

Simulationen von Röntgenabsorptionsprozessen zur Charakterisierung von Systemen in kondensierter Phase

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
„doctor rerum naturalium“ (Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin Theoretische Chemie

vorgelegt von

Christopher Ehlert

August 2016

an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam



Diese Doktorarbeit ist zwischen Dezember 2012 und August 2016 entstanden.

Potsdam, August 2016

Erstgutachter: Prof. Dr. Peter Saalfrank
Zweitgutachter: Prof. Dr. Thomas Körzdörfer
Drittgutachter: Prof. Dr. Andreas Dreuw

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
URN urn:nbn:de:kobv:517-opus4-104844
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-104844>

„Die größte Verwundbarkeit ist die Unwissenheit.“

Sun Tzu

Liste der Publikationen

Veröffentlichungen als Erstautor:

- C. Ehlert, W.E.S. Unger, P. Saalfrank: C K-edge NEXAFS spectra of graphene with physical and chemical defects: a study based on density functional theory, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 14083, **2014**
- C. Ehlert, D. Kröner, P. Saalfrank: A combined quantum chemical/molecular dynamics study of X-ray photoelectron spectra of polyvinyl alcohol using oligomer models, *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.*, 199, 38, **2015**
- C. Ehlert, M. Holzweber, A. Lippitz, W.E.S. Unger, P. Saalfrank: A detailed assignment of NEXAFS resonances of imidazolium based ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 8654, **2016**
- C. Ehlert, T. Klamroth: The quest for best suited references for configuration interaction singles calculations of core excited states, *J. Comput. Chem.*, 38, 116, **2016**

Weitere Veröffentlichungen:

- B. Schmidt, F. Wolf, C. Ehlert: Systematic investigation into the Matsuda-Heck reaction of α -methylene lactones: how conformational constraints direct the β -H-elimination step, *J. Org. Chem.*, 81,11235, **2016**
- P.M. Dietrich, S. Glamsch, C. Ehlert, A. Lippitz, N. Kulak, W.E.S. Unger: Synchrotron-radiation XPS analysis of ultra-thin silane films: Specifying the organic silicon, *Appl. Surf. Sci.*, 363, 406, **2016**
- P.M. Dietrich, C. Streeck, S. Glamsch, C. Ehlert, A. Lippitz, A. Nutsch, N. Kulak, B. Beckhoff, W.E.S. Unger: Quantification of silane molecules on oxidized silicon: Are there options for a traceable and absolute determination?, *Anal. Chem.*, 97, 10117, **2015**

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Experimentelle Methoden	13
2.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	13
2.1.1	Historische Entwicklung und Messprinzip	13
2.1.2	Experimenteller Aufbau	14
2.1.3	Charakteristische Messgrößen und gewonnene Strukturinformation	15
2.2	Röntgenabsorptionsspektroskopie	17
2.2.1	Historische Entwicklung und Messprinzip	17
2.2.2	Experimenteller Aufbau	20
2.2.3	Charakteristische Messgrößen und gewonnene Strukturinformation	20
3	Theoretische Methoden	23
3.1	Die zeitunabhängige Schrödingergleichung	23
3.2	Die Born-Oppenheimer Näherung	24
3.3	Näherungen für die elektronische Schrödingergleichung	26
3.3.1	Die Hartree-Fock-Methode	27
3.3.2	Konfigurationswechselwirkung	31
3.4	Dichtefunktionaltheorie	32
3.4.1	Die Hohenberg-Kohn Theoreme	32
3.4.2	Die Kohn-Sham-Gleichungen	33
3.4.3	Dispersionskorrektur	36
3.4.4	Periodische Systeme	37
3.5	Basissätze	38
3.6	Methoden zur Simulation röntgeninduzierter Prozesse	43
3.6.1	Berechnung von XP-Spektren	43
3.6.2	Berechnung von NEXAFS-Anregungen	45
3.7	Molekulardynamik	51
3.7.1	Klassische Molekulardynamik	51

3.7.2	<i>Ab Initio</i> Molekulardynamik	53
4	Anwendungen	55
4.1	Einflüsse von Graphendefektstrukturen auf NEXAFS-Resonanzen . .	55
4.1.1	Einleitung und Motivation	55
4.1.2	Berechnungsdetails	57
4.1.3	Ergebnisse	60
4.1.4	Physikalische Gitterdefekte	62
4.1.5	Chemische Defekte / Bromierung	68
4.1.6	Zusammenfassung	76
4.2	Einfluss der Molekularbewegung und intermolekularer Wechselwir- kungen auf das XP-Spektrum von Polyvinylalkohol	79
4.2.1	Einleitung und Motivation	79
4.2.2	Das Strukturmodell	81
4.2.3	Berechnung der XP-Spektren von PVA	83
4.2.4	Ergebnisse	87
4.2.5	Zusammenfassung und Ausblick	94
4.3	Eine detaillierte Zuordnung von CK- und NK-NEXAFS-Resonanzen von ionischen Flüssigkeiten	97
4.3.1	Einleitung und Motivation	97
4.3.2	Modell	97
4.3.3	Berechnung der NEXAFS-Spektren	99
4.3.4	Ergebnisse	100
4.3.5	Zusammenfassung und Ausblick	109
4.4	Referenzoptimierung von CIS-Rechnungen von kernnah-angeregten Zuständen	111
4.4.1	Einleitung	111
4.4.2	Modelle und Methoden	112
4.4.3	Ergebnisse	116
4.4.4	Zusammenfassung und Ausblick	126
5	Schlusswort	129

1 Einleitung

Diese Doktorarbeit ist das Resultat einer intensiven und fruchtbaren Zusammenarbeit zwischen dem Fachbereich 6.1 (Oberflächenanalytik und Grenzflächenchemie) der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) sowie der Arbeitsgruppe Theoretische Chemie von Professor Saalfrank an der Universität Potsdam. Zusammen haben wir die Strukturaufklärung von Systemen in kondensierter Phase unter Verwendung der Röntgenabsorptionsspektroskopie betrieben. Von Seiten der BAM wurden experimentelle Röntgenabsorptionsspektren hoher Auflösung an modernen Synchrotroneinrichtungen (BESSY II, Berlin) aufgenommen. Die Theoretische Chemie liefert, unter Verwendung quantenchemischer Methoden, die Möglichkeit die Spektren zu simulieren. Bei der Röntgenabsorption wird ein Photon hoher Energie von einem molekularen System absorbiert und in einen angeregten Zustand versetzt. Die Intensität der Absorption ist stark abhängig von der eingestrahlten Photonenenergie. Das resultierende Absorptionsspektrum enthält eine Vielzahl von Informationen. Meine Aufgabe bestand darin, die untersuchten Systeme am Computer zu modellieren.

Am Beginn der **Modellbildung** steht die Wahl einer repräsentativen Struktur. Wichtig ist hierbei, dass die herangezogenen Geometrien wesentliche Züge des realen Systems enthalten. Die Größe und Komplexität eines Modells ist dabei stark abhängig von der verwendeten Methode zur Berechnung der Energie und Eigenschaften des Systems. Ganz allgemein sind sehr genaue Berechnungen der Elektronenstruktur nur für kleine Systeme möglich. Für Berechnungen von größeren Modellen, so wie sie in dieser Arbeit vorkommen, müssen entsprechenden Näherungen gemacht werden. Die Frage, welche Näherungen für die Berechnung der elektronischen Energie gemacht werden, ist zentraler Bestandteil der Modellbildung. Schließlich muss neben der Berechnung der elektronischen Energie des Systems eine Methode gefunden werden, mit der die Röntgenabsorptionsspektren berechnet werden können. Im Unterschied zur Absorption im sichtbaren oder UV-Bereich, sind die Anregungsenergien bei der Röntgenabsorption deutlich größer und das System wird in eine Vielzahl von energetisch hochliegenden Zuständen angeregt. Zur Simulation der Spektren sind

ebenfalls spezielle Methoden und Näherungen erforderlich. Als Resultat können die Spektren auf atomarer Ebene interpretiert werden. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf Systemen, die vielversprechende Eigenschaften haben sowie das Potential aufweisen, in zukünftigen technischen Anwendungen eine wesentliche Rolle zu spielen.

Zum Beispiel ist **Graphen** ein Schwerpunkt dieser Arbeit. Es ist aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen aufgebaut, die im Bienenwabemuster orientiert sind [1]. Im Experiment wurde versucht, die Oberfläche mit Bromatomen zu modifizieren. Eine Bromierung hat den Vorteil, dass im Anschluss sehr leicht Substitutionsreaktionen durchgeführt werden können. Die Oberfläche kann somit einfach funktionalisiert werden. Es wurde Bromplasma eingesetzt und das resultierende System mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht. Generell werden Veränderungen in den Spektren plasmabehandelter Oberflächen beobachtet. Durch die Behandlung mit dem Plasma kann eine Vielzahl von Strukturen resultieren. Dazu gehören Gitterdefekte und chemische Modifikationen. Diese wurden zusammen mit einer defektfreien Oberfläche modelliert. Die Bildungsenergie verschiedener Gitterdefekte war ausschlaggebendes Auswahlkriterium. Insgesamt wurden vier verschiedene Systeme mit Gitterdefekten modelliert und die Röntgenabsorptionsspektren für ausgewählte Kohlenstoffe in der Umgebung der Strukturdefekte berechnet. Es wurde gezeigt, dass Gitterdefekte entscheidend für die beobachteten Veränderungen im Spektrum sind. Ferner können die entscheidenden Anregungszentren aus der Simulation herausgearbeitet werden. Insgesamt liefert die Berechnung der Spektren die Möglichkeit, diese auf einer detaillierteren, atomaren Ebene zu interpretieren. Dies ist allein mit dem experimentellen Spektrum nicht möglich.

Ionische Flüssigkeiten [2] sind die zweite Gruppe der untersuchten Systeme. Es handelt sich auch hier um eine Stoffklasse mit außergewöhnlichen Eigenschaften. So verfügen sie über einen sehr niedrigen Schmelzpunkt, einen verschwindenden Dampfdruck und sehr gute Lösungseigenschaften. Der geringe Dampfdruck ermöglicht die Untersuchung mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie. Im Experiment wurden zwei Systeme untersucht. Das Spektrum zeigt eine komplexe Struktur mit vielen Resonanzen. Um diese zu analysieren, wurden die Spektren beider Systeme mit quantenchemischen Methoden berechnet. Dabei wurden experimentell ermittelte Kristallstrukturen der entsprechenden Festkörper verwendet. Die berechneten Spektren zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zum Experiment. Die Simulationen erlauben es, die einzelnen Resonanzen den Anregungszentren zuzuordnen. Außerdem können erstmals beobachtete Phänomene, wie Doppelresonanzen, erklärt werden.

Auf diese Art und Weise ist eine erweiterte und detaillierte Diskussion des Spektrums möglich.

Polymerverbindungen werden im dritten Teil dieser Arbeit behandelt. Hier fußt das Thema auf einer Zusammenarbeit der Theoretischen Chemie mit dem Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung in Potsdam. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird sehr häufig in der Forschung an Polymeren verwendet [3]. Die beobachteten Peaks sind in der Regel verbreitert. Es soll die Frage beantwortet werden, welchen Einfluss die Molekularbewegung auf die Verbreiterung dieser Peaks hat. Im Zuge der angesprochenen Modellbildung wurden Methoden der Molekulardynamik mit quantenchemischen Methoden zur Berechnung der Spektren verknüpft. Auf diese Art und Weise wurden Beiträge zum tieferen Verständnis der Spektren von polymeren Systemen geliefert. So kann gezeigt werden, dass die thermische Bewegung der Stränge einen erheblichen Einfluss auf die Breite der Peaks im Spektrum hat. Weiterhin wurden die Einflüsse intermolekularer Wechselwirkungen analysiert und die experimentelle Praxis der Eichung bewertet.

Der letzte Teil der Arbeit widmet sich der **Entwicklung neuer quantenchemischer Methoden** zur Berechnung von Röntgenabsorptionsspektren. Zuvor wurden Methoden basierend auf der Dichtefunktionaltheorie verwendet. Gängige wellenfunktionsbasierten Methoden zur Simulation von Absorptionsspektren im sichtbaren bzw. UV-Bereich sind in der Regel ungeeignet für die Simulation von Röntgenabsorptionsspektren. Beispielsweise liefert die CIS-Methode schlechte Ergebnisse, wenn als Referenz eine Hartree-Fock Grundzustandswellenfunktion verwendet wird. Verbesserungen werden erreicht, wenn modifizierte Referenzen verwendet werden. In unserem Beitrag variieren wir diese systematisch für CIS-Rechnungen und berechnen die Spektren von kleinen Testmolekülen. Die Ergebnisse werden dann mit dem Experiment verglichen. Wellenfunktionsbasierte Methoden haben den Vorteil dass alle Eigenschaften von angeregten Zuständen berechnet werden können. Auch der Spinzustand kann hier eindeutig definiert werden.

Bemerkenswert ist, dass die von mir untersuchten Systeme sehr unterschiedlich sind. Bei Graphen handelt es sich um einen zweidimensionalen Kristall, im Gegensatz zu den ionischen Flüssigkeiten. Bei den untersuchten Polymerverbindungen handelt es sich dagegen um einen Feststoff. Aus diesem Grund ist die Modellbildung bei allen Systemen höchst unterschiedlich. Alle Fragestellungen haben jedoch stets einen starken Bezug zur Röntgenabsorptionsspektroskopie. Aus diesem Grund werden

die experimentellen Methoden in Kapitel 2 vorgestellt. Die für die Modellbildung erforderlichen theoretischen Methoden werden in Kapitel 3 präsentiert. Hier werden die fundamentalen physikalisch-theoretischen Ansätze zur Beschreibung der Eigenschaften molekularer Systeme beschrieben. Der Fokus liegt hier auf einer den wichtigsten allgemeinen Methoden die in dieser Arbeit verwendet wurden. Auf technische Aspekte sowie systemspezifische Besonderheiten wird im Methodenteil der jeweiligen Projekte eingegangen. Diese werden in Kapitel 4 vorgestellt. Neben einer Einleitung und Motivation wird insbesondere auf die verwendeten Modelle und Methoden eingegangen, bevor die Ergebnisse präsentiert und diskutiert werden. Dabei ist eine kleine formale Besonderheit die Verwendung des Punkts anstelle eines Kommas bei der Dezimaltrennung. Obwohl diese Arbeit in deutscher Sprache verfasst ist, favorisiere ich den Punkt aus rein optischen Gründen. In Kapitel 5 wird die Arbeit abschließend zusammengefasst.

2 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit zentralen, analytischen Methoden vorgestellt, welche von den experimentellen Partnergruppen verwendet wurden. Es handelt sich dabei einerseits um die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, für engl.: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) und andererseits um die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, für engl.: *X-Ray Absorption Spectroscopy*). Beide spektroskopischen Methoden verbindet die Verwendung der Röntgenstrahlung als Anregungsquelle. Diese hochfrequente Strahlung (mit Wellenlängen zwischen 0.01 nm bis 10 nm) wird dazu verwendet, kernnahe Elektronen anzuregen.

In den folgenden beiden Kapiteln wird zunächst die historische Entwicklung, das Messprinzip und der experimentelle Aufbau beider Methoden erläutert. Anschließend werden detaillierter die aus dem Experiment gewonnenen charakteristischen Messgrößen und die daraus gewonnen Informationen vorgestellt.

2.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

2.1.1 Historische Entwicklung und Messprinzip

Das Prinzip der XPS ist in Abbildung 2.1 skizziert und beruht auf dem sogenannten Photoelektrischen Effekt. Dieser Effekt wurde im Jahre 1887 von Heinrich Hertz [4] entdeckt und anschließend von Albert Einstein im Jahr 1905 [5] physikalisch erklärt. Er erhielt dafür 1921 den Nobelpreis für Physik [6].

Maßgeblich geprägt wurde die spektroskopische Methode durch die Arbeiten von Kai Siegbahn [7]. Er erhielt dafür 1981 den Nobelpreis für Physik [6]. Die Abkürzung ESCA (engl: *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) wurde von ihm eingeführt um die Relevanz der Methode für die Chemie hervorzuheben. Jedoch hat sich heute die Abkürzung XPS weitgehend durchgesetzt.

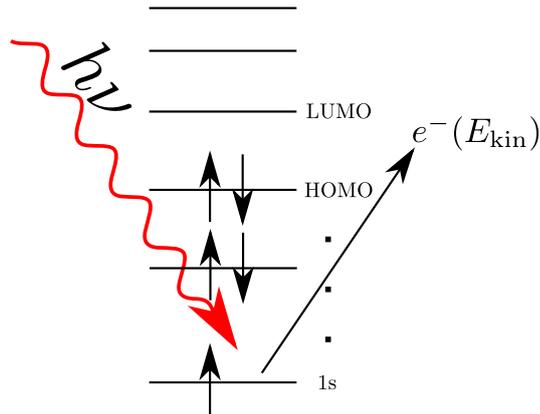


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Ionisation eines 1s-Elektrons. Die hochfrequente Röntgenstrahlung (roter Pfeil) führt zur Anregung des kernnahen Elektrons in das Ionisationskontinuum. Das austretende Photoelektron besitzt eine kinetische Energie, welche bei der XPS detektiert wird.

Bei der Photoelektronenspektroskopie werden Elektronen mithilfe einer externen Anregungsquelle über das Vakuumlevel hinaus angeregt. Die sogenannten Photoelektronen treten mit einer bestimmten kinetischen Energie aus der Probe heraus, welche anschließend von den Detektoren bestimmt wird. Im Falle der XPS werden Röntgenstrahlen verwendet, wodurch stark gebundene, kernnahe Elektronen (der K- oder L-Schalen) ins Ionisationskontinuum angeregt werden.

Aus der kinetischen Energie (E_{kin}) der Photoelektronen und der Energie des eingestrahlt Lichts ($h\nu$), kann die Bindungsenergie (E_{B}) der Elektronen bestimmt werden:

$$E_{\text{B}} = h\nu - E_{\text{kin}} - \Phi_{\text{s}}, \quad (2.1)$$

wobei sich die Bindungsenergie üblicherweise auf das Fermi-Level bezieht. Für elektrisch leitende Proben, werden die Fermi-Niveau von Probe und Spektrometer angeglichen. Deshalb wird die Austrittsarbeit (Φ_{s}) des Spektrometers abgezogen [8].

2.1.2 Experimenteller Aufbau

Die experimentelle Apparatur besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten [9, 10]:

(i) **Die Röntgenquelle** ist dafür verantwortlich, die entsprechenden Röntgenphotonen zu emittieren. In älteren Geräten werden einfache Glühanoden aus Magnesium

oder Aluminium eingesetzt. Für eine bessere Auflösung kann zusätzlich ein Monochromator verwendet werden. Als Alternative zu den herkömmlichen Röntgenquellen wird seit einiger Zeit Synchrotronstrahlung verwendet, welche eine noch bessere Auflösung liefert.

(ii) **Der Elektronen-Energie-Analysator** ist dafür verantwortlich die emittierten Photoelektronen nach ihrer Energie zu trennen. Es werden in der Praxis zwei Systeme verwendet. Das CMA-System (engl: *Cylindrical Mirror Analyzer*) verwendet zwei Zylinder zwischen denen eine Potentialdifferenz angelegt wird. Beim CHA-System (engl: *Concentric Hemispherical Analyzer*) werden zwei konzentrische Halbkugeln verwendet. Beide Verfahren verwenden dasselbe Prinzip: Durch eine angelegte Potentialdifferenz wirkt auf die Elektronen eine konstante Kraft, die zu einer Ablenkung führt. Diese Ablenkung ist abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen und führt somit zu einer räumlichen Auftrennung der Elektronen.

(iii) **Der Multichannel-Detektor** detektiert die Photoelektronen nachdem sie nach ihrer kinetischen Energie getrennt wurden. Dazu werden mehrere sogenannte CEM (engl: *Channel Electron Multiplier*) verwendet. Das auftreffende Photoelektron löst dabei seinerseits eine Kaskade aus Photoelektronemissionen aus. Der resultierende Strom wird verstärkt und als Puls von der Elektronik detektiert.

2.1.3 Charakteristische Messgrößen und gewonnene Strukturinformation

Die zentrale Größe der XPS ist die Bindungsenergie der kernnahen Elektronen, welche aus der kinetischen Energie der Photoelektronen berechnet wird. Daraus ergeben sich drei prinzipielle Strukturinformationen:

(i) **Die elementare Zusammensetzung der Probe** kann quantitativ und qualitativ erfasst werden. In Tabelle 2.1 sind beispielhaft die Bindungsenergien der kernnahen Elektronen der Elemente der zweiten Periode gezeigt. Dadurch, dass die Energien deutlich separiert sind, finden keine Überlagerungen der Signale statt. Aus diesem Grund können alle Elemente (mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium, da diese nur Valenzelektronen haben) einer Probe problemlos nebeneinander identifiziert werden. Außerdem sind die Anteile der einzelnen Elemente zugänglich. Diese wird aus der Fläche unter den XPS-Signalen erhalten.

(ii) **Die chemische Verschiebung** eines XPS-Signals beschreibt die Änderung der Bindungsenergie der kernnahen Elektronen. Elektronenziehende Nachbarn führen in der Regel zu höheren Bindungsenergien. Elektronenschiebende Substituenten führen dagegen zu niedrigeren Bindungsenergien. In Tabelle 2.2 ist dies anhand der Bindungsenergien von Kohlenstoffatomen gezeigt, welche sich in unterschiedlichen chemischen Umgebungen (verschiedene funktionelle Gruppen) befinden. Aufgrund dieser Verschiebung können beispielsweise Informationen zu Bindungsverhältnissen, Substitutionsgraden oder elektronischen Zuständen gewonnen werden.

Tabelle 2.1: 1s-Bindungsenergien für alle Elemente der zweiten Periode in eV. Die Werte wurden der Ref. [11] entnommen und stellen Mittelwerte für das entsprechende Element dar.

Element	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1s Bindungsenergie [eV]	56	113	191	287	402	531	686	863

Tabelle 2.2: Gezeigt sind die C_{1s} -Bindungsenergien von Kohlenstoffatome, die zu verschiedenen funktionellen Gruppen gebunden sind. Zusätzlich ist die Verschiebung Δ_{1s} bezüglich des reinen Alkans gezeigt. Je elektronenziehender die chemische Umgebung des Kohlenstoffs ist, desto mehr verschiebt das XPS-Signal zu höheren Energien [8].

Funktionelle Gruppe		C_{1s} [eV]	Δ_{1s} [eV]
reine Alkane	C-H,C-C	285.0	0.0
Amine	C-N	286.0	1.0
Alkohole, Ether	C-OH,C-O-C	286.5	1.5
Chloride	C-Cl	286.5	1.5
Fluoride	C-F	287.8	2.8
Carbonyl	C=O	288.0	3.0
Amide	N-C=O	288.2	3.2
PVDF	$[-CH_2 - CF_2-]_n$	290.6	5.6
PTFE	$[-CF_2 - CF_2-]_n$	292.0	7.0
Trifluoride	$-CF_3$	293.0-294	8.0-9.0

(iii) **Die Tiefeninformation** einer Oberfläche ist auf verschiedene Arten zugänglich. Einerseits kann die XPS-Messung winkelabhängig (ARXPS, engl: *Angle Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) erfolgen. Bei einem Einstrahlwinkel von 90° bezüglich der Oberfläche wird die maximale Eindringtiefe erreicht. Je kleiner der Winkel zwischen Oberfläche und Einstrahlwinkel, desto geringer ist die Informati-

onstiefe. Eine zweite Möglichkeit eröffnet die Verwendung von Synchrotronstrahlung als Anregungsquelle. Hier kann die Photonenenergie variiert werden. Je höher die Energie der Röntgenphotonen, desto höher ist die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen. Daraus resultiert eine höhere Informationstiefe, da die sogenannte mittlere inelastische freie Weglänge (IMFP, engl: *Inelastic Mean Free Path*) eines Elektrons ebenfalls ansteigt [12]. Die IMFP ist eine Materialkonstante, welche die mittlere Distanz zwischen inelastischen Stößen repräsentiert [13] .

2.2 Röntgenabsorptionsspektroskopie

2.2.1 Historische Entwicklung und Messprinzip

Auch die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, engl: *X-ray Absorption Spectroscopy*) beruht auf der Absorption eines Röntgenphotons durch ein kernnahes Elektron. Das Prinzip ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Im Unterschied zur XPS ist die zentrale Größe jedoch nicht die kinetische Energie des austretenden Elektrons, sondern der Absorptionskoeffizient $\mu(h\nu)$, welcher von der Photonenenergie abhängig ist. Für ein System, welches mit Röntgenstrahlung der Intensität I_0 bestrahlt wird, gilt näherungsweise das Lambert-Beersche Gesetz:

$$I = I_0 \exp(-\mu(h\nu) \cdot x), \quad (2.2)$$

wobei I die abgeschwächte Intensität der Strahlung ist, nachdem die Photonen die Probe der Länge x durchschritten haben. Sobald die Röntgenphotonen ausreichend Energie haben, um die Elektronen in die unbesetzten Zustände anzuregen, nimmt die Absorption (I/I_0) sprunghaft zu (rechte Seite, Abbildung 2.2). Die Röntgenabsorptionsspektroskopie wird weiterhin nach zwei Arten unterschieden:

(i) Zur **EXAFS** (engl: *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) werden alle Strukturen und Effekte gezählt, die 30 eV oberhalb der Absorptionskante auftreten. Die höhere Anregungsenergie hat zur Folge, dass die Elektronen in energetisch hohe Kontinuumszustände transportiert werden. Den Elektronen ist es möglich die nähere Umgebung des Atoms zu verlassen. Das sich als Materiewelle ausbreitende Elektron streut und reflektiert an benachbarten Atomen. Durch diesen Effekt kommt es zu konstruktiven oder destruktiven Überlagerungen dieser Welle. Diese Interferenzeffekte charakterisieren den Endzustand des Elektrons und sind abhängig von der Anregungsenergie und der Lage der benachbarten Atome. Da die Endzustände wie-

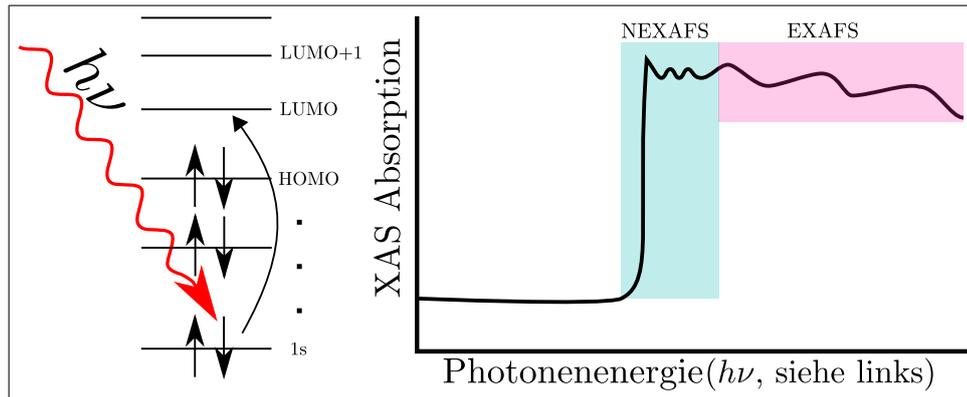


Abbildung 2.2: Links: Schematische Darstellung der Absorption eines Röntgenphotons durch ein kernnahes Elektron. Das 1s-Elektron wird in das erste unbesetzte Orbital (LUMO) angeregt. Rechts: Schematische Darstellung der Absorptionskante. Bei einer bestimmten Energie nimmt die Absorption sprunghaft zu.

derum Einfluss auf die Übergangswahrscheinlichkeit haben, finden sich diese Einflüsse auch in der Photonenabsorption.

(ii) Als **NEXAFS** (engl: *Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure*) wird der Bereich bis etwa 30 eV nach der Absorptionskante bezeichnet. Hier finden Anregungen der kernnahen Elektronen in die ersten unbesetzten Orbitale statt. Im Vergleich zum EXAFS-Bereich befinden sich hier sehr viele strukturierte Resonanzen. Die NEXAFS- und XP-Spektroskopie sind die zentralen analytischen Methoden dieser Arbeit.

Die NEXAFS-Spektroskopie hat ihre Anfänge in den 1920er Jahren [14], mit den Arbeiten von Kossel [15] und Kronig [16], die erste theoretische Betrachtungen lieferten. Der Fortschritt der NEXAFS-Spektroskopie ist eng mit der Entwicklung der Synchrotronstrahlung verknüpft. Die ersten erfolgreichen Messungen wurden Anfang der 80er Jahre durchgeführt [17, 18]. Die NEXAFS-Spektroskopie wird in zahlreichen Gebieten der Chemie als analytische Methode benutzt, zum Beispiel zur Untersuchung von:

- ionischen Flüssigkeiten [19, 20, 21],
- selbstorganisierten Monolagen [22, 23, 24, 25, 26],
- adsorbierten Gasmolekülen auf Oberflächen [27, 28, 29, 30, 31],

- adsorbierten organischen Molekülen an Metalloberflächen [32, 33, 34, 35, 36],
- Komplexverbindungen und [37, 38, 39, 40]
- Polymerverbindungen [41, 42, 43, 44, 45].

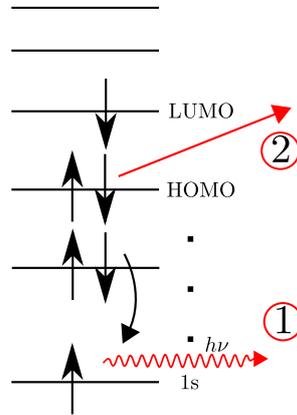


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der auftretenden Sekundärprozesse nach der Absorption eines Röntgenphotons. Das entstandene Elektronenloch wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt. Der Übergang eines Elektrons kann zur Emission eines Photons führen, so wie in (1) dargestellt. Alternativ kann es zur Emission eines sogenannten Augerelektrons kommen (2).

Grundsätzlich ist es möglich, die Absorption mit einem einfachen Transmissionsexperiment zu messen. Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Probe entsprechend dünn sein muss. Alternativ wird die Absorption mit Hilfe von Sekundärprozessen bestimmt. In der Praxis werden zwei Arten von Detektionsmöglichkeiten unterschieden (siehe Abbildung 2.3):

(i) Für die **Elektronenausbeute** werden die aus der Probe austretenden Elektronen gezählt. Es wird zwischen primären Photoelektronen und den Augerelektronen unterschieden. Erstere werden erst bei höheren Anregungsenergien (sobald diese die Bindungsenergie des kernnahen Elektrons überschreiten, siehe XPS) beobachtet. Der Vorgang zur Emission eines Augerelektrons ist in Abbildung 2.3 mit der Nummer (2) gekennzeichnet: Das nach der Absorption entstandene Elektronenloch wird durch Elektronen aus einer höheren Schale wieder aufgefüllt. Als Folge der freiwerdenden Energie tritt ein Valenzelektron als sekundäres Elektron aus der Probe aus und kann detektiert werden. Die kinetische Energie des sekundären Augerelektrons ist dabei unabhängig von der Anregungsenergie (im Gegensatz zur kinetischen Energie des

Primärelektrons). Werden ausschließlich die freiwerdenden Augerelektronen gemessen, spricht man von der Augerausbeute (ω_a).

(ii) Die Messung der **Fluoreszenzausbeute** (ω_f) stellt die zweite Möglichkeit dar, die Absorption mit Hilfe von Sekundärprozessen zu messen. Alternativ zur Emission eines Augerelektrons, kann der Übergang eines Elektrons auch zur Emission eines Photons führen. Dies ist als Vorgang (1) in Abbildung 2.3 skizziert. Nachdem das Elektronenloch durch ein Elektron höherer Schale aufgefüllt wurde, kommt es zur Emission eines Photons.

Beide vorgestellten Ausbeuten addieren sich nach der Erzeugung eines Elektronenlochs zu eins [14]:

$$1 = \omega_a + \omega_f \quad . \quad (2.3)$$

2.2.2 Experimenteller Aufbau

Da für die NEXAFS-Spektroskopie Röntgenstrahlung mit kontinuierlicher Energie benötigt wird, können die bei der XPS verwendeten Röntgenröhren nicht verwendet werden. Als Strahlungsquelle wird daher die bereits erwähnte Synchrotronstrahlung verwendet. Vereinfacht gesagt, werden Elektronen mithilfe von Magneten auf einer Kreisbahn beschleunigt. Da auf die Ladungen durchgehend eine Kraft wirkt, emittieren die Elektronen Strahlung. Diese hat die Eigenschaft hoch polarisiert zu sein. Der Polarisationsvektor liegt dabei in der sogenannten Ringebene. Für die Detektion der Augerelektronen können Sekundärelektronenvervielfacher (siehe XPS) genutzt werden [14].

2.2.3 Charakteristische Messgrößen und gewonnene Strukturinformation

Wie im obigen Abschnitt gezeigt, findet die NEXAFS-Spektroskopie Anwendung in zahlreichen Gebieten der Chemie und der Materialforschung. Die charakteristische Messgröße ist der Absorptionskoeffizient $\mu(h\nu)[\text{cm}^{-1}]$ bzw. der Absorptionsquerschnitt $\sigma(h\nu) = \mu(h\nu)/n_v$ [cm^2/atoms]. n_v [atoms/cm^3] ist dabei die Volumendichte [14]. Durch die Messung der oben vorgestellten Sekundärprozesse, kann der Absorptionsquerschnitt nur indirekt (über Proportionalitäten) bestimmt werden. Aus diesem Absorptionskoeffizienten können viele Strukturinformationen gewonnen werden. Im Folgenden wird ein Beispiel vorgestellt:

(i) **Winkelabhängigkeit, Typ einer Resonanz:** Wie bereits zuvor beschrieben ist die Anregungsstrahlung hoch polarisiert. Das bedeutet der Richtungsvektor des elektrischen Feldes hat eine bestimmte Orientierung (in der Ringebene des Synchrotrons und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung). Durch die Polarisierung und die Orientierung der Probe zur Ausbreitungsrichtung des Lichts ist es möglich, Informationen über das Zielorbital zu gewinnen. Dies soll am Beispiel von adsorbiertem Kohlenstoffmonoxid auf einer Nickeloberfläche erläutert werden. Dies ist in Abbildung 2.4 zu sehen. Gezeigt ist das NEXAFS-Spektrum für verschiedene Winkel zwischen Oberfläche und Ausbreitungsrichtung [14].

Es ist zu sehen, dass das Spektrum aus zwei Resonanzen aufgebaut ist. Bei einer Photonenenergie von 287.5 eV liegt die erste, sogenannte π^* -Resonanz. Hierbei handelt es sich um Anregungen von Kohlenstoff 1s-Elektronen in π^* -Orbitale. Bei 302.5 eV tritt die sogenannte σ^* -Resonanz in Erscheinung. Hier werden die kernnahen Elektronen in σ^* -Orbitale angeregt. Während die Intensität der π^* -Resonanz mit kleiner werdendem Winkel zwischen Ausbreitungsrichtung und Oberfläche abnimmt, verhält sich die σ^* -Resonanz umgekehrt.

Vereinfacht ausgedrückt ist die Intensität eines Übergangs proportional zum Quadrat des Skalarprodukts zwischen einem Übergangsdipolmoment und dem Polarisationsvektor des Lichts (siehe Fermis Goldene Regel, Gleichung 3.94 in Abschnitt 3.6.2):

$$I_x \sim |\underline{T}_x \cdot \underline{E}|^2 \quad , \quad (2.4)$$

wobei in diesem Beispiel $x = \{\pi^*, \sigma^*\}$. Das Übergangsdipolmoment wiederum ist stark abhängig vom Charakter des Zielorbitals. In Abbildung 2.4 (rechts) sind die Übergangsdipolmomente durch einen grünen bzw. blauen Pfeil schematisch dargestellt. Das Übergangsdipolmoment der σ^* -Resonanz (\underline{T}_{σ^*}) liegt parallel zur Kernverbindungsline der beiden Atomkerne. Das Übergangsdipolmoment der π^* -Resonanz (\underline{T}_{π^*}) liegt senkrecht zu \underline{T}_{σ^*} .

Aufgrund der Orientierung der Übergangsdipolmomente und des Intensitätsverhaltens lässt sich schlussfolgern, dass das Molekül aufrecht auf der Oberfläche steht. Mithilfe von Abbildung 2.4 (rechts) lässt sich dies einfach nachvollziehen: Breitet sich das Licht senkrecht zur Oberfläche aus, so ist \underline{E} parallel zu \underline{T}_{π^*} (Intensität maximal) und senkrecht zu \underline{T}_{σ^*} (Intensität minimal). Umgekehrt verhält es sich, wenn das Licht

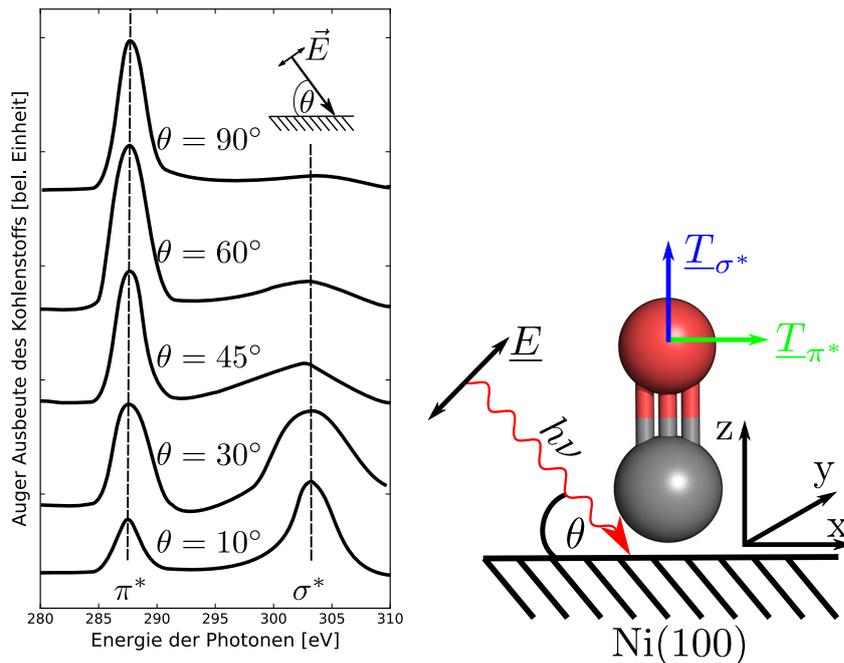


Abbildung 2.4: Links: Winkelabhängiges, schematisches NEXAFS-Spektrum eines CO-Moleküls auf einer Nickeloberfläche. Gezeigt sind zwei Resonanzen, deren Intensität stark vom Einfallswinkel der Röntgenstrahlung abhängt. Die π^* -Anregung tritt bei 287.5 eV auf. Die Intensität der Resonanz nimmt ab, je kleiner der Winkel zwischen Oberfläche und Ausbreitungsrichtung des Lichts ist. Umgekehrt verhält sich die sogenannte σ^* -Resonanz bei 302.5 eV. Die Intensität nimmt zu, je kleiner der Winkel zwischen Oberfläche und dem Vektor der Ausbreitungsrichtung ist. Rechts: Orientierung des CO-Moleküls auf der Nickeloberfläche (100). In grau (rot) dargestellt ist das Kohlenstoffatom (Sauerstoffatom). Der wellige rote Pfeil signalisiert die Ausbreitungsrichtung des Lichts. Der Einfallswinkel bezüglich der Oberfläche ist mit θ gekennzeichnet. Der Polarisationsvektor des Lichts (\underline{E}) ist senkrecht zu dieser Ausbreitung orientiert. Blau bzw. grün dargestellt sind die Übergangsdipolmomente der zwei angesprochenen Resonanzen (siehe Text). Das Spektrum wurde skizziert, in Anlehnung an ein Spektrum aus Referenz [14].

sich parallel zur Oberfläche ausbreitet. Falls das CO-Molekül parallel zur Oberfläche orientiert ist, tritt ein anderes Verhalten auf. Die Intensität der σ^* -Resonanz wäre maximal bei senkrecht einfallendem Licht. Mit kleiner werdendem Winkel sinkt die Intensität. Die π^* -Resonanzintensität würde sich umgekehrt verhalten.

3 Theoretische Methoden

3.1 Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

Die zentrale Größe, welche alle Informationen eines molekularen Systems enthält, ist die Wellenfunktion, Ψ . Beim Lösen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung werden stationäre Zustände erhalten (Gleichung 3.1).

$$\hat{H}\Psi(\{\underline{r}_i\}, \{\underline{R}_A\}) = E^{\text{tot}}\Psi(\{\underline{r}_i\}, \{\underline{R}_A\}) \quad (3.1)$$

Hierbei ist \hat{H} der molekulare, nichtrelativistische Hamiltonoperator, E^{tot} die Gesamtenergie des Systems im Zustand $\Psi(\{\underline{r}_i\}, \{\underline{R}_A\})$. $\{\underline{r}_i\}$ steht für die Ortskoordinaten der Elektronen und $\{\underline{R}_A\}$ repräsentiert die Kernkoordinaten. Der Spin der Elektronen wird zunächst vernachlässigt. Der nichtrelativistische, molekulare Hamiltonoperator in 3.1 hat in atomaren Einheiten die Form:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_A^M \frac{\nabla_A^2}{m_A} + \sum_A^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\underline{R}_A - \underline{R}_B|} \\ & -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{|\underline{r}_i - \underline{R}_A|} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} \quad . \end{aligned} \quad (3.2)$$

mit:

- ∇_A^2 - Quadrat des Nablaoperators $\nabla_A = \left(\frac{\partial}{\partial x_A}, \frac{\partial}{\partial y_A}, \frac{\partial}{\partial z_A} \right)$
- m_A - Masse des Kerns A
- M und N - Anzahl der Atomkerne bzw. Elektronen
- \underline{R}_A - Ort des Atoms A
- \underline{r}_i - Ort des Elektrons i
- Z_A - Kernladung des Atoms A .

Gleichung 3.1 kann nicht analytisch für molekulare Systeme gelöst werden. Lösungen existieren lediglich für sehr kleine Modellsysteme (Teilchen im Kasten, Wasserstoffatom oder den harmonischen Oszillator [46]). Um die Elektronenstruktur von Molekülen berechnen zu können, müssen Näherungen an diese Gleichung eingeführt werden.

3.2 Die Born-Oppenheimer Näherung

Gleichung 3.1 zeigt, dass die Wellenfunktion Ψ eine Funktion von zwei Gruppen von Variablen ist. Sie hängt einerseits von den Koordinaten der Elektronen $\{\underline{r}_i\}$ und andererseits von den Kernkoordinaten $\{\underline{R}_A\}$ ab. Die Born-Oppenheimer Näherung führt zu einer elektronischen Schrödingergleichung, bei der die Wellenfunktion nur noch eine Funktion der Elektronenkoordinaten ist.

