonstante, Bandstruktur, etc.) ist es, wie schon in Abschnitt 3.1.1 für Pd beschrieben, notwendig, einen optimalen Basissatz zu bestimmen. Dazu werden die Abschneideenergie  $E_{max}^{wf}$  und die **k**-Punkte auf Konvergenz getestet.  $E_{max}^{pot}$  und die lm-Parameter werden erst auf ihren Einfluß bei der Bestimmung der Gitterkonstante getestet.

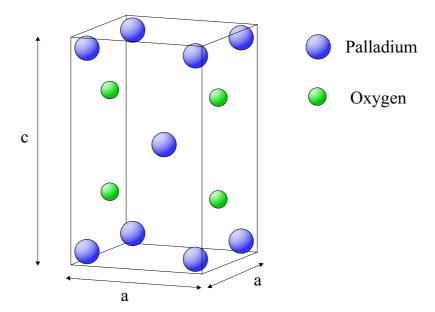


Abbildung 3.5: Tetragonale Einheitszelle PdO

MP-Gitter	<b>k</b> -Punkte	$\Delta E [\text{eV}]$	$\Delta E [eV]$
	(irred.)	(GGA)	(LDA)
$[5 \times 5 \times 3]$	12	0.05	0.28
$[8 \times 8 \times 4]$	20	-0.05	0.18
$[8 \times 8 \times 5]$	30	-0.05	0.19
$[10 \times 10 \times 6]$	45	-0.03	0.20
$[11 \times 11 \times 6]$	63	-0.05	0.19
$[12 \times 12 \times 7]$	84	-0.03	0.20
$[13 \times 13 \times 7]$	112	-0.03	0.21
$[15 \times 15 \times 8]$	144	-0.03	-
$[16 \times 16 \times 9]$	180	-0.03	-

Tabelle 3.6: Energiedifferenz  $\Delta E$  für verschieden **k**-Punkt Sätze für den Palladiumoxid-Festkörper

#### k-Punkte

Um zu untersuchen, welcher k-Punktsatz ausreichend für die Berechnung ist, wird die Anzahl der irreduziblen k-Punkte von 12 auf 180 (für GGA) bzw. 112 (für LDA) in 9 bzw. 7 Schritten erhöht. Dieses wird für zwei verschiedene Gitterkonstanten  $a_1=3.043$  Å und  $a_2=3.096$  Å mit konstantem c/a-Verhältniss, c/a=1.753, durchgeführt und die Energiedifferenz  $\Delta E=E(a_2)-E(a_1)$  wird auf ihre Abhängigkeit von der Anzahl der irreduziblen k-Punkte getestet. Die Abschneideenergie  $E_{max}^{wf}$  beträgt 16 Ry. Es wird deutlich, dass ab einer bestimmten Anzahl an k-Punkten die Energiedifferenz keine Abhängigkeit mehr zeigt und nahezu konstant wird (Abbildung 3.6). Weitere Berechnungen werden fortan mit einem k-Punktsatz von 84 irred. k-Punkten, MP-Gitter  $[12 \times 12 \times 7]$  durchgeführt.

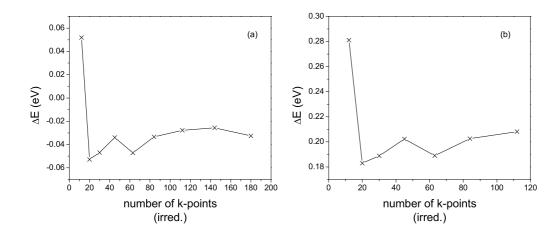


Abbildung 3.6: Energiedifferenz  $\Delta E$  in Abhängigkeit von der Anzahl irreduzibler **k**-Punkte für (a) GGA und (b) LDA für den Palladiumoxid-Festkörper

$E_{max}^{wf}$ [Ry]	$\Delta E [\text{eV}]$	$\Delta E [eV]$
	(GGA)	(LDA)
13.0	-0.12	0.12
14.0	-0.11	0.13
15.0	-0.06	0.17
15.5	-0.07	0.17
16.0	-0.03	0.20
16.5	0.00	0.23
17.0	-0.01	0.22

$E_{max}^{wf}$ [Ry]	$\Delta E [eV]$	$\Delta E [eV]$
	(GGA)	(LDA)
17.5	0.00	0.23
18.0	0.00	0.22
20.0	-0.02	0.20
22.0	-0.02	0.19
24.0	-0.03	0.18
26.0	-0.03	0.18

Tabelle 3.7: Energiedifferenz  $\Delta E$  für verschiedenen Abschneideenergien  $E_{max}^{wf}$  für den Palladiumoxid-Festkörper

# Abschneideenergie $E_{max}^{wf}$

Für die Ermittlung der optimalen Abschneideenergie  $E^{wf}_{max}$  werden wie für den k-Punkttest Berechnungen für zwei verschieden Gitterkonstanten (s.o.) bei konstantem c/a-Verhältnis durchgeführt.  $E^{wf}_{max}$  wird von 13 Ry auf 26 Ry in 13 Schritten erhöht und die Energiedifferenz der beiden Geometrien gegen  $E^{wf}_{max}$  aufgetragen. Die Anzahl der irreduziblen k-Punkte beträgt 84, MP-Gitter  $[12 \times 12 \times 7]$ . Aus Abbildung 3.7 ist ersichtlich, dass man, um eine ausreichende Konvergenz der Abschneideenergie für das Palladiumoxid zu erreichen, einen wesentlich höheren Wert für  $E^{wf}_{max}$  wählen muss als für das Palladium. Ein Grund für dieses Verhalten ist der kleinere Muffin Tin-Radius des Sauerstoffs, wodurch ein größerer Bereich zwischen den Sphären mit ebenen Wellen beschrieben werden muss, d.h. man braucht mehr ebene Wellen (und somit eine höhere Abschneideenergie), um Konvergenz zu erreichen. Eine Abschneideenergie von 20 Ry wird als aureichend für weitere Berechnungen angesehen.

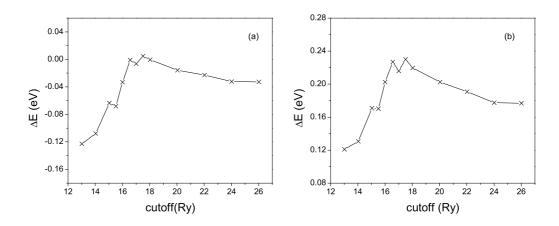


Abbildung 3.7: Abhängigkeit der Energiedifferenz  $\Delta E$  von der Abschneideenergie  $E_{max}^{wf}$  für (a) GGA und (b) LDA für den Palladiumoxid-Festkörper

Kombination	$E_{max}^{pot}$	$l_{max}$	$l_{ns_{max}}$	LM
1	100	10	4	4
2	100	12	6	6
3	169	10	4	4
4	169	12	6	6

Tabelle 3.8: Kombination der  $E_{max}^{pot}$ ,  $l_{max}$ ,  $l_{ns_{max}}$  und LM Parameter bei der Bestimmung der Gitterkonstante  $a_0'$  für den Palladiumoxid-Festkörper

## 3.2.2 Bestimmung der Gitterkonstanten

Wegen der tetragonalen Struktur der Palladiumoxid-Einheitszelle müssen sowohl die Gitterkonstante a als auch das Verhältnis c/a ermittelt werden. Es wird zunächst das c/a-Verhältnis konstant gehalten und a variiert, um die für dieses c/a-Verhältnis optimal Gitterkonstante  $a_0'$  zu erhalten. Hierbei werden jeweils vier Rechnungen für vier verschiedene Kombinationen von  $E_{max}^{pot}$ ,  $l_{max}$ ,  $l_{ns_{max}}$  und LM durchgeführt (siehe Tabelle 3.8). Der Wert des c/a-Verhältnisses wird auf 1.75 festgesetzt, was dem experimentell bestimmten Wert entspricht. Alle Rechnungen werden für die GGA und die LDA mit  $E_{max}^{wf} = 20$  Ry und 84 irrd. **k**-Punkten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.9 zusammengefaßt, wobei wiederum die niedrigste Energie  $E(a_0')$  gleich null gesetzt ist und alle weiteren angeglichen werden. Die in den Abbildungen 3.8 und 3.9 gezeigten Kurven sind mit Hilfe der Zustandsgleichung von Murnaghan ermittelt worden. Es ist deutlich der sehr geringe Einfluß der Parameter  $E_{max}^{pot}$ ,  $l_{max}$ ,  $l_{ns_{max}}$  und LM auf die Gitterkonstante  $a_0'$  zu erkennen. Sie beträgt für GGA  $a_0' = 3.091$  Å bzw. 3.080 Å und für LDA  $a_0' = 3.005$  Å.

