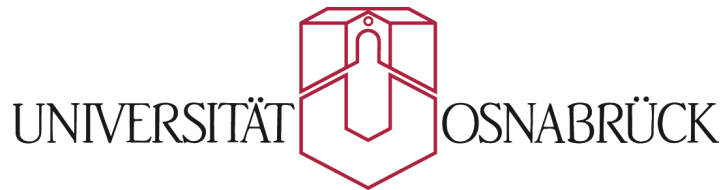


Ab-initio-Untersuchungen von Oberflächen- und Bulksystemen

Dissertation

**vorgelegt von
Andreas Greuling**

Fachbereich Physik



27. Oktober 2010

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Dichtefunktionaltheorie	3
2.1.1	Kohn-Sham-Gleichungen	6
2.1.2	Eigenwerte der Kohn-Sham-Gleichungen	9
2.1.3	Derivative Diskontinuität	10
2.1.4	Basisfunktionen	11
2.1.5	Pseudopotentiale	11
2.1.6	Austauschkorrelationsfunktionale	12
2.2	GW-Approximation und Bethe-Salpeter-Gleichung	14
2.2.1	Greenfunktion und Selbstenergie	14
2.2.2	Hedin's Gleichungen	16
2.2.3	Elektron-Loch-Wechselwirkung und Bethe-Salpeter-Gleichung	18
2.2.4	Elektron-Loch-Wechselwirkungskernel	20
2.2.5	Zusammenfassung	21
3	Programmpakete	23
3.1	SIESTA	23
3.2	GO-Exciton	24
4	TMA auf Rutil-TiO₂(110)	25
4.1	Nicht-Kontakt-Rasterkraftmikroskopie	26
4.2	Dichtefunktionaltheorie	28
4.3	Zusammenfassung	37
5	PTCDA auf Ag(111), manipuliert mit einer 'STM-Spitze'	39
5.1	Berechnung des Abschälvorgangs	39
5.2	Energetik des Systems	42
5.3	Einfluss eines homogenen elektrischen Feldes	47
5.4	Mechanischer Gateeffekt	49
5.5	Untersuchung der Spitze-Probe-Kraft	56
5.6	Zusammenfassung	60
6	Die Bandlücken von TiO₂	62
6.1	Rutil-TiO ₂	62

6.2	Anatas-TiO ₂	69
6.3	Zusammenfassung	72
7	[7]-HCA auf Calcit(10$\bar{1}$4)	73
7.1	Experimentelle Methoden und Ergebnisse	74
7.2	Strukturmodellbildung mit Hilfe von DFT-Rechnungen	77
7.3	Zusammenfassung	79
8	Zusammenfassung	80
A	Materialsysteme	83
A.1	TiO ₂	83
A.2	PTCDA auf Ag(111)	84
A.3	Die Calcit(10 $\bar{1}$ 4)-Oberfläche	86
B	Voronoi Ladungsanalyse	86
C	Abschätzung Diffusionsbarriere	88
	Literaturverzeichnis	89
	Abbildungsverzeichnis	100

1 Einleitung

Heutzutage spielt die Oberflächenphysik bei vielen industriellen Produkten eine wichtige Rolle. So können beispielsweise katalytische Prozesse für eine Schadstoffreduktion im Autoabgaskatalysator [1] oder photokatalytische Prozesse in Wandfarben [2] für einen Abbau von Schadstoffen in der Raumluft sorgen. Weiterhin ermöglichen Kenntnisse der Oberflächenphysik die Entwicklung von funktionalisierten Oberflächensystemen, die zum Beispiel einen Korrosionsschutz erlauben [3]. Auch für die Entwicklung von leistungsfähiger Nanoelektronik für die Konstruktion von Nanocomputern [4] sind Kenntnisse der jeweiligen systemspezifischen Physik unverzichtbar.

Die Entwicklung der angesprochenen industriellen Produkte beruht hierbei letztendlich zu einem großen Teil auf Grundlagenforschung. Um einen möglichst großen Erkenntnisgewinn zu erzielen, werden in der Grundlagenforschung oft zahlreiche experimentelle und theoretische Methoden miteinander kombiniert. Hierbei sind von theoretischer Seite aus insbesondere ab-initio-Methoden von großem Interesse, da diese die Berechnung von Systemeigenschaften basierend auf den grundlegenden physikalischen Prinzipien erlauben, ohne dass experimentell bestimmte Parameter zum Einsatz kommen. Die Unabhängigkeit von experimentellen Daten sorgt für einen gegenüber empirisch beeinflussten Modellen deutlich größeren Gültigkeitsbereich der theoretischen Methoden. Zudem sind ab-initio-Methoden auch als Prognosen für experimentell noch nicht untersuchte Systeme sinnvoll.

In dieser Arbeit setzen wir ab-initio-Methoden zur Untersuchung einiger Oberflächensysteme und eines Bulksystems ein. Im Wesentlichen greifen wir hierbei auf die Dichtefunktionaltheorie (DFT) und die GW-Approximation (GWA) im Rahmen der Vielteilchenstörungstheorie zurück. Die DFT, welche im Wesentlichen auf dem Hohenberg-Kohn-Theorem sowie auf den Kohn-Sham-Gleichungen beruht [5], nimmt eine enorm wichtige Rolle bei der Beschreibung von Festkörpersystemen ein. Unter Verwendung einer lokalen Dichteanäherung (LDA) ermöglicht die DFT eine verlässliche quantitative Beschreibung der Grundzustandseigenschaften eines Systems, wozu insbesondere der strukturelle Aufbau zählt. Experimentelle und mittels DFT-LDA ermittelte Gitterkonstanten weichen häufig nur um etwa 1 % oder weniger voneinander ab. Diese hohe Genauigkeit zu vergleichsweise moderaten Rechenkosten ist insbesondere von Interesse wenn Strukturinformationen benötigt werden, die mit experimentellen Methoden nur schwer zugänglich sind. Dies betrifft unter anderem Adsorbatstrukturen auf Oberflächen. In den Abschnitten 4, 5 und 7 ist dieser Punkt von zentraler Bedeutung, da die derzeit vorliegenden experimentellen Daten zur Strukturbestimmung nicht ausreichen.

Neben den strukturellen Eigenschaften liefern DFT-LDA-Rechnungen auch die elektronischen Niveaus des untersuchten Systems, welche häufig auch als Bandstrukturen interpretiert werden. Im Fall von Halbleitern und Isolatoren unterschätzt DFT-LDA die Bandlücke systematisch. Dies liegt vor allem daran, dass in DFT-LDA keine teilchenartigen Anregungen berücksichtigt werden. Die Vielteilchentheorie bietet ein Konzept, welches auch diese Anregungen korrekt beschreiben kann. Die zentralen Größen sind hierbei Greenfunktionen, welche die Propagation von Elektronen und Löchern und die damit einhergehenden Einteilchenanregungsenergien beschreiben. Die mit diesem Konzept ermittelten Anregungsenergien liefern zuverlässige Quasiteilchenbandstrukturen. Der Begriff Quasiteilchen zielt hierbei darauf ab, dass für die Anregung eines Elektrons die Vielteilchenwechselwirkung eine große Rolle spielt. Die elektronische Anregung eines Systems ist also ein Vielteilchenphänomen, welches teilchen-

artigen Charakter aufweist. In der Vielteilchentheorie sind die Bewegungsgleichungen für die oben erwähnten Greenfunktionen zu lösen. Hierbei tritt ein Selbstenergieoperator auf, der numerisch schwierig zu handhaben ist. Die Bestimmung dieses Operators erfolgt üblicherweise durch die von Hedin und Lundqvist vorgestellte GWA, die in der Regel als Korrektur zu einer zuvor durchgeführten DFT-Rechnung formuliert wird. In dieser Arbeit ist die GWA insbesondere für die Untersuchung in Abschnitt 6 von Bedeutung, da dort Bandlücken bestimmt werden.

In Abschnitt 2 werden zunächst einige Grundlagen zur DFT und der Berechnung von Eigenschaften angeregter Systeme unter Nutzung der GWA und der Bethe-Salpeter-Gleichung behandelt. Anschließend werden in Abschnitt 3 kurz die genutzten Programmpakete charakterisiert. Die folgenden vier Abschnitte befassen sich mit vier voneinander unabhängigen Projekten.

In Abschnitt 4 wird das Adsorptionsverhalten von TMA auf der Rutil-TiO₂(110)-Oberfläche analysiert. Grundsätzlich ist es hierbei von Interesse die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung genauer zu verstehen, da einem dies letztendlich ein besseres Verständnis von Selbstanordnungsprozessen erlaubt. Zur gezielten Konstruktion technologisch relevanter Systeme ist die Ausnutzung von Selbstanordnungsprozessen von großem Interesse.

In Abschnitt 5 untersuchen wir die elektronische Struktur und die Geometrie eines auf der Ag(111)-Oberfläche adsorbierten PTCDA-Moleküls im Detail. Diese Untersuchung ist Teil eines kooperativen Projekts, welches das Ziel hat Quantentransport durch molekulare Drähte näher zu verstehen. Ein fundamentales Problem auf dem Gebiet des Quantentransports ist die zuverlässige Konstruktion und Untersuchung von Metall-Molekül-Metall-Kontakten. Das in dieser Arbeit untersuchte Modellsystem ist in diesem Kontext vielversprechend, da es sowohl experimentell als auch theoretisch gut kontrollierbar ist.

Im folgenden Abschnitt 6 beschäftigen wir uns mit der elektronischen Struktur und den optischen Eigenschaften von Rutil-TiO₂- und Anatas-TiO₂-Kristallen. Technologisch ist TiO₂ unter anderem für Solarzellen [6] und für die Photokatalyse [7, 8] interessant. Hierfür ist ein genaues Verständnis der optischen Eigenschaften von großem Wert.

In Abschnitt 7 erstellen wir schließlich auf Basis von Dichtefunktionaltheorierechnungen ein vereinfachtes Modell zur Adsorption von [7]-HCA auf der Calcit(10 $\bar{1}$ 4)-Oberfläche. Dieses System ist grundsätzlich im Hinblick auf die Konstruktion von Molekularelektronikelementen von Interesse, da [7]-HCA auf der Calcit(10 $\bar{1}$ 4)-Oberfläche unidirektionale drahtartige Strukturen ausbildet. Den Abschluss der Arbeit bildet schließlich eine Zusammenfassung.

2 Grundlagen

Als erstes behandeln wir die Grundlagen zu den ab-initio-Methoden, welche in dieser Arbeit Anwendung finden. In Abschnitt 2.1 beschäftigen wir uns zunächst mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT), mit der Grundzustandseigenschaften von Systemen berechnet werden können. In Abschnitt 2.2 werden die sogenannte GW-Approximation (GWA) und die Bethe-Salpeter-Gleichung (BSG) behandelt. Die GWA ermöglicht es uns im Rahmen der Vielteilchenstörungstheorie Eigenschaften angeregter Systeme zu berechnen. Die BSG spielt hingegen eine zentrale Rolle bei der Berechnung optischer Spektren und kommt bei den Untersuchungen in Abschnitt 6 zum Einsatz.

2.1 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ermöglicht es uns, die quantenmechanischen Grundzustandseigenschaften eines Vielelektronensystems zu berechnen. Zwar muss man in der Praxis auf einige Näherungen zurückgreifen, jedoch wird die Methode aufgrund ihrer numerischen Effizienz und der relativ hohen Güte ihrer Ergebnisse häufig genutzt. In diesem Kapitel gehen wir auf die Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie ein, um das Verständnis der durchgeführten Untersuchungen zu erleichtern. Dabei greifen wir im Wesentlichen auf [9, 10] zurück.

In der Quantenmechanik sind alle Eigenschaften eines Systems in seiner Wellenfunktion Ψ enthalten. Diese Wellenfunktion lässt sich durch Lösung der Schrödingergleichung

$$H\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

bestimmen, welche die räumliche und zeitliche Entwicklung eines Zustandes eines Quantensystems beschreibt. Hierbei sind H ein Hamiltonoperator, \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, \mathbf{r} ein Ortsvektor und t eine Zeitvariable. Durch Separation von Ψ in einen zeit- und ortsabhängigen Teil lässt sich die Schrödingergleichung in ihrer stationären Form als

$$H\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

schreiben, wobei E die Gesamtenergie des Systems ist.

Bevor wir Systeme mit mehreren Atomen betrachten, stellen wir die Schrödingergleichung für ein Elektron mit der kinetischen Energie $-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m}$ auf, welches sich in einem Potential $v(r)$ (zum Beispiel dem eines ortsfesten Atomkerns) bewegt. Die Schrödingergleichung lautet dann

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = \epsilon \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

Die Energieeigenwerte des Einzelelektronensystems werden mit ϵ bezeichnet. Gehen wir nun auf ein Vielelektronensystem über, so sind sowohl die kinetische und potentielle Energie der Elektronen als auch die Wechselwirkung der Elektronen untereinander zu summieren. Man erhält

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + v(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i<j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.4)$$

Dabei ist N die Zahl der Elektronen und $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ die Elektron-Elektron-Wechselwirkung.

Wir beschränken uns in dieser Arbeit wie üblich auf die Nutzung der Born-Oppenheimer-Näherung [11]. Da die Elektronenmasse klein gegenüber der Kernmasse ist, wird in dieser Approximation angenommen, dass die Elektronen instantan der Bewegung der Atomkerne folgen. Dies erlaubt, die Schrödingergleichung für das elektronische System im bezüglich des Elektronensystems externen Coulombpotential der Atomkerne zu lösen. Für ein einzelnes Atom mit der Atomposition \mathbf{R} ist das externe Potential gegeben als

$$V_{ext} = \sum_i v(\mathbf{r}_i) = \sum_i \frac{Qq}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} . \quad (2.5)$$

Dabei ist Q die Kernladung und q die Ladung eines Elektrons $-e$. Für ein System von mehreren Atomen kann das externe Potential geschrieben werden als

$$V_{ext} = \sum_i v(\mathbf{r}_i) = \sum_{ik} \frac{Q_k q}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} , \quad (2.6)$$

wobei die Summe über k über alle Atomkerne des Systems an den Positionen \mathbf{R}_k geht.

Der übliche Weg in der Quantenmechanik besteht darin, die Potentiale $v(\mathbf{r}_i)$ vorzugeben, diese in die Schrödingergleichung einzusetzen und durch Lösung der Schrödingergleichung die Wellenfunktionen zu bestimmen. Schließlich lassen sich dann Erwartungswerte für die Observablen, an denen man interessiert ist, bestimmen ($\langle \Psi | \dots | \Psi \rangle$). Unter anderem lässt sich auf diesem Wege auch die Elektronendichte $n(\mathbf{r})$, welche eine zentrale Rolle in der DFT einnimmt, bestimmen zu

$$n(\mathbf{r}_1) = N \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \dots \int d^3 r_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) . \quad (2.7)$$

In der Praxis ist die Bestimmung der Vielteilchenwellenfunktionen $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ jedoch nur für sehr wenige Elektronen handhabbar. Systeme, die hunderte von Elektronen aufweisen, liegen völlig außerhalb der Reichweite. Möchte man also die Eigenschaften eines Systems mit einer großen Anzahl an Elektronen bestimmen, muss man einen anderen Weg einschlagen. Das Hohenberg-Kohn-Theorem spielt in diesem Zusammenhang eine wichtige Rolle:

Hohenberg-Kohn-Theorem

Für jedes System von Partikeln, die in einem externen Potential V_{ext} wechselwirken, ist das Potential V_{ext} bis auf eine Konstante eindeutig durch die Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$ bestimmt.

Korollar: Da der Hamiltonian bis auf eine konstante Energieverschiebung bestimmt ist, folgt, dass alle Vielteilchenwellenfunktionen sowohl für den Grundzustand als auch für angeregte Zustände definiert sind.

Das Theorem besagt hier nur, dass es grundsätzlich möglich ist aus der Grundzustandsdichte das externe Potential, beziehungsweise auch die Vielteilchenwellenfunktion zu konstruieren. Wie dies genau zu vollführen ist, gibt das Theorem nicht an. In Abbildung 2.1 ist eine schematische Repräsentation des obigen Theorems gegeben.

Als Konsequenz des Hohenberg-Kohn-Theorems, welches besagt, dass die nicht degenerierte Grundzustandswellenfunktion ein eindeutiges Funktional der Grundzustandsdichte ist, kann

$$\begin{array}{ccc}
V_{ext}(\mathbf{r}) & \xleftarrow{\text{HK}} & n_0(\mathbf{r}) \\
\downarrow & & \uparrow \\
\Psi_i(\{\mathbf{r}\}) & \longrightarrow & \Psi_0(\{\mathbf{r}\})
\end{array}$$

Abbildung 2.1: Schematische Repräsentation des Hohenberg-Kohn-Theorems.

der Grundzustandserwartungswert O_0 einer beliebigen Observable ebenfalls als Funktional von $n_0(\mathbf{r})$ ausgedrückt werden als

$$O_0 = O[n_0] = \left\langle \Psi[n_0] \left| \hat{O} \right| \Psi[n_0] \right\rangle . \quad (2.8)$$

Um n_0 bestimmen zu können, brauchen wir das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem:

Es kann ein allgemeines Funktional für die Energie $E[n]$ definiert werden, das gültig für jedes externe Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$ ist. Für ein bestimmtes Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$ ist die Grundzustandsenergie das globale Minimum dieses Funktionals. Die Dichte $n(\mathbf{r})$, die das Funktional $E[n]$ minimiert, ist die Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$.

Das totale Energiefunktional kann geschrieben werden als

$$\begin{aligned}
E_v[n] &= \min_{\Psi \rightarrow n} \left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \right| \Psi \right\rangle \\
&= \min_{\Psi \rightarrow n} \left\langle \hat{T} + \hat{U} \right\rangle + \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) =: F[n] + V[n] .
\end{aligned} \quad (2.9)$$

Dabei ist das interne Energiefunktional $F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{U} \right| \Psi \right\rangle$ unabhängig von dem externen Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$ und wird nur durch die Operatoren $\hat{U} = \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ und $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2$ bestimmt.

Die Universalität des internen Energiefunktionals $F[n]$ erlaubt die Grundzustandswellenfunktion als diejenige antisymmetrische N-Partikel-Wellenfunktion zu definieren, die $F[n]$ minimiert und die Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$ reproduziert. Für einen nicht degenerierten Grundzustand legt dies Ψ_0 in Abhängigkeit von $n_0(\mathbf{r})$ eindeutig fest, ohne dass $V_{ext}(\mathbf{r})$ explizit angegeben werden müsste. Ist der Grundzustand degeneriert, können mehrere der degenerierten Grundzustandswellenfunktionen die gleiche Dichte haben, also existiert in diesem Fall kein eindeutiges Funktional $\Psi[n]$. Nach Definition liefern diese Wellenfunktionen aber alle dieselbe Energie, so dass $E_v[n]$ auch hier existiert und durch $n_0(\mathbf{r})$ minimiert wird. Ein universales Funktional $F[n]$ kann auch in diesem Fall definiert werden. Demnach kann man das Problem des Lösens der Schrödingergleichung für Vielteilchenwellenfunktionen durch das Lösen der Minimierungsaufgabe (minimiere $E[n]$) ersetzen.

Die interessante Frage ist nun: Können wir das bisherige Konzept in der Praxis sinnvoll einsetzen? Nachdem wir unser System spezifiziert haben, müssen wir im Prinzip nur die Summe von kinetischer Energie $T[n]$, potentieller Energie $V[n]$ und der Elektronenwechselwirkungsenergie $U[n]$ bezüglich der Dichte $n(\mathbf{r})$ minimieren und erhalten

$$E_v[n] = T[n] + U[n] + V[n] = T[n] + U[n] + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3r . \quad (2.10)$$

Für $T[n]$ und $U[n]$ werden Näherungen benötigt. Als Vorbereitung auf die in Abschnitt 2.1.1 behandelten Kohn-Sham-Gleichungen betrachten wir dazu nun kurz die sogenannte Thomas-Fermi-Approximation. In dieser Approximation ersetzt man die volle Wechselwirkungsenergie $U[n]$ durch die elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Ladungsverteilung $n(\mathbf{r})$, die sogenannte Hartree-Energie $U_H[n]$. Es gilt also

$$U[n] \approx U_H[n] = \frac{q^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' . \quad (2.11)$$

Zusätzlich nähert man $T[n]$ in einer lokalen Dichtenäherung als

$$T[n] \approx T^{LDA}[n] = \int t^{hom}(n(\mathbf{r})) d^3r , \quad (2.12)$$

wobei $t^{hom}(n)$ die kinetische Energiedichte eines homogenen wechselwirkenden Systems mit konstanter Dichte n ist. Da $t^{hom}(n)$ nicht explizit bekannt ist, bedarf es weiterer Approximationen. Der Grundgedanke dieser lokalen Dichteapproximation (LDA) lässt sich wie folgt verdeutlichen. Man unterteilt das reale inhomogene System in kleine Zellen, in denen man lokal $n(\mathbf{r})$ und $v(\mathbf{r})$ als konstant ansieht. Die Energie jeder dieser Zellen lässt sich bestimmen und als Approximation für die Zellen des inhomogenen System verwenden. Wählt man die Zellen infinitesimal klein und summiert diese auf, so ergibt sich Gleichung 2.12.

Für ein System nicht wechselwirkender Partikel ('single particle system') ist $t_s^{hom}(n)$ explizit bekannt und lautet

$$t_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2(3\pi^2)^{2/3}n^{5/3}}{10m} . \quad (2.13)$$

Damit lässt sich $T_s^{LDA}[n]$ als weitere Näherung für $T[n]$ schreiben als

$$T_s^{LDA}[n] = \int t_s^{hom}(n(\mathbf{r})) d^3r . \quad (2.14)$$

Kombiniert man die Gleichungen 2.10, 2.11 und 2.14, so ergibt sich

$$E^{TF}[n] = T_s^{LDA}[n] + U_H[n] + V[n] . \quad (2.15)$$

Die so erhaltene Approximation hat noch gravierende Schwächen. Zum Beispiel sind Moleküle innerhalb dieser Näherung instabil, das heißt, die isolierten Atome haben in der Summe eine niedrigere Energie als das gebundene Molekül. Dies lässt sich durch die Vernachlässigung von Korrelationseffekten und der Anwendung einer lokalen Dichteapproximation erklären.

2.1.1 Kohn-Sham-Gleichungen

Die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellte Thomas-Fermi-Approximation für $T[n]$ war für unsere Zwecke nicht geeignet. Einen besseren Ansatz betrachten wir im Folgenden: Zunächst zerlegen wir $T[n]$ in zwei Teile. Der eine Teil repräsentiert dabei die kinetische Energie eines Systems nicht wechselwirkender Teilchen ($T_s[n]$) und der andere Teil den Korrelationsteil ($T_c[n]$). Es ergibt sich

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] . \quad (2.16)$$

Die kinetische Energie $T_s[n]$ lässt sich auch mit Hilfe von Einzelpartikelorbitalen $\phi_i(\mathbf{r})$ für ein nicht wechselwirkendes System mit der Dichte n als Summe der einzelnen kinetischen Energien schreiben als

$$T_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d^3r . \quad (2.17)$$

Damit können wir das exakte Energiefunktional schreiben als

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n] = T_s[\{\phi_i[n]\}] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n] . \quad (2.18)$$

Hierbei ist E_{xc} die sogenannte Austauschkorrelationsenergie (exchange-correlation) und enthält die Differenzen $T - T_s$ und $U - U_H$. Die Energie E_{xc} lässt sich zerlegen in

$$E_{xc} = E_x + E_c , \quad (2.19)$$

wobei E_x den Austauschanteil und E_c den Korrelationsanteil liefert. Die Austauschenergie kann explizit mit der Hilfe von Einzelpartikelorbitalen angegeben werden als

$$E_x[\{\phi_i[n]\}] = -\frac{q^2}{2} \sum_{jk} \int \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' . \quad (2.20)$$

Für die Korrelationsenergie ist kein expliziter Ausdruck bekannt. Dennoch lassen sich praxistaugliche Näherungen für Austauschkorrelationsfunktionale finden (siehe Abschnitt 2.1.6).

Da wir T_s nun als ein Orbitalfunktional dargestellt haben, können wir Gleichung 2.18 nicht mehr direkt bezüglich n minimieren. Stattdessen wird die Minimierung nach einem von Kohn und Sham vorgeschlagenen Schema [5] indirekt durchgeführt. In diesem Schema wird die Minimierung geschrieben als

$$0 = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta V[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) . \quad (2.21)$$

Weitere Details lassen sich in [10] finden. Das Analogon hierzu lautet für ein System von nicht wechselwirkenden Partikeln, die sich in einem Potential $v_s(\mathbf{r})$ bewegen

$$0 = \frac{\delta E_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) . \quad (2.22)$$

Somit erhalten wir eine Lösung ohne Hartree- und Austauschkorrelationsterm. Vergleicht man Gleichung 2.21 mit Gleichung 2.22, so stellt man fest, dass beide Gleichungen die selbe Lösung $n_s(\mathbf{r}) \equiv n(\mathbf{r})$ haben, falls man

$$\boxed{v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})} \quad (2.23)$$

wählt. Man kann also die Dichte des wechselwirkenden Systems im Potential $v(\mathbf{r})$ durch Lösen der Gleichungen für ein System nicht wechselwirkender Teilchen im Potential $v_s(\mathbf{r})$ bestimmen. Insbesondere liefert die Schrödingergleichung dieses Hilfsystems nicht wechselwirkender Partikel

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r})} \quad (2.24)$$

die Orbitale, die die Dichte $n(\mathbf{r})$ des voll wechselwirkenden Systems reproduzieren

$$n(\mathbf{r}) \equiv n_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 . \quad (2.25)$$

Dabei ist f_i die Besetzungszahl des i -ten Orbitals. Die Gleichungen 2.23, 2.24 und 2.25 sind die sogenannten Kohn-Sham-Gleichungen. Sie nehmen bei der praktischen Umsetzung der DFT eine zentrale Rolle ein. Um die Kohn-Sham-Gleichungen in der Praxis lösen zu können und die Grundzustandsdichte zu bestimmen, setzt man auf ein iteratives Verfahren, das eine selbstkonsistente Lösung liefert. Man wählt zunächst eine Anfangsdichte $n(\mathbf{r})$ und berechnet mit Gleichung 2.23 $v_s(\mathbf{r})$, wobei $v_H(\mathbf{r})$ und $v_{xc}(\mathbf{r})$ von der Dichte $n(\mathbf{r})$ abhängen. Hat man das Einzelpartikelpotential $v_s(\mathbf{r})$ bestimmt, so lassen sich damit über Gleichung 2.24 die $\phi_i(\mathbf{r})$ bestimmen, aus denen man dann wieder ein $n(\mathbf{r})$ für den nächsten Iterationsschritt des Selbstkonsistenzzyklus bestimmt. Das Ganze führt man so lange fort, bis die gewünschten Konvergenzkriterien erfüllt sind. In der Praxis lässt sich auf diese Weise meist eine selbstkonsistente Lösung finden (schematische Übersicht in Abbildung 2.2). In seltenen Fällen kommt es aber auch vor, dass keine selbstkonsistente Lösung gefunden werden kann.

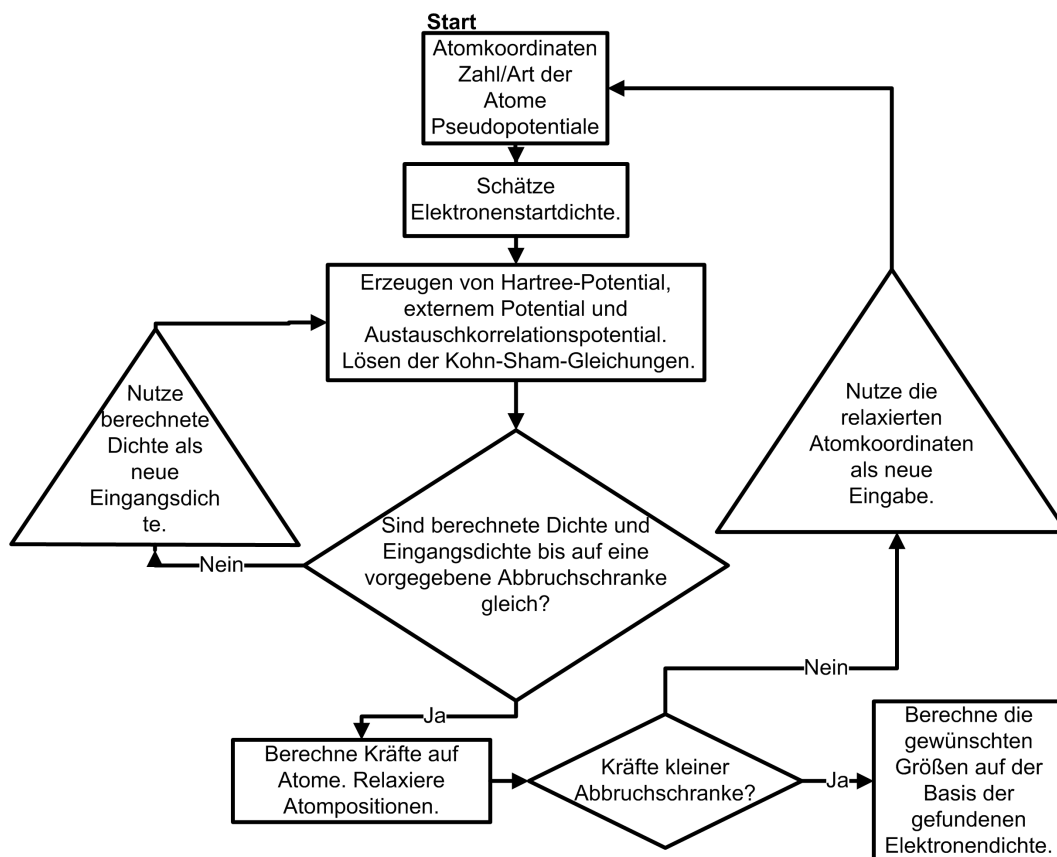


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der selbstkonsistenten Berechnung. Die Relaxierung der Atompositionen ist optional.

Hat man schließlich eine konvergierte Lösung für die Grundzustandsdichte n_0 erreicht, so

lassen sich die gewünschten Observablen, insbesondere die totale Energie E_0 bestimmen

$$E_0 = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{q^2}{2} \int \int \frac{n_0(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' - \int v_{xc}(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}) + E_{xc}[n_0] d^3r + \sum_{i < j} \frac{Q_i Q_j}{|R_j - R_i|} , \quad (2.26)$$

wobei Gleichung 2.26 aus den Gleichungen 2.18 und 2.23 folgt (Details in [10]). Die totale Energie spielt beispielsweise für die Bestimmung der Bindungsenergien in den Abschnitten 4 und 5 eine wichtige Rolle.

2.1.2 Eigenwerte der Kohn-Sham-Gleichungen

Die Kohn-Sham-Eigenwerte und Eigenfunktionen haben keine strikte physikalische Bedeutung und sind streng genommen nur mathematische Hilfsmittel zur Lösung der Einzelpartikelgleichungen, auch wenn die Eigenwerte oft gute semiquantitative Ergebnisse für Bandstrukturenergien liefern. Die Ausnahme bildet hierbei der Eigenwert ϵ_N . Dies führt dazu, dass die erste Ionisierungsenergie I und die Elektronenaffinität A angegeben werden können als

$$\epsilon_N(N) = -I \quad (2.27)$$

$$\epsilon_{N+1}(N+1) = -A . \quad (2.28)$$

Die Gleichungen 2.27 und 2.28 gelten allerdings nur für das exakte Austauschkorrelationsfunktional. In der Praxis lassen sich auf diesem Weg oft keine guten Näherungen erzielen und man erhält bessere Ergebnisse für I und A wenn man diese als Differenz von totalen Energien bestimmt zu

$$I = E_0(N-1) - E_0(N) \quad (2.29)$$

$$A = E_0(N) - E_0(N+1) . \quad (2.30)$$

In Abbildung 2.3 sind einige der wichtigsten Kohn-Sham-Eigenwerte dargestellt. Dabei bezeichnet $\epsilon_N(N)$ den höchsten besetzten Zustand eines N -Elektronensystems, und $\epsilon_{N+1}(N+1)$ dementsprechend den höchsten besetzten Zustand eines Systems mit $N+1$ Elektronen. Der niedrigste unbesetzte Zustand eines N -Elektronensystems ist $\epsilon_{N+1}(N)$. Weiterhin gibt Δ_{KS} die Kohn-Sham-Lücke zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Zustand an (Einzelpartikel), Δ die fundamentale Lücke (Vielpartikel) und Δ_{xc} die derivative Diskontinuität (siehe Abschnitt 2.1.3). Des Weiteren sind die Ionisierungsenergie $I = -\epsilon_N(N)$ des N -Elektronensystems, die Elektronenaffinität¹ des wechselwirkenden N -Elektronensystems $A(N) = -\epsilon_{N+1}(N+1)$ und die Kohn-Sham-Elektronenaffinität $A_{KS}(N) = -\epsilon_{N+1}(N)$ eingezeichnet.

Obwohl die Kohn-Sham-Eigenwerte nur ein mathematisches Hilfsmittel sind, ist dennoch anzumerken, dass diese empirisch in einer Vielzahl von Fällen (laut gängiger Literaturmeinung im Fall von schwach korrelierten Systemen) eine vernünftige erste Näherung der Zustände eines Festkörpers darstellen. Dies wird oft genutzt, um Bandstrukturen zu bestimmen.

¹Die Elektronenaffinität ist die Energie, welche man benötigt, um ein Elektron aus einem einfach negativ geladenen Ion zu lösen.

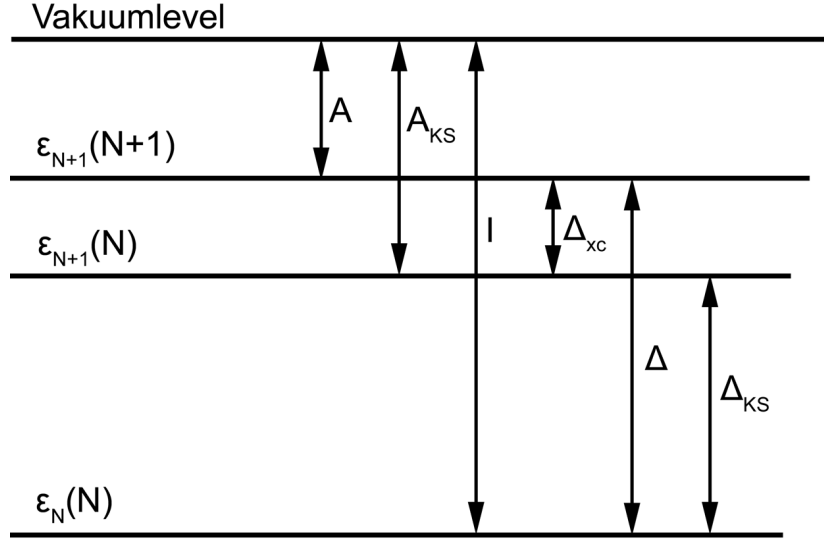


Abbildung 2.3: Bedeutung von wichtigen Kohn-Sham-Eigenwerten. Dabei ist A die Elektronenaffinität, A_{KS} die Kohn-Sham-Elektronenaffinität, I die Ionisierungsenergie, Δ_{xc} die derivative Diskontinuität, Δ die fundamentale Lücke und Δ_{KS} die Kohn-Sham-Lücke zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Zustand.

2.1.3 Derivative Diskontinuität

Eine der wichtigsten Eigenschaften des exakten Austauschkorrelationsfunktionals ist die derivative Diskontinuität Δ_{xc} bezogen auf die Elektronenzahl N . Sie lautet

$$\left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N-\delta} = \epsilon_{N+1}(N+1) - \epsilon_{N+1}(N) = \Delta_{xc} . \quad (2.31)$$

Dabei bezeichnet $N \pm \delta$ eine infinitesimale Änderung der Elektronenzahl N . Die derivative Diskontinuität Δ_{xc} ist eine systemabhängige und \mathbf{r} -unabhängige Verschiebung des Austauschkorrelationsfunktionals, die das System erfährt, wenn man sich einem ganzzahligen N von größeren statt von kleineren Werten her nähert. Das nicht wechselwirkende kinetische Energiefunktional $T_s[n]$ weist ebenfalls eine Diskontinuität auf

$$\left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N-\delta} = \epsilon_{N+1}(N) - \epsilon_N(N) = \Delta_{KS} , \quad (2.32)$$

wobei ϵ_N und ϵ_{N+1} die Kohn-Sham-Einzelpartikelenergien des höchsten besetzten und des niedrigsten unbesetzten Zustands eines N -Elektronensystems sind. Die wahre fundamentale Lücke ist gegeben durch

$$\Delta = \left. \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+\delta} - \left. \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N-\delta} = \Delta_{KS} + \Delta_{xc} . \quad (2.33)$$

Das große Problem ist nun, dass die üblich angewandten LDA- und GGA-Austauschkorrelationsfunktionale (siehe Abschnitt 2.1.6) $\Delta_{xc} = 0$ vorhersagen und somit die fundamentale Lücke oft deutlich unterschätzen. Möchte man diese Lücke genauer bestimmen, so greift man auf Methoden zurück, die auch Vielteilcheneffekte berücksichtigen (siehe Abschnitt 2.2).

2.1.4 Basisfunktionen

In der Praxis stellt man die Orbitale aus Gleichung 2.24 durch einen geeigneten Satz von Basisfunktionen dar. Dabei stellt ein Basissatz immer einen Kompromiss zwischen Genauigkeit, Effizienz und Flexibilität dar. Es gibt zahlreiche Ansätze, die sich in zwei Hauptgruppen einordnen lassen. Es sind die atomunabhängigen Basisfunktionen, deren wichtigster Vertreter die ebenen Wellen sind und die atomzentrierten Basisfunktionen. Bei einem Ebene-Wellen-Basissatz steigt die Rechenzeit mit dem Volumen der periodischen Zelle und nicht direkt mit der Zahl der enthaltenen Atome. Zudem lassen sich Ebene-Wellen-Basissätze systematisch verbessern, indem man die Cutoff-Energie erhöht, welche die Zahl der berücksichtigten ebenen Wellen festlegt. Bei den atomzentrierten Basisfunktionen, bei denen in dieser Arbeit im wesentlichen GO (Gaußorbitale) und LCAO (Linearkombination von Atomorbitalen) von Bedeutung sind, steigen die Rechenkosten hauptsächlich durch die Zahl der eingesetzten Atome, während das Volumen der periodisch wiederholten Box nicht so stark zu Buche schlägt.

In der Praxis ist man bestrebt, den Basissatz und den damit verbundenen numerischen Aufwand möglichst klein zu halten, um Rechenzeit einzusparen. Dadurch ergibt sich die Situation, dass die Energie des Systems kleiner wird, wenn man noch weitere Basisfunktionen hinzufügt. Letzteres passiert im Fall von atomzentrierten Basisfunktionen jedoch auch im Fall einer Bindung. Neben der physikalischen Wechselwirkung kommt es hier durch den Basissatzsuperpositionsfehler (BSSE) zu einer zusätzlichen attraktiven Wechselwirkung. Jedes Atom 'profitiert' sozusagen von den zusätzlichen Basisfunktionen seiner Bindungspartner und liefert allein dadurch eine niedrigere Energie. Eine Lösung dieses Problems ist es, einen Basissatz zu wählen der so groß ist, dass die Nutzung weiterer Basisfunktionen keine wesentlich tiefere Energie liefert. Um den numerischen Aufwand in Grenzen zu halten, muss darauf jedoch oft verzichtet werden. Möchte man trotzdem Bindungsenergien bestimmen, so korrigiert man den BSSE häufig mit einem counterpoise-/ghost orbital-Zugang [12, 13]. Wie dabei genau verfahren wird, erläutern wir in den Abschnitten 4, 5 und 7, in denen Bindungsenergien bestimmt werden.

2.1.5 Pseudopotentiale

Ein weiterer wichtiger Baustein für eine effiziente Nutzung der DFT sind die sogenannten Pseudopotentiale. Die Grundidee ist, dass die chemische Wechselwirkung zwischen Atomen durch die äußeren Elektronen, die Valenzelektronen, dominiert wird. Die inneren Kernelektronen behalten meist in guter Näherung die Konfiguration, die sie auch in freien Atomen einnehmen. Daher liegt der Gedanke nahe, nur die Valenzelektronendichte explizit zu bestimmen und die Kernelektronen nur als festes Potential zu berücksichtigen. Dies reduziert den numerischen Aufwand deutlich. Zum einen müssen weniger Elektronen berücksichtigt werden, zum anderen sind die steilen Wellenfunktionen der inneren Elektronen oft nur mit einer großen Zahl an Basisfunktionen und einem damit einhergehenden enormen Aufwand darstellbar. Letzteres gilt insbesondere, wenn ebene Wellen als Basisfunktionen verwendet werden. Ein weiterer nume-

rischer Vorteil besteht darin, dass die Wellenfunktionen der verbleibenden Valenzelektronen nun nicht mehr orthogonal zu denen der inneren Elektronen sein müssen. Deswegen lassen sich die Oszillationen im Radialteil der Wellenfunktion eliminieren und durch einen glatten und numerisch leichter handhabbaren Verlauf ersetzen (siehe Abbildung 2.4). Bis zu einem

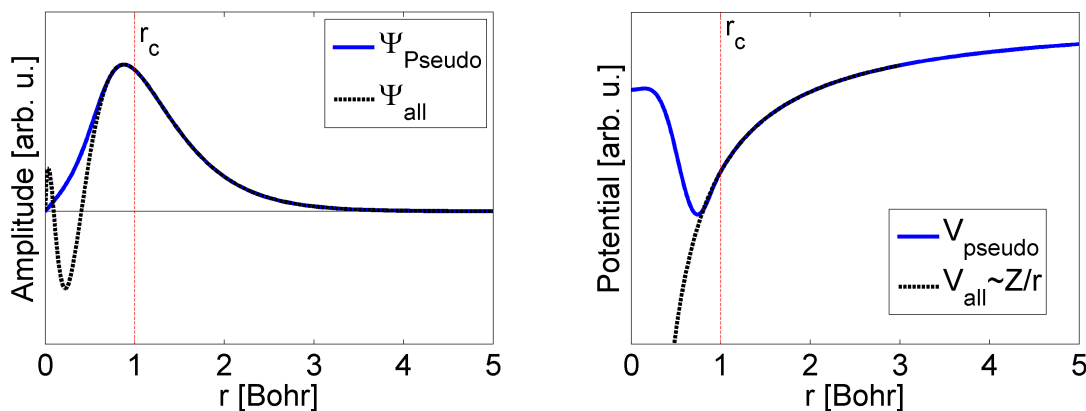


Abbildung 2.4: Pseudowellenfunktion und Pseudopotential. Links: Radialteil von Pseudowellenfunktion und Wellenfunktion aller Elektronen. Rechts: Pseudopotential und Coulombpotential. Der Abschneideradius r_c wurde hier zu 1 Bohr gewählt.

gewählten Abschneideradius r_c weicht die Pseudowellenfunktion damit von der Wellenfunktion, die alle Elektronen explizit berücksichtigt, ab. Jenseits des Abschneideradius stimmen Pseudowellenfunktion und die Wellenfunktion aller Elektronen überein. Bei der Konstruktion eines Pseudopotentials muss entschieden werden, welche Elektronen als Valenzelektronen im Pseudoatom berücksichtigt werden und welcher Abschneideradius r_c gewählt wird. Diese Wahl hat im Prinzip so zu erfolgen, dass die Wellenfunktionen und Energieeigenwerte des Atoms mit allen Elektronen möglichst gut wiedergegeben werden. Um die in dieser Arbeit genutzten Pseudopotentiale zu erzeugen, wird auf das Programm *ATOM* zurückgegriffen, welches dem Programmpaket *SIESTA* [14, 15] beiliegt. Dabei werden normerhaltende Pseudopotentiale nach Kleinmann/Bylander eingesetzt [16]. Letzteres gilt sowohl für unsere DFT-Rechnungen mit dem Programmpaket *SIESTA* als auch für unsere Rechnungen (DFT und GWA+BSG) mit dem Programmpaket *Exciton*.

2.1.6 Austauschkorrelationsfunktionale

Bis jetzt haben wir uns noch nicht damit beschäftigt, wie das zuvor behandelte Austauschkorrelationsfunktional $E_{xc}[n]$ in der Praxis genähert wird. Auch wenn für $E_{xc}[n]$ keine exakten Ausdrücke bekannt sind, so gibt es doch viele recht erfolgreiche Näherungen. Zu den wichtigsten Vertretern zählen derzeit die lokale Dichteanäherung (LDA), generalisierte Gradienten Approximationen (GGA) und Hybridfunktionale. Dabei teilen die meisten derzeit eingesetzten Funktionale das Problem, dass van der Waals-Wechselwirkungen nicht korrekt wiedergegeben werden, was insbesondere das langreichweitige asymptotische Verhalten betrifft. Es gibt zwar Funktionale, welche auch van der Waals-Wechselwirkung berücksichtigen, jedoch haben diese die Standardfunktionale bisher nicht völlig abgelöst, was unter anderem an höheren Rechen-

kosten liegt. Im Folgenden werden LDA, GGA und Hybridfunktionale kurz erklärt.

LDA: In der lokalen Dichteanäherung (LDA) wird die Austauschkorrelationsenergie des homogenen Elektronengases eingesetzt. Die Austauschkorrelationsenergie ist gegeben als

$$E_{xc}[n] \approx E_{xc}^{LDA}[n] = \int e_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r}))d^3r \quad , \quad (2.34)$$

wobei $e_{xc}^{hom} = e_x^{hom} + e_c^{hom}$ gilt. Die Austauschenergie des homogenen Elektronengases e_x^{hom} ist explizit bekannt und lautet

$$e_x^{hom}(n) = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{4/3} \quad . \quad (2.35)$$

e_c^{hom} wurde für niedrige Dichten mittels Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen von Ceperley und Alder [17] bestimmt. Für hohe Dichten wird ein mittels Störungstheorie ermittelter Ausdruck eingesetzt.

Die LDA hat sich in der Vergangenheit als sehr erfolgreich erwiesen, was unter anderem an einer systematischen Fehlerkompensation von Austausch und Korrelation liegt (Details in [10], Abschnitt 4.1.2).

GGA: Die sogenannten generalisierten Gradientenapproximationen versuchen die LDA systematisch zu verbessern. Während in der LDA nur die Dichte am Punkt \mathbf{r} herangezogen wird, berücksichtigen GGA-Funktionale zusätzlich den Gradient der Dichte, beziehungsweise die räumliche Variation der Dichte. GGA-Funktionale nehmen die Form

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]d^3r \quad (2.36)$$

an. Für das Funktional $f[n, \nabla n]$ gibt es viele verschiedene Ansätze. Die derzeit wohl beliebteste und zuverlässigste GGA stammt von Perdew, Burke und Ernzerhof [18]. Auch wenn GGA-Methoden konzeptionell etwas besser als die LDA erscheinen, liefert die LDA in vielen Fällen Ergebnisse, die näher an den experimentellen Ergebnissen liegen. Insbesondere hat sich in der Vergangenheit gezeigt, dass LDA für die Untersuchung von Adsorption auf Oberflächen besser geeignet ist als GGA-Methoden [19, 20, 21]. LDA neigt dazu zu starke Bindungsenergien zu liefern, GGA hingegen liefert in einigen Fällen fälschlicherweise kein bindendes System, wie zum Beispiel für PTCDA auf Ag(111).

Hybridfunktionale: Bei Hybridfunctionalen wird der Austauschkorrelationsenergie ein Teil exakter Austausch beigemischt, der mittels des Hartree-Fock-Verfahrens berechnet wurde. Weitere Austausch- und Korrelationsterme können aus anderen Verfahren hinzugefügt werden. Ein prominenter Vertreter dieser Funktionalart ist das B3LYP-Funktional [22]

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0 (E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x (E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c (E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad , \quad (2.37)$$

wobei $a_0 = 0,2$, $a_x = 0,72$ und $a_c = 0,81$ durch Anpassung an experimentelle Daten ermittelt wurden. Grundsätzlich kann man es als konzeptionellen Nachteil ansehen, Austauschkorrelationsfunktionale mittels Parametrisierung, beruhend auf experimentellen Daten, zu erstellen, da dies den Gültigkeitsbereich der Methode einschränkt. Dennoch ist das B3LYP Funktional recht populär, da es Ergebnisse mit vergleichsweise guter Genauigkeit liefert.