In der Literatur existieren zwei Herleitungen [47, 48], von denen eine hier verwendet wird. Der Hamiltonoperator in Gleichung 3.2 kann umformuliert werden:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_A^M \frac{\nabla_A^2}{m_A} + \hat{H}_{\text{el}} \quad (3.3)$$

Für festgehaltene Kerne resultiert eine stationäre, elektronische, zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{\text{el}} \Psi_{\text{el},n}(\{\underline{r}_i\}; \{\underline{R}_A\}) = E_{\text{el},n} \Psi_{\text{el},n}(\{\underline{r}_i\}; \{\underline{R}_A\}) \quad , \quad (3.4)$$

in welcher die Wellenfunktion explizit von den Elektronenkoordinaten und parametrisch von den Kernkoordinaten abhängt. Da \hat{H}_{el} ein hermitescher Operator ist, sind die Lösungen orthogonal und können normiert werden (Gleichung 3.5).

$$\int \Psi_{\text{el},k}^*(\{\underline{r}_i\}; \{\underline{R}_A\}) \Psi_{\text{el},j}(\{\underline{r}_i\}; \{\underline{R}_A\}) d\underline{r} = \delta_{kj}$$

$$\langle \Psi_{\text{el},k} | \Psi_{\text{el},j} \rangle = \delta_{kj} \quad (3.5)$$

Die Gesamtwellenfunktion aus Gleichung 3.1 kann in der Basis dieser Lösungen

und Kernwellenfunktionen (Θ_n) entwickelt werden (Gleichung 3.6).

$$\begin{aligned}\Psi(\{\underline{r}_i\}, \{\underline{R}_A\}) &= \sum_n^{\infty} \Psi_{\text{el},n}(\{\underline{r}_i\}; \{\underline{R}_A\}) \Theta_n(\{\underline{R}_A\}) \\ &= \sum_n^{\infty} \Psi_{\text{el},n} \Theta_n\end{aligned}\quad (3.6)$$

Der untere Ausdruck ist eine kompaktere Schreibweise und wird in Gleichung 3.1 eingesetzt. Anschließend wird von rechts mit der komplex-konjugierten Wellenfunktion $(\Psi_{\text{el},j})^*$ multipliziert und über die Elektronenkoordinaten integriert (Gleichung 3.7 resultiert, unter Berücksichtigung von Gleichung 3.5),

$$\begin{aligned}E^{\text{tot}}\Theta_j &= \left(-\sum_A^M \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 + E_{\text{el},j} \right) \Theta_j + \sum_n^{\infty} \hat{C}_{jn} \Theta_n \quad \text{mit:} \\ \hat{C}_{jn} &= -\sum_A^M \frac{1}{2m_A} \left[\langle \Psi_{\text{el},j} | \nabla_A^2 | \Psi_{\text{el},n} \rangle + 2\langle \Psi_{\text{el},j} | \nabla_A | \Psi_{\text{el},n} \rangle (\nabla_A) \right],\end{aligned}\quad (3.7)$$

wobei die \hat{C}_{jn} als nicht-adiabatische Kopplungselemente bezeichnet werden. Bis jetzt wurden keine Näherungen gemacht. Diese werden jetzt eingeführt. Zunächst werden in der sogenannten Born-Huang (adiabatischen) Näherung (Gleichung 3.8) die *nicht-diagonalen* nicht-adiabatischen Kopplungselemente vernachlässigt (Gleichung 3.8). Der nächste Schritt vernachlässigt *alle* Terme, also auch die diagonalen Operatoren C_{jj}). Dies führt zur Born-Oppenheimer Näherung (Gleichung 3.9).

$$E_{\text{Hu}}\Theta_j = \left(-\sum_A^M \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 + E_{\text{el},j} + \hat{C}_{jj} \right) \Theta_j \quad (3.8)$$

$$E_{\text{BO}}\Theta_j = \left(-\sum_A^M \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 + E_{\text{el},j} \right) \Theta_j \quad (3.9)$$

Die Gleichung 3.8 und 3.9 sind sogenannte Kernschrödingergleichungen. Im Bild der Born-Oppenheimer Näherung bewegen sich die Atome auf Hyperpotentialflächen $E_{\text{el},j}$, welche mithilfe der elektronischen Schrödingergleichung (3.4) berechnet werden. Die Gesamtenergie sowie Eigenschaften, die von Kernbewegungen (Vibration, Translation, Rotation) abhängen, werden aus der Kernschrödingergleichung 3.9 gewonnen.

3.3 Näherungen für die elektronische Schrödingergleichung

Innerhalb der Born-Oppenheimer Näherung (Gleichung 3.9) ist die Berechnung der elektronischen Energie (Gleichung 3.4) die wesentliche Aufgabe. Unglücklicherweise kann auch diese Gleichung nur für sehr kleine Systeme numerisch exakt (z. B. Wasser [49], Ammoniak [50]) gelöst werden. Um die elektronische Energie von größeren, in der Chemie oder Biologie relevanten Molekülen zu berechnen, müssen Näherungen an die elektronische Schrödingergleichung gemacht werden.

Grundsätzlich bestehen zwei Möglichkeiten, die Gleichung 3.4 zu nähern:

1. Es werden Näherungen an den Hamiltonoperator gemacht.
2. Die Wellenfunktion wird genähert.

In der Quantenchemie ist die zweite Variante die übliche Vorgehensweise. Am einfachsten wird die Wellenfunktion durch eine sogenannte Slaterdeterminante genähert (Gleichung 3.10):

$$\Psi_{\text{el},n} \approx \Psi_n^{\text{D}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\underline{x}_1) & \chi_2(\underline{x}_1) & \cdots & \chi_N(\underline{x}_1) \\ \chi_1(\underline{x}_2) & \chi_2(\underline{x}_2) & \cdots & \chi_N(\underline{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\underline{x}_N) & \chi_2(\underline{x}_N) & \cdots & \chi_N(\underline{x}_N) \end{vmatrix} = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N\rangle \quad (3.10)$$

Dabei ist $\sqrt{1/N!}$ ein Normierungsfaktor, $\chi_i(\underline{x}_i)$ sind Einelektronenfunktionen (genauer Spinorbitale) als Funktion der Elektronenfreiheitsgrade \underline{x}_i . Diese setzen sich zusammen aus der Ortskoordinate (\underline{r}_i) und einer Spinkoordinate (ω_i):

$$\underline{x}_i = \{\underline{r}_i, \omega_i\} \quad . \quad (3.11)$$

Ferner ist $|\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N\rangle$ eine Kurzschreibweise. Die Spinorbitale sind untereinander orthonormal und sie sind ein Produkt aus einem Raumorbital und einer Spinfunktion:

$$\int \chi_i^*(\underline{x}) \chi_j(\underline{x}) d\underline{x} = \delta_{ij} \quad (3.12)$$

$$\chi_i(\underline{x}_j) = \psi_i(\underline{r}_j) \cdot \begin{cases} \alpha(\omega_j) \\ \beta(\omega_j) \end{cases} \quad . \quad (3.13)$$

Da bisher relativistische Effekte vernachlässigt wurden, muss der Spin an dieser Stelle eingeführt werden.

Die Spinfunktionen $\alpha(\omega_i)$ und $\beta(\omega_i)$ haben folgende Eigenschaften:

$$\begin{aligned} \int d\omega \alpha^*(\omega) \alpha(\omega) &= \langle \alpha | \alpha \rangle = 1 \\ \int d\omega \beta^*(\omega) \alpha(\omega) &= \int d\omega \alpha^*(\omega) \beta(\omega) = \langle \beta | \alpha \rangle = \langle \alpha | \beta \rangle = 0 \end{aligned} \quad . \quad (3.14)$$

Genau wie die Notwendigkeit der Einführung des Elektronenspins, liegt der Wahl der Determinantenform ein Quanteneffekt zugrunde. Dieser Effekt ist das sogenannte Antisymmetrie-Prinzip. Es gilt für alle Fermionen, zu denen Elektronen gehören. Diese Teilchen zeichnen sich durch einen halbzahligen Spin aus. Die Wellenfunktion ändert ihr Vorzeichen, falls zwei Koordinaten vertauscht werden:

$$\Psi_{\text{el},n}(\underline{x}_1, \dots, \underline{x}_i, \dots, \underline{x}_j, \dots, \underline{x}_N) = -\Psi_{\text{el},n}(\underline{x}_1, \dots, \underline{x}_j, \dots, \underline{x}_i, \dots, \underline{x}_N) \quad . \quad (3.15)$$

Eine Slaterdeterminante erfüllt diese Eigenschaft. Somit wird die Vielteilchenwellenfunktion $\Psi_{\text{el},n}$ durch ein antisymmetrisches Produkt aus orthonormalen Einteilchenwellenfunktionen genähert.

3.3.1 Die Hartree-Fock-Methode

Die im vorherigen Kapitel eingeführten Näherung an die exakte elektronische Vielteilchenwellenfunktion, die Slaterdeterminante, kann für die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung 3.4 verwendet werden. Im Folgenden wird der Superskript ($\Psi_n^D \rightarrow \Psi_n$) weggelassen. Es wird der Energieerwartungswert einer Slaterdeterminante berechnet:

$$\int \Psi_n^* \hat{H}_{\text{el}} \Psi_n d\underline{x} = E_n \quad (3.16)$$

$$\langle \Psi_n | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi_n \rangle = E_n \quad (3.17)$$

Die Frage, welche Lösung die beste Näherung an die tatsächliche elektronische Wellenfunktion ist, wird durch das Variationsprinzip beantwortet [51]. Es zeigt sich, dass jede Testfunktion stets eine höhere Energie als die exakte Lösung (Grundzustand) hat:

$$E_{\text{el},0} \leq \tilde{E} = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H}_{\text{el}} | \tilde{\Psi} \rangle \quad . \quad (3.18)$$

$\tilde{\Psi}$ ist dabei eine beliebige, normierte Testfunktion (zum Beispiel eine Slaterdeterminante). Das bedeutet, dass die Funktion mit dem niedrigsten Eigenwert E_0

(Gleichung 3.17) bezüglich der Energie, die beste Approximation an die exakte elektronische Energie $E_{\text{el},0}$ darstellt. Somit muss:

$$\langle \Psi_0 | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi_0 \rangle = E_0 \quad (3.19)$$

$$\langle \chi_1 \chi_2 \dots \chi_N | \hat{H}_{\text{el}} | \chi_1 \chi_2 \dots \chi_N \rangle = E_0 \quad (3.20)$$

gelöst werden (wobei wir annehmen, dass E_0 der niedrigste Energieeigenwert ist). Gleichung 3.20 stellt den Energieerwartungswert einer Slaterdeterminante dar. Dieser kann folgendermaßen formuliert werden:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi_0 \rangle = \sum_a^N \langle a | \hat{h} | a \rangle + \sum_a^N \sum_{b>a}^N \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle \quad (3.21)$$

mit:

$$\langle a | \hat{h} | a \rangle = \int \chi_a^*(\underline{x}_1) \left(-\frac{\nabla^2}{2} - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\underline{r}_1 - \underline{R}_A|} \right) \chi_a(\underline{x}_1) d\underline{x}_1 \quad (3.22)$$

$$\langle ab | ab \rangle = \int \int \chi_a^*(\underline{x}_1) \chi_b^*(\underline{x}_2) \frac{1}{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|} \chi_a(\underline{x}_1) \chi_b(\underline{x}_2) d\underline{x}_1 d\underline{x}_2 \quad (3.23)$$

$$\langle ab | ba \rangle = \int \int \chi_a^*(\underline{x}_1) \chi_b^*(\underline{x}_2) \frac{1}{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|} \chi_b(\underline{x}_1) \chi_a(\underline{x}_2) d\underline{x}_1 d\underline{x}_2 \quad (3.24)$$

Die Hartree-Fock-Methode wird dazu verwendet, diejenigen Spinorbitale zu finden, welche die niedrigste Energie liefern. Das mathematische Problem wird dabei mithilfe einer Lagrange-Funktion formuliert (Gleichung 3.25):

$$L = E_0 - \sum_a \sum_b \epsilon_{ab} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}) \quad (3.25)$$

Der zweite Teil der Gleichung garantiert die Orthonormalität der Spinorbitale. Es wird gefordert, dass diese Funktion stationär ist (Gleichung 3.26):

$$\delta L = \delta E_0 - \sum_{ab} \epsilon_{ab} (\langle \delta \chi_a | \chi_b \rangle + \langle \chi_a | \delta \chi_b \rangle) = 0 \quad (3.26)$$

Mit der zusätzlichen Forderung, dass die nicht-diagonal Elemente der Lagrange-Multiplikatoren durch mathematische Operationen verschwinden ($\epsilon_{ab} = 0$ für $a \neq b$), resultieren die kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen:

$$\hat{f}(\underline{x}_1) \chi_a(\underline{x}_1) = \epsilon_a \chi_a(\underline{x}_1) \quad (3.27)$$

ϵ_a ist dabei der Eigenwert zum Orbital χ_a und wird als Orbitalenergie interpretiert. Dabei ist \hat{f} der sogenannte Fock-Operator:

$$\hat{f}(\underline{x}_1) = \hat{h}(\underline{x}_1) + \sum_b^N \left(\hat{J}_b(\underline{x}_1) - \hat{K}_b(\underline{x}_1) \right) \quad (3.28)$$

Dabei ist $\hat{J}_b(\underline{x}_1)$ der Coulomb- und $\hat{K}_b(\underline{x}_1)$ der Austauschoperator:

$$\hat{J}_b(\underline{x}_1) \chi_a(\underline{x}_1) = \left[\int \chi_b^*(\underline{x}_2) \frac{1}{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|} \chi_b(\underline{x}_2) d\underline{x}_2 \right] \chi_a(\underline{x}_1) \quad (3.29)$$

$$\hat{K}_b(\underline{x}_1) \chi_a(\underline{x}_1) = \left[\int \chi_b^*(\underline{x}_2) \frac{1}{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|} \chi_a(\underline{x}_2) d\underline{x}_2 \right] \chi_b(\underline{x}_1) \quad . \quad (3.30)$$

Wie in Gleichung 3.27 und 3.28 zu sehen, hängt die Bestimmungsgleichung für ein Spinorbital von allen anderen Spinorbitalen ab. Das bedeutet, die Gleichung kann nur iterativ gelöst werden. Dies geschieht im sogenannten SCF-Verfahren (engl.: *Self-Consistent Field*) [51].

Beschränkte Hartree-Fock-Rechnungen

Bisher wurden für die Spinorbitale der Hartree-Fock-Methode keine Einschränkungen gemacht. Jedes Spinorbital ist ein Produkt aus einem Raumorbital und einer Spinfunktion (Gleichung 3.12). Für den Fall, dass es sich bei dem System um eine geschlossenschalige Elektronenkonfiguration handelt, resultieren Orbitale mit paarweise identischen Raumorbitalen. Für einen solchen Fall können die Bestimmungsgleichungen etwas vereinfacht werden [51]. Es wird dann von einer beschränkten (engl.: *restricted*) Hartree-Fock-Rechnung (RHF) gesprochen. Der Fock-Operator hat dann folgende Gestalt:

$$\hat{f}(\underline{r}_1) = \hat{h}(\underline{r}_1) + \sum_b^{N/2} \left(2\hat{J}_b(\underline{r}_1) - \hat{K}_b(\underline{r}_1) \right) \quad . \quad (3.31)$$

$\hat{J}_b(\underline{r}_1)$ und $\hat{K}_b(\underline{r}_1)$ sind Austausch- und Coulomboperatoren, wie in Gleichung 3.29 und 3.30, die hier auf nur auf Raumorbitale wirken. Die beschränkten Hartree-Fock-Gleichungen lauten somit:

$$\hat{f}(\underline{r}_1) \psi_a(\underline{r}_1) = \epsilon_a \psi_a(\underline{r}_1) \quad . \quad (3.32)$$

Unbeschränkte Hartree-Fock-Rechnungen

Für den Fall, dass es sich bei dem zu berechnenden System um ein offenschaliges System handelt, können zwei Hartree-Fock-Varianten verwendet werden. Die erste ist eine unbeschränkte (engl.: *unrestricted*) Hartree-Fock-Rechnung (UHF). Alle Raumorbitale werden separat optimiert. Gleichung 3.28 kann umformuliert werden, sodass für jeden Spin ein Fock-Operator resultiert:

$$\hat{f}^\alpha(r_1) = \hat{h}(r_1) + \sum_a^{N^\alpha} \left(\hat{J}_a^\alpha(r_1) - \hat{K}_a^\alpha(r_1) \right) + \sum_a^{N^\beta} \hat{J}_a^\beta(r_1) \quad (3.33)$$

$$\hat{f}^\beta(r_1) = \hat{h}(r_1) + \sum_a^{N^\beta} \left(\hat{J}_a^\beta(r_1) - \hat{K}_a^\beta(r_1) \right) + \sum_a^{N^\alpha} \hat{J}_a^\alpha(r_1) \quad . \quad (3.34)$$

Beide Fock-Operatoren sind nicht unabhängig voneinander. Durch den letzten additiven Term sind beide Ausdrücke gekoppelt. Die Coulomb- und Austauschoperatoren erhalten zusätzlich einen Index. Dieser gibt den Spin an, zwischen denen die Wechselwirkungen berechnet werden. Die unbeschränkten Hartree-Fock-Gleichungen lauten:

$$\hat{f}^\alpha(r_1) \psi_a^\alpha = \epsilon_a^\alpha \psi_a^\alpha \quad (3.35)$$

$$\hat{f}^\beta(r_1) \psi_a^\beta = \epsilon_a^\beta \psi_a^\beta \quad , \quad (3.36)$$

d.h. man erhält unterschiedliche räumliche Orbitale und Orbitalenergien für α - und β -Spins.

Beschränkt-offenschalige Hartree-Fock-Rechnungen

Die zweite Variante offenschalige Systeme mit einer ungeraden Anzahl an Elektronen zu behandeln, ist die beschränkt-offenschalige (engl.: *restricted open-shell*) Hartree-Fock-Methode. Die Orbitale werden in zwei Gruppen unterteilt. Die erste besteht aus den doppelt besetzten Orbitalen. Die zweite Gruppe enthält diejenigen Orbitale, die einfach besetzt sind. Am Ende der Rechnung resultieren Spinorbitale, die paarweise identische Raumorbitale (und Orbitalenergien) haben. Für den Fock-Operator existieren unterschiedliche Formulierungen [52, 53, 54].

3.3.2 Konfigurationswechselwirkung

Die mit Hartree-Fock berechnete Energie (im Basissatzlimit, siehe unten) unterscheidet von der exakten elektronischen Energie um die Korrelationsenergie [51]:

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{el},0} - E_0 \quad . \quad (3.37)$$

Eine Möglichkeit diese Korrelationsenergie zu berechnen, ist die Konfigurationswechselwirkung (engl.: *Configuration Interaction, CI*). Dabei wird die Wellenfunktion in der Basis angeregter Slaterdeterminanten entwickelt [51]:

$$\Psi_n^{\text{CI}} = c_n^{\text{ref}} \Psi^{\text{ref}} + \sum_{a,r} c_{a,n}^r \Psi_a^r + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab,n}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc,n}^{rst} \Psi_{abc}^{rst} \dots \quad . \quad (3.38)$$

Hierbei ist Ψ^{ref} in der Regel die Hartree-Fock-Wellenfunktion. Ψ_a^r , Ψ_{ab}^{rs} und Ψ_{abc}^{rst} bezeichnen die einfach-, zweifach- und dreifach-angeregten Slaterdeterminanten, wobei a , b und c für besetzte und r , s sowie t für unbesetzte Orbitale stehen. Ψ_{abc}^{rst} repräsentiert dann die Determinante, bei der Anregungen von a , b und c in r , s und t stattfinden.

In der Praxis wird die Entwicklung 3.38 meist nur bis zu einer gewissen Ordnung durchgeführt. Je nachdem, an welchem Punkt die Entwicklung der Wellenfunktion abgebrochen wird, spricht man von CIS (nur Einfachanregungen, engl.: *Configuration Interaction Singles*), CISD (Einfach und Zweifachanregungen, engl.: *Configuration Interaction Singles Doubles*) oder CISDT (Einfach-, Zweifach- und Dreifachanregungen, engl.: *Configuration Interaction Singles Doubles Triples*). Werden Anregungen bis zur höchsten (N-ten) Ordnung berücksichtigt, so handelt es sich um eine Full-CI-Rechnung (FCI).

Um die Grundzustandsenergie des Systems zu berechnen, werden die Koeffizienten $c_0^{\text{ref}}, c_{a,0}^r, c_{ab,0}^{rs}, \dots$ gesucht, für die der Energieerwartungswert $\langle \Psi_0^{\text{CI}} | \hat{H} | \Psi_0^{\text{CI}} \rangle$ minimal wird. Dazu wird die sogenannte CI-Matrix diagonalisiert:

$$\underline{\underline{H}}^{\text{CI}} \underline{C}_n = E_n \underline{C}_n \quad , \quad (3.39)$$

wobei die Vektoren \underline{C}_n die Koeffizienten zum Zustand n beinhalten und $\underline{\underline{H}}^{\text{CI}}$ die Matricelemente des Hamiltonoperators in der Basis der angeregten Slaterdeterminanten [55]. Wird die CI-Matrix voll diagonalisiert, werden alle angeregten Zustände erhalten ($n > 0$).

Die Anzahl der angeregten Slaterdeterminanten in Gleichung 3.38 wächst sehr schnell mit der Größe des Basissatzes (siehe unten) und der Ordnung der Entwicklung (CIS, CISD, etc.) der Wellenfunktion. CIS-Rechnungen können für die Berechnungen von angeregten Zuständen größerer Systeme noch durchgeführt werden. CISD- und genauere Rechnungen sind dagegen beschränkt auf kleine molekulare Systeme.

3.4 Dichtefunktionaltheorie

3.4.1 Die Hohenberg-Kohn Theoreme

Die Dichtefunktionaltheorie ist eine weitere Methode um die Elektronenstruktur von molekularen Systemen zu berechnen. Sie beruht auf den beiden Hohenberg-Kohn Theoremen [56].

1. Hohenberg-Kohn Theorem: *”Das externe Potential V_{ext} ist ein **eindeutiges** Funktional der Elektronendichte, $\rho(\underline{r})$. Da das externe Potential den Hamiltonoperator festlegt, ist die Vielteilchenwellenfunktion des Grundzustandes ein **eindeutiges** Funktional der Elektronendichte $\rho(\underline{r})$. ”*

Für den Fall, dass kein äußeres elektrisches Feld angelegt wird, entspricht das externe Potential der attraktiven Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den Kernen:

$$V_{ext} = - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{|\underline{r}_i - \underline{R}_A|} \quad . \quad (3.40)$$

Die Elektronendichte ist die zentrale Größe der Dichtefunktionaltheorie und ist in Gleichung 3.41 definiert:

$$\rho(\underline{r}) = \rho(\underline{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi_{el,0}(\underline{r}_1, \underline{r}_2 \dots \underline{r}_N)|^2 d\underline{r}_2 d\underline{r}_3 \dots d\underline{r}_N \quad . \quad (3.41)$$

Wichtig ist, dass das externe Potential *eindeutig* definiert ist durch die Elektronendichte [56]. Daraus folgt, dass die Grundzustandsenergie als Funktional der Elektronendichte geschrieben werden kann:

$$E_{el,0}[\rho(\underline{r})] = T[\rho(\underline{r})] + E_{ee}[\rho(\underline{r})] + E_{ext}[\rho(\underline{r})] \quad . \quad (3.42)$$

Die ersten beiden Terme in Gleichung 3.42 beschreiben die kinetische Energie $T[\rho(\underline{r})]$ der Elektronen und deren abstoßende Wechselwirkung $E_{ee}[\rho(\underline{r})]$. Diese beiden Funktionale sind universell, das bedeutet sie sind systemunabhängig. Häufig werden diese beiden Funktionale auch zum sogenannten Hohenberg-Kohn-Funktional zusammengefasst. Im Gegensatz dazu ist der dritte Term $E_{\text{ext}}[\rho(\underline{r})]$ vom zu untersuchenden System abhängig.

2. Hohenberg-Kohn Theorem: *”Es existiert ein Variationsprinzip für Dichten. Das Variationsprinzip für den Grundzustand lautet:”*

$$E_{\text{el},0}[\rho_0(\underline{r})] \leq E[\tilde{\rho}(\underline{r})] \quad . \quad (3.43)$$

$E_{\text{el},0}$ ist hierbei die Grundzustandsenergie mit der Elektronendichte $\rho_0(\underline{r})$. Die Energie $E[\tilde{\rho}(\underline{r})]$ einer Testdichte $\tilde{\rho}(\underline{r})$ ist immer größer oder gleich der Grundzustandsenergie. Gleichung 3.43 ist damit das Analogon zu Gleichung 3.18. Der Beweis kann in Referenz [56, 57] gefunden werden. Diese beiden Theoreme bilden die Grundlage für die Berechnung der Grundzustandsenergie auf Basis der Elektronendichte. Das erste Hohenberg-Kohn Theorem liefert die Rechtfertigung, die Elektronendichte als eine zu variierende Größe zu verwenden. Das zweite Hohenberg-Kohn Theorem garantiert, dass jede Testelektronendichte eine höhere Energie liefert als die Grundzustandsenergie. Die bisher unbeantwortete Frage ist die nach der expliziten Form der Energiefunktionale in Gleichung 3.42.

3.4.2 Die Kohn-Sham-Gleichungen

Dieser Abschnitt beschreibt, wie eine Grundzustandsrechnung mithilfe der Dichtefunktionaltheorie in der Praxis meistens durchgeführt wird. Gleichung 3.42 hat augenscheinlich eine sehr einfache Struktur, allerdings ist der erste Term komplett, der zweite teilweise unbekannt. Die bekannteste und bisher erfolgreichste Vorgehensweise ist das sogenannte Kohn-Sham-Verfahren. Zunächst wird die Gleichung 3.42 umformuliert:

$$E[\rho(\underline{r})] = T[\rho(\underline{r})] + J[\rho(\underline{r})] + E_{\text{ncl}}[\rho(\underline{r})] + E_{\text{ext}}[\rho(\underline{r})] \quad . \quad (3.44)$$

Mit diesem Ansatz haben wir den bekannten, klassischen Coulombterm ($J[\rho(\underline{r})]$) aus der Elektron-Elektron-Wechselwirkung extrahiert. Das kinetische Energiefunktional zusammen mit dem nicht-klassischen Teil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ($E_{\text{ncl}}[\rho(\underline{r})]$) sind die verbleibenden unbekanntenen Größen.

Die Idee des Kohn-Sham-Verfahrens ist es, ein Referenzsystem von nicht explizit wechselwirkenden Teilchen (Elektronen) zu erzeugen. Ein solches System hätte den Hamiltonoperator:

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_s(\underline{r}_i) \quad (3.45)$$

Die Grundzustandswellenfunktion eines solchen Referenzsystems ist eine Slaterdeterminante wie in Gleichung 3.10, konstruiert mit sogenannten Kohn-Sham-Orbitalen $\chi^{\text{KS}}(\underline{x})$. Das Potential V_s wird so gewählt, dass die Elektronendichte des Referenzsystems gleich der des tatsächlichen Systems ist:

$$\rho_S(\underline{r}) = \rho_0(\underline{r}) = \sum_i^N \int d\omega |\chi_i^{\text{KS}}(\underline{r}, \omega)|^2 = \sum_i^N |\psi_i^{\text{KS}}(\underline{r})|^2 \quad (3.46)$$

Die Kohn-Sham-Orbitale sind ebenfalls ein Produkt aus einem Raumorbital und einer Spinfunktion:

$$\chi_i^{\text{KS}}(\underline{r}_j, \omega_j) = \psi_i^{\text{KS}}(\underline{r}_j) \begin{cases} \alpha(\omega_j) \\ \beta(\omega_j) \end{cases} \quad (3.47)$$

Durch die Einführung des Referenzsystems kann das kinetische Energiefunktional als Summe der kinetischen Energie des Referenzsystems und einer Korrektur

$$T[\rho(\underline{r})] = T_s \left[\left\{ \psi_i^{\text{KS}}(\underline{r}) \right\} \right] + T_c[\rho(\underline{r})] \quad (3.48)$$

geschrieben werden. Die kinetische Energie des Referenzsystems lässt sich berechnen durch:

$$T_s \left[\left\{ \psi_i^{\text{KS}}(\underline{r}) \right\} \right] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i^{\text{KS}} | \nabla^2 | \psi_i^{\text{KS}} \rangle \quad , \quad (3.49)$$

mit der Definition

$$E_{\text{xc}}[\rho(\underline{r})] = T_c[\rho(\underline{r})] + E_{\text{ncl}}[\rho(\underline{r})] \quad (3.50)$$

kann Gleichung 3.42 umgeschrieben werden:

$$E[\rho(\underline{r})] = T_s \left[\left\{ \psi_i^{\text{KS}}(\underline{r}) \right\} \right] + J[\rho(\underline{r})] + E_{\text{ext}}[\rho(\underline{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\underline{r})] \quad . \quad (3.51)$$

Alle unbekanntenen Energiefunktionale sind Teil des sogenannten Austausch-Korrelations-Funktional E_{xc} . Abschließend bleibt die Frage zu beantworten, wie die Kohn-Sham-Orbitale bestimmt werden. In Referenz [57] werden die Bestimmungsgleichungen für die Kohn-Sham-Orbitale mithilfe der Variationsrechnung hergeleitet. Diese ähneln den Hartree-Fock-Gleichungen, die Spinfunktion wurde dabei integriert:

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \left[\int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_2 + V_{xc}(r_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{|R_A - r_1|} \right] \right) \psi_i^{KS}(r_1) \\ & = \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_s(r_1) \right) \psi_i^{KS}(r_1) = \hat{f}^{KS}(r_1) \psi_i^{KS}(r_1) = \epsilon_i \psi_i^{KS}(r_1) \quad . \quad (3.52) \end{aligned}$$

Der unbekannte Term in Gleichung 3.52 ist das Austausch-Korrelations-Potential V_{xc} . Es ist definiert als Funktionalableitung des (ebenfalls unbekanntenen) Austausch-Korrelations-Energiefunktional:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (3.53)$$

Diese Funktionale müssen in allen praktischen Rechnungen approximiert werden. Die Funktionale lassen sich nach ihrer Abhängigkeit von der Elektronendichte (oder Ableitungen der Elektronendichte) sowie der Beimischung von „exaktem“ (Hartree-Fock-artigem) Austausch klassifizieren. Ein Überblick über die wichtigsten Dichtefunktionale ist in Tabelle 3.1 gegeben.

Tabelle 3.1: Einteilung verschiedener Typen von Austausch-Korrelations-Funktionalen. Typischerweise nimmt die Genauigkeit in der Beschreibung von Molekülen von oben nach unten zu. Die Abkürzungen haben folgende Bedeutung: LDA: Local Density Approximation ; GGA: Generalized Gradient Approximation; VWN: Vosko-Wilk-Nusair [58]; LYP: Lee-Yang-Parr [59]; PW91: Perdew-Wang [60]; PBE: Perdew-Burke-Ernzerhof [61]; B95: Funktional von Becke aus dem Jahr 1995 [62]; B3LYP: Zusammengesetztes Funktional mit drei Parametern, besteht aus dem Funktional von Becke aus dem Jahr 1988 [63, 64, 65], VWN- und dem LYP-Funktional [59]; PBE0: Perdew-Burke-Ernzerhof mit 25% exaktem Austausch [66].

Bezeichnung	Abhängigkeit von der Dichte	Beispiele
LDA	$f[\rho(r)]$	VWN
GGA	$f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$	LYP, PW91, PBE
Meta-GGA	$f[\rho(r), \nabla\rho(r), \Delta\rho(r)]$	B95
Hybrid-GGA	$f[\rho(r), \nabla\rho(r), \Delta\rho(r)] + \text{exakter Austausch}$	B3LYP, PBE0

Mit der entsprechenden Näherung für das Austausch-Korrelations-Funktional kann Gleichung 3.52 gelöst werden. Da auch hier die Lösung für ein Kohn-Sham-Orbital abhängig von den anderen Kohn-Sham-Orbitalen ist, muss das SCF-Verfahren analog zur Hartree-Fock-Methode angewendet werden. Ebenfalls existieren auch für die Kohn-Sham-Gleichung beschränkte (RKS, für engl.: *Restricted Kohn-Sham*), unbeschränkte (UKS, für engl.: *Unrestricted Kohn-Sham*) und beschränkt-offenschalige (ROKS, für engl.: *Restricted Open-shell Kohn-Sham*) Varianten.

3.4.3 Dispersionskorrektur

Gängige DFT-Funktionale vernachlässigen die langreichweitigen inter- und intramolekularen Dispersionswechselwirkungen [67]. Als Folge wurden in der Vergangenheit viele Methoden entwickelt, um diesen Nachteil zu korrigieren. Eine häufig verwendete Methode ist die sogenannte DFT-D3-Korrektur von Grimme *et al.* [68]. In diesem Ansatz wird die DFT-Grundzustandsenergie um einen Term korrigiert

$$E_{\text{DFT-D3}} = E_{\text{KS}} - E_{\text{disp}} \quad , \quad (3.54)$$

dabei ist E_{KS} die mittels der Kohn-Sham-Gleichungen berechnete elektronische Grundzustandsenergie eines molekularen Systems. Der Energiebeitrag der Dispersion ergibt sich aus zwei Komponenten (siehe Gleichung 3.55):

$$E_{\text{disp}} = E^{(2)} + E^{(3)} \quad . \quad (3.55)$$

$E^{(2)}$ ist dabei der Term, der für die Wechselwirkungen zwischen zwei Atomen verantwortlich ist. $E^{(3)}$ berücksichtigt die Wechselwirkungen zwischen drei Atomen. Beide Terme sind in Gleichung 3.56 definiert:

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \sum_{A,B} \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}) \\ E^{(3)} &= \sum_{A,B,C} f_{d,(3)}(\bar{r}_{ABC}) E^{ABC} \quad . \end{aligned} \quad (3.56)$$

Die Summe $\sum_{A,B}$ geht dabei über Paare von Atomen A,B unter der Vermeidung von Doppelzählungen und Selbstwechselwirkungen, s_n ist ein funktionalabhängiger Skalierungsfaktor, C_n^{AB} der Dispersionsparameter n-ter Ordnung und r_{AB} der Abstand zwischen den zwei Atomen A und B. $f_{d,n}$ ist ein abstandsabhängiger

Dämpfungsparameter und ist folgendermaßen definiert:

$$f_{d,n}(r_{AB}) = \frac{1}{1 + 6 (r_{AB} / (s_{r,n} R_0^{AB}))^{-\alpha_n}} \quad . \quad (3.57)$$

$s_{r,n}$ ist dabei ein Skalierungsfaktor für den Radiusgrenzwert $R_0^{AB} = \sqrt{\frac{C_8^{AB}}{C_6^{AB}}}$, welcher aus den Dispersionskoeffizienten berechnet wird. α_n ist ein weiterer Parameter, der den Abfall der Dämpfungsfunktion bestimmt. Üblicherweise wird der Wert für $\alpha_6 = 14$ und $\alpha_8 = 16$ gesetzt. Die Summe $\sum_{A,B,C}$ summiert über die Terme der Dreikörperwechselwirkungen. \bar{r}_{ABC} ist der gemittelte Abstand zwischen den drei Atomen. Die Dämpfungsfunktion $f_{d,(3)}(\bar{r}_{A,B,C})$ hat hierbei dieselbe Gestalt wie Gleichung 3.57, mit den Parametern $\alpha = 16$ und $s_r = 4/3$. Der Wert E^{ABC} ist folgendermaßen definiert:

$$E^{ABC} = \frac{C_9^{ABC} (3 \cos(\theta_a) \cos(\theta_b) \cos(\theta_c) + 1)}{(r_{AB} r_{BC} r_{CA})^3} \quad . \quad (3.58)$$

wobei θ_a , θ_b und θ_c die Winkel zwischen den drei Atomen A B und C sind. C_9^{ABC} ist der Dispersionskoeffizient, welcher wiederum aus den Koeffizienten niederer Ordnung genähert werden kann:

$$C_9^{ABC} \approx -\sqrt{C_6^{AB} C_6^{AC} C_6^{BC}} \quad . \quad (3.59)$$

Das Minuszeichen ist hier erforderlich, damit eine attraktive Wechselwirkung resultiert. Die Dispersionskoeffizienten sechster Ordnung werden mithilfe von *ab initio* Rechnungen bestimmt [68].

3.4.4 Periodische Systeme

Für die Berechnung von unendlich ausgedehnten Kristallen können sogenannte periodische Rechnungen durchgeführt werden. Das System wird durch eine Einheitszelle beschrieben, welche durch drei Vektoren (im Falle von drei Dimensionen) \underline{a}_1 , \underline{a}_2 und \underline{a}_3 charakterisiert wird. Das Potential ist periodisch, das heißt es ist invariant unter der Translation der Gittervektoren $\{\underline{R}\}$:

$$V(\underline{r} + \underline{R}) = V(\underline{r}) \quad , \quad (3.60)$$

$$\underline{R} = n_1 \underline{a}_1 + n_2 \underline{a}_2 + n_3 \underline{a}_3 \quad . \quad (3.61)$$

Hierbei sind n_1 , n_2 und n_3 ganze Zahlen. Die Kohn-Sham-Orbitale haben in einem solchen System die folgende Struktur (Gleichung 3.62, nach dem Bloch-Theorem [69]):

$$\psi_{i,\underline{k}}(\underline{r}) = e^{i\underline{k}\underline{r}} u_{i,\underline{k}}(\underline{r}) \quad , \quad (3.62)$$

wobei \underline{k} ein Vektor ist, der in der sogenannten 1. Brillouin-Zone liegt. Diese ist Teil des reziproken Raums, dessen Einheitsvektoren folgendermaßen konstruiert werden:

$$\underline{b}_1 = 2\pi \frac{\underline{a}_2 \times \underline{a}_3}{\underline{a}_1 \cdot (\underline{a}_2 \times \underline{a}_3)} \quad \underline{b}_2 = 2\pi \frac{\underline{a}_1 \times \underline{a}_3}{\underline{a}_1 \cdot (\underline{a}_2 \times \underline{a}_3)} \quad \underline{b}_3 = 2\pi \frac{\underline{a}_1 \times \underline{a}_2}{\underline{a}_1 \cdot (\underline{a}_2 \times \underline{a}_3)} \quad . \quad (3.63)$$

Der Ursprung des reziproken Raumes wird als Γ -Punkt bezeichnet. Hier ist $\underline{k} = (0, 0, 0)$. Von diesem Ursprung aus begrenzen die senkrecht-halbierenden Flächen der Verbindungsgeraden zu den nächsten Gitterpunkten die 1. Brillouin-Zone [69]. Eine derart konstruierte Einheitszelle wird auch als Wigner-Seitz-Zelle bezeichnet. Auch der reziproke Raum ist periodisch, sodass:

$$\psi_{i,\underline{k}} = \psi_{i,\underline{k}+\underline{K}} \quad \text{mit:} \quad (3.64)$$

$$\underline{K} = m_1 \underline{b}_1 + m_2 \underline{b}_2 + m_3 \underline{b}_3 \quad (3.65)$$

Für viele Größen muss über alle Punkte des reziproken Raums gemittelt werden. Aufgrund der Periodizität nach Gleichung 3.64, reduziert sich die Mittelung auf die 1. Brillouin-Zone. So berechnet sich beispielsweise die Elektronendichte folgendermaßen:

$$\rho(\underline{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_i \sum_k |\psi_{i,\underline{k}}(\underline{r})|^2 \quad (3.66)$$

Wobei \sum_k über alle N_k Punkte der 1. Brillouin-Zone geht, und \sum_i über alle besetzten Orbitale. Da in einer Rechnung nur über eine endliche Zahl an k -Punkten gemittelt werden kann, wurden Schemata entwickelt, um wichtige Punkte der 1. Brillouin-Zone abzudecken. Das sogenannte Monkhorst-Pack-Gitter [70] wird sehr häufig verwendet.

3.5 Basissätze

Die Hartree-Fock- (Gleichung 3.27) und Kohn-Sham-Gleichungen (Gleichung 3.52) haben eine vergleichbare Struktur. Bisher unerwähnt ist, in welcher Art und Weise die Gestalt der Orbitale variiert werden können um schließlich die Energie zu minimieren. Der entscheidende Schritt ist die Einführung einer Basis. Dies wird am

Beispiel der Kohn-Sham-Orbitale gezeigt (Gleichung 3.67):

$$\psi_i^{\text{KS}}(\underline{r}_1) = \sum_{\nu}^K C_{\nu i} \phi_{\nu}(\underline{r}_1) \quad . \quad (3.67)$$

Dieser Ausdruck wird in Gleichung 3.52 eingesetzt und von links mit der konjugiert-komplexen Basisfunktion $\phi_{\mu}(\underline{r}_1)^*$ multipliziert und über den Raum integriert. Dies ergibt:

$$\sum_{\nu}^K C_{\nu i} \int \phi_{\mu}(\underline{r}_1)^* \hat{f}^{\text{KS}} \phi_{\nu}(\underline{r}_1) = \epsilon_i \sum_{\nu}^K C_{\nu i} \int \phi_{\mu}(\underline{r}_1)^* \phi_{\nu}(\underline{r}_1) \quad , \quad (3.68)$$

mit den Definitionen,

$$\begin{aligned} (\underline{\underline{F}}^{\text{KS}})_{\mu\nu} &= \int \phi_{\mu}(\underline{r}_1)^* \hat{f}^{\text{KS}} \phi_{\nu}(\underline{r}_1) d\underline{r}_1 \\ &= -\frac{1}{2} \int \phi_{\mu}(\underline{r}_1)^* \nabla^2 \phi_{\nu}(\underline{r}_1) d\underline{r}_1 - \int \phi_{\mu}(\underline{r}_1)^* \sum_A^M \frac{Z_A}{|\underline{R}_A - \underline{r}_1|} \phi_{\nu}(\underline{r}_1) d\underline{r}_1 \\ &\quad + \int \int \phi_{\mu}(\underline{r}_1)^* \frac{\rho(\underline{r}_2)}{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|} \phi_{\nu}(\underline{r}_1) d\underline{r}_2 + \int \phi_{\mu}(\underline{r}_1)^* V_{\text{xc}}(\underline{r}_1) \phi_{\nu}(\underline{r}_1) d\underline{r}_1 \end{aligned} \quad (3.69)$$

$$(\underline{\underline{S}})_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(\underline{r}_1)^* \phi_{\nu}(\underline{r}_1) d\underline{r}_1 \quad (3.70)$$

erhält man die Kohn-Sham-Gleichungen in Form eines allgemeinen Matrixeigenwertproblems:

$$\sum_{\nu}^K (\underline{\underline{F}}^{\text{KS}})_{\mu\nu} (\underline{\underline{C}})_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu}^K (\underline{\underline{S}})_{\mu\nu} (\underline{\underline{C}})_{\nu i} \quad (3.71)$$

$$\underline{\underline{F}}^{\text{KS}} \underline{\underline{C}}_i = \epsilon_i \underline{\underline{S}} \underline{\underline{C}}_i \quad . \quad (3.72)$$

$\underline{\underline{F}}^{\text{KS}}$ wird als Kohn-Sham-Matrix bezeichnet, $\underline{\underline{C}}_i$ der Koeffizientenvektor zum Orbital i und $\underline{\underline{S}}$ die Überlappmatrix. ϵ_i ist der Eigenwert des Orbitals i . Die Elektronendichte wird in der Basissatzexpansion folgendermaßen geschrieben:

$$\rho(\underline{r}) = \sum_i^N \int d\omega |\chi_i^{\text{KS}}(\underline{r}, \omega)|^2 = \sum_i^N \sum_{\mu}^K \sum_{\nu}^K C_{\mu i} C_{\nu i}^* \phi_{\mu}(\underline{r}) \phi_{\nu}(\underline{r})^* \quad (3.73)$$

Häufig wird noch die sogenannte Ladungsdichtebindungsordnungsmatrix definiert:

$$\left(\underline{P}\right)_{\mu\nu} = \sum_i^N C_{\mu i} C_{\nu i}^* \quad (3.74)$$

Die Menge aller Basisfunktionen $\{\phi_\nu\}$ bildet den sogenannten Basissatz. Je größer der Basissatz ist, desto besser kann das System beschrieben werden. Allerdings steigt auch der rechnerische Aufwand. Vom sogenannten Basissatzlimit wird gesprochen, wenn eine Eigenschaft (zum Beispiel die Energie) konstant bleibt, selbst wenn man mehr Basisfunktionen benutzt. In der Praxis werden verschiedene Arten von Basissätzen benutzt. Im Folgenden werden einige davon vorgestellt.

Gaußbasen werden sehr häufig bei Elektronenstrukturmethoden eingesetzt. Die Basisfunktionen werden dabei meist atomzentriert im Raum orientiert und sollen Atomorbitale repräsentieren. Üblicherweise besteht eine Basisfunktion ihrerseits aus einer Linearkombination von kartesischen Gaußfunktionen [51]:

$$\phi_\nu(\underline{r} - \underline{R}_A) = \sum_p^L d_{p\nu} x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\alpha r^2} \quad . \quad (3.75)$$

Dabei ist \underline{R}_A die Position des Atoms A, L gibt den Grad der Kontraktion an, $d_{p\nu}$ ist der Kontraktionskoeffizient und l_x , l_y und l_z addieren sich zur Drehimpulsquantenzahl $l = l_x + l_y + l_z$ des Orbitals. Sehr häufig werden Basissätze verwendet, bei denen zwischen Rumpf- und Valenzorbitalen unterschieden wird. So werden die Rumpforbitale meist stärker kontrahiert als die Valenzorbitale. Letztere werden häufig durch mehrere Basisfunktionen repräsentiert. Dies wird dann als „Split-Valence-Basissatz“ bezeichnet.

Ebene Wellen und Pseudopotentiale werden sehr oft in periodischen Rechnungen verwendet. Dabei werden die Kristallorbitale folgendermaßen entwickelt:

$$\psi_{n,\underline{k}}(\underline{r}) = \sum_K c_n(\underline{k}, \underline{K}) e^{i(\underline{k}+\underline{K})\underline{r}} = e^{i(\underline{k}\cdot\underline{r})} \sum_K c_n(\underline{k}, \underline{K}) e^{i(\underline{K}\cdot\underline{r})} \quad , \quad (3.76)$$

wobei \underline{k} ein k-Punkt in der 1. Brillouin-Zone ist und \underline{K} die ebenen Wellen charakterisiert. Diese haben die Periodizität der Einheitszelle. Dies wird erreicht wenn \underline{K} folgendermaßen definiert wird:

$$\underline{K} = m_1 \cdot \underline{b}_1 + m_2 \cdot \underline{b}_2 + m_3 \cdot \underline{b}_3 \quad , \quad (3.77)$$

wobei \underline{b}_1 , \underline{b}_2 und \underline{b}_3 die Gittervektoren des reziproken Raumes sind (siehe Gleichung 3.63). m_1 , m_2 und m_3 sind ganze Zahlen. Die Entwicklung der Basis wird dann mit Hilfe eines Maximalwerts der kinetischen Energie kontrolliert (in atomaren Einheiten):

$$E_{cut} < \frac{1}{2} |\underline{K}|^2 \quad (3.78)$$

Dieser Grenzwert (engl.: *Cutoff*) der kinetischen Energie ist entscheidend für den Rechenaufwand und die Genauigkeit.