Da das Programm WIEN 97 mit einer internen, relativen Energieskala rechnet, müssen alle eingegebenen absoluten Werte auf das Ferminiveau bezogen werden, was z.B. auf die in Abschnitt 2.3.1 erläuterte Linearisierungsenergie  $E_l$  zutrifft. Die Linearisierungsenergien werden gewöhnlich automatisch von dem Programm

GGA

$a \ [A]$	$\Delta E [eV]$	$\Delta E [eV]$	$\Delta E [eV]$	$\Delta E [\text{eV}]$
	1	2	3	4
2.84	2.20	2.19	2.15	2.13
2.94	0.68	0.67	0.65	0.63
3.04	0.07	0.06	0.04	0.02
3.14	0.06	0.07	0.08	0.06
3.24	0.45	0.45	0.49	0.48
3.34	1.15	1.15	1.18	1.17
3.44	-	ı	ı	1.97

LDA

a [Å]	$\Delta E [\text{eV}]$	$\Delta E [\text{eV}]$	$\Delta E [\text{eV}]$	$\Delta E [\text{eV}]$
	1	2	3	4
2.74	3.30	3.26	3.31	3.27
2.84	1.09	1.08	1.09	1.07
2.94	0.13	0.13	0.13	0.12
3.04	0.00	0.00	0.02	0.02
3.14	0.50	0.50	0.50	0.50
3.24	1.34	1.35	1.34	1.35
3.34	2.38	2.39	2.41	2.41

Tabelle 3.9: Energiedifferenzen  $\Delta E$ - bezogen auf  $E(a'_0)$ - in Abhängigkeit von der Gitterkonstante a für verschiedene Kombinationen von  $E^{pot}_{max}$ ,  $l_{ns_{max}}$  und LM für den Palladiumoxid-Festkörper für GGA (oben) und LDA (unten)

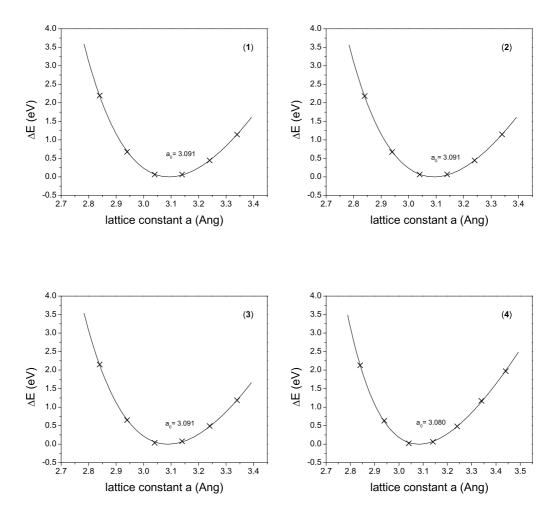


Abbildung 3.8: Abhängigkeit der Energiedifferenz  $\Delta E$  von der Gitterkonstante a für verschiedene Kombinationen (1)-(4), siehe Tabelle 3.8, von  $E_{max}^{pot}$ ,  $l_{max}$ ,  $l_{ns_{max}}$  und LM für GGA und den Palladiumoxid-Festkörper

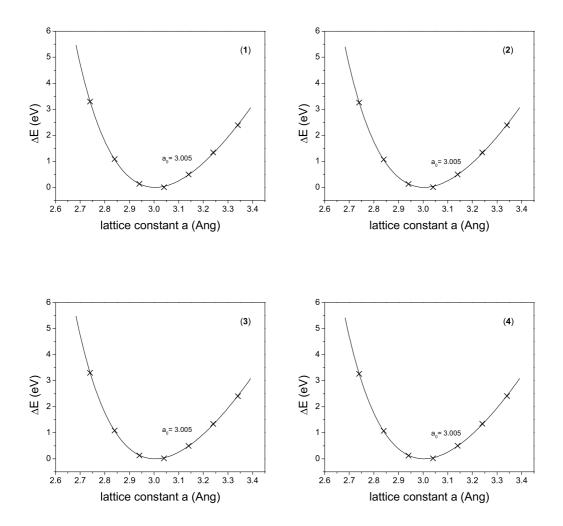
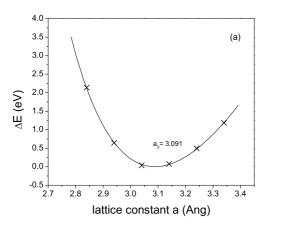


Abbildung 3.9: Abhängigkeit der Energiedifferenz  $\Delta E$  von der Gitterkonstante a für verschiedene Kombinationen (1)-(4), siehe Tabelle 3.8 von  $E_{max}^{pot}$ ,  $l_{max}$ ,  $l_{ns_{max}}$  und LM für LDA für den Palladiumoxid-Festkörper

a [A]	$\Delta E [eV]$	$\Delta E [\text{eV}]$
	$GGA, \Delta E_F$	LDA, $\Delta E_F$
2.74	-	3.26
2.84	2.14	1.07
2.94	0.65	0.12
3.04	0.03	0.02
3.14	0.08	0.50
3.24	0.49	1.35
3.34	1.18	2.41
3.44	-	-

Tabelle 3.10: Energiedifferenz  $\Delta E$  für verschiedene Gitterkonstanten mit angepaßter Linearisierungsenergie ( $\Delta E_F$ ) für den Palladiumoxid-Festkörper



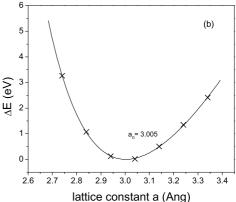
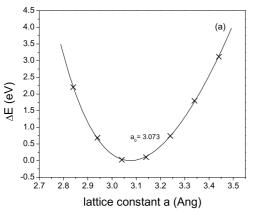


Abbildung 3.10: Abhängigkeit der Energie<br/>differenz  $\Delta E$  von der Gitterkonstante für eine angepaßte Linearisierungsenergie für (a) GGA und (b) LDA für den Palladiumoxid-Festkörper

bestimmt, allerdings kann es gerade bei sehr kleinen MT-Radien auch dazu kommen, dass für bestimmte Orbitale die Linearisierungsenergien gar nicht gefunden oder falsch bestimmt werden, was zu fehlerhaften Ergebnissen führt. In diesem Fall müssen die Linearisierungsenergien direkt eingegeben werden, was bei den PdO-Rechnungen auf das 2s-Niveau des Sauerstoffs zutrifft. Bei der Bestimmung der Gitterkonstanten verschiebt sich das Ferminivieau für jede neue Geometrie und somit muss auch die Linerisierungsenergie  $E_l(\mathcal{O},2s)$  angepaßt werden. Die bisherigen Rechnungen wurden mit konstanter Linearisierungsenergie durchgeführt. Um den Einfluß auf die Gitterkonstante  $a_0'$  zu testen, wird eine weitere Rechnung mit konstanter Differenz der Linearisierungsenergie zum Ferminiveau  $\Delta E_F = E_F - E_l(\mathcal{O},2s) = 1.4$  Ry (so dass  $E_l$  ca. dem Niveau des entsprechenden Bandes entspricht) durchgeführt. Die Ergebnisse dieses zusätzlichen Tests sind für die GGA und die LDA in Tabelle 3.10 zusammengefaßt und in Abbildung 3.10 graphisch dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Anpassung der Linearisierungsenergie keinen Einfluß auf  $a_0'$  hat (GGA:

a [Å]	$\Delta E [\text{eV}]$	$\Delta E [\text{eV}]$
	$GGA, \max$	LDA, max
2.74	=	3.31
2.84	2.21	1.14
2.94	0.69	0.18
3.04	0.02	0.04
3.14	0.10	0.54
3.24	0.74	1.60
3.34	1.80	2.99
3.44	3.12	ı

Tabelle 3.11: Energiedifferenz  $\Delta E$  für verschiedene Gitterkonstanten mit maximalem Basisatz (max) für den Palladiumoxid-Festkörper



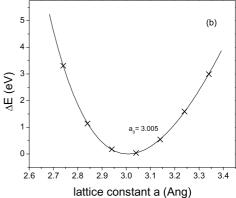


Abbildung 3.11: Abhängigkeit der Energiedifferenz  $\Delta E$  von der Gitterkonstante für einen maximalen Basisatz für (a) GGA und (b) LDA für den Palladiumoxid-Festkörper

 $a'_0 = 3.091 \text{ Å, LDA: } a'_0 = 3.005 \text{ Å}).$ 

Desweiteren wird untersucht, ob der benutzte Basissatz wirklich ausreichend konvergiert ist, indem die Gitterkonstante mit einer sehr großen Abschneideenergie  $E_{max}^{wf} = 26$  Ry und extrem vielen **k**-Punkten, 180 irred.,  $[16 \times 16 \times 9]$ , berechnet und mit den bisher erhaltenen Ergebnissen verglichen wird. Auch der bessere Basisatz hat so gut wie keine Auswirkungen (GGA:  $a'_0 = 3.073$  Å, LDA:  $a'_0 = 3.005$  Å, siehe Abbildung 3.11).

Mit den so ermittelten Gitterkonstanten  $a_0'=3.091$  Å für die GGA und  $a_0'=3.005$  Å für die LDA wird das Verhältnis c/a optimiert. Das c/a-Verhältnis wird bei einer Abschneideenergie  $E_{max}^{wf}=20$  Ry und 84 irred. **k**-Punkten von 1.60 auf 1.90 in sieben Schritten erhöht. Für das optimale Verhältnis mit der niedrigsten Energie ergibt sich für GGA ein Wert von c/a=1.747 und für LDA von c/a=1.753 (Abbildung 3.12). Diese Werte entsprechen sehr gut dem bisher benutzten Wert von c/a=1.75, so dass es nicht notwendig ist, die Berechnung von a mit einem neuen c/a-Verhältnis zu wiederholen.

c/a	$\Delta E [\text{eV}]$	$\Delta E [eV]$
	GGA	LDA
1.60	0.40	0.52
1.65	0.16	0.22
1.70	0.04	0.05
1.75	0.00	0.00
1.80	0.04	0.04
1.85	0.16	0.16
1.90	0.33	0.35

Tabelle 3.12: Abhängigkeit der Energie<br/>differnz $\Delta E$ von dem c/a-Verhältnis für den Palladium<br/>oxid-Festkörper

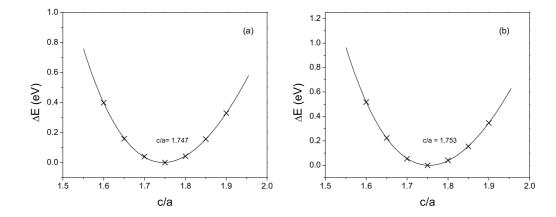


Abbildung 3.12: Energiedifferenz im Abhängigkeit von dem c/a-Verhältnis für (a) GGA und (b) LDA für den Palladiumoxid-Festkörper

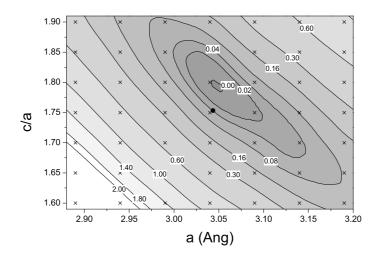


Abbildung 3.13: Energiepotentialfläche I für den Palladiumoxid-Festkörper (GGA), die berechneten Werte sind mit  $\times$ , der experimentelle mit  $\bullet$  gekennzeichnet, die Höhenlinien beschreiben die Energiedifferenz zum absoluten Minimum in eV

Zusätzlich zu diesen Berechnungen wird eine Energiepotentialfläche für das Palladiumoxid in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten a und dem Verhältnis c/a erstellt. Dazu werden zunächst für die GGA 49 Punkte in einem Intervall von a=2.89-3.19 Å und c/a=1.60 - 1.90 berechnet. Die aus diesen Werten interpolierte Potentialfläche ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Um eine größere Genauigkeit zu erhalten, werden weitere 21 Punkte in dem kleineren Intervall um das globale Minimum von a=3.02-3.09 Å und c/a=1.750 - 1.825 berechnet (Abbildung 3.14). Die berechneten Punkte sind mit einem  $\times$  der experimentell bestimmte Wert mit  $\bullet$  gekennzeichnet. Die Werte der Höhenlinien beschreiben die Energiedifferenz zum absoluten Minimum in eV.