2.2 GW-Approximation und Bethe-Salpeter-Gleichung

Möchte man Experimente verstehen, in denen angeregte elektronische Zustände (Elektron, Loch, Elektron-Loch-Paar) eine zentrale Rolle spielen, so reicht es im Allgemeinen nicht aus, nur die Grundzustandseigenschaften eines Systems zu berechnen. Das bedeutet, dass die in Abschnitt 2.1 vorgestellte DFT in diesem Fall nicht ausreicht. Eine vergleichsweise effiziente Möglichkeit auch angeregte Zustände bestimmen zu können, bietet der in diesem Abschnitt vorgestellte Vielteilchenstörungstheorie-Zugang, der auf dem Einsatz von Greenfunktionen basiert. Innerhalb dieses Greenfunktionformalismus ist die Berechnung der sogenannten Selbstenergie von zentraler Bedeutung. Diese wird üblicherweise in der sogenannten GW-Approximation (GWA) berechnet. Die GWA eignet sich zur Bestimmung von Einzelpartikelanregungen und hat sich aufgrund ihrer Genauigkeit und der im Vergleich zu ähnlich genauen Methoden guten Effizienz zum Standardwerkzeug zur Bestimmung von Quasipartikelbandstrukturen entwickelt². Ist man an der Berechnung optischer Spektren und damit an Elektron-Loch-Paaren interessiert, muss man jedoch beachten, dass die Elektron-Loch-Wechselwirkung ein Zweipartikeleffekt ist und daher in der GWA nicht enthalten ist. Deshalb muss zusätzlich die Bewegungsgleichung für Zweipartikel-Greenfunktionen gelöst werden, die sogenannte Bethe-Salpeter-Gleichung (BSG). Nachdem man dies durchgeführt hat, können dann die Eigenschaften von angeregten Zuständen ausgewertet und optische Spektren berechnet werden. Die Elektron-Loch-Wechselwirkung kann hierbei starken Einfluss auf die Anregungsenergien und die Oszillatorstärke von Übergängen haben, weswegen diese im Allgemeinen zwingend betrachtet werden muss, sofern man optische Spektren auf quantitativer Ebene verstehen möchte.

Im Hinblick auf unsere Untersuchungen in Abschnitt 6 beschäftigen wir uns im Folgenden mit dem nötigen theoretischen Grundgerüst und orientieren uns dabei an [23, 24, 25] sowie an den dort enthaltenen Referenzen.

2.2.1 Greenfunktion und Selbstenergie

Für die Berechnung der meisten physikalischen Eigenschaften braucht man nicht die volle Information der Vielpartikelwellenfunktion. Es reicht aus, die Responsfunktion einiger Partikel zu betrachten. Die zentrale Idee der Vielkörperstörungstheorie ist es, das Vielpartikelproblem in eine effektive Bewegungsgleichung für solche Responsfunktionen zu transformieren, die dann die Form eines Wenig-Partikel-Problems haben. Die zentralen Größen der Vielteilchenstörungstheorie sind dabei Greenfunktionen (Zeitentwicklungspropagatoren), die die Propagation von Elektronen und Löchern in elektronischen Systemen beschreiben. Für uns sind hierbei die Einzelpartikel- und die Zweipartikel-Greenfunktion (G_1 und G_2) von Interesse. Nach [26] sind diese definiert als

$$G_1(1, 2) = -i \left\langle N, 0 \left| T(\hat{\psi}(1)\hat{\psi}^+(2)) \right| N, 0 \right\rangle \quad (2.38)$$

$$G_2(1, 2, 1', 2') = - \left\langle N, 0 \left| T(\hat{\psi}(1)\hat{\psi}(2)\hat{\psi}^+(2')\hat{\psi}^+(1')) \right| N, 0 \right\rangle . \quad (2.39)$$

²GWA-Methoden skalieren etwa mit M^4 und DFT-Methoden mit M^3 , wobei M die Zahl der Basisfunktionen ist [23].

Hierbei ist $|N, 0\rangle$ der Grundzustand eines N-Elektronen Systems. $\hat{\psi}^+$ und $\hat{\psi}$ sind Elektron-Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren in der Heisenbergrepräsentation. Ihre Argumente kürzen hier Raum-, Spin- und Zeitvariable ab ($(1) = (r_1, \sigma_1, t_1)$). T ist der Wick'sche Zeitordnungsoperator, G_1 und G_2 sind also zeitgeordnete Greenfunktionen.

Die Einzelpartikel-Greenfunktion G_1 beschreibt entweder die Propagation eines zusätzlichen Elektrons oder des zurückbleibenden Lochs, welches entsteht, wenn ein Elektron entfernt wird. Es wird also ein Übergang aus dem Grundzustand $|N, 0\rangle$ eines N-Elektronensystems in die Zustände $|N \pm 1, m\rangle$ eines $(N \pm 1)$ -Elektronensystems beschrieben. Ob nun Elektron oder Loch beschrieben wird, hängt von der zeitlichen Reihenfolge von t_1 und t_2 in Gleichung 2.38 ab.

Die Zweipartikel-Greenfunktion G_2 beschreibt die Propagation zweier Partikel (zwei Elektronen, zwei Löcher, oder ein Elektron und ein Loch), wobei der Partikeltyp wiederum von der Ordnung der Zeitvariablen t_1, t'_1, t_2 und t'_2 abhängt. Gilt $t_1 = t'_1$ und $t_2 = t'_2$, so werden ein Loch und ein Elektron simultan erzeugt und vernichtet. Für diesen Fall beschreibt G_2 also den Übergang aus dem Grundzustand in höhere Zustände, ohne die Elektronenzahl des Systems zu verändern (siehe Abbildung 2.5).

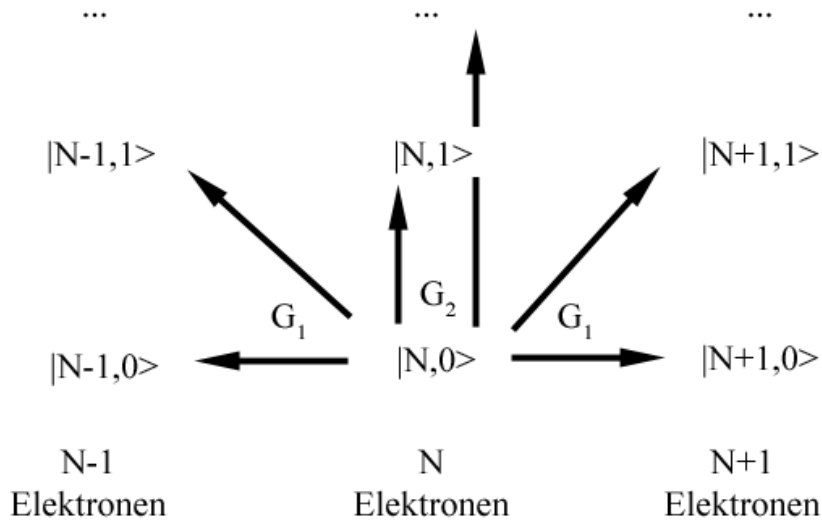


Abbildung 2.5: Bedeutung der Einzelpartikel- und Zweipartikel-Greenfunktion (G_1 und G_2).

Möchten wir Einzelpartikelanregungen und deren Spektren berechnen, müssen wir die Bewegungsgleichung für G_1 lösen (siehe [26]). Sie lautet

$$\left\{ i \frac{\partial}{\partial t} + \nabla^2 - V_{ext}(\mathbf{r}) - V_H(\mathbf{r}) \right\} G_1(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') + i \int \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} G_2(\mathbf{x}''t, \mathbf{x}''t, \mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') d\mathbf{x}'' = \delta(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \delta(t, t') . \quad (2.40)$$

Hierbei sind $V_{ext}(\mathbf{r})$ und V_H das externe und das Hartree-Potential (vergleiche Abschnitt 2.1). Wie man sieht, hängt die Einzelpartikel-Greenfunktion G_1 von der Zweipartikel-Greenfunktion G_2 ab, die wiederum von höheren Ordnungen abhängt. Um die sich damit ergebende unendliche Serie von Bewegungsgleichungen zu umgehen, muss ein geschlossener Ausdruck gefunden

werden. Dafür wird der sogenannte Selbstenergieoperator Σ eingeführt [26]. Gleichung 2.40 lässt sich unter Verwendung dieses Operators wie folgt schreiben:

$$\left\{ i \frac{\partial}{\partial t} + \nabla^2 - V_{ext}(\mathbf{r}) - V_H(\mathbf{r}) \right\} G_1(\mathbf{x}t, \mathbf{x}'t') + i \int \Sigma(\mathbf{x}t, \mathbf{x}''t'') G_1(\mathbf{x}''t'', \mathbf{x}'t') d\mathbf{x}'' dt'' = \delta(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \delta(t, t') \quad (2.41)$$

Hierbei enthält $\Sigma(1, 2)$ nicht die volle Information des Vielpartikelsystems, jedoch alle Informationen, die für die exakte Berechnung der Einzelpartikel-Greenfunktion nötig sind. Austausch und Korrelationseffekte werden in Gleichung 2.41 in Σ korrekt berücksichtigt.

2.2.2 Hedins Gleichungen

Die in Gleichung 2.41 eingeführte Selbstenergie kann über Hedins Gleichungen bestimmt werden [26]. Diese Gleichungen lauten:

$$\Sigma(12) = i \int G_1(13) W(1^+4) \Gamma(324) d(34) \quad (2.42)$$

$$W(12) = \int v(13) \epsilon^{-1}(32) d(3) \quad (2.43)$$

$$\epsilon = \delta(12) - \int v(13) P(32) d(3) \quad (2.44)$$

$$P(12) = -i \int G_1(23) G_1(42) \Gamma(341) d(34) \quad (2.45)$$

$$\Gamma(123) = \delta(12) \delta(13) + \int \frac{\delta \Sigma(12)}{\delta G_1(45)} G_1(46) G_1(75) \Gamma(673) d(4567) \quad (2.46)$$

Hierbei ist P die Polarisierbarkeit des Systems, ϵ die dielektrische Funktion, W die abgeschirmte Coulombwechselwirkung, v die reine Coulombwechselwirkung, δ die Deltafunktion und Γ die sogenannte Vertexfunktion. Die Integrationsvariable $d(\dots)$ gibt an, über welche Koordinatensätze integriert werden soll. Wie schon bereits zuvor erwähnt, werden Raum-, Zeit- und Spinkoordinaten durch Zahlen abgekürzt ($1 = (r_1, \sigma_1, t_1)$). 1^+ meint hier den Satz $(r_1, \sigma_1, t_1 + \Delta)$, wobei Δ positiv und infinitesimal klein ist.

Um Einzelpartikelanregungen zu bestimmen, müsste man im Prinzip Hedins Gleichungen (Gleichungen 2.42-2.46) lösen. Dieses Problem ist hochkomplex. Nach [25] ist besonders die Vertexfunktion Γ in Gleichung 2.46 problematisch. Übliche Approximationen nutzen einen vereinfachten Ausdruck für die Vertexfunktion und versuchen mit einem guten Startwert von G_1 zu beginnen, damit keine selbstkonsistente Behandlung nötig ist. Die wohl momentan populärste Approximation ist die GW-Approximation (GWA). In der GWA wird der zweite Term in Gleichung 2.46 ignoriert, was dann zu dem Gleichungssatz

$$\Sigma(12) = i G_1(13) W(1^+4) \quad (2.47)$$

$$W(12) = v(13) \epsilon^{-1}(32) \quad (2.48)$$

$$\epsilon = \delta(12) - v(13) P(32) \quad (2.49)$$

$$P(12) = -i G_1(23) G_1(42) \quad (2.50)$$

$$\Gamma(123) = \delta(12) \delta(13) \quad (2.51)$$

führt.

Um die GWA in der Praxis zu nutzen werden noch einige weitere Näherungen durchgeführt. Die Einzelpartikel-Greenfunktion G_1 kann aus einer vorangegangenen DFT-LDA-Rechnung bestimmt werden. Zudem werden oft alle Größen nur einmal bestimmt. Es wird also kein Selbstkonsistenzzyklus durchlaufen. Damit ist Σ dann gegeben durch

$$\Sigma(12) = iG_1^{DFT}(12)W^{DFT}(1+2) \quad (2.52)$$

mit

$$G_1^{DFT}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) = \sum_n \frac{\psi_n^{DFT}(\mathbf{x}) (\psi_n^{DFT}(\mathbf{x}'))^*}{E - E_n^{DFT} + i0^+ \text{sign}(E_n^{DFT} - E_F)} \quad (2.53)$$

Da die Struktur von G_1 numerisch sehr schwierig zu handhaben ist, wird G_1 oft in der Quasipartikelnäherung bestimmt. In dieser Näherung wird G_1 über eine Dyson-Gleichung

$$G_1 = G_1^0 + G_1^0(\Sigma - V_{xc})G_1 \quad (2.54)$$

bestimmt, wobei für G_1^0 der Ansatz

$$G_1^0 = \sum_n \frac{|n^{DFT}\rangle \langle n^{DFT}|}{E - E_n^{DFT}} \quad (2.55)$$

verwendet wird. Das bedeutet es wird angenommen, dass in der Spektralfunktion nur Einzelpartikelstrukturen auftreten. Unter der Annahme, dass die DFT- und Quasiteilchenwellenfunktionen übereinstimmen, lässt sich damit die Energie für den Zustand m angeben (siehe auch [27]) zu

$$E_m^{QP} = E_m^{DFT} + \langle \Psi_m | \Sigma(E_m^{QP} - V_{xc}) | \Psi_m \rangle \quad (2.56)$$

Sind die DFT- und Quasiteilchenwellenfunktionen nicht gleich, so können die Quasiteilchenzustände als Linearkombination der DFT-Zustände ausgedrückt werden. Sie lauten dann

$$|\Psi_m^{QP}\rangle = \sum_{n'} a_{n'}^{(m)} |\Psi_{n'}^{DFT}\rangle \quad (2.57)$$

Dies erlaubt einem einen Quasipartikelhamiltonian aufzustellen

$$H_{nn'}^{QP}(E) = E_n^{DFT} \delta_{nn'} + \langle \psi_n^{DFT} | \Sigma(E) - V_{xc}^{DFT} | \psi_{n'}^{DFT} \rangle \quad (2.58)$$

aus dem man die Quasipartikelenergien ermitteln kann. In Fällen, in denen die DFT-Wellenfunktionen in guter Übereinstimmung mit den Quasipartikelamplituden sind, ergeben sich die Quasipartikelenergien einfach aus den Diagonalelementen von $H_{nn'}^{QP}(E)$. In Fällen, in denen sich die Quasipartikelzustände nur schlecht durch die DFT-Zustände beschreiben lassen, treten Nichtdiagonalelemente auf und $H_{nn'}^{QP}(E)$ muss diagonalisiert werden.

2.2.3 Elektron-Loch-Wechselwirkung und Bethe-Salpeter-Gleichung

Hat man die Quasipartikelenergien beziehungsweise die Quasipartikelbandstruktur bestimmt, ist man der Berechnung von optischen Spektren ein gutes Stück näher gekommen. Um jedoch auch noch Elektron-Loch-Wechselwirkungen zu berücksichtigen, muss man letztendlich noch die Bewegungsgleichung für G_2 , die Bethe-Salpeter-Gleichung (BSG), lösen. Nach [28] lässt sich diese in der Form

$$L(1, 2, 1', 2') = L_0(1, 2, 1', 2') + \int d(3, 4, 5, 6) L_0(1, 4, 1', 3) K(3, 5, 4, 6) L(6, 2, 5, 2') \quad (2.59)$$

schreiben.

Dabei ist L die Zweipartikelkorrelationsfunktion und beschreibt die korrelierte Bewegung zweier Partikel (Elektron und Loch) zusätzlich zur individuellen Bewegung der Partikel, die als Produkt der beiden Einzelpartikel-Greenfunktionen enthalten ist. Die Zweipartikelkorrelationsfunktion L ist gegeben als

$$L(1, 2, 1', 2') = -G_2(1, 2, 1', 2') + G_1(1, 1') G_1(2, 2') \quad (2.60)$$

Des Weiteren ist $K(3, 5, 4, 6)$ der Elektron-Loch-Wechselwirkungskern, deren Berechnung wir in 2.2.4 betrachten und $L_0(1, 2, 1', 2') = G_1(1, 2') G_1(2, 1')$ beschreibt ein freies Teilchenpaar ($2 e^-$, $2 h^+$ oder e^-h^+). Die Zweipartikelkorrelationsfunktion L hängt von vier Zeitvariablen ab. In dem Kontext von optischen Anregungen beschränken wir uns aber auf zeitgleiche Erzeugung und Vernichtung. Somit sind nur zwei der vier Zeitvariablen unabhängig. Letztendlich ist nur die Differenz dieser beiden Variablen relevant, so dass eine Zeit-Energie-Fouriertransformation nach $L(1, 2, 1', 2', \omega)$ durchgeführt werden kann. Die Variablensätze (1) und (2) enthalten hier nur noch Raum- und Spinkoordinaten. Unter der Annahme, dass die Einzelpartikel-Greenfunktion G_1 voll durch die Elektron- und Loch-Quasipartikel des Systems gegeben ist (siehe dazu auch [24]), kann L_0 dann als

$$L_0(1, 2, 1', 2', \omega) = i \sum_{v,c} \left[\frac{\psi_c(\mathbf{x}_1) \psi_v^*(\mathbf{x}'_1) \psi_v(\mathbf{x}_2) \psi_c^*(\mathbf{x}'_2)}{\omega - (E_c - E_v)} - \frac{\psi_v(\mathbf{x}_1) \psi_c^*(\mathbf{x}'_1) \psi_c(\mathbf{x}_2) \psi_v^*(\mathbf{x}'_2)}{\omega + (E_c - E_v)} \right] \quad (2.61)$$

geschrieben werden, wobei v und c die besetzten und unbesetzten Zustände indizieren. Im Nenner werden aus Gründen der Übersichtlichkeit geeignete imaginäre Infinitesimale weggelassen.

Unter der Annahme, dass die betrachteten Elektron-Loch-Anregungen langlebig sind, kann die Korrelationsfunktion aus Gleichung 2.60 in einer zu Gleichung 2.61 ähnlichen Form geschrieben werden. Sie lautet

$$L(1, 2, 1', 2', \omega) = i \sum \left[\frac{\chi_S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) \chi_S^*(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_2)}{\omega - \Omega_S} - \frac{\chi_S(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}'_2) \chi_S^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1)}{\omega + \Omega_S} \right] \quad (2.62)$$

Hierbei bezeichnet S die korrelierten Elektron-Loch-Anregungen des Systems und Ω_S die entsprechenden Anregungsenergien. Die auftretenden Elektron-Loch-Amplituden χ_S sind gegeben durch

$$\chi_S(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = - \langle N, 0 | \psi^+(\mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}) | N, S \rangle \quad (2.63)$$

Um die BSG auswerten zu können, werden alle Größen aus der Darstellung mit kontinuierlichen Positionsvariablen (\mathbf{x}) in die Basis, die durch die Einzelpartikelwellenfunktionen der Elektron- und Loch-Zustände (c und v) gegeben ist, transformiert. Die Elektron-Loch-Amplituden können dann ausgedrückt werden als

$$\chi_S(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_v^{\text{bes}} \sum_c^{\text{leer}} A_{vc}^S \psi_c(\mathbf{x}) \psi_v^*(\mathbf{x}') + B_{vc}^S \psi_v(\mathbf{x}) \psi_c^*(\mathbf{x}') . \quad (2.64)$$

Mit Hilfe der Gleichungen 2.61, 2.62 und 2.64 lässt sich die BSG aus Gleichung 2.59 als generalisiertes Eigenwertproblem ausdrücken zu

$$(E_c - E_v) A_{vc}^S + \sum_{v'c'} K_{vc,v'c'}^{AA}(\Omega_S) A_{v'c'}^S + \sum_{v'c'} K_{vc,v'c'}^{AB}(\Omega_S) B_{v'c'}^S = \Omega_S A_{vc}^S \quad (2.65)$$

$$\sum_{v'c'} K_{vc,v'c'}^{BA}(\Omega_S) A_{v'c'}^S + (E_c - E_v) B_{vc}^S + \sum_{v'c'} K_{vc,v'c'}^{BB}(\Omega_S) B_{v'c'}^S = -\Omega_S B_{vc}^S . \quad (2.66)$$

Dabei sind die Matrixelemente K^{AA} und K^{AB} des Elektron-Loch-Wechselwirkungskernels K zu bestimmen als

$$K_{vc,v'c'}^{AA}(\Omega_S) = i \int d(3, 4, 5, 6) \psi_v(\mathbf{x}_4) \psi_c^*(\mathbf{x}_3) K(3, 5, 4, 6, \Omega_S) \psi_{v'}^*(\mathbf{x}_5) \psi_{c'}(\mathbf{x}_6) \quad (2.67)$$

$$K_{vc,v'c'}^{AB}(\Omega_S) = i \int d(3, 4, 5, 6) \psi_v(\mathbf{x}_4) \psi_c^*(\mathbf{x}_3) K(3, 5, 4, 6, \Omega_S) \psi_{v'}^*(\mathbf{x}_6) \psi_{c'}(\mathbf{x}_5) . \quad (2.68)$$

Für K^{BB} und K^{BA} existieren ähnliche Ausdrücke.

Der Einfluss der Nichtdiagonalelemente hat bei vielen Systemen fast keinen Einfluss bei der Bestimmung von Anregungsenergien und optischen Spektren [25], so dass $K^{AB} = K^{BA} = 0$ gesetzt wird. Dies entkoppelt die Gleichungen 2.65 und 2.66 in zwei separate Gleichungen, die beide bis auf Vorzeichen die selben Anregungsenergien liefern. Die positiven Anregungsenergien Ω_S lassen sich durch das Lösen des Eigenwertproblems

$$(E_c - E_v) A_{vc}^S + \sum_{v'c'} K_{vc,v'c'}^{AA}(\Omega_S) A_{v'c'}^S = \Omega_S A_{vc}^S \quad (2.69)$$

ermitteln. Weiterhin können damit die angeregten Zustände $|N, S\rangle$ als Kombination von Elektron-Loch-Paar-Konfigurationen angegeben werden als

$$|N, S\rangle = \sum_v^{\text{Loch}} \sum_c^{\text{Elek}} A_{vc}^S \hat{a}_v^+ \hat{b}_c^+ |N, 0\rangle =: \sum_v^{\text{Loch}} \sum_c^{\text{Elek}} A_{vc}^S |vc\rangle . \quad (2.70)$$

Dabei erzeugen \hat{a}_v^+ und \hat{b}_c^+ ein Quasilocho und ein Quasielektron aus dem Vielteilchengrundzustand $|N, 0\rangle$.

Um optische Spektren berechnen zu können, müssen wir die Wechselwirkung der Anregungen mit einem externen Lichtfeld berücksichtigen. Dies wird durch die makroskopische transversale dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ des Systems beschrieben. Den Imaginärteil $\epsilon_2(\omega)$ können wir

berechnen zu

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{16\pi e^2}{\omega^2} \sum_S \left| \vec{\lambda} \cdot \langle 0 | \vec{v} | S \rangle \right|^2 \delta(\omega - \Omega_S) . \quad (2.71)$$

Dabei ist $\vec{\lambda} = \vec{A}/|\vec{A}|$ der Polarisationsvektor des Lichts und $\vec{v} = i/\hbar[H, \vec{r}]$ der Einzelpartikelgeschwindigkeitsoperator.

2.2.4 Elektron-Loch-Wechselwirkungskern

Nun bleibt noch zu klären, wie der Elektron-Loch-Wechselwirkungskern K zu bestimmen ist. Dieser ist nach [28] durch die funktionale Ableitung

$$K(3, 5, 4, 6) = \frac{\delta[V_H(3)\delta(3, 4) + \Sigma^{GW}(3, 4)]}{\delta G_1(6, 5)} \quad (2.72)$$

gegeben. Dabei ist V_H das Hartree-Potential und Σ^{GW} der Selbstenergieoperator in der GW-Approximation. Die Ableitung $\delta[V_H(3)\delta(3, 4)/\delta G_1(6, 5)]$ in Gleichung 2.72 bereitet keine Probleme, da $V_H \hat{=} \rho v$ linear von der Dichte ρ abhängt, die gegeben ist als

$$\rho(1) = -iG_1(1, 1^+) . \quad (2.73)$$

Die Ableitung $\delta\Sigma^{GW}(3, 4)/\delta G_1(6, 5)$ liefert

$$\frac{\delta(G_1 \cdot W)}{\delta G_1} = W + G_1 \cdot \left(\frac{\delta W}{\delta G_1} \right) , \quad (2.74)$$

wobei der Term $\frac{\delta W}{\delta G_1}$ sehr schwierig auszuwerten ist. Da sich herausgestellt hat, dass dieser Term quantitativ gegenüber dem ersten Term nur von geringer Bedeutung ist, wird er vernachlässigt [25]. Damit erhält man für K den Ausdruck

$$K(3, 5, 4, 6) = -i\delta(3, 4)\delta(5^-, 6)v(3, 6) + i\delta(3, 6)\delta(4, 5)W(3^+, 4) \quad (2.75)$$

$$=: K^x(3, 5, 4, 6) + K^d(3, 5, 4, 6) . \quad (2.76)$$

Dabei kann K in zwei Teile unterteilt werden, K^x und K^d . Der direkte Wechselwirkungsterm K^d ist für die attraktive Natur der Elektron-Loch-Wechselwirkung verantwortlich und für die Bildung von gebundenen Exzitonen³. Der Term K^x ist der Austauschwechselwirkungsterm und von repulsiver Natur. Die auszuwertenden Matrixelemente der Wechselwirkungskernels sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \langle vc | K^{AA,d}(\Omega_S) | v'c' \rangle &= \int d\mathbf{x}d\mathbf{x}' \psi_c^*(\mathbf{x}) \psi_{c'}(\mathbf{x}) \psi_v(\mathbf{x}') \psi_{v'}^*(\mathbf{x}') \frac{i}{2\pi} \int d\omega e^{-i\omega 0^+} W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \\ &\times \left[\frac{1}{\Omega_S - \omega - (E_{c'}^{QP} - E_{v'}^{QP}) + i0^+} + \frac{1}{\Omega_S + \omega - (E_c^{QP} - E_v^{QP}) + i0^+} \right] \end{aligned} \quad (2.77)$$

³Ein Exziton ist ein gebundener Zustand von Elektron und Loch (im Isolator oder Halbleiter) und eine elementare Anregung eines Festkörpers.

und

$$\langle vc | K^{AA,x} | v'c' \rangle = \int d\mathbf{x}d\mathbf{x}' \psi_c^*(\mathbf{x}) \psi_v(\mathbf{x}) v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{c'}(\mathbf{x}') \psi_{v'}^*(\mathbf{x}') . \quad (2.78)$$

Weitere Informationen zur Auswertung der hier auftretenden sechsdimensionalen Integrale lassen sich Referenz [25] und den dort enthaltenen Referenzen entnehmen. Wir weisen hier lediglich darauf hin, dass in der Frequenzintegration in Gleichung 2.77 oft durch ein sogenanntes Plasmon-Pol-Model genähert wird [29]. In Fällen, in denen die Exzitonenbindungsenergie klein im Hinblick auf die charakteristischen Abschirmfrequenzen ist (zum Beispiel in vielen Halbleitern), kann der Ausdruck in Gleichung 2.77 durch einen deutlich einfacher auszuwertenden Ausdruck genähert werden. Er lautet

$$\langle vc | K^{AA,d} | v'c' \rangle = - \int d\mathbf{x}d\mathbf{x}' \psi_c^*(\mathbf{x}) \psi_{c'}(\mathbf{x}) \psi_v(\mathbf{x}') \psi_{v'}^*(\mathbf{x}') W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega = 0) . \quad (2.79)$$

2.2.5 Zusammenfassung

Abschließend fassen wir den grundlegenden Ablauf einer Rechnung im bisher diskutierten Kontext zusammen. Wie bereits anfangs erwähnt, ist es unser Ziel optische Spektren zu berechnen, beziehungsweise die Eigenschaften angeregter Zustände zu bestimmen. Um dieses zu bewerkstelligen, wird die Bethe-Salpeter-Gleichung (BSG) gelöst, deren Lösungsschema in Abbildung 2.6 dargestellt ist. Zu Beginn des Verfahrens wird zunächst eine DFT-Rechnung

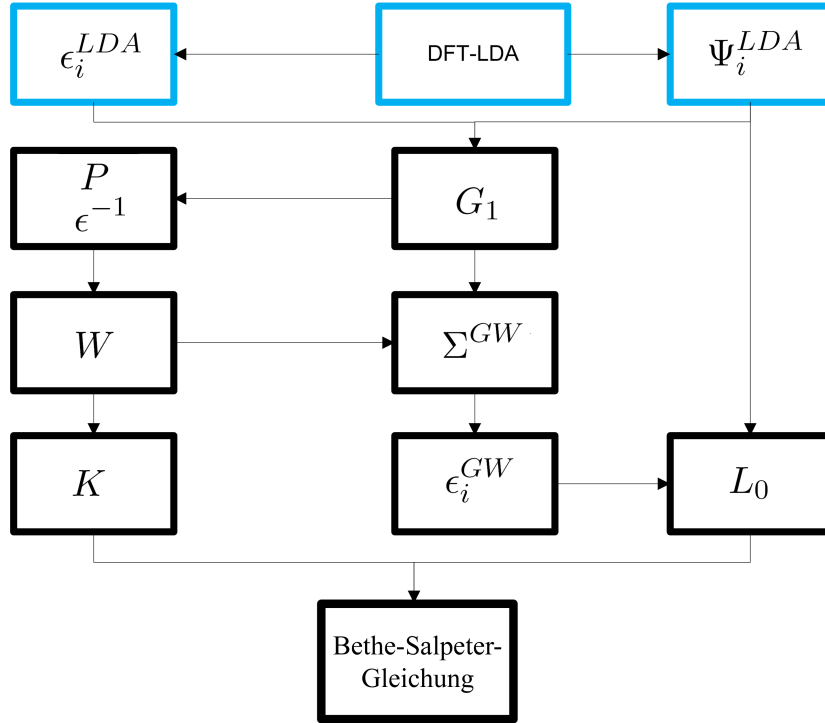


Abbildung 2.6: Lösungsschema für die Bethe-Salpeter-Gleichung.

durchgeführt. Auf Basis der DFT-Wellenfunktionen und der DFT-Energieeigenwerte wird

dann die Einteilchen-Greenfunktion G_1 aufgestellt. Um die Bewegungsgleichung für G_1 als geschlossenen Ausdruck schreiben zu können, wird der in der GW-Approximation berechnete Selbstenergieoperator Σ^{GW} eingeführt. Berechnet werden kann Σ^{GW} über Hedins Gleichungen, wobei unter anderem die Polarisierbarkeit P des Systems, die dielektrische Funktion ϵ und die abgeschirmte Coulombwechselwirkung W bestimmt werden. Mittels Σ^{GW} können dann die Quasipartikelenergien ϵ_i^{GW} berechnet werden. Mit Hilfe der Quasipartikelenergien und den DFT-Wellenfunktionen und Energieeigenwerten kann dann die Zweipartikelkorrelationsfunktion L_0 für ein freies Elektronenpaar berechnet werden. Weiterhin kann unter Kenntnis der abgeschirmten Coulombwechselwirkung der Elektron-Loch-Wechselwirkungskern K bestimmt werden, der zusammen mit L_0 schließlich die Lösung der BSG erlaubt.

3 Programmpakete

In diesem Abschnitt werden die verwendeten ab-initio-Programmpakete kurz charakterisiert. Details zu den Programmpaketen können den angegebenen Referenzen entnommen werden.

3.1 SIESTA

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [14, 15] ist ein in Fortran geschriebenes Programmpaket, das selbstkonsistente Dichtefunktionaltheorierechnungen erlaubt und damit einen Zugang zu den Grundzustandseigenschaften eines Systems bietet. *SIESTA* hat in der wissenschaftlichen Gemeinschaft mittlerweile eine hohe Verbreitung erreicht. Laut der Publikationsliste der *SIESTA*-Webseite [30] sind bereits deutlich über 1000 Publikationen veröffentlicht, die auf den Einsatz von *SIESTA* zurückgreifen. Unter anderem ist es mit *SIESTA* möglich, Bulk- und Oberflächensysteme vorzugeben und deren Grundzustandseigenschaften zu berechnen. Die Systeme werden dabei stets periodisch konstruiert. Das heißt, im Falle eines Bulkkrystals wird die entsprechende Einheitszelle vorgegeben und im Falle eines Oberflächensystems wird ein sogenannter Slab konstruiert. Bei einem Slab wird über dem betrachteten Oberflächensystem noch Vakuum eingefügt, damit die Oberfläche nicht mit ihrem periodischen Bild wechselwirkt. In lateraler Richtung findet hingegen die volle Wechselwirkung mit den periodischen Bildern statt, so wie dies auch im Bulkkrystal der Fall ist. Basierend auf den vorgegebenen Atomkoordinaten ist *SIESTA* zudem in der Lage, auf Basis der auf die einzelnen Atome wirkenden Kräfte das System zu relaxieren. Dies bedeutet, die Atome werden solange verschoben, bis die auf sie wirkenden Kräfte unterhalb einer zu spezifizierenden Schranke liegen.

In *SIESTA* werden normerhaltende Pseudopotentiale und flexible Basisfunktionen, die als Linearkombination atomzentrierter Orbitale (LCAO) realisiert werden, genutzt. Die atomaren Basisorbitale sind als Produkt numerischer Radialfunktionen und sphärischer Harmonischer gegeben. *SIESTA* ist hierbei in der Lage, mehrere Orbitale mit der gleichen Bahndrehimpulszahl zu verwenden, was mit dem Begriff multi- ζ bezeichnet wird. Der verwendete Standard Basissatz [15] ist ein sogenannter DZP-Basissatz. Das 'DZ' bedeutet, dass alle im Pseudopotential verwendeten Bahndrehimpulskomponenten zweifach auftreten. Im Fall von Sauerstoff würde man also beispielsweise zwei s- und zwei p-Kanäle verwenden. Das 'P' bedeutet, dass ein Polarisationsorbital zum Einsatz kommt, welches dazu dient, durch Bindungen auftretende Deformationen besser berücksichtigen zu können.

Zudem nutzt *SIESTA* ein Realraumgitter, auf dem das externe Potential und die Elektronendichte dargestellt werden. Die Zahl der Gitterpunkte und damit die Dichte des Gitters wird dabei durch den Parameter 'Mesh Cutoff' festgelegt. Aus der endlichen Zahl an Gitterpunkten entsteht hierbei ein unerwünschter Effekt. Verschiebt man beispielsweise ein einzelnes Atom gegen das Gitter und berechnet jeweils die totale Energie des Atoms, so stellt man fest, dass diese Energie mit dem Abstand zu den Gitterpunkten oszilliert. Die Energielandschaft ähnelt somit gewissermaßen der Struktur des Inneren einer Eierschachtel, weswegen dieser Effekt unter dem Namen Eggbox-Effekt bekannt ist. Durch die Wahl eines höheren Mesh Cutoffs lässt sich dieser Effekt reduzieren, jedoch führt das auch zu einem höheren numerischen Aufwand. Der Eggbox-Effekt konvergiert für die Energie relativ schnell zu kleinen Werten. Für die auftretenden Kräfte ist der Effekt jedoch relativ groß und konvergiert nur langsam. Dies kann insbesondere zu Problemen führen, wenn man ein System relaxieren möchte, in dem die

echten atomaren Kräfte vergleichsweise klein sind. Wir greifen diesen Punkt im Folgenden erneut auf, sofern er für die durchgeführten Studien relevant ist.

Das in Abschnitt 2.1 angesprochen Austauschkorrelationsfunktional wird in *SIESTA* je nach Wahl des Nutzers in der lokalen Dichteannäherung (LDA) oder der generalisierten Gradientenannäherung (GGA) dargestellt. Hybridfunktionale sind ebenfalls möglich. Für weitere Details verweisen wir auf [14, 15].

3.2 GO-Exciton

Exciton [29, 27] ist ein in Fortran geschriebenes Programmpaket, das neben Dichtefunktionaltheorierechnungen (Abschnitt 2.1) auch Vielteilchenstörungstheorierechnungen in der GW-Approximation und die Bestimmung von optischen Spektren erlaubt (siehe Abschnitt 2.2). Ebenso wie in *SIESTA* kommen auch in *Exciton* normerhaltende Pseudopotentiale zum Einsatz. Als Basisfunktionen können in *Exciton* sowohl ebene Wellen (PW) als auch Gaußorbitale (GO) eingesetzt werden. Da der Einsatz von Gaußorbitalen für die in dieser Arbeit behandelten Probleme aber deutlich günstiger ist als der Einsatz ebener Wellen, beschränken wir uns auf Gaußorbitalbasissätze. Details zum Programmpaket können [24, 29, 27] entnommen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Modifikationen am Programmcode von *Exciton* durchgeführt. Neben kleineren Veränderungen sind dies im Wesentlichen die Entfernung von Sternorbitalen (siehe [24], Anhang B) aus dem Basissatz und die Implementierung eines hybriden k-Punkt-Gitters, welches relevant für die Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung ist. Die Entfernung der Sternorbitale war im Rahmen der durchgeführten GW-Rechnungen für TiO_2 nötig, um eine stabilere Basis zu erhalten. Die Einführung eines hybriden k-Punkt-Gitters ist vor dem Hintergrund zu betrachten, dass die Wahl der k-Punkte wichtig ist, um ein konvergiertes optisches Spektrum zu erhalten. In der Praxis tritt hierbei das Problem auf, dass man aufgrund mangelnder Rechnerressourcen nicht genug k-Punkte wählen kann. Man kann es sich also schlichtweg nicht leisten, mit einem sehr feinen Gitter zu rechnen. Wegen der Dispersion der Bandstruktur ist es allerdings so, dass für niedrige exzitonische Anregungen nicht alle k-Punkte von gleich großem Interesse sind. An manchen k-Punkten ist der Abstand zwischen Valenz und Leitungsband möglicherweise zu groß, um für niederenergetische Anregungen relevant zu sein. Deswegen wurde die Möglichkeit implementiert ein Gitter zu verwenden, das teilweise feiner aufgelöst ist. Man benutzt in diesem Fall also ein grobes Gitter, bei dem dann die gewünschten k-Punkte durch ein feineres Gitter ersetzt werden.

4 TMA auf Rutil-TiO₂(110)

Die Bindung von organischen Molekülen auf Oberflächen ist in vielen Bereichen von großem Interesse. Dazu gehören beispielsweise Katalyse [31], Oberflächenfunktionalisierung und Korrosionsschutz [3] sowie Biosensorik [32]. Weiterhin ist es von sehr großem Interesse Molekül-Adsorbat-Wechselwirkungen zu verstehen, insbesondere wenn man die Konstruktion von Bauelementen im Bereich der molekularen Elektronik [33] unter Nutzung von Selbstanordnungsprozessen [34] realisieren möchte. Folglich wurde die Adsorption von Molekülen auf Oberflächen in der Vergangenheit sowohl von experimenteller [35, 36] als auch von theoretischer Seite [37, 38] in einer Vielzahl von Studien untersucht. Die meisten der bisherigen Studien nutzten dabei statt Oxidoberflächen allerdings metallische Substrate. Dies liegt daran, dass Oxide aufgrund ihrer Kombination von stark lokalisierten und delokalisierten elektronischen Zuständen und ihrer oft schwachen Wechselwirkung mit Adsorbaten nur schwierig zu beschreiben sind. Auch von experimenteller Seite sind die häufig nur schlecht leitenden Oxide schwierig zu untersuchen, da viele Messmethoden der Oberflächenphysik leitende Substrate voraussetzen.

Erst kürzlich wurden molekulare Adsorptionsstudien auch auf das Feld der Oxidoberflächen ausgedehnt, wobei die Rutil-TiO₂(110)-Oberfläche aufgrund ihrer technologischen Relevanz in mehreren Gebieten im Fokus des Interesses steht [39]. Insbesondere wurde in diesem Zusammenhang auch die Adsorption von organischen Molekülen, die eine oder mehrere Carboxylgruppen besitzen, erforscht. Dabei kamen unter anderem von theoretischer Seite DFT-Methoden [40, 41, 42, 43] sowie von experimenteller Seite Rastertunnelmikroskopie (STM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) [44, 45, 46, 47, 48, 49] zum Einsatz. Eines der bereits auf TiO₂(110) untersuchten organischen Moleküle ist Terephthalsäure (C₆H₄(COOH)₂, TPA). TPA zeigt einen Übergang von flach liegenden Molekülen bei niedriger Bedeckung hin zu aufrecht stehenden Molekülen bei hoher Bedeckung [46, 47]. Trimesinsäure (C₆H₃(COOH)₃, TMA) weist im Vergleich zu TPA eine weitere Carboxylgruppe auf und wurde im Hinblick auf die Bildung geordneter Strukturen auf leitenden Oberflächen wie HOPG⁴, Cu, Au und Ag untersucht [48, 50, 51, 52, 53, 54]. Auf diesen Oberflächen bilden flach liegende TMA-Moleküle charakteristische Strukturen ('flower' und 'chickenwire'), die durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carboxylgruppen stabilisiert werden. Zudem wird oft angenommen, dass Carboxylgruppen auf TiO₂(110) bei Raumtemperatur dissoziieren und Carboxylationen und Protonen bilden. Theoretische Berechnungen liefern hierbei ähnliche Bindungsenergien für die deprotonierte und intakte Form [40, 55, 56]. Bei kleinen Molekülen adsorbieren die Carboxylate auf einem Paar von fünffach koordinierten Titanatomen, wobei die O-C-O Ebene entlang der [001]-Richtung orientiert ist. Bisher wurde vermutet, dass größere Moleküle ebenfalls dieses Verhalten zeigen könnten [47, 57].

In dieser Arbeit untersuchten wir die Adsorption von Trimesinsäure (C₆H₃(COOH)₃, TMA) auf TiO₂(110), mit dem Ziel die Adsorptionsgeometrie näher zu verstehen. Die Oberflächenstruktur von TiO₂(110) und ein skalentreues TMA-Molekül sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Wir greifen auf das *SIESTA* [14, 15] Programmpaket zurück und führen Dichtefunktionaltheorierechnungen (DFT) in der lokalen Dichteanäherung (LDA) durch. Unsere Studie wurde in Zusammenarbeit mit den experimentellen Kollegen P. Rahe und A. Kühnle durchgeführt und ist in [58] veröffentlicht worden. Alle hier präsentierten experimentellen Ergebnisse stam-

⁴Highly Ordered Pyrolytic Graphite

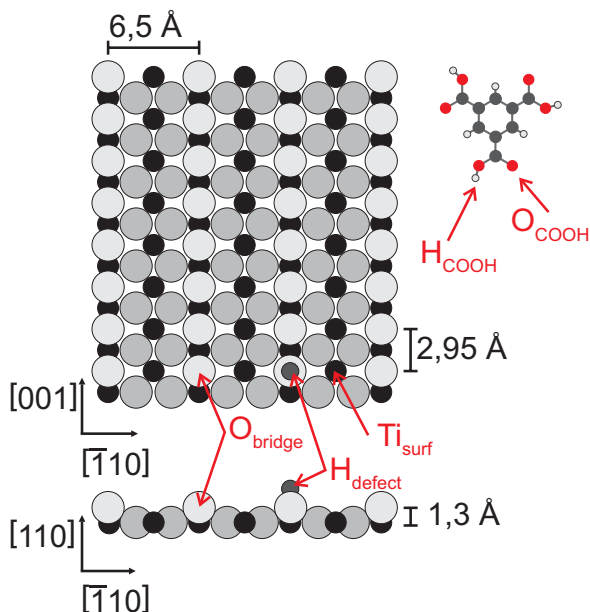


Abbildung 4.1: Model der TiO₂(110)-Oberfläche. Schwarze, hellgraue und dunkelgraue Kreise symbolisieren Ti-, Brückensauerstoff- und in-plane Sauerstoffatome. Das gezeigte Modell des TMA-Moleküls ist skalenreut.

men von Kühnle et al.. Vom Autor der vorliegenden Arbeit wurden lediglich Rechnungen durchgeführt.

Wir stellen nun zunächst in Abschnitt 4.1 die experimentellen NC-AFM-Ergebnisse vor. Anschließend präsentieren wir unsere DFT-Ergebnisse in Abschnitt 4.2 und schließen mit einer Zusammenfassung in Abschnitt 4.3 ab.

4.1 Nicht-Kontakt-Rasterkraftmikroskopie

Die im Rahmen des TMA auf TiO₂(110)-Projekts von Kühnle et al. durchgeführten Nicht-Kontakt-Rasterkraftmikroskopie (NC-AFM) Messungen wurden mit einem VT AFM 25 von Omicron (Tausnusstein, Deutschland) unter UHV⁵-Bedingungen durchgeführt [59]. Bei einem Rasterkraftmikroskop wird eine Spitze am Ende eines oszillierenden Federbalkens der Oberfläche angenähert und spürt dort die Kräfte zwischen dem untersten Spitzenatom und den Oberflächenatomen. Diese Kräfte führen zu einer Verschiebung der Oszillationsfrequenz f des Federbalkens mit der Eigenfrequenz f_0 . Die Frequenzverschiebung $\Delta f = f - f_0$ ist das Hauptmesssignal und kann zusätzlich in einem Abstandsregelkreis dazu genutzt werden, den Spitze-Probe-Abstand jeweils so zu ändern, dass Δf konstant bleibt. Macht man dies, so hat man den Hauptkontrast im Topographiekanal. Als Alternative zu diesem Modus mit konstanter Frequenzverstimmung kann man auch mit konstantem Spitze-Probe-Abstand arbeiten. Die Bilder, welche im Folgenden gezeigt werden, wurden in einer Mischung der Modi 'konstante Frequenzverstimmung' und 'konstante Höhe' aufgenommen [60]. Die untersuchten TiO₂(110)-Oberflächen wurden mittels mehrerer Ar⁺ Sputterzyklen bei 1 keV und Heizen auf 1100 K

⁵Ultrahochvakuum (Druckbereich: 10^{-7} bis 10^{-12} hPa)

für 15 Minuten präpariert. Sowohl die Moleküldeposition als auch die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die TMA-Moleküle (97 % Reinheit) stammen von Sigma-Aldrich und wurden aus einem Glasstiegel, der auf ~ 410 K geheizt wurde, sublimiert. Die mittels einer Quarzkristallwaage ermittelte Verdampfungsrate betrug etwa 2,9 ML/h.

Bildet man die TiO₂(110)-Oberfläche mit dem NC-AFM ab, so treten verschiedene Kontrastmodi auf, die durch eine unterschiedliche Spitzenterminierung zu erklären sind [61, 62, 63]. Unabhängig vom Kontrastmodus können die Reihen entlang der [001]-Richtung erkannt werden. Ob die hellen Reihen jedoch den in-plane Titanreihen oder den hervorstehenden Sauerstoffreihen zuzuordnen sind, hängt von der Spitzenterminierung ab. Fehlstellen sowie Hydroxyldefekte treten stets an der hervorstehenden Sauerstoffreihe auf, so dass diese zur Identifikation herangezogen werden können. Abbildung 4.2 zeigt die TiO₂(110)-Oberfläche nachdem TMA-

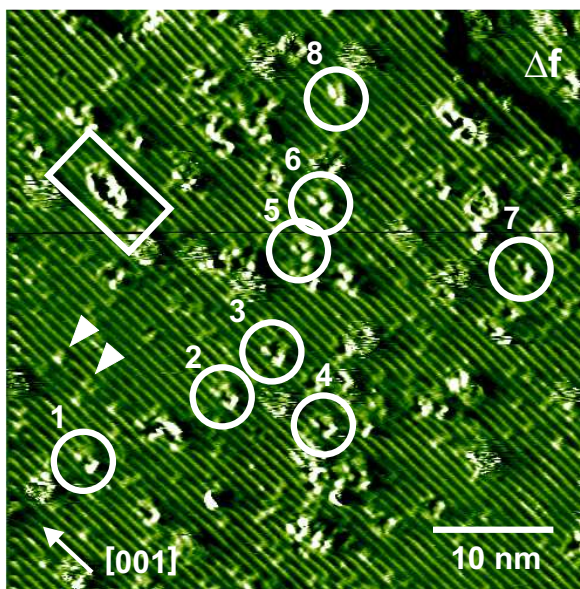


Abbildung 4.2: TiO₂(110) mit adsorbierten TMA-Molekülen, 5 Minuten sublimiert bei 407 K (Rohdaten Frequenzverstellungsbild, die schnelle Abtastrichtung zeigt nach rechts, die langsame nach unten). Einige TMA-Moleküle sind durch weiße Kreise markiert, ein größerer Cluster durch ein weißes Rechteck. Helle Reihen identifizieren wir aufgrund der hellen Defekte zwischen den Reihen als in-plane Titanreihen (einige sind durch kleine weiße Dreiecke markiert). Der Abbildungsmodus ist als 'protrusion mode' bekannt und wurde bereits zuvor durch eine negative Spitzenterminierung erklärt [61].