Da die Wellenfunktionen im kernnahen Bereich einen sehr stark oszillierenden Charakter haben, werden ebene Wellen mit sehr hohen kinetischen Energien benötigt. Dies erhöht den Rechenaufwand erheblich. Daher wird das Coulombpotential des Atomkerns durch ein sogenanntes Pseudopotential ersetzt. Dieses wird so gewählt, dass die Molekülorbitale im kernnahen Bereich (meist bis zu einem Grenzwert r_c) deutlich glatter verlaufen. Kernnahe Atomorbitale können zusätzlich in das Pseudopotential integriert werden. Der Begriff Pseudopotential wird für eine Reihe verschiedener Varianten (normerhaltenden Pseudopotentiale [71], ultrasofte Pseudopotentiale [72], PAW-Potentiale (engl.: *Projector Augmented Wave*) [73], etc.) verwendet.

Speziell die PAW-Potentiale spielen für diese Arbeit eine besondere Rolle. Der Raum wird bei diesem Verfahren in zwei Bereiche aufgeteilt: (i) Der Raum in der unmittelbaren Nähe der Atomkerne wird als U_A bezeichnet. Dieser Raum ist sphärisch mit einem festgelegten Radius r_c , welcher für jedes Atom A unterschiedlich sein kann. (ii) Der Raum zwischen den Sphären wird mit I bezeichnet. Die Molekülorbitale werden mithilfe einer linearen Transformation folgendermaßen ausgedrückt:

$$\psi_n(\underline{r}) = \hat{T} \tilde{\psi}_n(\underline{r}) \quad . \quad (3.79)$$

Dabei ist $\tilde{\psi}_n(\underline{r})$ die sogenannte Pseudowellenfunktion. Diese verläuft im gesamten Raum „weich“ und kann sehr einfach mit Hilfe von ebenen Wellen beschrieben werden. An der Grenze der Sphären U_A und im Bereich I stimmt die Pseudowellenfunktion mit dem Molekülorbital überein ($\tilde{\psi}_n(\underline{r}) = \psi_n(\underline{r})$ für $r > r_c$). Die Molekülorbitale setzen sich folgendermaßen zusammen:

$$\psi_n = \tilde{\psi}_n(\underline{r}) + \sum_A \left(\psi_n^A(\underline{r} - \underline{R}_A) - \tilde{\psi}_n^A(\underline{r} - \underline{R}_A) \right) \quad . \quad (3.80)$$

Die Summe \sum_A geht über alle Atomkerne. $\psi_n^A(\underline{r} - \underline{R}_A)$ und $\tilde{\psi}_n^A(\underline{r} - \underline{R}_A)$ beschreiben stark oszillierende und glatt verlaufende Anteile innerhalb der Sphäre U_A . Für $r > r_c$ heben sich beide Anteile komplett auf. Die Anteile $\psi_n^A(\underline{r} - \underline{R}_A)$ werden vorher aus Berechnungen des isolierten Atoms gewonnen. Die Kohn-Sham-Gleichungen werden so transformiert, dass nur $\tilde{\psi}_n(\underline{r})$ in der Basis ebener Wellen optimiert wird.

Die Methode hat zwei grundsätzliche Vorteile: (i) Durch die geschickte Aufteilung des Raumes und die Aufspaltung der Molekülorbitale in verschiedene Anteile können diese sehr effizient optimiert werden. (ii) Die Molekülorbitale ψ_n können zu jedem Zeitpunkt über die Gleichung 3.80 rekonstruiert werden. Dies ist später für die Berechnung der NEXAFS-Spektren wichtig.

Die GAPW-Methode (engl: *Gaussian and Augmented Plane Wave*) [74] ist im CP2K-Programm [75] implementiert. Es handelt sich dabei um eine geschickte Verwendung von atomzentrierten Gaußfunktionen in Kombination mit ebenen Wellen (als Hilfsbasis). Der Simulationsraum wird auch hier aufgeteilt in atomzentrierte Sphären U_A (für A Atome) und einen Zwischenraum. Die Methode ist der oben vorgestellten PAW-Methode sehr ähnlich. Innerhalb des Zwischenraumes variiert die Elektronendichte sehr langsam. In den kernnahen Sphären innerhalb U_A variiert sie dagegen sehr schnell. Im GAPW-Formalismus wird die Elektronendichte folgendermaßen separiert:

$$\rho(\underline{r}) = \tilde{\rho}(\underline{r}) - \tilde{\rho}^l(\underline{r}) + \rho^l(\underline{r}) \quad (3.81)$$

Dabei ist $\tilde{\rho}(\underline{r})$ die weiche (schwach oszillierende) Elektronendichte, die im gesamten Raum existiert. Die Dichten $\tilde{\rho}^l(\underline{r})$ und $\rho^l(\underline{r})$ sind „weiche“ und „harte“ lokale Elektronendichten, die durch atomzentrierte Beiträge beschrieben werden:

$$\tilde{\rho}^l(\underline{r}) = \sum_A \tilde{\rho}_A^l(\underline{r}) \quad (3.82)$$

$$\rho^l(\underline{r}) = \sum_A \rho_A^l(\underline{r}) \quad . \quad (3.83)$$

Durch die Aufteilung der Elektronendichte können unterschiedliche Bereiche des Raumes mit den effizientesten Methoden behandelt werden. Daraus resultiert dann ein deutlicher Rechenzeitvorteil besonders bei großen Systemen. Zusätzlich werden

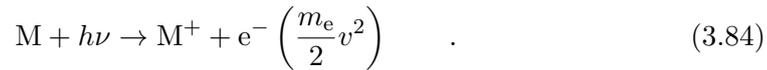
die kernnahen Elektronen explizit behandelt und nicht etwa in ein Pseudopotential integriert. Aus diesem Grund wurde diese Methode häufig für die Berechnung der XP- und NEXAFS-Spektroskopie verwendet.

3.6 Methoden zur Simulation röntgeninduzierter Prozesse

In den vorangegangenen Abschnitten wurde vorrangig die Theorie zur Berechnung der Grundzustandsenergie bzw. des Grundzustandes behandelt. Im Folgenden wird die Berechnung elektronisch angeregter Zustände beschrieben. Der Fokus liegt dabei auf Prozessen, die von Röntgenstrahlung induziert werden. Hierzu zählt die XPS und NEXAFS. Eine Einführung beider Methoden wurde bereits in Kapitel 2.1 und 2.2 gegeben.

3.6.1 Berechnung von XP-Spektren

Der physikalische Prozess, welcher die Grundlage für die XP-Spektroskopie liefert, kann folgendermaßen formuliert werden:



Dabei ist M das System (bzw. M^+ das ionisierte System) mit der Energie $E(M)$ (bzw. $E(M^+)$) und $h\nu$ ist die Energie der eingestrahlenen Röntgenphotonen. $e^- \left(\frac{m_e}{2} v^2 \right)$ ist das emittierte Photoelektron, welches eine zu messende kinetische Energie ($E_{\text{kin}} = \frac{m_e}{2} v^2$, mit der Masse m_e und der Geschwindigkeit v) hat. Wir können zunächst annehmen, dass die kinetische Energie des emittierten Elektrons Null ergibt. Damit wäre die benötigte Energie exakt gleich der Bindungsenergie des Elektrons:

$$E_B = h\nu = E(M^+) - E(M) = E^{N-1} - E^N = \text{IP} \quad . \quad (3.85)$$

Dabei ist E^{N-1} die Energie des Kations und E^N die Energie des neutralen Systems. Für die theoretische Beschreibung der Bindungs- bzw. Ionisationsenergie existieren unterschiedliche Methoden. Eine effektive und einfache Methode ist die Verwendung von **Koopmans' Theorem**. Das Ionisationspotential (oder die Bindungsenergie des Elektrons) ist dabei

$$\begin{aligned} E_B &= \langle \Psi_i^{N-1} | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi_i^{N-1} \rangle - \langle \Psi^N | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi^N \rangle \\ &= E^{N-1} - E^N = -\epsilon_i \quad , \end{aligned} \quad (3.86)$$

näherungsweise der negative Eigenwert ϵ_i des Orbitals des neutralen Moleküls, aus dem ionisiert wird. Die Interpretation der Orbitalenergie als negative Bindungsenergie gilt streng genommen nur im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie. Die Slaterdeterminante Ψ^N ist die Grundzustandsdeterminante für N Elektronen. Der Determinante Ψ_i^{N-1} fehlt ein Elektron im Spinorbital χ_i . In Referenz [51] kann die Herleitung gefunden werden.

Bei der Berechnung des Ionisationspotentials mittels Koopmans' Theorem werden zwei Fehler gemacht: (i) Alle Orbitale sind eingefroren. Das bedeutet, die anderen Elektronen haben keine Möglichkeit auf den Ionisationsprozess zu reagieren. (ii) Bedingt durch die Verwendung der Hartree-Fock-Methode, wird keine Korrelation berücksichtigt (siehe Abschnitt 3.3.2). Für die Dichtefunktionaltheorie existiert mit Janak's Theorem ein analoger Ansatz [76]. Um die angesprochenen Fehler zu vermeiden, werden meist verbesserte Methoden verwendet. Hierzu zählen die Transition-State-Methode und die Δ -Methode.

Die **Transition-State-Methode** wurde ursprünglich von Slater [77] entwickelt. Im Einelektronenbild ist der Ionisationsprozess die Änderung der Besetzungszahl eines Orbitals von 1 (im Anfangszustand) zu 0 (im Endzustand). Die Idee von Slater ist es, diesen Prozess durch einen Zustand zwischen Anfangs- und Endzustand zu nähern. Dabei erhält das entsprechende Orbital eine Besetzungszahl von 1/2. Dieser Transition-State wird variationell optimiert. Das bedeutet, dass eine Rechnung durchgeführt wird, bei der die Besetzungszahl des i-ten Orbitals (ein Rumpforbital, z. B. 1s) auf 1/2 gesetzt wird. Das Ionisationspotential ist ebenfalls der negative Eigenwert des Orbitals. In der Literatur wurden auch andere Besetzungszahlen verwendet. Beispielsweise verwendet die Methode von Williams *et al.* eine Besetzungszahl von 1/3 [78]. Diese Methode wurde sehr intensiv von Chong *et al.* [79, 80, 81] zur Untersuchung verschiedenster Systeme verwendet.

Der Vorteil dieser Methode ist, dass weiterhin nur eine Rechnung benötigt wird (wie bei Koopmans' Theorem). Außerdem wird durch die variationelle Optimierung des Zustandes auch Relaxation berücksichtigt. Bei der Verwendung der Dichtefunktionaltheorie ist außerdem Korrelation enthalten.

Die **Δ -Methode** liefert häufig sehr gute berechnete Ionisationspotentiale verglichen mit dem Experiment. Im Unterschied zu Koopmans' Theorem und der Transition-State-Methode werden hier zwei Rechnungen benötigt. Gleichung 3.86

wird dafür umformuliert:

$$\text{IP} = \langle \Psi_i^{N-1} | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi_i^{N-1} \rangle - \langle \Psi^N | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi^N \rangle \quad . \quad (3.87)$$

Die Slaterdeterminante Ψ_i^{N-1} enthält dabei nicht dieselben Raumorbitale wie der Grundzustand Ψ^N . Stattdessen wird der ionisierte Endzustand variationell optimiert. Die besondere Schwierigkeit dabei ist die Manipulation der Besetzungszahlen im SCF. Im Vergleich zu Koopmans' Theorem werden bei der Δ -Methode Relaxationseffekte berücksichtigt. Durch die Verwendung von Post-Hartree-Fock-Methoden oder der DFT, wird auch die Korrelationsenergie mit berücksichtigt. Auf Seiten der Post-Hartree-Fock-Methoden wurden beispielsweise Δ -MP2 [82, 83], Δ -MCSCF [82, 84] und Δ -CCSD [85] durchgeführt. Wegen des relativ geringen Rechenaufwandes und der sehr guten Ergebnisse (verglichen mit dem Experiment), wird die DFT sehr häufig verwendet [86, 87]. Oft wird dann von der Δ -Kohn-Sham-Methode (Δ -KS) gesprochen.

Zusammenfassend wurden drei gängige Methoden vorgestellt. Koopmans' Theorem und die Transition-State-Methode berechnen das Ionisationspotential mithilfe eines Orbitaleigenwertes. Koopmans' Theorem verwendet dabei die Spinorbitale des Grundzustandes, die Transition-State-Methode nutzt die Spinorbitale eines Zwischenzustandes (mit fraktioneller Orbitalbesetzung). Bei der Δ -Methode werden Anfangs- und Endzustand einzeln optimiert.

3.6.2 Berechnung von NEXAFS-Anregungen

Im Unterschied zur XPS werden die Elektronen bei NEXAFS nicht bis ins Ionisationskontinuum, sondern in unbesetzte Zustände angeregt. Dies ist vereinfacht in Abbildung 2.2 gezeigt. Physikalisch interagiert das molekulare System mit einem elektromagnetischen Feld. Die Absorption von Photonen führt dazu, dass das System vom Grundzustand in einen hoch angeregten Zustand überführt wird. Im Einelektronenbild werden kernnahe Elektronen in unbesetzte Molekülorbitale angeregt.

Eine geeignete Methode, um diese Prozesse zu behandeln, ist die sogenannte zeitabhängige Störungstheorie. Diese kann verwendet werden, wenn die externe Störung (in unserem Fall ein elektromagnetisches Feld) klein ist. Zusätzlich muss

sich der Hamiltonoperator separieren lassen [88]:

$$\hat{H}_{\text{el}} = \hat{H}_{\text{el},0} + \hat{V}(t) \quad . \quad (3.88)$$

$\hat{H}_{\text{el},0}$ ist hierbei der ungestörte Hamiltonoperator und $\hat{V}(t)$ eine zeitabhängige Störung. Die Lösungen des ungestörten Hamiltonoperators seien bekannt:

$$\hat{H}_{\text{el},0}\Psi_n = E_n\Psi_n \quad . \quad (3.89)$$

Die zeitabhängige Störung wird ab dem Zeitpunkt $t=0$ eingeschaltet. Da der Hamiltonoperator \hat{H}_{el} jetzt zeitabhängig ist, muss die zeitabhängige elektronische Schrödingergleichung gelöst werden:

$$i\frac{d\Theta(t)}{dt} = (\hat{H}_{\text{el},0} + \hat{V}(t))\Theta(t) \quad (3.90)$$

Die Wellenfunktion $\Theta(t)$ wird dann in den Eigenzuständen von $\hat{H}_{\text{el},0}$ entwickelt:

$$\Theta(t) = \sum_n c_n(t) e^{-iE_n t} \Psi_n \quad . \quad (3.91)$$

Mithilfe der zeitabhängigen Störungstheorie werden Übergangsraten zwischen den ungestörten Zuständen Ψ_n in Abhängigkeit der Störung $\hat{V}(t)$ berechnet [88]. In unserem Fall interagiert ein molekulares System mit einer harmonischen Störung der Form:

$$\hat{V}(t) = \hat{v} \exp(-i\omega t) + \hat{v}^\dagger \exp(i\omega t) \quad . \quad (3.92)$$

\hat{v} ist ein allgemeiner zeitunabhängiger Störoperator und ω die Frequenz der harmonischen Störung $\hat{V}(t)$. Für $t \rightarrow \infty$ wird für die Übergangsrate der Absorption (Gleichung 3.93) erhalten [92]:

$$\Gamma_{if}^{\text{abs}} = 2\pi |\langle \Psi_f | \hat{v} | \Psi_i \rangle|^2 \gamma(\omega) \quad . \quad (3.93)$$

Hierbei ist $\gamma(\omega)$ eine kontinuierliche Zustandsdichte. Diese Gleichung wird oft als Fermis Goldene Regel bezeichnet.

Mit dieser Gleichung kann der Absorptionsquerschnitt als Funktion der Frequenz

(bzw. Energie) ω der eingestrahnten Photonen erhalten werden [92]:

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha \omega \sum_f \left| \langle \Psi_f | \underline{\epsilon} \cdot \hat{\underline{\mu}} | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \omega) \quad . \quad (3.94)$$

Hierbei ist:

- $\sigma(\omega)$ - der Absorptionsquerschnitt
- α - die Feinstrukturkonstante
- $\underline{\epsilon}$ - der Polarisationsvektor des eingestrahnten Lichts
- $\hat{\underline{\mu}}$ - Dipoloperator für Elektronen $\hat{\underline{\mu}} = -\sum_j \underline{r}_j$
- Ψ_i, Ψ_f - Anfangs- und Endzustand
- $\delta(E_f - E_i - \omega)$ - diskrete Zustandsdichte
- E_i, E_f - Energien des Ausgangs- bzw. Endzustandes
- $\langle \Psi_f | \hat{\underline{\mu}} | \Psi_i \rangle$ - Übergangsdipolmoment der Übergänge zwischen Ψ_i und Ψ_f

Dabei wurde als harmonische Störung ein elektrodynamisches Feld in der semi-klassischen Dipolnäherung verwendet. Das bedeutet dass:

1. Das Feld wird klassisch, das System quantenmechanisch behandelt.
2. Der Einfluss des magnetischen Feldes wird vernachlässigt.
3. Die Lichtwellenlänge λ wird als sehr viel größer als die Moleküldimension angenommen.

Gleichung 3.94 stellt den Ausgangspunkt für alle Spektrensimulationen dar. Die zentralen Größen dieser Gleichung sind die Übergangsdipolmomente. Für deren Berechnung existieren viele Methoden.

Auf Seiten der wellenfunktionsbasierten Methoden wurden beispielsweise die Konfigurationwechselwirkung [93, 94, 95], die ADC- [96, 97] (engl.: *Algebraic Diagrammatic Construction*), die SAC-CI- [98, 99] (engl.: *Symmetry Adapted Cluster/Configuration Interaction*) und Coupled-Cluster-Methoden [100, 101] benutzt. Diese korrelierten Methoden sind häufig in der Lage, das experimentelle Spektrum zu reproduzieren. Der Nachteil dieser Methoden liegt in dem rechnerischen Aufwand. Aus diesem Grund können meist nur die Spektren kleiner Systeme berechnet werden.

Für die Berechnung größerer Systeme können Methoden der DFT verwendet werden. Eine Möglichkeit ist die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT, engl.: *Time-Dependent Density Functional Theory*) [102, 103, 104]. Speziell für Anregungen kernnaher Elektronen wurden eigens Austausch-Korrelations-Funktionale

entwickelt [105]. Eine alternative Methode im Rahmen der DFT ist die sogenannte Transition-Potential-Methode. Diese Methode wird im nächsten Abschnitt genauer vorgestellt.

Die Transition-Potential-Methode

Zur Berechnung des Absorptionsquerschnittes für Röntgenabsorptionsspektren (Gleichung 3.94) wird eine Vielzahl hoch angeregter Zustände, Ψ_f , benötigt. In der Regel bedeutet dies einen erheblichen Rechenaufwand.

Um den Aufwand zu verringern, werden Näherungen verwendet. Zunächst soll der Prozess der Röntgenabsorption als ein Einelektronenprozess gesehen werden, bei dem ein Elektron aus einem kernnahen Orbital (zum Beispiel C1s oder O1s) in ein unbesetztes Orbital (LUMO, LUMO+1...) angeregt wird. In diesem Fall könnte beispielsweise Slaters Transition-State-Methode verwendet werden. Dabei wird ein „halbes Elektron“ in das kernnahe und ein weiteres „halbes Elektron“ in das unbesetzte Zielorbital gesetzt. Der Nachteil ist, dass für alle leeren Zielorbitale eine Rechnung durchgeführt werden müsste, was einen erheblichen Rechenaufwand bedeutet.

Um dieses Problem zu umgehen, wird die Besetzung im Zielorbital vernachlässigt. Damit resultiert eine Rechnung, bei der ein halbes Elektron im kernnahen Orbital vorliegt. Dies ist analog zur Transition-State Methode für kernnahe Ionisierungen. Diese Näherung wird als Transition-Potential-Methode (TP-DFT) [106] bezeichnet und wurde in der Vergangenheit sehr häufig benutzt [107, 108, 109, 110, 111]. So ergeben sich alle Anregungen in unbesetzte Orbitale mit Hilfe einer einzigen Rechnung. Diese Rechnung ist dadurch charakterisiert, dass das kernnahe Orbital eine Besetzungszahl von 0.5 besitzt. Als Folge werden die Rechnungen entweder im beschränkt-offenschaligen oder unbeschränkten Schema durchgeführt. Gleichung 3.94 ändert sich im Rahmen dieser Näherung zu folgendem Ausdruck:

$$\sigma_i(\omega) = 4\pi^2\alpha\omega \sum_f |\langle \psi_f | \underline{\epsilon} \cdot \underline{r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f - \omega) \quad , \quad (3.95)$$

wobei ψ_i und ψ_f Molekülorbitale und E_i und E_f Orbitalenergien sind. Die verwendeten Orbitale haben den Spin, den auch das kernnahe Orbital mit halben Elektron hat. Der Absorptionsquerschnitt σ_i erhält einen Index. Dieser kennzeichnet an welchem Anregungszentrum die Absorption berechnet wird (bzw. für welches kernnahe

Orbital der Übergangszustand berechnet wird). In Systemen mit chemisch gleichen Anregungszentren (zum Beispiel mehreren Kohlenstoffatomen), müssen separate Rechnungen durchgeführt und die Spektren anschließend aufaddiert werden.

Die TP-DFT-Methode kann zusätzlich mit einer Δ -Kohn-Sham-Rechnung kombiniert werden. Das Ziel ist es, bessere Anregungsenergien zu erhalten. Ähnlich der Berechnung der Ionisationsenergie ergibt sich die Anregungsenergie aus der Differenz von zwei Energiewerten. Für eine Anregung aus einem 1s-Orbital würde folgender Ausdruck resultieren:

$$E_{1s \rightarrow \text{LUMO}} = E_{\text{xch}} - E_{\text{GS}} \quad . \quad (3.96)$$

Hier ist E_{xch} die Energie des ersten angeregten Zustands der Röntgenabsorption. Das 1s-Orbital enthält ein kernnahes Elektronenloch und ein Elektron im vorher ersten unbesetzten Orbital (LUMO, engl.: *lowest unoccupied molecular orbital*). E_{GS} ist die elektronische Grundzustandsenergie des Moleküls. Diese Methode wird auch als „Excited-Core-Hole“ (XCH) Rechnung bezeichnet. Das TP-DFT-Spektrum wird anschließend so verschoben, dass die erste Anregungsenergie mit der Δ -Kohn-Sham-Rechnung übereinstimmt.

Für die Berechnung des Spektrums mithilfe der TP-DFT-Methode ist man nicht auf die Besetzungszahl von 0.5 Elektronen für das kernnahe Orbital beschränkt. In der Literatur [112] wurden auch Rechnungen durchgeführt mit einer Besetzung von 0.0.

Das Einfrieren und Lokalisieren von Orbitalen ist in einigen Fällen erforderlich. Dabei werden die kanonischen Hartree-Fock- bzw. Kohn-Sham-Orbitale durch eine unitäre Transformation [55] in eine geeignetere Form überführt. Die Eigenschaften der Gesamtwellenfunktion oder die Elektronendichte werden dabei nicht beeinflusst. Ein Beispiel sind entartete kernnahe 1s-Orbitale, die sich über mehrere Anregungszentren delokalisiert haben. In solch einem Fall benutzt man Lokalisierungsmethoden [113, 114], um aus den delokalisierten Molekülorbitalen lokalisierte zu erhalten. Ein Vergleich aller gängigen Methoden ist in Referenz [114] gegeben. Eine Möglichkeit ist es die folgenden Matrix zu diagonalisieren:

$$\left(\underline{T}\right)_{ij} = \sqrt{\langle \psi_i | (r - \underline{R}_A)^2 | \psi_j \rangle} \quad . \quad (3.97)$$

Das Orbital mit dem kleinsten Eigenwert wird für die Berechnung der kernnahen Anregung verwendet. Um den lokalisierten Charakter zu erhalten, wird ein Orbital ein während der SCF-Zyklen eingefroren. Dies geschieht, indem die Fock-Matrix in die Basis der Molekülorbitale ($\underline{\underline{F}}_{\text{MO}}^{\text{KS}}$) transformiert wird (siehe auch [115]):

$$\underline{\underline{F}}_{\text{MO}}^{\text{KS}} = \underline{\underline{C}}^T \underline{\underline{F}}^{\text{KS}} \underline{\underline{C}} \quad . \quad (3.98)$$

$\underline{\underline{C}}$ ist hierbei die Koeffizientenmatrix der Molekülorbitale und $\underline{\underline{F}}^{\text{KS}}$ die Fock-Matrix in der Basis der Atomorbitale. Anschließend werden die nicht-diagonal Elemente des gewünschten Orbitals auf 0 gesetzt. Damit ist ein Block der Fock- bzw. Kohn-Sham-Matrix diagonal und das entsprechende Molekülorbital eingefroren. Dieser Ansatz wird manchmal als „Supersymmetrie“ bezeichnet.

TP-DFT im Rahmen periodischer Rechnungen können ebenfalls durchgeführt werden. Oft bedeutet dies, dass als Basis ebene Wellen in Kombination mit Pseudopotentialen benutzt werden. Da in den meisten Fällen die kernnahen Elektronen in die entsprechenden Potentiale integriert sind, sind einige Besonderheiten zu beachten:

(i) Es ist erforderlich, dass PAW-Potentiale verwendet werden. Diese ermöglichen es, die Wellenfunktion des kernnahen Orbitals zu rekonstruieren (siehe Abschnitt 3.5). Diese Wellenfunktion ψ_i wird zur Berechnung des Absorptionsquerschnitts in Gleichung 3.95 benötigt.

(ii) Um eine Rechnung mit einem Elektronenloch oder mit halber Besetzung durchzuführen, muss das PAW-Potential bereits beim Erstellen eine modifizierte Besetzungszahl haben.

(iii) In der Regel reicht es aus, die Elektronendichte des Übergangszustandes mit Hilfe eines groben k-Punkt Gitters zu berechnen. Im Anschluss daran, werden die unbesetzten Zustände an einem feinen k-Punkt Gitter mit Hilfe eines iterativen Verfahrens bestimmt. In dieser Arbeit wird der Formalismus von Taillefumier *et al.* benutzt [116].

Das Gesamtspektrum ergibt sich schließlich durch Addieren über alle Anregungszentren und zusätzlich über eine Mittlung über alle k-Punkte. Dabei werden nur Übergänge zwischen gleichen k-Punkten berücksichtigt ($\psi_{i,\underline{k}}$ und $\psi_{f,\underline{k}}$).

3.7 Molekulardynamik

Neben den bereits vorgestellten Methoden zur Berechnung der Elektronenstruktur, werden in diesem Kapitel die Methoden der Molekulardynamik (MD) behandelt. Dabei kann zwischen der klassischen und der *ab initio* Molekulardynamik unterschieden werden. In beiden Fällen werden die Atompositionen unter dem Einfluss einer Potentialfunktion propagiert. Es werden für alle Atome die Newtonschen Bewegungsgleichungen gelöst,

$$m_A \frac{d^2}{dt^2} \underline{R}_A = \underline{F}_A \quad , \quad (3.99)$$

wobei m_A die Masse des A-ten Atoms ist. Die Kraft \underline{F}_A , die auf das Atom A wirkt, lässt sich aus der potentiellen Energie E_{pot} berechnen:

$$\underline{F}_A = -\underline{\nabla}_A E_{\text{pot}} \quad . \quad (3.100)$$

Die potentielle Energie (E_{pot}) ist der entscheidende Term in jeder Molekulardynamik. Auf der einen Seite können analytische, empirische Potentiale verwendet werden (sogenannte Kraftfelder). Andererseits kann das Potential auch mithilfe von *ab initio* Elektronenstrukturmethoden berechnet werden. Beide Methoden werden nachfolgend genauer behandelt.

3.7.1 Klassische Molekulardynamik

Bei der klassischen Molekulardynamik wird die potentielle Energie durch ein Kraftfeld repräsentiert. Dieses ist in der Regel die Summe aus vielen Energiebeiträgen. In dieser Arbeit wurde das OPLS-AA (engl.: *Optimized Potentials for Liquid Simulations - All Atom*) [117, 118] Kraftfeld in Kombination mit dem GROMACS-Programm [119, 120] verwendet. Dies hat die folgende Form [117]:

$$E_{\text{pot}} = E_{\text{bind}} + E_{\text{wink}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{nBind}} \quad . \quad (3.101)$$

Dabei sind E_{bind} und E_{wink} die Energieanteile der kovalenten Bindungen zwischen zwei Atomen bzw. der Winkel zwischen drei Atomen. Beide Potentiale werden durch ein harmonisches Potential genähert (siehe Ref. [117]). Der Beitrag für die

Torsionswinkel wird in einer Fourierreihe entwickelt:

$$E_{\text{tors}} = \sum_{n=1} \frac{V_1^n}{2} [1 + \cos(\theta_n)] + \frac{V_2^n}{2} [1 - \cos(2 \cdot \theta_n)] + \frac{V_3^n}{2} [1 + \cos(3 \cdot \theta_n)] \quad . \quad (3.102)$$

Die Summe geht hier über alle Torsionswinkel. Dabei sind V_k^n ($k=1,2,3$) die Parameter zum n -ten Torsionswinkel θ_n . Der letzte Term (E_{nBind}) ist zuständig für nicht-bindende Wechselwirkungen und ist folgendermaßen definiert:

$$E_{\text{nBind}} = \sum_i^{\text{an A}} \sum_j^{\text{an B}} \left[\frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) \right] f_{ij} \quad . \quad (3.103)$$

q_i und q_j sind dabei die Partialladungen des i -ten und j -ten Atoms. r_{ij} ist der Abstand zwischen den beiden Atomen, σ_{ij} und ϵ_{ij} sind die Parameter für das verwendete Lennard-Jones-Potential. Für diese gilt außerdem $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii}\sigma_{jj}}$ und $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}$. Die Summen in Gleichung 3.103 laufen für intermolekulare Wechselwirkungen über die Atome des jeweiligen Moleküls. Für intramolekulare Wechselwirkungen laufen die Summen über Paare von Atomen ($j>i$), die weiter als drei Bindungen voneinander entfernt sind. Der Wert für f_{ij} ist stets 1.0, außer bei intramolekularen 1,4-Wechselwirkungen (hier nimmt er den Wert 0.5 an).

Um die Geschwindigkeiten und Atompositionen unter dem Einfluss des Kraftfeldes zu propagieren, wird ein Integrator benötigt. Verwendet wurde der sogenannte Leap-Frog-Integrator [121, 122]. Dieser wird standardmäßig in GROMACS aktiviert. Dabei werden die Geschwindigkeiten und Positionen der Atome folgendermaßen propagiert:

$$\underline{v}_A \left(t + \frac{1}{2}\Delta t \right) = \underline{v}_A \left(t - \frac{1}{2}\Delta t \right) + \frac{\Delta t}{m_A} \underline{F}(t) \quad (3.104)$$

$$\underline{r}(t + \Delta t) = \underline{r}(t) + \Delta t \underline{v}_A \left(t + \frac{1}{2}\Delta t \right) \quad . \quad (3.105)$$

Hierbei ist \underline{v}_A und \underline{r}_A die Geschwindigkeit bzw. Position des A -ten Atoms zum entsprechenden Zeitpunkt t . Δt ist ein zu wählender Zeitschritt. Über die Geschwindigkeiten der Atome kann zunächst der Zusammenhang zur kinetischen Energie und

anschließend zur Temperatur hergestellt werden:

$$E_{\text{kin}} = \sum_A \frac{m_A}{2} |v_A|^2 \quad (3.106)$$

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} N_F T k_B \quad . \quad (3.107)$$

Hier ist N_F die Anzahl der Freiheitsgrade und k_B die Boltzmann-Konstante. Um eine gewünschte Temperatur für das System einzustellen, werden sogenannte Thermostaten verwendet. Ein Vertreter ist der Berendsen-Thermostat [123]. Die zur Zeit t herrschende Temperatur T ändert sich exponentiell (mit einer Zeitkonstante τ) zur gewünschten Temperatur T_0 , nach folgender Gleichung:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau} \quad . \quad (3.108)$$

Ein Faktor λ , mit dem die einzelnen Atomgeschwindigkeiten (alle n_{TC} Schritte) multipliziert werden, um die Temperaturänderung zu bewerkstelligen, berechnet sich folgendermaßen [121]:

$$\lambda = \left[1 + \frac{n_{TC} \Delta t}{\tau_T} \left\{ \frac{T_0}{T \left(t - \frac{1}{2} \Delta t \right)} - 1 \right\} \right]^{1/2} \quad . \quad (3.109)$$

Die Konstante τ_T ist dabei proportional zu τ . Für den Druck existieren analoge Methoden (Bariostaten) [124].

3.7.2 *Ab Initio* Molekulardynamik

Neben der klassischen Molekulardynamik wurden auch *ab initio* Molekulardynamiken durchgeführt. Das Potential E_{pot} wird dabei mithilfe einer Elektronenstrukturmethode berechnet. In den meisten Fällen (und in dieser Arbeit) wird dabei die Dichtefunktionaltheorie (DFT) benutzt. Je nachdem, wie die elektronische Energie berechnet wird, können drei Arten von *ab initio* MDs unterschieden werden:

(i) Bei der Born-Oppenheimer Molekulardynamik (BOMD) wird in jedem Schritt der MD eine Optimierung der Orbitale vorgenommen. Praktisch wird zu jeder Konfiguration der Atompositionen eine DFT-Rechnung durchgeführt.

(ii) Bei der Ehrenfest-MD wird die Wellenfunktion einmal ausgerechnet und anschließend zusammen mit den Kernen in der Zeit propagiert. Diese Methode ist schneller, erfordert jedoch deutlich kürzere Schrittweiten.

(iii) Die dritte Methode, welche in dieser Arbeit verwendet wurde, ist die Car-Parrinello MD (CPMD) [48, 125]. In Kombination mit der Dichtefunktionaltheorie werden Bewegungsgleichungen für die Kohn-Sham-Orbitale eingeführt. Die Gleichung 3.100 wird folgendermaßen formuliert [48]:

$$m_A \frac{d^2}{dt^2} \underline{R}_A = -\nabla_A E_{\text{ks}} [\{\psi_i(\underline{r}, t)\}] \quad (3.110)$$

$$\mu \frac{d^2}{dt^2} \psi_i(\underline{r}, t) = -\hat{f}_{\text{KS}} \psi_i(\underline{r}, t) + \sum_j \epsilon_{ij} \psi_j(\underline{r}, t) \quad . \quad (3.111)$$

Dabei sind die $\psi_i(\underline{r}, t)$ die (jetzt zeitabhängigen) Kohn-Sham-Orbitale. μ ist dabei ein Parameter mit der Dimension Energie mal Zeit zum Quadrat. Häufig wird dieser als adiabatischer Parameter oder fiktive Elektronenmasse (in Anlehnung an die klassischen Bewegungsgleichungen) bezeichnet [48]. Wenn die Energie zu Beginn der Dynamik minimiert wird und die Orbitale anschließend nach dem Schema der CPMD propagiert werden, sind die resultierenden Energien nah an denen der BOMD. Dabei ist die CPMD deutlich effizienter als die BOMD.

4 Anwendungen

4.1 Einflüsse von Graphendefektstrukturen auf NEXAFS-Resonanzen

4.1.1 Einleitung und Motivation

Graphen ist ein zweidimensionaler Kristall, aufgebaut aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die sich im sogenannten Bienenwabemuster anordnen. Isoliert wurde es erstmals 2004 von Novoselov, Geim und Mitarbeitern [126]. Mehrere Schichten von Graphen bilden das bekannte Graphit. Geim und Novoselov erhielten für die Herstellung von Graphen 2010 den Nobelpreis für Physik [6].

Durch eine chemische Modifikation der Graphenoberfläche können die elektrischen und mechanischen Eigenschaften beeinflusst werden [127]. Eine vielversprechende Syntheseroute würde zunächst eine Halogenierung der Oberfläche mit Brom, Chlor oder Fluor vorsehen. Anschließend könnten die Halogenide sehr leicht mit anderen organischen Molekülen substituiert werden. Eine Bromierung von Graphen mittels Bromplasma wurde von Lippitz *et al.* [128] untersucht. Dabei wurde sogenanntes HOPG (engl.: *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) mit Bromplasma umgesetzt. Die Oberfläche wurde dem Plasma für unterschiedliche Zeiten ausgesetzt. Anschließend erfolgt eine Analyse mittels der NEXAFS- und XPS-Spektroskopie. Um den Einfluss der chemischen Effekte von den physikalischen Effekten zu trennen, wurde das HOPG zusätzlich mit Kryptonplasma umgesetzt. Krypton besitzt eine ähnliche Atommasse wie Brom, ist jedoch aufgrund seines Edelgascharakters chemisch inert.

Zur Erläuterung der experimentellen Befunde sind in Abbildung 4.1 die NEXAFS-Spektren gezeigt. Auf der linken Seite sind die für verschiedene Bromkonzentrationen gemessenen Spektren zu sehen. Die Spektren auf der rechten Seite beziehen sich auf die mit Krypton behandelten Oberflächen.

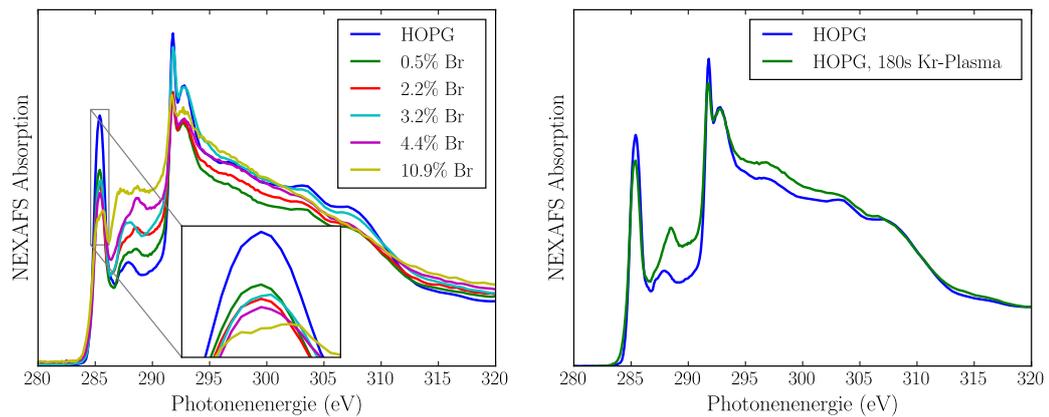


Abbildung 4.1: Experimentelles CK-NEXAFS-Spektrum von HOPG, welches entweder Brom- oder Kryptonplasma ausgesetzt wurde. Die Spektren in (a) zeigen die Systeme nach unterschiedlich langer Behandlung mit dem Bromplasma. Die Prozentangaben geben die mittels XPS bestimmten Atomkonzentrationen des Broms an. Zusätzlich ist der Bereich der π^* -Resonanz vergrößert gezeigt. Abbildung (b) zeigt das Spektrum, nachdem HOPG dem Kryptonplasma für 180 Sekunden ausgesetzt wurde. Die Spektren des unbehandelten HOPG sind zum Vergleich ebenfalls gezeigt (jeweils in blau). Alle Spektren sind auf die Absorptionskante normalisiert [14].

Das Spektrum von reinem HOPG ist im Wesentlichen von zwei Resonanzen dominiert. Bei 285.4 eV ist eine scharfe, intensive π^* -Resonanz zu sehen. Hier finden Übergänge von Kohlenstoff-1s-Elektronen in π^* -Orbitale statt. Die zweite Resonanz ist bei einer Photonenenergie von 292 eV zu sehen. Hierbei handelt es sich um die σ^* -Resonanz, welche hier eine Doppelresonanzstruktur hat. Diese besteht aus einer scharfen Resonanz bei 291.8 eV und einer breiteren Resonanz bei 292.0 eV. Zwischen der π^* - und σ^* -Resonanz ist ebenfalls eine Resonanz bei 287.9 eV zu sehen.

Unter dem Einfluss der Bromierung der Oberfläche ändert sich das NEXAFS-Spektrum von HOPG. Experimentell wurden die Atomkonzentrationen mithilfe der XPS ermittelt. Es ist zu sehen, dass sich das Spektrum unter dem Einfluss des Bromplasmas folgendermaßen verändert:

1. Die Intensität der π^* -Resonanz nimmt mit größer werdendem Bromanteil ab. Gleichzeitig verändert sich auch die Struktur der σ^* -Doppelresonanz. Die Intensität der breiteren Resonanz nimmt im Verhältnis zur scharfen Resonanz zu.

2. Neue Resonanzen entstehen zwischen der π^* - und der σ^* -Resonanz, im Energiebereich zwischen 286 eV und 290 eV.
3. Bei hohen Bromkonzentrationen verbreitert sich die π^* -Resonanz und spaltet auf.

Der genaue Ursprung der neuen Resonanzen ist nicht eindeutig bekannt. Einerseits kann Brom durch Additions- oder Substitutionsreaktionen Veränderungen der Elektronenstruktur und damit des NEXAFS-Spektrums hervorrufen. Andererseits ist es auch denkbar, dass physikalische Effekte, wie die Erzeugung von Fehlstellen, eine entscheidende Rolle spielen. Wie bereits oben erwähnt, wurden aus diesem Grund zusätzliche Experimente mit Kryptonplasma durchgeführt. Das NEXAFS-Spektrum einer HOPG-Oberfläche, welche Kryptonplasma für 180 Sekunden ausgesetzt war, ist in Abbildung 4.1 (rechts) gezeigt. In diesem Spektrum kann man beobachten, dass sowohl die π^* -, als auch die σ^* -Resonanz etwas an Intensität verlieren. Am deutlichsten ist jedoch der Intensitätszuwachs in der Region zwischen der π^* - und σ^* -Resonanz. Bereits auf reinem HOPG kann eine Resonanz schwacher Intensität beobachtet werden. Das Maximum dieser Resonanz verschiebt sich nach der Kryptonplasmabehandlung um 0.6 eV zu höheren Anregungsenergien (von 287.9 eV zu 288.5 eV).

Auch hier ist der genaue Ursprung der Veränderungen unbekannt. In diesem Kapitel wird mithilfe von Elektronenstrukturmethoden versucht, die beobachteten Veränderungen im NEXAFS-Spektrum zu erklären. Um die physikalischen Effekte zu untersuchen, werden Modelle von Graphenoberflächen mit Einzel-, Linien- und anderen Strukturdefekten simuliert. Die gewählten Modelle wurden vorher bereits von Banhart *et al.* experimentell und mithilfe der Dichtefunktionaltheorie untersucht [129]. Für die chemischen Effekte werden bromsubstituierte Modelle von Graphenoberflächen verwendet. Die Ergebnisse dieses Projekts wurden ebenfalls in einer Fachzeitschrift veröffentlicht [130].

4.1.2 Berechnungsdetails

NEXAFS-Spektren

Für die Berechnung der NEXAFS-CK-Spektren wurden periodische DFT-Rechnungen mit ebenen Wellen und Pseudopotentialen durchgeführt (siehe Abschnitt 3.4.4). Alle Grundzustandsrechnungen sowie die Berechnungen zur Simulation der Spektren wurden mit dem Programm `Quantum ESPRESSO` [131] durchgeführt. Als DFT-

Funktional wurde PBE [132] verwendet. Der Grenzwert für die ebenen Wellen wurde auf $V_c = 60$ Ry gesetzt.

Graphen wurde in einer 7×7 -Superzelle modelliert. Dies entspricht 98 Kohlenstoffatomen pro Zelle für das unbehandelte Graphenmodell. Entlang der Normalen der Graphenoberfläche wurde ein Vakuumzwischenraum von 15 \AA eingefügt, um die Wechselwirkungen benachbarter Schichten zu verhindern. Vier verschiedene Modelle für Gitterdefekte wurden benutzt: (i) der Stone-Wales-Defekt, (ii) eine Einzelfehlstelle, (iii) eine Doppelfehlstelle und (iv) eine Linienfehllstelle. Um den Einfluss der Bromierung zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Modelle entworfen. Beide enthalten neben den eingefügten Bromatomen auch Wasserstoffatome zur Sättigung endständiger C-Atome. Alle verwendeten Modelle wurden unter Verwendung des Γ -Punktes optimiert. Die resultierenden Strukturen sind unten zusammen mit den Spektren gezeigt.