Aus Abbildung 3.14 ist zu entnehmen, dass die Potentialfläche für das Palladiumoxid sehr flach ist und die Höhenlinien nahezu diagonal zu der x- und y-Achse verlaufen, was zu der Vermutung führt, dass sich der PdO-Kristall in dieser Richtung eher leicht deformieren lässt, da der Energieunterschied zwischen verschiedenen Geometrien in der Nähe der Gleichgewichtsgitterkonstanten sehr gering ist. Die aus dieser Berechnung ermittelten Werte für die Gitterkonstante und das c/a-Verhältnis weichen leicht von den bisherigen ab, was sich ebenfalls durch die geringe Energiedifferenz zwischen den beiden Geometrien (ca. 30 meV) und die sehr flache Potentialfläche erklären läßt. Deshalb war es auch nicht möglich, das absolute Minimum durch sequenzielle Optimierung von a und c/a zu erreichen. Die aus der Potentialfläche bestimmten optimalen Werte betragen für  $a_0 = 3.051$  Å und für c/a = 1.801.

Zudem ist zu berücksichtigen, dass alle Rechnungen für T=0~K gelten. Allein die thermische Energie kT beträgt bei Raumtemperatur (T=300~K) ca. 0.026 eV. Betrachtet man die Potentialfläche in Abbildung 3.14, so ist zu erkennen, dass man nur durch diese thermische Energie von 0.026 eV einen Bereich von  $a_0=3.02~\text{Å}$  und c/a=1.81 bis  $a_0=3.09~\text{Å}$  und c/a=1.75 abdeckt. Daher sollte bei der Be-

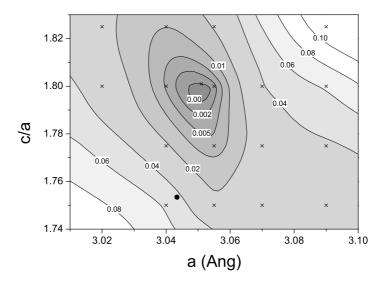


Abbildung 3.14: Energiepotentialfläche II für den Palladiumoxid-Festkörper (GGA), die berechneten Werte sind mit  $\times$ , der experimentelle mit  $\bullet$  gekennzeichnet, die Höhenlinien beschreiben die Energiedifferenz zum absoluten Minimum in eV

rechnung der elektronischen Eigenschaften auch darauf geachtet werden, ob es einen Unterschied für verschieden Punkte innerhalb dieses Intervalls gibt.

Für die LDA werden ebenfalls 49 Punkte in einem Intervall von a=2.95-3.07 Å und c/a=1.69-1.81 berechnet. In Abbildung 3.15 ist ein Ausschnitt aus der berechneten Potentialfläche dargestellt. Auch hier ist deutlich die sehr flache und längliche Struktur der Potentialfläche zu erkennen, und es ergibt sich wiederum eine Korrektur der bisher berechneten Werte auf  $a_0=2.990$  Å und c/a=1.770, die allerdings kleiner als die Korrektur der GGA-Rechnungen ist. Auch hier ergibt sich durch den Vergleich mit der thermischen Energie bei Raumtemperatur ein recht große Spanne für die Gitterkonstante (von  $a_0=2.95$  Å und c/a=1.81 bis  $a_0=3.03$  Å und c/a=1.75).

In Tabelle 3.13 sind die bisherigen Ergebnisse für das Palladiumoxid, die für weitere Rechnung verwendet werden, für die GGA und die LDA zusammengefaßt.

### 3.2.3 Vergleich mit experimentellen und theoretischen Daten

Die mit optimalem Basissatz für den Palladiumoxid-Festkörper ermittelten Gitterkonstanten für die GGA und die LDA sind in Tabelle 3.13 dargestellt. Die experimentell bestimmten Werte betragen für die Gitterkonstanten  $a_0 = 3.043$  Å und  $c_0 = 5.336$  Å (c/a = 1.753) [17], so dass die mit GGA berechneten Werte um 0.3 % für  $a_0$  und 3.0 % für  $c_0$  nach oben und die mit LDA bestimmten Werte um 1.8 % für  $a_0$  und 0.8 % für  $c_0$  nach unten abweichen, was ein sehr gutes Ergebniss darstellt. Wie schon bei der Bestimmung der Gitterkonstante des Palladium-Festkörpers (Abschnitt 3.1.3) resultiert die LDA in einer für diese Näherung typischen, zu kurzen Bindungslänge, die GGA, als ihre Korrektur, in einer leicht zu langen Bindungslänge.

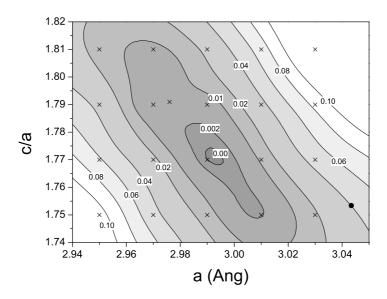
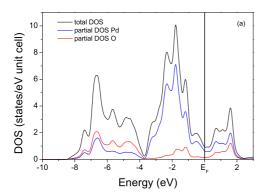


Abbildung 3.15: Energiepotentialfläche für den Palladiumoxid-Festkörper (LDA), die berechneten Werte sind mit  $\times$ , der experimentelle mit  $\bullet$  gekennzeichnet, die Höhenlinien beschreiben die Energiedifferenz zum absoluten Minimum in eV

	GGA	LDA
<b>k</b> -Punkte (irred.)	84	84
$E_{max}^{wf}$	20 Ry	20 Ry
$E_{max}^{pot}$	169 Ry	169 Ry
$l_{max}$	12	12
$l_{ns_{max}}$	6	6
LM	6	6
$a_0$	$3.051~{ m \AA}$	$2.990~{ m \AA}$
$egin{array}{c} a_0 \ c/a \end{array}$	1.801	1.770
$c_0$	$5.495~{ m \AA}$	$5.292~{ m \AA}$

Tabelle 3.13: Optimale Parameter für Palladiumoxid, GGA und LDA



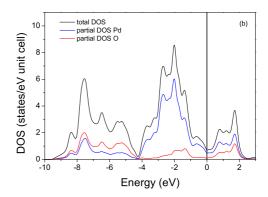


Abbildung 3.16: Gesamt- und Teilzustandsdichten für den Palladiumoxid-Festkörper für (a) GGA und (b) LDA

Auch der Vergleich mit früheren theoretisch ermittelten Werte läßt keine großen Abweichungen erkennen: die Berechnungen von Park et al. [20] ergaben z.B. eine exakte Übereinstimmung mit dem experimentellen c/a-Verhältnis und eine Abweichung von weniger als 2 % vom experimentell bestimmten Volumen  $V_0$ .

#### 3.2.4 Zustandsdichte und Bandstruktur

Für die Bestimmung der Zustandsdichte und der Bandstruktur wird eine bereits sehr gut konvergierte Elektronendichte benötigt, da diese während der Berechnungen konstant ist und nicht weiter iterativ verbessert wird. Sie wird durch eine bis zur Selbstkonsistenz iterierten Rechnung mit denen in Tabelle 3.13 aufgelisteten Parametern erhalten.

Die Berechnung der Zustandsdichte erfolgt in einem Intervall von -10 eV bis 3 eV bezogen auf das Ferminiveau ( $E_F = 0 \ eV$ ), da sich in diesem Bereich alle Valenzzustände befinden. Die ermittelten Zustandsdichten für den Palladiumoxid-Festkörper sind in Abbildung 3.16 dargestellt. Die mit der LDA berechnete Valenzzustandsdichte ist im Gegensatz zu der mit der GGA berechneten etwas breiter (ca.  $1 \ eV$ ). Das läßt sich damit erklären, dass die LDA typischerweise überbindet (was sich auch in der etwas zu kleinen Gitterkonstante bemerkbar macht), wodurch es zu einer größeren Überlappung der Orbitale kommt. Das wiederum führt dazu, dass die Bänder mehr Dispersion haben und folglich die Zustandsdichte breiter wird. Diese Verbreiterung der Zustandsdichte führt auch dazu, dass es keine Lücke in den Zuständen um das Ferminiveau gibt, was bedeutet, dass das Palladiumoxid als ein metallischer Leiter herauskommt. Die mit der GGA berechnete Zustandsdichte ist zwar etwas schmaler, aber die erwartete kleinere Dispersion reicht nicht aus, um die experimentell gefundene Bandlücke zu beschreiben. Experimentelle Daten haben bisher ergeben, dass PdO ein Halbleiter ist [16, 17], wobei die Größe der Bandlücke (gap) bisher nicht genau bestimmt werden konnte. Bei der Beschreibung der Bandstruktur wird dies noch einmal ausführlich diskutiert.