Moleküle für 5 Minuten bei einer Tiegeltemperatur von 407 K sublimiert wurden. Auf dem Substrat sind helle Reihen entlang der [001]-Richtung sichtbar, die an mehreren Stellen durch helle Verbindungsstücke verbunden sind (zwei sind durch weiße Dreiecke markiert). Diese Verbindungsstücke interpretieren wir als Hydroxyldefekte. Folglich sind die hellen Reihen den in-plane Titanreihen zuzuordnen. Der Abbildungsmodus wird als sogenannter 'protrusion mode' bezeichnet und durch eine negative Spitzenterminierung erklärt [61, 62]. Die TMA-Moleküle sind weitestgehend immobil, treten als recht große Merkmale hervor und liegen in etwa über der Titanreihe. Die Position entlang der [001]-Richtung kann aus den verfügbaren experimentellen Daten nicht ermittelt werden, da entlang dieser Richtung keine atomare Auflösung erreicht wurde. Einige der Moleküle zeigen eine dreiteilige Struktur. In dieser Struktur sind

zwei helle Streifen entlang der [001]-Richtung ausgerichtet und ein dritter Streifen entlang der $\bar{1}10$ -Richtung. Diese Struktur tritt bei den meisten beobachteten Merkmalen auf, denen wir TMA-Moleküle zuordnen, wobei der Kontrast jedoch unterschiedlich stark ist. Das dunkle Zentrum der Strukturen ist möglicherweise ein Abbildungsartefakt und könnte dadurch zustande kommen, dass die Spitze sich im repulsiven Bereich befindet [60]. Wenn man nun die molekulare Struktur des TMA-Moleküls betrachtet liegt der Gedanke nahe, dass die dreiteilige Struktur durch die drei Carboxylgruppen des Moleküls zustande kommt. Da wir jedoch die exakte Spitzengeometrie nicht kennen, können wir Abbildungsartefakte, die zum Beispiel durch eine Mehrfachspitze zustande kommen können, nicht ausschließen. Folglich sind wir auf Basis der NC-AFM-Daten nicht in der Lage die genaue Adsorptionsgeometrie zu bestimmen.

4.2 Dichtefunktionaltheorie

Da der Adsorptionsplatz der TMA-Moleküle aus den NC-AFM-Daten nicht ermittelbar ist, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, um diesen zu bestimmen. Wir nutzen dazu das Programmpaket *SIESTA* [14, 15] und führen unsere Rechnungen in der lokalen Dichteapproximation (LDA) unter Nutzung des Ceperley-Alder-Austauschkorrelationsfunktionals [17] durch. Wir verwenden einen 'Mesh Cutoff' von 130 Ry und einen 'double zeta polarized' (DZP) Basissatz.

Die am weitesten ausgedehnten Orbitale werden für Ti, O, C und H bei einem Radius von 3,75, 2,74, 3,57 und 3,45 Å abgeschnitten. Für Titan verwenden wir 3s, 3p, und 3d Orbitale als Valenzorbitale, während wir die übrigen Orbitale dem Kern zuordnen und durch normerhaltende nichtlokale Troullier-Martins-Pseudopotentiale ersetzen [64]. Die Abschneideradien der Pseudopotentiale wurden zu 1,0 (1,9, 1,1) Bohr für Ti 3s (3p, 3d), zu 1,15 Bohr für O 2s und 2p und zu 1,25 Bohr für C 2s und 2p gewählt.

Um die Adsorptionsplätze der TMA-Moleküle zu bestimmen, wurden folgende Schritte durchgeführt:

1. Konstruktion des Rutil-TiO₂-Bulksystems, basierend auf den im Anhang A.1 angegebenen experimentellen Gitterkonstanten.
2. Relaxation des Systems. Die Abweichung der relaxierten Geometrie zu den experimentellen Werten liegt hierbei unter 1%.
3. Konstruktion einer geeigneten Oberflächeneinheit zelle in einer Box (Slab), welche periodisch fortgesetzt wird.
4. Die TiO₂-Oberfläche und das TMA-Molekül werden in der Box jeweils isoliert relaxiert.
5. Die TiO₂-Oberfläche mit dem TMA-Molekül wird in verschiedenen Konfigurationen relaxiert. Anschließend bestimmen wir die Bindungsenergien und schließen daraus schließlich auf die bevorzugte Adsorptionsstruktur.

Im Detail haben wir den Slab (Schritt 3) aus 11 atomaren Lagen konstruiert, was zu einer Dicke von 12,2 Å führt. Von diesen 11 Lagen wurden 9 relaxiert und die untersten beiden bei Bulkpositionen belassen. Um die numerischen Kosten zu reduzieren, wurden von diesem Konstrukt die obersten 6 Lagen (12 Atome pro 1 × 1 Oberflächeneinheit zelle) für alle folgenden

Rechnungen verwendet, wobei die untersten beiden Lagen fixiert wurden. Die Relaxierung des Systems mit Oberfläche und TMA-Molekül fand in einer 5×2 Superzelle ($14,7 \text{ \AA} \times 12,9 \text{ \AA}$) mit einer Höhe von 32 \AA statt (siehe Abbildung 4.3). Die gewählte Superzellengröße sorgt

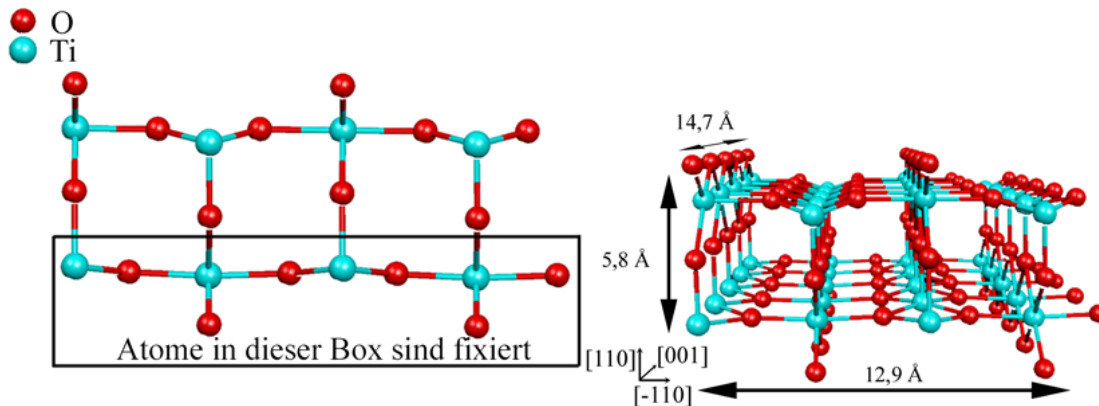


Abbildung 4.3: In den DFT-Rechnungen eingesetzte TiO₂(110)-Schicht (Slab). Die Schicht besteht aus 6 Atomlagen.

für ein ausreichend großes Vakuum zwischen Oberfläche und der periodischen Fortsetzung ($\sim 19 \text{ \AA}$ für aufrecht über den Titanreihen stehende Moleküle und mehr als 20 \AA für die übrigen Konfigurationen) und führt dazu, dass keine signifikante unphysikalische Wechselwirkung zwischen den periodisch wiederholten Zellen auftritt. Der seitliche Abstand zwischen zwei TMA-Molekülen in benachbarten Zellen ist ebenfalls groß genug, um signifikante Wechselwirkungen zu unterdrücken. Dieser Abstand beträgt mindestens 4 \AA , ist in den meisten Fällen jedoch deutlich größer, da die Moleküle dazu neigen sich zu biegen.

In allen Fällen wird ein System bestehend aus einem TMA-Molekül auf der Schicht aus 6 Lagen TiO₂ relaxiert, bis die auf die Atome wirkenden Kräfte kleiner als $0,01 \text{ eV/\AA}$ sind. Danach wird jeweils die elektronische Wechselwirkungsenergie E_{int} und die relaxierte Bindungsenergie $E_{b,r}$ berechnet. Wir definieren E_{int} als die Energie, welche benötigt wird, um die Oberfläche und das TMA-Molekül ohne Relaxierung zu separieren. $E_{b,r}$ ist dementsprechend die Separierungsenergie mit erlaubter Relaxierung von Oberfläche und TMA-Molekül. Wir berechnen die elektronische Wechselwirkungsenergie E_{int} , indem wir die totale Energie des relaxierten TMA+Oberfläche-Systems (E_5) berechnen und die individuellen totalen Energien des isolierten TMA-Moleküls (E_1) und der Oberfläche (E_2) in der Struktur, die der Adsorptionskonfiguration entspricht, subtrahieren. Diese Bindungsenergie misst die Änderung der totalen Energie durch Elektronenumordnung die auftritt, wenn zwei Objekte in Kontakt gebracht werden, ohne dass ihre interne geometrische Struktur (hier die Struktur der Adsorptionskonfiguration) geändert wird. Die relaxierte Bindungsenergie $E_{b,r}$ wird berechnet, indem von E_5 die individuellen totalen Energien des freien Moleküls (E_3) und der freien Oberfläche (E_4) in ihren individuellen relaxierten Strukturen abgezogen werden. $E_{b,r}$ beinhaltet also die (positive) Deformationsenergie, welche notwendig ist, um die beiden Komponenten (Molekül und Oberfläche) in die Struktur zu bringen, die sie in der Adsorptionskonfiguration einnehmen. Die Bindungsenergie $E_{b,r}$ beschreibt die Änderung der totalen Energie, die das System erfährt, wenn ein TMA-Molekül aus der Gasphase auf der TiO₂(110)-Oberfläche adsorbiert oder ein adsorbiertes Molekül in die Gasphase (auf Zeitskalen größer als die von Strukturre-

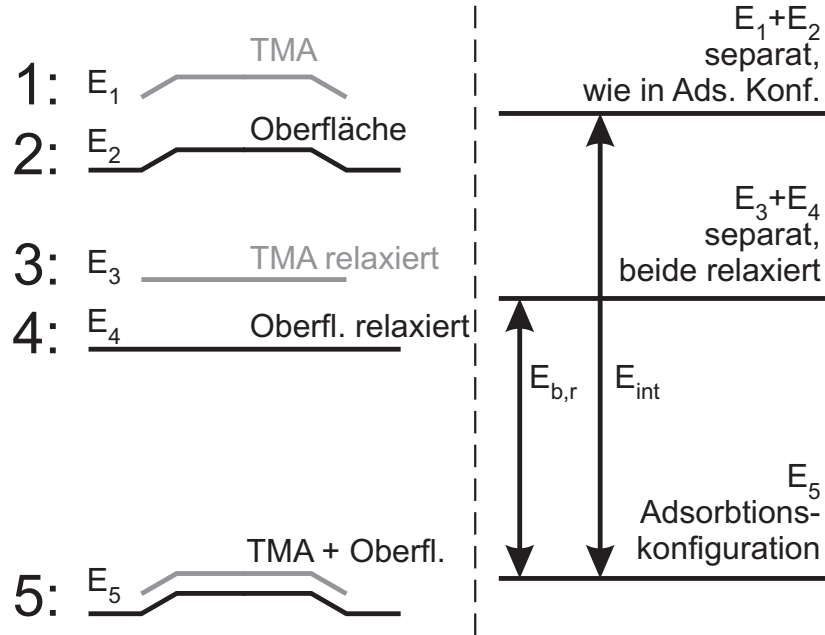


Abbildung 4.4: Definition der verschiedenen totalen Energien, die für die Auswertung der Bindungsenergien nötig sind (siehe Text).

laxationen) desorbiert. Die thermodynamische Stabilität einer Konfiguration im Vergleich zu einer anderen Konfiguration sowie die Suche nach der Adsorptionsstruktur mit der geringsten Energie wird ebenfalls durch $E_{b,r}$ charakterisiert. E_{int} ist hingegen von Nutzen für die Diskussion von elektronischen Effekten, Formation von chemischen Bindungen zwischen Molekül und Oberfläche und schnellen Prozessen auf Zeitskalen kleiner als die Zeitskalen interner Strukturdeformationen.

Für beide Arten der oben angegebenen Bindungsenergien korrigieren wir unsere Energien um den Basissatzsuperpositionsfehler (BSSE). Wir wählen hierfür den sogenannten counterpoise-/ghost orbital-Zugang [12, 13]. Ein 'Gespenstorbital' kann man sich vereinfacht als ein zusätzliches Stück Basissatz vorstellen (zum Beispiel von einem Bindungspartner), welches den inkompletten Basissatz eines Atoms verbessern kann. Der verbesserte Basissatz kann dann zu einer anderen (kleineren) Energie führen, was korrigiert werden sollte, wenn man unterschiedliche Bindungsenergien vergleichen möchte. Die beiden Bindungsenergien sind damit gegeben durch (siehe Abbildung 4.4)

$$E_{int} = E_5 - E_1 - E_2 - E_{BSSE} \quad (4.1)$$

und

$$E_{b,r} = E_5 - E_3 - E_4 - E_{BSSE} \quad (4.2)$$

Im Folgenden definieren wir die totale Energie des TMA-Moleküls, welches mit den Gespenstorbitalen der Oberfläche (Geometrie wie in Abbildung 4.4 Konfiguration 5) wechselwirkt als $E_{1+ghost}$ und die totale Energie der Oberfläche, welche mit den Gespenstorbitalen des TMA-

Moleküls wechselwirkt, als $E_{2+ghost}$. Für den Basissatzsuperpositionsfehler erhalten wir dann

$$E_{BSSE} = (E_{1+ghost} - E_1) + (E_{2+ghost} - E_2) . \quad (4.3)$$

Dies berücksichtigt allerdings nur den BSSE, der von der Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und dem TMA-Molekül herrührt und nicht den BSSE 'innerhalb' des TMA (Oberflächen) Systems, welcher durch die Wechselwirkung jedes Atoms mit den Gespenstorbitalen aller anderen Atome innerhalb des TMA (Oberflächen) Systems herrührt. Wir nehmen also an, dass der BSSE-Fehler innerhalb des unrelaxierten TMA (Oberflächen) Systems der gleiche wie für das relaxierte TMA (Oberflächen) System ist und sich somit aufhebt.

Möchte man nun die energetisch günstigste Konfiguration finden, so steht man vor einem Problem. Die hohen numerischen Kosten für die Berechnung einer einzelnen Konfiguration und die große Zahl der möglichen Konfigurationen machen es schwierig das globale Minimum der totalen Energie zu finden. Die konventionellen in *SIESTA* umgesetzten Relaxierungsalgorithmen (Broyden [65] und Conjugate Gradient [66]) können in lokalen Minima hängenbleiben und sind somit abhängig von der Startkonfiguration. Deswegen haben wir eine große Anzahl realistischer Startkonfigurationen in systematischer Weise untersucht. Wir betrachten sowohl aufrecht stehende Moleküle als auch flach liegende Moleküle in deprotonierter und intakter molekular Form. Die Startpositionen der flach liegenden Moleküle sind entweder über den Titanreihen oder über den hervorstehenden Sauerstoffreihen zentriert und beinhalten unterschiedliche Orientierungen. Moleküle in stehenden Konfigurationen werden ebenfalls in unterschiedlichen Orientierungen über der Titanreihe der Oberfläche untersucht. Abbildung 4.5

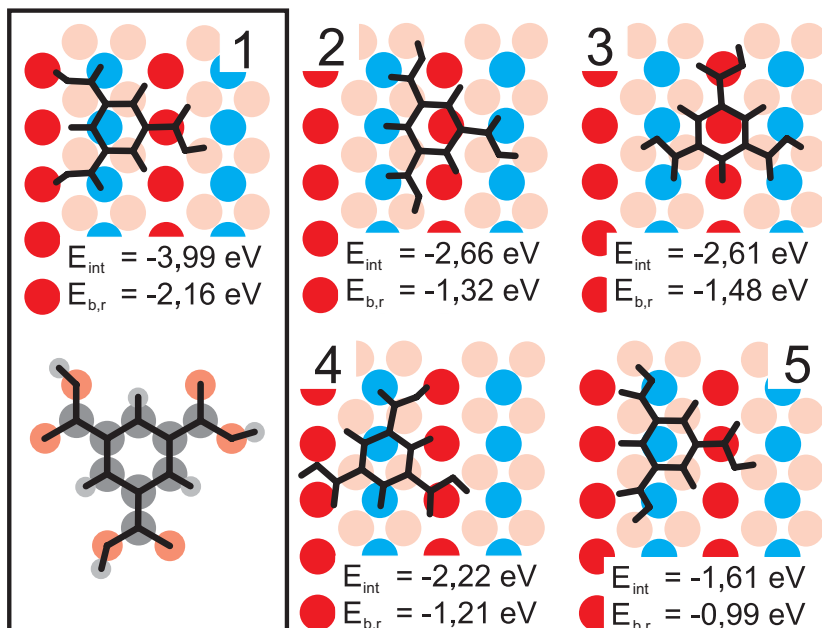


Abbildung 4.5: Relaxierte Konfigurationen des TMA-Moleküls auf der stöchiometrischen TiO₂(110)-Oberfläche. Da die Projektion der Moleküle auf die Oberflächebene gezeigt wird, erscheinen die geeignet adsorbierenden Moleküle verzerrt. Konfiguration 1 ist die stabilste Konfiguration.

zeigt fünf energieminierte Adsorptionskonfigurationen des TMA-Moleküls auf der defekt-freien TiO₂(110)-Oberfläche, wie wir sie nach der Relaxierung erhalten. Bei Konfiguration 1 ist der Benzolring des TMA-Moleküls um 6° zu [001]-Richtung geneigt. Die Winkel für die Konfigurationen 2 bis 5 liegen zwischen 5° und 14°. Konfiguration 1 liefert eine Adsorptionsenergie $E_{b,r}$ von -2,16 eV, und ist somit deutlich stabiler als die anderen untersuchten Strukturen. Dies liegt daran, dass in dieser Konfiguration zwei der Carboxylgruppen zum Substrat binden. Die Sauerstoffatome der beiden Carboxylgruppen (O_{COOH}) binden mit einem Bindungsabstand von 2,1 Å zu den Titanreihen (Ti_{surf}). Die Wasserstoffatome der beiden Carboxylgruppen (H_{COOH}) binden mit einer Bindungslänge von 1,4 Å an den hervorstehenden Sauerstoffreihen (O_{bridge}).

Die Ergebnisse für E_{int} zeigen, dass für Konfiguration 1 eine beachtliche elektronische Wechselwirkung von 4 eV auftritt. Diese Wechselwirkung kann nur stattfinden, wenn TMA und Oberfläche in die Bindungsgeometrie gebracht werden, was Deformationsenergie kostet. Deshalb ist die berechnete Adsorptionsenergie $E_{b,r}$ deutlich kleiner als E_{int} , wobei die Differenz zwischen E_{int} und $E_{b,r}$ gerade durch die Deformationsenergie von TMA und Oberfläche gegeben ist. Für Konfiguration 1 erhalten wir eine Deformationsenergie von 1,19 eV für das TMA-Molekül und eine Deformationsenergie von 0,64 eV für die Oberfläche. Die TMA-Deformationsenergien für die Konfigurationen 2-5 liegen zwischen 0,46 und 0,79 eV. Die Oberflächendeformationen liegen im Bereich von 0,16 eV bis 0,55 eV.

Die Adsorption von Molekülen auf der TiO₂(110)-Oberfläche wird signifikant durch Oberflächendefekte beeinflusst [59]. Insbesondere reagieren Wassermoleküle mit Sauerstofffehlstellen und führen zu Hydroxyldefekten in den Oberflächensauerstoffreihen [67]. Um dies in unseren Rechnungen zu berücksichtigen, haben wir Konfigurationen mit Hydroxyldefekten untersucht. Die Hydroxyldefekte werden dabei generiert, indem wir ein neutrales Wasserstoffatom an einen Brückensauerstoffadsorptionsplatz anlagern. Dieses zusätzliche Wasserstoffatom hat einen starken Einfluss auf alle fünf Adsorptionskonfigurationen, die in Abbildung 4.5 dargestellt sind. Zudem hängt der Einfluss von der Position des Hydroxyldefektes ab. Durch Kombination der fünf gezeigten Konfigurationen mit verschiedenen Wasserstoffadsorptionsplätzen und anschließender Relaxierung des Systems erhalten wir die 19 in Abbildung 4.6 dargestellten Konfigurationen. Der Benzolring in Konfiguration 6 adsorbiert wiederum liegend und weist lediglich einen Neigungswinkel von 8° auf. Die Neigungswinkel für die Konfigurationen 7-24 liegen zwischen 1° und 17°. Die energetisch günstigste gefundene Struktur ist Konfiguration 6. Diese ist sehr ähnlich zu der günstigsten Konfiguration der stöchiometrischen Oberfläche (Konfiguration 1 in Abbildung 4.5). Sowohl $E_{b,r}$ als auch E_{int} zeigen, dass die Adsorption durch den Hydroxyldefekt weiter stabilisiert wird. Dies ist durch den Einfluss der rechten Carboxylgruppe von Konfiguration 1 und 6 (am besten in der Seitenansicht in Abbildung 4.7 zu sehen) zu erklären. Auf der stöchiometrischen Oberfläche bleibt diese ungebunden und ist 3,6 Å von der Oberfläche entfernt. Im Fall der Oberfläche mit Hydroxyldefekt bindet das freie Sauerstoffatom der Carboxylgruppe jedoch an den Hydroxyldefekt. Das führt dazu, dass E_{int} um 0,8 eV abnimmt, was bedeutet, dass eine stärkere elektronische Wechselwirkung vorliegt. Allerdings muss sich dafür die Carboxylgruppe in eine ungünstige Richtung verbiegen. Im Vergleich zu Konfiguration 1 befindet sich die Gruppe 0,4 Å näher an der Oberfläche. Die damit einhergehende Erhöhung der molekularen Deformationsenergie um 0,4 eV wird jedoch durch die Bindung zum Wasserstoffatom überkompensiert, so dass sich eine niedrigere Adsorptionsenergie ($E_{b,r}$) ergibt. Die Adsorption findet also bevorzugt statt. Ähnlich wie bei den in Abbildung 4.5 gezeigten Daten verformen sich TMA und Oberfläche und ermöglichen somit

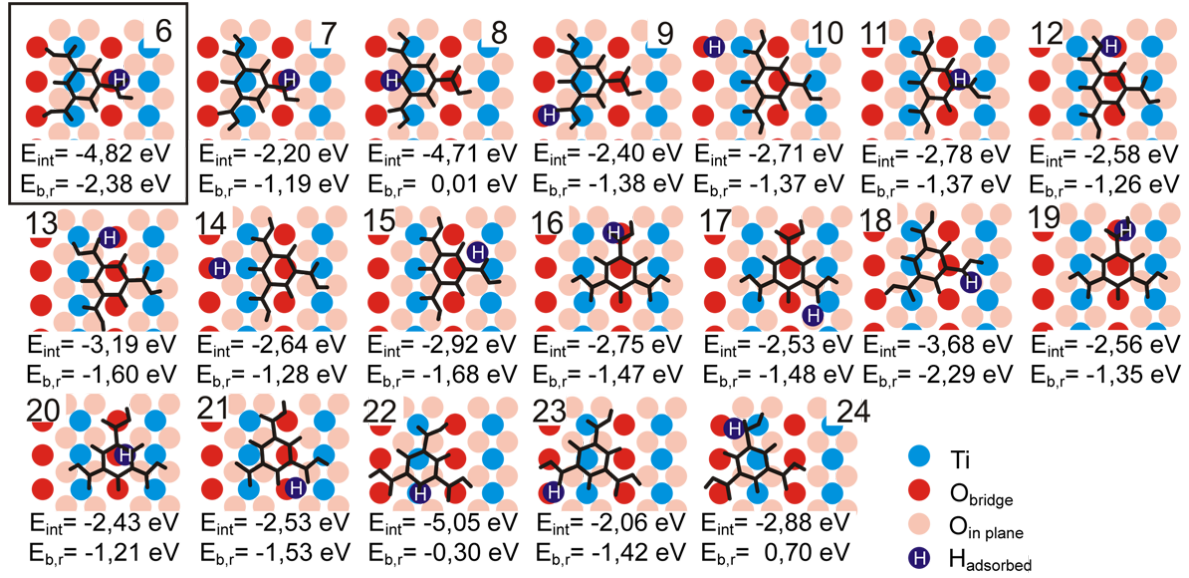


Abbildung 4.6: Relaxierte Konfigurationen des TMA-Moleküls auf der TiO₂(110) mit Hydroxyldefekt. Der Hydroxyldefekt ist jeweils durch ein H markiert.

eine starke elektronische Wechselwirkung. In Konfiguration 6 weisen TMA und Oberfläche eine Deformationsenergie von 1,64 eV und 0,81 eV auf. Für die Konfigurationen 7-24 treten TMA-Deformationsenergien im Bereich von 0,31 eV (Konfiguration 23) bis 1,87 eV (Konfiguration 8) auf. Die Oberflächendeformationsenergien reichen von 0,33 eV (Konfiguration 7) bis zu 3,09 eV (Konfiguration 22).

Um den Bindungsmechanismus von Konfiguration 6 besser verstehen zu können, führen wir eine Voronoi⁶-Deformationsdichte (VDD) Ladungsanalyse durch (siehe Anhang B). Ähnlich wie die weit verbreitete Mullikenanalyse weist die VDD-Analyse Atomen Ladungen zu. Dabei liefert die VDD-Methode jedoch oft deutlich bessere Ergebnisse als die Mullikenanalyse, da letztere in einigen Fällen eine starke Basissatzabhängigkeit zeigt [68]. Wir berechnen die Ladungsdeformation durch die Bindung zwischen TMA-Molekül und Oberfläche als

$$\Delta Q_A = \int_{\text{Voronoi cell A}} [\rho_{all}(\vec{r}) - \rho_{TMA}(\vec{r}) - \rho_{surface}(\vec{r})] d\vec{r} . \quad (4.4)$$

Dabei ist ΔQ_A die Ladungsänderung von Atom A, ρ_{all} die Elektronendichte des Gesamtsystems, ρ_{TMA} die Elektronendichte des isolierten TMA-Moleküls (Geometrie wie im Gesamtsystem) und $\rho_{surface}$ die Elektronendichte der isolierten Oberfläche (Geometrie ebenfalls wie im Gesamtsystem). Die Bindung des Moleküls zur Oberfläche wird hauptsächlich durch die Bindungen zwischen den Titanreihenatomen und den Sauerstoffatomen von zwei Carboxylgruppen (Ti_{surf}-O_{COOH}-Bindungen, verursacht durch elektrostatische Wechselwirkung) und durch die Bindungen der Brückensauerstoffatome mit den Wasserstoffatomen der gleichen Carboxylgruppen verursacht (O_{bridge}-H_{COOH} Wasserstoffbrückenbindungen). Zusätzlich bindet das einfach koordinierte Sauerstoffatom der dritten Carboxylgruppe zum Hydroxyldefekt

⁶Für eine gegebene Zahl an Punkten (Atomkernen) umfasst ein Voronoi um den Punkt A den Teil des Raumes, der näher an A ist, als an allen anderen Punkten.

(O_{COOH}-H_{defect}-Wasserstoffbrückenbindung). Unsere Ladungsanalyse zeigt, dass nur ein kleiner Ladungstransfer von der Oberfläche zum Molekül, und zwar zu den Sauerstoffatomen, die an die Titanreihenatome binden, stattfindet. Das restliche Molekül gibt jedoch wieder Ladung an die Oberfläche ab, so dass das TMA-Molekül insgesamt etwa 0,03 Elektronen an die Oberfläche verliert. Die Valenzladungsänderungen ΔQ_A für die Voronoizellen der einzelnen Atome

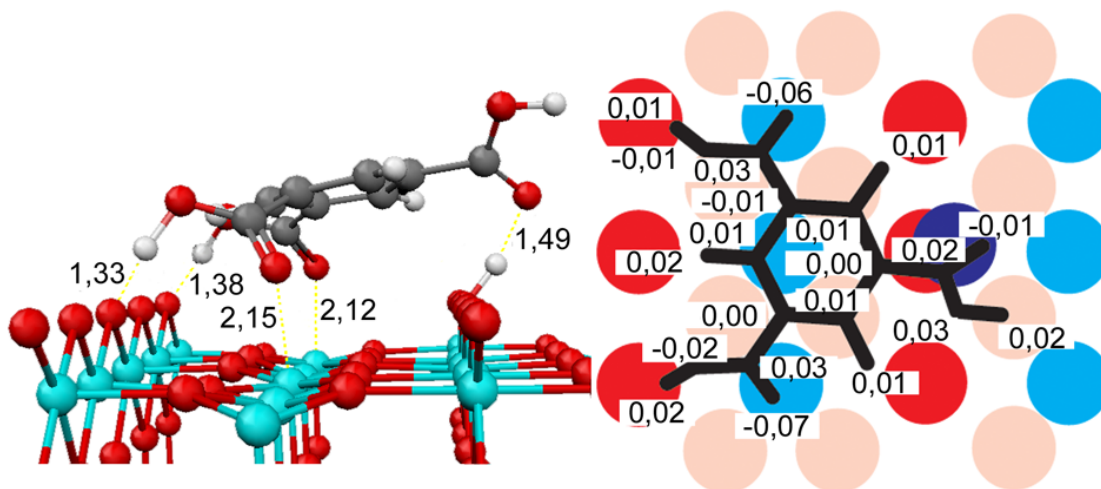


Abbildung 4.7: Stabilste Adsorptionskonfiguration (6) des TMA-Moleküls. Perspektivische Seitenansicht (links) und orthogonale Projektion auf die (110)-Ebene (rechts). Die Zahlen in dem rechten Teil bezeichnen die Valenzladungsänderung ΔQ_A (in Einheiten der Elementarladung e) der TMA-Atome durch die Bindung der Atome zur Oberfläche. Ein negativer Wert bedeutet, dass das Atom im Vergleich zum entsprechenden Atom des isolierten Moleküls Elektronen gewinnt. Die Zahlen im linken Teil geben Bindungslängen in Å an.

	Bindungslänge [Å]	Ladung H [e]	Ladung O [e]
H _{COOH1} -O _{bridge1}	1,33	-0,88	-6,32
H _{COOH2} -O _{bridge2}	1,38	-0,87	-6,33
H _{defect} -O _{COOH}	1,49	-0,87	-6,21
	Bindungslänge [Å]	Ladung Ti [e]	Ladung O [e]
Ti _{surf1} -O _{COOH1}	2,12	-3,29	-6,23
Ti _{surf2} -O _{COOH2}	2,15	-3,29	-6,22
Ti _{bulk1} -O _{bulk1}	1,94	-3,30	-6,35
Ti _{bulk2} -O _{bulk2}	1,98	-3,30	-6,35

Tabelle 4.1: Voronoiladungen Q_A der im Hinblick auf die TMA-Oberflächen-Bindung wichtigsten Atome für die stabilste Konfiguration 6 auf der Oberfläche mit Hydroxyldefekt. Neutrale H (Ti, O) Atome haben 1 (4, 6) Valenzelektronen. Hinsichtlich der Namensgebung betrachte man Abbildung 4.1 und Abbildung 4.7.

sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Tabelle 4.1 listet die VDD-Ladungen der Atome, die in der

TMA-Oberflächen-Bindung beteiligt sind, auf. Die $\text{Ti}_{\text{surf}}\text{-O}_{\text{COOH}}$ -Bindungen haben eine Länge von 2,15/2,12 Å. Dies ist etwas größer als die Ti-O-Bindungslänge im TiO₂-Bulkmaterial (1,94 und 1,98 Å in unserem Rechnungsgerüst). Das O_{COOH} -Atom gewinnt 0,06/0,07 Elektronen, während die Ti_{surf} -Atome 0,04/0,04 Elektronen verlieren. Die Bindungslänge und die Ladungsverteilung zeigt im Vergleich zu Bulkwerten (siehe Tabelle 4.1), dass die Bindung des molekularen Sauerstoffs mit dem Oberflächentitan etwas schwächer als die Ti-O-Bindungen innerhalb des Bulkmaterials ist.

Die $\text{O}_{\text{bridge}}\text{-H}_{\text{COOH}}$ -Bindungen haben eine Länge von 1,33/1,38 Å. Bei den beiden auftretenden $\text{O}_{\text{bridge}}\text{-H}_{\text{COOH}}$ -Bindungen gewinnen die O_{bridge} -Atome 0,04/0,04 Elektronen, während die H_{COOH} -Atome 0,02/0,01 Elektronen an die Oberfläche verlieren. Die $\text{O}_{\text{COOH}}\text{-H}_{\text{defect}}$ -Bindung hat eine Bindungslänge von 1,49 Å. Für diese Bindung ist die Ladungsumverteilung sehr gering. Das O_{COOH} -Atom gewinnt 0,01 Elektronen während das H_{defect} -Atom keine Ladungsänderung aufweist.

Neben den Konfigurationen, in denen das TMA-Molekül flach auf der Oberfläche liegt, haben wir zudem Konfigurationen mit Molekülen getestet, die aufrecht auf der stöchiometrischen Oberfläche stehen. Die stabilste Konfiguration ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Das TMA-

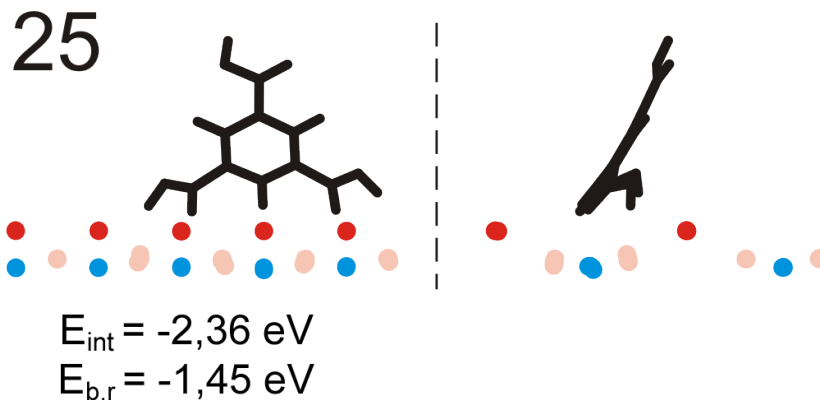


Abbildung 4.8: Stabilste Konfiguration für aufrecht auf der sauberen TiO₂(110)-Oberfläche stehende Moleküle, gezeigt als Projektion auf die ($\bar{1}10$)-Ebene (links) und die (001)-Ebene (rechts).

Molekül ist in dieser Konfiguration fast eben. Lediglich die für die Oberflächenbindung relevanten Carboxylgruppen sind deformiert. Wir ermitteln eine Adsorptionsenergie von $-1,45 \text{ eV}$, wobei das TMA-Molekül eine Deformationsenergie von $0,46 \text{ eV}$ aufweist. Der absolute Wert der Adsorptionsenergie ist größer (stabiler) als für die Fälle mit nicht gekippten aufrecht stehenden TMA-Molekülen. Allerdings sind die besten flach liegenden Konfigurationen deutlich stärker gebunden. Daher schließen wir, dass TMA-Moleküle auf der TiO₂(110)-Oberfläche bei niedriger Bedeckung stets in flach liegender Konfiguration enden.

Schließlich beschäftigen wir uns noch mit der Frage, ob TMA-Moleküle auf der Oberfläche deprotonieren. Es ist bekannt, dass Carboxylsäuren, die auf Metaloberflächen wie Cu(110) adsorbieren, deprotoniert als Carboxylate adsorbieren [69, 70]. Auf TiO₂(110) wurde die Deprotonierung von Carboxylgruppen ebenfalls von mehreren Gruppen vorgeschlagen [71, 72]. Deshalb wurden auch mehrere Geometrien mit einem deprotonierten TMA-Molekül getestet. Wir platzieren dazu ein Wasserstoffatom einer Carboxylgruppe an einem entfer-

ten Brückensauerstoffatom und formen somit einen Hydroxyldefekt. Führen wir eine DFT-Rechnung durch, so stellen wir fest, dass das 'deprotonierte' TMA-Molekül ladungsneutral ist. Das Wasserstoffatom tritt in diesem Fall also eher als H⁰ auf und nicht als H⁺. Die sta-

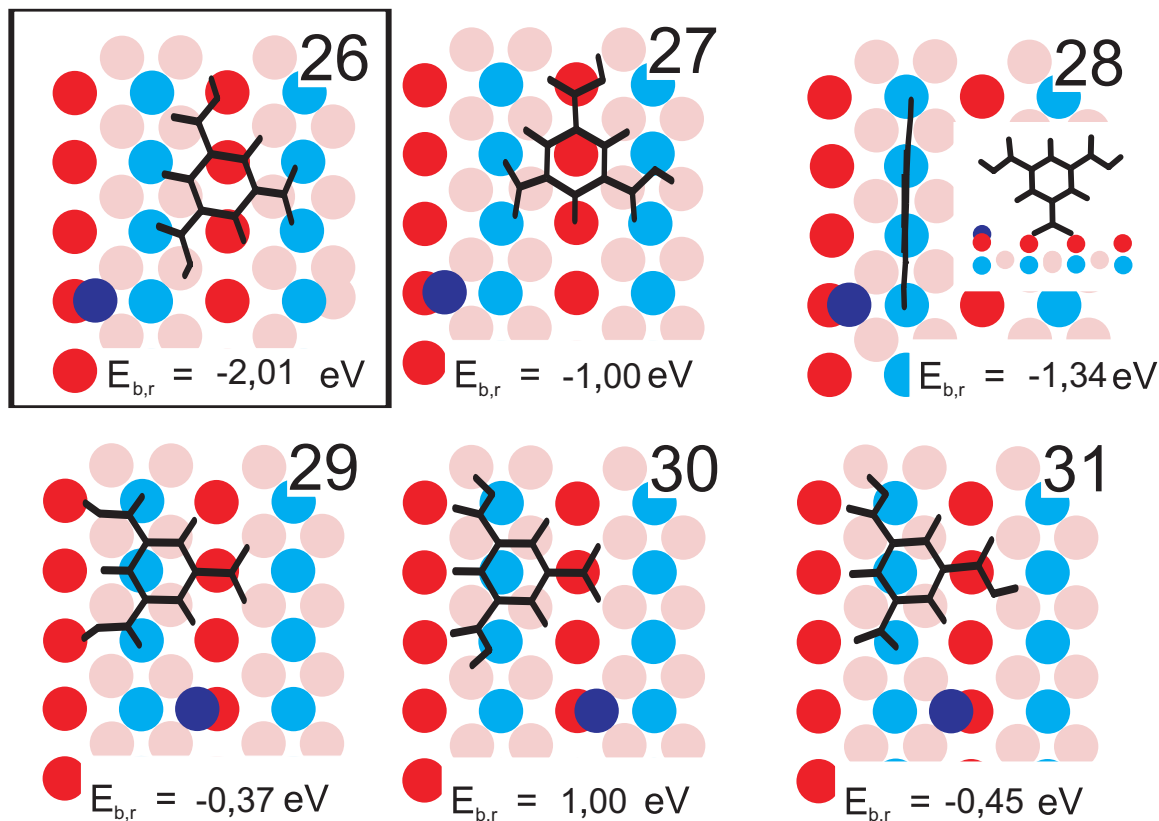


Abbildung 4.9: Die sechs günstigsten relaxierten Konfiguration eines deprotonierten TMA-Moleküls auf der stöchiometrischen TiO₂(110)-Oberfläche. Konfiguration 26 liefert die stabilsten Adsorptionsgeometrien.

bilsten Konfigurationen für den deprotonierten Fall sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Für diese Konfigurationen macht die Bestimmung von E_1 (das isolierte TMA-Molekül in der Adsorptionsgeometrie) kaum Sinn, da die Geometrie die 'Deprotonierung' beinhaltet, also eine Verschiebung des Wasserstoffatoms um mehrere Ångström. Die entsprechende Deformationsenergie würde in diesem Fall mehrere Elektronenvolt betragen. Die Größe E_{int} ist deshalb in diesem Fall nicht sinnvoll und wird hier deswegen nicht betrachtet. Wir beschränken uns auf die, auch in diesem Fall sinnvolle, Größe $E_{b,r}$.

Die stabilste deprotonierte Struktur ist Konfiguration 26, die eine Bindungsenergie $E_{b,r} = -2,01 \text{ eV}$ aufweist. Die Adsorption des deprotonierten Moleküls ist auf Basis der Ergebnisse um 0,37 eV ungünstiger als die günstigste Struktur auf der Oberfläche mit Hydroxyldefekt und um 0,15 eV ungünstiger als die beste Struktur auf der defektfreien Oberfläche. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die dritte Carboxylgruppe im Fall von Konfiguration 26 keine Wasserstoffbindung wie in Konfiguration 6 bilden kann. Die Carboxylatgruppe biegt sich in diesem Fall herunter zur benachbarten Titanreihe, was zu großen Deformationen in Molekül und Oberfläche führt. Tabelle 4.2 zeigt die Adsorptions- und Deformationsenergien der

	TMA auf sauberem TiO ₂ (Konfig. 1)	TMA auf TiO ₂ mit OH (Konfig. 6)	depr. TMA auf TiO ₂ (Konfig. 26)
E_{int}	-3,99 eV	-4,82 eV	
$E_{\text{b,r}}$	-2,16 eV	-2,38 eV	-2,01 eV
$E_{\text{deform}}(\text{TiO}_2)$	0,64 eV	0,81 eV	
$E_{\text{deform}}(\text{TMA})$	1,19 eV	1,63 eV	

Tabelle 4.2: Energien der stabilsten Konfigurationen auf der sauberen TiO₂-Oberfläche und der Oberfläche mit Hydroxyldefekt. Ebenfalls wird die Energie für ein TMA-Molekül, welches auf der sauberen TiO₂-Oberfläche deprotoniert und einen Hydroxyldefekt bildet, gezeigt. Alle Systeme sind ladungsneutral. Die Deformationsenergien der TiO₂-Oberfläche und des TMA-Moleküls sind gegeben durch $E_{\text{deform}}(\text{TiO}_2) = E_2 - E_4$ und $E_{\text{deform}}(\text{TMA}) = E_1 - E_3$.

günstigsten Strukturen (1, 6 und 26) auf der defektfreien Oberfläche und der Oberfläche mit Hydroxyldefekt, inklusive der deprotonierten Struktur. Die Daten zeigen, dass neben der chemischen Wechselwirkung auch starke elastische Deformationen von Molekül und Oberfläche auftreten. Während dieses für ein großes, flaches und flexibles Molekül eher zu erwarten ist, mag die Deformationsenergie von 1 eV und mehr für eine anorganische Oxidoberfläche ein überraschendes Ergebnis darstellen. Weiterhin lassen die Daten vermuten, dass die zusätzliche Bindungsenergie in der Konfiguration mit Hydroxyldefekt eine Diffusionsbarriere darstellt und die Bewegung von Hydroxyldefekten zu defektfreien Oberflächenregionen unterdrückt. Dies deckt sich mit der experimentellen Beobachtung, dass die TMA-Moleküle bei Raumtemperatur weitestgehend unbeweglich sind.

Um die günstigste mittels DFT ermittelte Geometrie mit den experimentellen Ergebnissen zu vergleichen, haben wir ein Modell der DFT-Geometrie skalentreu mit den experimentellen Daten überlagert (Abbildung 4.10). Für den Vergleich nutzen wir experimentelle Daten für zwei verschiedene Kontrastmodi. Die Bilder 1-8 in Abbildung 4.10 sind Ausschnitte aus Abbildung 4.2, die dem protrusion-Modus zugewiesen wurden. Die Bilder 9-11 wurden in dem sogenannten hole-Modus aufgenommen, der durch eine positiv terminierte Spitze erklärt wurde. Wir stellen fest, dass entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung die experimentellen Daten mit den theoretisch ermittelten Daten übereinstimmen, sofern die vorliegenden Bilddaten einen solchen Schluss zulassen. Ob die experimentelle Struktur jedoch mit der theoretischen Struktur übereinstimmt, lässt sich auf Basis der vorliegenden Daten nicht zweifelsfrei sagen.

4.3 Zusammenfassung

Wir haben unter Nutzung der verfügbaren experimentellen, mittels Rasterkraftmikroskopie gewonnenen Ergebnisse und den von uns durchgeführten Dichtefunktionaltheorierechnungen die Adsorption von TMA-Molekülen auf der TiO₂(110)-Oberfläche bei niedriger Bedeckung untersucht. Die Vermutung, dass sich die TMA-Moleküle an Hydroxyldefekten der Oberfläche bevorzugt anlagern könnten, konnte bestätigt werden. Die optimale Struktur liefert ein flach auf der Oberfläche liegendes ladungsneutrales Molekül. Die Bindung dieses Moleküls wird hauptsächlich durch zwei Carboxylgruppen vermittelt, die zu den Sauerstoffreihen und

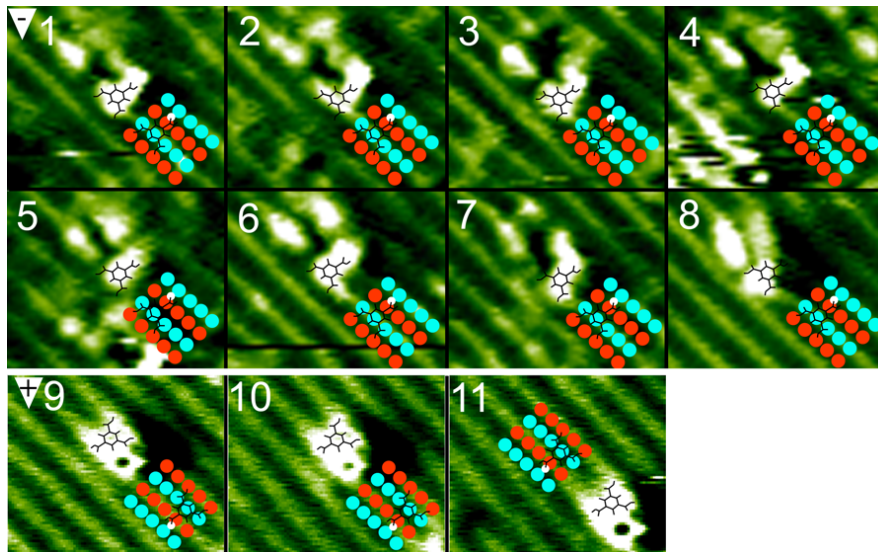


Abbildung 4.10: Vergleich der günstigsten DFT-Adsorptionsgeometrien mit den NC-AFM-Ergebnissen. (1)-(8) zeigen Bilder von TMA-Molekülen (Ausschnitte aus Abbildung 4.2) die im protrusion-Modus aufgenommen wurden. (9)-(11) zeigen Bilder, die im hole-Modus [61] aufgenommen wurden, der durch eine positive Spitzenterminierung zu erklären ist (die volle Aufnahme ist hier nicht gezeigt). Die Moleküle sind immobil bei Raumtemperatur und Diffusionsereignisse konnten nur sehr selten beobachtet werden. Aus den nummerierten Molekülen aus Abbildung 4.2 ist (8) das einzige Molekül welches in einem Zeitrahmen von etwa ~ 75 min verschwindet.

den Titanreihen der Oberfläche binden. Im Falle eines Hydroxyldefektes ist es energetisch vorteilhaft, wenn die dritte Carboxylgruppe des TMA-Moleküls an den Defekt bindet. Die mit dieser zusätzlichen Bindung einhergehende Barriere könnte dabei erklären, warum die TMA-Moleküle bei Raumtemperatur eher immobil erscheinen. Weiterhin wurde untersucht, ob die Moleküle möglicherweise deprotoniert adsorbieren. Auf Basis der Ergebnisse ist davon auszugehen, dass ein derartiger Prozess nicht bevorzugt stattfindet.

5 PTCDA auf Ag(111), manipuliert mit einer 'STM-Spitze'

Die fortschreitende Verkleinerung von Mikroelektronikbauteilen war und ist von enormer technologischer Bedeutung und spielt insbesondere für die Entwicklung von leistungsstärkeren und effizienteren Computern eine sehr wichtige Rolle. Heutzutage steht man an der Schwelle zur Nanoelektronik/Molekularelektronik und der Bau eines Nanocomputers rückt langsam in Reichweite [4]. Um komplexe Schaltkreise auf molekularer Ebene gezielt entwickeln zu können, ist ein detailliertes Verständnis des elektronischen Transports durch Moleküle nötig. Dies ist der Hauptgrund, aus dem in letzter Zeit viele Studien über elektronischen Transport in Metall-Molekül-Metall-Kontakten durchgeführt wurden [73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80].

Ein vielversprechendes und intensiv untersuchtes System auf diesem Gebiet ist 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) auf Ag(111). Ein Überblick über dieses System wurde kürzlich in [35] veröffentlicht. Auf der Ag(111)-Oberfläche formt PTCDA kommensurate Schichten, wobei die Moleküle flach auf der Oberfläche liegen. Der Bindungsmechanismus zur Oberfläche ist ebenfalls verstanden. PTCDA chemisorbiert $2,9 \text{ \AA}$ (Experiment [81, 82])/ $2,8 \text{ \AA}$ (in LDA-DFT [83, 84]) über der Oberfläche, wobei die Bindung in der Literatur durch drei verschiedene Mechanismen erklärt wird [83]. Es findet ein Ladungstransfer von der Oberfläche zum Molekül statt und die carboxylen Sauerstoffatome binden kovalent zu den Silberatomen der Oberfläche. Außerdem tragen langreichweitige van der Waals-Wechselwirkungen zur Bindung bei. Der Adsorptionsplatz von PTCDA-Molekülen wurde durch einen Vergleich von theoretischen und experimentellen Rastertunnelmikroskopie (STM)-Bildern ermittelt [83].