Zwei verschiedene Typen von Pseudopotentialen wurden in diesem Projekt verwendet. Erstens jene Potentiale, die zur Berechnung des Grundzustandes benutzt wurden. Diese sind in `Quantum Espresso` folgendermaßen definiert: `C.pbe-mt_gipaw.UPF`, `H.pbe-mt_fhi.UPF` und `Br.pbe-mt_fhi.UPF`. Der zweite Typ wird zusätzlich für die Berechnung der CK-NEXAFS-Spektren verwendet (`C.star1s-pbe-mt_gipaw.UPF`) und enthält ein Elektronenloch im $1s$ -Orbital. Alle Simulationen wurden mit spinbeschränkten Rechnungen durchgeführt (siehe Abschnitt 3.3.1).

Die Berechnung der NEXAFS-Spektren beruht auf der Transition-Potential-Methode. In Kapitel 3.6.2 wird gezeigt, dass sich der Absorptionsquerschnitt mithilfe der Goldenen Regel von Fermi (siehe Gleichung 3.94) berechnen lässt. Dort ist in unserem Fall ψ_i das $1s$ -Orbital des Kohlenstoffatoms, für welches das NEXAFS-Spektrum berechnet wird. Für die Spektrenberechnung wird dieses Orbital aus dem normalen Pseudopotential rekonstruiert. ψ_f ist das leere Zielorbital, welches aus einer DFT-Rechnung resultiert, bei dem ein C-Atom ein Elektronenloch aufweist. Die direkte Berechnung der Endzustände (ψ_f) an allen k -Punkten wird sehr schnell aufwändig. Aus diesem Grund wird das Spektrum in zwei Schritten berechnet: (i) Zunächst wird die Elektronendichte für den Übergangszustand auf einem kleinen, 4×4 großen Monkhorst-Pack-Gitter berechnet. (ii) Anschließend werden die Endzustände unter Verwendung einer rekursiven Methode auf einem dichteren, 10×10 großen Monkhorst-Pack-Gitter bestimmt. Dieser Ansatz [133] ist im Programm `XSpectra` implementiert und in `Quantum Espresso` enthalten.

Das Programm berechnet den Absorptionsquerschnitt als Funktion der Photonenenergie. Zusätzlich ist es möglich, die Richtung des einfallenden Lichtes $\underline{\epsilon}$ sowie einen Verbreiterungsparameter γ zu wählen. Wir benutzen für alle Spektren $\gamma = 0.2$ eV. Da die Position der Resonanzen stets bezüglich des Fermi-Niveaus ausgegeben wird, werden alle Spektren um 285 eV verschoben, sodass die π^* -Resonanz bei 285.4 eV liegt (in Übereinstimmung mit dem Experiment).

Zusammenfassend sind drei wesentliche Schritte zur Erstellung eines Spektrums erforderlich: (i) Eine Geometrieoptimierung des Systems unter Verwendung des Γ -Punkts. (ii) Die Elektronendichte des Übergangszustandes wird mittels eines Pseudopotentials mit einem Elektronenloch auf einem 4×4 -Monkhorst-Pack-Gitter berechnet. (iii) Zur Spektrenberechnung wird ψ_i aus dem normalen Pseudopotential rekonstruiert (Vergleich dazu Kapitel 3.5). Der Absorptionsquerschnitt und indirekt die Endzustände (ψ_f) ergeben sich mithilfe des **xSpectra**-Programms auf einem 10×10 -Monkhorst-Gitter (Details in Kapitel 3.4.4 und 3.6.2 und Ref. [70, 116]).

Brom-3d-XP-Spektren

Zusätzlich zur NEXAFS-Spektroskopie wurden die Systeme sowohl experimentell als auch theoretisch mit Brom-3d-XP-Spektroskopie untersucht. Die durchgeführten XPS-Messungen werden nicht nur dafür benutzt, den Bromgehalt auf der Oberfläche zu messen. Zusätzlich können damit auch Strukturinformationen gewonnen werden. Aus diesem Grund wurden in diesem Projekt auch XPS-Simulationen durchgeführt. Dabei benutzen wir die in Kapitel 3.6.1 beschriebene Δ -Kohn-Sham-Methode (Δ -KS) Methode. Das Ionisationspotential ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$IP_i = E_{\text{kat},i} - E_{\text{neu}} \quad , \quad (4.1)$$

wobei $E_{\text{kat},i}$ und E_{neu} die Energien des ionisierten bzw. neutralen Systems sind. Der Index i beinhaltet sowohl das Anregungszentrum, als auch das Orbital aus dem das Elektron entfernt wird. Da für die Berechnung des Kations geladene Systeme berechnet werden, werden die periodischen Modelle durch Clustermodelle ersetzt. Die Geometrie der Cluster wurde mit dem Gaussian09-Programm optimiert [134]. Dabei wurde ein 6-311G** Basissatz [135] verwendet. Die fehlende Dispersionswechselwirkung wird mithilfe der D3-Korrektur von Grimme [68] (Details in Abschnitt 3.4.3) berücksichtigt. Mit der optimierten Geometrie wurden dann zwei Rechnungen mit dem StoBe-Programm [136] durchgeführt: (i) Die Berechnung des neutralen Systems: Dabei wurde für Kohlenstoffatome ein Triple-Zeta-Basissatz in Kombination mit

effektiven Kernpotentialen benutzt. Für Wasserstoff- und Bromatome wurde eine Double-Zeta-Basis verwendet. Die 18 kernnahen Elektronen des Broms wurden ebenfalls durch ein effektives Kernpotential ersetzt. (ii) Für die Berechnung des Kations wurden die Orbitale zunächst lokalisiert und mithilfe der sogenannten „Supersymmetrie“ eingefroren. Zusätzlich wird die Besetzungszahl eines d-Orbitals auf 0 gesetzt (siehe Abschnitt 3.6.2). Aus der berechneten Energiedifferenz zwischen Kation und neutralem Molekül errechnet sich dann das Ionisationspotential.

4.1.3 Ergebnisse

Defektfreies Graphen

Zuerst vergleichen wir das NEXAFS-CK-Spektrum des defektfreien Modells mit dem Experiment. In Abbildung 4.2 (a) sind beide Spektren gezeigt. Für einen besseren Vergleich der Spektren wurden die Intensitätsmaxima beider π^* -Anregungen auf den gleichen Wert normiert. Auf der rechten Seite der Abbildung befindet sich das theoretische, polarisationsaufgelöste und gesamte Spektrum. Der Polarisationsvektor des Lichts (ϵ in Gleichung 3.94) zeigt jeweils in die Richtung einer kartesischen Achse. Die Resonanz bei 285.4 eV entspricht im Einelektronenbild der Anregung eines C1s-Elektrons in ein unbesetztes π^* -Orbital. Nach der Normierung und Verschiebung des simulierten Spektrums stimmen Lage und Intensitätsmaximum sehr gut überein. Außerdem ist die Breite der simulierten Resonanz in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Das polarisationsaufgelöste Spektrum (Abbildung 4.2 (b)) zeigt, dass das Übergangsdipolmoment dieser Resonanz fast ausschließlich z -Charakter hat. Das bedeutet, es ist senkrecht zur Oberfläche orientiert (Details im Abschnitt 2.2.3).

Der Bereich zwischen 286 eV und 290 eV ist bekannt dafür, sensitiv auf chemische Veränderungen der Oberfläche zu reagieren [137, 138]. Im Folgenden wird dieses Energieintervall als „Fingerprint-Bereich“ bezeichnet. Im Experiment ist in diesem Bereich eine etwas höhere Intensität zu beobachten. Insgesamt ist die Intensität für beide Spektren verhältnismäßig klein. Aus den polarisationsaufgelösten Spektren ist zu sehen, dass die Anregungen hauptsächlich π^* -Charakter haben (siehe Abbildung 4.2 (b)).

Neben der π^* -Resonanz und dem Fingerprint-Bereich liegt das dritte interessante Energieintervall zwischen 290 eV und 292 eV. Hier finden die C1s $\rightarrow \sigma^*$ Anregungen statt. Der σ^* -Charakter der Anregung ist deutlich im polarisationsaufgelösten Spektrum zu sehen. Die Übergangsdipolmomente der Resonanz liegen in der Ebene der

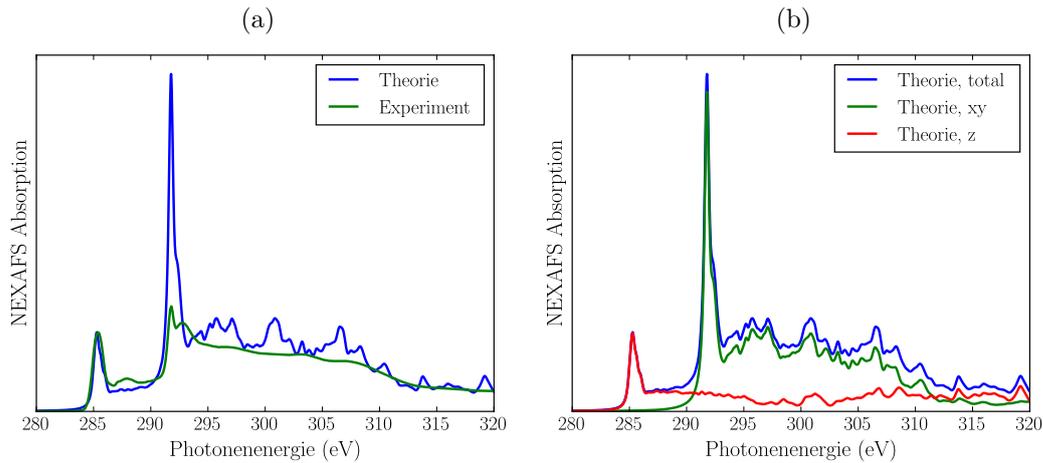


Abbildung 4.2: (a) Vergleich zwischen dem experimentellen und berechneten NEXAFS-CK-Spektrum von Graphen. Die berechnete Kurve wurde mit einem konstanten Verbreiterungsparameter von $\gamma = 0.2$ eV erstellt. Beide Spektren wurden so normiert, dass die π^* -Resonanzen dieselbe Intensität haben. (b) Das polarisationsaufgelöste Spektrum ist gezeigt. Anregungen mit Übergangsdipolmomenten in der Oberflächenebene sind als xy gekennzeichnet. Resonanzen die senkrecht zur Oberfläche polarisiert sind, werden mit z markiert.

Graphenoberfläche (x - bzw. y -polarisiert). Die Lage der berechneten σ^* -Resonanz stimmt sehr gut mit dem Experiment überein. Dies gilt ebenfalls für die Breite des Peaks. Die Intensität der berechneten Resonanz ist jedoch deutlich zu groß. Einerseits ist die Breite des Peaks abhängig vom gewählten Verbreiterungsparameter γ , andererseits wird später deutlich, dass die Intensität der σ^* -Resonanz bei Anwesenheit von Defekten deutlich abnimmt. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Abweichung durch ein „zu perfektes“ Modell zustande kommt. Ebenfalls wird die Doppelpeakstruktur der σ^* -Resonanz nicht vollständig reproduziert. In der Simulation ist nur eine kleine Schulter zu sehen.

Weitere Resonanzen befinden sich im Bereich zwischen 295 eV und 330 eV (Theorie und Experiment). Bis ca. 310 eV haben diese Resonanzen Übergangsdipolmomente, die hauptsächlich in der Ebene der Graphenoberfläche liegen (x -, y -polarisiert). Ab einer Anregungsenergie größer als 305 eV nimmt jedoch der Anteil der senkrecht zur Ebene polarisierten Anregungen zu.

Insgesamt ist das simulierte Spektrum im Vergleich deutlich strukturierter. Dies könnte durch die Wahl eines größeren Verbreiterungsparameters kompensiert werden. Das simulierte Spektrum ist insgesamt, abgesehen von einer zu intensiven σ^* -Resonanz, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

4.1.4 Physikalische Gitterdefekte

In diesem Kapitel werden die Einflüsse der physikalischen Defekte auf die CK-NEXAFS-Spektren von Graphen untersucht. Es werden vier unterschiedliche Systeme betrachtet. Einige wurden bereits von Banhart *et al.* experimentell und theoretisch untersucht [129]. In unserem Fall werden die Defekte durch das Plasma induziert. Die Energie der ionisierten Gasmoleküle sollte ausreichen, um Bindungen zu brechen und einzelne C-Atome aus dem Gitter herauszureißen. Wie bereits erwähnt, wurden alle Strukturen mithilfe einer PBE-Rechnung am Γ -Punkt optimiert.

Stone-Wales-Defekt

Beim ersten Strukturdefekt handelt es sich um den sogenannten Stone-Wales-Defekt. Nach der in Referenz [129] benutzten Nomenklatur, wird dieser Defekt als SW(55-77) bezeichnet. Diese Bezeichnung deutet an, dass die resultierende Struktur zwei Fünf- und Siebenringe besitzt. Dieser Defekt entsteht durch die Rotation von zwei Kohlenstoffatomen um 90° und hat eine Bildungsenergie von ≈ 5 eV. Es entstehen keine freien Elektronen, alle C-Atome sind weiterhin sp^2 -hybridisiert und die Oberfläche bleibt planar. Für die Simulation wurde ein Defekt in einer 7×7 -Einheitszelle untersucht, so wie in Abbildung 4.3 dargestellt.

In der Abbildung sind vier NEXAFS-Spektren gezeigt, welche mit den Zahlen 1 bis 4 nummeriert sind und zu den Kohlenstoffatomen der rechten Abbildung gehören. Jedes Spektrum zeigt die NEXAFS-Resonanzen eines C-Atoms, also die Anregungen des C1s-Elektrons in die unbesetzten Zustände. Die gewählten Kohlenstoffatome befinden sich im Zentrum zwischen drei 6-Ringen (Atom 1), zwei 5-Ringen und einem 6-Ring (Atom 2), einem 6-, 5- und 7-Ring (Atom 3) und einem 5-Ring und zwei 7-Ringen (Atom 4). Atom 4 befindet sich direkt im Zentrum des Defekts, während die Atome 3, 2 und 1 immer weiter davon entfernt sind. In den gezeigten Spektren befindet sich zusätzlich das Spektrum der defektfreien Oberfläche (blaugestrichelt). Im Gegensatz zu den in Abbildung 4.2 gezeigten Spektren, sind die folgenden Spektren nicht auf die π^* -Resonanz normiert.

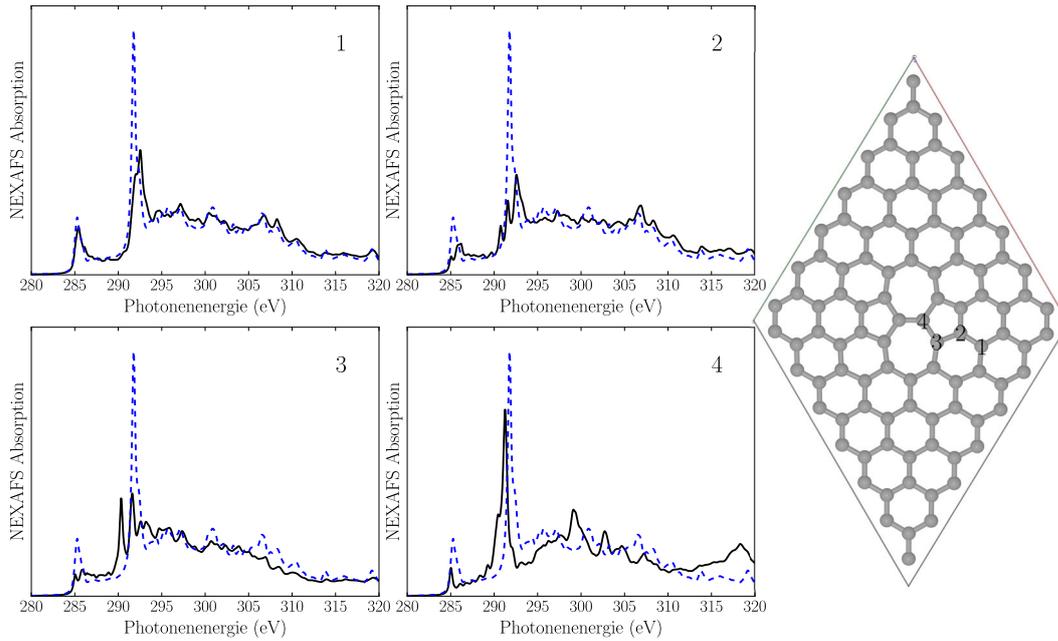


Abbildung 4.3: Rechts: Gezeigt ist die Struktur des Stone-Wales-Defekts in einer 7×7 Zelle. Die vier gezeigten Spektren gehören zu den Atomen 1 bis 4, welche in dem Strukturmodell markiert sind. Die schwarzen Linien sind dabei die Spektren des entsprechenden Atoms im Stone-Wales-Modell. Die blau-gestrichelten Linien gehören zur ungestörten Graphenoberfläche.

Die erste Beobachtung ist, dass die vier Spektren deutliche Unterschiede aufweisen. Dies untermauert abermals, dass NEXAFS sehr sensitiv auf Änderungen der chemischen (elektrostatischen) Umgebung eines Atoms reagiert. Außerdem ist zu erkennen, dass sich das Spektrum stärker ändert, je näher das Atom dem Zentrum des Defekts ist. Trotzdem sieht man bereits bei Atom 1, obwohl es dieselbe direkte Umgebung hat wie im defektfreien Graphen, eine deutliche Änderung. Dies spricht dafür, dass auch Effekte eine Rolle spielen, die über direkte Nachbarwechselwirkungen hinausgehen.

Die π^* -Resonanz, welche im Experiment und im defektfreien Graphen bei 285.4 eV auftritt, ist auch in allen vier simulierten Stone-Wales NEXAFS-Spektren zu beobachten. Mit Ausnahme von Atom 1, welches am weitesten vom Defektzentrum entfernt ist, ist die Intensität der π^* -Resonanz in allen Spektren deutlich reduziert. Die Intensität sinkt umso stärker, je näher das betreffende Atom dem Defektzentrum ist. Ebenfalls kann eine Aufspaltung der Resonanz für Atom 2 und 3 beobachtet werden.

In einigen Fällen treten in dem Energieintervall zwischen 286.8 eV und 290.8 eV (Fingerprint-Bereich) neue Resonanzen auf. In der Simulation zeigen besonders die Spektren von Atom 3 und 4, welche sehr nah am Defekt liegen, neue Resonanzen bei 290.3 eV. Die beiden Resonanzen oberhalb 290 eV im Spektrum von Atom 3 haben σ^* -Charakter. Die ursprünglich scharfe und sehr intensive σ^* -Resonanz hat sich in zwei weniger intensive Resonanzen aufgespalten. Dies könnte unter anderem daran liegen, dass das Kohlenstoffatom jetzt zu drei Nachbarn mit jeweils leicht unterschiedlicher Bindungslänge gebunden ist, woraus unterschiedliche σ^* -Orbitalenergien resultieren. Zwei von drei Bindungen zum Kohlenstoffatom 3 sind verlängert im Vergleich zum defektfreien Graphen. Als Folge einer höheren Bindungslänge, könnte eine kleinere $\sigma - \sigma^*$ Aufspaltung resultieren, was wiederum zu einer geringeren Endzustandsenergie führt. Insgesamt sind die Änderungen in diesem Energiebereich jedoch relativ klein.

Interessant ist, dass in drei von vier gezeigten Spektren in Abbildung 4.3, die σ^* -Resonanz bei 292 eV an Intensität verliert. Als Folge ändern sich die Intensitätsverhältnisse zwischen den Resonanzen teilweise erheblich (z.B. bei Atom 2 und 3). Diese Tatsache liefert auch eine mögliche Erklärung für die zu große σ^* -Resonanzintensität beim defektfreien Graphen im Vergleich zum Experiment. In der Simulation wird eine perfekte Oberfläche angenommen, die in Realität äußerst unwahrscheinlich ist. Bei Atom 2 spaltet sich die σ^* -Resonanz in drei Resonanzen auf, bei Atom 3 entsteht eine zusätzliche Resonanz. Das σ^* -Signal von Atom 4 ist leicht zu kleineren Anregungsenergien verschoben, zusätzlich entsteht eine Schulter bei höheren Anregungsenergien. In der Region hoher Anregungsenergien ändert sich, zumindest bei Atom 4, die Charakteristik ebenfalls.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass der Stone-Wales-Defekt einen Einfluss auf das NEXAFS-Spektrum einer Graphenoberfläche hat. Die Simulation zeigt neue Resonanzen in einem Energiebereich, in dem auch im Experiment nach Plasmabehandlung neue Resonanzen entstehen.

Einzelfehlstelle

Die zweite Defektstruktur die wir untersuchen ist die Einzelfehlstelle. Dieser Defekt wird in Referenz [129] als V_1 (5 – 9) bezeichnet. Die Struktur ist in Abbildung 4.4 zu sehen, es entsteht ein 9- und ein 5-Ring. Da ein Kohlenstoffatom entfernt wurde,

entstehen am Atom 9 ungepaarte Elektronen, welche mit zwei Wasserstoffatomen gesättigt wurden. Als Konsequenz ist Atom 9 sp^3 -hybridisiert, während alle anderen Kohlenstoffatome weiterhin sp^2 -hybridisiert sind. Die Sättigung mit Wasserstoff wird auch im Experiment nicht zu verhindern sein. Die Bildungsenergie dieses $V_1(5-9)$ -Defekts wurde mithilfe von DFT auf 7.5 eV bestimmt [129].

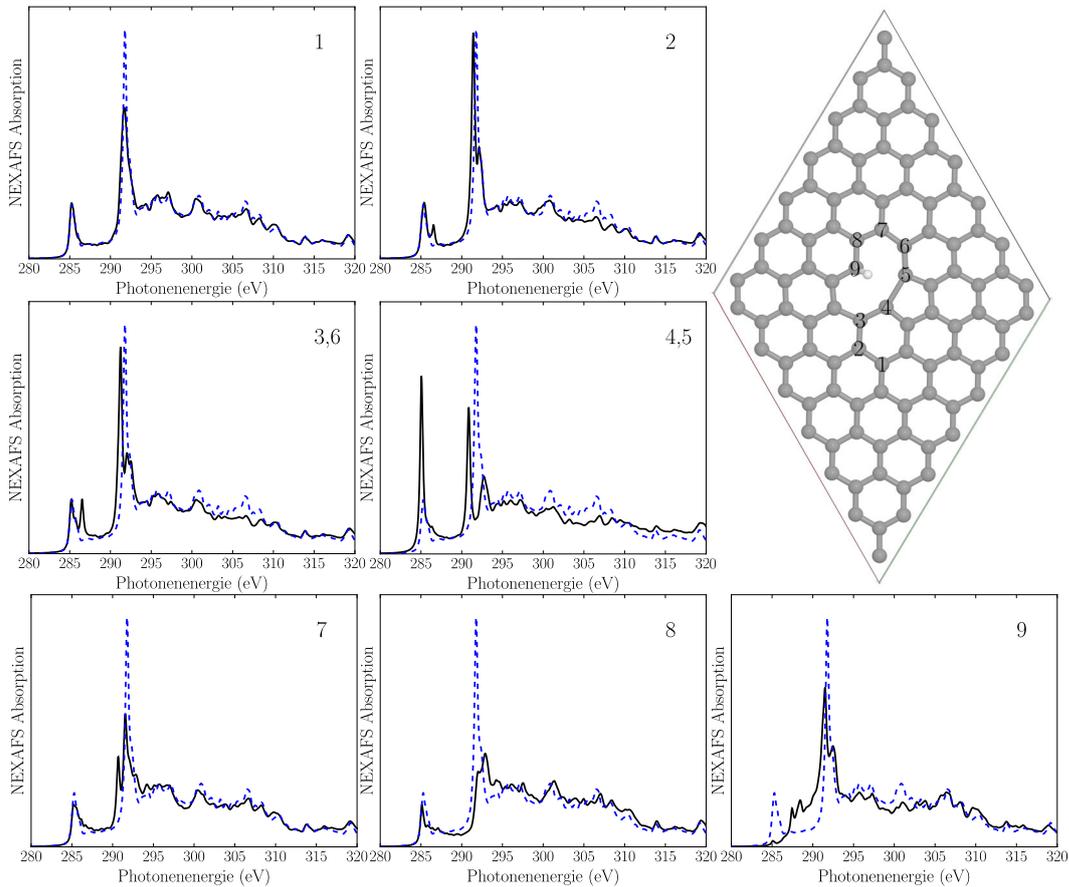


Abbildung 4.4: Oben rechts: Die optimierte Struktur des Modells der Einzelfehlstelle $V_1(5-9)$ in einer 7×7 -Einheitszelle. Zur Sättigung des freien Elektronenpaars wurden zwei Wasserstoffatome eingeführt. Die sieben gezeigten NEXAFS-Spektren gehören zu den Kohlenstoffatomen 1 bis 9, welche in der Nähe des Defekts liegen. Die Atome 4 und 5 bzw. 3 und 6 haben dieselbe chemische Umgebung und zeigen deshalb dasselbe NEXAFS-Spektrum. Die durchgezogenen schwarzen Linien gehören zu den Spektren des Defektmodells. Im Vergleich dazu: Die blau-gestrichelte Linie gehört zum defektfreien Modell.

Die resultierenden NEXAFS-Spektren der C-Atome in der Nähe des Defekts unterscheiden sich ebenfalls im Vergleich zur defektfreien Oberfläche. Im Detail können folgende Änderungen festgestellt werden:

- Das Spektrum des sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms 9 zeigt eine deutlich reduzierte Intensität der π^* -Resonanz. In der Fingerprint-Region (siehe auch weiter unten) entstehen neue z -polarisierte Resonanzen. Die entstehende Resonanz kann allerdings nicht als eine verschobene π^* -Resonanz interpretiert werden, da das Atom selbst nicht mehr in der Oberflächenebene liegt.
- Auch das zu Atom 9 benachbarte Atom 8 zeigt eine verringerte π^* -Intensität. In einigen Fällen wird auch eine Aufspaltung des π^* -Signals beobachtet (zum Beispiel Atom 2, 3(6)). Bei den Spektren der Atome 4 und 5 wird eine Verstärkung des π^* -Signals beobachtet. Für andere Atome bleibt die Intensität konstant (zum Beispiel Atom 1 und 7).
- In der Fingerprint-Region entsteht Intensität besonders bei dem sp^3 -hybridisierten C-Atom 9. Zusätzlich zeigen auch die Atome 4(5) und 7 in diesem Bereich neue Intensität, eher in der Nähe der σ^* -Resonanz.
- Die ursprüngliche σ^* -Resonanz zeigt häufig eine deutlich reduzierte Intensität (z.B. Atom 1, 4(5), 7, 8, 9). In fast allen Fällen ist die Resonanz auch aufgespalten (Atom Nummer 2, 3(6), 4(5), 7, 9).
- Die Atome 2 und 3, welche am weitesten vom Defektzentrum entfernt sind, zeigen ein fast unverändertes Spektrum.
- Die Region mit hohen Anregungsenergien ist bei allen Atomen nahezu unverändert.

Insgesamt sind die auftretenden Änderungen in den Spektren vergleichbar mit denen des Stone-Wales-Defekts: Eine geringere σ^* -Resonanzintensität, in Verbindung mit neu entstehender Intensität in der Fingerprint-Region (zwischen der π^* - und σ^* -Resonanz). Besonders an dem neuen sp^3 -hybridisierten C-Atom reduziert sich die π^* -Resonanzintensität beachtlich. Auch die Resultate der Einzelfehlstelle können als Erklärung der experimentell beobachteten Effekte dienen.

Doppelfehlstelle

Die Doppelfehlstelle entsteht, wenn zwei benachbarte Kohlenstoffatome aus der Graphenoberfläche entfernt werden. Es resultieren zwei 5-Ringe und ein 8-Ring. Aus

diesem Grund wird dieser Defekt als $V_2(5 - 8 - 5)$ bezeichnet. Es existieren weitere Rekonstruktionen, diese wurden in Referenz [129] untersucht. Die Bildungsenergie dieses Defekts beträgt 8 eV. Es entstehen keine ungesättigten Elektronenpaare, so dass alle Atome in dem sp^2 -hybridisierten Zustand bleiben. Die optimierte Struktur und die berechneten NEXAFS-Spektren sind in Abbildung 4.5 gezeigt.

Auch die Resultate dieser Struktur unterstützen die Vermutung, dass Defektstrukturen ursächlich für die beobachteten Effekte im experimentellen NEXAFS-Spektrum sind. So sinkt die Intensität der π^* -Resonanz an vier Anregungszentren (Atom 2, 4, 5, 6). Von den gezeigten sieben Spektren, zeigen vier neue Intensität in der Fingerprint-Region. Speziell Kohlenstoffatom 4, welcher im Zentrum des Defekts liegt, zeigt eine scharfe Resonanz mit hoher Intensität. Die Analyse der polarisationsaufgelösten Spektren zeigt, dass die Signale in der Fingerprint-Region alle xy -polarisiert (in der Ebene) und somit σ^* -artige Übergänge sind. Zusätzlich beobachtet man eine Reduzierung der ursprünglichen σ^* -Resonanz bei 292 eV für alle Kohlenstoffatome im Vergleich zur defektfreien Oberfläche. Auch bei diesem Defekt werden die Änderungen im NEXAFS-Spektrum geringer, je weiter das Kohlenstoffatom vom Defektzentrum entfernt ist (z. B. Atom 1).

Linienfehlstelle

Ein Liniendefekt resultiert zum Beispiel, wenn vier nebeneinander und auf einer Linie liegende Kohlenstoffatome entfernt werden. Die daraus entstehenden freien Elektronen werden mit neun Wasserstoffatomen gesättigt. Die optimierte Struktur kann in Abbildung 4.6 gefunden werden. Diese Struktur soll nicht nur als Modell für einen Liniendefekt dienen, sondern auch für Kanten von Graphenoberflächen. Ebenfalls in Abbildung 4.6 sind die NEXAFS-CK-Spektren von acht Kohlenstoffatomen gezeigt. Erneut sind die Beobachtungen vergleichbar zu den vorherigen Systemen: Die meisten NEXAFS-Spektren zeigen eine reduzierte σ^* - und π^* -Intensität. Für die Atome 4 und 6, welche mit Wasserstoffatomen gebunden sind, zeigt sich außerdem neue Intensität in der Fingerprint-Region. Die polarisationsaufgelösten Spektren zeigen, dass diese neuen Resonanzen σ^* -Charakter haben. Die unterschiedliche Lage der Resonanzen kann durch die unterschiedlichen C-C- und C-H-Bindungslängen (im Vergleich zur defektfreien Oberfläche) erklärt werden.

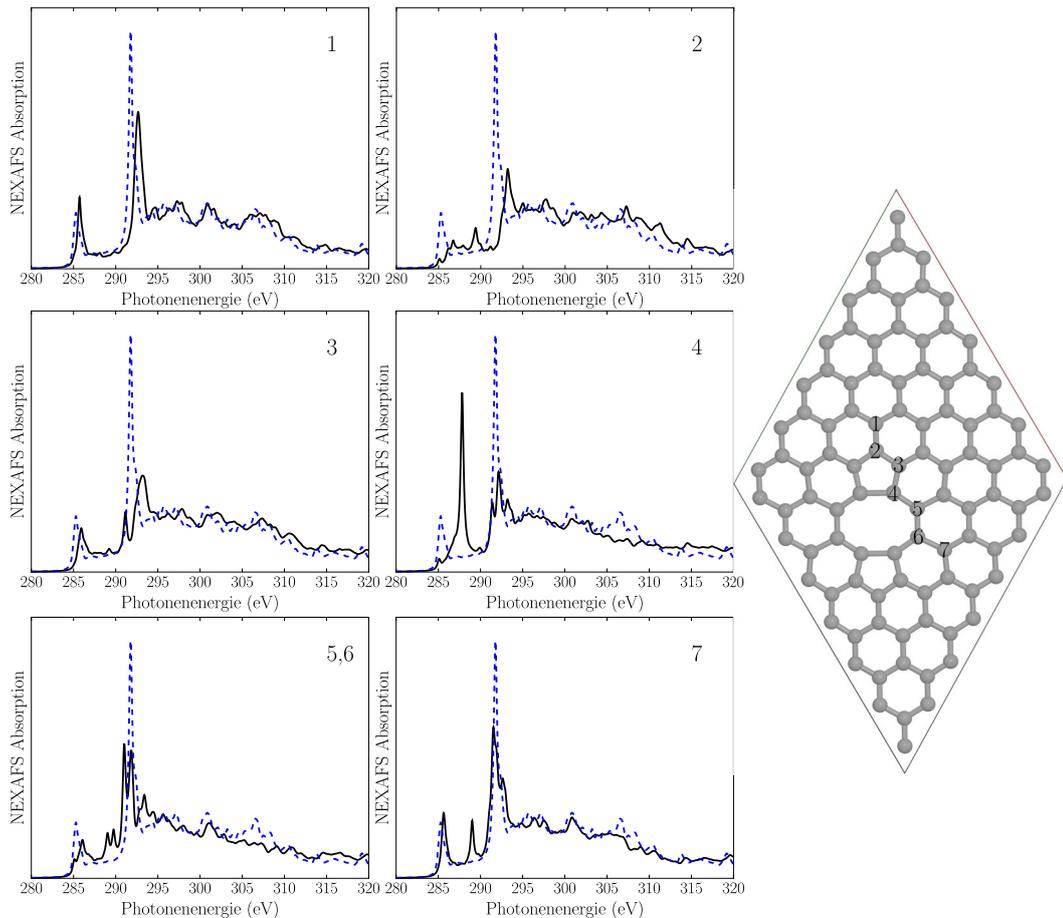


Abbildung 4.5: Rechts: Modell der Doppelfehlstelle in einer 7×7 -Einheitszelle. Sechs NEXAFS-Spektren sind für die Atome 1-7 gezeigt. Diese befinden sich in der Nähe des Defektzentrums. Die durchgezogenen schwarzen Linien gehören zu den Spektren des Defektmodells. Im Vergleich dazu: Die blau-gestrichelte Linie gehört zum defektfreien Modell.

4.1.5 Chemische Defekte / Bromierung

Brom 3d-XP-Spektren

In diesem Abschnitt werden Graphenoberflächen betrachtet, die ebenfalls Brom enthalten. Damit sollen mögliche chemische Effekte simuliert werden. Es existiert eine Vielzahl von Möglichkeiten, wie Br_2 mit Graphen reagieren kann. Möglich ist beispielsweise eine nukleophile Substitution an plasmainduzierten Defekten mit sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Zum selben Produkt gelangt man auch durch eine elektrophile oder radikalische Addition an sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome bzw. C-C-Doppelbindungen. Schließlich ist es auch möglich, dass Br oder Br_2 durch

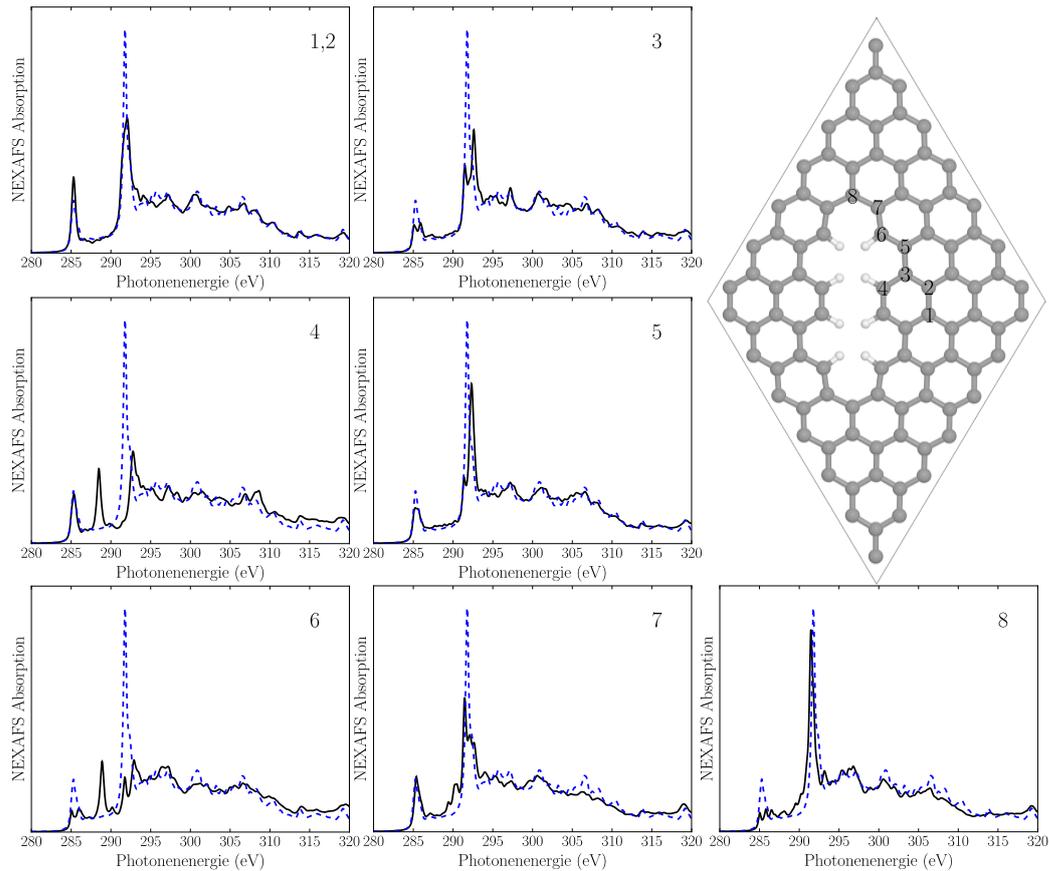


Abbildung 4.6: Oben rechts: Modell eines Liniendefekts in einer 7×7 -Zelle. Sieben NEXAFS-Spektren sind für die Atome 1-8 gezeigt. Alle befinden sich in der Nähe des Liniendefekts. Die durchgezogenen schwarzen Spektren gehören zum Liniendefekt, die blau-gestrichelten zum defektfreien Graphen.

nicht-kovalente Wechselwirkungen mit dem π -System an die Oberfläche gebunden werden oder sogenannte Interkalationen auftreten, bei denen sich ein Bromatom zwischen den einzelnen Schichten aufhält.

Nachdem die Graphenoberflächen mit Bromplasma behandelt wurden, zeigt das experimentelle XP-Spektrum für niedrige Bromkonzentrationen zwei nebeneinander existierende Spezies an. Eine Bromspezies hat eine 3d-Elektronenbindungsenergie von 70.5 eV (hohe Intensität), die andere eine von 68.4 eV (geringe Intensität). Bei höheren Bromkonzentrationen verschwindet die Spezies mit der kleineren Bindungsenergie. Es wird vermutet, dass der Peak bei höheren Bindungsenergien von kovalent

gebundenen Bromatomen mit sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen resultiert [128]. Der Peak bei niedrigeren Anregungsenergien stammt dagegen von Bromverbindungen zu schwach gebundenen sp^3 -hybridisierten C-Atomen oder von Van-der-Waals gebundenen Bromverbindungen.

Um diese Hypothese zu überprüfen berechnen wir die XP-Spektren von vier unterschiedlichen Clustermodellen. Diese sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Alle Modelle sind abgeleitet von einem C_{96} -Modell, welches mit 26 Wasserstoffatomen abgesättigt wurde. Anschließend wird das Modell mit Bromatomen und in zwei Fällen mit Liniendefekten modifiziert. Das Modell in Abbildung 4.7 (a) repräsentiert den Fall, in dem zwei Bromatome mit einer intakten Oberfläche wechselwirken. Es werden zwei neue Brombindungen zu sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen gebildet. Das Modell in Abbildung 4.7 (b) zeigt ein ähnliches Szenario. Auch hier werden zwei C-Br-Bindungen gebildet, diesmal allerdings an einem Liniendefekt. Abbildung 4.7 (c) & (d) zeigen die Reaktionen, bei dem ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom zu einem Bromatom bindet. Dabei modellieren wir einerseits die Reaktion an einem Liniendefekt (Abbildung 4.7 (c)) und andererseits an einer Graphenkante (Abbildung 4.7 (d)). Mithilfe der oben vorgestellten Herangehensweise, werden die Ionisationspotentiale der Brom-3d-Elektronen berechnet.

Tabelle 4.1: Brom-3d-Bindungsenergien für vier verschiedene Clustermodelle, welche in Abbildung 4.7 (a)-(d) gezeigt sind. Zusätzlich ist der Hybridisierungszustand des Kohlenstoffatoms angegeben, welches mit dem Brom verbunden ist. IP (Br-3d) ist das gemittelte 3d-Ionisationspotential des Broms. Mit Δ -IP (Br-3d) ist die Spannweite der Ionisationspotentiale angegeben. Die letzte Zeile gibt die Partiaalladung für das Bromatom an. Diese sind abgeleitet vom elektrostatischen Potential (ESP), welches nach dem Schema von Merz-Singh-Kollman berechnet wurde [139].

Modell	(a) sp^3 defektfrei	(b) sp^3 , Defekt	(c) sp^2 , Defekt	(d) sp^2 , Kante
IP (Br-3d) / eV	74.11	75.04	75.99	76.45
Δ -IP (Br-3d) / eV	0.45	1.48	0.82	0.50
ESP-Ladung (Br) / e_0	-0.1695	-0.0852	-0.0042	0.0043

In Tabelle 4.1 sind die Brom-3d-Ionisationspotentiale für die vier verschiedenen Modelle aus Abbildung 4.7 gezeigt. Tatsächlich sind die 3d-Ionisationspotentiale für

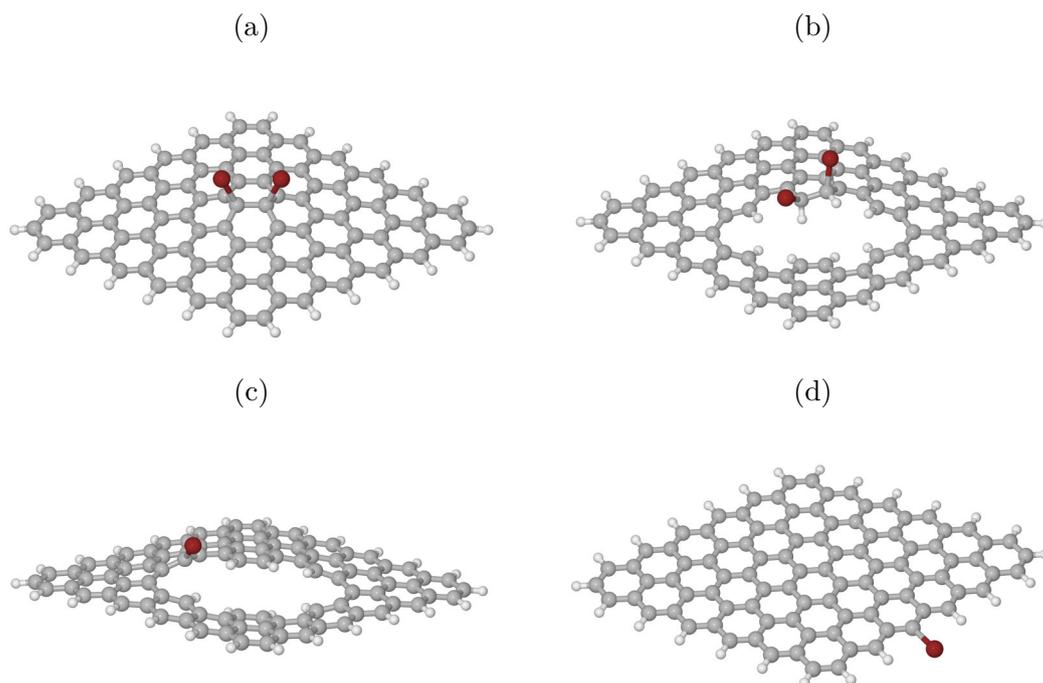


Abbildung 4.7: Es sind vier Clustermodelle gezeigt, die zur Berechnung der Brom-3d-XP-Spektren verwendet wurden. Das erste Modell (a) repräsentiert eine Addition an eine intakte Graphenoberfläche. Das Modell (b) soll ebenfalls eine Addition simulieren, hier an einen Liniendefekt. Beide Modelle beinhalten Bindungen von Brom zu sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Substitutionsreaktionen werden durch die Modelle (c) und (d) repräsentiert. In beiden finden sich Bindungen zwischen Brom und sp^2 -hybridisierten C-Atomen. Das Modell (c) simuliert eine Reaktion am Liniendefekt. Eine Reaktion am Rand des Graphens wird durch das Modell (d) repräsentiert.