Die Positionen der Maxima (peaks) hingegen stimmen gut mit experimentellen XPS (x-ray photoemission spectroscopy)- und UPS(ultraviolet photoemission spectrosco-

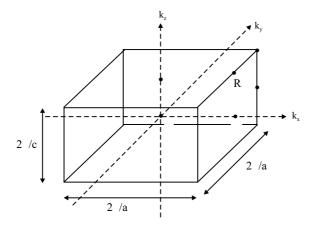


Abbildung 3.17: Erste Brillouinzone für die tetragonale Palladiumoxidstruktur mit den Symmetriepunkten ( $\Gamma(0, 0, 0)$ , X(1/2, 0, 0), M(1/2, 1/2, 0), Z(0, 0, 1/2), R(1/2, 0, 1/2), A(1/2, 1/2, 1/2))

py)-Daten überein [41,42]. Auch die Arbeiten verschiedener theoretischer Gruppen ergaben ähnliche Ergebnisse [7, 20, 21]. Die Valenzband-Zustandsdichte aus Abbildung 3.16 hat drei Hauptmaxima bei -2.0, -4.6 und -6.8 eV. Anhand der partiellen Zustandsdichten für die Palladium- und Sauerstoffzustände (siehe auch Abbildung 3.20) ist zu erkennen, dass der größte dieser peaks fast ausschließlich aus Palladium d-Zuständen besteht, wohingegen die zwei kleineren peaks hauptsächlich Sauerstoff p-Charakter haben. Durch den Vergleich mit einer detailliert Analyse von Hass et al. [21], können dem breiten peak bei -2 eV sowohl nichtbindende Pd 4d-Zustände als auch antibindende Pd d-O p Kombinationen zugeordnet werden. Der peak bei -4.6 eV sollte hauptsächlich aus nicht hybridisierten O 2p-Zuständen bestehen und der peak bei -6.8 eV sollte sich primär aus bindenden O p-Pd d Kombinationen zusammensetzen. Um mehr über die Dispersion der Bänder und das Fehlen der Bandlücke zu erfahren, wird die Bandstruktur des PdO benötigt.

Für die Ermittlung der elektronischen Bandstruktur werden nur für bestimmte k-Punkte in der ersten Brillouinzone Eigenwerte berechnet. Diese k-Punkte liegen auf definierten Linien, die hochsymmetrische Punkte miteinander verbinden. Die Brillouinzone für das tetragonale Palladiumoxid mit den entsprechenden Symmetriepunkten ist in Abbildung 3.17 dargestellt. In dieser Arbeit werden die Energien für 140 äquidistante k-Punkte entlang der Symmetrielinien von  $\Gamma$ -X-M- $\Gamma$ -Z-R-A-Z berechnet. Die entsprechende Bandstruktur findet sich zusammen mit der Zustandsdichte in Abbildung 3.18 für die GGA und Abbildung 3.19 für die LDA. Hier ist noch einmal gut die etwas kleinere Dispersion der Bänder zu erkennen, die man mit der GGA im Gegensatz zu der LDA erhält. Die Zuordnung der Bänder ist analog zu der oben ausgeführten Interpretation der Zustandsdichte. Die unteren Bänder können hauptsächlich dem Sauerstoff zugeordnet werden, oberhalb von ca. -4 eV haben die Bänder überwiegend Palladium-Charakter, was noch einmal die gewichtete Darstellung der Bandstruktur der GGA in Abbildung 3.20 verdeutlicht.

Wie in den Abbildungen 3.18 und 3.19 zu sehen ist ergibt sich für das Palladiumoxid keine Bandlücke, sondern es ist eine Überlappung der Bänder aus Valenzund Leitungsbereich am M-Punkt zu erkennen. Auch Park et al. [20] haben bei ihren Berechnungen der Bandstruktur mit der FP-LAPW und der FLMTO (full-potential

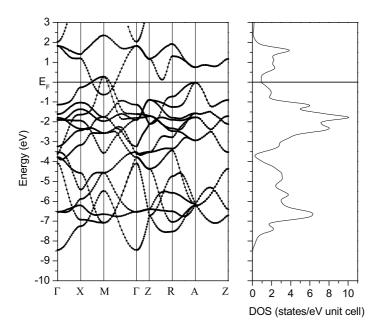


Abbildung 3.18: Elektronische Bandstruktur und Zustandsdichte für den Palladiumfestkörper, GGA

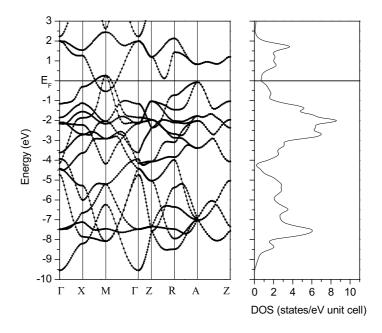


Abbildung 3.19: Elektronische Bandstruktur und Zustandsdichte für den Palladiumfestkörper, LDA

linear muffin-tin-orbital) Methode eine Überlappung am M-Punkt erhalten, wohingegen Hass et al. [21] bei ihrern Rechnungen mit der ASW (augmented spherical wave) Methode eine kleine Bandlücke von etwa 0.1 eV gefunden hatten. In ihrer Diskussion wird dem Valenzbandmaximum am M-Punkt eine komplizierte Mischung aus Pd d, O p und Pd s-Zuständen zugeschrieben, wohingegen das Minimum des Leitungsbandes am M-Punkt aus reine Pd d-Zuständen bestehen soll. Vergleicht man die elektronische Struktur des PdO mit der des analogen 3d Nickeloxids (NiO), stellt man grundsätzliche Unterschiede fest. Im NiO ist die Bandlücke eine Folge der starken Korrelation der lokalisierten 3d Elektronen. Im PdO hingegen sind die 4d-Orbitale viel diffuser mit einer viel schwächerern Elektron-Elektron Wechselwirkung. Seine Bandlücke kommt durch die Aufspaltung dieser Pd 4d-Zustände im tetragonalen Kristallfeld zustande, wodurch sich die Gesamtenergie des Systems verringert [43, 44]. Somit ist die Beschreibung der Bandstruktur mit der LDA und der GGA durchaus vernünftig und die fehlende Bandlücke kann sich bereits durch eine leichte Verschiebung des untersten Leitungsbandes ergeben [20].

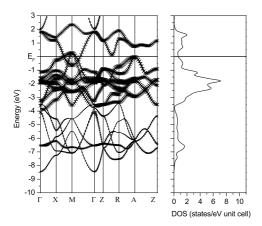
Es ist zudem interessant, ob eine Abweichung von der optimalen Gitterkonstante einen Einfluß auf die Lage der Bänder hat. In Abschnitt 3.2.2 wurde bereits erläutert, dass der Bereich für die Gitterkonstante allein durch Berücksichtigung der thermischen Energie bei Raumtemperatur recht groß sein kann. Die Bandstrukturen, die sich aus Berechnungen mit verschiedenen Gitterkonstanten aus diesem Bereich ergeben, zeigen aber keine großen Veränderungen gegenüber den ursprünglichen und führen ebenfalls nicht zu der Bildung einer Bandlücke.

Auch experimentell ist es noch nicht gelungen, einen genauen Wert für die Bandlücke zu bestimmen, sondern die Werte variieren zwischen 0.8 eV und 2.67 eV [16–19,41]. Allerdings ist hier eindeutig, dass Palladiumoxid ein Halbleiter ist und eine Bandlücke besitzt. Eine Erklärung für die Abweichung der theoretischen Ergebnisse (metallischer Leiter) von den experimentellen (Halbleiter) ist, dass die Dichtefunktionaltheorie mit den Näherungen für das Austausch-Korrelations-Potential (LDA und GGA) gut für die Beschreibung von Grundzuständen, allerdings weniger brauchbar für die Beschreibung angeregter Zustände ist. Bei der korrekten Beschreibung von Bandlücken handelt es sich aber um eine Eigenschaft des angeregten Zustandes, so dass man z.B. die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie oder die Vielteilchenstörungstheorie (GW-Näherung) zur Lösung des Problems heranziehen müsste.

# 3.3 Palladiumoxidoberfläche, PdO (1 0 0)

Bei katalytischen Oxidationsreaktionen an Oberflächen der Übergangsmetalle hat sich das Interesse an den dabei gebildeten Oberflächenoxiden in der letzten Zeit stark vergrößert, da man festgestellt hat, dass diese Oxide eine wichtige Rolle bei der Katalyse spielen können. Es gibt sogar Fälle, bei denen die katalytische Aktivität, die bisher dem Metall zugeschrieben wurde, jetzt auf das Oxid zurückgeführt wird [36, 45, 46].

Untersuchungen zu der Bildung von Oxiden auf der Pd (1 0 0) Oberfläche konnten bisher keine eindeutigen Aussagen über die Struktur und Aktivität des gebildeten Oxids machen. LEED (low energy electron diffraction) Messungen von Saidy et al.



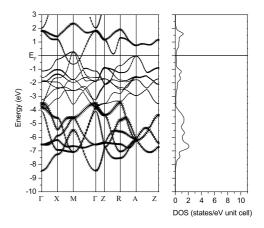


Abbildung 3.20: Gewichtete Bandstruktur und partielle Zustandsdichte für Palladiumoxid (a) mit Palladium-, (b) mit Sauerstoff-Charakter, GGA

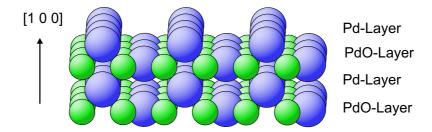


Abbildung 3.21: PdO (1 0 0) Oberfläche mit einer Palladiumschicht in der obersten Lage

[47] wurden so interpretiert, dass es sich bei dem gebildeten Oxid um eine PdO (0 0 1) Schicht auf der Pd (100) Oberfläche handelt. Allerdings ergaben DFT-Rechnungen von Todorova [40], dass diese Geometrie instabil ist. Hinzu kamen STM (scanning tunneling microscopy) Daten, die ebenfalls eine andere Geometrie vorschlugen [48]. Aufgrund dieser Daten wurde ein neues Modell vorgeschlagen, welches einer PdO (1 0 0) Schicht auf der Pd (1 0 0) Oberfläche entspricht und energetisch sehr viel stabiler als das vorherige LEED-Model ist. In Anlehnung an dieses Modell wird für diese Arbeit ebenfalls die (1 0 0) Oberfläche des Palladiumoxids ausgewählt, um zu untersuchen, wie die strukturellen und elektronische Eigenschaften dieser Oberfläche des Volumenoxids sind und wie sich diese von denen des Festkörpers unterscheiden. Betrachtet man den PdO-Festkörper in der [1 0 0]-Richtung, so erhält man abwechselnd zwei verschiedene Lagen. Die eine Lage enthält nur Palladium-Atome (Pd-Lage), die andere Palladium- und Sauerstoff-Atome (PdO-Lage). Somit kann die (1 0 0) Oberfläche entweder mit einer Pd-Lage (Abbildung 3.21) oder einer PdO-Lage (Abbildung 3.22) abschließen. In dieser Arbeit wird exemplarisch zunächst nur die Terminierung mit PdO in der obersten Lage betrachtet. Beide der hier auftretenden Terminierungen gehören zu den sogenannten polaren Terminierungen [10]. Betrachtet man ganz allgemein Metalloxidoberflächen, so können diese aufgrund von einfachen elektrostatischen Überlegungen, bei denen den einzelnen Atomen die formalen Oxidationszahlen des Festkörpers zugewiesen werden (O<sup>2-</sup> und M<sup>x+</sup>), in