Weiterhin wurde experimentell gezeigt, dass PTCDA-Moleküle mit einer STM-Spitze von der Ag(111)-Oberfläche abgeschält werden können [85]. Dabei wird ausgenutzt, dass die STM-Spitze eine chemische Bindung mit einem carboxylen Sauerstoffatom (im Folgenden auch Ecksauerstoffatom genannt) bildet. In dieser Arbeit untersuchen wir diesen Abschälvorgang im Detail und greifen dabei auf das DFT-Programmpaket *SIESTA* [14, 15] zurück. Analog zu [83] wenden wir dabei die lokale Dichteannäherung (LDA) im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie an.

Wir beschäftigen uns in Abschnitt 5.1 mit dem Abschälen des PTCDA-Moleküls von der Oberfläche. Die für den Abschälvorgang ermittelten Geometrien setzen wir dann bei den folgenden Untersuchungen ein. In Abschnitt 5.2 untersuchen wir die Energetik des Systems, gefolgt von der Untersuchung des Einflusses eines homogenen elektrischen Feldes in Abschnitt 5.3. Beim Abziehen des Moleküls von der Oberfläche tritt ein mechanischer Gateeffekt auf, den wir in Abschnitt 5.4 näher untersuchen. Danach ermitteln wir noch in Abschnitt 5.5 die auf die Spitze wirkende Kraft, um einen Vergleich mit zukünftigen AFM-Daten zu ermöglichen. Wir schließen mit einer Zusammenfassung.

5.1 Berechnung des Abschälvorgangs

Um den Abschälvorgang des PTCDA-Moleküls genau analysieren zu können, werden anfangs die Geometrien des Ablösevorgangs schrittweise berechnet. Dazu führen wir DFT-LDA-

Rechnungen mit Hilfe des Programmpakets *SIESTA* durch und greifen dabei auf das gleiche Grundgerüst zurück, das auch schon für die Untersuchung der Adsorption von PTCDA auf der Ag(111)-Oberfläche in [83] eingesetzt wurde. Sofern nicht anders erwähnt, nutzen unsere DFT-Rechnungen einen Mesh Cutoff von 100 Ry und einen DZP-Basissatz. Weitere Details zum Basissatz sind in [83] zu finden. Wir führen unsere Rechnungen in einer peri-

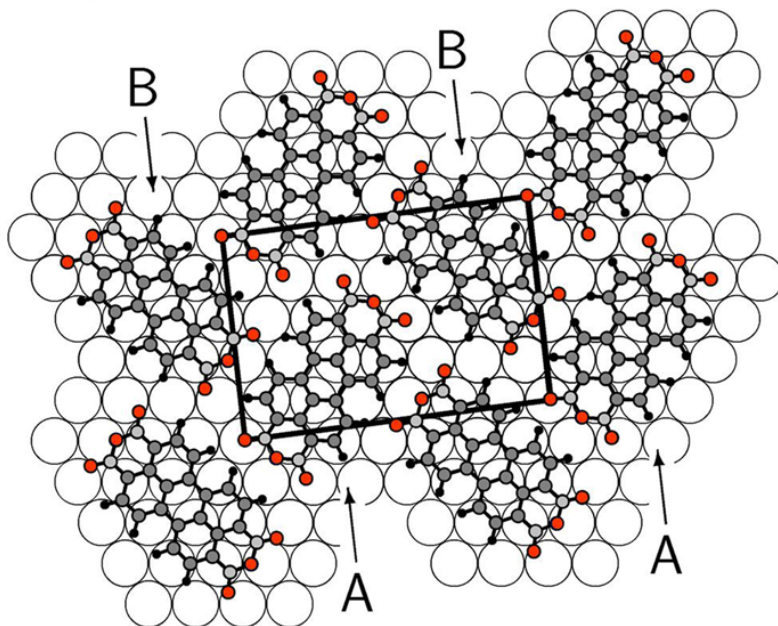


Abbildung 5.1: Struktur der PTCDA-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche. Die fast rechteckige Oberflächeneinheit (18,96 × 12,61 Å²) enthält zwei Moleküle. Die nicht ausgefüllten großen Kreise markieren die Ag(111)-Oberfläche. Die schwarzen, grauen und roten Kreise stellen die Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Sauerstoffatome des PTCDA-Moleküls dar. Die Moleküle des Typs A sind entlang des Ag-Kristallgitters ausgerichtet. Die Moleküle des Typs B weichen hingegen um 17° von der Kristallachse ab.

odisch wiederholten Box durch, deren laterale Ausdehnung der in Abbildung 5.1 gezeigten Oberflächeneinheit entspricht (18,96 × 12,61 Å²). Die vertikale Ausdehnung wird so gewählt, dass jeweils keine (unphysikalischen) Wechselwirkungen zwischen den Wiederholungen in Richtung der Oberflächennormalen auftreten. Die notwendige Höhe hängt hierbei von der Zahl der verwendeten Substratlagen und der Höhe der 'STM-Spitze' ab.

Um den Abschälprozess des Moleküls zu berechnen, verwenden wir zwei auf Bulkabstände fixierte Lagen Silber und ein PTCDA-Molekül des Typs A (siehe Abbildung 5.1). Die relativ geringe Zahl an Substratlagen wurde aufgrund des hohen Rechenaufwands unserer Studie gewählt. Wegen der vorherigen Erfahrungen mit PTCDA auf Ag(111) [83] scheint uns diese Wahl geeignet und dem Problem angemessen. Wir führen den Abschälvorgang sowohl für eine Wolframspitze als auch eine Silberspitze durch. Die Wahl der beiden Spitzentypen ist dadurch zu begründen, dass im Experiment ein Wolframdraht verwendet wird, der mehrfach in die Oberfläche gerammt wird, bis die Zustandsdichte strukturlos erscheint. Daraus wird geschlossen, dass die Spitze im Experiment sehr wahrscheinlich durch einen Silbercluster terminiert wird. Die in den Rechnungen verwendeten Spitzen bestehen jeweils aus 10 Atomen.

Die Atomabstände der Spitzenatome entsprechen den Bulkabständen des jeweiligen Materials. Die unterschiedliche Kristallstruktur von Wolfram (Kristallstruktur: bcc) und Silber (Kristallstruktur: fcc) führt zu unterschiedlichen Spitzenformen. Die verwendeten Spitzen sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Um das Molekül von der Oberfläche abziehen zu können, plat-

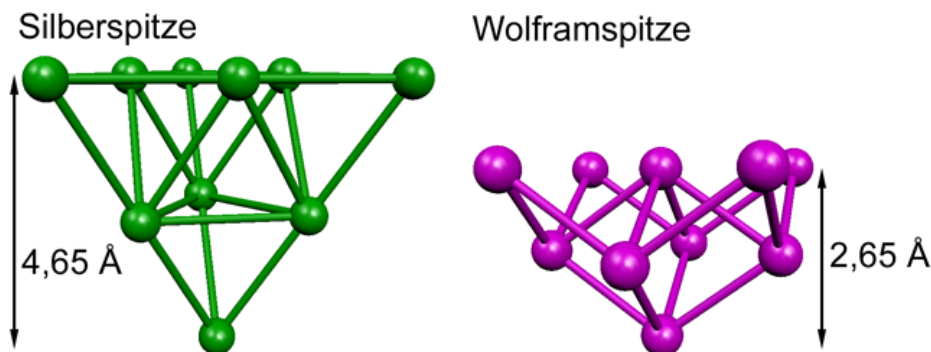


Abbildung 5.2: In den Rechnungen verwendete Spitzen. Links: Silberspitze Rechts: Wolframspitze

zieren wir unsere Spitze direkt über einem der Ecksauerstoffatome. Aufgrund der niedrigen Koordinierung des untersten Spitzenatoms ist dieses bestrebt eine chemische Bindung mit dem nahen Ecksauerstoffatom des PTCDA-Moleküls zu bilden. Angefangen bei einem Spitze-Substrat-Abstand von $4,4 \text{ \AA}$ (bei diesem Abstand drücken wir das Molekül schon leicht in Richtung Oberfläche) entfernen wir die Spitze in Schritten von $0,2 \text{ \AA}$. In jedem dieser Schritte relaxieren wir das Molekül, bis die auf die einzelnen Atome wirkenden Kräfte kleiner als $0,01 \text{ eV/\AA}$ sind. Dabei halten wir die Atompositionen von Spitze und Oberfläche fest und reduzieren damit die Freiheitsgrade des Relaxationsprozesses sowie den damit einhergehenden numerischen Aufwand erheblich. Vor dem Hintergrund, dass die Silberatome in Gegenwart von PTCDA-Molekülen kaum relaxieren (nach [83] deutlich weniger als $0,05 \text{ \AA}$ bei einer Monolage PTCDA), erscheint uns diese Approximation angemessen.

Bei dem Versuch das PTCDA-Molekül auf die oben beschriebene Weise von der Oberfläche abzuziehen, wird der laterale Abstand zwischen dem untersten Spitzenatom und dem Ecksauerstoffatom mit steigendem Abstand so groß, dass die Bindung von Molekül und Spitze reißt. Das PTCDA-Molekül verrutscht in unserer Rechnung also seitlich nicht auf der Oberfläche. Im entsprechenden Experiment der Kollaborationspartner Tautz et al. verrutscht das Molekül hingegen und kann völlig von der Oberfläche entfernt werden. Diese Diskrepanz ist dadurch zu erklären, dass das eingesetzte Relaxierungsverfahren in lokalen Minima hängen bleibt, was vermutlich wesentlich durch den Eggbox-Effekt (vergleiche Abschnitt 3.1) beeinflusst wird. Wir umgehen dieses Problem, indem wir die Spitze nicht senkrecht zur Oberfläche, sondern auf einer Kurve zurückziehen. Wenn ein Abriss des Moleküls droht, korrigieren wir die laterale Spitzenposition derart, dass das unterste Spitzenatom wieder über dem Ecksauerstoffatom sitzt. Dadurch erreichen wir, dass die Bindung zwischen Spitze und Molekül nicht reißt. Abbildung 5.3 zeigt die Geometrien, die wir für den oben beschriebenen Abschälvorgang im Fall der Silberspitze erhalten. Die Geometrien für die Wolframspitze sind sehr ähnlich und werden daher hier nicht gezeigt.

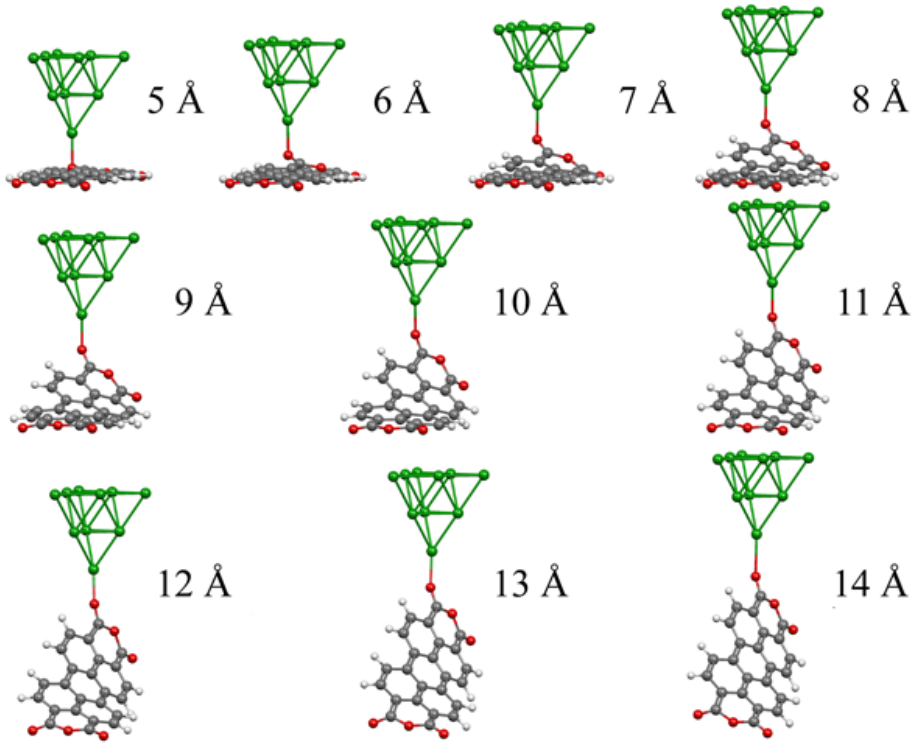


Abbildung 5.3: Geometrien, die für den Abschälvorgang des PTCDA-Moleküls von der Ag(111)-Oberfläche mit einer tetrahedralen Silberspitze aus 10 Atome berechnet wurden. Die Zahlen neben den einzelnen Konfigurationen stellen den Abstand zwischen Spitze und Oberfläche für die jeweilige Konfiguration dar.

5.2 Energetik des Systems

Auf Basis der für den Abschälprozess ermittelten Geometrien analysieren wir nun die Energetik des Systems und betrachten die Bindungsenergien zwischen PTCDA und Oberfläche sowie die Bindungsenergie zwischen PTCDA und Spitze. Wir berechnen dabei die Bindungsenergie stets über die Differenz der totalen Energien von Gesamtsystem und zweier isolierter Systemkomponenten, wobei die Geometrie der Komponenten in allen Rechnungen dieselbe ist. Die PTCDA-Spitze-Bindungsenergie $E_{\text{OffPtC-Spi}}$ und die PTCDA-Oberfläche-Bindungsenergie $E_{\text{SpiPtC-Of}}$ berechnen wir konkret zu

$$E_{\text{OffPtC-Spi}} = E_{\text{OffPtCSpi}} - E_{\text{OffPtC}} - E_{\text{Spi}} - E_{\text{BSSE}} \quad (5.1)$$

$$E_{\text{SpiPtC-Of}} = E_{\text{OffPtCSpi}} - E_{\text{Of}} - E_{\text{PtCSpi}} - E_{\text{BSSE}} \quad (5.2)$$

Dabei ist $E_{\text{OffPtCSpi}}$ die totale Energie des Gesamtsystems (Oberfläche, PTCDA und Spitze), E_{OffPtC} die totale Energie von Oberfläche und PTCDA-Molekül, E_{PtCSpi} die totale Energie von PTCDA und Spitze, E_{Of} die totale Energie der Oberfläche und E_{Spi} die totale Energie der Spitze. Man beachte, dass es für die Berechnung von $E_{\text{OffPtC-Spi}}$ einen Unterschied macht, ob wir das Substrat berücksichtigen oder in allen drei Teilrechnungen weglassen (also E_{PtCSpi} , E_{PtC} und E_{Spi} berechnen). Die Oberfläche modifiziert die elektronische Struktur des PTCDA-Moleküls durch einen Elektronentransfer von der Oberfläche in das Molekül und beeinflusst

somit auch die Bindungsenergien. Der Unterschied für die beiden erwähnten Möglichkeiten zur Bestimmung der Bindungsenergie liegt nach unseren Rechnungen etwa bei 0,1 eV für hohe Abstände von Spitze und Oberfläche und nimmt für einen Spitze-Oberfläche-Abstand von 4,4 Å auf 0,4 eV zu. Die Zunahme ist dadurch bedingt, dass für kleine Abstände offenbar auch die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Spitze eine Rolle spielt, die bei der Berechnung der (Oberfläche+PTCDA)-Spitze-Bindung berücksichtigt wird. Analoges gilt für die Berechnung von $E_{\text{SpiPtc-Of}}$.

E_{BSSE} bezeichnet hier den Basissatzsuperpositionsfehler, den wir mit einem counterpoise-/ghost orbital-Ansatz [12, 13] korrigieren. Der Basissatzsuperpositionsfehler kommt dadurch zustande, dass zwei oder mehrere Atome räumlich nahe beieinander liegen. Im Fall von atomzentrierten Basisfunktionen (hier der Fall) spürt ein Atom gewissermaßen den Basissatz der benachbarten Atome und kann damit seinen eigenen unvollständigen Basissatz verbessern, was zu einer niedrigeren Energie führt. Dieser Effekt ist unphysikalisch und rein durch numerische Ungenauigkeiten, nämlich einen unvollständigen Basissatz, verursacht. Wir schätzen den Basissatzsuperpositionsfehler als

$$E_{\text{BSSE}} = \sum_i E_{i+\text{ghost}} - E_i \quad (5.3)$$

ab. Dabei ist E_i die totale Energie eines Systemteils (Spi, Of, Ptc, OfPtc, PtcSpi, vergleiche 5.1 und 5.2) und $E_{i+\text{ghost}}$ die totale Energie des selben Systemteils, berechnet unter zusätzlicher Nutzung der Basissätze der anderen Systemteile.

Neben den oben genannten Bindungsenergien ermitteln wir im Folgenden auch die vom Spitze-Substrat-Abstand abhängige Deformationsenergie des PTCDA-Moleküls. Um diese zu bestimmen, berechnen wir die totale Energie des isolierten PTCDA-Moleküls E_{Ptc} für jede in Abbildung 5.3 gezeigte Position und auch für die nicht gezeigten Zwischenpositionen. Von E_{Ptc} ziehen wir dann jeweils die totale Energie des frei relaxierten PTCDA-Moleküls ab und erhalten somit die Deformationsenergie E_{def} .

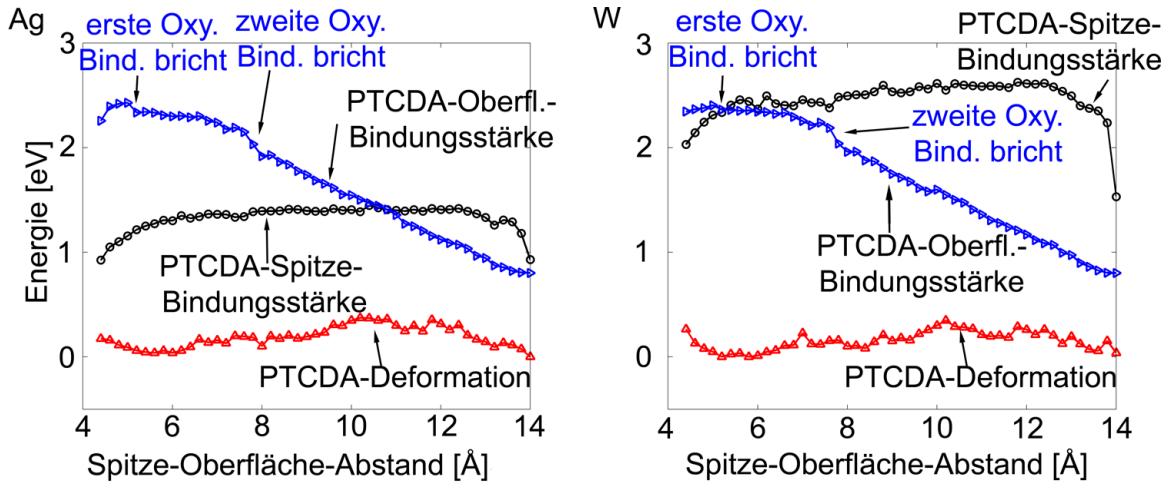


Abbildung 5.4: Bindungsenergien der PTCDA-Spitze (schwarz) und PTCDA-Substrat (blau) Bindung sowie die Deformationsenergie des PTCDA-Moleküls (rot) in Abhängigkeit des Spitze-Oberfläche-Abstandes für das System mit Silberspitze (links) und das System mit Wolframspitze (rechts).

Abbildung 5.4 zeigt die Bindungsenergetik für das System mit Silberspitze und das System mit Wolframspitze. Betrachten wir die PTCDA-Spitze-Bindungsstärke des Systems mit Silberspitze so fällt auf, dass diese für Spitze-Oberflächen-Abstände bis etwa 11 Å niedriger als die Gesamtbindungsstärke zwischen PTCDA und Oberfläche ist. Der Grund dafür, dass das Molekül trotzdem abgezogen werden kann, liegt darin, dass die hohe Bindungsenergie im Fall der Oberflächenbindung auf mehrere relativ schwache Einzelbindungen verteilt ist, während die Bindung zur Spitze über eine relativ starke kovalente Bindung vermittelt wird. Beim Abziehen des Moleküls werden die Bindungen zur Oberfläche nach und nach gebrochen, da dies jeweils energetisch günstiger ist, als die Bindung zur Spitze zu brechen. Weiterhin fällt auf, dass die PTCDA-Spitze-Bindungsstärke bei einem Abstand von 14 Å stark zurückgeht. Dies liegt daran, dass das eingesetzte Relaxierungsverfahren für diesen Abstand in einem lokalen Minimum hängen bleibt. Eine Möglichkeit das Problem zu umgehen ist, für die Relaxierung den Abstand zwischen Ecksauerstoffatom und dem untersten Spitzenatom festzuhalten. In einem zweiten Schritt kann diese Einschränkung dann aufgehoben werden und erneut relaxiert werden. Für unsere Studie sind höhere Abstände jedoch derzeit nicht von Interesse. Deshalb verzichten wir, bis auf eine Testrechnung zur Verifizierung unserer Behauptung, auf den zusätzlichen Aufwand. Neben dem durch lösbare numerische Probleme bedingten Rückgang bei großen Spitze-Oberfläche-Abständen, nimmt die PTCDA-Spitze-Bindungsenergie auch für kleine Spitze-Oberfläche-Abstände vergleichsweise geringe Werte an. Dies liegt im Wesentlichen an der repulsiven Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche, die in der hier gewählten Berechnungsweise der Bindungsenergie auch berücksichtigt wird (vergleiche Gleichung 5.1). Berechnet man hingegen die PTCDA-Spitze-Bindungsenergie ohne Berücksichtigung der Oberfläche ($E_{Ptc-Spi}$, PTCDA und Spitze in der selben Geometrie wie bisher), so erhält man einen relativ konstanten Kurvenverlauf, der von der Bindungsstärke den Werten von $E_{OfPtc-Spi}$ für mittlere Spitze-Oberfläche-Abstände sehr ähnlich ist und hier aus Übersichtsgründen nicht gezeigt wird. Das Artefakt bei 14 Å tritt auch in diesem Fall auf. Vergleichen wir die PTCDA-Spitze-Bindungsenergie für die Wolfram- und Silberspitze, so stellen wir in beiden Systemen ein ähnliches Verhalten fest. Der Hauptunterschied besteht darin, dass die PTCDA-Spitze-Bindung bei einer Wolframspitze etwa 1 eV stärker als bei einer Silberspitze ist.

Betrachten wir die PTCDA-Oberfläche-Bindungsstärke ($E_{SpiPtc-Of}$), so fällt auf, dass die Ergebnisse der Systeme mit Silber- und Wolframspitze gut übereinstimmen. Die kleinen Unterschiede sind durch numerische Ungenauigkeiten, leicht unterschiedliche Geometrien und durch die für die Berechnung der PTCDA-Oberfläche-Bindungsenergie berücksichtigte Silber- und Wolframspitze zurückzuführen. Die PTCDA-Oberfläche-Bindungsstärke nimmt, bedingt durch das Ablösen des PTCDA-Moleküls, mit steigenden Spitze-Oberfläche-Abständen ab. Dabei ist der Rückgang über weite Bereiche weitestgehend gleichmäßig. Bei 5 und 8 Å ist ein Abknicken der Kurve zu beobachten. Dieser Effekt kommt dadurch zustande, dass bei 5 Å und 8 Å das erste und zweite Ecksauerstoffatom von der Oberfläche abreißen. Das 'erste' Atom meint hier das Ecksauerstoffatom unter der Spitze und das 'zweite' das Ecksauerstoffatom, welches am nächsten am 'ersten' Ecksauerstoffatom liegt (vergleiche auch Abbildung 5.3). Nach dem Abriss des zweiten Ecksauerstoffatoms ist zudem für die übrigen berechneten Abstände eine signifikant schnellere Abnahme der PTCDA-Oberfläche-Bindungsstärke zu beobachten.

Die PTCDA-Deformationsenergie ist trotz der starken Verbiegung des Moleküls während des Ablöseprozesses mit maximal 0,3 eV bis 0,4 eV recht gering, da der Perylenkern des Moleküls

sehr flexibel ist. Bei einem Spitze-Oberfläche-Abstand von etwa 5 Å liegt das PTCDA-Molekül flach auf Oberfläche und weist nur eine marginale Verformung auf. Für kleinere Abstände drückt man das Molekül in Richtung Oberfläche und erhöht die Verformung des PTCDA-Moleküls damit leicht. Vergrößert man den Abstand der Spitze zur Oberfläche, so steigt die Verformung des Molekül an und erreicht bei etwa 10 bis 11 Å ihr Maximum. Zieht man die Spitze weiter zurück, so nimmt die Deformation wieder ab und das Molekül kann erneut seine bevorzugte planare Form annehmen.

Bisher wissen wir, dass die Geometrien, welche wir durch die schrittweise Vergrößerung des Spitze-Oberfläche-Abstandes ermittelt haben, lokale Minima unseres Systems darstellen. Auf der Basis der bisher präsentierten Daten ist aber beispielsweise noch nicht zu erkennen, was genau passiert, wenn wir uns mit der Spitze der Oberfläche annähern. Im Experiment [85] wurde festgestellt, dass bei einem bestimmten Abstand ein Ecksauerstoffatom des PTCDA-Moleküls zur Spitze springt. Als wahrscheinlichster Abstand für diesen Vorgang werden für eine Temperatur von 10 K von experimenteller Seite 6,65 Å angegeben. Wir berechnen im Folgenden die Spitze-PTCDA-Oberfläche-Bindungsenergie und sind damit in der Lage den Sprung des Moleküls zur Spitze genauer zu betrachten. Analog zu den in Abbildung 5.4 dargestellten Bindungsenergien ermitteln wir auch die Spitze-PTCDA-Oberfläche-Bindungsenergie E_{OfPtcSpi} aus der Differenz der totalen Energien dreier Systeme und korrigieren zusätzlich um die PTCDA-Deformationsenergie E_{def} und den Basissatzsuperpositionsfehler E_{BSSE} . Wir erhalten

$$E = E_{\text{OfPtcSpi}} - E_{\text{Ptc}} - E_{\text{OfSpi}} + E_{\text{def}} - E_{\text{BSSE}} \quad . \quad (5.4)$$

Dabei ist E_{OfPtcSpi} die totale Energie des Gesamtsystems (Oberfläche, PTCDA und Spitze), E_{Ptc} die totale Energie des PTCDA-Moleküls und E_{OfSpi} die totale Energie von Oberfläche und Spitze ohne Molekül. Die Strukturen in den Teilsystemen nehmen auch hier die Geometrie der entsprechenden Strukturen des Gesamtsystems ein. Abbildung 5.5 zeigt die potentiellen Energien der Spitze-PTCDA-Oberfläche-Bindungen für verschiedene Spitze-Oberfläche-Abstände. Für jeden gegebenen Spitze-Oberfläche-Abstand (eine Kurve) wurden jeweils mehrere Geometrien des PTCDA-Moleküls (von flach liegenden Molekülen bis hin zu an der Spitze hängenden Molekülen) berücksichtigt und die Energie E_{OfPtcSpi} berechnet. Die Geometrien der Moleküle entsprechen dabei den Geometrien, die bei der Berechnung des Abschälvorgangs (siehe Abschnitt 5.1) bestimmt wurden. Im Fall von Silber bedeutet dies beispielsweise, dass für einen Spitze-Oberfläche-Abstand von 5 Å in dem gezeigten Ausschnitt die Bindungsenergien für 6 verschiedene PTCDA-Konfigurationen gezeigt sind. Dies sind die Konfigurationen, die bei der Relaxation der Systeme mit einem Spitze-Probe-Abstand von 4,4, 4,6, 4,8, 5,0, 5,2 und 5,4 Å ermittelt wurden.

Betrachten wir den Verlauf der Potentialkurven, so stellen wir fest, dass wir für große Spitze-Oberfläche-Abstände eine Potentialkurve mit zwei Minima bekommen, zwischen denen eine Potentialbarriere vorliegt. Das linke Minimum entspricht dabei dem flach auf der Oberfläche liegenden PTCDA-Molekül, während das rechte Minimum der Geometrie zuzuordnen ist, in der das Sauerstoffatom an der Spitze hängt. Die Geometrie entspricht den in Abbildung 5.3 gezeigten relaxierten Geometrien. Stellen wir uns nun vor, dass wir uns mit der Spitze dem flach auf der Oberfläche liegenden PTCDA-Molekül nähern. Solange das Molekül nicht über eine ausreichende Energie zur Überwindung der Potentialbarriere verfügt, wird es auf der Oberfläche liegen bleiben und nicht zur Spitze springen. Je weiter wir die Spitze der Oberfläche nähern, desto geringer wird die Potentialbarriere, bis die Barriere schließlich verschwindet

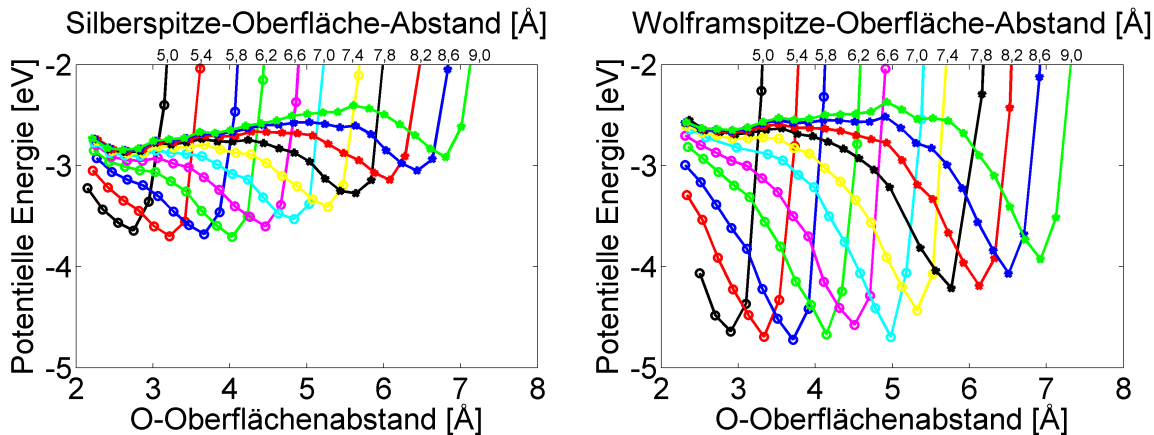


Abbildung 5.5: Potentielle Energie des Sauerstoffatoms als Funktion des Oberflächenabstandes, wobei das Molekül dem Sauerstoffatom folgt. Links ist das Potential für eine tetrahedrale 10-atomige Silberspitze gezeigt, rechts das Potential für eine 10-atomige Wolframspitze. Für jeden Spitze-Oberfläche-Abstand d_{so} haben wir ein PTCDA-Molekül zwischen Oberfläche und Spitze platziert, dessen oberstes Sauerstoffatom einen bestimmten Sauerstoff-Oberfläche-Abstand d_{oO_x} einnimmt (Die Atomkoordinaten hierfür wurden aus den Rechnungen für den Abschälprozess übernommen). Jeder Punkt der gezeigten Potentialkurven entspricht einer bestimmten Kombination von d_{so} und d_{oO_x} .

und nur noch ein Minimum vorliegt. Im Fall der Silberspitze verschwindet die Potentialbarriere etwa bei einem Spitze-Oberfläche-Abstand von $6,2 \text{ \AA}$. Dies stimmt recht gut mit dem seitens des Experiments [85] für den wahrscheinlichsten Sprungabstand angegebenen Wert von $6,65 \text{ \AA}$ überein. Für das System mit der Wolframspitze verschwindet die Barriere etwa bei $7,2 \text{ \AA}$.

Bei den im Folgenden vorgestellten Berechnungen beschränken wir uns auf das System mit Silberspitze, da in den entsprechenden Experimenten [85] eine Spitze, welche vermutlich durch einen Silbercluster terminiert wird, zum Einsatz kommt.

5.3 Einfluss eines homogenen elektrischen Feldes

Auf Basis der in Abbildung 5.5 gezeigten Daten haben wir in Abschnitt 5.2 den Spitze-Oberfläche-Abstand ermittelt, für den das Molekül von der Oberfläche zur Spitze springt. Im Folgenden untersuchen wir, wie ein homogenes elektrisches Feld in Richtung der Oberflächennormale dieses Verhalten beeinflussen kann. Motiviert ist diese Untersuchung dadurch, dass im Experiment üblicherweise eine elektrische Spannung zwischen Spitze und Oberfläche herrscht und zu erwarten ist, dass das dadurch bedingte elektrische Feld die diskutierten Potentiale beeinflusst. Wir weisen jedoch darauf hin, dass unsere Untersuchungen nicht die volle Dynamik der experimentellen Situation widerspiegeln und daher nicht einfach übertragbar sind. Insbesondere berücksichtigten wir keinen zeitabhängigen elektronischen Transport, keine ausreichend großen Elektroden und keine Feldinhomogenitäten, wie sie etwa durch die nicht planare Spitzengeometrie zustande kommen.

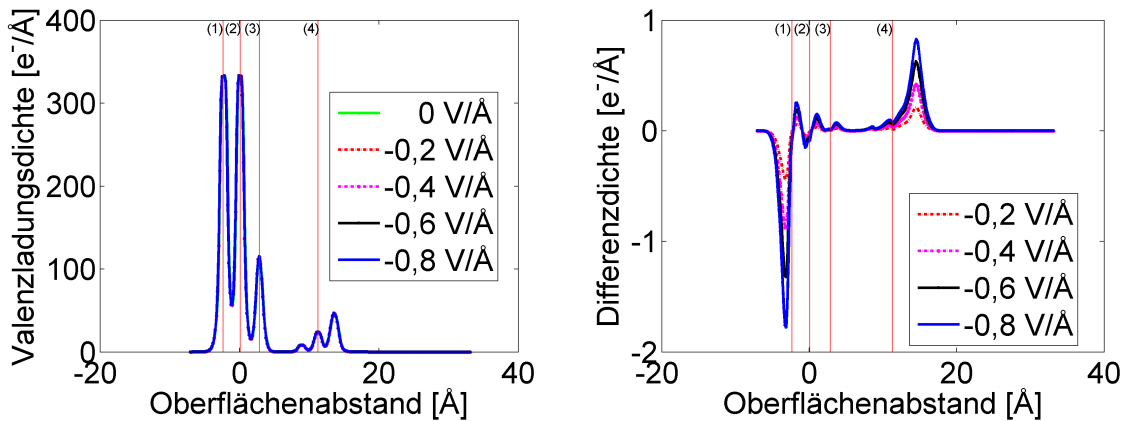


Abbildung 5.6: Valenzladungsdichte in z -Richtung (links) und Differenz zwischen der Valenzladungsdichte mit elektrischem Feld und der Valenzladungsdichte für den Fall ohne elektrisches Feld ($\rho_i - \rho_0$). Für die Berechnung wurde die Ladungsdichte der verwendeten periodischen Box berücksichtigt. Gezeigt wird der Einfluss auf die Valenzladungsdichte durch ein negatives elektrisches Feld, das bedeutet die elektrischen Feldlinien sind in Richtung der Oberfläche gerichtet. Bedingt durch das Feld wird die Spitze negativ und die Oberfläche positiv geladen. Für ein positives elektrisches Feld (hier nicht gezeigt) zeigt die Ladungsdichtendifferenz bis auf Vorzeichen nahezu dasselbe Verhalten. Die durch die vertikalen roten Linien markierten Positionen spiegeln folgendes wieder: 1)/2) Erste und zweite Silberlage 3) Das flach auf der Oberfläche liegende PTCDA-Molekül 4) Mittlere Lage der Silberspitze.

Legen wir ein Feld an, so führt dies zur Ladungsinduktion im untersuchten System und es baut sich ein Gegenfeld auf, welches das angelegte Feld abschwächt. Die Spannung U zwischen zwei Punkten ist für den homogenen Fall gegeben durch $U = E \cdot d$, wobei E die Feldstärke und d der Abstand der zwei Punkte ist. Wir bestimmen nun den Abschwächungseffekt für ein System aus einem PTCDA-Molekül, welches mit einer Silberspitze (Spitze-Oberfläche-Abstand 9 \AA) teilweise von der Ag(111)-Oberfläche abgezogen wurde. Für eine Ausgangsfeldstärke von $0,1 \text{ V/\text{\AA}}$ ergibt sich zwischen dem untersten Spitzenatom und der Oberfläche eine Spannung von $0,9 \text{ V}$. Als effektive Spannung ermitteln wir aufgrund der feldbedingten Ladungsverschiebung jedoch nur eine Spannung von $0,09 \text{ V}$. Die effektive Feldstärke beträgt in unserem System somit lediglich $0,01 \text{ V/\text{\AA}}$. Die effektive Feldstärke steigt für die betrachteten Feldstärken et-

wa linear mit der vorgegebenen Feldstärke an. In Abbildung 5.6 ist die, auf die entlang der Oberflächennormale verlaufende z-Richtung projizierte, Valenzladungsdichte des flach auf der zweilagigen Ag(111)-Oberfläche liegenden PTCDA-Moleküls mit Berücksichtigung einer Silberspitze dargestellt. Der Silberspitze-Oberfläche-Abstand wurde zu $6,2 \text{ \AA}$ gewählt, da dies etwa dem Abstand entspricht bei dem das flach liegende PTCDA-Molekül zur Spitze hochspringt. Wie zu erkennen ist, treten Ladungsdichteverchiebungen auf. Ein negatives Feld (Feldlinien gehen von der Spitze zur Oberfläche) führt dazu, dass Elektronendichte aus der Oberfläche in die Spitze wandert. Für eine Feldstärke von $-0,8 \text{ V/\AA}$ wandern in unserem Modellsystem etwa 2 Elektronen aus der Oberfläche in die Spitze.

Interessant ist nun, inwieweit das angelegte elektrische Feld die in Abbildung 5.5 gezeigten Potentiale beeinflusst. In Abbildung 5.7 ist der Potentialverlauf für die Spitze-PTCDA-Oberfläche-Bindung für negative und positive Feldstärken bei einem Spitze-Oberfläche-Abstand von $6,2 \text{ \AA}$ dargestellt. Um den Effekt des elektrischen Feldes zu berücksichtigen berechnen wir die totale Energie eines geladenen PTCDA-Moleküls im Feld. Die Ladung entspricht dabei der Ladung, die das PTCDA-Molekül in den unterschiedlichen Geometrien im System mit Spitze, Oberfläche und Molekül aufweist⁷. Anschließend ermitteln wir die Differenzen zwischen den feldfreien Energiewerten und den Energiewerten für ein angelegtes Feld und addieren diese schließlich auf das zuvor ermittelte Potential für den feldfreien Fall (vergleiche Abbildung 5.5) auf. Es fällt auf, dass negative elektrische Felder dazu führen, dass die Poten-

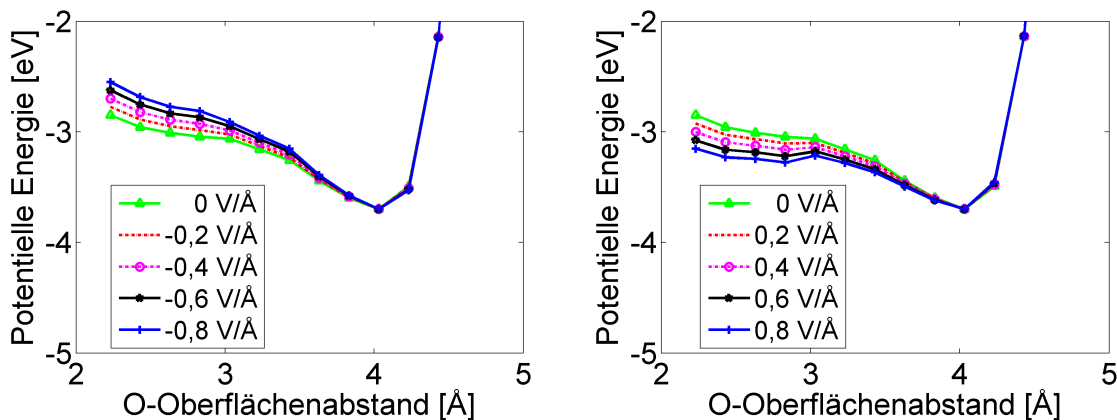


Abbildung 5.7: Potentielle Energie für die Spitze-PTCDA-Oberfläche-Bindung für negative (links) und positive (rechts) homogene elektrische Felder für einen Oberfläche-Spitze-Abstand von $6,2 \text{ \AA}$ (vergleiche Abbildung 5.5). Die elektrischen Feldlinien zeigen für ein positives Feld in z-Richtung (von der Oberfläche zur Spitze) und für ein negatives Feld in die entgegengesetzte Richtung.

tialmulde der Oberfläche gegenüber der Potentialmulde der Spitze abnimmt. Dies entspricht der Erwartung für die genutzte Feldpolarität. Für positive Felder beobachten wir gerade den umgekehrten Effekt. Die genaue vertikale Positionen der gezeigten Kurven hängt hierbei davon ab, an welcher Stelle in der verwendeten Box das durch das elektrische Feld bedingte Potential null wird. Wir wählen den entsprechenden Offset so, dass alle Kurven im Minimum bei etwa 4 \AA O-Oberflächenabstand übereinanderliegen. Dies würde im Experiment einer

⁷Rechnungen für ein neutrales Molekül zeigen fast genau dieselbe feldbedingte Änderung wie die Rechnungen für das geladene Molekül. Der Effekt der zusätzlichen Molekülladung ist eher gering.

geerdeten Spitze entsprechen.

Bereits dieses gegenüber dem Experiment stark vereinfachte Modell lässt vermuten, dass man den Abstand, bei dem das Molekül zur Spitze hochspringt, durch die Spannung zwischen Spitze und Oberfläche beeinflussen kann. Interessanterweise lässt sich im Experiment beobachten, dass das Oberfläche-PTCDA-Spitze-System zwischen einem leitenden und einem vergleichsweise schlecht leitenden Zustand springt und zwar in Abhängigkeit des Spitze-Oberfläche-Abstandes und der angelegten Spannung. Eine genaue Untersuchung des Sprungverhaltens auf der Basis der von uns für den feldfreien Fall berechneten Potentiale ist in [86] zu finden. Dort wird ein Modellhamiltonian-Ansatz eingesetzt, um die Sprungraten des PTCDA-Moleküls zu berechnen. Auch wenn die in dieser Studie eingesetzten Experimente am Rand von PTCDA-Inseln ausgeführt werden⁸, geben die Modellrechnungen, welche DFT-Ergebnisse für das isolierte PTCDA-Molekül als Inputparameter heranziehen, die experimentell beobachteten Sprungraten gut wieder. Es wird geschlussfolgert, dass die Streuprozesse der Elektronen, die durch den Kontakt transportiert werden, die jeweilige chemische Bindung anregen und so den Sprung von der Oberfläche zur Spitze und zurück ermöglichen.

5.4 Mechanischer Gateeffekt

Zieht man im Experiment das PTCDA-Molekül mit einer Silberspitze von der Ag(111)-Oberfläche ab und nimmt dabei die differentielle Leitfähigkeit dI/dV auf, so stellt man einen mechanischen Gateeffekt fest. Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO⁹) erfährt in Abhängigkeit des Spitze-Probe-Abstandes eine Verschiebung relativ zum Fermilevel des Substrates, was im Experiment bei Abständen über 8 Å zu einer Kondoresonanz [87] und damit zu einem erhöhten elektronischen Transport unmittelbar bei E_{Fermi} ($U=0$) führt.

In diesem Abschnitt untersuchen wir das geometrieabhängige Verhalten der elektronischen Struktur des bisher diskutierten Systems und konzentrieren uns dabei auf das LUMO des PTCDA-Moleküls. Neben DFT-LDA kommen bei dieser Untersuchung zusätzlich die Vielteilchenstörungstheoriemethode GdW [88] für die Berücksichtigung von nicht lokalen Korrelationen und numerische Renormalisierungsgruppentheorie (NRG) [89] für die Berücksichtigung dynamischer Korrelationen jenseits des Molekularfeldlevels zum Einsatz. Die GdW-Rechnungen wurden dabei von M. Rohlfing und die NRG-Rechnungen von F.B. Anders durchgeführt. Die Ergebnisse der Studien werden gemeinsam in [90] veröffentlicht.

Als erstes berechnen wir die auf das PTCDA-LUMO projizierte Zustandsdichte (LUMO-PDOS), wobei wir hierfür die Geometrien nutzen, welche wir in Abschnitt 5.1 für den Abschälvorgang ermittelt haben. Die PDOS-Spektralfunktion $f_{LDA}(E)$ berechnen wir, indem wir alle Zustände des jeweiligen Systems auf den PTCDA-LUMO-Zustand projizieren. Sie lautet

$$f_{LDA}(E) = \sum_n |\langle \psi_n | \psi_{LUMO} \rangle|^2 \delta(E - E_n^{LDA}) . \quad (5.5)$$

⁸Die Moleküle am Rand einer Inseln können nicht so leicht von der Oberfläche entfernt werden wie isolierte Moleküle, da erstere noch Wasserstoffbrückenbindungen zu den benachbarten Molekülen bilden. Zudem diffundieren die Moleküle am Rand einer Insel nicht, wodurch sich der Sprungprozess gut quantitativ untersuchen lässt.

⁹Wir beziehen uns hier und im Folgenden auf das LUMO des PTCDA-Moleküls in der Gasphase und verwenden diesen Begriff der Einfachheit halber auch für das adsorbierte Molekül, in dem das vorherige LUMO teilweise besetzt ist.

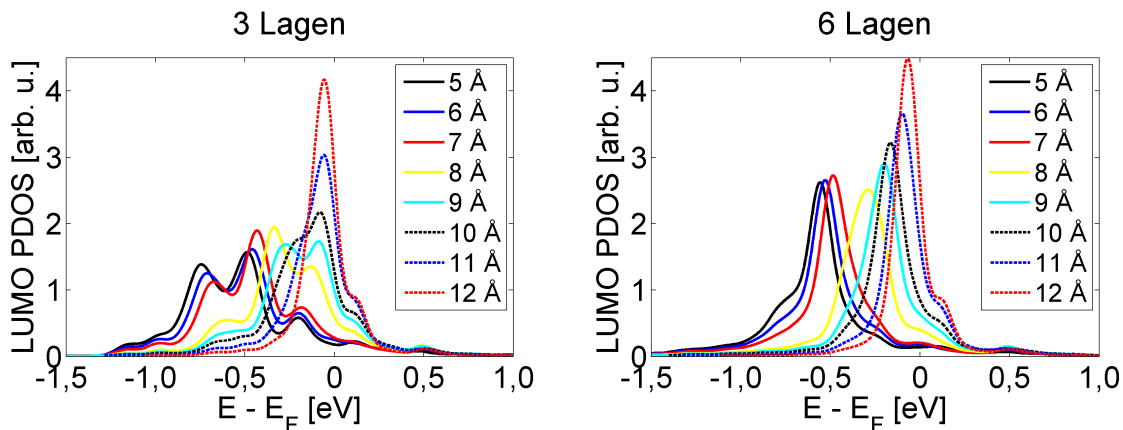


Abbildung 5.8: Auf das PTCDA-LUMO projizierte Zustandsdichte, mit einer Verbreiterung von 0,05 eV. (Links) System mit 3 Atomlagen Ag(111)-Substrat, PTCDA-Molekül und Silberspitze. (Rechts) System mit 6 Atomlagen Ag(111)-Substrat, PTCDA-Molekül und Silberspitze.

In Abbildung 5.8 ist die projizierte Zustandsdichte für ein System mit 3 beziehungsweise 6 Atomlagen Silbersubstrat, PTCDA-Molekül und Silberspitze dargestellt. Eine Erhöhung der Lagenzahl bewirkt hier im Wesentlichen, dass kleinere Artefakte in den Kurven verschwinden. Das qualitative Verhalten bleibt jedoch gleich. In beiden Fällen liegt das LUMO unterhalb des Fermilevels. Die Maxima werden, bedingt durch das Abziehen des Moleküls und der dadurch abnehmenden Hybridisierung zwischen den Oberflächenzuständen und dem PTCDA-LUMO, zum Fermilevel hin verschoben.