Bromatome deutlich höher, wenn sie zu sp^2 - statt zu sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen gebunden sind. Letztere zeigen ein besonders niedriges Ionisationspotential, wenn die Bromatome zu einer defektfreien Oberfläche gebunden sind (Modell (a) in Abbildung 4.7). Insgesamt bewegen sich die gemittelten Ionisationspotentiale in einem Bereich von 2.4 eV, vergleichbar mit dem Experiment. Allerdings sind die absoluten Werte im Vergleich zum Experiment etwa 4-6 eV zu groß. Da die Brom-3d-Orbitale aufgrund Ihrer Umgebung nicht entartet sind, werden selbst für ein Atom unterschiedliche Ionisationspotentiale berechnet. Die Zeile Δ -IP (Br-3d) gibt an, um welchen Bereich die Ionisierungsenergie schwankt. Außerdem erkennt man,

dass die Ionisationspotentiale mit den Partiaalladungen korrelieren. Diese wurden nach dem Metz-Sing-Kollmann-Schema berechnet [139]. Je negativer das Bromatom ist, desto niedriger ist die 3d-Ionisierungsenergie.

Mit den berechneten Ergebnissen können die experimentellen Befunde folgendermaßen interpretiert werden: Bei niedrigen Bromkonzentrationen kann Brom auch mit einer intakten, defektfreien Oberfläche reagieren. Dabei finden auch elektrophile Additionen an C-C-Doppelbindungen statt. Als Resultat entstehen auch Strukturen, wie sie in Abbildung 4.7 (a) dargestellt sind und welche ein niedriges Ionisationspotential aufweisen. Mit zunehmender Wirkung des Plasmas steigt die Wahrscheinlichkeit, dass Einzel-, Doppel- und/oder Liniendefekte auftreten. Als Folge reagiert das Brom vermehrt an diesen Defekten und Kanten. Somit treten dann Bromverbindungen auf, die denen in Abbildung 4.7 (b-d) ähneln. Da diese ein höheres 3d-Elektronen-Ionisationspotential haben, würde man eine Verschiebung oder ein gehäuftes Auftreten höherer XPS-Bindungsenergien erwarten. Außerdem deuten die Werte darauf hin, dass vermehrt Bindungen zu sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen entstehen.

Abschließend soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass die Struktur 4.7(a) energetisch deutlich instabiler ist als die anderen drei Modelle. Für das PBE-Funktional wurde kein energetisches Minimum gefunden. Deshalb wurde das PBE-Funktional durch PBE0 [66] ersetzt. Bei diesem Hybridfunktional (siehe Abschnitt 3.4.2) wird zusätzlich exakter Austausch verwendet. Dies führt allgemein zu kürzeren und stabileren Bindungen. Die Optimierung mittels PBE0-Funktional resultierte in der gezeigten Struktur. Auch für PBE basierte periodische Rechnungen ist die zu Abbildung 4.7(a) gehörende Struktur nicht stabil (kein Minimum).

NEXAFS-Spektren

Für die Berechnung der CK-NEXAFS-Spektren von bromsubstituierten Graphenoberflächen verwenden wir erneut periodische Rechnungen, wie bereits bei den Gitterdefekten. In diesem Abschnitt werden zwei Strukturen untersucht, welche in Abbildung 4.8 und 4.9 gezeigt sind. Beide Strukturen repräsentieren Reaktionen in der Nähe von Liniendefekten oder an Graphenkanten. Wie bereits im vorherigen Kapitel angemerkt, konnte keine stabile Struktur gefunden werden, bei der das Brom kovalent an eine defektfreie Oberfläche bindet. Untersucht wurde eine mögliche 1,2- und eine 1,4-Addition.

Abbildung 4.8 zeigt die 7×7 -Einheitszelle nach einer 1,2-Addition von Brom an eine C-C-Doppelbindung in der Nähe eines Liniendefektes. Die Struktur ist das periodische Analogon zum Clustermodell in Abbildung 4.7(b). Zusätzlich zur Struktur sind in der Abbildung auch die NEXAFS-Spektren für die Atome 1-8 des bromierten Systems gezeigt (in rot). Ebenfalls sind die Spektren des reinen Liniendefekts (schwarz) und die des defektfreien Graphens (blau-gestrichelt) dargestellt. Bei den Atomen 1, 2 und 3 nimmt die π^* -Intensität im Vergleich zum Liniendefekt deutlich ab. Ansonsten bleibt das Spektrum dieser Atome weitgehend unverändert. Ebenso sind die gesamten Spektren der Atome 8, 7, 6 und 5 im Vergleich zum Liniendefekt fast unverändert. Lediglich das NEXAFS-Spektrum des C-Atoms Nummer 4 zeigt wesentliche Veränderungen. Dies ist allerdings zu erwarten, da das Kohlenstoffatom seinen Hybridisierungszustand von sp^2 nach sp^3 ändert. Die π^* -Intensität bei 285.4 eV verringert und verbreitert sich in den Fingerprint-Bereich. Die σ^* -Resonanz verschiebt sich von 292 eV nach 291 eV. Gleichzeitig erhöht sich die Intensität dieser Resonanz. Die gefundenen Veränderungen sind in teilweiser Übereinstimmung mit dem Experiment. Dort wurde eine Aufspaltung der π^* -Resonanz beobachtet in Kombination mit erhöhter Intensität im Fingerprint-Bereich.

In Abbildung 4.9 ist das zweite Modell dargestellt, welches eine kovalente Bindung von Brom an einen Liniendefekt simuliert. Dieses periodische Modell ist ebenfalls abgeleitet vom reinen Liniendefekt in Abbildung 4.6 und dem Clustermodell in Abbildung 4.7(c). Es handelt sich um das Produkt einer radikalischen Substitution. Das angegriffene Kohlenstoffatom (Nummer 6 in Abbildung 4.9) bleibt dabei sp^2 -hybridisiert. Insgesamt sind die Änderungen in den Spektren relativ gering. Erneut sind die NEXAFS-Spektren der bromierten Oberfläche in rot, die Spektren des Liniendefekts in schwarz und das Spektrum des defektfreien Graphens in blau-gestrichelt dargestellt. Lediglich das Kohlenstoffatom, welches direkt zum Brom gebunden ist, zeigt wesentliche Änderungen in seinem Spektrum. Hier ist zu beobachten, dass die Intensität im Bereich der π^* -Resonanz wieder ansteigt, dafür verschwindet die Resonanz im Fingerprint-Bereich. Insgesamt ist der Einfluss der Bromierung auf die CK-NEXAFS-Spektren geringer als die Defektbildung: Die Spektren der bromierten Systeme zeigen im Vergleich zu den Liniendefekten insgesamt nur minimale, lokal beschränkte Änderungen.

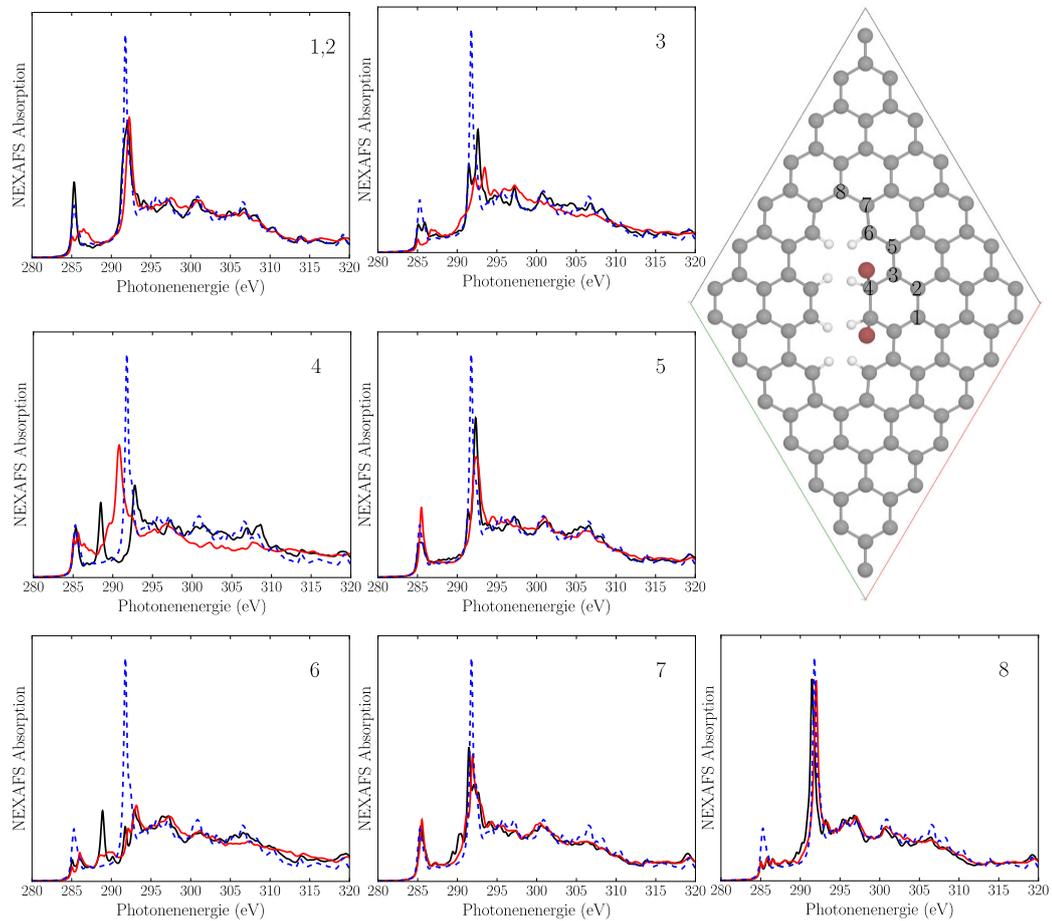


Abbildung 4.8: Oben rechts: Einheitszelle des Liniendefekts. Zusätzlich wurden Bromatome an das C-Atom 4 und seinen Nachbarn addiert. Dies stellt das Produkt einer elektrophilen Addition dar. Die sieben gezeigten NEXAFS-Spektren gehören zu den markierten Atomen 1 bis 8. Die Nummerierung entspricht dabei dem Liniendefekt aus Abbildung 4.6. Die berechneten Spektren des bromierten Systems sind in rot, die des defektfreien Systems in blau-gestrichelt und die des Liniendefekts ohne Brom in schwarz dargestellt.

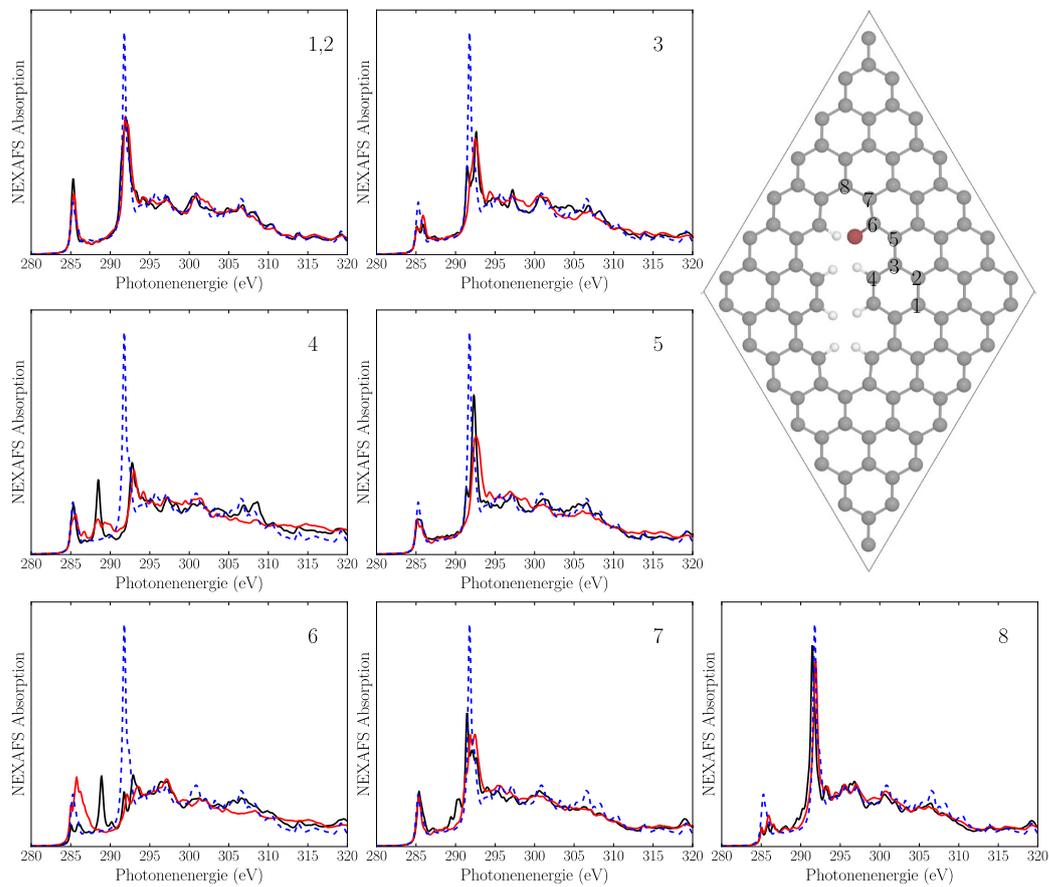


Abbildung 4.9: Rechts oben: Einheitszelle des bromierten Graphens mit einem Linien-defekt. Das System ist das Produkt einer radikalischen Substitution am Atom 6. Das Kohlenstoffatom ist nach Reaktion weiterhin sp^2 -hybridisiert. Die Nummerierung der Atome entspricht dem Modell in Abbildung 4.6. Zusätzlich sind die NEXAFS-Spektren der Atome 1 bis 8 gezeigt. Zum Vergleich sind neben den Spektren des bromierten Systems (in rot) auch die des Linien-defekts (schwarz) und die der defektfreien Oberfläche (blau-gestrichelt) gezeigt.

4.1.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass sowohl Gitterdefekte als auch chemische Modifikationen Einfluss auf das NEXAFS-CK-Spektrum einer Graphenoberfläche haben. Es wurden folgenden Beobachtungen gemacht:

- Gitterdefekte und/oder chemische Modifikationen können den Hybridisierungszustand von Kohlenstoffatomen von sp^2 nach sp^3 ändern. In unseren Beispielen war dies für den Einzeldefekt $V_1(5-9)$ (Abbildung 4.4) und für die radikalische Substitution (siehe Abbildung 4.9) der Fall. Als Folge wird das π -System lokal gestört und die π^* -Resonanz verliert an Intensität.
- Auch für Defekte bei denen keine Hybridisierungsänderung zu sp^3 auftritt, kann eine reduzierte π^* -Resonanzintensität gefunden werden. Dies zeigt sich beispielsweise bei Doppelfehlstellen oder beim Stone-Wales-Defekt. Außerdem tritt oft eine Verminderung der σ^* -Intensität (bei 298 eV) auf.
- Oft werden zusätzliche Resonanzen in der sogenannten Fingerprint-Region, welche zwischen der π^* - und σ^* -Resonanz liegt, beobachtet. In einigen Fällen entstehen diese Resonanzen durch Blauverschiebungen der ursprünglichen π^* -Resonanzen. Alternativ entstehen die Resonanzen durch eine Verschiebung und/oder Aufspaltung der σ^* -Resonanz, die ihren Ursprung in der gebrochenen lokalen Symmetrie hat. Als Folge ändern sich die C-C-Bindungslängen und damit die Energien der σ - und σ^* -Orbitale. Letztere beeinflussen schließlich die Lage der beobachteten σ^* -Resonanz.
- Die Einflüsse der Defekte auf die NEXAFS-Spektren sind lokal beschränkt. Je weiter ein Kohlenstoffatom von Defektzentrum entfernt ist, desto geringer sind die beobachteten Änderungen.
- Die zusätzlich untersuchten chemischen Veränderungen (Bromierung) sind vergleichsweise klein. In den untersuchten Systemen dominieren die Einflüsse der physikalischen Defekte. Allerdings ist die Bromkonzentration in den untersuchten Systemen (Abbildung 4.8 und 4.9) relativ gering. Hier wurden maximal zwei Brom- pro 94 Kohlenstoffatome verwendet.
- Chemische Modifikation von defektfreien Oberflächen scheinen nur bei sehr geringen Bromkonzentrationen aufzutreten. Sobald die Bromkonzentration höher wird, treten physikalische und chemische Defekte zusammen auf. Speziell sp^2 -Kohlenstoffatome, welche zu Bromatomen gebunden sind, scheinen

sich bevorzugt zu bilden. Die berechneten Spektren dieser Kohlenstoffatome stimmen besser mit den experimentellen Beobachtungen überein.

Die berechneten Trends unserer NEXAFS-Simulationen stimmen sehr gut mit den experimentellen Beobachtungen überein. Es ist jedoch schwer möglich die experimentellen Ergebnisse detailliert und quantitativ zu verstehen. Dies erfordert ein genaueres Wissen über Konzentrationen und statistische Verteilung von Defekten, beziehungsweise eine sehr aufwändige Mittelung über alle unterscheidbaren Kohlenstoffatome eines Systems. Die hier untersuchten Defektsysteme sind natürlich unvollständig und wurden aufgrund von Stabilitätskriterien ausgewählt. Trotzdem können mit den gewählten Modellen die experimentellen NEXAFS- und auch XP-Spektren interpretiert werden. Die durchgeführten Simulationen unterstützen die experimentellen Befunde und erlauben die Interpretation auf einem mikroskopischen Niveau.

4.2 Einfluss der Molekularbewegung und intermolekularer Wechselwirkungen auf das XP-Spektrum von Polyvinylalkohol

4.2.1 Einleitung und Motivation

In diesem Kapitel wird das zweite Projekt vorgestellt: Die Simulation von XP-Spektren von Polymeroberflächen. Die Ergebnisse auch dieses Projekts wurden bereits veröffentlicht [140]. Wie bereits erwähnt, kann die XPS dazu verwendet werden, die elementare Zusammensetzung von Materialien zu untersuchen. Ebenso können Informationen über die chemische und elektrostatische Umgebung gewonnen werden. Da organische Polymere im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffverbindungen aufgebaut sind, spielt die C1s-XP-Spektroskopie bei deren Analytik eine wichtige Rolle. Im Folgenden werden kurz die wichtigsten Charakteristika eines XP-Spektrums von Polymeren vorgestellt.

Die energetische Position des C1s-Peaks hängt hauptsächlich von der lokalen chemischen Umgebung des C-Atoms in der Polymerkette ab. Es kann zwischen zwei Typen von Kohlenstoffatomen unterschieden werden: Einerseits die alkyliischen, sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome. Diese sind nur zu Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen gebunden. Andererseits jene Kohlenstoffatome, die auch zu funktionellen Gruppen mit Heteroatomen gebunden sind. Auch intramolekulare Wechselwirkungen, die über den nächsten Nachbarn hinausgehen, können Einfluss auf die energetische Position nehmen [141].

Die Breite des C1s-Signals wird durch Molekularbewegungen und intermolekulare Wechselwirkungen beeinflusst. Diese wird zusätzlich durch die Instrumentenaufösungen (etwa 0.1 eV für die hochauflösenden Geräte) und durch die endliche Lebenszeit der kernnahen Lochzustände beeinflusst. Für die Elemente der ersten Periode beträgt die Lebenszeitverbreiterung zwischen 50 und 250 meV [142].

Die Intensität eines Signals hängt von der Anzahl der beitragenden Atome ab und von den Übergangsmatrixelementen.

Das Ziel dieses Projekts ist es, mit einer Kombination aus quantenchemischen und molekulardynamischen Methoden, den Einfluss der Molekularbewegung und intermolekularer Wechselwirkungen auf das C1s-XP-Spektrum zu ermitteln. Außerdem bewerten wir die experimentelle Praxis, die Signale von alkyliischen Kohlenstoffatomen auf 285.0 eV zu setzen. Die Kombination aus Molekulardynamik

und quantenchemischen Methoden wurde in der Vergangenheit bereits auf andere Systeme angewandt [143, 144].

Um die angesprochenen Einflüsse theoretisch zu untersuchen, müssen im Vorfeld wichtige Fragen beantwortet werden: (i) Welches Strukturmodell eignet sich? (ii) Welche Elektronenstrukturmethode ist geeignet um die C1s-XP-Spektren zu berechnen? (iii) Welche Methode eignet sich zur Simulation der Molekularbewegung?

Als Strukturmodelle kommen einerseits periodische Modelle und andererseits Oligomermodelle in Frage. Periodische Modelle haben den Vorteil, dass sie die große Ausdehnung eines Polymerstranges berücksichtigen. Die Verwendung von Oligomermodellen macht es erforderlich, an den Enden der Oligomere Endgruppen einzuführen, welche einen ungewollten Einfluss auf die Elektronenstruktur nehmen können. Die Endgruppen sind dafür gedacht, freie Elektronen zu binden. Auf der anderen Seite eignen sich Oligomermodelle deutlich besser um ionisierte Endzustände zu beschreiben. Da diese Endzustände geladen sind, wird in periodischen Rechnungen eine Ladungskompensation benötigt [145]. Relativ große Einheitszellen sind notwendig, um Loch-Loch-Wechselwirkungen zu verhindern und um den Polymersträngen eine ausreichende Flexibilität zu ermöglichen.

Da Clustermodelle insgesamt vorteilhafter für die Berechnung der XP-Spektren sind, verwenden wir im Folgenden Oligomermodelle. Um den Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen zu berechnen, wurden Ein-, Drei- und Fünf-Strang-Modelle verwendet (siehe unten).

Die Berechnungen der C1s-XP-Spektren wurden mit der bereits erwähnten Δ -Methode durchgeführt (siehe Abschnitt 3.6.1). Die Position des Signals wird aus der Differenz der Energien zwischen Kation und neutralem System berechnet:

$$IP_i = E_{\text{ion}}(i) - E_{\text{neu}} \quad . \quad (4.2)$$

Hierbei ist E_{neu} die Energie des neutralen Systems und $E_{\text{ion}}(i)$ die Energie des geladenen, hoch angeregten Kations mit einem Elektronenloch im 1s-Orbital. Der Index i beschreibt das Anregungszentrum (ionisiertes Kohlenstoffatom) und das entsprechende 1s-Orbital. Da die Berechnung lediglich auf der Energiedifferenz beruht, werden Einflüsse der Übergangsmatrixelemente nicht berücksichtigt. Als Konsequenz haben alle berechneten Peaks dieselbe Intensität. Ebenso wird auf eine explizite Berechnung von Lebenszeiten der angeregten Zustände verzichtet.

Auch die Linien-/Peakverbreiterung durch die Messinstrumente wird nicht explizit berücksichtigt. Durch eine Gaußverbreiterung werden alle Effekte berücksichtigt (siehe unten).

Mithilfe der Δ -Methode werden außerdem absolute Ionisierungsenergien erhalten. Die experimentelle Praxis der Eichung auf alkyliche Kohlenstoffatome wird durch einen Vergleich mit Polyethylen bewertet.

In dieser Arbeit wird die Dynamik mittels empirischer Kraftfelder realisiert. Um die Resultate zu validieren, wurden ebenfalls AIMD-Rechnungen an kleineren Testsystemen durchgeführt (siehe Abschnitt 3.7.1 und 3.7.2). Die Temperatur wurde in allen Rechnungen mithilfe eines Thermostatmodells eingestellt (Abschnitt 3.7.1). Die Ionisationspotentiale wurden für viele Schnappschüsse berechnet und gemittelt. Auf diese Art ergibt sich der Einfluss der Molekularbewegung auf die Verbeitung eines Signals im XP-Spektrum.

4.2.2 Das Strukturmodell

Polyvinylalkohol (PVA) ($[\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2]_n$) ist ein sehr einfach aufgebautes Polymer. Die Wiederholeinheit beinhaltet zwei chemisch unterscheidbare Kohlenstoffatome: Ein alkyliches ($\text{C}(\text{H}_2)$) und eines, welches zu einer Hydroxylgruppe gebunden ist ($\text{C}(\text{H}, \text{OH})$). Im XP-Spektrum erwartet man deshalb zwei unterscheidbare Peaks. Diese Peaks können verbreitert sein in Folge der Bewegung der Atome, verschiedener Konformere, unterschiedlicher zwischenmolekularer Wechselwirkungen, Defekten und anderer Verbreiterungsmechanismen. Das experimentelle Spektrum des PVA ist in Abbildung 4.13 gezeigt. Es werden zwei überlappende Peaks gefunden, die im Detail später besprochen werden.

Für die Simulation der Spektren werden Oligomermodelle benutzt. Im Folgenden verwenden wir Nonamermodelle, die mit klassischen Kraftfeldern propagiert werden. Diese haben die Zusammensetzung: $\text{H}_3\text{C}-[\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2]_9-\text{H}$. Ein Ende wurde mit einer CH_3 -Gruppe gesättigt, das andere mit einem Wasserstoffatom. Als Startgeometrie diente eine lineare symmetrische, syndiotaktische Struktur. Diese ist in Abbildung 4.10 (unten) dargestellt, die geometrischen Parameter sind in der Bildunterschrift zu finden. In Testrechnungen wurde gezeigt, dass die 1s-Ionisierungspotentiale der drei zentralen Kohlenstoffatome (C_9 , C_{10} und C_{11}) bereits bei sieben Monomereinheiten konvergiert sind. Da jedoch eine höhere Flexibilität der Stränge angestrebt wird, verwenden wir Nonamermodelle. Im Fall der angesprochenen AIMD-Rechnungen

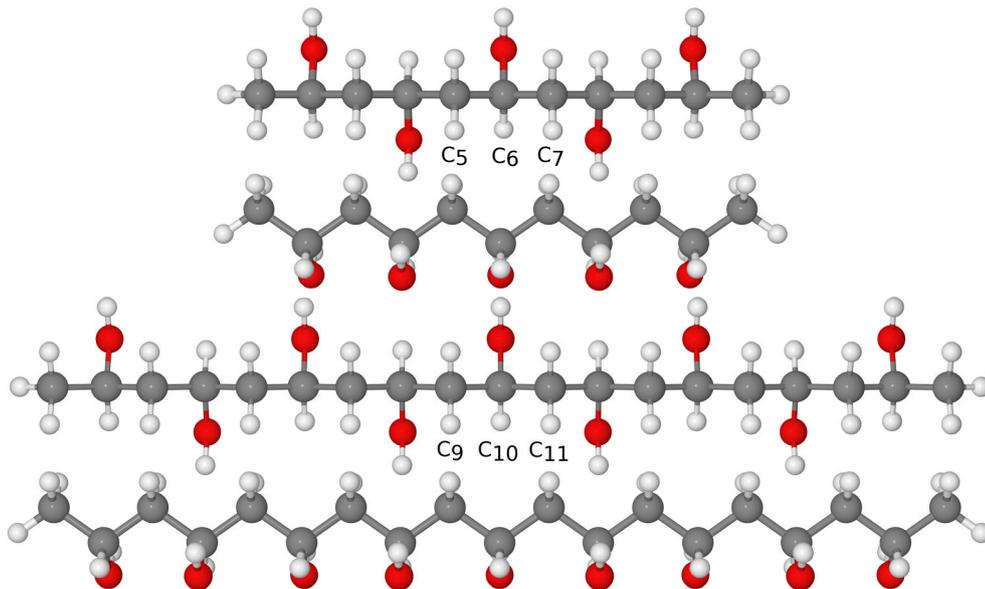


Abbildung 4.10: Gezeigt sind die Ausgangsstrukturen für alle Rechnungen, basierend auf Oligomermodellen. Die Bindungslänge wurden auf 1.5 Å für C-C-Bindungen, 1.09 Å für C-H-Bindungen, 1.43 Å für C-O-Bindungen und 1.0 Å für O-H-Bindungen gesetzt. Die Diederwinkel zwischen allen Kohlenstoffen wurden auf 0° gesetzt und alle Winkel wurden auf 109.5 ° gesetzt. Die obere Struktur zeigt das Pentamermodell, welches für die AIMD benutzt wurde. Im unteren Teil ist das Nonamermodell dargestellt. Dieses wurde für die klassische MD verwendet. Jeweils gekennzeichnet sind die in der Mitte liegenden Kohlenstoffe C₅, C₆, C₇ (Pentamer) bzw. C₉, C₁₀ und C₁₁ (Nonamer). Diese Kohlenstoffe werden für die Berechnung des XP-Signals verwendet.

wurden aufgrund des hohen Rechenaufwands Pentamermodelle verwendet. Diese sind ebenfalls in Abbildung 4.10 (oben) gezeigt.

Für die Kraftfeldrechnungen wurde das Nonamermodell 49-mal kopiert um ein Ensemble von Oligomermodellen zu erstellen. Diese wurden in einer 7×7 Anordnung orientiert und von einer 3 nm×3 nm×3 nm großen Simulationsbox umgeben. Diese Anordnung ist in Abbildung 4.11 gezeigt. Dieses System besteht insgesamt aus 931 Kohlenstoff-, 1960 Wasserstoff- und 441 Sauerstoffatomen. Dies entspricht einer Startdichte von 1.24 g/cm³. Im Falle der AIMD-Rechnung wurde wiederum ein kleineres Modell verwendet (siehe unten).

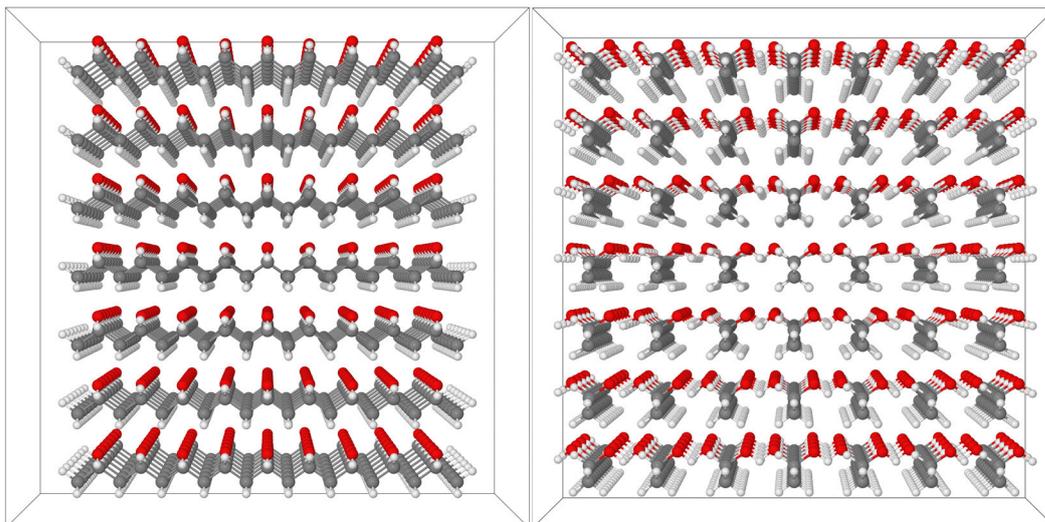


Abbildung 4.11: Dargestellt ist die Startstruktur für die klassische MD. 49 Nonamere sind äquidistant in einer 3 nm × 3 nm × 3 nm Simulationsbox angeordnet. Die Startdichte beträgt 1.24 g/cm. Links ist die seitliche, rechts die frontale Ansicht gezeigt.

4.2.3 Berechnung der XP-Spektren von PVA

Genereller Ablauf

Mithilfe des Oligomermodells wurden folgende Schritte durchgeführt, um ein XP-Spektrum zu berechnen:

1. Die Startgeometrie wird unter Verwendung des Kraftfeldes optimiert.
2. Die Atompositionen werden unter dem Einfluss des Kraftfeldes bei festgelegter Temperatur und festgelegtem Druck propagiert, bis (a) die Temperatur und (b) der Druck konstant sind.
3. Anschließend wird eine Trajektorie erstellt, aus der die „Schnappschüsse“ generiert werden.
4. In den Schnappschüssen werden bestimmte Stränge selektiert, an denen mittels quantenchemischer Methoden die Ionisationspotentiale berechnet werden (siehe Gleichung 4.2).
5. Das XP-Spektrum wird erstellt, indem über die Ionisationspotentiale der zentralen Kohlenstoffe aller Schnappschüsse gemittelt wird. Das XP-Spektrum

kann dann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$I(E) = \sum_{n=1}^{N_t} \left[I_n^{C_{10}}(E) + \frac{1}{2} \left(I_n^{C_9}(E) + I_n^{C_{11}}(E) \right) \right] \quad (4.3)$$

$$I_n^{C_k}(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{E - \text{IP}_n^{C_k}}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (4.4)$$

Dabei ist N_t die Anzahl der Schnappschüsse, $I_n^{C_k}$ das C1s-XP-Signal des k -ten Kohlenstoffatoms im Schnappschuss n und $\text{IP}_n^{C_k}$ das zugehörige Ionisationspotential. σ ist der Parameter um die einzelnen Signale zu verbreitern; dieser wurde in allen Fällen auf $\sigma = 0.4$ eV gesetzt. Mit diesem Parameter werden alle weiteren Verbreiterungseffekte berücksichtigt (Lebensdauer des angeregten Zustandes, Auflösungsvermögen der Apparatur usw., siehe oben). Der Faktor $1/2$ für C_9 und C_{11} berücksichtigt die Tatsache, dass pro Wiederholeinheit nur ein alkylisches Kohlenstoffatom ($C(H_2)$) vorhanden ist.

In den folgenden zwei Unterkapiteln werden zunächst weitere Details der Molekulardynamik für die Berechnung der Ionisationspotentiale erläutert.

Details zur Molekulardynamik

Für die klassische Molekulardynamik wurde das Kraftfeld OPLS-AA verwendet (Details im Abschnitt 3.7.1). OPLS-AA ist ein Kraftfeld, bei dem alle Atome explizit behandelt werden. Dies ist wichtig, da durch die Berücksichtigung der Wasserstoffatome die Stereokonfiguration erhalten bleibt. Im Englischen wird in diesem Fall von einem „all-atom forcefield“ gesprochen. Das GROMACS-Programm [146] wurde für die Propagation der Atome benutzt. Dabei wurde der Leap-Frog-Algorithmus verwendet, um die Newtonschen Bewegungsgleichungen zu lösen. Das OPLS-AA-Kraftfeld wurde zuvor in den Arbeiten von Noorjahan und Choi [147] zur Berechnung von thermodynamischen Eigenschaften von PVA benutzt.

Mit diesem Kraftfeld und der Startgeometrie aus Abbildung 4.11 wurde das Energieminimum bestimmt und anschließend auf eine voreingestellte Temperatur equilibriert. Zu diesem Zweck wurden anfangs zufällige Geschwindigkeiten gewählt und das System an einen Berendsen-Thermostat gekoppelt. Die Temperatur kann dann über die kinetische Energie aller Atome nach $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} N_F k_B T$ bestimmt werden. N_F ist dabei die Anzahl aller Freiheitsgrade und k_B die Boltzmannkonstante. Der Thermostat skaliert die Geschwindigkeiten der Atome um die gewünschte Temperatur

von 300 K zu erreichen. Nachdem das System ins thermische Gleichgewicht gebracht wurde, wurde ähnlich mit dem Druck verfahren. Dabei wurde das System an einen Parrinello-Rahman-Bariostaten gekoppelt und ein isotroper Referenzdruck von 1 bar eingestellt. Als Kompressibilität wurde ein Wert von $4.5 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ angenommen.

Nachdem das System bezüglich Temperatur und Druck ins Gleichgewicht gebracht wurde, erfolgte der produktive Lauf, aus dem die Schnappschüsse extrahiert wurden. Dieser lief über eine Zeitspanne von 1 ns (5×10^6 Zeitschritte mit $\Delta t = 0.2$ fs). Es wurden 100 Schnappschüsse extrahiert (einer alle 10 ps). Die durchschnittliche Dichte des Produktionslaufes beträgt 1.05 g/cm^3 . Dies ist etwas weniger als die experimentell bestimmte Dichte von $1.2 - 1.3 \text{ g/cm}^3$ [148]. Mögliche Gründe für diese Abweichung sind die eventuell zu kurzen Oligomerstänge oder die Tatsache, dass nur syndiotaktische Polymere berücksichtigt wurden (und keine iso- und ataktischen). Auch das Kraftfeld kann ein möglicher Grund sein. Da der Fokus auf den Einflüssen der thermischen Bewegung und der intermolekularen Wechselwirkungen liegt und weniger auf der exakten Reproduktion eines realistischen Systems, ist eine etwas geringere Dichte durchaus akzeptabel.

Details zur Berechnung der XP-Spektren

Für jeden Schnappschuss der Molekulardynamik wurden Δ -Kohn-Sham-Rechnungen (Abschnitt 3.6.1) durchgeführt um die C1s-Ionisierungsenergien der kernnahen Elektronen zu bestimmen. Da die quantenchemische Berechnung von 49 Nonamersträngen sehr aufwändig ist, wurde das zentrale Nonamermodell aus dem System isoliert. Dieses Modell wird im Folgenden als Ein-Strang-Modell bezeichnet. Um die Effekte der intermolekularen Wechselwirkungen auf die XP-Spektren zu untersuchen, wurden auch Nachbarstränge aus dem System mit „ausgeschnitten“, so wie es in Abbildung 4.12 demonstriert ist. Es wurden speziell drei Modelle betrachtet:

1. Das Ein-Strang-Modell mit einem Nonamer-molekül (rot in Abbildung 4.12).
2. Ein Drei-Strang-Modell, bestehend aus drei Nonamer-molekülen (zwei „grüne“ und ein „rotes Molekül“, gezeigt auf der linken Seite in Abbildung 4.12).
3. Ein Fünf-Strang-Modell, welches aus 5 Nonamer-molekülen zusammengesetzt ist (vier „grüne“ und ein „rotes Molekül“ in Abbildung 4.12, rechts).

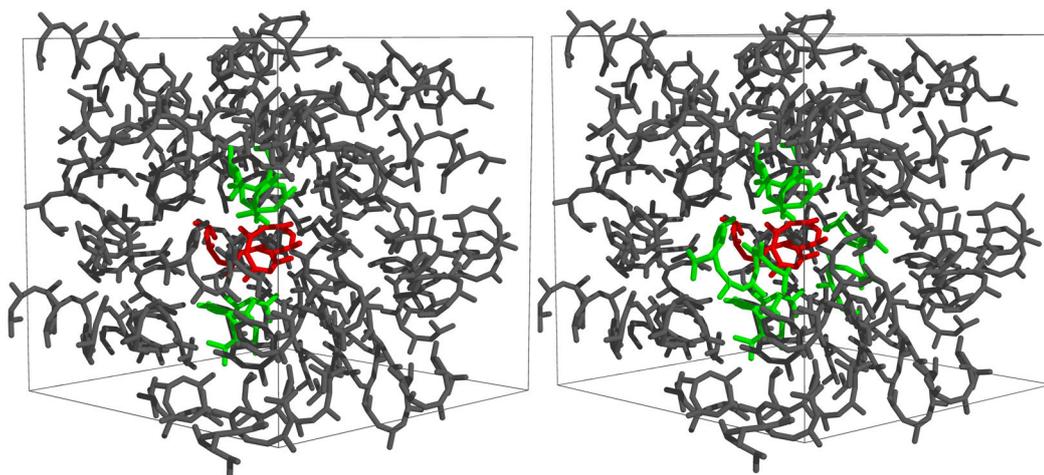


Abbildung 4.12: Die Abbildung zeigt einen Schnappschuss einer Trajektorie und illustriert das Verfahren zum Ausschneiden der einzelnen Stränge, die für die quantenchemischen Rechnungen zur Simulation des XP-Spektrums benutzt wurden. In allen Fällen wurden die C1s-Ionisationsenergien an den Kohlenstoffen C₉, C₁₀ und C₁₁ des „roten“ Stranges berechnet. Um den Einfluss intermolekularer Wechselwirkungen zu untersuchen, wurden neben dem „roten“ Strang allein (Ein-Strang-Modell) auch drei Stränge (links, Drei-Strang-Modell) und fünf Stränge (rechts, Fünf-Strang-Modell) ausgeschnitten.

Bis auf die explizit behandelten Nonamermoleküle werden keine weiteren Umgebungseffekte berücksichtigt (wie zum Beispiel in QM:MM Rechnungen). Auf diese Weise können wir sehr genau analysieren, welchen Einfluss die direkte Umgebung auf das XP-Spektrum hat.

Weiter oben wurde bereits erwähnt, dass die Ionisationspotentiale mithilfe der Δ -Kohn-Sham-Methode berechnet wurden. Alle Rechnungen wurden mit dem CP2K-Programm [75] durchgeführt. Die GAPW-Methode (siehe Abschnitt 3.5) wurde verwendet. Dabei wurde für die zu ionisierenden Kohlenstoffatome der IGLO-III Basissatz [149] verwendet. Die übrigen Atome erhielten den PC-2 Basissatz [150]. Das C1s-Ionisationspotential wurde an drei Kohlenstoffatomen berechnet (C₉, C₁₀ und C₁₁). Als Austausch-Korrelations-Funktional wurde PBE [61] verwendet.

4.2.4 Ergebnisse

Verbreiterte XP-Spektren: Einfluss der thermischen Bewegung

Zunächst wurde der Einfluss der Kernbewegung auf das C1s-XP-Spektrum mithilfe des kombinierten MD/ Δ -KS Ansatzes untersucht. Das experimentelle Spektrum [151] ist in Abbildung 4.13 (a) gezeigt. Das Spektrum ist dabei so skaliert, dass die maximale Intensität einen Wert von 1 hat. Zu sehen sind zwei sich überlappende Peaks (bei $E_0(1) = 286.5$ eV für C(H,OH) und $E_0(2) = 285.0$ eV für C(H₂)), welche beide eine geschätzte Halbhöhenbreite (FWHM, engl.: *Full Width at Half Maximum*) von 1 eV haben. Das Kohlenstoffatom mit der elektronenziehenden OH-Gruppe hat, wie zu erwarten, eine höhere Bindungsenergie. Die Verschiebung des C1s-Peaks des C(H,OH) relativ zum C(H₂), $\Delta E_0 = E_0(1) - E_0(2)$ beträgt gerundet 1.5 eV, siehe auch Tabelle 4.2. Zwei Dinge sind es wert, hier erörtert zu werden:

(i) In Referenz [151] wurde das experimentelle Spektrum an zwei Peaks gefittet, wobei jeder eine Linearkombination aus einer Gauß- und einer Lorentzfunktion plus eines Asymmetriefaktors ist. In Abbildung 4.13 (a) ist dies mit folgender Gleichung reproduziert (ohne Asymmetrie):

$$I(E) = m \exp\left(-4\ln(2)\frac{(E - E_0)^2}{\text{FWHM}^2}\right) + (1 - m) \left(1 + 4\frac{(E - E_0)^2}{\text{FWHM}^2}\right)^{-1} \quad (4.5)$$

Dabei wurden die Parameter für die Peakpositionen und die FWHM aus Referenz [151] übernommen (siehe auch Bildunterschrift in der Abbildung).

(ii) In diesem experimentellen Spektrum wurde der Peak des alkyliischen C-Atoms (C(H₂)) auf 285 eV verschoben. Es ist gängige experimentelle Praxis so zu verfahren. Dieser Wert entspricht dem C1s-Ionisationspotential von Polyethylen. Etwaige Konsequenzen dieses Verfahrens werden unten besprochen.