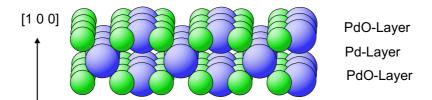


Abbildung 3.22: PdO (1 0 0) Oberfläche mit einer Palladiumoxidschicht in der obersten Lage

drei Gruppen eingeteilt werden. Zu der ersten Gruppe gehören Oberflächen, bei denen jede Lage parallel zur Oberfläche ladungsneutral ist. Die zweite Gruppe bilden solche Oberflächen, bei denen zwar nicht jede Lage einzeln neutral ist, dafür aber das Gesamtdipolmoment einer Wiederholungseinheit verschwindet. Die dritte Gruppe schließlich setzt sich aus den polaren Oberflächen zusammen, bei denen weder die Lagen an sich neutral sind noch das Dipolmoment sich innerhalb einer Wiederholungseinheit aufhebt. Bei theoretischen Untersuchungen von Oxidoberflächen werden meist nur Oberflächenzusammensetzungen der ersten und zweiten Gruppe betrachtet [11, 12]. Diese sollten energetisch günstiger sein, da einerseits hierbei die Anzahl der getrennten Bindungen oft minimal ist und andererseits polare Oberflächen in diesem einfachen elektrostatischen Modell ein unendliches Dipolmoment besitzen und somit instabil sein sollten. Eine Folge der Instabilität wäre dann z.B. eine Rekonstruktion der Oberfläche. Es wurde allerdings kürzlich gezeigt, dass unter bestimmten thermodynamischen Bedingungen auch polare Terminierungen stabil sein können [13–15]. Daher ist es auch von besonderem Interesse, ob die hier untersuchte, polare Terminierung stabil ist und welchen Einfluß z.B. auftretende Relaxationen der Oberfläche auf deren Stabilität haben.

Zur theoretischen Beschreibung der Oberfläche wird die in Abschnitt 2.3.3 erläuterte Superzellenmethode verwendet. Die dabei verwendete Einheitszelle der Oberfläche ist in Abbildung 3.28 eingezeichnet. Der slab wird in z-Richtung so positioniert, dass er genau in der Mitte der Superzelle liegt und symmetrisch von Vakuum umgeben ist (siehe auch Abbildung 2.2). Zudem wird der slab so konstruiert, dass sich für die oberste und unterste Lage zwei identische Oberflächen ergeben. Dadurch wird zum einen die Symmetrie der Superzelle erhöht, was sich positiv auf den Rechenaufwand auswirkt, und zum anderen die Berechnung der Oberflächenenergie (Abschnitt 3.3.1) vereinfacht. Als Austausch-Korrelations-Potential wird für alle Rechnungen die GGA verwendet.

## 3.3.1 Oberflächenenergien

Im Gleichgewicht kann ein Einkomponentensystem gänzlich durch die innere Energie E beschrieben werden, die von der Entropie S, dem Volumen V und der Zahl der Teilchen N des Systems abhängt.

$$E = TS - pV + \mu N \tag{3.1}$$

Spaltet man nun einen Festkörper in einer beliebigen Richtung, so entsteht eine Oberfläche der Größe A. Da dies kein spontaner Prozess ist, muss sich die Gesamt-

energie des Systems um einen Betrag proportional zu A vergrößern. Die Proportionalitätskonstante ist die Oberflächenenergie  $\gamma$  [49]:

$$E = TS - pV + \mu N + \gamma A \tag{3.2}$$

Durch Identifikation der freien Gibbs Energie G = E - TS + PV kann man Gleichung (3.2) nach  $\gamma$  auflösen und erhält für die Oberflächenenergie folgenden Ausdruck:

$$\gamma = \frac{1}{A} \left[ G^{surface} - N\mu \right] \tag{3.3}$$

Für den speziellen Fall der Palladiumoxidoberfläche am absoluten Nullpunkt  $(T=0~\mathrm{K})$  und im Vakuum  $(p=0~\mathrm{atm})$  kann somit die Oberflächenenergie (unter Vernachlässigung der Nullpunktsschwingungen) aus den absoluten Energien der DFT-Rechnungen erhalten werden:

$$\gamma = \frac{1}{2A} \left[ E_{PdO}^{slab}(N_{Pd}, N_O) - N_O \frac{1}{2} E_{PdO}^{bulk} + (N_O - N_{Pd}) E_{Pd}^{bulk} \right]$$
(3.4)

Hierbei ist  $E_{PdO}^{slab}$  die absolute Energie des Palladiumoxid-slabs in der Superzelle,  $N_{Pd}$  und  $N_O$  sind die Anzahlen der Palladium- bzw. Sauerstoffatome im slab und  $E_{PdO}^{bulk}$  und  $E_{Pd}^{bulk}$  sind die absoluten Energien des Palladiumoxid- bzw. Palladium-Festkörpers. Es wird durch die doppelte Fläche 2A geteilt, da der slab in der hier verwendeten symmetrischen Superzelle zwei identische Oberflächen besitzt. Alle hier aufgeführten Oberflächenenergien werden mit dieser Formel berechnet.

## 3.3.2 Konvergenztests

Für die Berechnung der Oberflächeneigenschaften ist es wie auch im Festkörpervolumen notwendig, einen optimalen Basissatz zu finden. Die Tests hierfür werden in dieser Arbeit auf die Anzahl der k-Punkte und die Abschneideenergie  $E_{max}^{wf}$  beschränkt, hinzu kommen allerdings für eine Oberflächenrechnung die Anzahl der Lagen eines Palladiumoxid-Abschnittes (slab) sowie die Dicke des Vakuums (siehe Abschnitt 2.3.3). Die Linearisierungsenergien für den Sauerstoff werden wie schon beim PdO-Festkörper (siehe Abschnitt 3.2.2) nicht automatisch gefunden und müssen für alle Rechnungen an das Ferminiveau angegelichen werden ( $\Delta E_F(O, 2s) \approx 1.4$  Ry,  $\Delta E_F(O, 2p) \approx 0.35$  Ry)

#### k-Punkte

Der Test für die **k**-Punkte wird mit einer Superzelle, die 3 Lagen PdO und 21.4 Å Vakuum enthält, durchgeführt.  $E^{wf}_{max}$  beträgt 17 Ry und die Anzahl der irreduziblen **k**-Punkte wird von 2 auf 28 in acht Schritten erhöht. Für die Berechnung der Oberflächenenergie  $\gamma$  nach Gleichung (3.4) werden die absoluten Energien für den Palladium- und den Palladiumoxid-Festkörper mit optimierten Gitterkonstanten, gleicher Abschneideenergie und äquivalentem MP-Gitter verwendet. Wie in Abbildung 3.23 zu erkennen, ist der Einfluß der **k**-Punkte auf die Oberflächenenergie schon ab einer Anzahl von 8 irreduziblen **k**-Punkten gering. Sicherheitshalber werden jedoch weitere Rechnung mit 12 irreduziblen **k**-Punkten, MP-Gitter [4 × 7 × 1], durchgeführt.

MP-Gitter	<b>k</b> -Punkte	$\gamma ({ m meV/\AA}^2)$
	(irred.)	(GGA)
$[1 \times 3 \times 1]$	2	95
$[2 \times 5 \times 1]$	6	69
$[3 \times 7 \times 1]$	8	55
$[4 \times 7 \times 1]$	12	57
$[5 \times 9 \times 1]$	15	57
$[5 \times 10 \times 1]$	18	56
$[6 \times 11 \times 1]$	24	57
$[7 \times 13 \times 1]$	28	56

Tabelle 3.14: Oberflächen<br/>energie  $\gamma$  für verschiedene **k**-Punktsätze für die Palladium<br/>oxidoberfläche

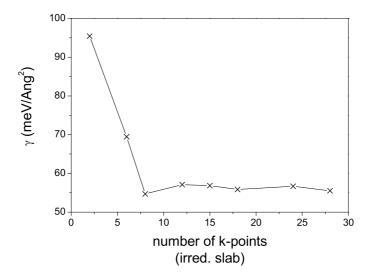


Abbildung 3.23: Abhängigkeit der Oberflächenergie  $\gamma$  von dem **k**-Punktsatz für die Palladiumoxidoberfläche

$E_{max}^{wf}$ (Ry)	$\gamma~({ m meV/\AA}^2)$
15	59
16	57
17	56
18	55

$E_{max}^{wf}$ (Ry)	$\gamma \; ({ m meV/\AA}^2)$
19	53
20	50
22	49
24	49

Tabelle 3.15: Oberfllächenenergie  $\gamma$  für verschiedene Abschneideenergien  $E_{max}^{wf}$  für die Palladiumoxidoberfläche

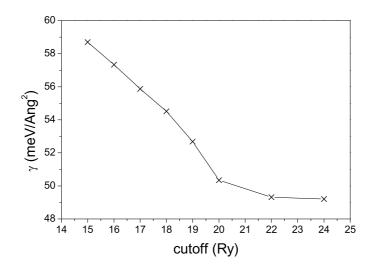


Abbildung 3.24: Abhängigkeit der Oberflächenenergie  $\gamma$  von der Abschneideenergie  $E_{max}^{wf}$  für die Palladiumoxidoberfläche

# Abschneide<br/>energie $E_{max}^{wf}$

Der Test für die Abschneideenergie wird mit der gleichen Superzelle, die auch für den  $\mathbf{k}$ -Punkttest verwendet wird, durchgeführt. Die Anzahl der irreduziblen  $\mathbf{k}$ -Punkte beträgt hier 18 und für die Ermittlung der Oberflächenergie werden die absoluten Energien des Palladium- und Palladiumoxid-Festkörpers mit äquivalentem MP-Gitter und jeweils gleicher Abschneideenergie benutzt. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.24 dargestellt. Für eine Abschneideenergie von  $E_{max}^{wf} = 20$  Ry befindet man sich eindeutig im konvergierten Bereich. Allerdings beträgt auch der Unterschied in der Oberflächenenergie zu der Berechnung mit  $E_{max}^{wf} = 17$  Ry nur 6 meV/Å, so dass die Konvergenz in Bezug auf  $E_{max}^{wf}$  recht gut ist (man beachte auch die unterschiedliche Skalierung der y-Achse in Abbildung 3.23 und 3.24). Für weitere Berechnungen wird hier zunächst eine Abschneideenergie von  $E_{max}^{wf} = 20$  Ry gewählt.