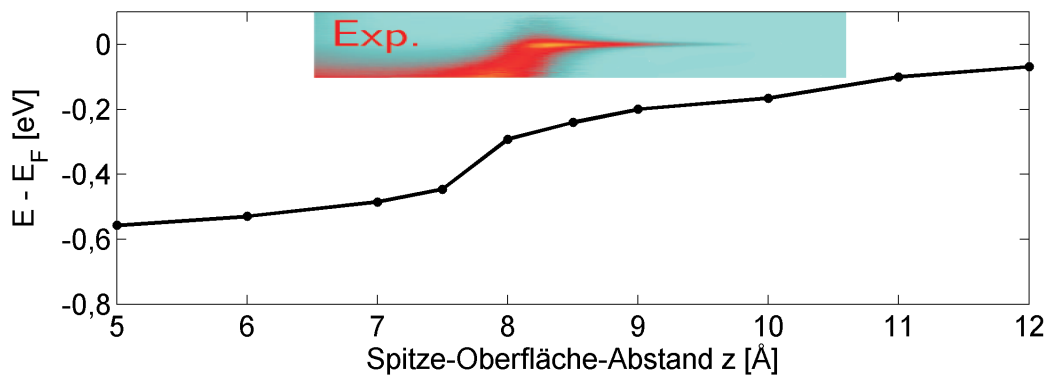


Abbildung 5.9: Maxima des DFT-LDA-LUMO-Zustandes für ein System mit 6 Atomlagen Substrat und einer 10-atomigen Silberspitze und die experimentell bestimmte differentielle Leitfähigkeit dI/dV . Die Leitfähigkeit reicht von $0 G_0$ (hellblau) bis zu $0,10 G_0$ (gelb). Im Experiment wurde die Spitze in Zyklen an die Probe angenähert und wieder zurückgezogen. Die an Spitze/Oberfläche angelegte Spannung wurde in Schritten von 1 mV erhöht. Die dI/dV Kurve wurde mit einem Lock-in-Verstärker mit einer Modulationsamplitude von 4 mV und einer Modulationsfrequenz von 2,9 kHz aufgenommen. Für Spannungen jenseits von ± 100 meV wird der Spitze-PTCDA-Kontakt instabil.

Auch wenn wir das für den mechanischen Gateeffekt verantwortliche Verhalten in den gezeigten DFT-LDA-Daten qualitativ beobachten können, so treten deutliche quantitative Unterschiede zu den experimentellen Daten auf. Insbesondere wird die im Experiment für Spitze-Oberfläche-Abstände über 8 Å auftretende Kondoresonanz nicht beobachtet (siehe Abbildung 5.9). Diese Diskrepanz lässt sich dadurch erklären, dass das PTCDA-Molekül für größere Spitze-Oberfläche-Abstände stärker dem freien PTCDA-Molekül ähnelt, für welches DFT-LDA versagt. Der physikalische Grund hierfür ist, dass die dielektrische Abschirmung der Elektronen im LUMO abnimmt und somit Korrelationseffekte stärker zum tragen kommen.

Führt man zusätzlich zu den DFT-Rechnungen noch die eingangs erwähnten GdW- und NRG-Rechnungen durch, so ist eine deutlich bessere theoretische Beschreibung der gezeigten Spektren und auch eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erwarten. Mit dem bisherigen Modell aus 6 Atomlagen und 10-atomiger Spitze ergibt sich jedoch ein Kurvenverlauf der im Vergleich zum Experiment zu weit unter der Fermienergie liegt (hier nicht gezeigt). Die Praxis zeigt, dass dies im Wesentlichen daran liegt, dass die Spitze nur aus wenigen Atomen besteht. Daher sind mit weiteren Silberlagen, die direkt an die Spitze anknüpfen, bessere Ergebnisse zu erwarten. Um den ohnehin schon hohen Rechenaufwand nicht weiter zu steigern, nutzen wir die Periodizität in den verwendeten Rechnungen. Wir positionieren die Spitze so, dass sie direkt an die Unterseite der 6 Atomlagen Silber anknüpft und das unterste Spitzenatom etwa über dem Sauerstoffatom ist (vergleiche Abbildung 5.10). Da wir mit dieser Methode an die Periodizität des Substrates gebunden sind, können wir die Spitze nicht beliebig positionieren. Das bedeutet, dass die Spitze nun leicht seitlich gegen das für den Kontakt verantwortliche Ecksauerstoffatom verschoben ist. Zusätzlich verringern wir die Ausdehnung der periodisch wiederholten Box so, dass der Bindungsabstand zwischen dem untersten Silberspitzenatom und dem Ecksauerstoffatom 2,1 Å beträgt. Dieser Wert entspricht dem typischen im Abschälvorgang auftretenden Bindungsabstand. Die entsprechende Geometrie und die Maximapositionen des LUMO-Zustandes sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Um die Qualität der LDA-Spektren systematisch zu verbessern, berechnen wir Quasi-

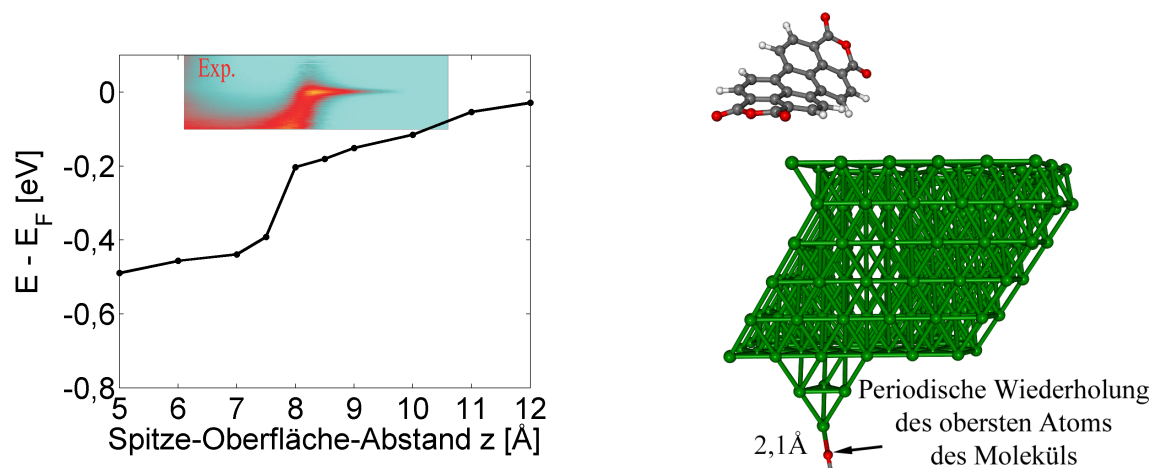


Abbildung 5.10: (Links) Maxima des DFT-LDA-LUMO-Zustandes für die rechts gezeigte Geometrie und die experimentell bestimmte differentielle Leitfähigkeit dI/dV . Die Leitfähigkeit reicht von $0 G_0$ (hellblau) bis zu $0,10 G_0$ (gelb). (Rechts) Perspektivische Seitenansicht der verwendeten Geometrie (exemplarisches Beispiel für einen Spitze-Probe-Abstand von 12 Å).

partikelenergien (QP-Energien) mit der in [88] vorgestellten GdW-Methode. Sie ähnelt der in Abschnitt 2.2 vorgestellten GW-Methode, welche hier aufgrund der zu hohen Rechenkosten nicht eingesetzt werden kann. Die Quasipartikelenergien werden durch Diagonalisierung des Quasipartikelhamiltonians [88, 91, 92]

$$\hat{H}^{\text{QP,LDA+GdW}} := \hat{H}^{\text{LDA}} + iG(W - W_{\text{metal}}) \quad (5.6)$$

ermittelt. Hierbei tritt eine Selbstenergiekorrektur $\Delta^{\text{GdW}} := iG(W - W_{\text{metal}})$ auf, die aus der Differenz der korrekt abgeschirmten Coulombwechselwirkung (W) und der Wechselwirkung einer hypothetischen metallischen Abschirmung W_{metal} (siehe [88]) berechnet wird. Die resultierenden GdW-QP-Korrekturen der DFT-LDA-Energien weichen um weniger als 20 % von GW-QP-Korrekturen ab [88, 91, 92, 93]. Für ein PTCDA-Molekül in der Gasphase ist der nu-

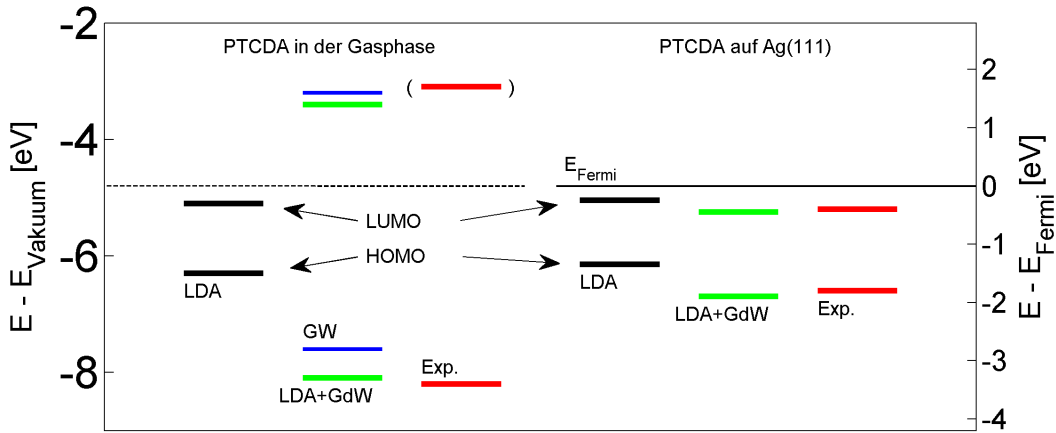


Abbildung 5.11: HOMO- und LUMO-Energien von PTCDA in der Gasphase und dem auf der Ag(111)-Oberfläche adsorbierten PTCDA. Für PTCDA auf Ag(111) ist jeweils die Position des Maximums der PDOS ohne STM-Spitze gezeigt. Die verwendeten Skalen unterscheiden sich um die Ag(111)-Austrittsarbeit $E_W = E_{\text{Vakuum}} - E_{\text{Fermi}}$.

merische Aufwand relativ klein, so dass wir für diesen Fall GdW, GW und das experimentelle Ergebnis miteinander vergleichen können. Abbildung 5.11 zeigt, dass unsere GdW-Rechnung Korrekturen liefert (-1,8 eV für das HOMO und +1,7 eV für das LUMO), die gut mit den Ergebnissen unserer GW-Rechnung und auch der GW-Rechnung aus [94] übereinstimmen. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten [94] ist ebenfalls gut. Für die Elektronenaffinität des Gasphasen-PTCDA sind uns jedoch keine Messungen bekannt. Allerdings ist die Elektronenaffinität für mehrlagige PTCDA-Schichten bekannt und wurde in [95] und [96] zu 4,4 eV und 4,12 eV angegeben. Nimmt man ähnlich wie für die Ionisierungsenergie einen Abschirmungseffekt von 1,2 eV an, so kann man die Elektronenaffinität für PTCDA in der Gasphase auf 2,88 eV bis 3,2 eV abschätzen.

Wie bereits angedeutet, wurden für das auf der Ag(111)-Oberfläche adsorbierte PTCDA-Molekül ebenfalls GdW-Rechnungen durchgeführt. Bei diesen Rechnungen bestimmen wir G lediglich aus molekularen Zuständen und vernachlässigen damit die Hybridisierung mit den Zuständen von Spitze und Substrat. Diese Näherung ist gerechtfertigt, da die Molekülzustände durch den Kontakt zu Spitze und Substrat nur leicht verschoben und verbreitert werden. In

Abbildung 5.12a sind die Quasiteilchenkorrekturen dargestellt, die sich mit unserer GdW-Rechnung ergeben. Die GdW-Korrektur des LUMO-Zustandes weist einen Wechsel des Vorzeichens als Funktion der Besetzung n auf. Für unbesetzte Zustände ($n = 0$) ergibt sich eine positive GdW-Korrektur und für voll besetzte Zustände ($n = 1$) eine negative GdW-Korrektur. Für eine teilweise Besetzung des LUMO bestimmen wir die n -abhängige Quasiteilchenkorrektur $\Delta^{GdW}(n)$ zu

$$\Delta^{GdW}(n) = (1 - n)\Delta_{n=0}^{GdW} + n\Delta_{n=1}^{GdW} . \quad (5.7)$$

Es lässt sich beobachten, dass die einzelnen Quasiteilchenkorrekturen ($\Delta_{n=0}^{GdW}$ und $\Delta_{n=1}^{GdW}$) für ein flach liegendes Molekül klein sind und für ein teilweise von der Oberfläche abgelöstes Molekül deutlich größer ausfallen. Bei einem Abstand von $z = 5 \text{ \AA}$ liegen die Korrekturen unter $0,5 \text{ eV}$, während man für das freie Molekül fast 2 eV erhält. Das ist dadurch zu erklären, dass das metallische Substrat die Elektronen innerhalb des Moleküls abschirmt [97, 98, 88] und die GdW-Korrekturen somit im Vergleich zur Gasphase deutlich reduziert. Mit fortschreitendem Ablösen des Moleküls nimmt diese Abschirmung ab, da der Kontakt zum Substrat reduziert wird.

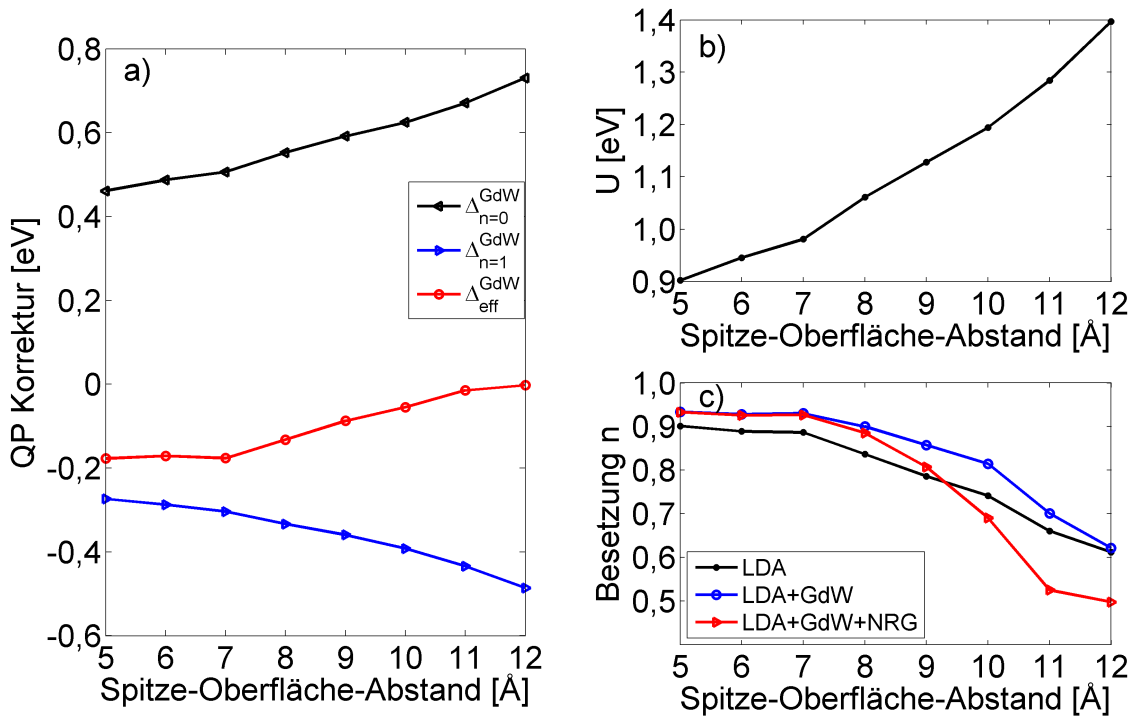


Abbildung 5.12: Eigenschaften des PTCDA-LUMO für verschiedene Spitze-Oberfläche-Abstände. a) LDA+GdW-Quasiteilchen Korrekturen für verschiedene Besetzungen des LUMO. Gezeigt wird die Korrektur für das leere LUMO ($n = 0$), das voll besetzte LUMO ($n = 1$) und das teilweise besetzte LUMO (bei der Besetzung $n_{LDA+GdW}$) b) Die Wechselwirkung des LUMO 'mit sich selbst' (berechnet nach Gleichung 5.8) c) Besetzung n des LUMO. Die Zahl der Elektronen im Zustand beträgt $2n$.

Weil die Quasiteilchenkorrekturen $\Delta^{GdW}(n)$ die ganze LUMO-Spektralfunktion $f(E)$ gegenüber der Fermienergie verschieben und damit die Besetzung um Δn ändern, ändert sich

die klassische abgeschirmte Coulombenergie um $2 \cdot \Delta n \cdot U$, wobei der Faktor 2 aus der Spinentartung folgt. Die Wechselwirkung des LUMO 'mit sich selbst' ist hierbei gegeben zu

$$U = \int |\psi_{\text{LUMO}}(\mathbf{r})|^2 W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |\psi_{\text{LUMO}}(\mathbf{r}')|^2 d^3r d^3r' . \quad (5.8)$$

Die Änderung der Coulombenergie wird in der effektiven GdW-Korrektur Δ_{eff}^{GdW} berücksichtigt zu

$$\Delta_{eff}^{GdW}(n) = (1 - n)\Delta_{n=0}^{GdW} + n\Delta_{n=1}^{GdW} + 2(n - n_{LDA})U . \quad (5.9)$$

Da diese Quasiteilchenkorrektur Δ_{eff}^{GdW} die Besetzung n bestimmt,

$$n = \int_{-\infty}^{E_F} f^{GdW}(E) dE \quad (5.10)$$

$$f^{GdW}(E) = f^{LDA}(E - \Delta_{eff}^{GdW}(n)) \quad (5.11)$$

muss eine selbstkonsistente Lösung für n und $\Delta_{eff}^{GdW}(n)$ bestimmt werden. Die für die Berechnung der Quasiteilchenkorrekturen nötige Wechselwirkungsenergie U ist in Abbildung 5.12b dargestellt. Aufgrund der metallischen Abschirmung des Substrates ist diese für Spitze-Oberfläche-Abstände unter 8 Å kleiner als 1 eV und steigt auf etwa 1.4 eV bei einem Abstand von 12 Å an. Für PTCDA in der Gasphase ist $U=3.0$ eV.

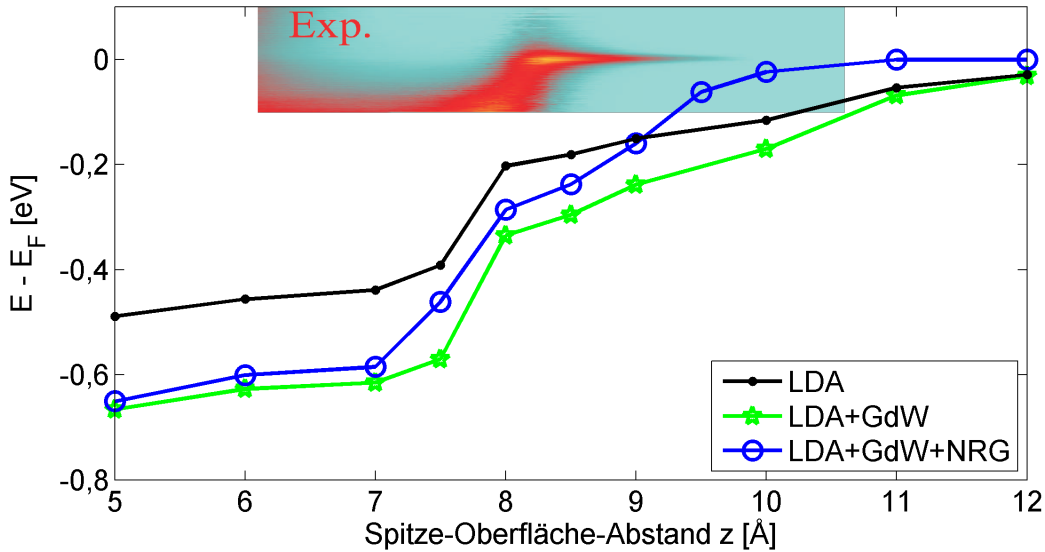


Abbildung 5.13: Maximum des LUMO-Zustandes für die LDA, LDA+GdW und die LDA+GdW+NRG-Spektren. Zusätzlich wird die experimentell bestimmte differentielle Leitfähigkeit dI/dV gezeigt. Die Leitfähigkeit reicht von 0 G_0 (hellblau) bis zu 0,10 G_0 (gelb).

Auch wenn die gezeigten LDA+GdW-Ergebnisse eine systematische Verbesserung der LDA-Ergebnisse darstellen, sagen sie die im Experiment für Spitze-Oberfläche-Abstände größer 8 Å zu beobachtende Resonanz nicht voraus, da die LUMO-Zustände zu weit unter der Fermienergie liegen. Der Grund hierfür liegt in nicht berücksichtigten dynamischen Korrelationen.

Diese dynamischen Korrelationen können durch zusätzliche NRG-Rechnungen berücksichtigt werden. Mittels der mit Hilfe von Gleichung 5.8 berechneten $U(z)$ -Werte können die Positionen des LUMO-Zustandes $\epsilon_0(z)$ und die Kopplungsfunktionen $\Gamma(E, z)$ aus den LDA+GdW-Spektren mit folgender Gleichung ermittelt werden aus

$$f^{\text{GdW}}(E, z) \equiv \frac{1}{\pi} \Im \frac{1}{E - \epsilon_0(z) - nU(z) - \Gamma(E, z)} . \quad (5.12)$$

Dabei sind $U(z)$, $\epsilon_0(z)$ und $\Gamma(E, z)$ die Eingangsparameter für die NRG-Rechnungen [89, 99]. Da die LDA-Rechnungen einen schwachen Einfluss der Spitze auf die Spektren zeigen, wird in den NRG-Rechnungen die Spannungsabhängigkeit der Spektralfunktionen vernachlässigt, denn diese weist lediglich für symmetrische Kontakte einen signifikanten Einfluss auf [85, 100]. Die NRG-Rechnungen liefern Ergebnisse, die deutlich näher an den experimentellen Daten liegen. Abbildung 5.13 zeigt die Position der Maxima des LUMO-Zustandes. Sowohl im Experiment als auch in den LDA+GdW+NRG-Daten ist ein schnell ansteigender Quasipartikelzustand zu beobachten, der schließlich in eine Kondoresonanz am Fermilevel übergeht. Wie in Abbildung 5.14 zu sehen ist, liegt bei niedrigen Spitze-Oberfläche-Abständen ein relativ breites Maximum vor. Während in LDA und LDA+GdW das Maximum bei höheren Spitze-Oberfläche-Abständen nur leicht schmaler wird, zeigen das LDA+GdW+NRG-Spektrum ein deutlich schmaleres Resonanzmaximum und zwei Satellitenstrukturen, deren Abstand etwa U beträgt. Im Vergleich zum Experiment tritt die Resonanz jedoch erst bei einem Spitze-Oberfläche-Abstand auf, der etwa 2 Å über dem experimentellen Wert liegt. Dies ist möglicherweise dadurch zu erklären, dass unsere DFT-LDA-Rechnungen für die Ag(111)-Oberfläche nur eine Austrittsarbeit von 4,6 eV liefern, während die experimentell ermittelte Austritts-

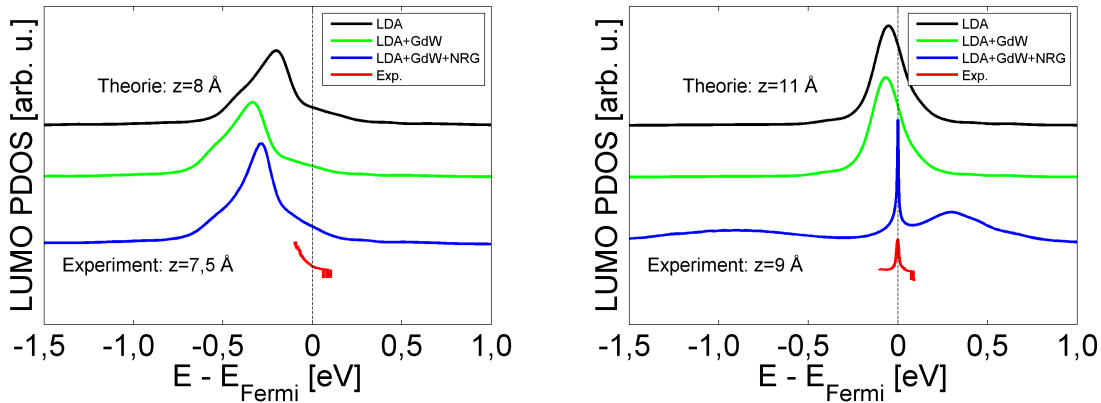


Abbildung 5.14: LUMO-Spektren des Spitze-PTCDA-Ag(111)-Kontaktes bei Spitze-Oberfläche-Abständen von 8 und 11 Å. Die experimentellen Daten zeigen dI/dV Kurven für Abstände von 7,5 und 9 Å.

arbeit 4,8 eV beträgt. Würde man diese Diskrepanz dadurch kompensieren, dass man das LDA-Fermilevel um 0,2 eV senkt, so würden die berechneten Spektren näher am Fermilevel liegen. Im Rahmen dieser vereinfachten Überlegung würde man dann bereits bei einem Spitze-Oberfläche-Abstand von etwa 8 Å ein Resonanzmaximum erwarten. Insgesamt schlussfolgern wir, dass die präsentierte Vorgehensweise zuverlässige Ergebnisse liefert, die das im Experiment beobachtete Verhalten mit hoher Genauigkeit wiedergeben.

5.5 Untersuchung der Spitze-Probe-Kraft

Neben den in den vorherigen Abschnitten erwähnten STM-Experimenten werden an dem PTCDA auf Ag(111)-System derzeit auch AFM-Experimente mit einem Q-Plus-Sensor [101, 102] (siehe Abbildung 5.15) von Tautz et al. durchgeführt¹⁰. Nähert man die oszillierende

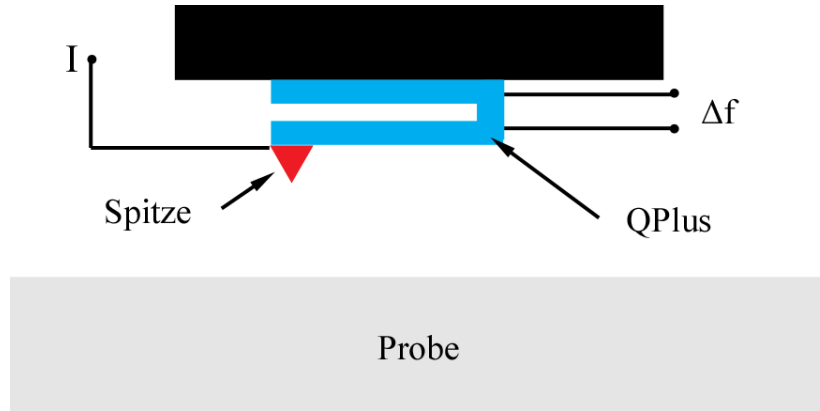


Abbildung 5.15: Schematische Ansicht eines Q-Plus-Sensors. Der untere Biegebalken der Stimmgabel (hellblau) wird zur Schwingung mit seiner Eigenfrequenz angeregt. Die Frequenz erfährt bei Wechselwirkung mit der Probe eine Verschiebung Δf , die Rückschlüsse über die, auf die Spitze wirkenden, Kräfte erlaubt. Zusätzlich kann der (Tunnel-) Strom I gemessen werden.

Spitze des Q-Plus-Sensors der Oberfläche an, so führen die auf die Spitze wirkenden Kräfte zu einer Frequenzverschiebung der Schwingung des Biegebalkens. Neben dem Tunnelstrom ist dies die primäre Messgröße des Q-Plus-Sensors. In diesem Abschnitt berechnen wir die Frequenzverschiebung, die sich aus unserem Modellsystem ergibt, um zu prüfen inwieweit diese mit der experimentellen Verschiebung verträglich ist. Dazu betrachten wir das Problem in der Näherung für kleine Amplituden. In dieser Näherung gilt für die Frequenzverschiebung

$$\Delta f(z) = -\frac{f_0}{2k} \frac{\partial F_{ts}}{\partial z}, \quad (5.13)$$

wobei z der Abstand zwischen Spitze und Probe, F_{ts} die Kraft, die die Probe auf die Spitze ausübt, f_0 die Eigenfrequenz des Biegebalkens und k die Federkonstante des Biegebalkens ist. Der im Experiment verwendete Biegebalken weist eine Eigenfrequenz $f_0 = 24$ kHz und eine Steifheit $k = 1800$ N/m auf. Durch die hohe Steifheit sind im Experiment kleine Amplituden (0,5 Å und weniger) möglich.

Um in unseren Rechnungen F_{ts} zu ermitteln, bestimmen wir die Kräfte auf die Atome der Spitze und summieren diese auf. Die Kräfte werden hierbei von *SIESTA* als Ableitung der Kohn-Sham-Energie bezüglich der Atompositionen berechnet (Details in [15]). Problematisch ist hierbei, dass der bisher verwendete Mesh Cutoff von 100 Ry zu einem Egboxeffekt (siehe Abschnitt 3.1) führt, der bei den Untersuchungen in diesem Abschnitt nicht zu vernachlässigen ist. Dies liegt insbesondere daran, dass der Egboxeffekt einen großen Einfluss auf die Kräfte

¹⁰Derzeit liegen noch keine finalen Daten vor, weswegen wir in diesem Abschnitt lediglich die theoretische Vorhersage liefern.

hat, während er für die Energie schnell konvergiert [15]. Um das Problem zu umgehen, wurden die beim Abschälvorgang ermittelten Geometrien (vergleiche Abschnitt 5.1) erneut mit einem Mesh Cutoff von 400 Ry relaxiert, bis die Kräfte auf die PTCDA-Atome kleiner als $0,01 \text{ eV}/\text{\AA}$ ($1,6 \cdot 10^{-11} \text{ N}$) waren. Die Oberflächen- und Spitzenatome sind wie in der vorherigen Rechnung fix. Das unterste Spitzenatom wurde zu Beginn des Relaxationsvorgangs über dem obersten Sauerstoffatom platziert. Die auf diese Weise ermittelten Geometrien geben den auch bei einem Mesh Cutoff von 100 Ry beobachteten Abschälvorgang wieder. Allerdings treten im Detail Unterschiede auf. Bei der 400 Ry-Rechnung ist nun auch ein leichtes Rutschen des Moleküls zu beobachten. Außerdem treten Unterschiede in der Molekülbiegung des bereits abgelösten Molekülteils auf. Es ist zu vermuten, dass sich mit einem Mesh Cutoff von 400 Ry auch ein Rutschen des Moleküls über weitere Distanzen ermöglichen lässt. Somit ist zumindest grundsätzlich ein Abschälen mit einer Spitze, die beim Abziehvorgang nicht lateral verschoben wird, denkbar. Erfahrungsgemäß wären dafür aber sehr viele Relaxierungsschritte nötig, was zu einem massiven und derzeit nicht tragbaren Rechenaufwand führen würde. Um

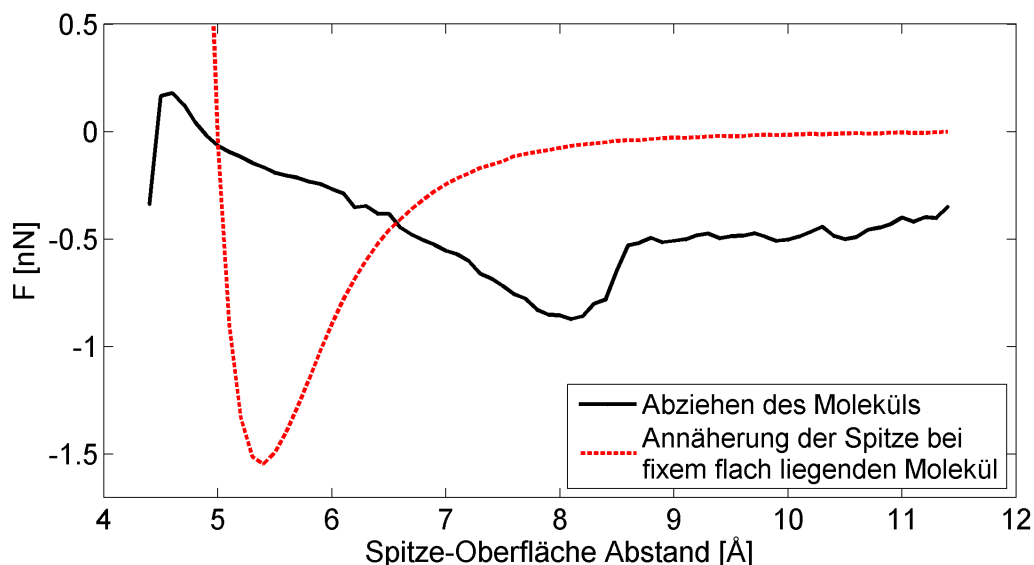


Abbildung 5.16: Kraft auf die Silberspitze in Richtung der Oberflächennormalen. Bei negativen Werten wird die Spitze in Richtung der Oberfläche gezogen und bei positiven Werten von der Oberfläche weggedrückt. Das PTCDA-Molekül wurde bei einem Mesh Cutoff von 400 Ry relaxiert, bis die verbleibenden Kräfte unter $0,016 \text{ nN}$ lagen. Bei der Abziehkurve hängt das PTCDA-Molekül jeweils in seiner Gleichgewichtsgeometrie an der Spitze. Für die Berechnung der Annäherungskurve liegt das Molekül flach auf der Oberfläche (wir erlauben keine Relaxation).

dennoch in Zukunft auch direkte Vergleiche mit dem Experiment zu ermöglichen, ist in der entsprechenden experimentellen Studie eine Spitzenführung gemäß der in unseren Rechnungen verwendeten Trajektorie geplant und derzeit in Umsetzung.

In Abbildung 5.16 ist die Kraft (in z-Richtung/Richtung der Oberflächennormale) auf die Silberspitze in Abhängigkeit des Spitze-Oberfläche-Abstands dargestellt. Das PTCDA-Molekül hängt hierbei jeweils in seiner Gleichgewichtsposition unter der Silberspitze. Nähert man die Spitze der Oberfläche stark an (Abstand kleiner 5 \AA), so spürt die Spitze anfangs eine re-

pulsive Kraft, da diese das Ecksauerstoffatom leicht nach unten drückt. Nähert man sich der Oberfläche noch weiter, so dreht sich das PTCDA-Molekül unter der Spitze weg, so dass die repulsive Kraft verschwindet und die durch die Oberfläche bedingte attraktive Kraft die Spitze anzieht. Dieses seitliche Verrutschen konnte in den vorherigen Rechnungen so nicht beobachtet werden, was durch den Eggboxeffekt zu erklären ist. Zieht man das Molekül, be-

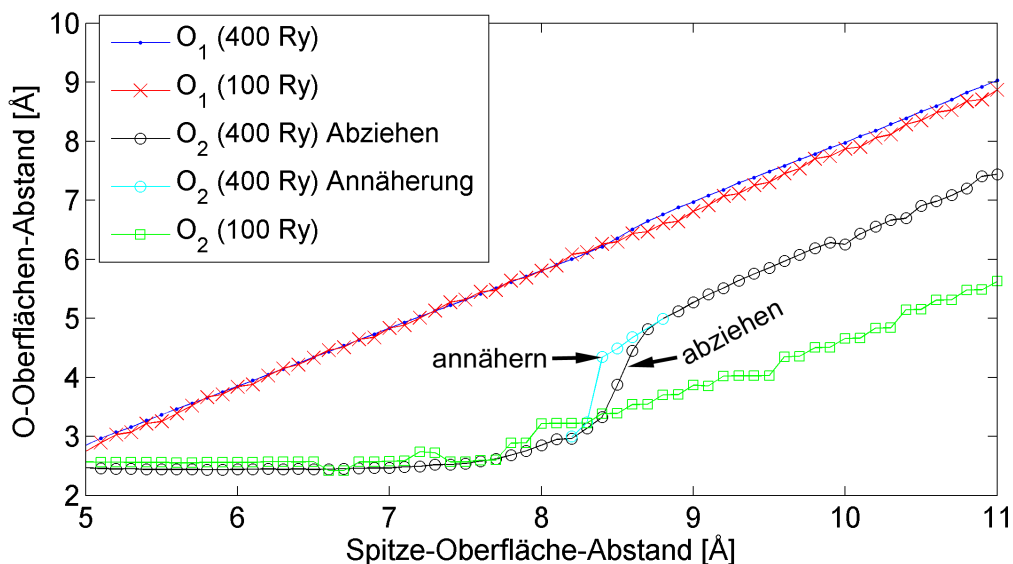


Abbildung 5.17: Spitze-Oberfläche-Abstand des zuerst von Oberfläche abgelösten (O_1) und des zweitabgelösten PTCDA-Ecksauerstoffatoms (O_2) in Abhängigkeit des Spitze-Oberfläche-Abstandes für einen Mesh Cutoff von 100 und 400 Ry.

ginnend bei einem Abstand von 5 \AA , von der Oberfläche ab, so nimmt der Betrag der Kraft bis zu einem Abstand von $8,1 \text{ \AA}$ zu. Bei einem Abstand von $8,1 \text{ \AA}$ wird die Spitze mit $0,87 \text{ nN}$ in Richtung Oberfläche gezogen. Wie in Abbildung 5.17 zu sehen ist, entspricht dies dem Abstand bei dem das zweite Ecksauerstoffatom (O_2) beginnt den Kontakt zur Oberfläche zu verlieren. Wie man sieht, zeigt der Ablösevorgang bei einem Mesh-Cutoff von 400 Ry auch eine andere Geometrie für das zweite Ecksauerstoffatom als der Ablösevorgang bei einem Cutoff von 100 Ry. Nachdem das Ecksauerstoffatom von der Oberfläche abgelöst wurde, schnellte es mit steigendem Abstand von Spitze und Oberfläche zügiger als in der 100 Ry-Rechnung hoch und baut somit (kleine) Verspannungen im Perylenkern ab. Beim erneuten Annähern der Spitze an die Oberfläche zeigt das System eine Hysterese, die sich auf einen Bereich von wenigen zehntel Ångström beschränkt. Das zweite Ecksauerstoffatom nimmt nicht die gleichen z-Werte an, die es beim Abziehvorgang hatte.

Im Bereich von $8,6$ bis $11,4 \text{ \AA}$ erfährt die Kraft (etwa $-0,5 \text{ nN}$) keine große Veränderung. In diesem Bereich wird im Wesentlichen der Perylenkern des Moleküls abgezogen.

Unter Nutzung von Gleichung 5.13 berechnen wir für die vorliegende Kraftkurve die zu erwartende Frequenzverschiebung (siehe Abbildung 5.18), um diese in Zukunft mit entsprechenden experimentellen Daten vergleichen zu können. Im Bereich zwischen 5 und 8 \AA beobachten wir abgesehen von den Oszillationen eine mittlere Frequenzverschiebung von etwa 20 Hz . Zwischen 8 und 9 \AA ist, bedingt durch das Ablösen des zweiten Ecksauerstoffatoms, ein deutliches

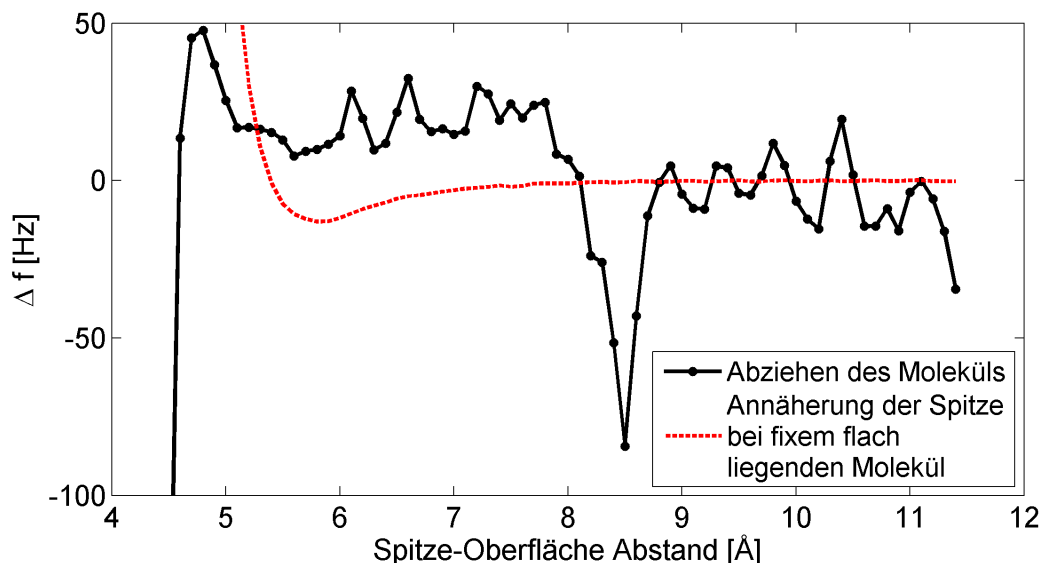


Abbildung 5.18: Die aus Gleichung 5.13 und den Kraftkurven in Abbildung 5.16 ermittelte Frequenzverschiebung.

Minimum zu beobachten. Zwischen 9 und 11,4 Å liegt die Frequenzverschiebung bei im Mittel etwa bei 0 Hz, da der Betrag der Kraft nur eine leichte Abnahme erfährt. Wie bereits oben erwähnt, ist hierfür der leicht ablösbare Perylenkern des PTCDA-Moleküls verantwortlich. Der Grund für die Oszillationen in der Frequenzverschiebung ist derzeit nicht geklärt. Der Eggboxeffekt kommt als Erklärung hier nicht in Frage, weil die beobachtete Periodizität nicht verträglich mit dem Abstand zweier Gitterpunkte ist, welcher etwa 0,08 Å beträgt. Die Abbruchgrenze des Relaxierungsvorgangs von 0,01 eV/Å kommt ebenfalls nicht als Ursache des beobachteten Verhaltens in Frage, da die Ungenauigkeit zu klein ist. Eine mögliche Erklärung ist, dass das Ablösen und Verrutschen des Moleküls die beobachteten Oszillationen bedingt.

5.6 Zusammenfassung

Wir haben die Manipulation eines PTCDA-Moleküls auf der Ag(111)-Oberfläche mit einer 'STM-Spitze' im Detail mittels Dichtefunktionaltheorie in der lokalen Dichteapproximation untersucht. Das PTCDA-Molekül lässt sich von der Oberfläche abschälen, indem man einen chemischen Kontakt eines Ecksauerstoffatoms mit dem untersten Spitzenatom bildet und die Spitze langsam von der Oberfläche zurückzieht.

In Abschnitt 5.1 wurden zunächst die Geometrien für diesen Abschälvorgang berechnet. Hierbei stellte sich heraus, dass wir das Molekül von der Oberfläche abziehen können. Um dieses zu erreichen, müssen wir die Spitze während des Abziehens seitlich bewegen, da das PTCDA-Molekül bei der Relaxierung der Geometrie aufgrund von lokalen Minima nicht auf der Oberfläche verrutscht. Dieses Problem ist durch den Eggboxeffekt zu erklären, der durch die endliche Zahl an Gitterpunkten für das Realraumgitter auftritt, auf dem die Dichte dargestellt wird. Zwar lässt sich dieser Effekt durch eine Erhöhung der Zahl der Gitterpunkte vermindern und das Problem damit prinzipiell umgehen, jedoch ist dieser Weg aufgrund der damit einhergehenden Rechenkosten derzeit nicht für die gesamte Studie tragbar.

In Abschnitt 5.2 wurde die Energetik für den Abschälvorgang näher betrachtet. Neben den PTCDA-Oberfläche- und PTCDA-Spitze-Bindungsenergien sowie der PTCDA-Deformationsenergie wurden die Potentiale für die Spitze-PTCDA-Oberflächen-Bindung berechnet. Für große Abstände zwischen Spitze und Oberfläche zeigen diese Potentiale einen Verlauf mit zwei Minima, von denen eins dem flach liegenden Molekül und das andere dem an der Spitze hängenden Molekül zugeordnet werden kann. Nähert man die Spitze der Oberfläche an, so nimmt die Barriere zwischen den Minima ab und verschwindet bei einem Silberspitze-Oberfläche-Abstand von etwa 6,2 Å. Bei diesem Abstand springt das Molekül hoch zur Spitze, was ebenfalls im Experiment beobachtet werden kann.

In Abschnitt 5.3 berechnen wir den Einfluss eines homogenen elektrischen Feldes auf die Potentiale für die Spitze-PTCDA-Oberflächen-Bindung. Hierbei stellte sich heraus, dass die beiden beobachteten Minima abhängig von der Feldpolarität flacher oder tiefer werden. Das Verhalten des Oberflächen- und Spitzenminimums ist hierbei jeweils entgegengesetzt. Wird das Minimum an der Oberfläche tiefer, so flacht das Minimum an der Spitze ab. Unsere gegenüber dem Experiment stark vereinfachte Betrachtung lässt bereits vermuten, dass sich auch im Experiment der Abstand, bei dem das Molekül von der Oberfläche zur Spitze springt, durch Anlegen einer Spannung modifizieren lässt.

In Abschnitt 5.4 untersuchen wir das für den elektronischen Transport verantwortliche LUMO des PTCDA-Moleküls. Adsorbiert das PTCDA-Molekül auf der Ag(111)-Oberfläche, so wird das LUMO unter das Fermilevel gezogen und teilweise besetzt. Interessanterweise lässt sich während des Abziehens des Moleküls ein mechanischer Gateeffekt beobachten. Das LUMO rückt mit steigendem Abstand weiter an das Fermilevel, was im Experiment zu einer Kondoresonanz und damit zu einem erhöhten elektronischen Transport führt. Unsere Rechnungen zeigen, dass für die Betrachtung dieses Phänomens DFT-LDA versagt. Das führen wir darauf zurück, dass in DFT-LDA keine nichtlokalen und auch keine dynamischen Korrelationen berücksichtigt werden. Um dieses zu korrigieren, wurden im Rahmen der Untersuchung des mechanischen Gateeffekts LDA+GdW+NRG-Rechnungen durchgeführt. Mit dieser Herangehensweise sind wir in der Lage, den mechanischen Gateeffekt korrekt und numerisch effizient zu beschreiben.

In Abschnitt 5.5 wurde schließlich die auf die Spitze wirkende Kraft näher untersucht. Dies geschieht vor dem Hintergrund, dass derzeit auch AFM-Experimente an dem System durchgeführt werden. Da der Eggboxeffekt für Kräfte langsamer als für Energien konvergiert, mussten für die Untersuchungen die Geometrien bei einem höherem Mesh Cutoff und deutlich höherem Rechenaufwand ermittelt werden. Als Startpunkt kamen hierbei die bereits zuvor ermittelten Geometrien zum Einsatz. Der wesentliche Unterschied zwischen den neu und den anfänglich ermittelten Geometrien besteht darin, dass sich das zweite Ecksauerstoffatom nach dem Ablösen von der Oberfläche schneller als in der Rechnung mit niedrigerem Cutoff von der Oberfläche entfernt. Dadurch werden Verspannungen im Perylenkern des Moleküls abgebaut, wobei zu vermuten ist, dass der Einfluss dieser Geometrieänderung auf die Bindungsenergetik gering ist.

6 Die Bandlücken von TiO_2

TiO_2 ist ein vielseitiges Material, das unter Anderem auch für optische Anwendungen von Interesse ist. Es wird beispielsweise in Solarzellen [6] oder in der Photokatalyse [7, 8] eingesetzt. Eine Materialeigenschaft, die im Hinblick auf diese Anwendungen von großem Interesse ist, ist die fundamentale Bandlücke Δ , die als Differenz zwischen dem Ionisierungspotential und der Elektronenaffinität definiert ist (siehe Abschnitt 2.1.2). Die fundamentale Bandlücke (wir sprechen hier auch von Quasipartikelbandlücke) ist dabei nicht mit der optischen Bandlücke zu verwechseln, welche durch die Energie des niedrigsten Exzitons gegeben ist. Im Gegensatz zur Quasipartikelbandlücke müssen bei der Berechnung der optischen Bandlücke auch Zweipartikeleffekte berücksichtigt werden (Elektron-Loch-Wechselwirkung, siehe Abschnitt 2.2). Weiterhin ist zu beachten, dass DFT-Rechnungen zur Bestimmung der Bandlücken alleine nicht ausreichen, selbst wenn man nur die fundamentale Bandlücke bestimmen möchte und somit keine Elektron-Loch-Wechselwirkung zu bestimmen hat. Dies liegt vor allem daran, dass die verwendeten Austauschkorrelationsfunktionale die derivative Austauschkorrelationsdiskontinuität Δ_{xc} (siehe Abschnitt 2.1.3) falsch vorhersagen (LDA und GGA liefern $\Delta_{xc} = 0$) und somit die fundamentale Bandlücke meist deutlich unterschätzen. Hinzu kommt, dass wir eigentlich auch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung in TiO_2 berücksichtigen müssten. Basierend auf den experimentellen Ergebnissen in [103, 104, 105, 106, 107] ist davon auszugehen, dass diese einen signifikanten Einfluss hat und zu einer Renormalisierung sowohl von optischer als auch fundamentaler Bandlücke führt [106]. Standard-ab-initio-Verfahren berücksichtigen die Elektron-Phonon-Wechselwirkungen aufgrund der hohen numerischen Kosten jedoch nicht.