In Abbildung 4.13(b) ist das berechnete Spektrum des Ein-Strang-Modells von PVA, unter Verwendung von 100 Schnappschüssen (gewonnen aus einer klassischen Molekulardynamik bei 300 K mit dem OPLS-AA-Kraftfeld), gezeigt. Die C1s-Bindungsenergien wurden mittels der Δ -KS-Methode und den Gleichungen 4.3 und 4.4 berechnet und über alle Schnappschüsse der 1-ns-Trajektorie gemittelt. Als Resultat erhalten wir zwei gaußartige Peaks die jeweils zum alkyliischen oder OH-gebundenen Kohlenstoff gehören, wobei der letztere eine höhere C1s-Bindungsenergie

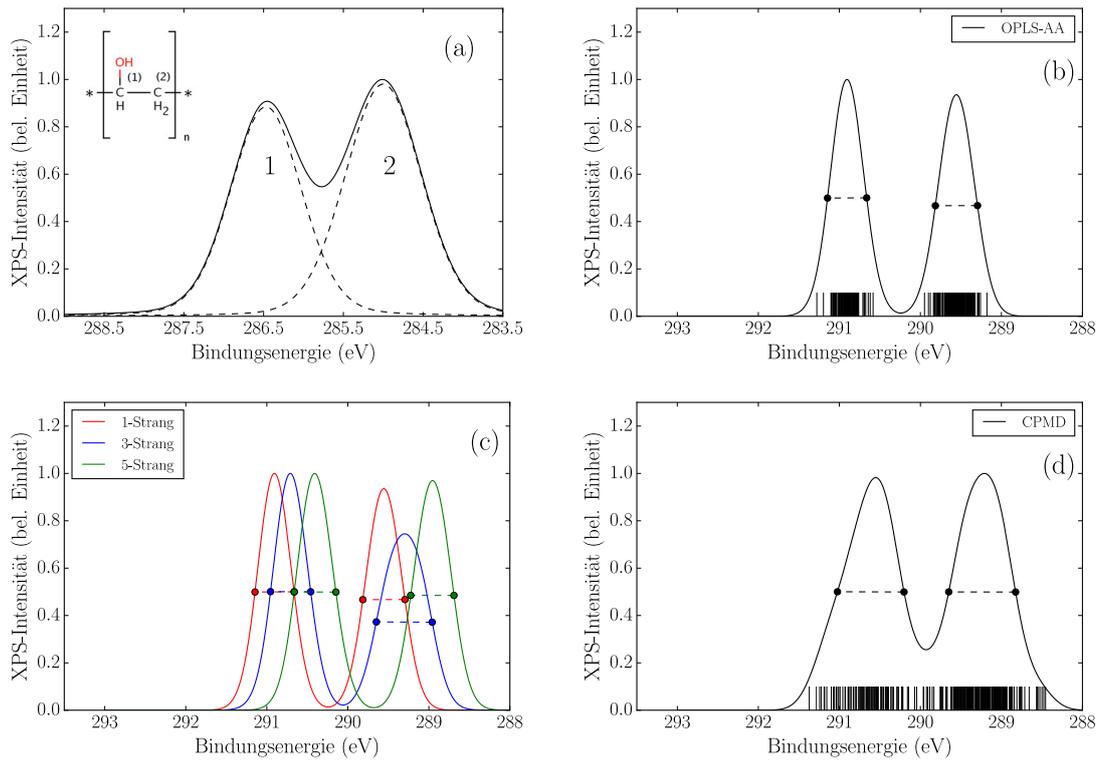


Abbildung 4.13: (a) Experimentelles C1s-XP-Spektrum von PVA, erstellt aus Referenz [151]. Die gewählte Funktionsform ist in Gleichung 4.5 gegeben mit folgenden Parametern: Maxima $E_0 = 285.0$ eV für Peak 2 und 286.47 eV für Peak 1, FWHM 1.13 eV für Peak 2 und 1.05 eV für Peak 1, und ein Gauß/Lorentz-Mischungsparameter von $m=0.88$ für Peak 2 und 0.84 für Peak 1. Das Verhältnis der beiden Flächen beträgt $A(2)/A(1)=54/46$. (b) Das simulierte Spektrum, erstellt mit OPLS-AA/ Δ -KS bei 300 K und den Gleichungen 4.3 und 4.4, Ein-Strang-Modell. Die vertikalen Striche zeigen die Ionisierungsenergien der kernnahen 1s-Elektronen der Kohlenstoffatome C_9 , C_{10} und C_{11} aller 100 Schnappschüsse der 1-ns-Trajektorie an. (c) Das simulierte Spektrum der Ein-Strang-, Drei-Strang- und Fünf-Strang-Modelle. (d) Das simulierte Spektrum, erstellt mit CPMD/ Δ -KS bei 300K und den Gleichungen 4.3 und 4.4, mittels Drei-Strang-Modell (Pentamer). Die vertikalen Striche geben die Ionisierungsenergien der kernnahen 1s-Elektronen der Kohlenstoffe C_9 , C_{10} und C_{11} von allen 100 Schnappschüsse der 10-ps-Trajektorie an. Das Energieintervall der Bindungsenergie ist in allen Spektren 5.5 eV. Die maximale Intensität jedes Spektrums wurde auf 1 normiert.

aufweist. Beide Peaks sind gerundet $\Delta E_0 = 1.4$ eV voneinander entfernt (siehe Tabelle 4.2). Der C(H,OH)-Peak ist breiter als der des C(H₂)-Atoms. Beides ist in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Es gibt neben den guten Übereinstimmungen auch klare Unterschiede: (i) Die absoluten Peakpositionen sind um 4.5 eV blauverschoben. (ii) Die FWHM, welche für die experimentellen Peaks berechnet werden kann, ist deutlich niedriger in den Simulationen (etwa 0.5 eV). Als Konsequenz überlappen die beiden Peaks in Abbildung 4.13 (b) nicht, im Gegensatz zum Experiment (Abbildung 4.13 (a)). Auch die relative Intensität beider Peaks ist nicht korrekt: Im Experiment ist der Peak des alkyliischen Kohlenstoffatoms intensiver als der Peak des zur OH-Gruppe gebundenen Kohlenstoffatoms. In der Simulation verhält es sich umgekehrt. In dem hier verwendeten Ansatz werden die Effekte von Kopplungselementen zwischen Anfangs- und Endzuständen vernachlässigt. Stattdessen wird jeder einzelne Intensitätsbeitrag durch eine normierte Gaußfunktion verbreitert. Als Folge der Stöchiometrie muss

Tabelle 4.2: Charakteristische Werte (Maxima E_0 , FWHM, Abstand zwischen den Peaks ΔE_0) der C1s-XP-Spekren von PVA und PE für verschiedene molekulardynamische Ansätze bei 300 K in Verbindung mit der Δ -Kohn-Sham Methode. Auch die Werte des Experiments sind gegeben. Die Zahlen in den Klammern sind empirisch verschoben (siehe Abschnitt 4.2.4). Alle Werte sind in eV gegeben

System	Modell	C-Atom	E_0	FWHM	ΔE_0
PVA	OPLS-AA, 1-Strang	C ₁₀ (H,OH)	290.91 (287.09)	0.48	1.35
		C _{9/11} (H ₂)	289.56 (285.74)	0.52	
	OPLS-AA, 3-Strang	C ₁₀ (H,OH)	290.71 (287.04)	0.50	1.41
		C _{9/11} (H ₂)	289.30 (285.63)	0.69	
	OPLS-AA, 5-Strang	C ₁₀ (H,OH)	290.41 (286.87)	0.51	1.46
		C _{9/11} (H ₂)	288.95 (285.41)	0.53	
	CPMD, 3-Strang	C ₆ (H,OH)	290.55	0.82	1.34
		C _{5/7} (H ₂)	289.21	0.82	
	Expt., Ref. [3]	C(H,OH)	286.47	1.05	1.47
		C(H ₂)	285.00	1.13	
PE	OPLS-AA, 1-Strang	C _{9/11} (H ₂),C ₁₀ (H ₂)	288.82	0.48	–
	OPLS-AA, 3-Strang	C _{9/11} (H ₂),C ₁₀ (H ₂)	288.67	0.48	–
	OPLS-AA, 5-Strang	C _{9/11} (H ₂),C ₁₀ (H ₂)	288.54	0.48	–
	Expt.	C(H ₂)	285.00	–	–

demzufolge in der Simulation ein breiterer Peak stets eine geringere Intensität aufweisen. Die experimentellen Ergebnisse zeigen daher, dass die Kopplungselemente durchaus einen signifikanten Einfluss haben.

Die Ursache für die Verbreiterung der berechneten Spektren ist ebenfalls in Abbildung 4.13(b) gezeigt. Die Positionen der berechneten kernnahen Ionisationspotentiale sind dort als vertikale Linien eingezeichnet. Aus der Verteilung sieht man, dass die thermische Bewegung für die Peakbreite verantwortlich ist. Der Verbreiterungsparameter σ ($=0.4$ eV) hat natürlich auch einen Einfluss auf die Peakbreite. Die Peaks überlappen, wenn σ auf 1 eV gesetzt wird. Ein Wert von 0.4 eV ist jedoch realistisch und wurde in der Literatur häufiger benutzt [152].

Der Einfluss von intermolekularen Wechselwirkungen

In einem weiteren Schritt haben wir die Rolle der intermolekularen Wechselwirkungen untersucht. Zu diesem Zweck verwenden wir die Drei-Strang- und Fünf-Strang-Modelle, wie in Abbildung 4.12 gezeigt. Wichtig ist, dass die zu Grunde liegende Trajektorie stets dieselbe ist. Auch die Kohlenstoffatome die zur Erstellung des Spektrums herangezogen werden, sind immer dieselben. Der zentrale Oligomerstrang bleibt unverändert. Einzig die berücksichtigte Umgebung ändert sich.

Bei der Berechnung des Drei-Strang- bzw. Fünf-Strang-Modells werden Spektren erhalten, deren Grundform sich nicht von dem Ein-Strang-Modell unterscheidet. Die Spektren sind in Abbildung 4.13(c) und in Tabelle 4.2 gezeigt. Im Detail werden folgende Beobachtungen gemacht:

1. Die Lage der Peaks verschiebt sich zu kleineren Ionisationspotentialen. Für den Peak 1 (C(H,OH)) stellt man eine Rotverschiebung von 0.2 eV für das Drei-Strang-Modell und 0.3 eV für das Fünf-Strang-Modell fest. Für die alkyischen Kohlenstoffatome sieht man einen etwas größeren Effekt. Als Folge steigt der Abstand zwischen den Peaks, ΔE_0 , um 0.1 eV beim Fünf-Strang-Modell.
2. Auch die Peakbreite ändert sich mit unterschiedlicher Umgebung. Für das Drei-Strang-Modell kann ein deutlicher Anstieg von 0.17 eV der FWHM des Peaks des alkyischen Kohlenstoffs beobachtet werden. Dieser Effekt verschwindet jedoch wieder hin zum Fünf-Strang-Modell (0.01 eV im Vergleich zum Ein-Strang-Modell). Das liegt an der weniger isotropen Umgebung des Drei-Strang-Modells im Vergleich zum Fünf-Strang-Modell. Als Konsequenz hat einer der

beiden alkyliischen Kohlenstoffe eine höhere Verschiebung als der andere. Bei dem Fünf-Strang-Modell werden die Bindungsenergien beider Kohlenstoffe gleich verschoben. Die Verbreiterung des zum OH-gebundenen Kohlenstoff ist kaum beeinflusst.

Zusammenfassend führen intermolekulare Wechselwirkungen zu einer Rotverschiebung der XP-Spektren zusammen mit einer geringen Veränderung der Peakgestalt. Es ist zu erwarten, dass in einem realistischen Festkörper mit mehr Nachbarketten, eine deutlich höhere Rotverschiebung beobachtet wird. Die Breite und Form der Peaks ist deutlich weniger davon beeinflusst.

Absolute Peakpositionen: Eine Referenzrechnung

Die wesentlichste Abweichung vom Experiment wurde bei den absoluten Peakpositionen beobachtet. Das berechnete Spektrum ist gegenüber dem Experiment um 4 eV blauverschoben. Allerdings muss angemerkt werden, dass der C1s-Peak des alkyliischen Kohlenstoffs im Experiment immer auf 285 eV gesetzt wird. Dies ist der Wert von reinem Polyethylen ($[\text{CH}_2 - \text{CH}_2]_n$). Diese Eichung vernachlässigt den Einfluss von funktionellen Gruppen auf alkyliische Kohlenstoffatome, welche mindestens zwei Bindungen entfernt sind. Bereits in einer früheren Arbeit [141] wurde gezeigt, dass funktionelle Gruppen die mehrere Bindungen entfernt liegen, einen Einfluss auf die C1s-Bindungsenergie von alkyliischen Kohlenstoffen haben. Durch die Eichung der Spektren auf die Position des alkyliischen Kohlenstoffs können Informationen verloren gehen. Experimentell wurde dies von Holländer *et al.* [153] demonstriert.

Um zu überprüfen, ob die Eichung des Spektrums auf 285 eV einen Informationsverlust zur Folge hat, wurde eine Referenzrechnung für Polyethylen (PE) durchgeführt. Anschließend wurde das resultierende Spektrum mit dem des PVA verglichen. Derselbe Ablaufplan wie beim PVA wurde auch hier benutzt. Es wurden 49 PE Nonamerstränge in einer gleichgroßen Simulationsbox angeordnet, mit gleichen Temperatur- und Druckparametern. Im Anschluss an die MD wurden die Ionisationspotentiale an den drei zentralen Kohlenstoffen für 100 Schnappschüsse berechnet. In Abbildung 4.14 sind die simulierten Spektren von PVA und PE für die Ein-Strang-, Drei-Strang- und Fünf-Strang-Modelle dargestellt. Die charakteristischen Werte sind ebenfalls in Tabelle 4.2 zum Vergleich gezeigt.

Zwei wesentliche Beobachtungen werden gemacht: (i) Bei dem verwendeten Modell, resultiert für Polyethylen ein Peak bei Bindungsenergien von 288.82 eV, 288.67 eV und 288.54 eV für das Ein-Strang-, Drei-Strang- und Fünf-Strang-Modell. Das be-

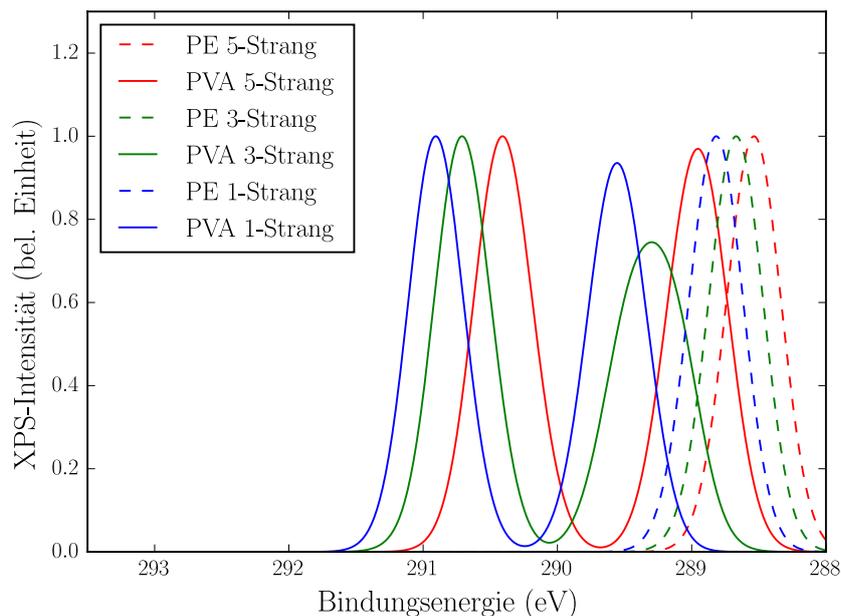


Abbildung 4.14: Jeweils drei unterschiedliche berechnete C1s-XP-Spektren von Polyethylen (gestrichelt) und PVA (durchgezogen) sind gezeigt. Alle wurden mit dem OPLS-AA/ Δ -KS Nonamermodell bei 300 K berechnet. Die Spektren der Ein-, Drei- und Fünf-Strang-Modelle sind durch die blauen, grünen und roten Spektren dargestellt. Alle Spektren sind auf 1 für die maximale Intensität normiert.

deutet eine Differenz von 3.82 eV (Ein-Strang), 3.67 eV (Drei-Strang) und 3.54 eV (Fünf-Strang) zwischen den Simulationen und dem Experiment (285 eV). Der genaue Grund für diese Abweichung ist unklar. Allerdings ist auch hier der absolute Wert von geringer Bedeutung. (ii) Interessanter ist die Tatsache, dass der C1s-Peak des Polyethylens im Vergleich zum alkylichen Kohlenstoff des PVA rot verschoben ist. Diese Differenz beträgt 0.74 eV, 0.63 eV und 0.41 eV für das Ein-Strang-, Drei-Strang- und Fünf-Strang-Modell. Damit wird demonstriert, dass auch weiter entfernte funktionelle Gruppen einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Peakposition des alkylichen Kohlenstoffatoms haben. Für die Interpretation absoluter Peakpositionen muss dieser Effekt berücksichtigt werden.

Die Ergebnisse können ebenfalls dazu genutzt werden, die absoluten Peakpositionen für das PVA-Modell zu verbessern, in dem die Werte so verschoben werden, dass der Wert für das Polyethylen auf 285 eV liegt. Das bedeutet, dass der Wert für

das Ein-Strang-Modell um 3.82 eV, für das Drei-Strang-Modell um 3.67 eV und für das Fünf-Strang-Modell um 3.54 eV verschoben wird. Die resultierenden Werte sind in Klammern in Tabelle 4.2 gegeben und sind per Konstruktion in besserer Übereinstimmung mit dem Experiment.

CPMD Simulation des Drei-Strang-Modells (Pentamer)

Die Verwendung eines empirischen Kraftfeldes könnte zur Folge haben, dass Artefakte in der Molekulardynamik erzeugt werden. Um diese Effekte abzuschätzen, wurde eine Molekulardynamik mit *ab initio* Potentialen durchgeführt (Vergleich Kapitel 3.7.2). Dabei wurde die Car-Parrinello-Methode verwendet, so wie sie im CPMD-Programm implementiert ist. Drei Pentamermodelle (siehe Abbildung 4.10 (oben)) wurden verwendet. Diese wurden in einer tetragonalen $2 \text{ nm} \times 2 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$ Simulationsbox mit periodischen Randbedingungen platziert. Verwendet wurde das BLYP Austausch-Korrelations-Funktional [154] zusammen mit den Troullier-Martins-Pseudopotentialen und einer Basis mit ebenen Wellen, die bis zu einem Grenzwert von 120 Ry entwickelt wurde. Um intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den drei Strängen zu berücksichtigen, wurde die D3-Dispersionskorrektur (Vergleich Abschnitt 3.4.3) von Grimme *et al.* verwendet.

Das Ablaufprotokoll für die CPMD ist der vorherigen klassische Molekulardynamik sehr ähnlich. Das beinhaltet eine lineare Startgeometrie, eine anschließende Optimierung, Äquilibrierung und schließlich der produktive Lauf. Aufgrund des deutlich höheren Rechenaufwands, wurde die Propagationszeit auf 10 ps beschränkt. Es wurden erneut 100 Schnappschüsse extrahiert. Trotz dieser Einschränkungen benötigte die CPMD-Simulation etwa 1000-mal mehr Rechenzeit als die Simulation mit dem klassischen Kraftfeld. Für die thermische Äquilibrierung wurde zunächst ein Berendsen-, anschließend ein Nosé-Hoover-Thermostat [155] über eine Gesamtzeit von 4 ps verwendet. Als Temperatur wurde 300 K gewählt, der Zeitschritt beträgt 0.097 fs, sodass 10^5 Zeitschritte im produktiven Lauf resultieren. Diese Simulation ist hauptsächlich als Referenz- bzw. Testrechnung gedacht und zielt nicht auf eine realistische Simulation eines Feststoffs oder einer Oberfläche ab. Die Dichte dieses Systems liegt weit unter der des realen Systems.

Jeder aufgenommene Schnappschuss wurde dazu verwendet, die C1s-Ionisationsenergien der zentralen Kohlenstoffatome zu berechnen. Die XP-Spektren wurden somit auf die gleiche Weise berechnet wie die der klassischen Dynamik.

Das resultierende XP-Spektrum ist in Abbildung 4.13 (d) gezeigt. Die charakteristischen Werte sind in Tabelle 4.2 gelistet. Das XP-Spektrum zeigt zwei Peaks, deren Position in guter Übereinstimmung mit der OPLS-AA-Trajektorie ist. Auch der Abstand beider Peaks zueinander (ΔE_0) ist sehr ähnlich. Dies rechtfertigt die Wahl des MD/Kraftfeld-Ansatzes zur Berechnung des Spektrums. Es zeigt auch, dass Parameter wie Dichte und Wahl der Simulationsbox einen geringen Einfluss auf das XP-Spektrum haben. Die Peakbreiten, die aus den Spektren der AIMD resultieren, sind mit einem Wert von 0.8 eV deutlich größer und damit näher am Experiment. Das AIMD-Modell ist generell etwas flexibler, die verwendete Kettenlänge ist kürzer und die Dichte geringer. Außerdem spielt auch die bereits angesprochene anisotrope Umgebung des Drei-Strang-Modells eine Rolle. Auch hier ist zu sehen, dass ein beachtlicher Teil der Verbreiterung durch die thermische Bewegung zustande kommt.

4.2.5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein Schema entwickelt, um die XP-Spektren von PVA zu berechnen. Dabei wurden insbesondere die Einflüsse der Molekularbewegung und intermolekularer Wechselwirkungen untersucht. Es wurden Oligomermodelle in Kombination mit Δ -Kohn-Sham-Rechnungen benutzt um die Ionisationsenergien kernnaher Elektronen zu berechnen. Die Atompositionen wurden einerseits unter dem Einfluss des klassischen Kraftfeldes OPLS-AA und andererseits unter Verwendung von *ab initio* Potentialen propagiert. Zusammenfassend wurden folgenden Resultate gefunden:

- Qualitativ kann das XP-Spektrum des PVA mit einem Ein-Strang-Modell simuliert werden. Die relativen Positionen der Peaks werden sehr gut reproduziert. Die Peaks sind verbreitert, jedoch im Vergleich zum Experiment etwas zu schmal.
- Die Breite der berechneten Peaks von 0.5 eV FWHM ist hauptsächlich durch thermische Bewegung verursacht. Eine zusätzliche Verbreiterung durch Einflüsse der Lebenszeit angeregter Zustände oder das Auflösungsvermögen der Instrumente können nicht ohne Weiteres vernachlässigt werden und führen zu deutlich breiteren Peaks. Außerdem wurden hier nur syndiotaktische Konstitutionen betrachtet. Ataktische und isotaktische Isomere würden das Spektrum durch unterschiedliche Konformationen ebenfalls verbreitern.
- Intermolekulare Wechselwirkungen führen zu Rotverschiebungen von etwa 0.6 eV, was die simulierten Spektren näher zum experimentellen Wert bringt.

Die Peakbreiten sind deutlich weniger von intermolekularen Wechselwirkungen beeinflusst.

- Eine Verbesserung der absoluten Peakpositionen kann durch eine empirische Verschiebung erreicht werden. Polyethylen kann hierbei, ähnlich dem Experiment, als Referenzsystem genutzt werden. Der Peak des alkyliischen Polyethylens wird dabei auf 285 eV gesetzt. Diese Verschiebung wird schließlich auf alle Spektren angewandt. Es werden somit deutlich bessere Absolutwerte erhalten. Zusätzlich wird gezeigt, dass auch die Bindungsenergie der alkyliischen Kohlenstoffe im PVA durch die zwei Bindungen entfernte OH-Gruppe beeinflusst wird. Die experimentelle Praxis, alkyliische Kohlenstoffe auf 285 eV zu setzen, kann zu einem Informationsverlust führen.

Durch die eingeführten Näherungen ist klar, dass eine perfekte Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie grundsätzlich nicht zu erwarten ist. Insbesondere längere Oligomerstränge bzw. periodische Modelle, unterschiedliche Startbedingungen und Stereoisomere, eine realistische Einbeziehung von Nachbarsträngen (Anzahl, Orientierung), Lebenszeiten der angeregten Zustände und die Berücksichtigung der Übergangsmatrixelemente könnten das Spektrum weiter beeinflussen. Letzteres könnte erklären, warum die Fläche unter Peak 2 größer ist als die unter Peak 1. Die vorgestellte Methodik stellt jedoch einen ökonomischen und für viele Fälle ausreichend genauen Weg dar, die XP-Spektren von (komplexeren) Polymeren zu modellieren.

4.3 Eine detaillierte Zuordnung von CK- und NK-NEXAFS-Resonanzen von ionischen Flüssigkeiten

4.3.1 Einleitung und Motivation

Ionische Flüssigkeiten (ILs) werden grob definiert als Salze mit einem Schmelzpunkt unterhalb 100°C. Sie bestehen aus Ionenpaaren. Das Kation ist dabei immer ein organisches Molekül, das Anion kann sowohl organisch als auch anorganisch sein. Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich durch eine Vielzahl interessanter physikalischer und chemischer Eigenschaften aus, die bereits der Inhalt einer Vielzahl von Büchern und Übersichtsartikel [156, 157, 158, 159, 160, 161, 162] sind.

Eine bemerkenswerte physikalische Eigenschaft der ILs ist der besonders niedrige Dampfdruck. Dies erlaubt den Einsatz von analytischen Methoden unter Hochvakuum. In diesem Projekt wird erneut die Nahkantenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) verwendet, um die elektronischen Eigenschaften der ILs zu untersuchen. Generell enthalten die Spektren von ionischen Flüssigkeiten eine Vielzahl von Resonanzen, deren Zuordnung oft schwierig ist, da zuverlässige Referenzmaterialien fehlen. In den meisten Fällen bietet es sich an, Spektren zu simulieren, was die Interpretation der Spektren in der Regel erleichtert.

Meist besteht ein Spektrum aus einer oder mehreren scharfen $C1s \rightarrow \pi^*$ und $N1s \rightarrow \pi^*$ Anregungen, gefolgt von einer Vielzahl Resonanzen, welche meist σ^* -Charakter haben. In dieser Arbeit wurden zwei ILs untersucht, welche unterschiedliche Donor-Akzeptor-Eigenschaften haben. Das erste System besteht aus einem organischen Kation und Anion. Das zweite System ist dagegen aus einem organischen Kation und einem anorganischen Anion aufgebaut. Die Ergebnisse wurden ebenfalls in einer Fachzeitschrift veröffentlicht [21].

4.3.2 Modell

Die Simulation einer Flüssigkeit ist generell eine herausfordernde Aufgabe. Um den Einfluss der Molekülbewegung zu berücksichtigen, müsste eine (*ab initio*) Molekulardynamik durchgeführt werden. Entlang der simulierten Trajektorie würden Schnappschüsse gemacht werden, die wiederum zur Berechnung des Spektrums herangezogen werden. Dieser Ansatz wurde für die Simulation der XP-Spektren von PVA verwendet (siehe Kapitel 4.2 und [163]). In diesem Projekt vermeiden wir diese

aufwändige Methode und benutzen stattdessen experimentelle Kristallstrukturen. Wir verwenden außerdem minimale Cluster- anstatt periodischer Modelle. Clustermodelle werden in der Literatur häufig verwendet [164, 165] und erlauben eine einfache und effiziente Berechnung der NEXAFS-Spektren. Mit dem Clustermodell können auch ohne Probleme geladene Systeme behandelt werden, um beispielsweise XP-Spektren zu berechnen. Die minimalen, statischen Clustermodelle stellen eine erste Approximation an die reale Geometrie dar. Wie sich jedoch herausstellen wird, reichen diese Modelle aus, um essentielle Züge des experimentellen Spektrums zu reproduzieren.

In dieser Arbeit werden zwei ILs basierend auf Alkylimidazolium-Kationen untersucht. Als Anion wird entweder ein organisches oder anorganisches Molekül verwendet. Die IL mit organischem Anion ist das 1,3-Dimethylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)-imid, abgekürzt $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{NTf}_2]^-$. Hierbei steht „im“ für das Imidazoliumion und „C₁C₁“ für die zwei Methyl-Seitenketten, welche zu den beiden Stickstoffen im Imidazoliumion gebunden sind. Unser Modell basiert auf den experimentellen Strukturdaten von Rogers *et al.* [166]. Das Salz bildet bei niedrigen Temperaturen einen Feststoff mit einer triklinen Struktur. Die Einheitszelle besteht aus vier Kation-Anion-Paaren. Für die quantenchemischen Berechnungen wurde ein Kation-Anion-Paar extrahiert und ohne weitere Geometrieoptimierung verwendet. Das Modell ist in Abbildung 4.15 (a) gezeigt.

Auf ähnliche Art und Weise haben wir ein zweites System erstellt. Hierbei handelt es sich um das 1-Butyl-3-methylimidazolium-iodid, eine IL mit anorganischem Anion. Abgekürzt wird das System im Folgenden als $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{I}]^-$, wobei hier eine Methyl-(-CH₃, „C₁“) und eine Butylgruppe (-C₄H₉, „C₄“) an den Imidazoliumring gebunden ist. Iodid (I⁻) ist das Gegenion. Die Kristallstruktur für den Feststoff wurde von Nakakoshi *et al.* [167] publiziert und besteht aus einer orthorhombischen Einheitszelle mit vier Ionenpaaren. Erneut haben wir ein Ionenpaar herausgeschnitten und für die Berechnung der NEXAFS-Spektren verwendet. Dies ist in Abbildung 4.15(b) dargestellt.

Während die beiden Systeme im Fokus der theoretischen und experimentellen Untersuchungen standen, wurden weitere Messungen für die $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{NTf}_2]^-$ (für n=2-6) von den Experimentatoren durchgeführt. Auf diese Weise kann der Einfluss der Seitenkettenlänge auf das NEXAFS-Spektrum untersucht werden.

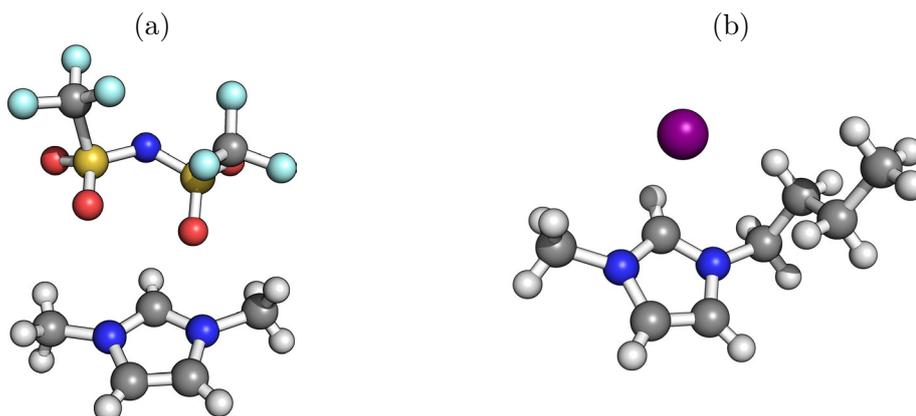


Abbildung 4.15: Die zur Spektrensimulation verwendeten Clustermodelle. Diese wurden aus den Kristallstrukturen erstellt (siehe Text). (a) 1,3-Dimethyl-imidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)-imid, $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{NTf}_2]^-$. (b) 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-iodid $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{I}]^-$. Farbschema für die Atome: rot für Sauerstoff, blau für Stickstoff, hellblau für Fluor, weiß für Wasserstoff, gelb für Schwefel, lila für Iodid, grau für Kohlenstoff.

4.3.3 Berechnung der NEXAFS-Spektren

Zur Simulation der NEXAFS-Spektren wird ein Prozedere basierend auf der Kohn-Sham-Methode verwendet. Alle Berechnungen wurden mit dem CP2K-Programm [75] und der GAPW-Methode [168] durchgeführt (siehe Abschnitt 3.5). Als atomzentrierte Gaußbasis wurde ein 6-311G** Basissatz [135] für alle Atome verwendet (vergleiche Abschnitt 3.5). Der entsprechende Cutoff für die Entwicklung der ebenen Wellen wurde auf 300 eV gesetzt. Als DFT-Funktional wurde PBE [61] verwendet.

Um die Spektren zu berechnen, haben wir die TP-DFT-Methode (Details in Abschnitt 3.6.2) verwendet. In der Dipolnäherung ergibt sich der Absorptionsquerschnitt aus Fermis Goldener Regel (siehe auch Gleichung 3.94):

$$\sigma_i(\omega; \theta, \phi) = C \cdot \omega \sum_f |\underline{\epsilon}(\theta, \phi) \cdot \langle \psi_i | \underline{r} | \psi_f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \omega) \quad . \quad (4.6)$$

Hierbei ist C eine Konstante, ω die Anregungsenergie, ψ_i das Kohn-Sham-Orbital des Anfangszustandes und ψ_f steht für alle unbesetzten Endzustände. E_f und E_i sind die Orbitalenergien der Anfangs- und Endzustände. Die $\langle \psi_i | \underline{r} | \psi_f \rangle$ sind die Übergangsdipolmomente, mit $\underline{r} = (x, y, z)$. $\underline{\epsilon}$ beschreibt Polarisationsvektor des

Lichts mit dem elektrischen Feld $\underline{E} = E_0 \underline{\epsilon} = (E_x, E_y, E_z)$ (E_0 ist die Amplitude) und kann ausgedrückt werden als $\underline{\epsilon} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$. Um alle möglichen Orientierungen des Systems in Bezug auf das Licht zu berücksichtigen, wird über beide Winkel des Polarisationsvektors gemittelt. Für ein Anregungszentrum entsteht so das winkel-integrierte Spektrum:

$$\begin{aligned} \sigma_i(\omega) &= \int_0^\pi \sin \theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \, \sigma_i(\omega; \theta, \phi) \\ &= C' \cdot \omega \sum_f \left(x_{if}^2 + y_{if}^2 + z_{if}^2 \right) \delta(E_f - E_i - \omega) \quad . \end{aligned} \quad (4.7)$$

C' bezeichnet eine weitere Konstante ($= \frac{4\pi}{3} C$) und $s_{if}^2 = |\langle \psi_i | s | \psi_f \rangle|^2$ (mit $s = x, y, z$). Der gesamte Absorptionsquerschnitt wird dann durch eine Summierung über alle chemisch ähnlichen Zentren erhalten:

$$\sigma(\omega) = \sum_i \sigma_i(\omega) \quad . \quad (4.8)$$

Mit „chemisch ähnlich“ sind z.B. alle Kohlen- oder Stickstoffe gemeint. Es ergibt sich das CK- bzw. NK-NEXAFS-Spektrum. Als Resultat wird ein Strichspektrum erhalten. Dieses wird aufgrund thermischer Bewegung, Lebenszeitverbreiterung und anderen Effekten verbreitert. Jeder Strich wird mit einer Gaußfunktion verbreitert. Für die CK-NEXAFS-Spektren verwenden wir eine Verbreiterung von 0.2 eV Halbhöhenbreite (FWHM). Die NK-NEXAFS Spektren werden mit 0.3 eV verbreitert. Zusätzlich benutzen wir empirische Verschiebungen um die experimentellen mit den simulierten Spektren zur Deckung zu bringen. Für die CK- bzw. NK-Spektren verwenden wir eine Verschiebung von -0.9 eV bzw. -1.6 eV.

4.3.4 Ergebnisse

CK-NEXAFS-Resonanzen von $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}]^+[\text{NTf}_2]^-$ und $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{I}]^-$

Zunächst wird die besprochene Methodik zur Simulation der NEXAFS-Spektren auf die CK-Spektren angewandt. Die Spektren werden für beide Systeme berechnet ($[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+[\text{NTf}_2]^-$) und $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{I}]^-$). In Abbildung 4.16 sind die CK-NEXAFS-Spektren gezeigt und analysiert. Eine Zusammenfassung aller Peakpositionen und Zuordnungen kann in Tabelle 4.3 gefunden werden. Zusätzlich sind die gemessenen Spektren der $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{NTf}_2]^-$ Systeme (für $n=2, 3, 4, 6$) in Abbildung 4.17 gezeigt.

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der energetischen Positionen der CK-NEXAFS-Resonanzen von $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+[\text{NTf}_2]^-$ und $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{I}]^-$. Die Tabelle beinhaltet ebenfalls die Zuordnung der einzelnen Resonanzen zu den Anregungszentren (Kohlenstoffen). Die Nummerierung der Kohlenstoffe und Resonanzen ist analog zu den Strukturen und Spektren in Abbildung 4.16.

Resonanz	Charakter	Anregungsenergie	Anregungszentrum
$[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+[\text{NTf}_2]^-$			
I	$\text{C}_{1s} \rightarrow \pi^*$	286.7 eV 287.0 eV	C5, C4 C2
II	$\text{C}_{1s} \rightarrow \sigma^*$	289.3 eV	C6, C7
III	$\text{C}_{1s} \rightarrow \sigma^*$	290.6 eV	C6, C7
IV	$\text{C}_{1s} \rightarrow \sigma^*$	294.7 eV	C8, C9
V	$\text{C}_{1s} \rightarrow \sigma^*$	298.2 eV	C4, C5 & C8, C9
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{I}]^-$			
I	$\text{C}_{1s} \rightarrow \pi^*$	286.5 eV 286.9 eV	C4, C5 C2
II	$\text{C}_{1s} \rightarrow \sigma^*$	290.4 eV	C6, C7, C8, C9, C10
III	$\text{C}_{1s} \rightarrow \sigma^*$	292.5 eV	C6, C7, C8, C9, C10

Aus Abbildung 4.16 sieht man zunächst, dass sich die experimentellen Spektren beider ILs deutlich voneinander unterscheiden. Das $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+[\text{NTf}_2]^-$ Spektrum (a) besteht aus fünf (römische Zahlen I-V) charakteristischen, sehr gut separierten Resonanzen. Das Spektrum der $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{I}]^-$ IL besitzt andererseits nur drei Resonanzen (I-III). Die Resonanzen II und III sind deutlich breiter und überlappen mehr als die Resonanzen in höheren Anregungsenergien des $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+[\text{NTf}_2]^-$ -Systems. Der Peak bei niedrigen Anregungsenergien (I) gehört zu einer π^* -Anregung. Sie tritt für beide ILs bei sehr ähnlichen energetischen Positionen auf. Ebenfalls gleich sind Breite des Peaks sowie der Doppelresonanzcharakter. In früheren Messungen und Interpretationen [169] wurde eine Doppelresonanzstruktur erwartet, jedoch nicht so deutlich beobachtet wie in dieser Arbeit.

Die simulierten Spektren sind insgesamt in einer guten Übereinstimmung mit dem Experiment. Dies gilt besonders für $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+[\text{NTf}_2]^-$, die Resonanzen I-IV werden alle sehr gut reproduziert. Im Vergleich zum Experiment sind die simulierten Spektren etwas zu strukturiert, möglicherweise als Konsequenz der vernachlässigten Molekularbewegung. Ein größerer Verbreiterungsparameter könnte gewählt werden, würde allerdings wichtige Details wie die Doppelresonanz überdecken.

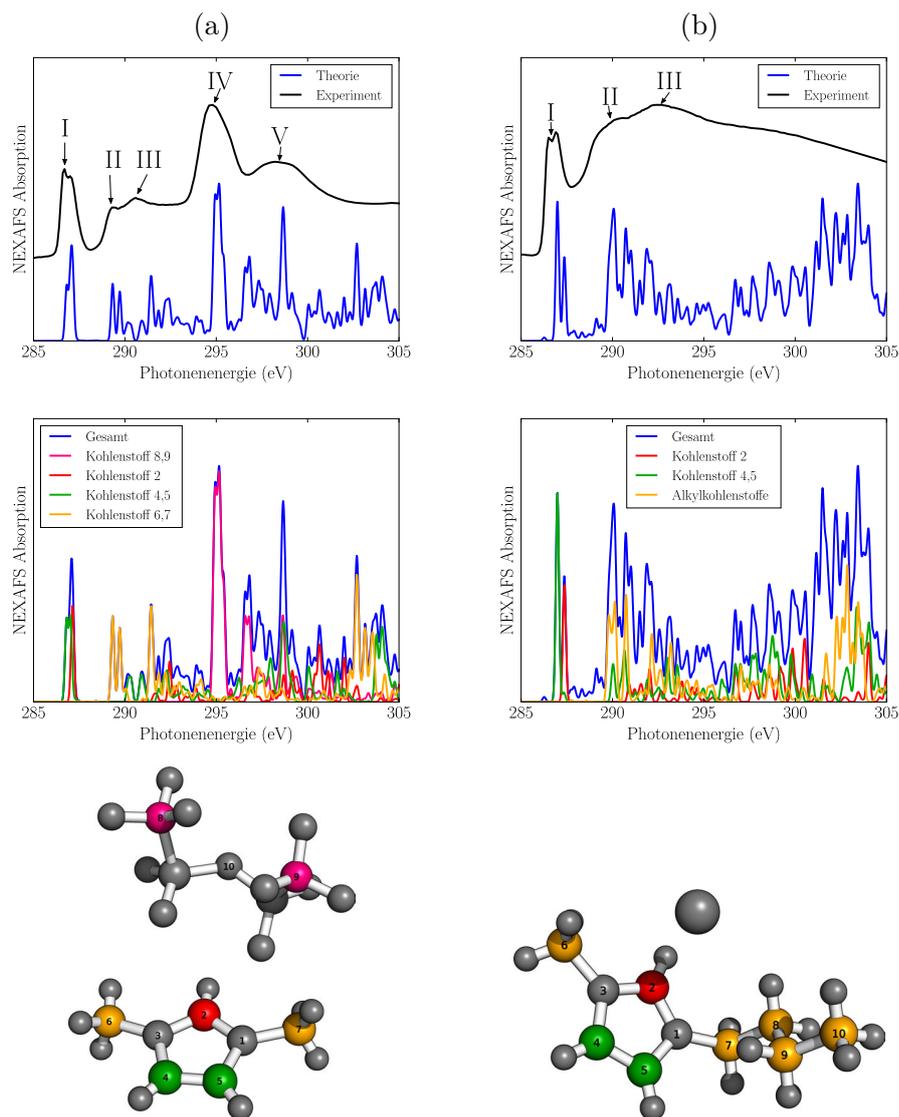


Abbildung 4.16: CK-NEXAFS-Spektren von $[C_1C_1im]^+[NTf_2]^-$ (a) und $[C_4C_1im]^+[I]^-$ (b) und deren Simulationen. Die oberen Abbildungen zeigen die experimentellen NEXAFS-Spektren (schwarz). Wichtige Resonanzen sind mit römischen Zahlen nummeriert. Die simulierten Spektren sind in blau gezeichnet. In den mittleren Abbildungen werden die theoretischen Spektren nach den Anteilen verschiedener Anregungszentren analysiert. Die Farben korrespondieren mit den Kohlenstoffen der Strukturen unterhalb des Spektrums.

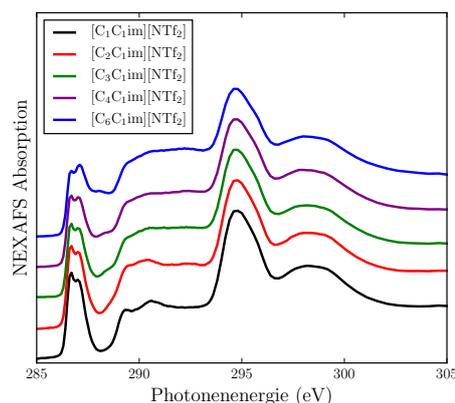


Abbildung 4.17: Gezeigt sind die gemessenen CK-NEXAFS-Spektren von $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{NTf}_2]^-$. n steht dabei für die Länge der Alkyl-Seitenkette und nimmt die Werte 1, 2, 3, 4 und 6 an.

Die TP-DFT-Methode erlaubt es, die Anregungszentren zu identifizieren, die zu einer bestimmten Resonanz beitragen. Die Analyse für einzelne Gruppen von Kohlenstoffen ist mittig in Abbildung 4.16 gezeigt. Die Farben und Nummerierung der einzelnen Anteile gehören zu den darunter gezeigten Strukturen.

Für das $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{I}]^-$ -System sieht man zunächst, dass die erste Resonanz (I, bei 287 eV) aus zwei verschiedenen Beiträgen erzeugt wird. Diese Beiträge sind π^* -Anregungen an drei verschiedenen Kohlenstoffatomen (C2, C4, C5). Die Doppelresonanzstruktur entsteht, weil ein Kohlenstoffatom (C2) eine unterschiedliche chemische Umgebung hat als die anderen beiden (C4, C5). Das C2-Kohlenstoffatom ist an zwei Stickstoffatome gebunden, die beiden anderen an jeweils ein Stickstoffatom und ein Kohlenstoffatom. Da Stickstoff eine etwas höhere Elektronegativität als Kohlenstoff hat, werden im Vergleich mehr Valenzelektronen vom C2 abgezogen. Die kernnahen Elektronen werden dadurch stärker gebunden, was zu einer höheren Anregungsenergie führt. Bei allen Signalen die zur Resonanz I beitragen, handelt es sich um π^* -Anregungen. Diese Zuordnung beruht auf der Tatsache, dass das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) einen π^* -Charakter hat. Beide Orbitale sind in Abbildung 4.18 gezeigt. Außerdem ist das Übergangsdipolmoment senkrecht zum Imidazolring orientiert.