#### Anzahl der PdO-Schichten

Wie bereits in Abschnitt 2.3.3 erläutert muß bei der theoretischen Behandlung von Oberflächen mit der Superzellenmethode untersucht werden, wieviel Schich-

Anzahl der PdO-Lagen	$\gamma ({ m meV/\AA}^2)$
3	52
5	47

Anzahl der PdO-Lagen	$\gamma ({ m meV/\AA}^2)$
7	47
9	47

Tabelle 3.16: Oberfllächenenergie  $\gamma$  für verschiedene Anzahlen an PdO-Schichten in der Superzelle

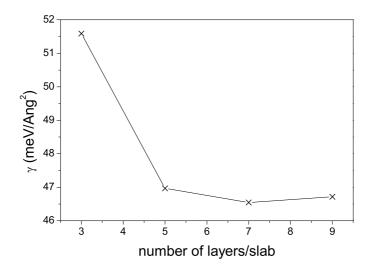


Abbildung 3.25: Abhängigkeit der Oberflächenenergie  $\gamma$  von der Anzahl der PdO-Schichten in der Superzelle

ten benötigt werden, so dass diese den Festkörper ausreichend beschreiben und die jeweils oberste und unterste Schicht eines slabs sich nicht gegenseitig beeinflußen. Bei diesem Test wird die Größe der Superzelle konstant gehalten und die Anzahl der Lagen auf 5, 7 und 9 erhöht und zwar immer so, dass die äusserste Schicht einer PdO Terminierung entspricht. Das Vakuum zwischen den einzelnen slabs wird dementsprechend kleiner. Die Anzahl der irreduziblen **k**-Punkte beträgt 12,  $E_{max}^{wf}=20$  Ry. Abbildung 3.25 zeigt deutlich, dass 5 Schichten Palladiumoxid ausreichen, um den Festkörper zu repräsentieren. Allerdings wird für die Relaxation der Oberfläche eine Superzelle mit 7 Schichten PdO verwendet, da jeweils die äußersten zwei Schichten relaxiert werden sollen und bei 5 Lagen dann nur eine Lage in der Mitte konstant gehalten würde. Deshalb wird der folgende Vakuumtest mit 7 Lagen Palladiumoxid durchgeführt.

#### Vakuumdicke

Die Vakuumdicke ist eine weitere Variable, die bei der Konstruktion einer Superzelle zu beachten ist. Das Vakuum zwischen zwei *slabs* muß so groß gewählt sein, dass sie sich nicht gegenseitig beeinflußen, d.h. dass die oberste Schicht des einen *slabs* nicht

mit der untersten Schicht des nächsten wechselwirkt. Da die Dicke des Vakuums einen nicht so großen Einfluß auf die Rechenzeit hat, wird das Vakuum meist recht großzügig gewählt. Ausreichend ist oft ein Wert von 10-15 Å.

Für den Vakuumtest wird die Superzelle in z-Richtung von 24.4 Å auf 36.6 Å vergößert, was einer Vergrößerung des Vakuums von 15.3 Å auf 27.5 Å entspricht. Die Energiedifferenz zwischen den beiden absoluten Energien beträgt ca. 0.03 eV, was einem Unterschied von  $< 1 \; meV$  in der Oberflächenergie  $\gamma$  entspricht und somit ein zu vernachlässigender Betrag ist. Die Dicke des Vakuums ist daher ausreichend und muss nicht verändert werden.

#### 3.3.3 Oberflächenrelaxation

Bei der Bildung von Oberflächen durch Spalten eines Festkörpers kann es durch die dabei auftretenden Kräfte zu einer Neuordnung der Atome an der Oberfläche kommen, die meist zu einer Erniedrigung der Oberflächenenergie führt. Für diese strukturellen Verzerrungen gibt es zwei grundsätzliche Möglichkeiten: Rekonstruktion und Relaxation [8].

Die Rekonstruktion einer Oberfläche hat weitreichende Veränderungen zur Folge, da hier die Atome ihre Position, die sie im Festkörper besetzt haben, so verändern, dass sich die Periodizität der Oberfläche ändert. Bei der Relaxation hingegen wird die laterale Periodizität beibehalten. Bei einfachen Oberflächen wie der hier betrachteten PdO (1 0 0) Oberfläche interessiert vor allem die vertikale Verlagerung des Schwerpunktes der einzelnen Lagen: dabei rückt die äußerste Lage in Bezug auf den Festkörper nach innen oder außen und auch die zweite Lage kann ihre Position verändern, allerdings oft nicht so stark wie die erste. Je nachdem, ob die Bindungen im Festkörper eher ionisch oder eher kovalent sind, gibt es verschiedene Modelle, die den mikroskopischen Mechanismus der Relaxation zu beschreiben versuchen [8].

In ionischen Verbindungen kommt es aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen zu weitreichenden Anziehungskräften, die das Kristallgitter komprimieren. Wird nun eine Oberfläche gebildet, lässt die Kompression durch die geringer Koordination der Oberflächenatome nach und sie sollten sich nach außen bewegen (Oberflächenexpansion). In kovalenten Verbindungen kommt es hingegen meist zu einer Kompression der Oberfläche. Eine Erklärung hierfür ist z.B., dass die ungesättigten Bindungen der Oberflächenatome benutzt werden, um ihre Bindung zu den unteren Lagen zu verstärken (Rückbindung), was dann zu einer Oberflächenkompression führt.

Die Bindungen in Metalloxiden haben sowohl kovalenten als auch ionischen Charakter, so dass man sich nicht auf eines der beiden Modelle festlegen kann. Um die Relaxation der Palladiumoxid (1 0 0) Oberfläche mit Palladium- und Sauerstoffatomen in der obersten Lage zu berechnen, kann mit dem Programm WIEN 97 eine Geometrieoptimierung durchgeführt werden. Hierbei werden für eine Geometrie zunächst die Kräfte auf die Atome berechnet und anschließend die Atompositionen entsprechend verändert. Für die neue Geometrie werden wiederum die Kräfte ermittelt und es werden so lange weitere Geometrieschritte durchgeführt bis die Kräfte auf die Atome entsprechend klein sind und diese sich in ihrer Gleichgewichtsposition befinden. Für die Geometrieoptimierung wird hier ein sieben Lagen slab benutzt und die beiden äußersten Lagen werden relaxiert. Die Anzahl der irreduziblen k-Punkte beträgt 12 und  $E_{max}^{wf} = 20$  Ry. Die relaxiert PdO (1 0 0) Oberfläche ist in Abbildung

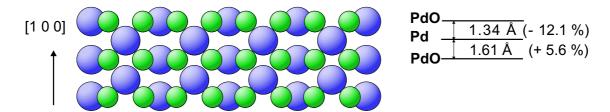


Abbildung 3.26: Relaxation der beiden äußersten Schichten der Palladiumoxid (1 0 0) Oberfläche

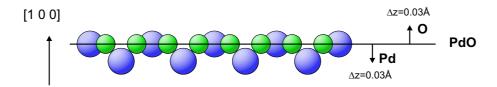


Abbildung 3.27: Unterschiedliche Relaxation der Sauerstoff- und Palladiumatome der äußersten Schicht der Palladiumoxid (1 0 0) Oberfläche

3.26 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich der Abstand zwischen der ersten und zweiten Lage deutlich verringert (-12.1 %), der Abstand zwischen zweiter und dritter Lage sich hingegen leicht vergrößert (+ 5.6 %), was typisch für eine sogenannte oszillatorische Mehrlagenrelaxation ist [?]. Die größere Relaxation der ersten Lage im Vergleich zur zweiten läßt sich dadurch erklären, dass sich bei den Atomen in der ersten Lage durch die Bildung der Oberfläche die Koordination im Vergleich zum Festkörper verändert hat. Wie in dem Modell für kovalente Bindungen beschrieben kommt es vermutlich zu einer Rückbindung der ungesättigten Bindungen mit den unteren Lagen und somit zu einer Oberflächenkompression. Die Koordination der Atome der zweiten Lage ist hingegen erhalten geblieben, hier ändern sich lediglich die Bindungsabstände, so dass die Relaxation weniger stark ist.

Zusätzlich kann bei der Relaxation von Lagen, die sich aus zwei verschiedenen Atomsorten zusammensetzen, ein sogenanntes rumpling auftreten. Das bedeutet, dass die unterschiedlichen Atomsorten der Lage verschieden stark relaxieren. Dieser Effekt tritt auch bei den Palladium- und Sauerstoffatomen der PdO-Oberfläche auf (Abbildung 3.27). Eine Ursache hierfür sind unterschiedlich starke Kräfte, die auf die Anionen und Kationen aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenkoordinierung wirken. Die Sauerstoffatome liegen etwas oberhalb, die Palladiumatome unterhalb der mittleren Relaxation der obersten Lage. Desweiteren ist eine leichte laterale Verschiebung der Sauerstoffatome der obersten Lage zu erkennen (Abbildung 3.28). Sie kommt vermutlich durch die fehlenden Bindungen zu dem im Festkörper direkt darüberliegenden Palladiumatom zustande.