Um letztendlich die Bandlücken und auch die optischen Spektren bestimmen zu können, beginnen wir mit einer DFT-LDA-Rechnung. Auf Basis der DFT-Wellenfunktionen und Energieeigenwerte werden anschließend Vielteilchen-Störungstheorie-Rechnungen unter Nutzung der GW-Approximation durchgeführt. Über das Lösen der Bethe-Salpeter-Gleichung können dann schließlich optische Spektren ermittelt werden. Sofern nicht anders erwähnt, werden die Berechnungen für die TiO_2 -Phasen Rutil und Anatas mit dem GO-Exciton-Programm (siehe Abschnitt 3.2) durchgeführt. Als Basisfunktionen wurden für die DFT-Rechnungen dabei 260 Gaußfunktionen gewählt. Für die Titanatome wurden 5 Abklingkonstanten und für Sauerstoffatome 4 Abklingkonstanten eingesetzt, jeweils mit einem maximalen Bahndrehimpuls $L_{max} = 2$. Bei den GW-Rechnungen wurden 510 Gaußfunktionen genutzt, jeweils mit 5 Abklingkonstanten für Titan und Sauerstoff mit einem maximalen Drehimpuls $L_{max} = 4$. Dass im GW-Basissatz höhere Drehimpulskomponenten auftreten liegt daran, dass die Basisfunktionen flexibel genug sein müssen, um die bei der Berechnung der Polarisierbarkeit auftretenden Produkte zweier Wellenfunktionen darstellen zu können (Details in [24], Abschnitt 3.2). Als Austauschkorrelationsfunktional wird in den DFT-Rechnungen ein LDA-Funktional nach Ceperley-Alder [17] verwendet. Zudem werden Kleinman-Bylander-Pseudopotentiale [16] eingesetzt. Für Titan wurden hierbei 3s, 3p und 3d als Valenzorbitale berücksichtigt, mit den Abschneideradii r_c 1,2, 1,2 und 1,3 Bohr. Für Sauerstoff wurden 2s- und 2p-Orbitale mit den Abschneideradii 1,6 und 1,6 Bohr eingesetzt.

6.1 Rutil- TiO_2

Die Bandlücke von Rutil- TiO_2 wurde in der Vergangenheit schon in zahlreichen Experimenten untersucht. Für die optische Bandlücke findet man in der Literatur Werte bei etwa 3,0 eV, wel-

che mit Hilfe optischer Adsorption, Elektroabsorption- und Photolumineszenz-Experimenten ermittelt wurden [108, 109, 103, 110]. Die Quasipartikellücke kann experimentell mittels Kombination von direkter und inverser Photoemission bestimmt werden. Diese Experimente liefern eine Quasipartikellücke von 3,3 eV, allerdings mit einem recht großen Fehler von 0,5 eV [111]. Für die Differenz der beiden Lücken (die Elektron-Loch-Bindungsenergie) werden in der Literatur Werte von einigen meV für konventionelle sp-gebundene Halbleiter [23] bis zu Werten von 0,5 eV und mehr für Isolatoren mit breiter Bandlücke [112, 113] angegeben. Da die TiO_2 -Leitungsbänder durch den Einfluss von stark lokalisierten Ti 3d Zuständen geprägt sind, ist TiO_2 kein konventioneller sp-gebundener Halbleiter. Somit ist nicht von vornherein klar, wie wichtig die Elektron-Loch-Wechselwirkung in diesem Fall ist.

Unser erstes Ziel ist es, die DFT-Wellenfunktionen und Energieeigenwerte, beziehungsweise die Bandstruktur, zu bestimmen. Dazu starten wir mit der Rutil-Bulkeinheit zelle und nutzen experimentelle Gitterkonstanten (siehe Anhang A.1). Diese behalten wir bei, um später ein möglichst gutes optisches Spektrum bestimmen zu können. Würde man das System relaxieren, so würde man eine leicht andere Gitterkonstante ermitteln, was letztendlich die Bandlücke und damit auch das optische Spektrum beeinflussen würde. Die typische Abweichung zwischen den experimentellen und den LDA-Gitterkonstanten liegt bei etwa 1%. Führen wir eine DFT-LDA-Rechnung für Rutil durch, so erhalten wir die in Abbildung 6.1 dargestellte Bandstruktur, die wie üblich entlang der Hochsymmetriepunkte der ersten Brillouinzone berechnet wird.

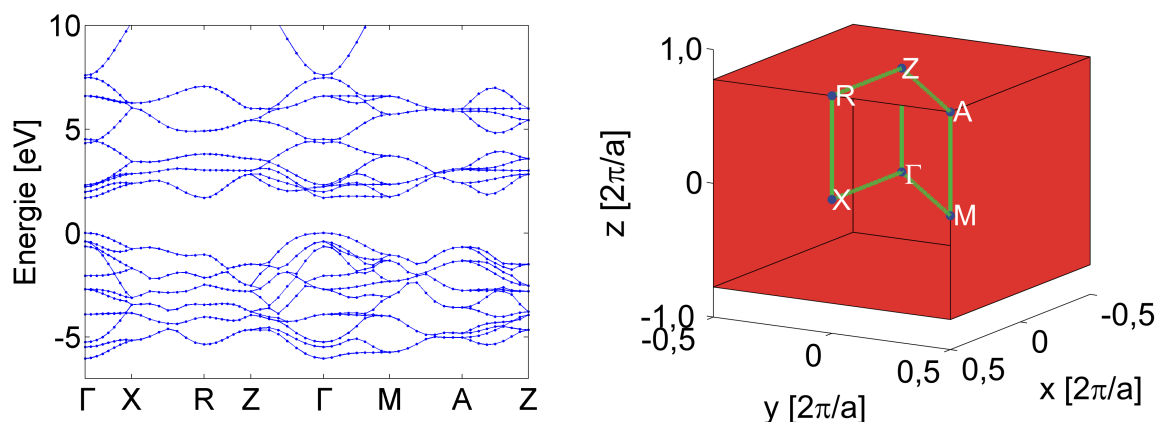


Abbildung 6.1: DFT-LDA-Bandstruktur für Rutil- TiO_2 (links) entlang der hochsymmetrischen Richtungen der ersten Brillouinzone (rechts). Das Valenzbandmaximum wird als Nullpunkt der Energieskala gewählt.

Die von uns bestimmte Bandstruktur ist in guter Übereinstimmung mit der von Glassford und Chelikowsky ermittelten Bandstruktur [114]. Die oberen Valenzbänder haben weitestgehend O-2p-Charakter und eine Breite von etwa 6 eV. Experimentelle Werte für diese Breite liegen im Bereich von 5 – 6 eV [115]. Die unteren Leitungsbänder haben Ti-3d-Charakter und eine Breite von 5,9 eV, während Glassford und Chelikowsky auf eine Breite von 5,6 eV kommen. Die Schwäche der ermittelten Bandstruktur ist jedoch die direkte Bandlücke. Diese liegt mit 1,7 eV deutlich unter den experimentell ermittelten Werten (3,0 eV für die optische Lücke, 3,3 eV für die Quasipartikelücke). Wie bereits in den Grundlagen in Abschnitt 2.1.2 behandelt, ist die auftretende Diskrepanz größtenteils durch ein fehlerhaftes Δ_{xc} zu erklären. Im Falle der optischen Bandlücke fehlt zudem die Berücksichtigung der Elektron-Loch-Wechselwirkung.

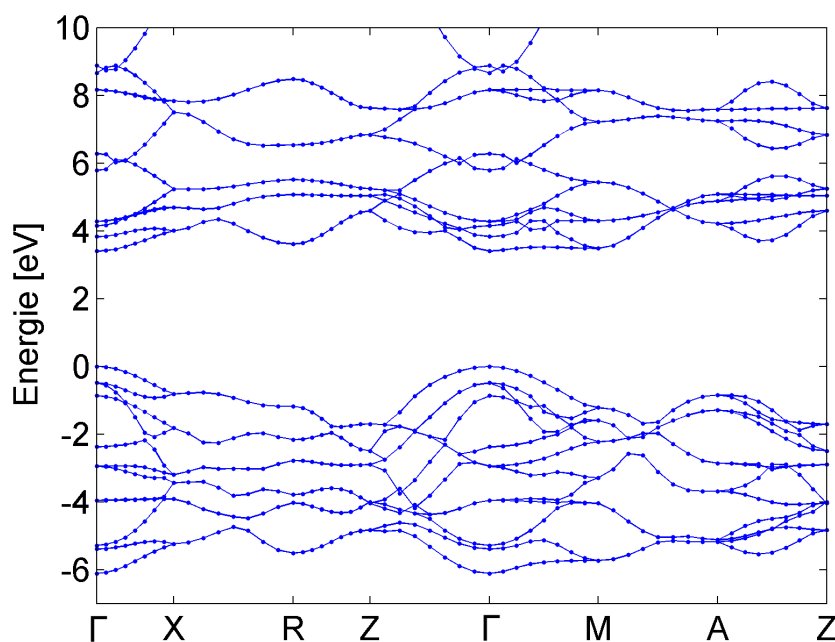


Abbildung 6.2: GWA-Bandstruktur (Quasipartikelbandstruktur) für Rutil- TiO_2 .

Einen besseren Wert ($\sim 3,4$ eV) für die fundamentale Bandlücke erhalten wir, wenn wir die Quasipartikelbandstruktur mittels einer GWA-Rechnung berechnen (siehe Abbildung 6.2). Der zu beobachtende Haupteffekt ist, dass die GW-Bandstruktur im Vergleich zu der DFT-Bandstruktur eine deutlich größere Lücke zwischen den besetzten und unbesetzten Zuständen aufweist. Abgesehen von der Bandlücke zeigen die Bandstrukturen eine gute qualitative Übereinstimmung mit der DFT-Bandstruktur und weisen nur kleine Unterschiede bei der Dispersion auf.

Im Rahmen einer Kollaboration wurden neben unseren GW-Rechnungen mit dem *Exciton*-Programm noch weitere GW-Rechnungen von Patrick Rinke et al. durchgeführt. Dabei kamen das GW-Programm *gwst* [116, 117, 118] und ein LAPW-GW Alle-Elektronen Programm [119] zum Einsatz. Details zu den Parametern sind in [120] zu finden. Es stellte sich heraus, dass das *gwst*-Programm Quasipartikelbandlücken liefert (siehe Tabelle 6.3), welche etwas näher am

LAPW-GW-Ergebnis liegen als die Quasipartikellücken des *Exciton*-GW-Programms. Weil wir im Rahmen der Kooperation die gleichen Pseudopotentiale und auch die gleichen k-Punkt Sätze verwendet haben, vermuten wir, dass die Diskrepanz durch den unterschiedlichen Basissatz zu erklären ist. Das *gwst*-Ergebnis scheint insgesamt zuverlässiger, insbesondere da die

Lücke [eV]	$\Gamma - \Gamma$	$\Gamma - \text{M}$	$\Gamma - \text{R}$	VB-Breite
<i>gwst</i>	3,37	3,37	3,30	5,86
<i>LAPW-GW</i>	3,31	3,33	3,23	6,08
<i>Exciton</i>	3,40	3,48	3,61	6,11

Tabelle 6.3: Quasipartikellücken für die GW-Programme *gwst*, *LAPW-GW* und *Exciton*.

Bandstruktur etwas besser mit der LAPW-GW-Referenzrechnung übereinstimmt. Deswegen wurden die Spektren, welche auf den Quasiteilchenkorrekturen des *gwst*-Programms basieren, für die (geplante) Veröffentlichung in [120] ausgewählt. Hier zeigen wir sowohl diese als auch die auf unseren (*Exciton*-) GW-Korrekturen basierenden Spektren. Der Hintergrund ist, dass wir auch Rechnungen für Anatas durchgeführt haben, für die unsere Kollegen keine Vergleichsrechnungen bereitgestellt haben. Um einen Vergleich der Rutil- und Anatas-Bandlücken zu ermöglichen, brauchen wir Ergebnisse, die auf dem gleichen Rechengerüst beruhen. Die auf Basis unserer Quasiteilchenkorrekturen mittels *Exciton* ermittelten optischen Spektren sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Optische Spektren, welche sich unter der Nutzung der *gwst*-Quasiteilchenkorrekturen ergeben sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Der BSG-Hamiltonian wurde jeweils für die 12 höchsten Valenzbänder und die 12 niedrigsten Leitungsbänder auf einem hybriden k-Punkt-Gitter gelöst, welches aus einem feinen und einem groben Teil zusammengesetzt ist. Der grobe Teil des Gitters besteht aus einem Γ -Punkt-zentrierten $3 \times 3 \times 5$ Gitter. Der Γ -Punkt dieses Gitters wurde schließlich gegen 27 weitere k-Punkte ersetzt, so dass die Region um den Γ -Punkt herum in jeder Raumdimension drei mal feiner (im Vergleich zum groben Ausgangsgitter) gerastert wird. Die Einführung eines hybriden k-Punkt-Gitters ist vor dem Hintergrund zu betrachten, dass die Wahl der k-Punkte wichtig ist, um ein konvergiertes optisches Spektrum zu erhalten. In der Praxis tritt hierbei das Problem auf, dass man aufgrund mangelnder Rechnerressourcen nicht genug k-Punkte wählen kann. Man kann es sich also nicht leisten, mit einem sehr feinen Gitter zu rechnen. Wegen der Dispersion der Bandstruktur ist es allerdings so, dass für niedrige exzitonische Anregungen nicht alle k-Punkte von gleich großem Interesse sind. An manchen k-Punkten ist der Abstand zwischen Valenz und Leitungsband zu groß, um für niederenergetische Anregungen relevant zu sein. Deswegen verwenden wir ein Gitter, welches teilweise feiner aufgelöst ist.

Die berechneten Spektren wurden zu Darstellungszwecken mit einer Lorentzverbreiterung von 0,2 eV versehen, was wegen des recht groben k-Punkt Gitters nötig ist, damit die durch den finiten k-Punkt-Satz bedingten Oszillationen abgeschwächt werden. Es wird unter anderem die linke Flanke des Spektrums nicht korrekt repräsentiert. Beim Vergleich der auf den *gwst*-beziehungsweise *Exciton*-GW-Korrekturen basierenden Spektren fällt auf, dass diese recht ähnlich sind. Der Hauptunterschied besteht darin, dass die auf den *gwst*-GW-Korrekturen basierenden Spektren leicht zu niedrigeren Absorptionsenergien hin verschoben sind. Wie schon zuvor erwähnt, halten wir die *gwst*-Ergebnisse für zuverlässiger und konzentrieren uns daher im Folgenden auf diese. In Abbildung 6.4 beginnt das berechnete Spektrum bei 3,3 eV (gegeben durch den ersten dipol-erlaubten Übergang), gefolgt von einem Hauptmaximum,

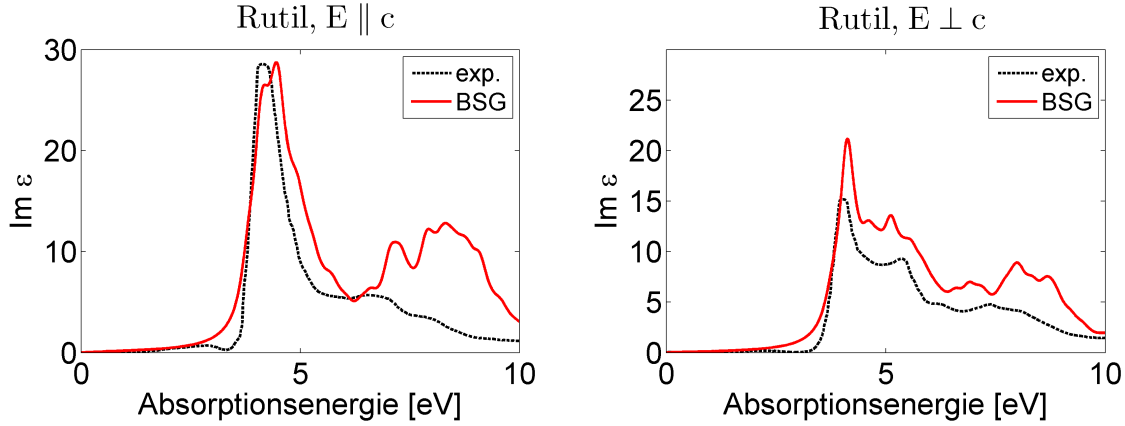


Abbildung 6.3: Berechnetes (BSG-GW_{exciton}-LDA) und gemessenes (Cardona et al. [121]) optisches Spektrum für Rutil-TiO₂ für $E \parallel c$ (links) und $E \perp c$ (rechts). Die berechneten Spektraldaten wurden aus Darstellungsgründen um 0,2 eV verbreitert.

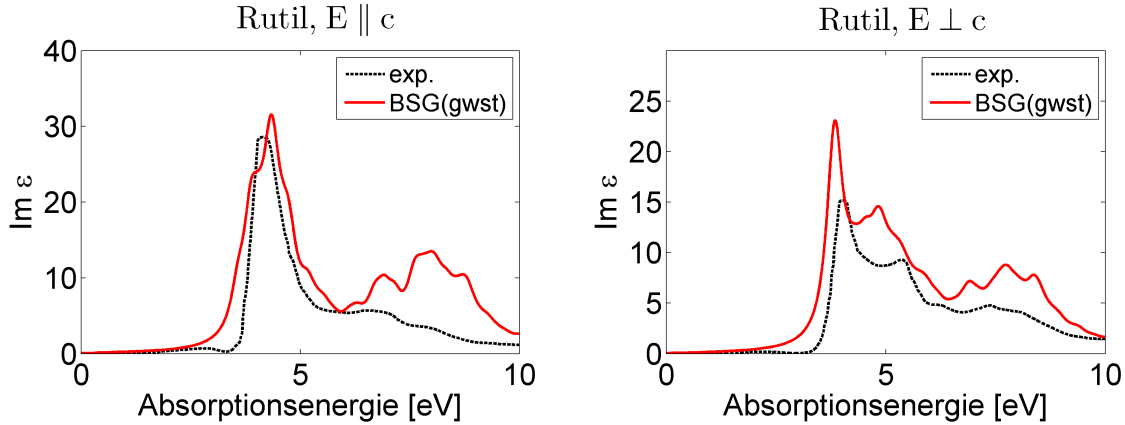


Abbildung 6.4: Berechnetes (BSG-GW_{gwst}-LDA) und gemessenes (Cardona et al. [121]) optisches Spektrum für Rutil-TiO₂ für $E \parallel c$ (links) und $E \perp c$ (rechts). Die berechneten Spektraldaten wurden aus Darstellungsgründen um 0,2 eV verbreitert.

welches bei 4,2 eV ($E \parallel c$) und 3,9 eV ($E \perp c$) zentriert ist. Bei einer Absorptionsenergie von etwa 7–8 eV treten sowohl im extraordinären ($E \parallel c$) als auch im ordinären ($E \perp c$) Spektrum Merkmale auf, die so im Experiment nicht vorkommen. Erst kürzlich wurden zu Rutil und Anatas von Lawler et al. [122] optische Spektren veröffentlicht, welche ebenfalls Elektron-Loch-Wechselwirkung berücksichtigen. Die Ergebnisse von Lawler et. al zeigen eine gute Übereinstimmung mit den von uns berechneten Spektren. Insbesondere zeigen die in [122] ermittelten Spektren ebenfalls Merkmale bei etwa 7-8 eV, welche einen ähnlichen Verlauf wie die Merkmale in unseren Spektren aufweisen. In [122] werden diese Merkmale Übergängen aus O 2p in e_g (Kombination von $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}) Leitungszustände zugeordnet.

Neben den bisher betrachteten Spektren sind wir auch in der Lage, die untersten Exzitonenzustände zu analysieren. Die beiden untersten dipolverbotenen Exzitonen finden wir bei 3,21 eV und 3,31 eV, mit einer Elektron-Loch-Wechselwirkungsenergie von 0,29 eV und 0,15 eV. Die ersten zwei (entarteten) Zustände mit nicht verschwindendem Dipolmoment

treten bei 3,35 eV auf und haben eine Elektron-Loch-Wechselwirkungsenergie von 0,15 eV. Auf Basis dieser Ergebnisse können wir schließen, dass die Elektron-Loch-Wechselwirkung in Rutil- TiO_2 eine deutlich größere Rolle spielt als in gewöhnlichen sp-gebundenen Halbleitern, in denen die Elektron-Loch-Wechselwirkung nur wenige meV beträgt [23].

In den experimentellen Spektren von Pascual et al. [109] und Amtout et al. [103] wurden einige Merkmale bei etwa 3,0 eV dipol verbotenen 1s Exzitonen und dipol-erlaubten $2p_{xy}$ Exzitonen zugeordnet. Diese Merkmale liegen energetisch etwa 0,2 eV bis 0,3 eV unter unseren Ergebnissen. Wir vermuten, dass die Diskrepanz durch die nicht berücksichtigten Elektron-Phonon-Kopplungen zu erklären ist. Die entsprechenden Untersuchungen zur Überprüfung dieser Vermutung werden von unseren Kooperationspartnern Rinke et al. und Van de Walle et al. durchgeführt, sind aber zur Zeit noch nicht abgeschlossen. Auch nach Abschluß der Untersuchungen ist jedoch nur eine Abschätzung zu erwarten, da eine volle ab-initio-Berechnung eines optischen Spektrums mit Berücksichtigung von Elektron-Phonon-Kopplung derzeit aufgrund der Rechenkosten nicht handhabbar ist.

Um die Natur der Exzitonen zu visualisieren, stellen wir in Abbildung 6.5 die berechneten Elektron-Loch-Zweipartikel-Wellenfunktionen dar (siehe dazu auch [27]). Abbildung 6.5 zeigt die Verteilung des angeregten Elektrons, für das Exziton mit der niedrigsten Energie (3,21 eV)¹¹, in der (110) und der ($\bar{1}10$)-Ebene. Die Elektronendichte des Exzitons ist stark auf den Titanatomen lokalisiert und über wenige Einheitszellen verteilt. Der Hauptbeitrag zur Elektronendichte rührt vom Ti- d_{xy} -Orbital her. Der nächst größere Beitrag (vom $d_{3z^2-r^2}$ -Orbital) ist bereits signifikant kleiner. Zusätzlich treten s-artige Merkmale mit geringerer Intensität auf.

¹¹Die berechnete Verteilung ist repräsentativ für die vier untersten Exzitonen.

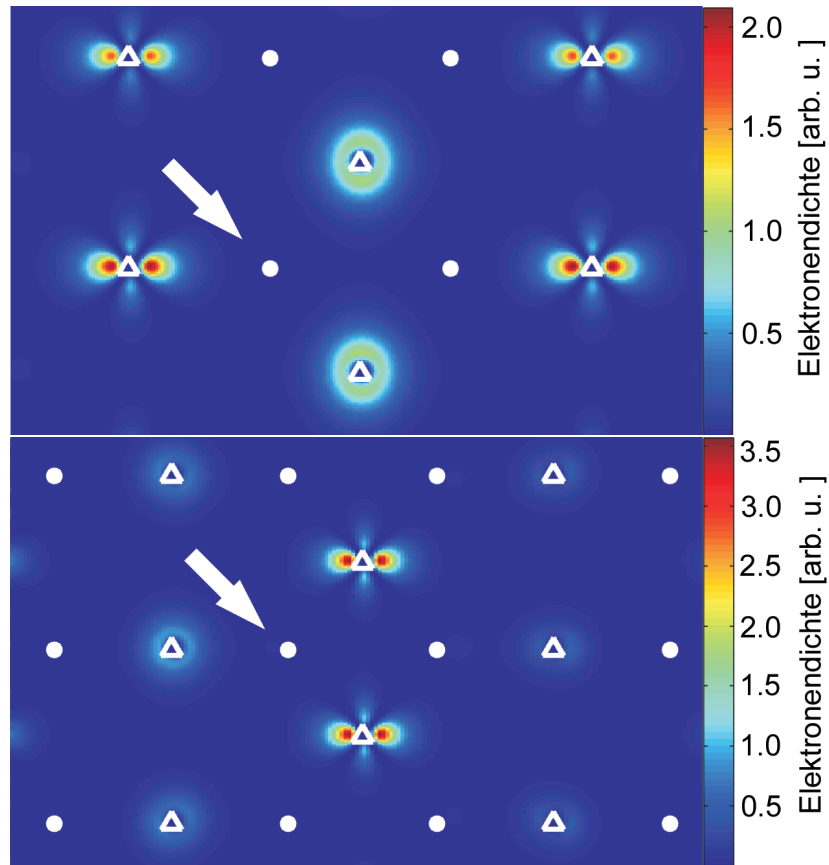


Abbildung 6.5: Realraumverteilung $|\chi_S(x_h, x_e)|^2$ des Elektrons (x_e) bezüglich des Loches (x_h) für das Exziton mit der niedrigsten Energie in Rutil in der (110) Ebene (oben) und der $(\bar{1}10)$ Ebene (unten). Die Dreiecke markieren Ti und die Punkte O Atome, wobei nur Atome gezeigt werden, die in der berechneten Ebene liegen. Die Position des Loches ist jeweils durch einen Pfeil markiert. Die Dichteskala ist in willkürlichen Einheiten angegeben.

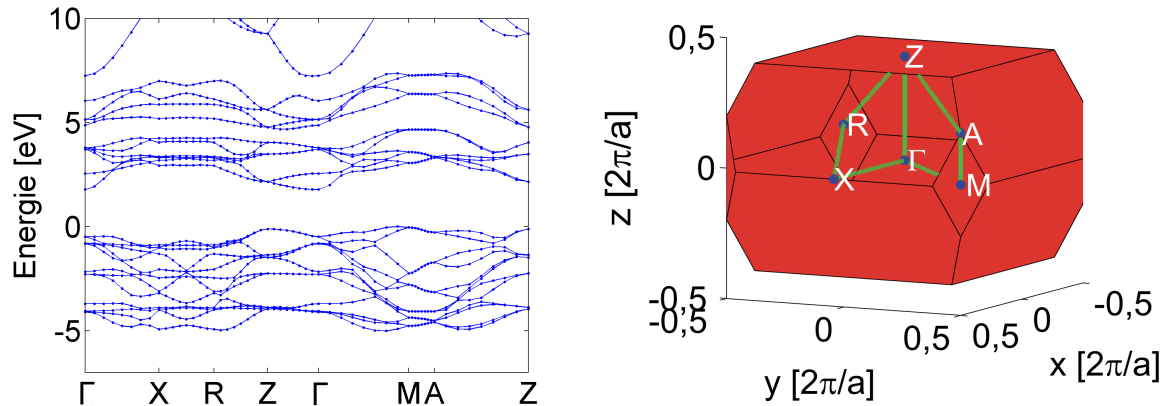
6.2 Anatas- TiO_2 

Abbildung 6.6: DFT-Bandstruktur für Anatas- TiO_2 (links) entlang der hochsymmetrischen Richtungen der ersten Brillouinzone (rechts). Das Valenzbandmaximum wird als Nullpunkt der Energieskala gewählt.

Die optische Bandlücke von Anatas ist um 0,2 eV größer als die von Rutil und liegt bei 3,2 eV [123]. Ähnlich wie bei Rutil haben wir auch für Anatas das optische Spektrum berechnet. Jedoch wurde hierfür lediglich das *Exciton*-Programm eingesetzt, da uns keine Ergebnisse des *gwst*-Programms vorlagen. Führen wir für Anatas eine DFT-Rechnung durch, so erhalten wir die in Abbildung 6.6 dargestellte Bandstruktur. Wir ermitteln eine indirekte Bandlücke von 1,7 eV und eine direkte Lücke am Γ -Punkt von 2,2 eV. Die obersten Valenzbänder

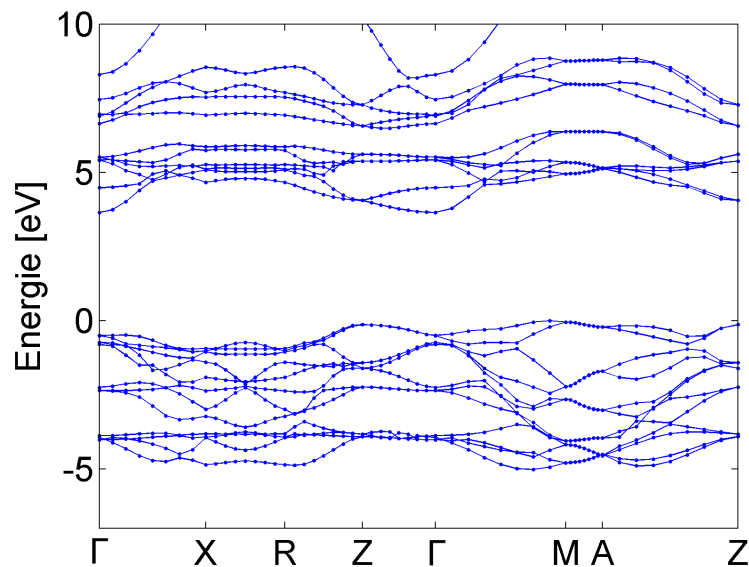


Abbildung 6.7: GWA-Bandstruktur (Quasipartikelbandstruktur) für Anatas- TiO_2 .

haben eine Breite von 4,9 eV, während experimentell eine Breite von $4,7 \pm 0,05$ eV mit-

tels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) ermittelt wurde [124]. Die untersten Leitungsbänder haben eine Breite von 2,9 eV. Wie auch schon im Fall von Rutil wurden im Anschluss an die DFT-Rechnung Quasiteilchenkorrekturen mit einer GW-Rechnung bestimmt. Die GW-Bandstruktur ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Wir erhalten am Γ -Punkt eine direkte Bandlücke von 4,15 eV. Es sind allerdings noch weitere niederenergetische indirekte Übergänge möglich (M- Γ : 3,70 eV; Z- Γ : 3,79 eV). Die fundamentale Lücke von 3,7 eV liegt damit 0,3 eV über der mit dem *Exciton*-GW-Programm ermittelten Lücke für Rutil. Im Fall von Rutil war die Bandlücke jedoch direkt, während sie bei Anatas indirekt ist. Auf Basis

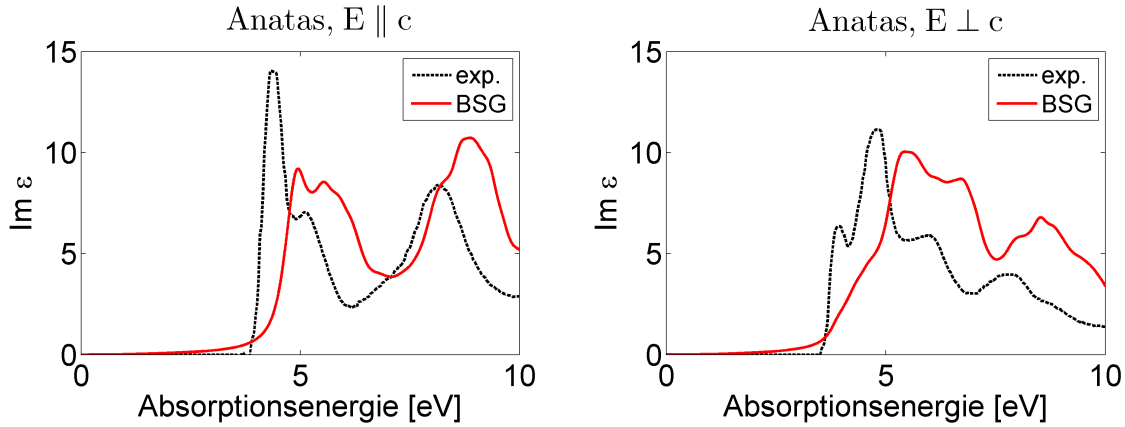


Abbildung 6.8: Berechnetes (BSE-GW-LDA) und gemessenes (Hosaka et al. [123]) optisches Spektrum für Anatas- TiO_2 für $E \parallel c$ (links) und $E \perp c$ (rechts). Die berechneten Spektraldaten wurden aus Darstellungsgründen um 0,2 eV verbreitert.

der GW-Korrekturen berechnen wir schließlich die in Abbildung 6.8 dargestellten Spektren. Dazu lösen wir den BSG-Hamiltonian auf einem M-Punkt-zentrierten äquidistanten $5 \times 5 \times 5$ Gitter. Unter allen getesteten Gittern liefert dieses die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die gezeigten Spektren wurden wiederum zu Darstellungszwecken mit einer Lorentzverbreiterung von 0,2 eV versehen. Wie auch schon bei den Spektren zu Rutil zu sehen war, wird die linke Flanke des Spektrums dadurch nicht gut repräsentiert.

Auch wenn der grobe Verlauf des experimentellen Spektrums wiedergegeben wird, so fällt doch auf, dass das berechnete Spektrum im Vergleich zum experimentellen Ergebnis etwa 0,7 eV zu weit rechts liegt. Vermutlich ist dies zumindest zum Teil auf die Basissatzprobleme, welche beim *Exciton*-GW-Programm auftreten, zurückzuführen. Neben der Verschiebung ist für $E \parallel c$ und $E \perp c$ festzustellen, dass der Abstand der Hauptmaxima recht gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Die Intensitäten der Maxima weichen jedoch teilweise deutlich vom Experiment ab. So kann man beispielsweise das erste experimentelle Maximum für $E \perp c$ nur schwach in der ansteigenden Flanke wiederfinden. Diese Diskrepanzen lassen sich durch ein zu grobes k-Punkt Gitter erklären. Mit den zur Verfügung stehenden Ressourcen waren jedoch keine feineren Gitter realisierbar.

Vergleichen wir die optischen Spektren von Anatas mit denen von Rutil, so stellen wir fest, dass der Verlauf der Spektren einander ähnelt. Ein deutlicher Unterschied ist die Schulter, die für $E \perp c$ bei Anatas vor dem Hauptmaximum zu finden ist. Für Rutil tritt diese weder im Experiment noch in der Theorie auf.

Die untersten beiden Exzitonen (dipol-erlaubt für $E \perp c$, verboten für $E \parallel c$) finden wir bei

3,89 eV. Sie weisen jeweils eine Elektron-Loch-Wechselwirkungsenergie von 0,18 eV auf. Für $E \parallel c$ tritt der erste Übergang mit einem nennenswerten¹² optischen Gewicht erst bei 4,49 eV auf. Dieses Exziton weist eine Elektron-Loch-Wechselwirkung von 0,31 eV auf. Wie auch schon bei Rutil kommen wir zu dem Ergebnis, dass für Anatas die Elektron-Loch-Wechselwirkung eine deutlich größere Rolle spielt, als es in gewöhnlichen sp-gebundenen Halbleitern der Fall ist. Analog zu Rutil wurde auch für Anatas die Elektron-Loch-Zweipartikel-Wellenfunktion

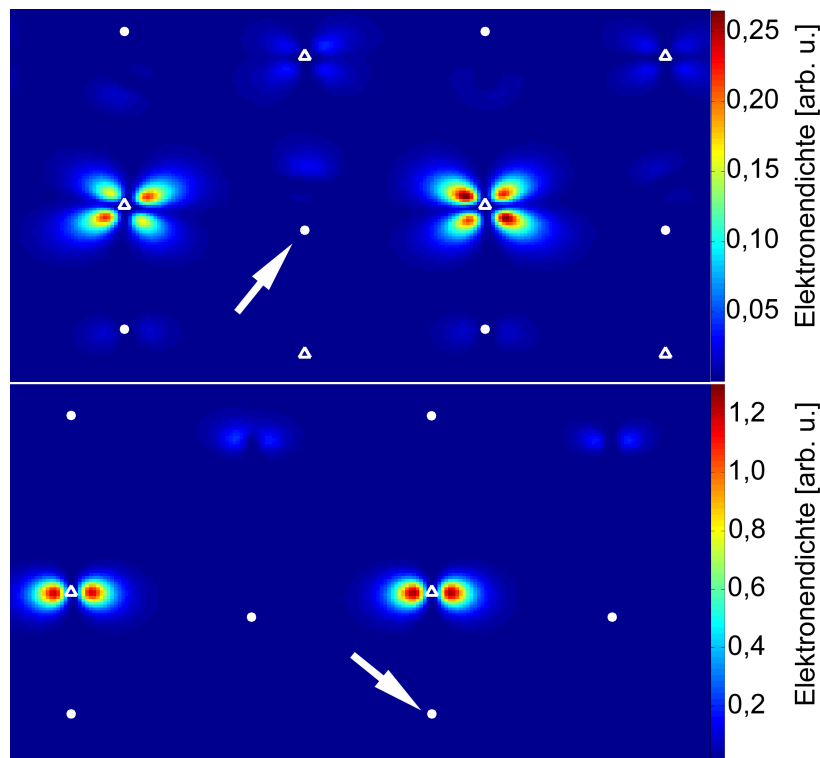


Abbildung 6.9: Realraumverteilung $|\chi_S(x_h, x_e)|^2$ des Elektrons (x_e) bezüglich des Loches (x_h) für das Exziton mit der niedrigsten Energie in Anatas in der (010) Ebene (oben) und der (100) Ebene (unten). Die Dreiecke markieren Ti und die Punkte O Atome, wobei nur Atome gezeigt werden, die in der berechneten Ebene liegen. Die Position des Loches ist jeweils durch einen Pfeil markiert. Die Dichteskala ist in willkürlichen Einheiten angegeben.

berechnet. Abbildung 6.9 zeigt die Verteilung des angeregten Elektrons für das Exziton mit der niedrigsten Energie (3,89 eV) in der (010) und (100) Ebene. Die Elektronendichte ist auf den Titanatomen lokalisiert und nimmt in x- und y-Richtung innerhalb weniger Einheitszellen stark ab. In z-Richtung ist die Elektronendichte kaum ausgebreitet und nimmt innerhalb einer Einheitszelle fast völlig ab. Der Hauptbeitrag der Elektronendichte rührt vom Ti d_{xy} -Orbital her. Die Beiträge der restlichen Orbitale sind um mehrere Größenordnungen kleiner.

¹²Nennenswert heißt hier konkret, dass alle energetisch tieferen Exzitonen ein mindestens neunfach schwächeres optisches Gewicht aufweisen. Verglichen mit den untersten Exzitonen für $E \perp c$ ist das optische Gewicht in diesem Fall etwa halb so stark.

6.3 Zusammenfassung

Wir haben für Rutil und Anatas die DFT- und GWA-Bandstruktur sowie den Imaginärteil der dielektrischen Funktion berechnet. Dabei stellte sich heraus, dass die DFT-Bandstruktur wie erwartet die fundamentale Lücke deutlich unterschätzt. Eine anschließend durchgeführte GW-Rechnung korrigiert diesen Fehler.

Für Rutil erhalten wir eine DFT-Bandlücke von 1,7 eV. Die GWA korrigiert diese Lücke auf 3,4 eV, was auch gut mit dem experimentellen Ergebnis von $3,3 \pm 0,5$ eV übereinstimmt. Weiterhin wurde das optische Spektrum unter Berücksichtigung der Elektron-Loch-Wechselwirkung berechnet. Die Grundstruktur der Spektren stimmt dabei relativ gut mit den experimentellen Spektren überein. Auffällig ist, dass in den berechneten Spektren für $E \parallel c$ Merkmale bei 7 – 8 eV auftreten, die zwar auch in den Rechnungen von Lawler et al. aber nicht im Experiment auftreten. Bei der Analyse der untersten Exzitonen stellte sich heraus, dass die Elektron-Loch-Wechselwirkung für Rutil im Bereich einiger Zehntel eV liegt. Im Vergleich zu gewöhnlichen sp-gebundenen Halbleitern (Elektron-Loch-Wechselwirkung im Bereich einiger meV) ist die Elektron-Loch-Wechselwirkung damit vergleichsweise stark. Weiterhin stellen wir fest, dass die Energien der untersten Exzitonen etwa 0,2 bis 0,3 eV über den experimentellen Energien von etwa 3,0 eV liegen. Vermutlich ist diese Diskrepanz durch die starke Elektron-Phonon-Kopplung in TiO_2 zu erklären. Weiterhin wurde im Rahmen der Analyse der untersten Exzitonen die Verteilung des Elektrons bei festem Loch berechnet. Die dabei auftretenden Merkmale weisen hauptsächlich $d_{x,y}$ -Symmetrie auf und sind stark auf den Titanatomen lokalisiert.

Für Anatas erhalten wir eine (indirekte) DFT-Bandlücke von 1,7 eV. Die GWA korrigiert diese Lücke auf 3,7 eV. Das optische Spektrum für Anatas gibt die experimentellen Merkmale zwar relativ gut wieder, jedoch ist das Spektrum gegenüber den experimentellen Daten zu höheren Absorptionsenergien verschoben (um etwa 0,7 eV). Die Diskrepanz in der Amplitude der einzelnen Merkmale ist durch ein zu grobes k-Punkt Gitter zu erklären, wobei uns feinere Gitter ressourcenbedingt nicht möglich waren. Die Verschiebung um 0,7 eV kann aber nicht mit einem feineren Gitter bei der Berechnung des BSG-Hamiltonian korrigiert werden. Der Grund für die Verschiebung ist eine zu große Quasipartikellücke. Der Fehler der GW-Rechnung ist hier zumindest teilweise auf Basissatzprobleme zurückzuführen. Die nicht berücksichtigte Elektron-Phonon-Kopplung erklärt ebenfalls einen Teil der Verschiebung des Spektrums, wobei die genaue Stärke des Effekts derzeit nicht bekannt ist. Analog zu Rutil wurden auch für Anatas die untersten Exzitonen analysiert. Dabei taucht das erste Exziton bei 3,89 eV auf. Die Analyse der Elektronenverteilung für das unterste Exziton zeigt wie auch schon bei Rutil hauptsächlich Merkmale mit d_{xy} -Symmetrie, die stark auf den Titanatomen lokalisiert sind.

7 [7]-HCA auf Calcit($10\bar{1}4$)

Der Fortschritt in der elektronischen Industrie, insbesondere in der für Computerprozessoren relevanten Siliziumtechnologie, hängt in wesentlichem Maße von der zunehmenden Miniaturisierung der Bauelemente ab. Kleinere Elemente ermöglichen es mehr Transistoren auf einem Chip unterzubringen und reduzieren die störende Abwärme pro Transistor. Jedoch lässt sich diese Miniaturisierung nicht beliebig fortführen und erreicht in naher Zukunft ihre physikalische Grenze. Schon heutzutage ist das Gatematerial in Transistoren nur wenige Atomlagen dick, was zu problematischen Leckströmen führt. In diesem Zusammenhang werden auch erhebliche Ressourcen in die Entwicklung von Bauteilen aus einzelnen Molekülen investiert, die das Potential für höhere Effizienz und eine verbesserte Kosteneffektivität besitzen [125]. Für die Bauteile sind molekulare Transistoren [126] und Nanodrähte [127] notwendig, für molekulare Transistoren gibt es mehrere Ansätze [126], deren Schaltfähigkeit bereits demonstriert wurde [128]. Um die gewünschten Strukturen für die elektronischen Bauteile zu konstruieren, ist besonders die geschickte Ausnutzung von molekularer Selbstorganisation von großem Interesse [129][130]. Auf leitenden und halbleitenden Oberflächen wurden zahlreiche Strukturen von quasi null-dimensionalen Strukturen [131] bis hin zu komplexen Netzwerken untersucht [132, 133], jedoch sind für elektronische Schaltungen auf Oberflächen isolierende Oberflächen nötig, die in diesem Zusammenhang noch nicht besonders stark untersucht wurden. Erste erfolversprechende Ergebnisse wurden vor kurzem auf KBr(001) erzielt [127, 134, 135, 136]. In diesen Studien wurde versucht, molekulare drahtartige Strukturen zu erzeugen. Allerdings kam es dabei zur Clusterbildung an Stufenkanten [127, 137] und der Bildung von Strukturen mit einer Breite von mehreren Nanometern [138]. Es wurde zudem demonstriert, dass sich die Länge der Strukturen durch den Einsatz von Gold Nanoclustern als Endstück kontrollieren lässt. Breite und Höhe der Strukturen ließen sich aber eher schlecht kontrollieren [134, 135].

Im Rahmen des Bedarfs für weitere Forschung unter Nutzung von molekularer Selbstorganisation wurde von A. Kühnle et al. das System Heptahelicene-2-carboxylic acid ($C_{30}H_{17}(COOH)$, [7]-HCA) auf Calcit ($10\bar{1}4$) experimentell mittels Rasterkraftmikroskopie im Nicht-Kontakt-Bereich (NC-AFM) untersucht. Alle hier präsentierten experimentellen Ergebnisse stammen von Kühnle et al.. Vom Autor der vorliegenden Arbeit wurden lediglich Rechnungen durchgeführt. Im Experiment stellte sich heraus, dass die Helicene unidirektionale Adsorbatstrukturen bilden. Das π -Elektronensystem der verwendeten Helicene ist dabei grundsätzlich aufgrund seiner elektrischen Transporteigenschaften von Interesse. Wie die theoretische Untersuchung in [139] zeigt, weisen Helicene je nach Radius der Helix und der Breite der Helixschleifen Halbleiter- oder Metalleigenschaften auf.

Um ein besseres Verständnis der Adsorptionsgeometrien zu erlangen, wurden im Rahmen dieser Arbeit einige grundlegende Strukturuntersuchungen vorgenommen. Da für eine Rechnung, die die Calcitoberfläche beinhaltet, eine große und damit kostenintensive periodische Zelle nötig gewesen wäre, wurden lediglich [7]-HCA-Moleküle im Vakuum betrachtet. Natürlich ist dies ein sehr einschneidender Eingriff in die wichtige Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung, jedoch erwies sich selbst diese stark vereinfachte Vorgehensweise für die Erstellung eines ersten Strukturmodells als hilfreich. Daher wurden die im Folgenden gezeigten experimentellen und theoretischen Ergebnisse auch gemeinsam in [140] veröffentlicht. In Abschnitt 7.1 sind die experimentellen Ergebnisse der Kühnle-Gruppe zu finden, auf deren Basis mit Hilfe von unseren DFT-Rechnungen in Abschnitt 7.2 ein Strukturmodell gebildet wird. Informationen

zur genutzten Calcitoberfläche sind im Anhang A.3 zu finden.

7.1 Experimentelle Methoden und Ergebnisse

In diesem Abschnitt gehen wir kurz auf die experimentellen Methoden ein, bevor wir uns den Ergebnissen zuwenden. Den an zusätzlichen experimentellen Details interessierten Leser verweisen wir auf [140] und die dort enthaltenen Referenzen.

Die Calcit (10 $\bar{1}$ 4)-Oberfläche wurde im Vakuum durch Spaltung des Bulkkrystals erzeugt [141]. Vor dem Spalten wurden die Kristalle bei 550 K entgast, um Verunreinigungen zu entfernen. Nach der Spaltung wurden die Kristalle für 1,5 Stunden auf 550 K erhitzt, um Oberflächenladungen zu entfernen. Die [7]-HCA-Moleküle, welche als Racemat¹³ vorlagen, wurden schließlich mittels Sublimation aus einem Glastiegel auf die Oberfläche gebracht. Die darauf folgenden in situ NC-AFM-Experimente wurden bei einem Druck von 10^{-10} mbar durchgeführt. Alle im Folgenden gezeigten Bilder stellen, bis auf einen Ebenenabzug der bei den Topographiedaten durchgeführt wurde, Rohdaten dar. Die Aufnahmezeit für ein Bild betrug jeweils etwa 8,5 Minuten.

Abbildung 7.1 zeigt ein Übersichtsbild der Oberfläche, das etwa 6 Stunden nach der Deposition der Moleküle bei Raumtemperatur aufgenommen wurde. In der Zwischenzeit fand keine weitere Behandlung statt. Die Bedeckung entspricht ungefähr einer viertel Monolage (ML). Im rechten Teil der Abbildung ist ein Modell eines [7]-HCA-Moleküls gezeigt. In der Aufnah-

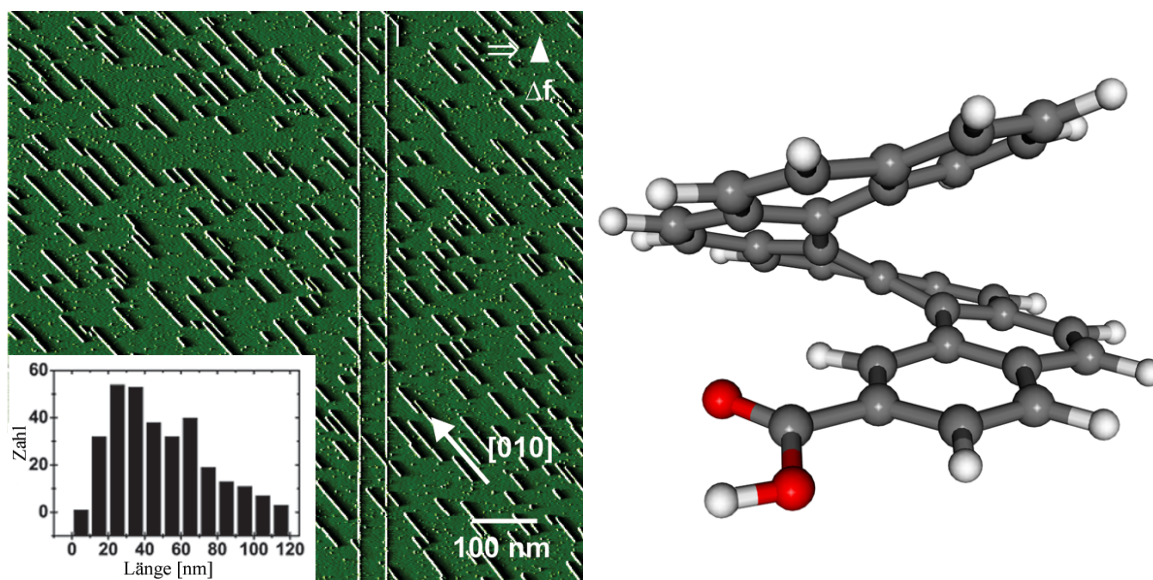


Abbildung 7.1: (Links) NC-AFM-Frequenzverstimmungsbild der auf der Calcit(10 $\bar{1}$ 4)-Oberfläche adsorbierten HCA-Moleküle, etwa 6 Stunden nach der Deposition. Zwei Stufenkanten des unterliegenden Substrates sind als vertikale Linien zu erkennen. Die adsorbierten Moleküle bilden Ketten entlang der [010]-Richtung. Die Längenverteilung der Molekülreihen ist unten links gezeigt. (Rechts) Strukturmodell eines [7]-HCA-Moleküls (perspektivische Ansicht). Hierbei ist exemplarisch eine der beiden vorkommenden Chiralitäten gezeigt.