Des Weiteren zeigt Abbildung 4.16(b), dass die Resonanzen II (bei 290.4 eV) und III (bei 292.5 eV) fast ausschließlich aus Anregungen von Kohlenstoffatomen

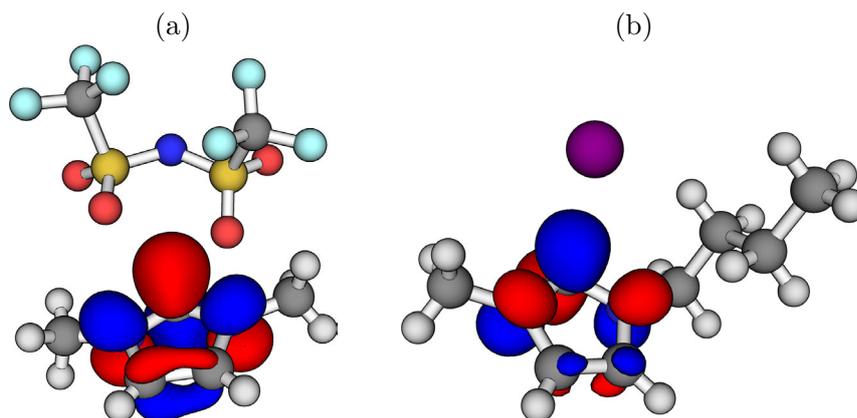


Abbildung 4.18: Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des Grundzustandes von (a) $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{NTf}_2]^-$ und (b) $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{I}]^-$. Für die Flächen wurde ein Wert für die Kontur von 0.05 für positive (blau) und -0.05 für negative (rot) Funktionswerte benutzt.

der Alkyl-Seitenketten resultieren (orange markierte Kohlenstoffe C6-C10). Die Anteile der einzelnen Alkyl-Kohlenstoffe sind über das gesamte Energieintervall verteilt. Es finden also Anregungen in eine Vielzahl von Endzuständen (ψ_f) statt. Jedes Kohlenstoffatom der Alkyl-Seitenkette hat eine unterschiedliche chemische und damit elektrostatische Umgebung. Daraus resultiert eine große Spanne von Anregungsenergien und Übergangsdipolmomenten. Als Folge ist die Breite der Resonanzen II und III deutlich größer als die der Resonanz I. Die Intensität der Resonanz II und I ist etwa gleich, in Übereinstimmung mit dem Experiment. Bei höheren Anregungsenergien findet man jedoch Abweichungen: Die Resonanz III ist beispielsweise intensiver als die Resonanz II, im Unterschied zur Simulation. Hier sinkt die Intensität zunächst bis etwa 295 eV, bevor sie ansteigt. Dies liegt möglicherweise an einem zu simplen, statischen Modell, welches die dynamische Flexibilität des realen Systems vernachlässigt. Dies könnte besonders auf die längere Butyl-Seitenkette zutreffen. Auch die Präsenz von Nachbarmolekülen kann das NEXAFS-Spektrum beeinflussen.

An dieser Stelle kann man zusammenfassen, dass die Resonanz I eindeutig eine π^* -Anregung ist, welche an den Kohlenstoffen im Imidazolring stattfindet. Die beiden anderen Resonanzen II und III werden der Seitenkette des Imidazoliumrings zugeordnet.

In der Mitte von Abbildung 4.16(a) ist eine analoge Analyse für das $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{NTf}_2]^-$ -System gezeigt. Erneut kann eine Doppelresonanz bei etwa 287 eV beobachtet werden

(Resonanz I in Abbildung 4.16(a), oben) und den drei Anregungszentren im Imidazoliumring zugeordnet werden (C2, C4, C5, markiert als rot und grün). Es handelt sich auch hier um π^* -Anregungen. Auch die Argumentation für die Aufspaltung ist dieselbe wie beim System vorher. Die Resonanzen II (289.3 eV) und III (290.3 eV) sind dominiert von den Beiträgen der Kohlenstoffatome in den Methyl-Seitenketten, markiert als C6 und C7 (orange gefärbt). Es gibt eine kleine Verschiebung der Resonanz von Kohlenstoff 6 im Vergleich zu Kohlenstoff 7. Dies liegt an einer leicht asymmetrischen Umgebung beider Atome in unserem Modell. Im Vergleich zum $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{I}]^-$ -System ist die Resonanz II des $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{NTf}_2]^-$ -Systems zu geringeren Anregungsenergien verschoben (von 290.4 eV nach 289.3 eV). Diese Verschiebung wird ebenfalls im Experiment beobachtet. Des Weiteren hat Resonanz II eine deutlich geringere Intensität als Resonanz I beim $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{NTf}_2]^-$ -System, im Gegensatz zu $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{I}]^-$. Dies liegt an der sehr viel kürzeren Alkyl-Seitenkette des $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{NTf}_2]^-$ -Systems, das eine Methyl- anstelle einer Butylgruppe hat. Diese Interpretation wird von der Tatsache gestützt, dass die experimentellen Spektren der $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{NTf}_2]^-$ -Systeme ebenfalls eine ansteigende Intensität der Resonanzen II-V relativ zur Resonanz I zeigen (mit ansteigender Länge der Alkyl-Seitenkette, siehe Abbildung 4.17).

Beim Vergleich der beiden Systeme $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{NTf}_2]^-$ und $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{I}]^-$ fällt auf, dass die Resonanz IV (294.7 eV) und V (298.2 eV) nur im Erstgenannten vorkommt. Eine auf der Hand liegende Erklärung ist, dass diese Resonanzen durch das Anion des $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{NTf}_2]^-$ verursacht werden. Tatsächlich unterstützt die Simulation diese Hypothese: Wir beobachten eine intensive Resonanz bei 295 eV für $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{NTf}_2]^-$, mit Beiträgen die ausschließlich vom Kohlenstoff 8 und 9 (pink) des Anions stammen. Die zweite hochenergetische Resonanz (V) zeigt in der Simulation allerdings auch Beiträge von Kohlenstoffen, die im Imidazolring lokalisiert sind.

Zusammenfassend kann die Resonanz I eindeutig den Kohlenstoffen im Imidazolium zugeordnet werden. Die Methyl-Seitenketten tragen hauptsächlich zu den Resonanzen II und III bei, während die Resonanzen IV und V zum Anion gehören.

NK-NEXAFS-Resonanzen von $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{NTf}_2]^-$ und $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+ [\text{I}]^-$

Eine ähnliche Analyse wie für die CK-NEXAFS-Spektren kann für die NK-Resonanzen der beiden ILs durchgeführt werden. Die Spektren sind für beide Systeme in Abbildung 4.19 (a) und (b) gezeigt und in Tabelle 4.4 tabelliert. Es ist zu sehen, dass die experimentellen Spektren sehr ähnlich sind, im Unterschied zu den CK-

NEXAFS-Spektren. Für beide Spektren sind fünf unterschiedliche Resonanzen mit römischen Zahlen markiert. Für das $[C_4C_1im]^+ [I]^-$ System tragen zwei Stickstoffe zum gesamten Spektrum bei. Beide befinden sich innerhalb des Imidazoliumrings und haben eine sehr ähnliche chemische Umgebung, die sich nur in der Länge der Alkyl-Seitenketten unterscheidet. Aus diesem Grund sind die Beiträge beider Stickstoffe zum gesamten NEXAFS-Spektrum nahezu identisch, weshalb auf die Darstellung der einzelnen Beiträge verzichtet wird. Die Resonanz I (bei 401.9 eV) ist eindeutig eine π^* -Anregung. Dagegen ist Resonanz II (bei 403.5 eV) eine $N1s \rightarrow \sigma^*$ -Anregung, welche eine niedrigere Intensität hat (Theorie und Experiment). Die beiden Peaks sind im Experiment 1.6 eV auseinander, in der Theorie sind sie um 1 eV separiert. In der Region hoher Anregungsenergien ist die Übereinstimmung zwischen der Simulation und dem experimentellen Spektrum nicht so gut wie bei den CK-NEXAFS-Spektren (Resonanzen III-V). Die Simulationen zeigen eine Vielzahl von breiten Signalen, mit Intensitäten zwischen denen von Resonanz I und II. Dies wird qualitativ auch im Experiment beobachtet.

Generell sind sich die experimentellen NK-NEXAFS-Spektren von $[C_4C_1im]^+ [I]^-$ und $[C_1C_1im]^+ [NTf_2]^-$ relativ ähnlich. Ein markanter Unterschied ist jedoch in der Region direkt nach der π^* -Resonanz zu beobachten. Für $[C_4C_1im]^+ [I]^-$ sinkt die Intensität direkt nach der Resonanz I fast vollständig auf null, während für $[C_1C_1im]^+ [NTf_2]^-$ noch signifikante Intensität beobachtet wird. Auch im Experiment ist der Intensitätsabfall nach Resonanz I deutlich geringer für $[C_1C_1im]^+ [NTf_2]^-$. Erneut kann das Anion als Ursache vermutet werden, da hier ein zusätzlicher Stickstoff lokalisiert ist. In der Tat unterstützt die Simulation diese Vermutung, wie in der Abbildung 4.19 (a) zu sehen ist. In der unteren Darstellung sieht man, dass der Stickstoff des Anions (Atom 10 in Abbildung 4.16) maßgeblich zur Intensität in dem Bereich oberhalb der Resonanz I beiträgt (rote Kurve). Die grüne Linie gehört zu den Stickstoffatomen 3 und 1 aus Abbildung 4.16(b), unten. Dies wurde auch von Rodrigues *et al.* gefunden [19]. In dieser Arbeit wurden NK-NEXAFS-Spektren von $[C_4C_1im]^+ [Br]^-$ und $[C_4C_1im]^+ [NTf_2]^-$ präsentiert.

Zusammenfassend sind die NK-NEXAFS-Spektren der beiden ionischen Flüssigkeiten $[C_1C_1im]^+ [NTf_2]^-$ und $[C_4C_1im]^+ [I]^-$ sehr ähnlich und zeigen zunächst eine intensive, scharfe Resonanz I, welche auf die Anregung der 1s-Elektronen in das π^* -Orbital zurückzuführen ist. Die beobachteten Unterschiede der Spektren sind hauptsächlich auf den zusätzlich vorhandenen Stickstoff im Anion des $[C_1C_1im]^+ [NTf_2]^-$ zurückzuführen.

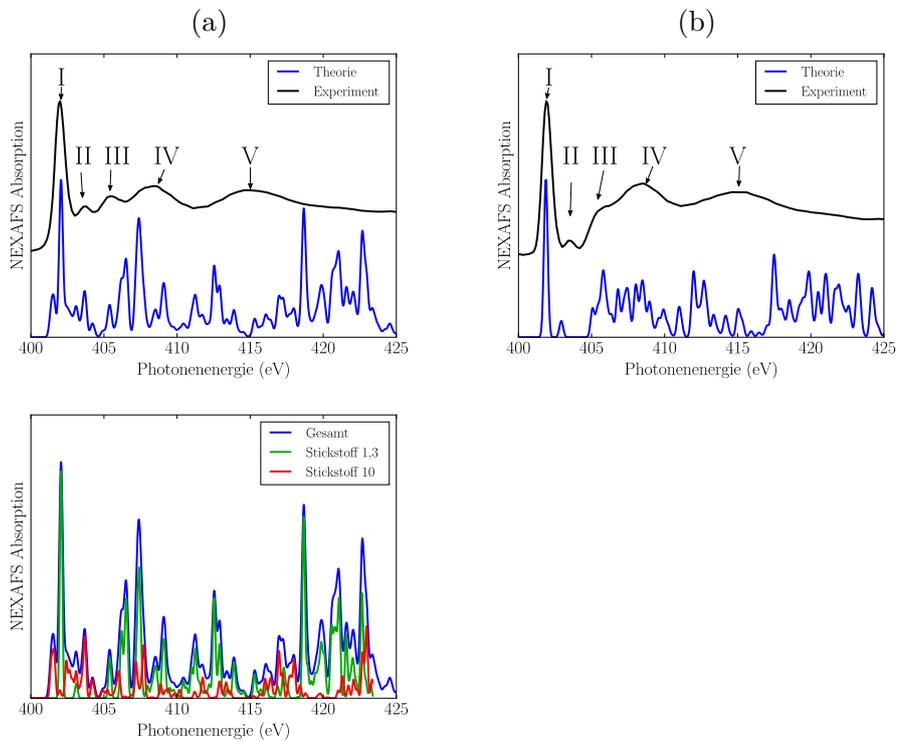


Abbildung 4.19: NK-NEXAFS-Spektren von $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+[\text{NTf}_2]^-$ (a) und $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{I}]^-$ (b) und deren Simulation. Im oberen Teil sind die experimentellen NEXAFS-Spektren (schwarz) gezeigt. Die einzelnen Resonanzen sind mit römischen Zahlen gekennzeichnet. In blau gezeichnet sind die simulierten Spektren. Im unteren Teil von Spalte (a) ist die Analyse der Beiträge der einzelnen Anregungszentren gezeigt. Die Nummerierung der Stickstoffe bezieht sich dabei auf die Strukturen in Abbildung 4.16(a). Die Analyse für das $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{I}]^-$ -System ist nicht gezeigt, da hier zwei praktisch identische Stickstoffe zum Spektrum beitragen.

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der NK-NEXAFS Resonanzpositionen und deren Zuordnungen für die beiden ILS $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+[\text{NTf}_2]^-$ und $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{I}]^-$. Die Nummerierung der Resonanzen und Stickstoffe beziehen sich auf die Spektren in Abbildung 4.19 und die Strukturen in Abbildung 4.16. Die Resonanzen III, IV und V für $[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+[\text{NTf}_2]^-$ können nicht eindeutig zugeordnet werden (siehe Text).

Resonanz	Charakter	Anregungsenergie	Anregungszentrum
$[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+[\text{NTf}_2]^-$			
I	$\text{N}_{1s} \rightarrow \pi^*$	402.0 eV	N1,N3
II	$\text{N}_{1s} \rightarrow \sigma^*$	403.7 eV	N1,N3,N10
III	$\text{N}_{1s} \rightarrow \sigma^*$	405.5 eV	-
IV	$\text{N}_{1s} \rightarrow \sigma^*$	408.4 eV	-
V	$\text{N}_{1s} \rightarrow \sigma^*$	414.8 eV	-
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+[\text{I}]^-$			
I	$\text{N}_{1s} \rightarrow \pi^*$	401.9 eV	N1,N3
II	$\text{N}_{1s} \rightarrow \sigma^*$	403.5 eV	N1,N3
III	$\text{N}_{1s} \rightarrow \sigma^*$	405.4 eV	N1,N3
IV	$\text{N}_{1s} \rightarrow \sigma^*$	408.5 eV	N1,N3
V	$\text{N}_{1s} \rightarrow \sigma^*$	415.1 eV	N1,N3

4.3.5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden die NEXAFS-Spektren von einigen auf Alkylimidazolium basierenden ionischen Flüssigkeiten vorgestellt. CK- und NK-NEXAFS-Spektren wurden für die beiden Systeme $[C_1C_1im]^+[NTf_2]^-$ und $[C_4C_1im]^+[I]^-$ simuliert. Auf Basis der TP-DFT-Simulationen können über beide Systeme folgende zusammenfassende Aussagen gemacht werden:

- Mit dem statischen Strukturmodell werden für die NEXAFS-Simulationen alle wesentlichen experimentellen Charakteristika erfasst. Ebenso scheint ein einzelnes Kation-Anion Paar ausreichend zu sein.
- Bei den CK-NEXAFS-Spektren zeigt sich bei beiden ILs eine charakteristische Aufspaltung der ersten auftretenden $C1s \rightarrow \pi^*$ -Resonanz. Ursächlich ist die unterschiedliche chemische und elektrostatische Umgebung von Kohlenstoffen im Imidazoliumring.
- Die Beiträge zu den Resonanzen mit höheren Anregungsenergien können eindeutig den Alkyl-Seitenketten bzw. dem $[NTf_2]^-$ -Anion zugeordnet werden.
- Auch die NK-NEXAFS-Spektren können mithilfe der Simulationen interpretiert werden. Dort sind die Spektren beider Systeme ähnlich.
- Der einzige markante Unterschied in den NK-NEXAFS-Spektren kann eindeutig auf das Stickstoffatom im Anion $[NTf_2]^-$ zurückgeführt werden.

Insgesamt wurde gezeigt, dass die Verwendung experimenteller, kristallographischer Geometrien sehr erfolgreich für die Berechnung/Simulation von NEXAFS-Spektren ionischer Flüssigkeiten ist. Da jedoch nicht für jede ionische Flüssigkeit eine Kristallstruktur zur Verfügung steht, sollte das Modell zukünftig erweitert werden. Wie bereits weiter oben erwähnt, wäre eine Molekulardynamik mit Schnappschüssen eine geeignete Methode, um repräsentative Geometrien zu erhalten. So wäre es möglich, auch intermolekulare Einflüsse und Temperatureffekte zu untersuchen.

4.4 Referenzoptimierung von CIS-Rechnungen von kernnah-angeregten Zuständen

4.4.1 Einleitung

In den vorherigen Kapiteln wurde bereits gezeigt, dass die NEXAFS-Spektroskopie in vielen Gebieten der Chemie und der Materialwissenschaften Anwendung findet. Die Interpretation der experimentellen Spektren ist mitunter schwierig, insbesondere wenn Referenzmaterialien fehlen oder mehrere Anregungszentren (zum Beispiel alle Kohlenstoffatome eines Systems) zu einem Spektrum beitragen. Die Simulation der Spektren mithilfe von quantenchemischen Methoden kann bei der Interpretation eine nützliche Hilfe sein.

Bisher haben wir zur Simulation der Spektren hauptsächlich die Dichtefunktionaltheorie verwendet. Um die kernnahen Anregungen zu berechnen, wurde die TP-DFT-Methode [106, 170] benutzt. Hier wird ein künstlicher Übergangszustand berechnet, der sich durch eine Elektronenbesetzung von 0.5 im kernnahen Orbital auszeichnet. Die Besetzungszahl von 0.5 spiegelt den halben Weg eines Übergangs vom Grundzustand (Besetzungszahl 1.0) in einen kernnah-angeregten Zustand wider (Besetzung 0.0). Mithilfe dieses Übergangszustandes werden alle Anregungen des kernnahen Elektrons in unbesetzte Orbitale berechnet. Zusätzlich kann eine Δ -Kohn-Sham-Rechnung für den ersten kernnah-angeregten Zustand durchgeführt werden. Das resultierende Spektrum wird auf diesem Wert verschoben. Auf diese Art und Weise können Spektren erhalten werden, die sehr gut mit dem Experiment übereinstimmen (siehe Abschnitt 3.6.2).

Neben der Dichtefunktionaltheorie können auch wellenfunktionsbasierte Methoden verwendet werden. Hierbei sind vor allem hoch-korrelierte Methoden wie der Coupled-Cluster-Ansatz [100, 101], die SAC-CI-Methode [98, 99] oder die sogenannte ADC-Methode [96, 97] zu nennen. Diese Methoden sind sehr genau, jedoch auch sehr aufwändig. Aus diesem Grund werden sie meist nur auf kleine molekulare Systeme angewandt.

Die Configuration-Interaction-Singles-Methode (Konfigurationswechselwirkung, CIS siehe Abschnitt 3.3.2) ist eine einfache *ab initio* Methode zur Berechnung angeregter Zustände. Die Wellenfunktion wird in der Basis einfach angeregter Determinanten entwickelt. Diese Determinanten werden aus einer Hartree-Fock-Referenz erzeugt.

Verwendet man diese Methode zur Berechnung von NEXAFS-Spektren, so werden Spektren erhalten, die eine relativ große Blauverschiebung aufweisen. Die Hauptursache für die Blauverschiebung ist der hohe Beitrag der Relaxationsenergie der Elektronen, welche durch die CIS-Methode nicht berücksichtigt wird. Fronzoni *et. al.* haben in der Vergangenheit eine kernnah-angeregte Referenz verwendet [94, 95, 171]. Damit wird die Relaxationsenergie durch die Optimierung der kernnah-angeregten Referenz im SCF-Zyklus ausreichend berücksichtigt. Die Verwendung einer Referenz mit einem kompletten kernnahen Elektronenloch ist jedoch nicht die einzige Möglichkeit NEXAFS-Spektren mit CIS zu berechnen.

Aufbauend auf dieser Idee werden in diesem Abschnitt verschiedene Methoden benutzt, um Referenzen für CIS-Rechnungen zu erstellen. Wir verwenden dabei die Orbitale von Hartree-Fock- und DFT-Rechnungen. Untersucht werden zunächst verschiedene Möglichkeiten, das kernnahe Elektronenloch zu erstellen. Des Weiteren untersuchen wir ebenfalls den Einfluss von gebrochenen Besetzungszahlen, in Anlehnung an die TP-DFT-Methode. Für kleine Testsysteme berechnen wir Anregungsenergien sowie NEXAFS-Spektren und vergleichen diese mit dem Experiment.

4.4.2 Modelle und Methoden

Modellsysteme

Als Modellsysteme haben wir CO, NH₃, H₂O und HF verwendet. Die Geometrien der Moleküle wurden mittels des B3LYP-Funktional [63, 64, 65] und mit dem aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ und aug-cc-pVQZ [172, 173, 174] Basissatz optimiert. Dazu wurde das Gaussian09-Programm verwendet [134]. Die resultierenden Geometrien wurden für alle folgenden Rechnungen verwendet. Die kleinen Systeme sind vorteilhaft, da die 1s-Orbitale und somit die Elektronenlöcher lokalisiert sind. Bei Systemen mit delokalisierten kernnahen Orbitalen sind meist weitere Schritte notwendig.

Konstruktion des Referenzzustandes

Für den neutralen Referenzzustand wurden Rechnungen mit dem GAMESS-Programm (24 MAR 2007 (R1)) durchgeführt [175]. Dafür wurden SCF-Rechnungen mit der Hartree-Fock- oder der DFT-Methode durchgeführt. Für die konventionelle CIS-Methode [176] wurden die Grundzustandsorbitale verwendet. Diese Rechnungen werden im Folgenden als „CIS-HF“ oder „CIS-DFT“ bezeichnet. „DFT“ wird durch das verwendete Funktional ersetzt, also LDA [177, 58], PBE [132, 178] oder

B3LYP [63, 64, 65]. Der Einfluss der zu stark lokalisierten Hartree-Fock-Orbitale kann durch die DFT-Methode systematisch untersucht werden.

Für die Referenzen mit einem kernnahen Elektronenloch (CHR-CIS), welche ähnliche oder abgeleitete Versionen der Methode von Fronzoni *et al.* [94, 95] sind, wurden unterschiedliche Ansätze gewählt. In den meisten Fällen wird das Elektronenloch während des SCF-Zyklus mitoptimiert. Es ist aber auch möglich, das Elektronenloch einzufrieren.

Das Erstellen der Referenz mit einem kernnahen Elektronenloch erfolgte in zwei Schritten: (i) Zunächst wurde eine konventionelle SCF durchgeführt und die optimierten Grundzustandsorbitale als Ausgangspunkt für die zweite Rechnung benutzt. (ii) Anschließend wurde eine beschränkte-offenschalige Hartree-Fock- (ROHF) bzw. DFT-Rechnung (ROKS) für ein Kation durchgeführt (Vergleich Abschnitt 3.3.1). Dabei wurde ein Elektronenloch im α -1s-Orbital des entsprechenden Atoms erzeugt. In GAMESS kann dies durch Neuordnen der Orbitale erreicht werden (mithilfe des Keywords `NORDER=1` und `IORDER(1)=.`). Um diese Besetzung während des SCF-Zyklus beizubehalten, wird zusätzlich das `RSTRCT` Keyword verwendet. Dabei werden die Orbitale nicht nach dem üblichen Energiekriterium besetzt (Aufbauprinzip), sondern nach dem Überlapp zu den Orbitalen aus dem vorherigen SCF-Schritt. Dies erlaubt es, das Elektronenloch im 1s-Orbital zu fixieren. Ähnliche Rechnungen wurden auch in Referenz [179] durchgeführt. In Analogie zu den gewöhnlichen CIS-Rechnungen, bezeichnen wir diese Rechnungen mit CHR-CIS-RHF oder -DFT. Dies bringt zum Ausdruck, dass für die CIS-Rechnung eine Referenz mit kernnahen Elektronenloch verwendet wurde.

Wir haben außerdem unbeschränkte Hartree-Fock-Rechnungen (UHF) durchgeführt. Auch hier wurde ein Elektronenloch im 1s- α -Orbital erzeugt. Im Anschluss wurden entweder die α - (CHR-CIS-UHF(α)) oder β -Orbitale (CHR-CIS-UHF(β)) für die Konstruktion der Referenz verwendet.

Zusätzlich zu den genannten UHF-Rechnungen, bei denen sich immer ein Elektronenloch im 1s- α -Orbital befindet, haben wir auch gebrochene Besetzungszahlen verwendet. Hier können wir die Besetzungszahl des α - und/oder β -Orbitals frei variieren (zwischen 0.0 und 1.0). Für diese Rechnungen wurde das PSI4-Programm verwendet [180] (mit den Keywords `scf frac_occ & scf frac_val`). Die fraktionelle Besetzung der Molekülorbitale wurde im dritten SCF-Schritt aktiviert (`set scf frac_start 3`). Auf diese Weise können Spektren in Analogie zur TP-

DFT-Methode erstellt werden, bei der meistens eine Besetzungszahl von 0.5 verwendet wird.

Eine zweite Möglichkeit besteht darin die entsprechenden Orbitale während des SCF-Zyklus einzufrieren. Dafür wurde ein selbstgeschriebenes Programm verwendet, welches eine Schnittstelle mit dem PSI4-Programm benutzt. Dabei wurde die Fockmatrix in jedem Schritt in die Basis der Hartree-Fock-Grundzustandsorbitale transformiert. Anschließend wurden die Nichtdiagonalelemente des 1s-Orbitals auf null gesetzt. Die so generierten Referenzen werden als F-UHF(α) oder F-UHF(β) bezeichnet.

Die letzte Möglichkeit eine bessere Referenz zu erzeugen, kann mithilfe der Z+1-Approximation erreicht werden. Hier wird die Ladung des Atoms, an dem die Anregung des kernnahen Elektrons stattfindet, um eins erhöht. Beispielsweise wird im Falle einer CK-Anregung der Kohlenstoff durch einen Stickstoff ersetzt. Anschließend wird ein konventionelles SCF durchgeführt. Diese Rechnungen werden als CHR-CIS-Z+1 bezeichnet. Alle besprochenen Methoden sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tabelle 4.5: Zusammenfassung aller verwendeten Methoden zur Erstellung unterschiedlicher Molekülorbitale. Diese MOs werden zum Erstellen einer beschränkten Referenz verwendet (Ψ_0^{ref} , siehe weiter unten), welche Grundlage der CIS-Rechnung und der Simulation der NEXAFS-Spektren ist. Die geschweiften Klammern $\{ \}$ geben an, dass ein Element der Liste verwendet wird. Die eckigen Klammern $[]$ zeigen optionale Elemente an.

Methode	Referenz MOs und Charakter der Rechnung
CIS-{RHF,LDA,PBE,B3LYP}	RHF- oder Kohn-Sham-Grundzustandsorbitale, beschränkte Rechnung
CHR-CIS- {ROHF,LDA,PBE,B3LYP}	kernnah-angeregte RHF oder Kohn-Sham-Orbitale, beschränkt-offenschalige Rechnung
CHR-CIS-Z+1	Grundzustandsorbitale der beschränkten Hartree-Fock Rechnung, das Atom wird ersetzt durch seinen Z+1 Nachbar
CHR-CIS-[F-]UHF(α)	kernnah-angeregte UHF α -Orbitale, unbeschränkte Rechnung (UHF), kernnahes Elektronenloch befindet sich im α -1s-Orbital, F- friert das Elektronenloch ein
CHR-CIS-[F-]UHF(β)	kernnah-angeregte UHF β -Orbitale, unbeschränkte Rechnung (UHF), kernnahes Elektronenloch befindet sich im α -1s-Orbital, F- friert das Elektronenloch ein
CHR-CIS-frac-UHF	kernnah-angeregte UHF α -Orbitale, unbeschränkte Rechnung (UHF), gebrochene Besetzungszahlen in α - & β -1s-Orbitale

Configuration-Interaction-Singles

Ein selbstgeschriebenes Programm mit einer Schnittstelle zu GAMESS [175] und PSI4 [180] wurde für die CIS- und CHR-CIS-Rechnungen verwendet. Dieses liest die Ein- und Zweielektronenintegrale (siehe Abschnitt 3.3.1) sowie die Referenzmolekülorbitale (besetzt und unbesetzt) einer vorherigen Rechnung ein. Die CIS-Wellenfunktion [176] wird als Linearkombination aus angeregten Determinanten der Referenz entwickelt:

$$\Psi_n^{CIS} = C_n^{ref} \Psi_0^{ref} + \sum_{a,r} C_{a,n}^r \Psi_a^r \quad . \quad (4.9)$$

Hier verwenden wir sogenannte Configuration-State-Functions (CSFs, ${}^1\Psi_a^r$) [181]. Diese werden durch Linearkombinationen von einfach angeregten Determinanten gebildet,

$${}^1\Psi_a^r = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_a^r + \Psi_a^{\bar{r}}) \quad (4.10)$$

und repräsentieren reine Singulettzustände. Für Ψ_a^r wird ein α - Elektron aus dem besetzten Orbital a in das virtuelle Orbital r angeregt. Für $\Psi_a^{\bar{r}}$ gilt dies für das β -Orbital. Summiert wird für a über alle besetzten, für r über alle unbesetzten Orbitale der Referenz in Gleichung 4.9.

Zur Berechnung der CIS-Zustände und Energien muss folgendes Eigenwertproblem gelöst werden:

$$\underline{\underline{H}}^{\text{CIS}} \underline{C}_i = E_i^{\text{CIS}} \underline{C}_i \quad , \quad (4.11)$$

wobei $\underline{\underline{H}}^{\text{CIS}}$ aus den Matrixelementen des elektronischen Hamiltonians in der Basis der CSFs aufgebaut ist. Diese werden mithilfe der Slater-Condon-Regeln berechnet [51]. Um die sehr hochliegenden kernnah-angeregten Zustände zu berechnen, wird die CI-Matrix ($\underline{\underline{H}}^{\text{CIS}}$) voll diagonalisiert.

Aus den Energien E_i^{CIS} und den dazugehörigen Dipolmatrixelementen $\underline{\mu}_{0,i}$,

$$\underline{\mu}_{0,i} = \langle \Psi_0^{\text{CIS}} | \hat{\underline{\mu}} | \Psi_i^{\text{CIS}} \rangle \quad , \quad (4.12)$$

können die NEXAFS-Spektren Analog zu Gleichung 3.94 berechnet werden:

$$\sigma(\omega) \sim \sum_i |\underline{\mu}_{0,i}|^2 \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_{0,i})^2}{2\sigma^2}\right) \quad , \quad (4.13)$$

wobei σ ein Verbreiterungsparameter ist, welcher einen Wert von $1/\sqrt{20}$ eV hat. Die Peakpositionen werden aus den CIS-Energien berechnet ($\omega_{0,i} = E_i^{\text{CIS}} - E_0^{\text{CIS}}$).

4.4.3 Ergebnisse

Anregungsenergien

In Tabelle 4.6 sind die experimentellen und berechneten Anregungsenergien für verschiedene Methoden und Basissätze gezeigt. Die Anregungsenergien sind dabei die

ersten K-NEXAFS-Anregungen, berechnet mit CIS unter Verwendung verschiedener Referenzen. Die experimentellen Werte stammen aus den Referenzen [182], [183] und [184]. Wie zu sehen ist, führt die CIS-RHF-Methode zu einer starken Blauverschiebung der Anregungsenergien. Diese beträgt grob 10 eV. Des Weiteren sind die Anregungsenergien bereits bei einem aug-cc-pVDZ Basissatz ausreichend konvergiert (der Energieunterschied zum Wert des aug-cc-pVQZ Basissatz ist weniger als 0.5 eV).

Tabelle 4.6: Experimentelle und berechnete Anregungsenergien der ersten kernnahen Anregungen (Singulett) für verschiedene Basissätze. Alle Werte sind in eV gegeben, die experimentellen Werte stammen aus Refs. [182], [183] und [184]

		CO (1s C)	CO (1s O)	NH ₃	H ₂ O	HF
Exp.		287.4	534.1	400.7	534.0	687.4
CIS-RHF	aug-cc-pVDZ	294.849	550.410	416.438	551.507	706.033
	aug-cc-pVTZ	294.431	550.143	416.128	551.223	705.716
	aug-cc-pVQZ	294.399	550.079	416.097	551.171	705.657
CHR-CIS-ROHF	aug-cc-pVDZ	291.788	538.688	404.486	538.291	691.952
	aug-cc-pVTZ	289.611	536.219	402.052	535.765	689.338
	aug-cc-pVQZ	289.395	535.822	401.786	535.359	688.813

Die CHR-CIS-ROHF-Anregungsenergie für verschiedene Basissätze sind ebenfalls in Tabelle 4.6 gezeigt. Die Werte sind verglichen mit dem Experiment um weniger als 5 eV blau verschoben und damit deutlich besser als bei der CIS-Rechnung mit konventioneller Referenz. Die Anregungsenergien konvergieren mit dem Basissatz deutlich langsamer. Zwischen aug-cc-pVDZ und aug-cc-pVQZ besteht ein Unterschied von 3 eV. Referenzen mit kernnahen Elektronenlöchern benötigen flexiblere und damit größere Basissätze. Für den aug-cc-pVQZ Basissatz erhält man Blauverschiebungen von weniger als 2 eV, was eine deutliche Verbesserung im Vergleich zur konventionellen CIS darstellt.

Um dem Einfluss von unterschiedlichen Referenzen für eine CIS-Rechnung von kernnahen Anregungen zu untersuchen, haben wir weitere CIS- und CHR-CIS-Rech-

nungen durchgeführt. Die Unterschiede in den Anregungsenergien für den ersten kernnah-angeregten Zustand zwischen Experiment und verschiedenen CIS- und CHR-CIS-Rechnungen sind in Tabelle 4.7 gezeigt. Für alle Rechnungen wurde der aug-cc-pVQZ Basissatz verwendet. Die Rechnungen unterscheiden sich in der Wahl der Elektronenstrukturmethode, mit der die Molekülorbitale der Referenz generiert wurden.

Für das konventionelle CIS, bei dem die Referenz aus einer Grundzustandsrechnung generiert wird, zeigen sich vergleichbare Blauverschiebungen für die unterschiedlichen Methoden. Alle mit DFT-Funktionalen erstellten Referenzen (LDA, PBE, B3LYP) liefern ähnliche Anregungsenergien wie die Hartree-Fock-Referenz. B3LYP liefert von allen Referenzen die kleinste Blauverschiebung, welche jedoch nur 1 eV niedriger ist als die der Hartree-Fock-Referenz.

Ähnliche Resultate findet man für die kernnah-angeregten beschränkt-offenschaligen Referenzen. Auch hier ist der Einfluss des verwendeten Dichtefunktionals vernachlässigbar klein. Für alle Methoden (ROHF, LDA, PBE und B3LYP) wird eine deutlich geringere Blauverschiebung beobachtet. Die CHR-CIS-ROHF-Rechnung liefert mit Blauverschiebungen zwischen 1 und 2 eV durchweg gute Ergebnisse. Die Z+1 und UHF(β) Referenzen liefern Blauverschiebungen zwischen $\approx 4 - 11$ eV und sind demnach deutlich schlechter geeignet. Die UHF(α) Referenzen sind in den meisten Fällen weniger als 1 eV blauverschoben im Vergleich zum Experiment und liefern somit die besten Ergebnisse. Die größte Verschiebung für die UHF(α) tritt beim CO-Molekül für die C1s-Anregung auf (3.542 eV). Der Vergleich zwischen den F-UHF- und UHF-Ergebnissen zeigt, dass es nur einen geringen Unterschied macht, ob das Elektronenloch eingefroren ist oder nicht. Aus diesem Grund wird im Folgenden auf die Betrachtung der F-UHF-Rechnungen verzichtet.

Um die Ergebnisse der verschiedenen Referenzen weiter zu untersuchen, haben wir die Energien und die Wellenfunktionen der ersten kernnahen Anregung detaillierter betrachtet. Die Differenzen der Hartree-Fock-Energien zu den CIS- und CHR-CIS-Grundzustandsenergie ($E(HF) - E_0$) und der Anteil der Referenzdeterminante ($|C_0^{\text{ref}}|^2$) an der Grundzustandswellenfunktion sind in Tabelle 4.8 gegeben. Auch der größte Anteil einer CSF ($\max(|C_{a,\text{XAS}}^r|^2)$) in der niedrigsten kernnah-angeregten Wellenfunktion ist hier tabelliert.

Die Ergebnisse der DFT-Grundzustandsreferenzen sind in dieser Tabelle nicht gezeigt, da diese sehr nahe an den Werten der Hartree-Fock-Rechnung liegen. Die von DFT-Referenzen berechnete CIS-Grundzustandsenergie ist nur wenige meV

Tabelle 4.7: Differenzen zwischen experimentellen Anregungsenergien und den ersten kernnah-angeregten Singulettzuständen für CIS- und CHR-CIS-Berechnungen mittels aug-cc-pVQZ Basissatz. Unterschiedliche Ansätze (HF, LDA, PBE, B3LYP, Z+1 und UHF) sind zum Erstellen der Referenzorbitale verwendet worden (siehe auch Sec. 4.4.2). Alle Werte sind in eV gegeben, die experimentellen Werte stammen aus den Referenzen [182], [183] und [184].

		CO (1s C)	CO (1s O)	NH ₃	H ₂ O	HF
CIS-	HF	6.999	15.979	15.437	17.171	18.257
	LDA	7.168	16.256	14.957	17.085	18.669
	PBE	6.686	15.757	14.733	16.754	18.203
	B3LYP	6.650	15.474	14.593	16.504	17.877
CHR-CIS-	ROHF	1.995	1.722	1.126	1.359	1.413
	LDA	2.516	2.806	1.414	1.781	1.924
	PBE	2.374	2.592	1.274	1.640	1.791
	B3LYP	2.301	2.368	1.236	1.573	1.709
	Z+1	7.623	5.736	5.069	5.312	5.616
	UHF(α)	3.542	0.876	0.535	0.833	1.059
	UHF(β)	11.736	4.850	4.106	4.164	3.880
	F-UHF(α)	3.540	0.879	0.535	0.833	1.059
	F-UHF(β)	11.425	4.556	3.777	3.860	3.602

Tabelle 4.8: Differenzen der Hartree-Fock-Energien zu den Grundzustandsenergien $E(HF) - E_0$, in eV. In Klammern sind die Anteile der Referenzdeterminante, $|C_0^{\text{ref}}|^2$, in der Grundzustandswellenfunktion (erste Zahl) und der größte Anteil einer CSF, $\max(|C_{a,\text{XAS}}^r|^2)$, in der energetisch niedrigsten kernnah-angeregten Singulettzustand (zweite Zahl). Alle Berechnungen wurden mithilfe des aug-cc-pVQZ Basissatzes durchgeführt.

		CO (1s C)	CO (1s O)	NH ₃	H ₂ O	HF
CIS	HF	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		(100., 54.0)	(100., 40.4)	(100., 30.9)	(100, 25.1)	(100, 20.1)
CHR-CIS	ROHF	0.21	1.11	0.67	1.16	1.61
		(83.1, 98.9)	(76.3, 99.8)	(78.2, 98.4)	(77.5, 98.7)	(78.1, 99.0)
	LDA	-0.25	1.12	0.67	1.28	1.79
		(82.0, 94.4)	(79.2, 94.1)	(79.0, 74.5)	(78.9, 77.9)	(79.8, 81.4)
	Z+1	-3.29	-3.68	-3.76	-3.47	-2.93
		(85.7, 97.8)	(83.2, 99.3)	(83.8, 94.3)	(83.5, 97.6)	(83.8, 98.5)
	UHF(α)	-7.81	-0.65	-0.98	-0.31	0.53
	(67.3, 92.0)	(72.7, 99.4)	(74.8, 98.1)	(74.6, 98.5)	(75.9, 99.0)	
	UHF(β)	1.02	1.87	1.48	1.94	2.26
		(81.5, 94.2)	(79.6, 99.8)	(81.0, 98.5)	(79.7, 99.9)	(79.7, 99.9)

niedriger als die RHF-Energie. Ebenso ist der Anteil der Referenzdeterminante in der Grundzustandswellenfunktion sehr hoch (>98%). Der größte Anteil einer CSF im niedrigsten kernnah-angeregten Zustand ist dagegen klein. Daraus folgt, dass kernnah-angeregte Zustände durch virtuelle Orbitale einer Grundzustandsrechnung schwer beschrieben werden. Der geringste Anteil kann für eine Hartree-Fock-Referenz beobachtet werden.

Für die kernnah-angeregten Referenzen (CHR-CIS) zeigt sich ein deutlicher Unterschied in der CIS-Grundzustandsenergie im Vergleich zu Hartree-Fock. Für CHR-CIS-ROHF und CHR-CIS-UHF(β) ist die CIS-Grundzustandsenergie immer niedriger, für CHR-CIS-Z+1 immer höher als die RHF-Grundzustandsenergie. Bei allen anderen CHR-Referenzen ist kein durchgängiger Trend zu beobachten. Da sich auch hier die Ergebnisse der DFT-Referenzen ähneln, sind nur die CHR-CIS-LDA-Rechnungen gezeigt. Der wesentliche Energieunterschied spiegelt sich auch in den niedrigeren Anteilen der Referenz an der CIS-Grundzustandswellenfunktion wider. Gemittelt beträgt der Anteil ungefähr 80% für alle verwendeten CHR-CIS-Methoden.

Für den niedrigsten kernnah-angeregten CIS-Singulettzustand finden wir einen Anstieg des Anteils der wichtigsten CSF. Das bedeutet, dass dieser Zustand einen

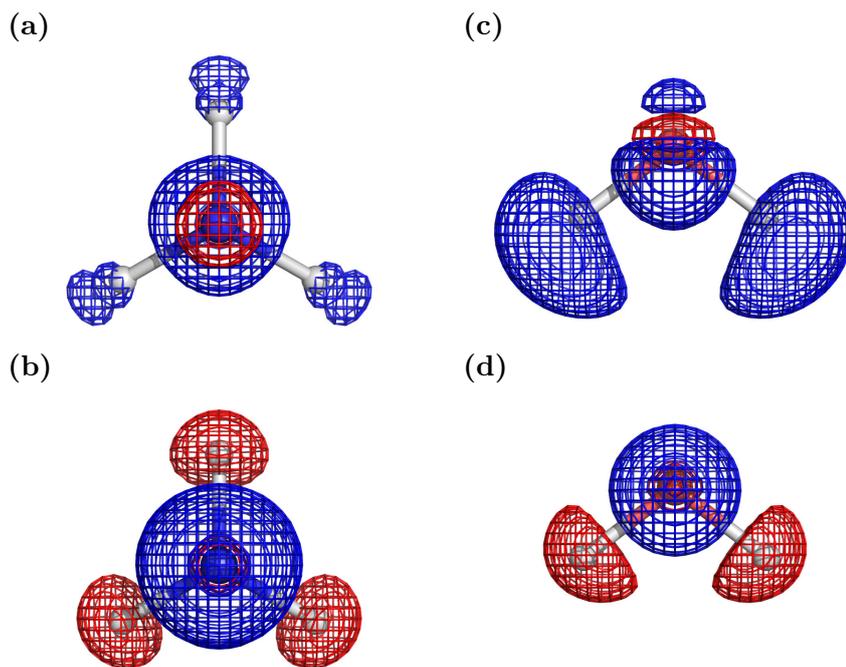


Abbildung 4.20: Unterschiede der Elektronendichte zwischen dem Grundzustand und den ersten kernnah-angeregten Zustand. Negative Werte sind in rot, positive Werte in blau gezeichnet. Die obigen Abbildungen ((a) & (c)) wurden aus konventionellen CIS-HF-Rechnungen erstellt. Die beiden unteren Abbildungen ((b) & (d)) stammen aus CHR-CIS-ROHF-Rechnungen. Links ist NH_3 ((a) & (b)), rechts H_2O ((c) & (d)) mit Isodichten (± 0.01 (a) & (c) und ± 0.02 (b) & (d) [a_0^{-3}]) gezeigt. Die Berechnungen wurden mit dem aug-cc-pVQZ Basissatz durchgeführt.

deutlicheren Ein-Determinanten-Charakter (bzw. CSF) hat. Dies ist besonders für die Hartree-Fock basierten Referenzen der Fall (ROHF, Z+1 und UHF).

Außerdem haben wir die Differenzen der Elektronendichten zwischen dem Grundzustand und dem ersten kernnah-angeregten Zustand für H_2O und NH_3 berechnet. Dabei wurde die CIS-HF und CHR-CIS-ROHF Methode verwendet. Die geplotteten Isodichten sind in Abbildung 4.20 gezeigt. Bei der CIS-Rechnungen (a) & (c) ist zu sehen, dass die Elektronendichte von dem Elektronenloch (rote Isodichte) in alle Bereiche des Moleküls transportiert wird (blaue Flächen). Die Form und Lage der blauen Fläche zeigt, dass die Elektronen vorwiegend in tiefliegende, antibindende Valenzorbitale angeregt werden. Die Elektronendichte wird selbst in die Regionen der äußeren Wasserstoffe transportiert. Diese energetisch ungünstige

Verteilung der Elektronendichte führt zu der beobachteten Blauverschiebung. Im Unterschied dazu zeigen die Elektronendichtedifferenzen der CHR-CIS-Referenzen eine andere Verteilung. Das angeregte Elektron umgibt das entstandene Elektronenloch um die positive Ladung maximal abzuschirmen. Zusätzlich ist die Elektronendichte an den Wasserstoffen deutlich reduziert, um den Abschirmeffekt weiter zu verstärken.