Wie eingangs erwähnt sollte die Relaxation der Oberfläche zu einer Verringerung der Obeflächenenergie führen. Vergleicht man die Energie der PdO (1 0 0)-Oberfläche vor und nach der Relaxation, so ist ein deutlicher Energiegewinn von 34 % zu beobachten ( $\gamma = 47~{\rm meV/\mathring{A}^2},~\gamma_{relax} = 31~{\rm meV/\mathring{A}^2}$ ). Die berechneten Oberflächenenergien liegen zudem in einem ähnliche Bereich wie bereits früher ermittelte Oberflächenenergie für Übergangsmetalle (70-220 meV/ $\mathring{A}^2$ ) [50] und geben somit auch ein Hinweis darauf, dass die PdO (1 0 0)-Oberfläche in dieser Terminierung durchaus stabil

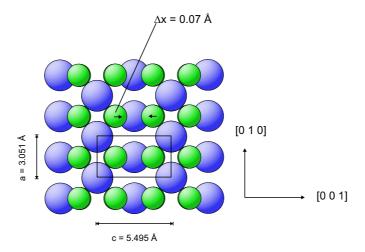


Abbildung 3.28: Laterale Relaxation der Sauerstoffatome in der obersten Lage der Palladiumoxid (1 0 0) Oberfläche

sein könnte, obwohl sie zu den in Abschnitt 3.3 beschriebenen polaren Oberflächen gehört. Auch das in polaren Terminierungen auftretende Dipolmoment sollte durch die Relaxation der Oberfläche verkleinert werden, was sich z.B. in einer Verringerung der Austrittsarbeit  $\Phi$  bemerkbar machen sollte. Die Austrittsarbeit entspricht der minimalen Energie, die man benötigt, um ein Elektron aus dem Festkörpervolumen ins Vakuum zu bringen. Bei der Relaxation der PdO-Oberfläche verringert sich  $\Phi$  um ca. 3 % von 6.5 eV auf 6.3 eV.

Um noch weiter Informationen über die Eigenschaften der PdO (1 0 0)-Oberfläche zu erhalten, wird im folgenden die elektronische Struktur der relaxierten Oberfläche mit der des PdO-Festkörpers verglichen.

## 3.3.4 Elektronische Eigenschaften der Oberfläche

Die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche werden beispielhaft anhand zweier Aspekte, der Zustandsdichte und der Verschiebung der Rumpfniveaus an der Oberfläche (surface core level shifts, SCLS), untersucht.

In Abbildung 3.29 ist ein Vergleich der partiellen Zustandsdichten des Palladiums im PdO-Festkörper mit denen der mittleren sowie der obersten Lage im slab dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Zustandsdichte der Palladiumatome der mittleren Lage der partiellen Zustandsdichte des PdO-Festkörpers sehr ähnlich ist. Das ist eine weitere Bestätigung dafür, dass die Anzahl der Lagen im slab ausreichend ist, da in der Mitte des slabs die elektronischen Eigenschaften des Festkörpers gut repräsentiert sind. An der Oberfläche hingegen zeigt sich eine deutliche Verschiebung der Zustandsdichte zum Fermieniveau, was eine Auswirkung der nicht abgesättigten Bindungen an der Oberfläche sein kann. Bei dem Vergleich der partiellen Zustandsdichten des Sauerstoffs ist die gleiche Tendenz zu erkennen (Abbildung 3.30): die Zustandsdichte der Sauerstoffatome der dritten Lage weist keine wesentlichen Unterschiede zu der im PdO-Festkörper auf, wohingegen sich die Zustandsdichte der Sauerstoffatome an der Oberfläche deutlich zum Ferminiveau hin verschiebt.

Durch den Vergleich der partiellen Zustandsdichten des Palladiums und des Sau-

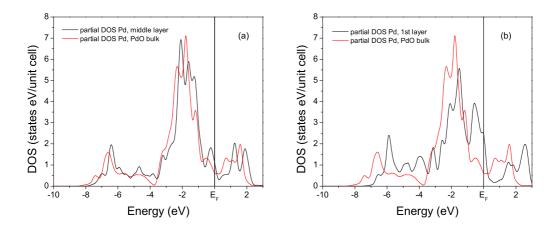


Abbildung 3.29: Partielle Zustandsdichte der Palladiumatome im Festkörper im Vergleich mit den partiellen Zustandsdichten der Pd-Atome der (a) mittleren und (b) obersten Lage

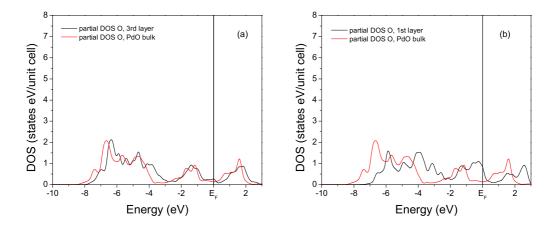


Abbildung 3.30: Partielle Zustandsdichte der Sauerstoffatome im Festkörper im Vergleich mit den partiellen Zustandsdichten der O-Atome der (a) dritten und (b) obersten Lage

erstoffs im Festkörper und an der Oberfläche sind wesentliche Änderungen in der elektronischen Struktur zu erkennen, deren Ursache hauptsächlich in der veränderten Koordination der Oberflächenatome liegt. Allerdings kommt es auch an der Oberfläche nicht zu der Ausbildung einer Bandlücke (siehe die Diskussion in Abschnitt 3.2.4).

Auch die Verschiebung der Rumpfniveaus für Atome an der Oberfläche (SCLS) kann Aufschluß über die veränderte Koordination der Atome geben. Da die Orbitale der Rumpfelektronen eher kompakt sind und man annimmt, dass sie nicht an den Bindungen zwischen Atomen direkt beteiligt sind, kann eine Verschiebung ihrer Energieniveaus Informationen über die lokale elektronische Struktur um ein Atom herum liefern [51]. Die SCLS ( $\Delta_{SCLS}$ ) ist definiert als der Unterschied in der Energie, die man benötigt, um ein Rumpfelektron entweder aus der Oberfläche oder aus dem Festkörper zu entfernen:

$$\Delta_{SCLS} = [E^{Oberfl}(n_c - 1) - E^{Oberfl}(n_c)] - [E^{Festk}(n_c - 1) - E^{Festk}(n_c)]$$
 (3.5)

 $E(n_c)$  ist die absolute Energie eines Systems als Funktion der Anzahl der Elektronen  $n_c$  in einem bestimmten Rumpfniveau c. Wird nur der ursprüngliche Zustand betrachtet, der die Änderung in der elektronischen Struktur der ungestörten Oberfläche wiedergibt, vereinfacht sich Gleichung (3.5) zu (sogenannte *initial-state Näherung*):

$$\Delta_{SCLS}^{initial} \approx -\left[\epsilon_c^{Oberfl}(n_c) - \epsilon_c^{Festk}(n_c)\right]$$
(3.6)

Hierbei sind  $\epsilon_c$  die Kohn-Sham-Eigenwerte des Rumpfniveaus c, so dass sich die Näherung der SCLS einfach durch die Veränderung der Orbitaleigenwerte ergibt. Für die nicht relaxierte PdO (1 0 0) Oberfläche ergibt sich für die Palladiumatome eine Verschiebung von  $\Delta_{SCLS}^{initial}(\text{Pd}|3d) = -0.335 \text{ eV}$  und für die Sauerstoffatome von  $\Delta_{SCLS}^{initial}(\text{O}|1s) = -1.420 \text{ eV}$ . Für die relaxierte Oberfläche ergeben sich etwas kleinere Werte von  $\Delta_{SCLS}^{initial}(\text{Pd }3d) = -0.086 \text{ eV} \text{ und } \Delta_{SCLS}^{initial}(\text{O }1s) = -1.190 \text{ eV}.$ Deutlich ist zu erkennen, dass den Sauerstoffatomen ein Palladiumatom als nächster Nachbar fehlt, und durch diese Unterkoordinierung ein sehr große Verschiebung der Rumpfniveaus entsteht. Die Palladiumatome hingegen behalten in der betrachteten Terminierung zumindest ihre nächste Nachbar-Schale bei, wodurch die SCLS sehr viel kleiner ist. Die SCLS der Atome der unteren Lagen sind im Vergleich zu denen der Oberfläche noch sehr viel kleiner (sie betragen nur 30 – 40 % der SCLS der Oberflächenatome), woraus sich vermuten läßt, dass die Störung der elektronischen Struktur durch die Oberfläche eher lokal ist und nur wenige Lagen beeinflußt. Die kleineren Werte für die relaxierte Oberfläche im Vergleich zur nicht relaxierten weisen darauf hin, dass durch die Relaxation die Atome der Oberfläche sich trotz der fehlenden Bindungen dem Zustand im Festkörper anzunähern versuchen.

Die Untersuchung der Zustandsdichte und der SCLS zeigt, dass sich deutliche Unterschiede in der elektronischen Struktur der Atome an der Oberfläche im Vergleich zu denen im Festkörper ergeben, sowohl im Valenz- als auch im Rumpfbereich. Im weiteren wäre es interessant zu untersuchen, wie sich im Vergleich zu diesen Ergebnissen andere PdO-Oberflächen verhalten, welche sich als stabil erweisen und welche Zusammenhänge sich zwischen Stabilität und Polarität einer solchen Oberfläche ergeben.

# Kapitel 4

# Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Palladium, Palladiumoxid und der PdO (1 0 0) Oberfläche mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie untersucht. Besonderer Wert wurde auf ausführliche Konvergenztests gelegt, um einerseits mit den verschiedenen Parametern des Programms vertraut zu werden und andererseits um Fehler durch einen nicht ausreichend konvergierten Basissatz zu vermeiden. Die Berechnungen für die beiden Festkörper wurden sowohl mit der LDA als auch der GGA als Näherung für das Austausch-Korrelationspotential durchgeführt.