¹³Racemat bedeutet, dass bei chiralen Molekülen wie dem [7]-HCA kein Überschuss an rechts- oder linksdrehenden Molekülen vorliegt.

me lassen sich deutlich molekulare Reihen verschiedener Länge und gleicher Breite erkennen, die alle entlang der [010]-Richtung des Substrates orientiert sind. Die mittlere Reihenlänge beträgt dabei 47 nm, mit einer Standardabweichung von 24 nm. Bis auf die Orientierung, die auch bei Wiederholung des Experiments stets entlang der [010]-Richtung verläuft, scheint die Verteilung zufällig zu sein. Es wurde keine Clusterbildung, Inselbildung oder Nukleation an Stufenkanten beobachtet. Erhöht man die Bedeckung weiter bis zu 1 ML, so bildet sich ein geschlossener Film mit einer 2x3 Überstruktur, in der jede Superzelle zwei [7]-HCA-Moleküle enthält.

Um die Adsorbatstruktur im Detail zu verstehen, wenden wir unseren Blick auf eine Momentaufnahme in der Wachstumsphase der Reihenstruktur. Bevor sich die endgültigen in Abbildung 7.1 gezeigten Strukturen bilden, lassen sich Übergangsstrukturen beobachten. Abbildung 7.2 zeigt eine NC-AFM-Frequenzverstellungsaufnahme, 65 Minuten nach Deposition der Moleküle. In diesem Bild lassen sich deutlich 2 Strukturen mit unterschiedlicher Breite beobachten, wobei die eine Struktur doppelt so breit wie die andere ist. Einige der schmalen Reihen in Abbildung 7.2 sind durch weiße Pfeile gekennzeichnet.

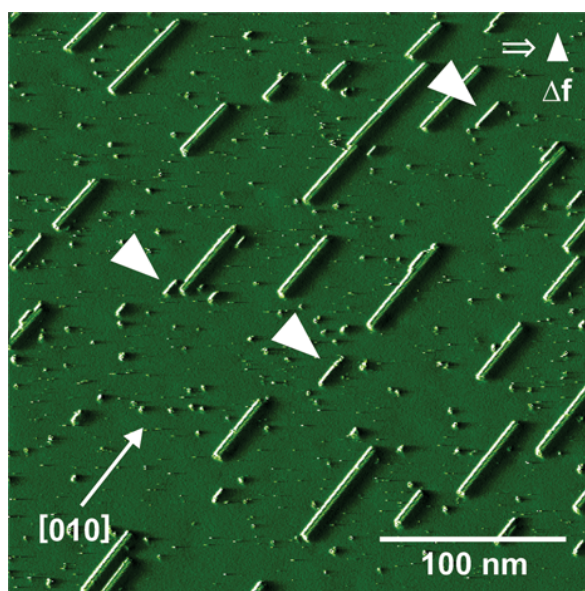


Abbildung 7.2: Detailansicht der unidirektionalen HCA-Adsorbatstruktur auf der Calcit(10 $\bar{1}$ 4)-Oberfläche, etwa 65 Minuten nach der Moleküldeposition. Es treten 2 Typen von Reihen mit unterschiedlicher Breite auf, wobei einige der schmalen Reihen mit weißen Pfeilen markiert sind. Die breiten Reihen gleichen den in Abbildung 7.1 dargestellten Reihen.

Aus den bisherigen Beobachtungen können wir schließen, dass die Mobilität der Moleküle bei Raumtemperatur ausreicht, um Diffusionsbarrieren zu überwinden. Andererseits ist die intramolekulare Wechselwirkung stark genug, um stabiles Wachstum entlang einer Einzelreihe zu ermöglichen, was dann letztlich zu den in Abbildung 7.1 auftretenden Doppelreihen führt. Kühlt man im Experiment das System auf 110 K ab, so reicht die thermische Energie der Moleküle nicht mehr aus, um die Diffusionsbarrieren zu überwinden, und man beobachtet keine Diffusion. Wir schätzen Diffusionsbarriere E_d zu $0.4 \text{ eV} < E_d < 1.0 \text{ eV}$ ab und geben Details zur Abschätzung dieser Zahlenwerte im Anhang C an.

Um die durch Selbstorganisation entstandene Struktur besser auf molekularer Ebene zu verstehen, betrachten wir ein einzelnes hochauflösendes NC-AFM-Bild einer gepaarten Reihe. Abbildung 7.3 zeigt die Struktur einer gepaarten Molekülreihe, wobei in allen Bildern die

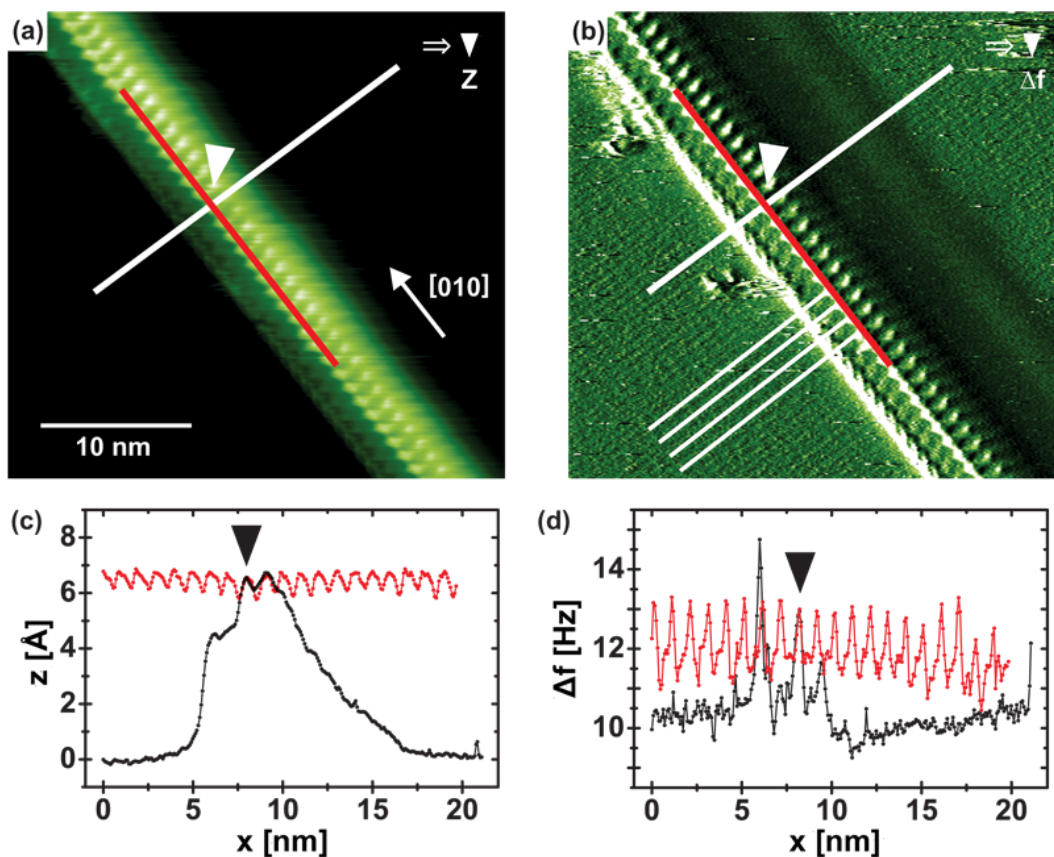


Abbildung 7.3: Struktur einer gepaarten Molekülreihe, aufgenommen im NC-AFM. In allen Bildern markieren die schwarzen und weißen Pfeile denselben Punkt. a) Topographiekanal b) Frequenzverstimlungskanal c) Höhenprofil entlang der in (a) gekennzeichneten Linien. d) Höhenprofil entlang der in (b) gekennzeichneten Linien.

schwarzen und weißen Pfeile denselben Punkt markieren. Im Topographiekanal (siehe Abbildung 7.3a und Abbildung 7.3c) lassen sich laterale Paare heller Merkmale beobachten, wobei die Maxima innerhalb eines Paares $11 \pm 3 \text{ \AA}$ voneinander entfernt sind und deren Verbindungslinie fast senkrecht zur Molekülreihe steht. Auch lässt sich die Periodizität der Reihen gut bestimmen, da auch das Substrat abgebildet wird. Die parallelen weißen Linien in Abbildung 7.3b zeigen die doppelte Einheitszellenbreite in [010]-Richtung ($2 \times 5 \text{ \AA}$), was die Periodizität der Reihen auf 10 \AA festlegt. Zudem können wir aus 7.3c erkennen, dass die Korrugation der Moleküle etwa 1 \AA beträgt. Die Höhe der Molekülreihe ergibt sich nach dem Bild zu etwa 7 \AA , wohingegen man für aufrecht stehende Moleküle etwa $11,5 \text{ \AA}$, basierend auf den van der Waals Radii der einzelnen Moleküle, erwarten würde. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass die Moleküle nicht aufrecht, sondern leicht gekippt stehen. Auf Ni(100) wurde zuvor ein ähnliches Verhalten für Heptahelicene beobachtet [142]. In dieser Studie bildete die helikale Achse mit der Oberflächenebene einen Winkel von $43 \pm 5^\circ$. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit wäre allerdings eine mögliche Ungenauigkeit bei der Höhenbestimmung der Molekülreihe. Die

bestimmte Höhe beruht auf dem Vergleich der z-Piezo Werte zweier Bildpunkte unter der Vorgabe, dass die gleiche Frequenzverstimmung erreicht wird. Weil aber, insbesondere bei unterschiedlichen Atomspezies, gleiche Frequenzverstimmung nicht zwingend bedeutet, dass auch der Spitze-Probe-Abstand gleich ist, ist die bestimmte Höhe grundsätzlich mit Vorsicht zu betrachten. Außerdem lässt sich in Abbildung 7.3c eine Asymmetrie im Höhenprofil feststellen, die sowohl in der Vorwärtsabtastung als auch in der Rückwärtsabtastung auftritt. Die Asymmetrie kommt dadurch zustande, dass die Molekülreihe recht weit herausragt und so im Kantenbereich relativ viele Atome der Spitze zur Wechselwirkung beitragen. Dies führt zu einem asymmetrischen Verlauf, der die Asymmetrie der Spitze widerspiegelt. Die Doppelreihenstruktur der Molekülreihen repräsentiert hingegen die echte Molekularstruktur und ist nicht etwa auf eine Doppelspitze zurückzuführen. Von experimenteller Seite aus wurde eine große Anzahl verschiedener Spitzen eingesetzt, um diese Punkte sorgfältig zu untersuchen.

7.2 Strukturmodellbildung mit Hilfe von DFT-Rechnungen

Schon die NC-AFM-Ergebnisse legen nahe, dass die [7]-HCA-Moleküle stehen, da die stehenden Moleküle aufgrund der möglichen π - π -Stapelung der Moleküle vermutlich unidirektionale Reihen begünstigen. Dies ist auch im Einklang mit dem zuvor auf Ni(100) beobachteten Verhalten [142], während man im Fall von flach liegenden [7]-HCA-Molekülen, bei denen die helikale Achse senkrecht zur Oberfläche steht, eher 2 dimensionale Inseln erwarten würde [143, 144]. Außerdem ist zu erwarten, dass die beobachteten Doppelreihen untereinander attraktiv wechselwirken, da sich ein Übergang von Einzelreihen zu den stabileren Doppelreihen beobachten lässt. Abbildung 7.4 zeigt einige mögliche Strukturmodelle. Basierend auf der Chiralität der Moleküle können entweder homochirale ((M),(M) oder (P),(P)¹⁴) oder heterochirale ((M),(P)) Reihen auftreten. In den NC-AFM-Aufnahmen wurden keine Unterschiede zwischen den Reihen festgestellt, was vermuten lässt, dass eher heterochirale Reihen auftreten. Allerdings ließ sich auf Basis der Experimente die interne Struktur nicht zweifelsfrei klären, so dass die Unterschiede im Falle von homochiralen Reihen möglicherweise unentdeckt blieben.

Um die experimentellen Ergebnisse besser zu verstehen, haben wir DFT-Rechnungen mit *SIESTA* durchgeführt. Dabei ging es im Wesentlichen darum, die verschiedenen denkbaren Strukturen gegeneinander abzuwägen. Da die Behandlung des Oberflächensystems mit adsorbierten Molekülen einen großen numerischen Aufwand bedeutet hätte, wurden lediglich Rechnungen für [7]-HCA im Vakuum durchgeführt. Selbstverständlich stellt das eine sehr drastische Vereinfachung dar, dennoch erwies sich diese Vorgehensweise als sehr hilfreich bei der Erstellung eines Modells. Die nötigen Pseudopotentiale für Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff entsprechen denen, welche für die TMA-Rechnungen (Abschnitt 4) eingesetzt wurden. Ebenso wurde wiederum das LDA-Austauschkorrelationsfunktional nach Ceperley und Alder eingesetzt.

Zunächst wurde ein isoliertes¹⁵ [7]-HCA-Molekül relaxiert, bis die atomaren Kräfte kleiner als 0,01 eV/Å ($1,6 \cdot 10^{-11}$ N) waren. Im nächsten Schritt wurden die Bindungsenergien entlang der helikalen Richtung für eine einzelne homochirale Reihe, eine homochirale Doppelreihe und eine heterochirale Doppelreihe bestimmt. Für die Doppelreihen wurde ein isoliertes laterales

¹⁴Minus und Plus stehen für rechts- beziehungsweise linksdrehende Moleküle.

¹⁵Die Boxgröße wurde so groß gewählt, dass die Orbitale nicht mit der periodischen Wiederholung überlappen.

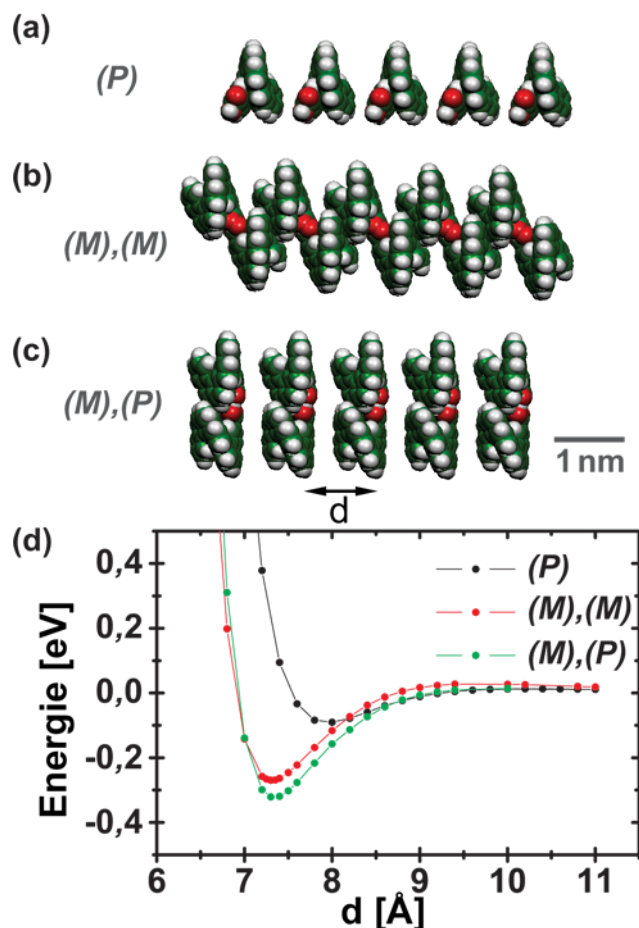


Abbildung 7.4: Modelle für verschiedene HCA-Reihen. (a) Einzelne homochirale Molekularreihe (b) Doppelreihe, die von homochiralen Molekülpaaren geformt wird. (c) Doppelreihe, die von heterochiralen Molekülpaaren geformt wird. (d) Berechnete DFT-Potentiale für die oben gezeigten Reihengeometrien: (schwarz) Wechselwirkungspotential zweier einzelner HCA-Moleküle wie in (a) gezeigt. (rot) Wechselwirkungspotential zweier homochiraler Paare, welche die in (b) gezeigten Doppelreihen formen. (grün) Wechselwirkungspotential zweier heterochiraler Paare, welche die in (c) geformten Doppelreihen zeigen.

Paar analog zum Einzelmolekül relaxiert, wobei die Moleküle so angeordnet wurden, dass sich Wasserstoffbrücken zwischen den Carboxylgruppen bilden. Es besteht im Prinzip noch die Möglichkeit einer weiteren Konfiguration für heterochirale Reihen, bestehend aus homochiralen Paaren mit verschiedener Chiralität. Da diese Konfiguration allerdings π - π -Stapelung behindert und somit energetisch ungünstig ist, wurde auf eine Rechnung verzichtet. Um die Bindungsenergien zu bestimmen, wurde jeweils ein Paar (Einzelreihe) beziehungsweise ein Doppelpaar (Doppelreihe) in eine hinreichend große periodische Box ($25 \times 25 \times 60$ Å (Einzelreihe), $60 \times 60 \times 60$ Å (Doppelreihe)) gesetzt und der Abstand entlang der helikalen Achse variiert, ohne weitere Relaxationen durchzuführen. Eine alternative Vorgehensweise wäre es gewesen jeweils ein einzelnes Molekül (Einzelreihe) oder ein Paar (Doppelreihe) in eine Box zu setzen

und den Abstand zu der periodischen Wiederholung über die Boxgröße zu regeln. Diese Variante ist jedoch hier weniger geeignet, da eine Veränderung der Boxgröße auch das für den Eggboxeffekt relevante Realraumgitter ändert.

Die elektronische Wechselwirkungsenergie wurde im Folgenden analog zu der in Abschnitt 4 beschriebenen Methode bestimmt. Die sich daraus ergebenden Wechselwirkungspotentiale sind in Abbildung 7.4 dargestellt.

Für homochirale Einzelreihen erhalten wir somit eine Bindungsenergie von 0,09 eV und einen optimalen Abstand von 8 Å. Für die homochirale Doppelreihe ergibt sich eine Bindungsenergie von 0,27 eV bei einem Abstand von 7,3 Å. Das Ergebnis für die heterochirale Reihe mit einer Bindungsenergie von 0,32 eV und einem Abstand von 7,3 Å weicht davon nur unwesentlich ab. Die Differenz der Bindungsenergiewerte für die homo- und heterochiralen Doppelreihen ist hierbei zu klein, um wirklich aussagekräftig zu sein. Gegenüber den Einzelreihen scheinen die Doppelreihen jedoch signifikant energetisch begünstigt zu sein. Der leicht unterschiedliche Bindungsabstand zwischen Doppel- und Einzelreihe ist durch eine leicht unterschiedliche Struktur zu erklären.

Der mit der DFT-Rechnung ermittelte Bindungsabstand von 7,3 Å ist deutlich kleiner als die experimentell beobachtete Periodizität von 10 Å. Dies mag ein Hinweis darauf sein, dass die Hauptmolekülachse tatsächlich gegenüber der Oberfläche gedreht ist. Dreht man diese um 43°, so ergibt sich für die beobachtete Periodizität ein intermolekularer Abstand von 7,3 Å. Die Höhe (siehe Abschnitt 7.1) reduziert sich auf diesem Wege von etwa 11,5 Å auf 8,4 Å, was auch besser zum beobachteten Wert von etwa 7 Å passen würde.

7.3 Zusammenfassung

Es lässt sich feststellen, dass unsere DFT-Rechnungen hilfreich bei der Modellerstellung waren und die auf Basis der experimentellen Daten gemachte Annahme von gedrehten Molekülen eher unterstützt. Die im Experiment beobachteten Strukturen bestehen aus einer Doppelreihe von [7]-HCA-Molekülen. Die Wechselwirkung entlang der Einzelreihen wird über eine $\pi - \pi$ -Wechselwirkung zwischen den einzelnen [7]-HCA-Molekülen vermittelt. Untereinander binden die Reihen über Wasserstoffbrückenbindungen. Ob die Doppelreihen aus homo- oder heterochiralen Anordnungen bestehen, lässt sich nicht zweifelsfrei sagen, da die Bindungsenergien für beide Fälle nahe beieinander liegen und der nicht berücksichtigte Einfluss der Oberfläche möglicherweise eine entscheidende Rolle in diesem Zusammenhang spielt. Von experimenteller Seite wurde gezeigt, dass sich durch Selbstorganisation unidirektionale drahtartige Strukturen auf einer Isolatoroberfläche bilden lassen.

8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit lässt sich in vier voneinander unabhängige Projekte unterteilen. Untersucht wurde die Adsorption von TMA auf Rutil TiO_2 , die Manipulation eines PTCDA-Moleküls mit einer STM-Spitze und die Strukturbildung von [7]-HCA-Molekülen auf der Calcit($10\bar{1}4$)-Oberfläche. Außerdem wurden die optischen Eigenschaften der TiO_2 -Phasen Rutil und Anatas untersucht. Bei allen Projekten wurden Berechnungen mit ab-initio-Methoden durchgeführt.

Die Adsorption von TMA auf der $\text{TiO}_2(110)$ wurde für niedrige Bedeckungen betrachtet. Während von experimenteller Seite aus bisher keine zweifelsfreie Ermittlung der Adsorptionsgeometrie möglich war, liefern die vorliegenden DFT-LDA-Ergebnisse ein klares Bild der Adsorptionsgeometrie. Hierbei konnte die Vermutung, dass sich die TMA-Moleküle an Hydroxyldefekten der Oberfläche bevorzugt anlagern könnten, bestätigt werden. Die optimale Struktur liefert ein flach auf der Oberfläche liegendes ladungsneutrales Molekül. Die Bindung dieses Moleküls wird hauptsächlich durch zwei Carboxylgruppen vermittelt, die zu den Sauerstoffreihen und den Titanreihen der Oberfläche binden. Im Falle eines Hydroxyldefektes ist es energetisch vorteilhaft, wenn die dritte Carboxylgruppe des TMA-Moleküls an den Defekt bindet. Die mit dieser zusätzlichen Bindung einhergehende Barriere könnte dabei erklären, warum die TMA-Moleküle bei Raumtemperatur eher immobil erscheinen. Weiterhin wurde untersucht, ob die Moleküle möglicherweise deprotoniert adsorbieren. Auf Basis der Ergebnisse ist davon auszugehen, dass ein derartiger Prozess nicht bevorzugt stattfindet.

Weiterhin wurde die Manipulation eines PTCDA-Moleküls auf der Ag(111)-Oberfläche mit einer 'STM-Spitze' mittels DFT-LDA untersucht. Das PTCDA-Molekül lässt sich von der Oberfläche abschälen, indem man einen chemischen Kontakt eines Ecksauerstoffatoms mit dem untersten Spitzenatom bildet und die Spitze langsam von der Oberfläche zurückzieht. Zunächst wurden die Geometrien für diesen Abschälvorgang berechnet. Hierbei stellte sich heraus, dass wir das Molekül von der Oberfläche abziehen können. Um dieses zu erreichen, müssen wir die Spitze während des Abziehens seitlich bewegen, da das PTCDA-Molekül bei der Relaxierung der Geometrie aufgrund von lokalen Minima nicht auf der Oberfläche verrutscht. Dieses Problem ist durch den Eggboxeffekt zu erklären, der durch die endliche Zahl an Gitterpunkten für das Realraumgitter auftritt, auf dem die Dichte dargestellt wird. Zwar lässt sich dieser Effekt durch eine Erhöhung der Zahl der Gitterpunkte vermindern und das Problem damit prinzipiell umgehen, jedoch ist dieser Weg aufgrund der damit einhergehenden Rechenkosten derzeit nicht für die gesamte Studie tragbar. Zusätzlich wurde die Energetik für den Abschälvorgang näher betrachtet. Neben den PTCDA-Oberfläche- und PTCDA-Spitze-Bindungsenergien sowie der PTCDA-Deformationsenergie wurden die Potentiale für die Spitze-PTCDA-Oberflächen-Bindung berechnet. Für große Abstände zwischen Spitze und Oberfläche zeigen diese Potentiale einen Verlauf mit zwei Minima, von denen eins dem flach liegenden Molekül und das andere dem an der Spitze hängenden Molekül zugeordnet werden kann. Nähert man die Spitze der Oberfläche an, so nimmt die Barriere zwischen den Minima ab und verschwindet bei einem Silberspitze-Oberfläche-Abstand von etwa $6,2 \text{ \AA}$. Bei diesem Abstand springt das Molekül hoch zur Spitze, was ebenfalls im Experiment beobachtet werden kann. Bei der Untersuchung des Einflusses eines homogenen elektrischen Feldes auf die Potentiale für die Spitze-PTCDA-Oberflächen-Bindung stellte sich heraus, dass die beiden beobachteten Minima abhängig von der Feldpolarität flacher oder tiefer werden. Das Verhalten des Oberflächen- und Spitzenminimums ist hierbei jeweils entgegengesetzt. Wird das Mini-

mum an der Oberfläche tiefer, so flacht das Minimum an der Spitze ab. Unsere gegenüber dem Experiment stark vereinfachte Betrachtung lässt bereits vermuten, dass sich auch im Experiment der Abstand bei dem das Molekül von der Oberfläche zur Spitze springt, durch Anlegen einer Spannung modifizieren lässt. Neben der Bindungsenergetik und dem damit einhergehenden Sprungverhalten des PTCDA-Moleküls ist auch der elektronische Transport durch den Spitze-PTCDA-Ag(111)-Kontakt von Interesse. Dieser wird durch das (vorherige) LUMO des PTCDA-Moleküls dominiert, welches für das adsorbierte Molekül unter das Fermilevel des Silbersubstrates gezogen und teilweise besetzt wird. Interessanterweise lässt sich während des Abziehens des Moleküls ein mechanischer Gateeffekt beobachten. Das LUMO rückt mit steigendem Abstand weiter an das Fermilevel, was im Experiment zu einer Kondoresonanz und damit einem erhöhten elektronischen Transport führt. Unsere Rechnungen zeigen, dass für die Betrachtung dieses Phänomens DFT-LDA versagt. Dies führen wir darauf zurück, dass in DFT-LDA keine nichtlokalen und auch keine dynamischen Korrelationen berücksichtigt werden. Um dieses zu korrigieren, wurden im Rahmen der Untersuchung des mechanischen Gateeffekts LDA+GdW+NRG-Rechnungen durchgeführt. Mit dieser Herangehensweise sind wir in der Lage den mechanischen Gateeffekt korrekt und numerisch effizient zu beschreiben. Um auch zukünftige AFM-Experimente an dem System besser verstehen zu können, wurde die auf die Spitze wirkende Kraft berechnet. Da der Eggboxeffekt für Kräfte langsamer als für Energien konvergiert, mussten für die Untersuchungen die Geometrien bei einem höherem Mesh Cutoff und deutlich höherem Rechenaufwand ermittelt werden. Als Startpunkt kamen hierbei die bereits zuvor ermittelten Geometrien zum Einsatz. Der wesentliche Unterschied zwischen den neu ermittelten und den anfänglich ermittelten Geometrien besteht darin, dass sich das zweite Ecksauerstoffatom nach dem Ablösen von der Oberfläche schneller als in der Rechnung mit niedrigerem Cutoff von der Oberfläche entfernt. Dadurch werden Verspannungen im Perylenkern des Moleküls abgebaut, wobei zu vermuten ist, dass der Einfluss dieser Geometrieänderung auf die Bindungsenergetik gering ist.

Außerdem wurden für die TiO_2 -Phasen Rutil und Anatas die DFT- und GWA-Bandstruktur sowie der Imaginärteil der dielektrischen Funktion berechnet. Dabei stellte sich heraus, dass die DFT-Bandstruktur wie erwartet die fundamentale Bandlücke deutlich unterschätzt. Eine anschließend durchgeführte GW-Rechnung korrigiert diesen Fehler.

Für Rutil erhalten wir eine DFT-Bandlücke von 1,7 eV. Die GWA korrigiert diese Lücke auf 3,4 eV, was auch gut mit dem experimentellen Ergebnis von $3,3 \pm 0,5$ eV übereinstimmt. Weiterhin wurde das optische Spektrum unter Berücksichtigung der Elektron-Loch-Wechselwirkung berechnet. Die Grundstruktur der Spektren stimmt dabei relativ gut mit den experimentellen Spektren überein. Auffällig ist, dass in den berechneten Spektren für $E \parallel c$ Merkmale bei 7 – 8 eV auftreten, die zwar auch in den Rechnungen von Lawler et al. aber nicht im Experiment auftreten. Bei der Analyse der untersten Exzitonen stellte sich heraus, dass die Elektron-Loch-Wechselwirkung für Rutil im Bereich einiger Zehntel eV liegt. Im Vergleich zu gewöhnlichen sp-gebundenen Halbleitern (Elektron-Loch-Wechselwirkung im Bereich einiger meV) ist die Elektron-Loch-Wechselwirkung damit vergleichsweise stark. Weiterhin stellen wir fest, dass die Energien der untersten Exzitonen etwa 0,2 bis 0,3 eV über den experimentellen Energien von etwa 3,0 eV liegen. Vermutlich ist diese Diskrepanz durch die starke Elektron-Phonon-Kopplung in TiO_2 zu erklären. Weiterhin wurde im Rahmen der Analyse der untersten Exzitonen die Verteilung des Elektrons bei festem Loch berechnet. Die dabei auftretenden Merkmale weisen hauptsächlich $d_{x,y}$ -Symmetrie auf und sind stark auf den Titanatomen lokalisiert.

Für Anatas erhalten wir eine (indirekte) DFT-Bandlücke von 1,7 eV. Die GWA korrigiert diese Lücke auf 3,7 eV. Das optische Spektrum für Anatas gibt die experimentellen Merkmale zwar relativ gut wieder, jedoch ist das Spektrum gegenüber den experimentellen Daten zu höheren Absorptionsenergien verschoben (um etwa 0,7 eV). Die Diskrepanz in der Amplitude der einzelnen Merkmale ist durch ein zu grobes k-Punkt Gitter zu erklären, wobei uns feinere Gitter ressourcenbedingt nicht möglich waren. Die Verschiebung um 0,7 eV kann aber nicht mit einem feineren Gitter bei der Berechnung des BSG-Hamiltonian korrigiert werden. Der Grund für die Verschiebung ist eine zu große Quasipartikellücke. Der Fehler der GW-Rechnung ist hier zumindest teilweise auf Basissatzprobleme zurückzuführen. Die nicht berücksichtigte Elektron-Phonon-Kopplung erklärt ebenfalls einen Teil der Verschiebung des Spektrums, wobei die genaue Stärke des Effekts derzeit nicht bekannt ist. Analog zu Rutil wurden auch für Anatas die untersten Exzitonen analysiert. Dabei taucht das erste Exziton bei 3,89 eV auf. Die Analyse der Elektronenverteilung für das unterste Exziton zeigt wie auch schon bei Rutil hauptsächlich Merkmale mit d_{xy} -Symmetrie, die stark auf den Titanatomen lokalisiert sind.

Schließlich wurden noch einige DFT-Rechnungen für [7]-HCA-Moleküle durchgeführt. Die Moleküle bilden auf der Calcit($10\bar{1}4$) unidirektionale Reihen. Um ein erstes Modell für den Aufbau dieser Reihen zu erstellen, wurde unter Vernachlässigung der Oberfläche verschiedene mögliche Aneinanderreihungen von [7]-HCA-Molekülen untersucht. Die DFT-Ergebnisse erwiesen sich als hilfreich bei der Modellerstellung und unterstützen die auf Basis der experimentellen Daten gemachte Annahme von gedrehten Moleküle eher. Die im Experiment beobachteten Strukturen bestehen aus einer Doppelreihe von [7]-HCA-Molekülen. Die Wechselwirkung entlang der Einzelreihen wird über eine $\pi - \pi$ -Wechselwirkung zwischen den einzelnen [7]-HCA-Molekülen vermittelt. Untereinander binden die Reihen über Wasserstoffbrückenbindungen. Ob die Doppelreihen aus homo- oder heterochiralen Anordnungen bestehen, lässt sich nicht zweifelsfrei sagen, da die ermittelten Bindungsenergien für beide Fälle nahe beieinander liegen und der nicht berücksichtigte Einfluss der Oberfläche möglicherweise eine entscheidende Rolle in diesem Zusammenhang spielt.

A Materialsysteme

A.1 TiO₂

Titandioxid (TiO₂) ist ein Material mit großer technologischer Bedeutung. Es findet unter anderem Anwendung in Sonnenschutzmitteln, Farben, Mikroelektronik und Katalyseprozessen. Weiterhin ist es auch als high-k Dielektrikum [145] ($k=80-110$), in Solarzellen [6] oder in Photokatalyseanwendungen [7, 8] einsetzbar. TiO₂ kommt in der Natur in drei verschiedenen Kristallstrukturen vor. Diese Strukturen sind Rutil (tetragonale Kristallstruktur, Hermann-Mauguin-Symbol P42/mnm), Anatas (tetragonale Kristallstruktur, Hermann-Mauguin-Symbol I41/amd) und Brookit (orthorhombische Kristallstruktur, Hermann-Mauguin-Symbol Pbc_a). Rutil ist die am häufigsten vorkommende Struktur. Abbildung A.1 zeigt die Einheitszellen der Rutil- und Anatas-Struktur. Brookit ist für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nicht relevant.

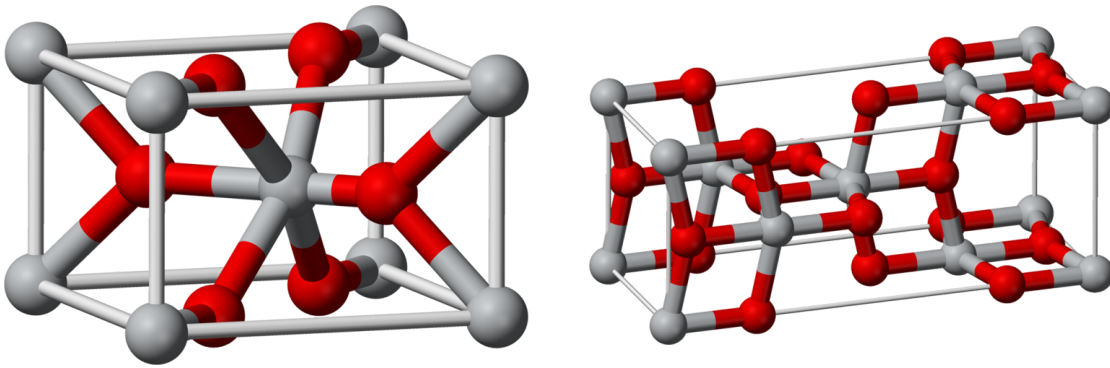


Abbildung A.1: (Links) Einheitszelle von Rutil-TiO₂. (Rechts) Einheitszelle von Anatas-TiO₂.

Die Koordinaten der Atome sind in Tabelle A.4 dargestellt.

Spezies	x	y	z
Ti	0	0	0
Ti	$\frac{1}{2}a$	$\frac{1}{2}a$	$\frac{1}{2}c$
O	ua	ua	0
O	$(1-u)a$	$(1-u)a$	0
O	$(\frac{1}{2}-u)a$	$(\frac{1}{2}+u)a$	$\frac{1}{2}c$
O	$(\frac{1}{2}+u)a$	$(\frac{1}{2}-u)a$	$\frac{1}{2}c$

Spezies	x	y	z
Ti	0	$\frac{3}{4}a$	$\frac{1}{8}c$
Ti	$\frac{1}{2}a$	$\frac{3}{4}a$	$\frac{3}{8}c$
O	0	$\frac{1}{4}a$	uc
O	0	$\frac{3}{4}a$	$(\frac{1}{4}+u)c$
O	$\frac{1}{2}a$	$\frac{1}{4}a$	$(\frac{1}{2}-u)c$
O	$\frac{1}{2}a$	$\frac{3}{4}a$	$(\frac{1}{4}-u)c$

Tabelle A.4: (Links) Atompositionen von Rutil innerhalb der Einheitszelle. Die experimentellen Gitterkonstanten sind: $a = b = 4,593 \text{ \AA}$; $c = 2,958 \text{ \AA}$; $u = 0,305$ [146] (Rechts) Atompositionen von Anatas innerhalb der primitiven Einheitszelle (entspricht nicht der gezeigten Zelle). Die experimentellen Gitterkonstanten sind: $a = b = 3,784 \text{ \AA}$; $c = 9,515 \text{ \AA}$; $u = 0,208$ [147] Die primitiven Zellvektoren sind aX , aY und $\frac{1}{2}aX + \frac{1}{2}aY + \frac{1}{2}cZ$.

A.2 PTCDA auf Ag(111)

Das Übergangsmetall Silber (Ag) kristallisiert in kubisch flächenzentrierter Kristallstruktur und gilt als leicht verformbares Material. Es weist die höchste elektrische Leitfähigkeit aller Elemente auf und hat zudem die höchste thermische Leitfähigkeit aller Metalle. Im Rahmen der Untersuchungen in Abschnitt 5 ist auf der Ag(111)-Oberfläche adsorbiertes 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA, $C_{24}H_8O_6$) von Interesse.

PTCDA ist ein großes (38 Atome) planares π -konjugiertes Molekül, das zum Beispiel in der Entwicklung organischer Halbleiterelemente [148] und als Farbpigment [149] von Interesse ist. Auf der Ag(111)-Oberfläche bildet PTCDA kommensurate Monolagen [83] (siehe Abbildung A.2) und nimmt dabei eine Fischgrätenstruktur an.

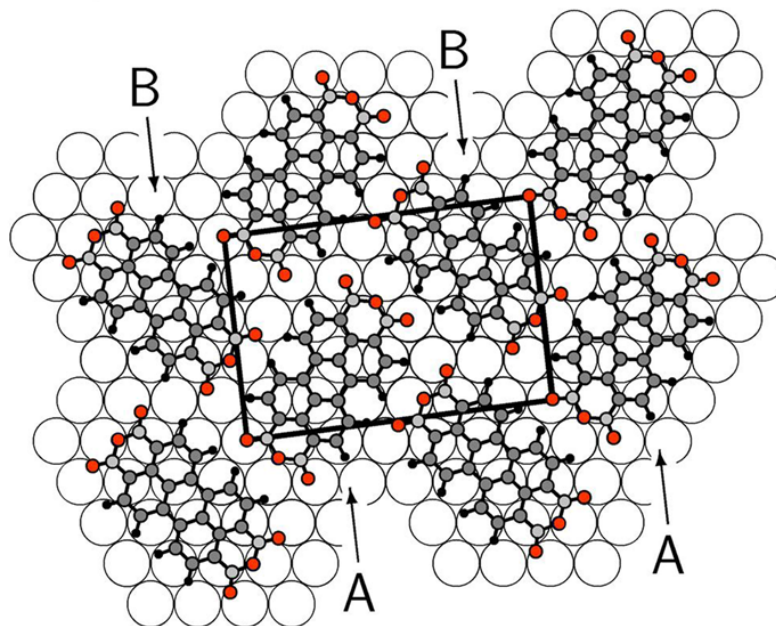


Abbildung A.2: Struktur der PTCDA Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche. Die fast rechteckige Oberflächeneinheit (18,96 × 12,61 Å²) enthält zwei Moleküle. Die nicht ausgefüllten großen Kreise markieren die Ag(111)-Oberfläche. Die schwarzen, grauen und roten Kreise stellen die Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Sauerstoffatome des PTCDA-Moleküls dar. Die Moleküle des Typs A sind entlang des Ag-Kristallgitters ausgerichtet. Die Moleküle des Typs B weichen hingegen um 17° von der Kristallachse ab.

In der Monolage treten zwei verschiedene Orientierungen (A, B) des Moleküls auf. Die Moleküle des Typs A sind entlang des Kristallgitters des Ag-Substrates ausgerichtet, die des Typs B weichen hingegen um 17° von der Kristallachse ab. Beide Adsorptionstypen adsorbieren an einem Brückenplatz, das heißt, der Mittelpunkt des zentralen Kohlenstoffrings des Perylengerüsts befindet sich 'zwischen' den Silberatomen des Substrates. Die Oberflächeneinheit ist fast rechteckig, wobei die Abweichung von einer rechteckigen Geometrie 1° beträgt und hat Ausmaße von 18,96 × 12,61 Å². Die Größe der Einheitszelle weicht nur um 1,5% von der rechteckigen Einheitszelle (Ausmaße 19,30 × 12,45 Å²) der (102) Ebene der β -Phase des PTCDA-Kristalls ab. Dies führt zu einer geringen Verspannung und ermöglicht

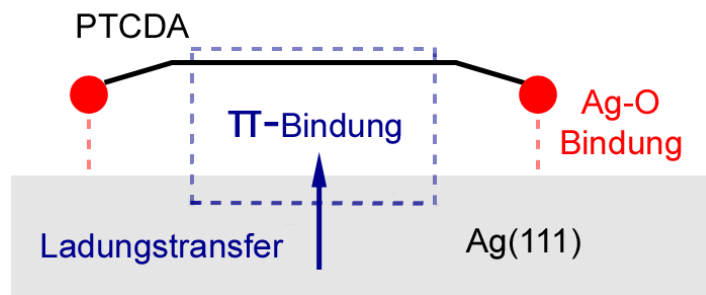


Abbildung A.3: Schematische Darstellung der Bindung zwischen PTCDA und der Ag(111)-Oberfläche.

somit das kommensurate flache Wachstum der PTCDA-Moleküle. Der genaue Adsorptionsplatz der PTCDA-Moleküle konnte in [83] durch Vergleich von experimentellen STM-Bildern ermittelt werden. Die Bindungsenergie eines PTCDA-Moleküls wurde experimentell bis jetzt noch nicht bestimmt. DFT-Rechnungen liefern Bindungsenergien zwischen 0,5 eV (GGA) und 3 eV (LDA) [83]. Der Bindungsmechanismus zum Ag(111)-Substrat gilt ebenfalls als verstanden. Die Ecksauerstoffatome des PTCDA-Moleküls bilden kovalente Bindungen zum Substrat aus. Weiterhin findet ein Elektronentransfer in den Perylenrumpf des Moleküls statt, was für eine delokalisierte elektrostatische Wechselwirkung zwischen Molekül und Oberfläche sorgt (siehe auch Abbildung A.3). Dabei wird das niedrigste, zuvor unbesetzte, Molekülorbital (LUMO) partiell besetzt. Neben den bereits genannten Bindungsmechanismen spielen auch langreichweitige van der Waals-Wechselwirkungen eine Rolle, jedoch wurden diese bisher von theoretischer Seite nicht korrekt berücksichtigt, da das langreichweitige asymptotische Verhalten bei den gängigen LDA- und GGA-Funktionalen nicht korrekt repräsentiert wird. Es ist jedoch anzumerken, dass LDA-Rechnungen für den Adsorptionsabstand des PTCDA-Moleküls einen Wert von 2,8 Å [84] liefern, der mit dem experimentellen Wert von 2,9 Å [81, 82] sehr gut übereinstimmt. Neben den relativ geringen Rechenkosten ist dies einer der Gründe, warum wir DFT-LDA für unsere Untersuchungen einsetzen. Für weitere Details zum System PTCDA auf Ag(111) verweisen wir den interessierten Leser auf den Übersichtsartikel in [35] und unsere Untersuchungen in Abschnitt 5.

A.3 Die Calcit($10\bar{1}4$)-Oberfläche

Calcit (CaCO_3) ist ein Mineral, das in rhomboedrischer Kristallstruktur ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) kristallisiert. Unter den Calciumcarbonaten ist Calcit neben Aragonit und Vaterit bei Raumtemperatur und -druck die thermodynamisch stabilste Form. Neben der wichtigen Rolle die Calcit in biologischen Systemen spielt [150, 151], hat es auch zahlreiche industrielle Anwendungen. So wird es zum Beispiel bei der Herstellung von Farben, Papier, Zement, Kosmetikartikeln und pharmazeutischen Produkten eingesetzt [152]. Außerdem weisen Calcitkristalle eine recht hohe Doppelbrechung auf [153], was sie für optische Anwendungen interessant macht, zum Beispiel in Polarisatoren. Da Calcit ein Isolator mit einer experimentellen Bandlücke von 6.0 ± 0.35 eV [154] ist, erscheint es zudem zumindest prinzipiell als Trägermaterial für molekulare Drähte geeignet. Die ($10\bar{1}4$)-Oberfläche ist die stabilste Calcitoberfläche und hat eine Flächenelementarzelle mit den Dimensionen von $5.0 \text{ \AA} \times 8.1 \text{ \AA}$ (siehe auch Abbildung A.4). Die Flächenelementarzelle enthält zwei um die Flächennormale gegeneinander verdrehte Carbonatgruppen, was zu einer Zickzackstruktur der obersten Sauerstoffatome entlang der $[\bar{4}21]$ -Richtung führt. Es wurden bisher eine Vielzahl von Studien an der Calcit ($10\bar{1}4$)-Oberfläche in wässriger Umgebung durchgeführt, sowohl aufgrund der Wichtigkeit für Grundlagenforschung als auch für den Anwendungsbe- reich. Zu den untersuchten Gebieten gehören zum Beispiel die Biomineralisation [150] und Wachstumseigenschaften unter molekularem Einfluss [155]. Weiterhin eignet sich die Oberfläche gut zur Abbildung auf atomarer Skala mit einem NC-AFM unter UHV-Bedingungen.

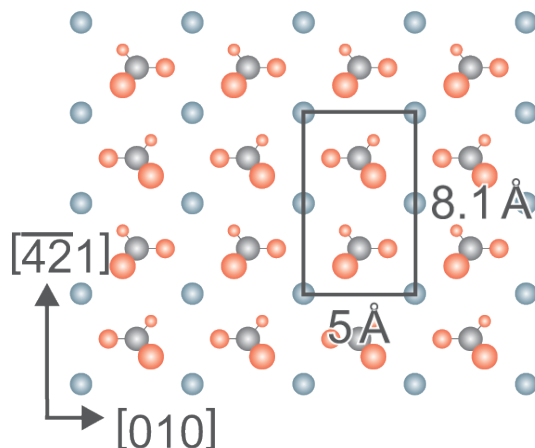


Abbildung A.4: Draufsicht auf die Calcit($10\bar{1}4$)-Oberfläche. Calcium ist dabei blau, Sauerstoff rot und Kohlenstoff grau eingefärbt. Die Flächenelementarzelle ist durch eine schwarze Box gekennzeichnet und enthält zwei Carbonatgruppen, die um die Flächennormale gegeneinander verdreht sind.

B Voronoi Ladungsanalyse

In diesem Abschnitt beschreiben wir kurz, wie wir Atomladungen mittels der Voronoi-Deformationsdichte (VDD) ermitteln können. Basierend auf der in [68] vorgestellten VDD-

Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Java-Programm geschrieben, welches eine VDD-Ladungsanalyse auf Basis der mittels *SIESTA* berechneten Elektronendichte durchführen kann.