Zusammenfassend liegt die Ursache der hohen Blauverschiebung der Anregungsenergien bei normalem CIS in der ungünstigen Verteilung der Elektronendichte im angeregten Zustand. Dies liegt wiederum an der unvorteilhaften Form der niedrigsten unbesetzten Valenzorbitale. Für die CHR-CIS-ROHF wird diese energetisch ungünstige Verteilung korrigiert. Durch die variationell erstellte kernnah-angeregte Referenz wird der erste kernnah-angeregte Zustand deutlich stabilisiert. Auch der Grundzustand wird um etwa 1 eV stabilisiert. Jedoch ist die Stabilisierung des angeregten Zustands deutlich größer, was zu einer erniedrigten Anregungsenergie und somit zur Verringerung der Blauverschiebung führt. Als Resultat erhalten wir Blauverschiebungen von weniger als 2 eV.

NEXAFS-Spektren

Im Folgenden vergleichen wir die berechneten NEXAFS-Spektren von NH_3 und H_2O mit dem Experiment. Damit können wir die Qualität der angeregten Zustände und der berechneten Übergangsdipolmomente beurteilen und die Ergebnisse für die verschiedenen Methoden vergleichen.

Die CHR-CIS-ROHF-Spektren in Abbildung 4.21 stimmen sehr gut mit den experimentellen Spektren überein. Dies gilt insbesondere für die ersten Peaks. Die mit konventionellem CIS erstellten Spektren zeigen dagegen eine deutlich schlechtere Übereinstimmung mit dem Experiment. Hier zeigt sich, dass nicht nur die Anregungsenergie falsch ist, sondern auch die Charakteristik der einzelnen Peaks. Abbildung 4.22 zeigt, dass dieses Ergebnis für alle Grundzustandsmethoden (HF, LDA, PBE und B3LYP) gefunden wird. Auch hier wurden alle Spektren verschoben und skaliert. Es ist zu sehen, dass die Spektren für verschiedene Grundzustandsmethoden sehr ähnlich sind.

Auch für die CHR-CIS-Rechnungen finden wir keine signifikante Abhängigkeit zur verwendeten Elektronenstrukturmethode (ROHF, LDA, PBE und B3LYP). Ein Vergleich zwischen der CHR-CIS-ROHF-Rechnung, der Z+1-, UHF(α)- und UHF(β)-Referenz ist in Abbildung 4.23 gegeben. Es ist zu sehen, dass auch diese CHR-CIS-Methoden sehr ähnliche Spektren liefern. Der größte Unterschied kann für

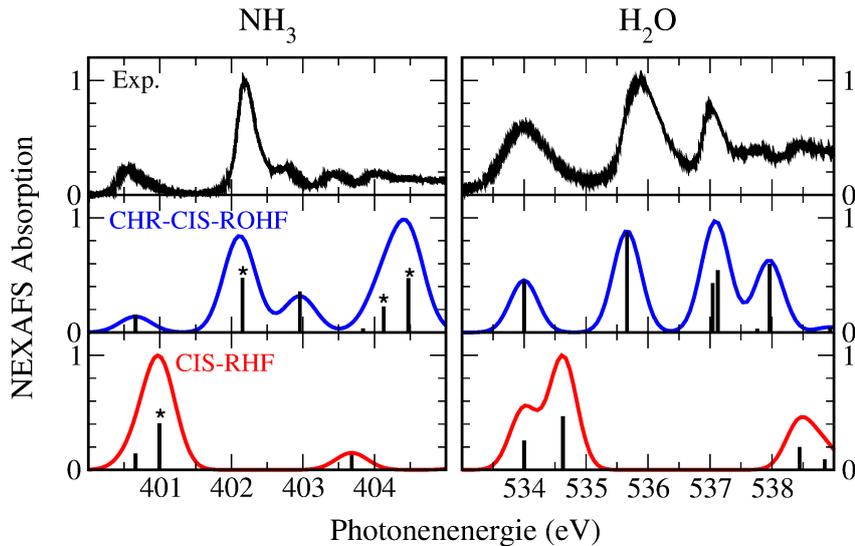


Abbildung 4.21: Experimentelle (obige Graphen), CHR-CIS-ROHF (mittige Graphen) und CIS-RHF (unterer Graph) Spektren von NH_3 (links, NK) und H_2O (rechts, OK). Die simulierten Spektren sind verschoben, die Werte sind in Tabelle 4.7 zu finden. Alle Rechnungen wurden mithilfe des aug-cc-pVQZ Basissatz durchgeführt. Alle Spektren sind auf den Peak mit der höchsten Intensität normiert. Die Balken unterhalb des simulierten Spektrums zeigen das Quadrat der Übergangsdipolmomente an. Zweifach entartete Übergänge sind mit einem \star markiert. Die oberen Graphen wurden mit Genehmigung der Autoren von Referenz [182] reproduziert.

die Z+1-Näherung beobachtet werden, bei einer Anregungsenergie von 400.2 eV. Hier tritt eine zusätzliche Resonanz auf, welche dominiert wird von der Anregung eines Valenzelektrons in ein energetisch sehr hoch liegendes Valenzorbital. Bei höheren Anregungsenergien beginnen sich die CHR-CIS-Simulationen vom Experiment zu unterscheiden. In Abbildung 4.21 tritt dies für NH_3 und H_2O bei Anregungsenergien größer als 404 eV bzw. 537.5 eV auf. Die kernnahen Elektronen werden bei diesen Anregungsenergien in die Nähe oder oberhalb der Ionisationskante angeregt. Für die Abschätzung der Ionisationsenergie verwenden wir die Δ -SCF-Methode (siehe Abschnitt 3.6.1), bei der die Differenz aus kernnah-ionisiertem ROHF-Zustand und dem RHF-Grundzustand berechnet wird. Damit erhält man für die Ionisationsenergie einen Wert von 405.394 eV (NH_3) bzw. 539.284 eV (H_2O) für den aug-cc-pVQZ Basissatz. Zusätzlich wurden die CHR-CIS-ROHF-Spektren um 1.126 eV (NH_3) bzw. 1.359 eV (H_2O) verschoben. Die Kontinuumszustände beginnen damit bei 404.3 eV (NH_3) bzw. 537.9 eV (H_2O). In diesem Energiebereich beginnen die Unterschiede

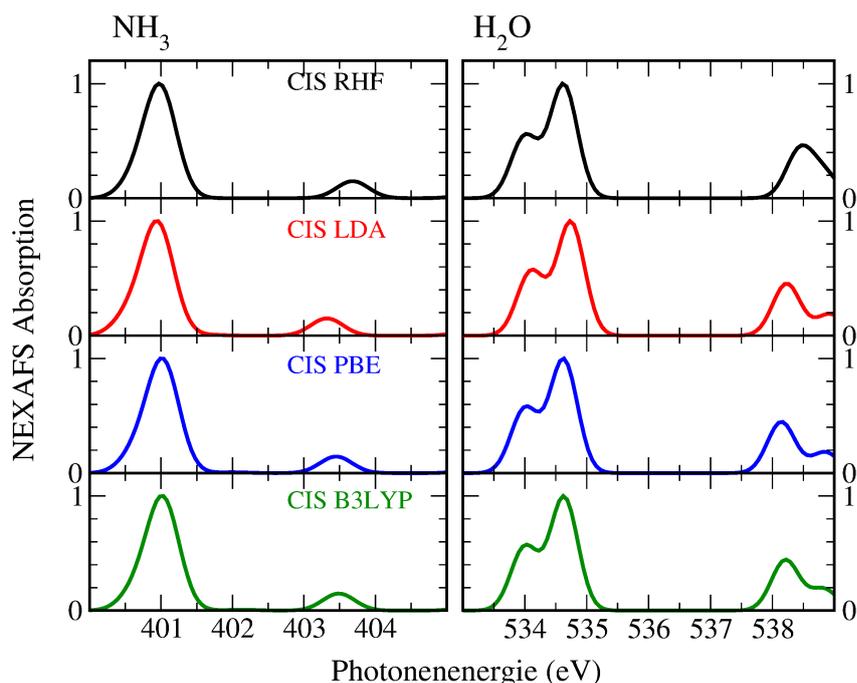


Abbildung 4.22: Spektren von NH_3 (links) und H_2O (rechts) berechnet mit konventionellem CIS. Dabei wurden verschiedene Grundzustandsmolekülorbitale verwendet. Die Orbitale von RHF, LDA, PBE und B3LYP (von oben nach unten) wurden systematisch untersucht. Für alle Spektren wurde der aug-cc-pVQZ Basissatz verwendet. Die Spektren sind entsprechend der Werte in Tabelle 4.7 verschoben

zwischen Simulationen und experimentellen Spektren. Somit liegt die Erklärung für diese Abweichung in der Schwierigkeit Kontinuumszustände mit atomzentrierten Basissätzen zu beschreiben.

Gebrochene Besetzungszahlen

Zum Abschluss untersuchen wir den Einfluss von gebrochenen Besetzungszahlen, in Anlehnung an die TP-DFT-Methode. Für NH_3 und H_2O haben wir UHF-Rechnungen mit dem PSI4-Programm durchgeführt und dabei Besetzungszahlen zwischen 0 und 1 für das α - und β -Orbital benutzt. (Aus technischen Gründen wurde anstelle einer Besetzungszahl von null 10^{-8} verwendet.)

Für beide Orbitale (α und β) haben wir die Besetzungszahl in Schritten von 0.1 verändert. Die resultierenden α -Orbitale wurden dann für die CIS-Rechnung verwendet. Im unteren Teil von Abbildung 4.24 sind die Abweichungen der berechneten Anregungsenergie zum Experiment als Funktion der Besetzungszahl gezeigt.

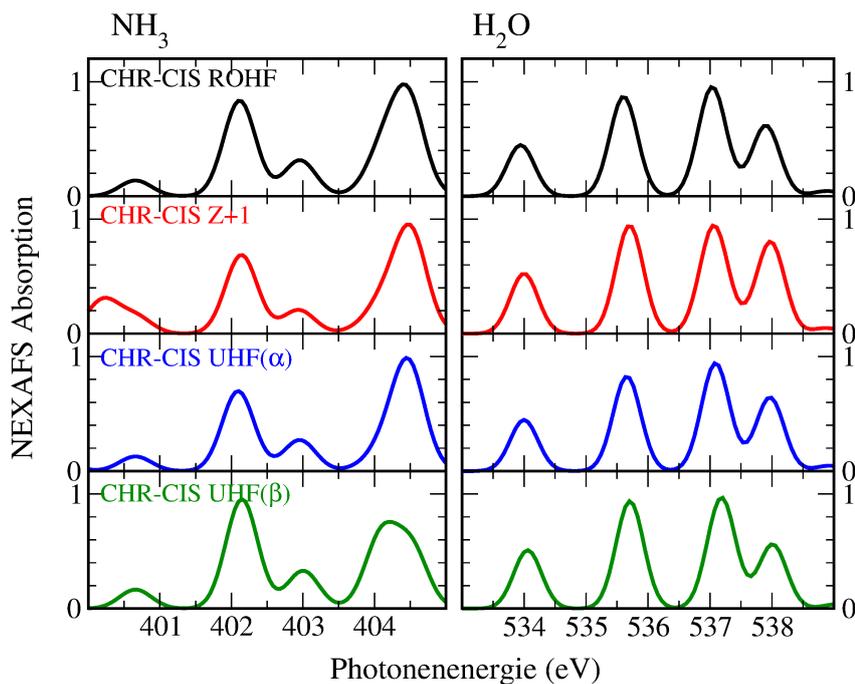


Abbildung 4.23: CHR-CIS Spektren von NH_3 (links) und H_2O (rechts) für die ROHF, Z+1, UHF(α) und UHF(β) Referenz. Die Spektren sind mit dem aug-cc-pVQZ Basissatz berechnet und um die Werte in Tabelle 4.7 verschoben. Außerdem sind die Spektren auf das Intensitätsmaximum skaliert.

Links sind die Werte für NH_3 , rechts für H_2O aufgeführt. Die Werte der Konturen von NH_3 starten bei 0.6, die von H_2O bei 0.8. Das Linieninkrement beträgt 0.2. Die obere linke Ecke entspricht einer CHR-CIS-UHF(α)-Rechnung (blauer Kreis). Die Werte der unteren rechten Ecke entsprechen der CHR-CIS-UHF(β)-Rechnung. Die kleinsten Blauverschiebungen sind mit einem roten Kreis gekennzeichnet. Für NH_3 finden wir eine minimale Verschiebung von 0.460 eV bei einer Besetzung von $\alpha = 0.0$ und $\beta = 0.8$. Bei H_2O beträgt dieser Wert 0.763 eV mit einer Besetzung von $\alpha = 0.0$ und $\beta = 0.9$. Die Verschiebungen sind nur minimal besser als die Werte der CHR-CIS-UHF(α) Rechnung (0.535 eV NH_3 , 0.833 eV H_2O). Zusätzlich sind die entsprechenden Spektren oben in Abbildung 4.24 gezeigt. Es ist zusehen, dass die Spektren nahezu gleich sind. Gebrochene Besetzungszahlen haben somit nur einen minimalen Einfluss auf die berechneten kernnah-angeregten Zustände.

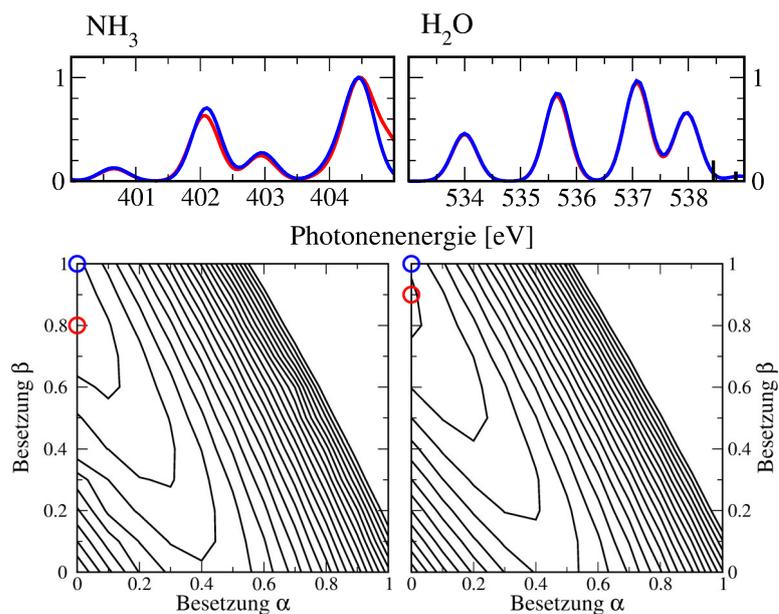


Abbildung 4.24: Unterer Teil: Konturplots der Differenzen zwischen Experiment und CHR-CIS-frac-UHF der ersten kernnahen Anregung als Funktion von gebrochenen Besetzungszahlen im $1s\text{-}\alpha$ - bzw. β -Orbital. Die linke Abbildung gehört zu NH_3 (die Kontur startet bei 0.6 eV) und die rechte zu H_2O (Kontur startet bei 0.8 eV). Die Differenz zwischen zwei Konturen beträgt 0.2 eV. Beide Konturen enden bei 5 eV, die minimalen Abweichungen zum experimentellen Wert sind mit roten Kreisen gekennzeichnet. Die Abweichung der CHR-CIS-UHF(α)-Rechnung ist mit einem blauen Kreis gekennzeichnet. Im oberen Teil sind die zu den Kreisen gehörenden Spektren abgebildet, welche auf dieselbe Weise wie in Abbildung 4.21 skaliert und verschoben wurden.

4.4.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Verwendung von kernnah-angeregten Referenzen (CHR-CIS) kann die Qualität der mit CIS berechneten NEXAFS-Spektren deutlich verbessern. Die Ergebnisse sind im Wesentlichen unabhängig von der verwendeten Elektronenstrukturmethode (ROHF, UHF oder DFT), die zum Erstellen der kernnah-angeregten Referenz verwendet wurde. Daraus kann man schließen, dass die Verbesserungen hauptsächlich durch Orbitale hervorgerufen werden, die in Anwesenheit des kernnahen Elektronenlochs optimiert werden. Hierbei ist die Coulombanziehung zum Elektronenloch ausschlaggebend. Als Resultat erhalten wir bei den verwendeten CHR-CIS-Methoden deutlich geringere Blauverschiebungen im Vergleich zum konventionellen CIS. Die

Anforderungen an die Berechnung sind für beide Methoden gleich. Sowohl die Anregungsenergien, als auch die Übergangsdipolmomente sind verhältnismäßig einfach zu berechnen. Die ROHF-Referenz zeigt über alle untersuchten Systeme die geringste Abweichung zum Experiment. In einigen Fällen ist die UHF(α) Referenz noch näher am Experiment.

Für die UHF-Referenzen haben wir außerdem für H₂O und NH₃ gezeigt, dass gebrochene Besetzungszahlen nur zu kleinen Verbesserungen führen im Vergleich zum kompletten kernnahen Elektronenloch im α -Orbital. Die gefundenen optimalen Besetzungszahlen sind 0.0 für α und 0.8 bzw. 0.9 für β . Die vorgestellten Methoden können sehr leicht in Quantenchemie-Programme eingebaut werden. Sie würde von optimierten Diagonalisierungsverfahren profitieren, bei denen die CIS-Matrix nicht komplett diagonalisiert wird.

5 Schlusswort

Zusammenfassend wurden in dieser Arbeit drei relevante und interessante Systeme untersucht. In allen drei Fällen wurden neue Erkenntnisse gewonnen und die Interpretation der experimentellen Spektren konnte essentiell erweitert werden. Bemerkenswert ist, dass für jedes System unterschiedliche Modelltypen benutzt wurden. Im Falle des Graphens wurden optimierte periodische Modelle verwendet. Für die Berechnung der ionischen Flüssigkeiten haben wir dagegen kleine Clustermodelle verwendet. Diese wurden aus experimentellen Kristallstrukturen erstellt. Für die Berechnung der XP-Spektren von Polyvinylalkohol wurde dagegen ein dynamisches Strukturmodell verwendet. Dieses wurde mittels der Molekulardynamik realisiert. Als Folge der vielen unterschiedlichen Modelle und Methoden bin ich während meiner Promotionszeit mit einer Vielzahl von state-of-the-art Quantenchemieprogrammen in Kontakt gekommen. Im letzten Teil der Arbeit wurde schließlich ein eigener Beitrag zum Methodenkatalog der Berechnung kernnah-angeregter Systeme eingebracht.

An dieser Stelle möchte ich auch den vielen Menschen danken, die mich während meiner Promotion unterstützt haben. Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Peter Saalfrank, der mir sehr viel Vertrauen entgegen gebracht hat und stets ein offenes Ohr hatte. Gleiches gilt für Dr. Wolfgang Unger, der über drei Jahre ein sehr angenehmer Vorgesetzter war und mir sehr viel Freiheiten gewährte. Des Weiteren möchte ich Dr. Dominik Kröner und PD. Dr. Tillmann Klamroth danken. In vielen (teils sehr langen) Gesprächen haben sie mir geholfen, die teils schwierig zu verstehende Welt der Quantenmechanik näher zu bringen. Weiterer Dank gilt den Kollegen, die über die Jahre im Büro D.2.17 gearbeitet haben.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich immer und überall unterstützt haben. Schließlich gilt ein besonderer Dank auch meinen Freunden, zu denen ich seit der Schulzeit durchgängigen Kontakt habe.

Literaturverzeichnis

- [1] A. K. Geim; K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, 6, 183, **2007**
- [2] R. Hayes; G. G. Warr; R. Atkin, *Chem. Rev.*, 115, 6357, **2015**
- [3] D. Briggs; G. Beamson, *High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database*, John Wiley & Sons Ltd, **1992**
- [4] H. Hertz, *Annalen der Physik*, 267, 983, **1887**
- [5] A. Einstein, *Annalen der Physik*, 14, 164, **1905**
- [6] www.nobelprize.org, vom 21.04.2016
- [7] K. Siegbahn; C. Nordling; A. Fahlman; R. Nordberg; K. Hamrin; J. Hedman; G. Johansson; T. Bergmark; S.-E. Karlsson; I. Lindgren, *ESCA (Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy.)*, Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB, 1st edition, **1967**
- [8] J. C. Vickerman; I. Gilmore, *Surface Analysis: The Principal Techniques*, Wiley, 2nd edition, **2009**
- [9] S. Hofmann, *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*, Springer Berlin Heidelberg, **2013**
- [10] J. F. Watts; J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, Wiley-Blackwell, **2003**
- [11] J. F. Moulder; W. F. Stickle; P. E. Sobol; K. D. Bomben, *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of Xps Data*, Physical Electronics, **1995**
- [12] M. P. Seah; W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.*, 1, 2, **1979**
- [13] W. S. M. Werner, *Surf. Interface Anal.*, 31, 141, **2001**
- [14] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Berlin Heidelberg, **1992**

- [15] W. Kossel, *Zeitschrift für Physik*, 1, 119, **1920**
- [16] R. d. L. Kronig, *Zeitschrift für Physik*, 70, 317, **1931**
- [17] A. Bianconi, *Applications of Surface Science*, 6, 392, **1980**
- [18] J. Stöhr; R. Jaeger, *Phys. Rev. B*, 26, 4111, **1982**
- [19] F. Rodrigues; D. Galante; G. M. do Nascimento; P. S. Santos, *J. Phys. Chem. B*, 116, 1491, **2012**
- [20] A. Zitolo; V. Migliorati; G. Aquilanti; P. D'Angelo, *Chem. Phys. Lett.*, 591, 32, **2014**
- [21] C. Ehlert; M. Holzweber; A. Lippitz; W. E. S. Unger; P. Saalfrank, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 8654, **2016**
- [22] M. Zharnikov; A. Küller; A. Shaporenko; E. Schmidt; W. Eck, *Langmuir*, 19, 4682, **2003**
- [23] S. Richter; J. Poppenberg; C. H.-H. Traulsen; E. Darlatt; A. Sokolowski; D. Sattler; W. E. S. Unger; C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 16289, **2012**
- [24] C. Vericat; M. E. Vela; G. Benitez; P. Carro; R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.*, 39, 1805, **2010**
- [25] J. Liu; B. Schüpbach; A. Bashir; O. Shekhah; A. Nefedov; M. Kind; A. Terfort; C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 4459, **2010**
- [26] Y. Zubavichus; M. Zharnikov; Y. Yang; O. Fuchs; E. Umbach; C. Heske; A. Ulman; M. Grunze, *Langmuir*, 20, 11022, **2004**
- [27] W. Wurth; J. Stöhr; P. Feulner; X. Pan; K. R. Bauchspiess; Y. Baba; E. Hudel; G. Rocker; D. Menzel, *Phys. Rev. Lett.*, 65, 2426, **1990**
- [28] F. Sette; J. Stöhr; E. B. Kollin; D. J. Dwyer; J. L. Gland; J. L. Robbins; A. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, 54, 935, **1985**
- [29] C. M. Kim; H. S. Jeong; E. H. Kim, *Surf. Sci.*, 459, L457, **2000**
- [30] D. A. Outka; J. Stöhr; W. Jark; P. Stevens; J. Solomon; R. J. Madix, *Phys. Rev. B*, 35, 4119, **1987**

- [31] S. Terada; A. Imanishi; T. Yokoyama; S. Takenaka; Y. Kitajima; T. Ohta, *Surf. Sci.*, 336, 55, **1995**
- [32] A. Baiardi; M. Mendolicchio; V. Barone; G. Fronzoni; G. A. C. Jimenez; M. Stener; C. Grazioli; M. d. Simone; M. Coreno, *J. Chem. Phys.*, 143, 204102, **2015**
- [33] A. L. Johnson; E. L. Muettterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7183, **1983**
- [34] W. Zhang; A. Nefedov; M. Naboka; L. Cao; C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 10125, **2012**
- [35] A. P. Hitchcock; D. C. Newbury; I. Ishii; J. Stöhr; J. A. Horsley; R. D. Redwing; A. L. Johnson; F. Sette, *J. Chem. Phys.*, 85, 4849, **1986**
- [36] S. G. Minasian; J. M. Keith; E. R. Batista; K. S. Boland; S. A. Kozimor; R. L. Martin; D. K. Shuh; T. Tyliczszak; L. J. Vernon, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 14731, **2013**
- [37] A. Bordage; V. Trannoy; O. Proux; H. Vitoux; R. Moulin; A. Bleuzen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 17260, **2015**
- [38] H. T. Lemke; C. Bressler; L. X. Chen; D. M. Fritz; K. J. Gaffney; A. Galler; W. Gawelda; K. Haldrup; R. W. Hartsock; H. Ihee; J. Kim; K. H. Kim; J. H. Lee; M. M. Nielsen; A. B. Stickrath; W. Zhang; D. Zhu; M. Cammarata, *J. Phys. Chem. A*, 117, 735, **2013**
- [39] J. G. Chen, *Surf. Sci. Rep.*, 30, 1, **1997**
- [40] N. Huse; T. K. Kim; L. Jamula; J. K. McCusker; F. M. F. de Groot; R. W. Schoenlein, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 6809, **2010**
- [41] B. Watts; S. Swaraj; D. Nordlund; J. Lüning; H. Ade, *J. Chem. Phys.*, 134, 024702, **2011**
- [42] O. Dhez; H. Ade; S. G. Urquhart, *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.*, 128, 85, **2003**
- [43] U. Aygül; D. Batchelor; U. Dettinger; S. Yilmaz; S. Allard; U. Scherf; H. Peisert; T. Chassé, *J. Phys. Chem. C*, 116, 4870, **2012**
- [44] S. G. Urquhart; A. P. Hitchcock; A. P. Smith; H. W. Ade; W. Lidy; E. G. Rightor; G. E. Mitchell, *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.*, 100, 119, **1999**

- [45] W. E. S. Unger; A. Lippitz; C. Wöll; W. Heckmann, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 358, 89, **1997**
- [46] D. Bates, *Quantum Theory, Part. 1: Elements*, Academic Press, **1961**
- [47] I. Mayer, *Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry*, Springer US, **2003**
- [48] D. Marx; J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*, Cambridge University Press, 1 edition, **2009**
- [49] H. Nakatsuji; K. Hirao; Y. Mizukami, *Chem. Phys. Lett.*, 179, 555 , **1991**
- [50] A. Povill; J. Rubio; R. Caballol; J. P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.*, 218, 283 , **1994**
- [51] A. Szabo; N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, **1996**
- [52] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 32, 179, **1960**
- [53] T. Tsuchimochi; G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 133, 141102, **2010**
- [54] K. R. Glaesemann; M. W. Schmidt, *J. Phys. Chem. A*, 114, 8772, **2010**
- [55] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, 2nd edition, **2007**
- [56] W. Koch, *A chemist's guide to density functional theory*, Wiley-VCH, Weinheim New York, **2001**
- [57] R. G. Parr; Y. Weitao, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (International Series of Monographs on Chemistry)*, Oxford University Press, USA, **1994**
- [58] S. H. Vosko; L. Wilk; M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58, 1200, **1980**
- [59] C. Lee; W. Yang; R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, 785, **1988**
- [60] J. P. Perdew; J. A. Chevary; S. H. Vosko; K. A. Jackson; M. R. Pederson; D. J. Singh; C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, 46, 6671, **1992**
- [61] J. P. Perdew; Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 45, 13244, **1992**
- [62] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 104, 1040, **1996**

- [63] D. B. Axel, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648, **1993**
- [64] P. J. Stephens; F. J. Devlin; C. F. Chabalowski; M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 98, 11623, **1994**
- [65] R. H. Hertwig; W. Koch, *Chem. Phys. Lett.*, 268, 345 , **1997**
- [66] M. Ernzerhof; G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 110, 5029, **1999**
- [67] S. Grimme, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 1, 211, **2011**
- [68] S. Grimme; J. Antony; S. Ehrlich; H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 132, 7154104, **2010**
- [69] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, **2008**
- [70] H. J. Monkhorst; J. D. Pack, *Phys. Rev. B*, 13, 5188, **1976**
- [71] D. R. Hamann; M. Schlüter; C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, 43, 1494, **1979**
- [72] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 41, 7892, **1990**
- [73] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, 50, 17953, **1994**
- [74] G. Lippert; J. Hutter; M. Parrinello, *Theor. Chem. Acc.*, 103, 124, **1999**
- [75] J. Hutter; M. Iannuzzi; F. Schiffmann; J. VandeVondele, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 4, 15, **2014**
- [76] J. F. Janak, *Phys. Rev. B*, 18, 7165, **1978**
- [77] J. C. Slater; K. H. Johnson, *Phys. Rev. B*, 5, 844, **1972**
- [78] A. R. Williams; R. A. deGroot; C. B. Sommers, *J. Chem. Phys.*, 63, 628, **1975**
- [79] D. P. Chong, *Chem. Phys. Lett.*, 232, 486, **1995**
- [80] D. P. Chong, *J. Chem. Phys.*, 103, 1842, **1995**
- [81] P. Duffy; D. P. Chong, *Organic Mass Spectrometry*, 28, 321, **1993**
- [82] A. Naves de Brito; S. Svensson; H. Ågren; J. Delhalle, *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.*, 63, 239, **1993**

- [83] J. Shim; M. Klobukowski; M. Barysz; J. Leszczynski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 5703, **2011**
- [84] S. Shirai; S. Yamamoto; S. Hyodo, *J. Chem. Phys.*, 121, 7586, **2004**
- [85] M. Nooijen; R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 102, 6735, **1995**
- [86] L. Triguero; O. Plashkevych; L. Pettersson; H. Ågren, *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.*, 104, 195, **1999**
- [87] I. Tolbatov; D. M. Chipman, *Theor. Chem. Acc.*, 133, 1, **2014**
- [88] N. Zettili, *Quantum Mechanics: Concepts and Applications*, Wiley, 2nd edition, **2009**
- [89] L. D. Landau; L. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics, Third Edition: Non-Relativistic Theory*, Butterworth-Heinemann, **1981**
- [90] C. Brouder, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2, 701, **1990**
- [91] F. de Groot; A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids (Advances in Condensed Matter Science)*, CRC Press, 1st edition, **2008**
- [92] I. V. Hertel; C.-P. Schulz, *Atome, Moleküle und optische Physik 1*, Springer Berlin Heidelberg, **2008**
- [93] D. Maganas; P. Kristiansen; L.-C. Duda; A. Knop-Gericke; S. DeBeer; R. Schlögl; F. Neese, *J. Phys. Chem. C*, 118, 20163, **2014**
- [94] P. Decleva; G. Fronzoni; A. Lisini, *Chem. Phys.*, 168, 51, **1992**
- [95] G. Fronzoni; P. Decleva, *Chem. Phys.*, 237, 21, **1998**
- [96] O. Plekan; V. Feyer; R. Richter; M. Coreno; M. de Simone; K. C. Prince; A. B. Trofimov; E. V. Gromov; I. L. Zaytseva; J. Schirmer, *Chem. Phys.*, 347, 360, **2008**
- [97] J. Wenzel; M. Wormit; A. Dreuw, *J. Chem. Theory Comput.*, 10, 4583, **2014**
- [98] T. Tanaka; K. Ueda; R. Feifel; L. Karlsson; H. Tanaka; M. Hoshino; M. Kitajima; M. Ehara; R. Fukuda; R. Tamaki; H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.*, 435, 182, **2007**

- [99] K. Ueda; M. Hoshino; T. Tanaka; M. Kitajima; H. Tanaka; A. De Fanis; Y. Tamenori; M. Ehara; F. Oyagi; K. Kuramoto; H. Nakatsuji, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 243004, **2005**
- [100] M. Nooijen; R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 102, 6735, **1995**
- [101] S. Coriani; O. Christiansen; T. Fransson; P. Norman, *Phys. Rev. A*, 85, 022507, **2012**
- [102] N. A. Besley; F. A. Asmuruf, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 12024, **2010**
- [103] R. De Francesco; M. Stener; G. Fronzoni, *J. Phys. Chem. C*, 111, 13554, **2007**
- [104] R. D. Francesco; M. Stener; G. Fronzoni, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 1146, **2009**
- [105] M. W. Buckley; N. A. Besley, *Chem. Phys. Lett.*, 501, 540, **2011**
- [106] L. Triguero; L. Pettersson; H. Ågren, *Phys. Rev. B*, 58, 8097, **1998**
- [107] G. Balducci; M. Romeo; M. Stener; G. Fronzoni; D. Cvetko; A. Cossaro; M. Dell'Angela; G. Kladnik; L. Venkataraman; A. Morgante, *J. Phys. Chem. C*, 119, 1988, **2015**
- [108] G. Fronzoni; G. Balducci; R. De Francesco; M. Romeo; M. Stener, *J. Phys. Chem. C*, 116, 18910, **2012**
- [109] M. Romeo; G. Balducci; M. Stener; G. Fronzoni, *J. Phys. Chem. C*, 118, 1049, **2014**
- [110] W. D. Derricotte; F. A. Evangelista, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 14360, **2015**
- [111] O. Baseggio; M. Romeo; G. Fronzoni; M. Stener, *Surf. Sci.*, 616, 178, **2013**
- [112] M. Cavalleri; M. Odelius; D. Nordlund; A. Nilsson; L. G. M. Pettersson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 2854, **2005**
- [113] S. Lehtola; H. Jónsson, *J. Chem. Theory Comput.*, 9, 5365, **2013**
- [114] D. A. Kleier; T. A. Halgren; J. H. Hall; W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, 61, 3905, **1974**
- [115] J. Lehtola; M. Hakala; A. Sakko; K. Hämäläinen, *J. Comput. Chem.*, 33, 1572, **2012**

- [116] M. Taillefumier; D. Cabaret; A.-M. Flank; F. Mauri, *Phys. Rev. B*, 66, 195107, **2002**
- [117] W. L. Jorgensen; D. S. Maxwell; J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 11225, **1996**
- [118] W. L. Jorgensen; J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 1657, **1988**
- [119] D. Van Der Spoel; E. Lindahl; B. Hess; G. Groenhof; A. E. Mark; H. J. C. Berendsen, *J. Comput. Chem.*, 26, 1701, **2005**
- [120] B. Hess; C. Kutzner; D. van der Spoel; E. Lindahl, *J. Chem. Theory Comput.*, 4, 435, **2008**
- [121] D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, and the GROMACS development team, *GROMACS User Manual version 4.6.5*, www.gromacs.org, **2013**
- [122] H. Bekker; E. J. Dijkstra; M. K. R. Renardus; H. J. C. Berendsen, *Molecular Simulation*, 14, 137, **1995**
- [123] H. Berendsen; J. Postma; W. van Gunsteren; A. DiNola; J. Haak, *J. Chem. Phys.*, 81, 3684, **1984**
- [124] M. Parrinello; A. Rahman, *Journal of Applied Physics*, 52, 7182, **1981**
- [125] R. Car; M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 55, 2471, **1985**
- [126] K. S. Novoselov; A. K. Geim; S. V. Morozov; D. Jiang; Y. Zhang; S. V. Dubonos; I. V. Grigorieva; A. A. Firsov, *Science*, 306, 666, **2004**
- [127] V. Georgakilas; M. Otyepka; A. B. Bourlinos; V. Chandra; N. Kim; K. C. Kemp; P. Hobza; R. Zboril; K. S. Kim, *Chem. Rev.*, 112, 6156, **2012**
- [128] A. Lippitz; J. F. Friedrich; W. E. Unger, *Surf. Sci.*, 611, L1, **2013**
- [129] F. Banhart; J. Kotakoski; A. V. Krasheninnikov, *ACS Nano*, 5, 26, **2011**
- [130] C. Ehlert; W. E. S. Unger; P. Saalfrank, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 14083, **2014**
- [131] P. Giannozzi; S. Baroni; N. Bonini; M. Calandra; R. Car; C. Cavazzoni; D. Ceresoli; G. L. Chiarotti; M. Cococcioni; I. Dabo; A. D. Corso; S. d. Gironcoli; S. Fabris; G. Fratesi; R. Gebauer; U. Gerstmann; C. Gougoussis; A. Kokalj; M. Lazzeri; L. Martin-Samos; N. Marzari; F. Mauri; R. Mazzarello;

- S. Paolini; A. Pasquarello; L. Paulatto; C. Sbraccia; S. Scandolo; G. Scლაუzero; A. P. Seitsonen; A. Smogunov; P. Umari; R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Cond. Matter*, 21, 395502, **2009**
- [132] J. P. Perdew; K. Burke; M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865, **1996**
- [133] C. Gougoussis; M. Calandra; A. P. Seitsonen; F. Mauri, *Phys. Rev. B*, 80, 075102, **2009**
- [134] M. J. Frisch; G. W. Trucks; H. B. Schlegel; G. E. Scuseria; M. A. Robb; J. R. Cheeseman; G. Scalmani; V. Barone; B. Mennucci; G. A. Petersson; H. Nakatsuji; M. Caricato; X. Li; H. P. Hratchian; A. F. Izmaylov; J. Bloino; G. Zheng; J. L. Sonnenberg; M. Hada; M. Ehara; K. Toyota; R. Fukuda; J. Hasegawa; M. Ishida; T. Nakajima; Y. Honda; O. Kitao; H. Nakai; T. Vreven; J. A. Montgomery, Jr.; J. E. Peralta; F. Ogliaro; M. Bearpark; J. J. Heyd; E. Brothers; K. N. Kudin; V. N. Staroverov; T. Keith; R. Kobayashi; J. Normand; K. Raghavachari; A. Rendell; J. C. Burant; S. S. Iyengar; J. Tomasi; M. Cossi; N. Rega; J. M. Millam; M. Klene; J. E. Knox; J. B. Cross; V. Bakken; C. Adamo; J. Jaramillo; R. Gomperts; R. E. Stratmann; O. Yazyev; A. J. Austin; R. Cammi; C. Pomelli; J. W. Ochterski; R. L. Martin; K. Morokuma; V. G. Zakrzewski; G. A. Voth; P. Salvador; J. J. Dannenberg; S. Dapprich; A. D. Daniels; O. Farkas; J. B. Foresman; J. V. Ortiz; J. Cioslowski; ; D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision D.01*, Gaussian Inc. Wallingford CT 2013
- [135] R. Krishnan; J. S. Binkley; R. Seeger; J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 72, 650, **1980**
- [136] K. Hermann; L. Pettersson; M. Casida; C. Daul; A. Goursot; A. Koester; E. Proynov; A. St-Amant; D. Salahub, *Stobe-demon version 3.3 (2014)*
- [137] V. A. Coleman; R. Knut; O. Karis; H. Grennberg; U. Jansson; R. Quinlan; B. C. Holloway; B. Sanyal; O. Eriksson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41, 062001, **2008**
- [138] Y. Ahmad; M. Dubois; K. Guérin; A. Hamwi; Z. Fawal; A. P. Kharitonov; A. V. Generalov; A. Y. Klyushin; K. A. Simonov; N. A. Vinogradov; I. A. Zhdanov; A. B. Preobrajenski; A. S. Vinogradov, *J. Phys. Chem. C*, 117, 13564, **2013**
- [139] U. Singh; P. Kollman, *J. Comp. Phys.*, 5, 129, **1984**
- [140] C. Ehlert; D. Kröner; P. Saalfrank, *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.*, 199, 38, **2015**

- [141] D. Kröner; C. Ehlert; P. Saalfrank; A. Holländer, *Surf. Sci.*, 605, 1516, **2011**
- [142] T. X. Carroll; N. Berrah; J. Bozek; J. Hahne; E. Kukk; L. J. Sæthre; T. D. Thomas, *Phys. Rev. A*, 59, 3386, **1999**
- [143] J. Niskanen; N. Arul Murugan; Z. Rinkevicius; O. Vahtras; C. Li; S. Monti; V. Carravetta; H. Ågren, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 244, **2013**
- [144] V. Carravetta; S. Monti; C. Li; H. Ågren, *Langmuir*, 29, 10194, **2013**
- [145] M. Takahashi; J.-i. Igarashi; N. Hamada, *Phys. Rev. B*, 78, 155108, **2008**
- [146] B. Hess; C. Kutzner; D. van der Spoel; E. Lindahl, *J. Chem. Theory Comput.*, 4, 435, **2008**
- [147] A. Noorjahan; P. Choi, *Polymer*, 54, 4212, **2013**
- [148] D. van Krevelen; K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers*, Elsevier, **2009**
- [149] W. Kutzelnigg; U. Fleischer; M. Schindler, in *Deuterium and Shift Calculation*, 165, Springer Berlin Heidelberg, **1991**
- [150] F. Jensen, *J. Chem. Phys.*, 116, **2002**
- [151] D. Briggs; G. Beamson, *High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database*, John Wiley & Sons Ltd, **1992**
- [152] S.-P. Gao; C. Pickard; M. Payne; J. Zhu; J. Yuan, *Phys. Rev. B*, 77, 115122, **2008**
- [153] A. Holländer; F. Pippig; M. Dubreuil; D. Vangeneugden, *Plasma Processes Polym*, 5, 345, **2008**
- [154] B. Miehl; A. Savin; H. Stoll; H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, 157, 200, **1989**
- [155] S. Nosé, *J. Chem. Phys.*, 81, 511, **1984**
- [156] R. Hayes; G. G. Warr; R. Atkin, *Chem. Rev.*, 115, 6357, **2015**
- [157] H. Weingärtner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 654, **2008**
- [158] K. R. J. Lovelock; I. J. Villar-Garcia; F. Maier; H.-P. Steinrück; P. Licence, *Chem. Rev.*, 110, 5158, **2010**
- [159] T. Welton, *Chem. Rev.*, 99, 2071, **1999**

- [160] R. Caminiti, *The structure of ionic liquids*, Springer, Cham, **2014**
- [161] N. Plechkova, *Ionic liquids uncoiled critical expert overviews*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2012**
- [162] B. Kirchner, *Ionic liquids*, Springer, **2009**
- [163] C. Ehlert; D. Kröner; P. Saalfrank, *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.*, 199, 38, **2015**
- [164] C. Kolczewski; K. Hermann, *Surf. Sci.*, 552, 98 , **2004**
- [165] W. Zhang; A. Nefedov; M. Naboka; L. Cao; C. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 10125, **2012**
- [166] J. D. Holbrey; W. M. Reichert; R. D. Rogers, *Dalton Trans.*, 15, 2267, **2004**
- [167] M. Nakakoshi; M. Shiro; T. Fujimoto; T. Machinami; H. Seki; M. Tashiro; K. Nishikawa, *Chem. Lett.*, 35, 1400, **2006**
- [168] M. Iannuzzi; J. Hutter, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 1599, **2007**
- [169] E. Apen; A. P. Hitchcock; J. L. Gland, *J. Phys. Chem.*, 97, 6859, **1993**
- [170] M. Leetmaa; M. Ljungberg; A. Lyubartsev; A. Nilsson; L. Pettersson, *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.*, 177, 135 , **2010**
- [171] G. Fronzoni; M. Stener; P. Decleva, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 1405, **1999**
- [172] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 90, 1007, **1989**
- [173] R. A. Kendall; T. H. Dunning; R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 96, 6796, **1992**
- [174] E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.*, 260, 514 , **1996**
- [175] M. W. Schmidt; K. K. Baldrige; J. A. Boatz; S. T. Elbert; M. S. Gordon; J. J. Jensen; S. Koseki; N. Matsunaga; K. A. Nguyen; S. J. Su; T. L. Windus; M. Dupuis; J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, 13, 1347, **1993**
- [176] J. B. Foresman; M. Head-Gordon; J. A. Pople; M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 96, 135, **1992**
- [177] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 81, 385, **1951**
- [178] J. P. Perdew; K. Burke; M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865, **1996**

- [179] S. Carniato; P. Millié, *J. Chem. Phys.*, 116, 3521, **2002**
- [180] J. M. Turney; A. C. Simmonett; R. M. Parrish; E. G. Hohenstein; F. A. Evangelista; J. T. Fermann; B. J. Mintz; L. A. Burns; J. J. Wilke; M. L. Abrams; N. J. Russ; M. L. Leininger; C. L. Janssen; E. T. Seidl; W. D. Allen; H. F. Schaefer; R. A. King; E. F. Valeev; C. D. Sherrill; T. D. Crawford, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2, 556, **2012**
- [181] R. Paunz, *Spin Eigenfunctions*, Plenum, New York, **1979**
- [182] J. Schirmer; A. B. Trofimov; K. J. Randall; J. Feldhaus; A. M. Bradshaw; Y. Ma; C. T. Chen; F. Sette, *Phys. Rev. A*, 47, 1136, **1993**
- [183] M. Tronc; G. C. King; F. H. Read, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 12, 137, **1979**
- [184] A. P. Hitchcock; C. E. Brion, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 14, 4399, **1981**