Die für den Palladium-Festkörper erhaltenen Werte für die Gitterkonstante stimmen gut mit experimentellen und früheren theoretischen Ergebnissen überein. Typisch hierbei ist auch der etwas zu kleine Wert, den man mit der LDA erhält, sowie der etwas zu große mit der GGA. Bei dem Palladiumoxid-Festkörper zeigt sich eine ähnlich Tendenz. Die berechnete Potentialfläche für den PdO-Festkörper in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten a und dem Verhältnis der beiden Gitterkonstanten c/a erweist sich als sehr flach und länglich, so dass man schon durch eine geringen Energieaufwand eine großen Bereich für die Gitterkonstanten abdecken kann, was wiederum eine starke Temperaturabhängigkeit impliziert. Die experimentell gefundene Halbleitereigenschaft des PdO konnte durch die Berechnung der elektronischen Struktur nicht reproduziert werden. Es ergibt sich eine Überlappung der Bänder aus Valenzund Leitungsbereich am M-Punkt. Da die Bandlücke im PdO durch eine Aufspaltung der d-Orbitale im tetragonalen Kristallfeld verursacht wird, und nicht wie z.B. im NiO durch die starke Korrelation lokalisierter Elektronen, ist die Beschreibung der elektronischen Struktur im Rahmen der GGA und der LDA dennoch vernünftig. Qualitativ ergaben sich auch gute Ubereinstimmung mit experimentellen und anderen theoretischen Ergebnissen. Der Fehler in der Beschreibung der Bandlücke kommt hauptsächlich dadurch zustande, dass die Dispersion der Bänder in diesen Näherungen zu groß ist. Auch die in der GGA erwartete kleinere Dispersion war nicht ausreichend, um eine Bandlücke zu ergeben. Somit kann auch diese Arbeit keine neuen Erkenntnisse über die Größe der Bandlücke im PdO, die bisher sowohl experimentell als auch theoretisch noch nicht genau bekannt ist, liefern. Eine bessere Beschreibung der Bandlücke könnte man wahrscheinlich mit Theorien erhalten, die sich im Gegensatz zu der LDA und der GGA in der DFT dazu eignen, den angeregten Zustand eines Systems zu beschreiben (z.B. zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie oder die Vielteilchenstörungstheorie (GW-Näherung) ).

Bei der Untersuchung der PdO (100) Oberfläche gab es mehrere interessante Aspekte. Zum einen, wie sich die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von denen des Festkörpers unterscheiden und zum anderen, ob die Oberfläche, die zu den sogenannten polaren Obeflächen gehört, überhaupt stabil ist. Für die Berechnungen wurde nur die Terminierung mit Sauerstoff- und Palladiumatomen in der obersten Lage verwendet. Es stellte sich heraus, dass die Oberflächenergie dieser PdO (100) Oberfläche in einem Bereich liegt, der auch für die Oberflächenenergien von verschiedenen Übergangsmetallen typisch ist. Somit könnte die Oberfläche durchaus stabil und eventuell auch bei der Bildung polykristalliner PdO-Filme experimentell zu beobachten sein. Die Zustandsdichten der Atome an der Oberfläche zeigten deutliche Abweichungen von denen im Festkörper, was auf die ungesättigten Bindungen an der Oberfläche zurückgeführt werden kann.

Da über die Eigenschaften der PdO-Oberflächen bisher nahezu nichts bekannt ist, kann diese Arbeit zunächst nur einen Einstieg in dieses Thema bilden. Die aus den Berechnungen des Palladium- und Palladiumoxid-Festkörpers gewonnen Informationen sind hierfür grundlegend. Hierauf aufbauend kann man weitere Untersuchungen anderer PdO-Oberflächen durchführen und diese miteinander vergleichen. Dabei ist auch interessant, ob es besonders stabile Oberflächen gibt und wie deren Stabilität von äußeren thermodynamischen Bedingungen abhängt (z.B. Temperatur, O<sub>2</sub> Partialdruck, etc.). Ein weiterer Aspekt ist der Vergleich der PdO-Oberflächen mit dünnen Filmen von PdO, die sich bei der Oxidation von Palladium auf der Obefläche bilden können. Hierbei ist es noch ungeklärt, welche Rolle diese dünnen Filme bei der katalytischen Aktivität spielen. Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass im Rahmen der DFT mit der GGA als Näherung für das Austausch-Korrelationspotential eine sinnvolle Beschreibung von PdO-Oberflächen möglich ist. Die erhaltenen Ergebnisse bilden somit eine wichtige Grundlage für weitere Arbeiten auf diesem bisher wenig untersuchten Gebiet.

# Anhang A

# A.1 Abkürzungen

 ${\bf DFT} \quad Dichtefunktional \ theorie$ 

LDA Local Density Approximation

# A.2 Variablen und Operatoren

# Literaturverzeichnis

- [1] K. Thampi, M. Grätzel. J. Mol. Catal, **60**:31, (1990).
- [2] M. Tong, G. Dai, D. Gao. Vacuum, **59**:877, (2000).
- [3] G. Groppi, W. Ibashi, M. Valentini, P. Forzatti. Chem. Eng. Sci, 56:831, (2001).
- [4] B. Wen, Q. Sun, W. Sachtler. J. Catal., 204:314, (2001).
- [5] J. McCarty. Catal. Today, 26:283, (1995).
- [6] D. Ciuparu, E. Altman, L. Pfefferle. J. Catal., 203:64, (2001).
- [7] R. Ahuja, S. Auluck, B. Johansson, M. Khan. Phys. Rev. B, 50:2128, (1994).
- [8] R. Masel. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. Wiley-Interscience, New York, (1996).
- [9] J. McBride, K. Hass, W. Weber. Phys. Rev. B, 44:5016, (1991).
- [10] C. Noguera. J. Phys.: Condens. Matter, 12:R367, (2000).
- [11] P. Cox V. Henrich. *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press, Cambridge, (1994).
- [12] C. Noguera. *Physics and Chemistry at Oxide Surfaces*. Cambridge University Press, Cambridge, (1996).
- [13] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögel, M. Scheffler. *Phys. Rev. Lett.*, **81**:1038, (1998).
- [14] X.-G. Wang, A. Chaka, M. Scheffler. Phys. Rev. Lett., 84:3650, (2000).
- [15] K. Reuter, M. Scheffler. Phys. Rev. B, 65:035406, (2001).
- [16] H. Okamoto, T. Aso. Jap. J. Appl. Phys., **6**:779, (1967).
- [17] D. Rogers, R. Shannon, J. Gillson. J. Solid State Chem., 3:314, (1971).
- [18] O. Nilsson, M. Shivaraman. J. Phys. C, 12:1423, (1979).
- [19] E. Rey, M. Kamal, R. Miles B. Royce. J. Mater. Sci., 13:812, (1978).
- [20] K. Park, D. Novikov, V. Gubanov, A. Freeman. Phys. Rev. B, 49:4425, (1994).

- [21] K. Hass, A. Carlsson. Phys. Rev. B, 46:4246, (1992).
- [22] I.N. Levine. Quantum Chemistry. Prentice-Hall, Inc., New Jersey, (2000).
- [23] A. Szabo, N. Ostlund. Modern Quantum Chemistry. Dover Publications, Inc., Mineola, New York, (1989).
- [24] J. Slater. Quantum Theory of Matter. McGraw-Hill, New York, (1968).
- [25] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. *Solid State Physics*. CBS Publishing, Asia Ltd, (1976).
- [26] R.G. Parr, W. Yang. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press, New York, (1989).
- [27] R.M. Dreizler, E.K.U. Gross. *Density Functional Theory*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, (1990).
- [28] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., 77:3865, (1996).
- [29] D.J. Singh. Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method. Kluwer Academic, Boston, (1994).
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz. Wien 97, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Proberties. K. Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, (1999). ISBN 3-9501031-0-4.
- [31] J. Rath, A. Freeman. Phys. Rev. B, 11:2109, (1975).
- [32] H. Monkhorst, J. Pack. Phys. Rev. B, 13:5188, (1976).
- [33] R. Yu, D. Singh, H. Krakauer. Phys. Rev. B, 43:6411, (1991).
- [34] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba, C. Ambrosch-Draxl. Comp. Phys. Commun., 94:31, (1996).
- [35] D. Singh, H. Krakauer, C.J. Wang. Phys. Rev. B, **34**:8391, (1986).
- [36] B. Hendriksen, J. Frenken. (to be published).
- [37] D. Lide (Editor-in-Chief). Handbook of Chemistry and Physics 76. Edition. CRC Press, (1995-1996).
- [38] U. Scherz. Quantenmechanik. Teubner, Stuttgart, Leipzig, (1999).
- [39] J. da Silva. (private communication).
- [40] M. Todorova. (private communication).
- [41] T. Pillo, R. Zimmermann, P. Steiner, S. Hüfner. J. Phys.: Condens. Matter, 9:3987, (1997).
- [42] Y. Holl, G. Krill, A. Amamou, P. Legare, L. Hilaire, G. Maire. Solid State Comm., 32:1189, (1979).

- [43] B. Brandow. Adv. Phys., 26:651, (1977).
- [44] J. Goodenough. Prog. in Solid State Chem., 5:145, (1971).
- [45] H. Over, Y. Kimm, A. Seitsonen, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Morgante, G. Ertl. *Science*, **287**:1474, (2000).
- [46] K. Reuter, M. Ganduglia-Pirovano, C. Stampfl, M. Scheffler. *Chem. Phys. Lett.*, **352**:311, (2002).
- [47] M. Saidy, O. Warren, P. Thiel, K. Mitchell. Surf. Sci. Lett., 494:L799, (2001).
- [48] E. Lundgren, A. Mikkelsen, S. Gray, J. Anders. (to be published).
- [49] A. Zangwill. *Physics at surfaces*. Cambridge University Press, Cambridge, (1988).
- [50] M. Methfessel, D. Hennig, M. Scheffler. Phys. Rev. B, 46:4816, (1992).
- [51] S. Lizzit, A. Baraldi, A. Groso, K. Reuter, M. Ganduglia-Pirovano, c. Stampfl, M. Scheffler, M. Stichler, C. Keller, W. Wurth, D. Menzel. *Phys. Rev. B*, 63:205419, (2001).