Die Grundidee der VDD-Analyse ist wie folgt: Man berechne die (systemabhängige) Voronoizelle jedes im System vorhandenen Atoms. Die Voronoizelle für ein Atom A wird derart konstruiert, dass jeder Punkt, der innerhalb der Zelle liegt, dem Atom A näher ist als allen anderen Atomen des betrachteten Systems (siehe Abbildung B.1). Für jede Zelle bestimmt

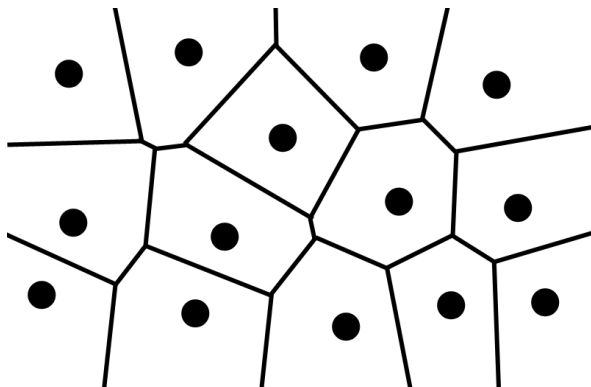


Abbildung B.1: Zwei Dimensionales Voronoidiagramm (nicht periodisch). Die Punkte repräsentieren die Positionen der Atomkerne und die Striche die Grenzen der Voronoizellen.

man den Elektronendichtefluss, der beispielsweise durch Formieren einer Bindung zustande kommt. Durch räumliche Integration über die jeweilige Voronoizelle kann dann schließlich die Ladung beziehungsweise die Ladungsdifferenz für ein bestimmtes Atom ermittelt werden. Hat man also beispielsweise ein System mit der Elektronendichte ρ aus gebundenen Atomen, so lässt sich die Ladung Q_A eines Atoms A bestimmen zu

$$Q_A = - \int_{\text{Voronozelle von A}} [\rho(\mathbf{r}) - \rho_{iso}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} . \quad (\text{B.1})$$

Dabei ist $\rho_{iso}(\mathbf{r})$ durch die Summe über die Grundzustandsdichten $\rho_i(\mathbf{r})$ der isolierten Atome gegeben:

$$\rho_{iso}(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r}) \quad (\text{B.2})$$

Die räumliche Integration aus Gleichung B.1 führen wir in unserer Programmumsetzung als Summe aus. Die Dichte, welche mittels *SIESTA* ermittelt wurde, liegt dabei auf einem diskreten Realraumgitter vor. Für jeden Punkt dieses Gitters prüfen wir, welches das nächste Atom ist und addieren den Dichtewert des Punktes auf die entsprechende Ladungssumme.

Wie man sieht, ist die Grundidee der VDD-Ladungsanalyse simpel. Die Methode ist einfach zu implementieren und liefert zuverlässige Ergebnisse, weswegen wir innerhalb dieser Arbeit trotz des zusätzlichen Programmieraufwands auf sie zurückgreifen. Für einen Vergleich mit anderen üblichen Ladungsanalysen verweisen wir den interessierten Leser auf [68].

C Abschätzung Diffusionsbarriere

Im Folgenden schätzen wir die Diffusionsbarriere E_d für die Diffusion eines HCA-Moleküls auf Calcit (siehe Abschnitt 7) ab zu

$$E_d = k_b \cdot T \cdot \log\left(\frac{\nu_0}{\nu}\right) . \quad (\text{C.1})$$

Dabei sind k_b , T , ν_0 und ν die Boltzmannkonstante, die Systemtemperatur, die Versuchsfrequenz¹⁶ und die Sprungfrequenz. Um einen ungefähren Richtwert für die Diffusionsbarriere zu erhalten, betrachten wir die Diffusionsbarriere in Abhängigkeit von der Temperatur für eine niedrige Sprungrate (10^{-5} Hz) und eine hohe Sprungrate (10^{-1} Hz). Die Versuchsfrequenz nähern wir zu (siehe dazu auch [156])

$$\nu_0 \approx \frac{k_b T}{h} = 6,3 \cdot 10^{12} \text{ Hz} , \quad (\text{C.2})$$

mit $T = 300$ K.

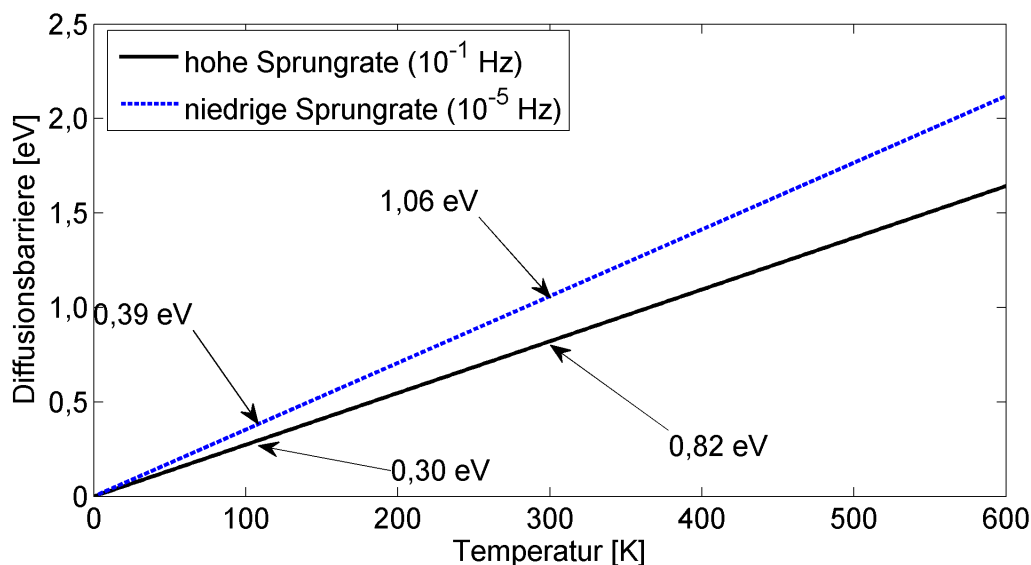


Abbildung C.1: Abschätzung für die Diffusionsbarriere in Abhängigkeit der Systemtemperatur.

Abbildung C.1 zeigt die zu überwindende Diffusionsbarriere in Abhängigkeit von der Temperatur. Aus dem Experiment wissen wir, dass bei 110 K keine Diffusion beobachtet wird. Wir schätzen anhand von Abbildung C.1 die untere Grenze für die Diffusionsbarriere zu 0,4 eV ab. Bei Raumtemperatur (etwa 300 K) wird im Experiment Diffusion beobachtet, wodurch wir schließlich zur Abschätzung

$$0,4 \text{ eV} < E_d < 1,0 \text{ eV} \quad (\text{C.3})$$

für die Diffusionsbarriere gelangen.

¹⁶wie oft versucht das System zu springen?

Literaturverzeichnis

- [1] SCHÜTH, F.: *Heterogene Katalyse. Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie*. Chemie in unserer Zeit, 40(2):92–103, 2006.
- [2] SALTHAMMER, T. und F. FUHRMANN: *Photocatalytic Surface Reactions on Indoor Wall Paint*. Env. Sci. Tech., 41(18):6573–6578, 2007.
- [3] I. FELHÖSI, E. KÁLMÁN und P. PÓCZIK: *Corrosion Protection by Self-Assembly*. Russ. J. Electrochem., 38(3):230–237, 2002.
- [4] TSENG, G. Y. und J. C. ELLENBOGEN: *Toward Nanocomputers*. Science, 294(5545):1293–1294, 2001.
- [5] KOHN, W. und L. J. SHAM: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev., 140(4A):A1133–A1138, Nov 1965.
- [6] O'REGAN, B. und M. GRÄTZEL: *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. Nature, 353(6346):737–740, 1991.
- [7] FUJISHIMA, A. und K. HONDA: *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Nature, 238(5358):37,38, 1972.
- [8] LINSEBIGLER, A. L., G. LU und J. T. YATES: *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*. Chem. Rev., 95:735, 1995.
- [9] MARTIN, R. M.: *Electronic Structure*. Cambridge University Press, April 2004.
- [10] CAPELLE, K.: *A bird's-eye view of density-functional theory*. arXiv:cond-mat/0211443, November 2002.
- [11] BORN, M. und R. OPPENHEIMER: *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annalen der Physik, 389(20):457–484, 1927.
- [12] OSTLUND, N. S. und D. L. MERRIFIELD: *Ghost orbitals and the basis set extension effects*. Chem. Phys. Lett., 39(3):612 – 614, 1976.
- [13] BOYS, S. F. und F. BERNARDI: *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors*. Molec. Phys., 19(4):553–566, 1970.
- [14] ORDEJÓN, P., E. ARTACHO und J. M. SOLER: *Self-consistent order-*N* density-functional calculations for very large systems*. Phys. Rev. B, 53(16):R10441–R10444, Apr 1996.
- [15] SOLER, J. M., E. ARTACHO, J. D. GALE, A. GARCIA, JAVIER JUNQUERA, PABLO ORDEJON und DANIEL SANCHEZ-PORTAL: *The SIESTA method for ab initio order-*N* materials simulation*. J. Phys. Cond. Mat., 14(11):2745–2779, 2002.
- [16] KLEINMAN, L. und D. M. BYLANDER: *Efficacious Form for Model Pseudopotentials*. Phys. Rev. Lett., 48(20):1425–1428, May 1982.

- [17] CEPERLEY, D. M. und B. J. ALDER: *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*. Phys. Rev. Lett., 45(7):566–569, 1980.
- [18] PERDEW, J. P., K. BURKE und M. ERNZERHOF: *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys. Rev. Lett., 77(18):3865–3868, Oct 1996.
- [19] MARINI, A., P. GARCÍA-GONZÁLEZ und A. RUBIO: *First-Principles Description of Correlation Effects in Layered Materials*. Phys. Rev. Lett., 96(13):136404, Apr 2006.
- [20] HARL, J., L. SCHIMKA und G. KRESSE: *Assessing the quality of the random phase approximation for lattice constants and atomization energies of solids*. Phys. Rev. B, 81(11):115126, Mar 2010.
- [21] ROHLFING, M. und T. BREDOW: *Binding Energy of Adsorbates on a Noble-Metal Surface: Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev. Lett., 101(26):266106, Dec 2008.
- [22] BECKE, A. D.: *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*. J. Chem. Phys., 98(7):5648–5652, 1993.
- [23] ONIDA, G., L. REINING und A. RUBIO: *Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's function approaches*. Rev. Mod. Phys., 74:601, 2002.
- [24] ROHLFING, M.: *Quasiteilchen-Bandstrukturen von Halbleitern und Halbleiter-Oberflächen*. Doktorarbeit, Universität Münster, 1996.
- [25] ROHLFING, M.: *Excited Electronic States and Optical Spectra of Solids, Surfaces, and Molecules*. Habilitationsschrift, Universität Münster, 2000.
- [26] HEDIN, L. und S. LUNDQVIST: *Effects of Electron-Electron and Electron-Phonon Interactions on the One-Electron States of Solids*, Band 23 der Reihe *Solid State Physics*. Academic Press, 1970.
- [27] ROHLFING, M. und S. G. LOUIE: *Electron-hole excitations and optical spectra from first principles*. Phys. Rev. B, 62(8):4927–4944, Aug 2000.
- [28] STRINATI, G.: *Effects of dynamical screening on resonances at inner-shell thresholds in semiconductors*. Phys. Rev. B, 29(10):5718–5726, May 1984.
- [29] ROHLFING, M., P. KRÜGER und J. POLLMANN: *Efficient scheme for GW quasiparticle band-structure calculations with applications to bulk Si and to the Si(001)-(2x1) surface*. Phys. Rev. B, 52(3):1905–1917, Jul 1995.
- [30] <http://www.icmab.es/siesta>.
- [31] ERTL, G. und H.-J. FREUND: *Catalysis and Surface Science*. Phys. Today, 52(1):32–38, 1999.
- [32] CHAKI, N. K. und K. VIJAYAMOHANAN: *Self-assembled monolayers as a tunable platform for biosensor applications*. Biosens. and Bioelec., 17(1-2):1–12, 2002.
- [33] SERVICE, R.: *More on molecular electronics*. Science, 303(5661):1136–1139, 2004.

- [34] WHITESIDES, G. M., J. P. MATHIAS und C. T. SETO: *Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures*. *Science*, 254(5036):1312–1319, 1991.
- [35] TAUTZ, F. S.: *Structure and bonding of large aromatic molecules on noble metal surfaces: The example of PTCDA*. *Prog. Surf. Sci.*, 82(9-12):479 – 520, 2007.
- [36] ROSEI, F., M. SCHUNACK, Y. NAITOH, P. JIANG, A. GOURDON, E. LÆGSGAARD, I. STENSGAARD, C. JOACHIM und F. BESENBACHER: *Properties of large organic molecules on metal surfaces*. *Prog. Surf. Sci.*, 71(5-8):95–146, 2003.
- [37] ROHRBACH, A., J. HAFNER und G. KRESSE: *Molecular adsorption on the surface of strongly correlated transition-metal oxides: A case study for CO/NiO(100)*. *Phys. Rev. B*, 69(7):075413, 2004.
- [38] HAMMER, B. und J. K. NØRSKOV: *Theoretical Surface Science and Catalysis—Calculation and Concepts*. *Adv. Cat.*, 45:71–130, 2000.
- [39] DIEBOLD, U.: *The surface science of titanium dioxide*. *Surf. Sci. Rep.*, 48(5-8):53–229, 2003.
- [40] WATKINS, M., T. TREVETHAN, M. L. SUSHKO und A. L. SHLUGER: *Designing molecular architecture to control diffusion and adsorption on insulating surfaces*. *J. Phys. Chem. C*, 112(11):4226–4231, 2008.
- [41] TREVETHAN, T. und A. L. SHLUGER: *Modeling the Diffusive Motion of Large Organic Molecules on Insulating Surfaces*. *J. Phys. Chem. C*, 112(49):19577–19583, 2008.
- [42] NYBERG, M., J. HASSELSTRÖM, O. KARIS, N. WASSDAHL, M. WEINELT, A. NILSSON und L. G. M. PETERSSON: *The electronic structure and surface chemistry of glycine adsorbed on Cu(110)*. *J. Chem. Phys.*, 112(12):5420–5427, 2000.
- [43] DI FELICE, R., A. SELLONI und E. MOLINARI: *DFT Study of Cysteine Adsorption on Au(111)*. *J. Phys. Chem.*, 107(5):1151–1156, 2002.
- [44] FUKUI, K.-I., H. ONISHI und Y. IWASAWA: *Imaging of individual formate ions adsorbed on TiO₂(110) surface by non-contact atomic force microscopy*. *Chem. Phys. Lett.*, 280(3,4):296–301, 1997.
- [45] SASAHARA, A., H. UETSUKA, T. A. ISHIBASHI und H. ONISHI: *A needle-like organic molecule imaged by noncontact atomic force microscopy*. *Appl. Surf. Sci.*, 188(3-4):265–271, 2002.
- [46] TEKIEL, A., J. S. PRAUZNER-BECHCICKI, S. GODLEWSKI, J. BUDZIOCH und M. SZYMONSKI: *Self-assembly of terephthalic acid on rutile TiO₂(110): Toward chemically functionalized metal oxide surfaces*. *J. Phys. Chem. C*, 112(33):12606–12609, 2008.
- [47] RAHE, P., M. NIMMRICH, A. NEFEDOV, M. NABOKA, C. WÖLL und A. KÜHNLE: *Transition of Molecule Orientation during Adsorption of Terephthalic Acid on Rutile TiO₂(110)*. *J. Phys. Chem. C*, 113(40):17471–17478, 2009.

- [48] DMITRIEV, A., N. LIN, J. WECKESSER, J. V. BARTH und K. KERN: *Supramolecular Assemblies of Trimesic Acid on a Cu(100) Surface*. J. Phys. Chem. B, 106(6):6907–6912, 2002.
- [49] ITO, E., K. KONNO, J. NOH, K. KANAI, Y. OUCHI, K. SEKI und M. HARA: *Chain length dependence of adsorption structure of COOH-terminated alkanethiol SAMs on Au(111)*. Appl. Surf. Sci., 244(1-4):584 – 587, 2005.
- [50] YE, Y. C., W. SUN, Y. F. WANG, X. SHAO, X. G. XU, F. CHENG, J. L. LI und K. WU: *A unified model: Self-assembly of trimesic acid on gold*. J. Phys. Chem. C, 111(28):10138–10141, 2007.
- [51] SHEERIN, G. und A. A. CAFOLLA: *Self-assembled structures of trimesic acid on the Ag/Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° surface*. Surf. Sci., 577(2-3):211–219, Mar 1 2005.
- [52] MACLEOD, J. M., O. IVASENKO, D. F. PEREPICHKA und F. ROSEI: *Stabilization of exotic minority phases in a multicomponent self-assembled molecular network*. Nanotechnology, 18(42):424031, 2007.
- [53] LACKINGER, M., S. GRIESSL, W. A. HECKL, M. HIETSCHOLD und G. W. FLYNN: *Self-assembly of trimesic acid at the liquid-solid interface - a study of solvent-induced polymorphism*. Langmuir, 21(11):4984–4988, 2005.
- [54] GRIESSL, S., M. LACKINGER, M. EDELWIRTH, M. HIETSCHOLD und W. M. HECKL: *Self-assembled two-dimensional molecular host-guest architectures from trimesic acid*. Single Mol., 3(1):25–31, 2002.
- [55] BATES, S. P., G. KRESSE und M. J. GILLAN: *The adsorption and dissociation of ROH molecules (R = O, Me, OH, and HCO) on TiO₂(110)*. Surf. Sci., 409(2):336–349, 1998.
- [56] MCGILL, P. R. und H. IDRIS: *DFT study of carboxylic acids modes of adsorption on rutile TiO₂(011) surfaces*. Surf. Sci., 602(24):3688–3695, 2008.
- [57] GUO, Q. und E. M. WILLIAMS: *The effect of adsorbate-adsorbate interaction on the structure of chemisorbed overlayers on TiO₂(110)*. Surf. Sci., 433:322–326, 1999.
- [58] GREULING, A., P. RAHE, M. KACZMARSKI, A. KÜHNLE und M. ROHLFING: *Combined NC-AFM and DFT study of the adsorption geometry of trimesic acid on rutile TiO₂(110)*. J. Phys. Cond. Mat., 22(34):345008, 2010.
- [59] SCHÜTTE, J., R. BECHSTEIN, P. RAHE, M. ROHLFING, A. KÜHNLE und H. LANGHALS: *Imaging perylene derivatives on rutile TiO₂(110) by noncontact atomic force microscopy*. Phys. Rev. B, 79:045428, 2009.
- [60] RAHE, P., R. BECHSTEIN, J. SCHÜTTE, F. OSTENDORF und A. KÜHNLE: *Repulsive interaction and contrast inversion in noncontact atomic force microscopy imaging of adsorbates*. Phys. Rev. B, 77(19):195410, 2008.
- [61] LAURITSEN, J. V., A. S. FOSTER, G. H. OLESEN, M. C. CHRISTENSEN, A. KÜHNLE, S. HELVEG, J. R. ROSTRUP-NIELSEN, B. S. CLAUSEN, M. REICHLING und F. BESSENBACHER: *Chemical identification of point defects and adsorbates on a metal oxide surface by atomic force microscopy*. Nanotechnology, 17(14):3436–3441, 2006.

- [62] ENEVOLDSEN, G. H., A. S. FOSTER, M. C. CHRISTENSEN, J. V. LAURITSEN und F. BESENBACHER: *Noncontact atomic force microscopy studies of vacancies and hydroxyls of $TiO_2(110)$: Experiments and atomistic simulations*. Phys. Rev. B, 76(20):205415, 2007.
- [63] BECHSTEIN, R., C. GONZÁLEZ, J. SCHÜTTE, P. JELÍNEK, R. PÉREZ und A. KÜHNLE: *'All-inclusive' imaging of the rutile $TiO_2(110)$ surface using NC-AFM*. Nanotechnology, 20:505703, 2009.
- [64] TROULLIER, N. und J. L. MARTINS: *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*. Phys. Rev. B, 43(3):1993–2006, Jan 1991.
- [65] BROYDEN, C. G.: *The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations*. J. Appl. Math., 6(1):76–90, 1970.
- [66] HESTENES, M. R. und E. STIEFEL: *Methods of Conjugate Gradients for Solving Linear Systems*. J. Res. Nat. Bur. Stand., 49:409–436, 1952.
- [67] WENDT, S., R. SCHAUB, J. MATTHIESEN, E.K. VESTERGAARD, E. WAHLSTRÖM, M.D. RASMUSSEN, P. THOSTRUP, L.M. MOLINA, E. LÆGSGAARD, I. STENSGAARD, B. HAMMER und F. BESENBACHER: *Oxygen vacancies on $TiO_2(110)$ and their interaction with H_2O and O_2 : A combined high-resolution STM and DFT study*. Surf. Sci., 598(1-3):226–245, 2005.
- [68] GUERRA, C. F., J.W. HANDGRAAF, E. J. BAERENDS und F. M. BICKELHAUPT: *Voronoi deformation density (VDD) charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD methods for charge analysis*. J. Comp. Chem., 25(2):189–210, 2004.
- [69] FREDERICK, B.G., M.R. ASHTON, N.V. RICHARDSON und T.S. JONES: *Orientati-on and bonding of benzoic acid, phthalic anhydride and pyromellitic dianhydride on $Cu(110)$* . Surf. Sci., 292(1-2):33 – 46, 1993.
- [70] SURMAN, M., D. LACKEY und D. A. KING: *Adsorption and deprotonation of CH_3COOH on $Cu(110)$* . Elec. Spec. and Rel. Phen., 39:245 – 254, 1986.
- [71] THOMAS, A. G., W. R. FLAVELL, C. P. CHATWIN, A. R. KUMARASINGHE, S. M. RAYNER, P. F. KIRKHAM, D. TSOUTSOU, T. K. JOHAL und S. PATEL: *Adsorption of phenylalanine on single crystal rutile $TiO_2(110)$ surface*. Surf. Sci., 601(18):3828 – 3832, 2007.
- [72] SCHNADT, J., J. N. O'SHEA, L. PATTHEY, J. SCHIESSLING, J. KREMPASKÝ, M. SHI, N. MÅRTENSSON und P. A. BRÜHWILER: *Structural study of adsorption of isonicotinic acid and related molecules on rutile $TiO_2(110)$ II: XPS*. Surf. Sci., 544(1):74 – 86, 2003.
- [73] KERGUERIS, C., J.-P. BOURGOIN, S. PALACIN, D. ESTEVE, C. URBINA, M. MAGOGA und C. JOACHIM: *Electron transport through a metal-molecule-metal junction*. Phys. Rev. B, 59(19):12505–12513, May 1999.
- [74] NAZIN, G. V., X. H. QIU und W. HO: *Visualization and Spectroscopy of a Metal-Molecule-Metal Bridge*. Science, 302(5642):77–81, 2003.

- [75] REED, M. A., C. ZHOU, C. J. MULLER, T. P. BURGIN und J. M. TOUR: *Conductance of a Molecular Junction*. Science, 278(5336):252–254, 1997.
- [76] LAU, C. N., D. R. STEWART, R. S. WILLIAMS und M. BOCKRATH: *Direct Observation of Nanoscale Switching Centers in Metal/Molecule/Metal Structures*. Nano Lett., 4(4):569–572, 2004.
- [77] BEEBE, J. M., B. KIM, J. W. GADZUK, C. D. FRISBIE und J. G. KUSHMERICK: *Transition from Direct Tunneling to Field Emission in Metal-Molecule-Metal Junctions*. Phys. Rev. Lett., 97(2):026801, 2006.
- [78] YALIRAKI, S. N., A. E. ROITBERG, C. GONZALEZ, V. MUJICA und M. A. RATNER: *The injecting energy at molecule/metal interfaces: Implications for conductance of molecular junctions from an ab initio molecular description*. J. Chem. Phys., 111(15):6997–7002, 1999.
- [79] CHEN, J., L. C. CALVET, M. A. REED, D. W. CARR, D. S. GRUBISHA und D. W. BENNETT: *Electronic transport through metal-1,4-phenylene diisocyanide-metal junctions*. Chem. Phys. Lett., 313(5-6):741 – 748, 1999.
- [80] PATRONE, L., S. PALACIN, J. CHARLIER, F. ARMAND, J. P. BOURGOIN, H. TANG und S. GAUTHIER: *Evidence of the Key Role of Metal-Molecule Bonding in Metal-Molecule-Metal Transport Experiments*. Phys. Rev. Lett., 91(9):096802, Aug 2003.
- [81] HAUSCHILD, A., K. KARKI, B. C. C. COWIE, M. ROHLFING, F. S. TAUTZ und M. SOKOLOWSKI: *Molecular Distortions and Chemical Bonding of a Large π -Conjugated Molecule on a Metal Surface*. Phys. Rev. Lett., 94(3):036106, Jan 2005.
- [82] HENZE, S.K.M., O. BAUER, T.-L. LEE, M. SOKOLOWSKI und F.S. TAUTZ: *Vertical bonding distances of PTCDA on Au(111) and Ag(111): Relation to the bonding type*. Surf. Sci., 601(6):1566 – 1573, 2007.
- [83] ROHLFING, M., R. TEMIROV und F. S. TAUTZ: *Adsorption structure and scanning tunneling data of a prototype organic-inorganic interface: PTCDA on Ag(111)*. Phys. Rev. B, 76(11):115421, 2007.
- [84] PICOZZI, S., A. PECCHIA, M. GHEORGHE, A. DI CARLO, P. LUGLI, B. DELLEY und M. ELSTNER: *Schottky barrier height at an organic/metal junction: A first-principles study of PTCDA/X (X = Al, Ag) contacts*. Phys. Rev. B, 68(19):195309, Nov 2003.
- [85] R. TEMIROV, A. LASSISE, F. B. ANDERS und F. S. TAUTZ: *Kondo effect by controlled cleavage of a single-molecule contact*. Nanotech., 19(6):065401, 2008.
- [86] BRUMME, T., O. NEUCHEVA, C. TOHER, R. GUTIÉREZ, A. GREULING, M. KACZMARSKI, M. ROHLFING, S. TAUTZ und G. CUNIBERTI: *Dynamical bi-stability of single-molecule junctions: A combined experimental/theoretical study of PTCDA on Ag(111)*. submitted, 2010.
- [87] KOUWENHOVEN, L. und L. GLAZMAN: *Revival of the Kondo effect*. Physics World, 14(1):33–38, 2001.

- [88] ROHLFING, M.: *Electronic Excitations from a Perturbative LDA+GdW Approach*. arXiv:cond-mat/1008.3492, August 2010.
- [89] BULLA, R., T. A. COSTI und T. PRUSCHKE: *Numerical renormalization group method for quantum impurity systems*. Rev. Mod. Phys., 80(2):395–450, Apr 2008.
- [90] GREULING, A., M. ROHLFING, R. TEMIROV, F.S. TAUTZ und F.B. ANDERS: *Ab initio study of a mechanically gated molecule: From weak to strong correlation*. submitted, 2010.
- [91] GYGI, F. und A. BALDERESCHI: *Quasiparticle energies in semiconductors: Self-energy correction to the local-density approximation*. Phys. Rev. Lett., 62(18):2160–2163, May 1989.
- [92] FIORENTINI, V. und A. BALDERESCHI: *Dielectric scaling of the self-energy scissor operator in semiconductors and insulators*. Phys. Rev. B, 51(23):17196–17198, Jun 1995.
- [93] WANG, C. S. und W. E. PICKETT: *Density-Functional Theory of Excitation Spectra of Semiconductors: Application to Si*. Phys. Rev. Lett., 51(7):597–600, Aug 1983.
- [94] DORI, NAVIT, MAHESH MENON, LENNART KILIAN, MORITZ SOKOLOWSKI, LEEOR KRONIK und EBERHARD UMBACH: *Valence electronic structure of gas-phase 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic acid dianhydride: Experiment and theory*. Phys. Rev. B, 73(19):195208, May 2006.
- [95] XUE, JIANGENG und STEPHEN R. FORREST: *Bipolar doping between a molecular organic donor-acceptor couple*. Phys. Rev. B, 69(24):245322, Jun 2004.
- [96] KAMPEN, T. U., G. GAVRILA, H. MÉNDEZ, D. R. T. ZAHN, A. R. VEAREY-ROBERTS, D. A. EVANS, J. WELLS, I. MCGOVERN und W. BRAUN: *Electronic properties of interfaces between perylene derivatives and GaAs(001) surfaces*. J. Phys. Cond. Mat., 15(38):S2679, 2003.
- [97] NEATON, J. B., MARK S. HYBERTSEN und STEVEN G. LOUIE: *Renormalization of Molecular Electronic Levels at Metal-Molecule Interfaces*. Phys. Rev. Lett., 97(21):216405, Nov 2006.
- [98] THYGESEN, K. S. und A. RUBIO: *Renormalization of Molecular Quasiparticle Levels at Metal-Molecule Interfaces: Trends across Binding Regimes*. Phys. Rev. Lett., 102(4):046802, Jan 2009.
- [99] PETERS, R., T. PRUSCHKE und F. B. ANDERS: *Numerical renormalization group approach to Green's functions for quantum impurity models*. Phys. Rev. B, 74(24):245114, Dec 2006.
- [100] ANDERS, FRITHJOF B.: *Steady-State Currents through Nanodevices: A Scattering-States Numerical Renormalization-Group Approach to Open Quantum Systems*. Phys. Rev. Lett., 101(6):066804, Aug 2008.
- [101] GIESSIBL, F. J.: *High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork*. Appl. Phys. Lett., 73(26):3956–3958, 1998.

- [102] GIESSIBL, F. J.: *Advances in atomic force microscopy*. Rev. Mod. Phys., 75(3):949–983, Jul 2003.
- [103] AMTOUT, A. und R. LEONELLI: *Optical properties of rutile near its fundamental band gap*. Phys. Rev. B, 51:6842, 1995.
- [104] HASIGUTI, R. R. und E. YAGI: *Electrical conductivity below 3 K of slightly reduced oxygen-deficient rutile TiO_{2-x}* . Phys. Rev. B, 49(11):7251–7256, Mar 1994.
- [105] NOWOTNY, J., M. RADECKA und M. REKAS: *Semiconducting properties of undoped TiO_2* . J. Phys. Chem. Sol., 58(6):927 – 937, 1997.
- [106] CARDONA, M.: *Superconductivity in diamond, electron-phonon interaction and the zero-point renormalization of semiconducting gaps*. Sci. Tech. Adv. Mat., 7:60, 2006.
- [107] DESKINS, N. A. und M. DUPUIS: *Electron transport via polaron hopping in bulk TiO_2 : A density functional theory characterization*. Phys. Rev. B, 75(19):195212, May 2007.
- [108] ARNTZ, F. und Y. YACOBY: *Electroabsorption in Rutile (TiO_2)*. Phys. Rev. Lett., 17(16):857–860, Oct 1966.
- [109] PASCUAL, J., J. CAMASSEL und H. MATHIEU: *Fine structure in the intrinsic absorption edge of TiO_2* . Phys. Rev. B, 18:5606, 1978.
- [110] BAK, T., J. NOWOTNY, M. REKAS und C. C. SORREL: *Defect chemistry and semiconducting properties of titanium dioxide: I. Intrinsic electronic equilibrium*. J. Phys. Chem. Sol., 64:1043, 2003.
- [111] TEZUKA, Y., S. SHIN, T. ISHII, T. EJIMA, S. SUZUKI und S. SATO: *Photoemission and Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy Studies of TiO_2 (Rutile) and $SrTiO_3$* . J. Phys. Soc. Jap., 63(1):347–357, 1994.
- [112] FUCHS, F., C. RÖDL, A. SCHLEIFE und F. BECHSTEDT: *Efficient $O(N^2)$ approach to solve the Bethe-Salpeter equation for excitonic bound states*. Phys. Rev. B, 78:085103, 2008.
- [113] ROHLFING, M. und S. G. LOUIE: *Electron-Hole Excitations in Semiconductors and Insulators*. Phys. Rev. Lett., 81(11):2312–2315, Sep 1998.
- [114] GLASSFORD, K. M. und J. R. CHELIKOWSKY: *Optical properties of titanium dioxide in the rutile structure*. Phys. Rev. B, 45(7):3874–3877, Feb 1992.
- [115] KOWALCZYK, S. P., F. R. MCFEELY, L. LEY, V. T. GRITSYNA und D. A. SHIRLEY: *The electronic structure of $SrTiO_3$ and some simple related oxides (MgO , Al_2O_3 , SrO , TiO_2)*. Solid State Comm., 23(3):161 – 169, 1977.
- [116] RIEGER, M. M., L. STEINBECK, I.D. WHITE, H.N. ROJAS und R.W. GODBY: *The GW space-time method for the self-energy of large systems*. Com. Phys. Comm., 117(3):211 – 228, 1999.
- [117] STEINBECK, L., A. RUBIO, L. REINING, M. TORRENT, I. D. WHITE und R. W. GODBY: *Enhancements to the GW space-time method*. Com. Phys. Comm., 125(1-3):105 – 118, 2000.

- [118] FREYSOLDT, C., P. EGGERT, P. RINKE, A. SCHINDLMAYR, R.W. GODBY und M. SCHEFFLER: *Dielectric anisotropy in the GW space-time method*. Com. Phys. Comm., 176(1):1 – 13, 2007.
- [119] GÓMEZ-ABAL, R., X. LI, M. SCHEFFLER und C. AMBROSCH-DRAXL: *Influence of the Core-Valence Interaction and of the Pseudopotential Approximation on the Electron Self-Energy in Semiconductors*. Phys. Rev. Lett., 101(10):106404, Sep 2008.
- [120] RINKE, P., A. GREULING, A. JANOTTI, H. JIANG, E. KIOUPAKIS, M. ROHLFING, M. SCHEFFLER und C. G. VAN DE WALLE: *Understanding the band gap of TiO₂: a challenge for spectroscopy*. to be published, 2010.
- [121] CARDONA, M. und G. HARBEKE: *Optical Properties and Band Structure of Wurtzite-Type Crystals and Rutile*. Phys. Rev., 137(5A):A1467–A1476, Mar 1965.
- [122] LAWLER, H. M., J. J. REHR, F. VILA, S. D. DALOSTO, E. L. SHIRLEY und Z. H. LEVINE: *Optical to UV spectra and birefringence of SiO₂ and TiO₂ : First-principles calculations with excitonic effects*. Phys. Rev. B, 78(20):205108, Nov 2008.
- [123] HOSAKA, N., T. SEKIYA, C. SATOKO und S. KURITA: *Optical Properties of Single-Crystal Anatase TiO₂*. J. Phys. Soc. Jap., 66(3):877–880, 1997.
- [124] SANJINÉS, R., H. TANG, H. BERGER, F. GOZZO, G. MARGARITONDO und F. LÉVY: *Electronic structure of anatase TiO₂ oxide*. J. Appl. Phys., 75(6):2945–2951, 1994.
- [125] JOACHIM, C., J. K. GIMZEWSKI und A. AVIRAM: *Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices*. Nature, 408:541–548, 2000.
- [126] JOACHIM, C., J. K. GIMZEWSKI und H. TANG: *Physical principles of the single-C60 transistor effect*. Phys. Rev. B, 58(24):16407–16417, Dec 1998.
- [127] MAIER, S., L.-A. FENDT, L. ZIMMERLI, T. GLATZEL, O. PFEIFFER, F. DIEDERICH und E. MEYER: *Nanoscale Engineering of Molecular Porphyrin Wires on Insulating Surfaces*. Small, 4(8):1115–1118, 2008.
- [128] TANS, S. J., A. R. M. VERSCHUEREN und C. DEKKER: *Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube*. Nature, 393:49–52, 1998.
- [129] BARTH, J. V.: *Molecular Architectonic on Metal Surfaces*. Annual Review of Physical Chemistry, 58(1):375–407, 2007.
- [130] KÜHNLE, A.: *Self-assembly of organic molecules at metal surfaces*. Curr. Opin. in Colloid and Interface Sci., 14(2):157 – 168, 2009.
- [131] BÖHRINGER, M., K. MORGENSTERN, W. SCHNEIDER, R. BERNDT, F. MAURI, A. DE VITA und ROBERTO CAR: *Two-Dimensional Self-Assembly of Supramolecular Clusters and Chains*. Phys. Rev. Lett., 83(2):324–327, Jul 1999.
- [132] PAWIN, G., K. L. WONG, K.-Y. KWON und L. BARTELS: *A Homomolecular Porous Network at a Cu(111) Surface*. Science, 313(5789):961–962, 2006.

- [133] THEOBALD, J. A., N. S. OXTOBY, M. A. PHILLIPS, N. R. CHAMPNESS und P. H. BE-TON: *Controlling molecular deposition and layer structure with supramolecular surface assemblies*. Nature, 424:1029–1031, 2003.
- [134] GLATZEL, T., L. ZIMMERLI, S. KOCH, S. KAWAI und E. MEYER: *Molecular assemblies grown between metallic contacts on insulating surfaces*. Appl. Phys. Lett., 94(6):063303, 2009.
- [135] KAWAI, S., S. MAIER, TH. GLATZEL, S. KOCH, B. SUCH, L. ZIMMERLI, L.-A. FENDT, F. DIEDERICH und E. MEYER: *Cutting and self-healing molecular wires studied by dynamic force microscopy*. Appl. Phys. Lett., 95(10):103109, 2009.
- [136] NONY, L., R. BENNEWITZ, O. PFEIFFER, E. GNECCO, A. BARATOFF, E. MEYER, T. EGUCHI, A. GOURDON und C. JOACHIM: *Cu-TBPP and PTCDA molecules on insulating surfaces studied by ultra-high-vacuum non-contact AFM*. Nanotechnology, 15(2):S91–S96, 2004.
- [137] KUNSTMANN, T., A. SCHLARB, M. FENDRICH, TH. WAGNER, R. MÖLLER und R. HOFFMANN: *Dynamic force microscopy study of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride on KBr(001)*. Phys. Rev. B, 71(12):121403, Mar 2005.
- [138] FENDRICH, M. und T. KUNSTMANN: *Organic molecular nanowires: N,N[sup [prime]]-dimethylperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) on KBr(001)*. Appl. Phys. Lett., 91(2):023101, 2007.
- [139] TREBOUX, G., P. LAPSTUN, Z. WU und K. SILVERBROOK: *Electronic conductance of helicenes*. Chem. Phys. Lett., 301(5-6):493 – 497, 1999.
- [140] RAHE, P., M. NIMMRICH, A. GREULING, J. SCHÜTTE, I. G. STARÁ, J. RYBÁČEK, G. HUERTA-ANGELES, I. STARÝ, M. ROHLFING und A. KÜHNLE: *Toward Molecular Nanowires Self-Assembled on an Insulating Substrate: Heptahelicene-2-carboxylic acid on Calcite (10-14)*. J. Phys. Chem. C, 114:1547 – 1552, 2010.
- [141] TRÖGER, L., J. SCHÜTTE, F. OSTENDORF, A. KÜHNLE und M. REICHLING: *Concept for support and cleavage of brittle crystals*. Rev. Sci. Instr., 80(6):063703, 2009.
- [142] ERNST, K.H., M. NEUBER, M. GRUNZE und U. ELLERBECK: *NEXAFS Study on the Orientation of Chiral P-Heptahelicene on Ni(100)*. J. Am. Chem. Soc., 123(3):493–495, 2001.
- [143] FASEL, R., A. COSSY, K.-H. ERNST, F. BAUMBERGER, T. GREBER und J. OSTER-WALDER: *Orientation of chiral heptahelicene C₃₀H₁₈ on copper surfaces: An x-ray photoelectron diffraction study*. J. Chem. Phys., 115(2):1020–1027, 2001.
- [144] FASEL, R., M. PARSCHAU und K.H. ERNST: *Amplification of chirality in two-dimensional enantiomorphous lattices*. Nature, 439(7075):449–452, 2006.
- [145] WILK, G. D., R. M. WALLACE und J. M. ANTHONY: *High-kappa gate dielectrics: Current status and materials properties considerations*. J. Appl. Phys., 89(10):5243–5275, 2001.

- [146] LABAT, F., P. BARANEK, C. DOMAIN, C. MINOT und C. ADAMO: *Density functional theory analysis of the structural and electronic properties of TiO₂ rutile and anatase polytypes: Performances of different exchange-correlation functionals*. J. Chem. Phys., 126(15):154703, 2007.
- [147] M. HORN, C. F. SCHWERDTFEGER und E. P. MEAGHER: *Refinement of the structure of anatase at several temperatures*. Zeitschrift für Kristallographie, 136:273–281, 1972.
- [148] DODABALAPUR, A., H. E. KATZ und L. TORSI: *Molecular orbital energy level engineering in organic transistors*. Adv. Mat., 8(10):853–855, 1996.
- [149] HERBST, W. und K. HUNGER: *Industrielle Organische Pigmente: Herstellung, Eigenschaften, Anwendung*. Wiley-VCH Verlag GmbH und Co, 2. Auflage, 1995.
- [150] L. ADDADI, S. WEINER: *Control and Design Principles in Biological Mineralization*. Angew. Chem. Int. Ed., 31(2):153–169, 2003.
- [151] ORME, C.A., A. NOY, A. WIERZBICKI, M. T. MCBRIDE, M. GRANTHAM, H.H. TENG, P.M. DOVE und J.J. DEYOREO: *Formation of chiral morphologies through selective binding of amino acids to calcite surface steps*. Nature, 411:775–779, 2001.
- [152] CÖLFEN, H.: *Precipitation of carbonates: recent progress in controlled production of complex shapes*. Curr. Opin. in Colloid and Interface Sci., 8(1):23 – 31, 2003.
- [153] HLUBINA, P. und W. URBANCZYK: *Dispersion of the group birefringence of a calcite crystal measured by white-light spectral interferometry*. Meas. Sci. Tech., 16(6):1267–1271, 2005.
- [154] BAER, D.R. und D. L. BLANCHARD JR.: *Studies of the calcite cleavage surface for comparison with calculation*. Appl. Surf. Sci., 72(4):295 – 300, 1993.
- [155] L. ADDADI, S. WEINER: *Biomineralization: Crystals, asymmetry and life*. Nature, 411:753–755, 2001.
- [156] BARTH, J. V.: *Transport of adsorbates at metal surfaces: from thermal migration to hot precursors*. Surf. Sci. Rep., 40(3-5):75 – 149, 2000.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Repräsentation des Hohenberg-Kohn-Theorems.	5
2.2	Schematische Darstellung der selbstkonsistenten Berechnung.	8
2.3	Wichtige Kohn-Sham-Eigenwerte.	10
2.4	Pseudowellenfunktion und Pseudopotential.	12
2.5	Einzelpartikel- und Zweipartikel-Greenfunktion.	15
2.6	Lösungsschema für die Bethe-Salpeter-Gleichung.	21
4.1	Model der $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche.	26
4.2	$\text{TiO}_2(110)$ mit adsorbierten TMA-Molekülen.	27
4.3	In den DFT-Rechnungen eingesetzte $\text{TiO}_2(110)$ -Schicht (Slab).	29
4.4	Definition der totalen Energien.	30
4.5	Relaxierte Konfigurationen des TMA-Moleküls auf der $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche.	31
4.6	Relaxierte Konfigurationen des TMA-Moleküls auf der $\text{TiO}_2(110)$ mit Hydroxyldefekt.	33
4.7	Stabilste Adsorptionskonfiguration (6) des TMA-Moleküls.	34
4.8	Stabilste Konfiguration für aufrecht auf der sauberen $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche stehende Moleküle.	35
4.9	Die sechs günstigsten relaxierten Konfiguration eines deprotonierten TMA-Moleküls auf der stöchiometrischen $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche.	36
4.10	Vergleich der günstigsten DFT-Adsorptionsgeometrien mit den NC-AFM-Ergebnissen.	38
5.1	PTCDA-Monolage auf der $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche.	40
5.2	In den Rechnungen verwendete Spitzen.	41
5.3	Geometrien, die für den Abschälvorgang des PTCDA-Moleküls berechnet wurden.	42
5.4	Bindungsenergien der PTCDA-Spitze und PTCDA-Substrat-Bindung sowie die Deformationsenergie des PTCDA Moleküls.	43
5.5	Potentielle Energie des Sauerstoffatoms als Funktion des Oberflächenabstandes.	46
5.6	Valenzladungsdichte in z-Richtung, unter Berücksichtigung eines elektrischen Feldes.	47
5.7	Potentielle Energie für die Spitze-PTCDA-Oberfläche-Bindung in Abhängigkeit vom elektrischen Feld.	48
5.8	Auf das PTCDA-LUMO projizierte Zustandsdichte.	50
5.9	Maxima des DFT-LDA-LUMO-Zustandes für ein System mit 6 Atomlagen Substrat.	50
5.10	Maxima des DFT-LDA-LUMO-Zustandes und verwendete Geometrie.	51
5.11	HOMO- und LUMO-Energien von PTCDA in der Gasphase und PTCDA auf $\text{Ag}(111)$	52

5.12	Eigenschaften des PTCDA-LUMO für verschiedene Spitze-Oberfläche-Abstände.	53
5.13	Maximum des LUMO-Zustandes für die LDA, LDA+GdW und die LDA+GdW+NRG-Spektren.	54
5.14	LUMO-Spektren des Spitze-PTCDA-Ag(111)-Kontaktes bei Spitze-Oberfläche-Abständen von 8 und 11 Å.	55
5.15	Schematische Ansicht eines Q-Plus-Sensors.	56
5.16	Kraft auf die Silberspitze in Richtung der Oberflächennormalen.	57
5.17	Spitze-Oberfläche-Abstand des ersten und zweiten PTCDA-Ecksauerstoffatoms.	58
5.18	Die aus Gleichung 5.13 und den Kraftkurven in Abbildung 5.16 ermittelte Frequenzverschiebung.	59
6.1	DFT-LDA-Bandstruktur für Rutil-TiO ₂	63
6.2	GWA-Bandstruktur (Quasipartikelbandstruktur) für Rutil-TiO ₂	64
6.3	Berechnetes und gemessenes optisches Spektrum für Rutil-TiO ₂	66
6.4	Berechnetes und gemessenes optisches Spektrum für Rutil-TiO ₂	66
6.5	Realraumverteilung des Elektrons bezüglich des Loches für das Exziton mit der niedrigsten Energie in Rutil.	68
6.6	DFT-Bandstruktur für Anatas-TiO ₂	69
6.7	GWA-Bandstruktur (Quasipartikelbandstruktur) für Anatas-TiO ₂	69
6.8	Berechnetes und gemessenes optisches Spektrum für Anatas-TiO ₂	70
6.9	Realraumverteilung des Elektrons bezüglich des Loches für das Exziton mit der niedrigsten Energie in Anatas.	71
7.1	NC-AFM-Frequenzver Stimmungsbild der auf der Calcit(10 $\bar{1}$ 4)-Oberfläche adsorbierten HCA-Moleküle und Strukturmodell eines [7]-HCA-Moleküls.	74
7.2	Detailansicht der unidirektionalen HCA-Adsorbatstruktur auf der Calcit(10 $\bar{1}$ 4)-Oberfläche.	75
7.3	Struktur einer gepaarten Molekülreihe, aufgenommen im NC-AFM.	76
7.4	Modelle für verschiedene HCA-Reihen.	78
A.1	(Links) Einheitszelle von Rutil-TiO ₂ . (Rechts) Einheitszelle von Anatas-TiO ₂ .	83
A.2	PTCDA Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche.	84
A.3	Schematische Darstellung der Bindung zwischen PTCDA und der Ag(111)-Oberfläche.	85
A.4	Draufsicht auf die Calcit(10 $\bar{1}$ 4)-Oberfläche.	86
B.1	Zwei Dimensionales Voronoidiagramm (nicht periodisch).	87
C.1	Abschätzung für die Diffusionsbarriere in Abhängigkeit der Systemtemperatur.	88

Danksagung

Diese Doktorarbeit entstand in der Arbeitsgruppe „Elektronische Struktur kondensierter Materie“ des Fachbereiches Physik an der Universität Osnabrück. Ich möchte mich bei all denjenigen bedanken, die mir bei der Erstellung der vorliegenden Arbeit geholfen haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Rohlfing für die Ermöglichung dieser Arbeit, seine freundliche Unterstützung und seine ständige Hilfsbereitschaft. Auch Prof. Dr. Kühnle möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und die gute Zusammenarbeit beim TMA- und HCA-Projekt herzlich danken.

Außerdem möchte ich all den Leuten danken, die mir geholfen haben die stilistischen und grammatikalischen Unebenheiten zu glätten. Ich hoffe ich habe nicht allzu viele graue Haare verursacht.

Weiterhin danke ich allen Bürokollegen (Mirco und Marcin) und meiner übrigen Arbeitsgruppe für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre. Ebenfalls danke ich den Mitgliedern der Arbeitsgruppen Wollschläger und Kühnle für diverse unterhaltsame soziale Aktivitäten.

Auch meiner Handballmannschaft möchte ich an dieser Stelle herzlich für den sportlichen Ausgleich zu meinem Bürojob danken. Die Jagd nach dem Ball und auch die Rahmenaktivitäten fanden stets in einem angenehmen Umfeld statt.

Ein großes Dankeschön geht außerdem an meine Eltern, die mir mein Physikstudium überhaupt erst ermöglichten und stets positiven Einfluss ausübten.

Erklärung über die Eigenständigkeit der erbrachten wissenschaftlichen Leistung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Unterschrift:

Ort, Datum: Osnabrück, den 27. Oktober 2010.