

**Entwicklung einer Einbettungstheorie zur
Berechnung von energetischen Eigenschaften von
Adsorbaten auf Metalloberflächen**

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky
Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels eines

d o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m / Dr. rer. nat

angenommene Dissertation

von Herrn Doron Lahav

geboren am 22.11.1973 in Tel Aviv

Gutachter: Prof. Dr. T. Klüner

Zweitgutachter: Prof. Dr. H.-J. Freund

Tag der Disputation: 14.2.2006

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine vollständig selbstkonsistente Einbettungstheorie zur Berechnung energetischer Eigenschaften von Adsorbaten auf Oberflächen vorgestellt. Innerhalb dieser Theorie ist die Durchführung einer Clusterrechnung unter dem Einfluss einer metallischen Umgebung möglich, wobei die Umgebung anhand der Dichtefunktionaltheorie beschrieben wird. Während bisherige Anwendungen der Theorie mit einem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator durchgeführt worden sind, wird in dieser Arbeit ein vollständig selbstkonsistenter Einbettungsoperator abgeleitet und die mit ihm erzielten Resultate vorgestellt.

Verschiedene theoretische Ansätze und Methoden, einen Cluster in eine Umgebung einzubetten und somit indirekt über die Einbettung große Systeme mit herkömmlichen ab initio Methoden zu betrachten, existieren bereits. Diese Theorien werden in Kapitel 2 diskutiert.

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellte Einbettungstheorie folgt der Methode von Carter et. al. [21]. Durch die Bestimmung der energetischen Charakteristiken des Clusters mit ab initio Methoden können Eigenschaften angeregter Zustände berechnet und die Elektronenkorrelation hinreichend berücksichtigt werden. Die Umgebung des Clusters wird durch die Hinzunahme eines Einbettungspotentials in die ab initio Gleichungen berücksichtigt. Dieses Potential wird mit der Dichtefunktionaltheorie beschrieben und in der ab initio Rechnung selbstkonsistent behandelt.

In Kapitel 3 werden die allgemeine Energiebilanz und der allgemeine Einbettungsoperator, welcher von der Gesamtdichte des Systems, der Clusterdichte und der Umgebungsdichte abhängt, abgeleitet.

Da bisher die Umgebungsdichte während der eingebetteten ab initio Rechnung nicht selbstkonsistent behandelt werden kann, wird diese Dichte bzgl. einer Variation der Clusterdichte konstant gelassen.

Der Theorie von Carter et. al. folgend wird eine weitere Näherung eingeführt: Neben der Umgebungsdichte wird auch die Gesamtdichte bzgl. einer Variation der Cluster-

dichte während der ab initio Rechnung unverändert gelassen. Der resultierende partiell selbstkonsistente Einbettungsoperator sowie seine Implementierung werden in Kapitel 4 vorgestellt. Weiterhin werden die Ergebnisse zur Berechnung der Bindungsenergie eines CO Moleküls auf einer Pd(111) Oberfläche präsentiert [21]. Die berechnete Adsorptionsenergie von $E=-1.55\text{eV}$ bei Verwendung der Møller-Plesset Störungstheorie stimmt sehr gut mit dem experimentellen Ergebnis von $E=-1.54\text{eV}$ überein, wenn sowohl das Funktional der kinetischen Energie wie auch das Austauschkorrelationsfunktional von dem Gradienten der Dichte abhängen.

In Kapitel 5 wird dargestellt, dass die durchgeführten Annahmen zur Herleitung des partiell selbstkonsistenten Einbettungspotentials zu einem Widerspruch innerhalb der Dichtebilanz führen. Dieser Widerspruch macht die Ableitung eines vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperators notwendig, bei dem die Gesamtdichte bzgl. einer Variation der Clusterdichte während der eingebetteten ab initio Clusterrechnung aktualisiert wird.

Die berechnete Bindungsenergie eines CO Moleküls auf einer Pd(111) Oberfläche von $E=-1.63\text{eV}$ bei Verwendung der Møller-Plesset Störungstheorie stimmt sehr gut mit dem experimentellen Ergebnis von $E=-1.54\text{eV}$ überein.

Im Gegensatz zu den Rechnungen mit dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator ist es notwendig, Teile des kinetischen Energiefunktional während der ab initio Rechnung selbstkonsistent zu behandeln. Die Abhängigkeit der Ergebnisse von dem kinetischen Energiefunktional sowie der Einfluss der gewählten Umgebungsdichte auf die Resultate werden untersucht.

Anschließend wird ein Konzept für eine vollständig selbstkonsistente Einbettungstheorie vorgestellt, in der es möglich ist, alle drei Dichten selbstkonsistent zu behandeln.

Kapitel 6 fasst die Ergebnisse der Arbeit zusammen und bietet einen Ausblick.

summary

In this thesis a completely self consistent embedded cluster scheme has been developed. The theory allows the treatment of a cluster with ab initio methods (MP-n, CASSCF, CI) while a metallic environment is described via an embedding operator within Density Functional Theory (DFT). While previous applications within this theory used a partially self consistent embedding operator, in this work the derivation of a completely self consistent embedding scheme is presented. The theory is applied to the calculation of the adsorption energy of a CO molecule on a Pd(111) surface.

The previously developed methods to perform a cluster calculation under the influence of an environment are presented in chapter 2. Most of the methods are limited to specific applications because they lack a proper description of the band structure of a metallic environment (cluster-in-cluster methods) or an adequate description of the electron correlation (methods that use Density Functional Theory).

The theory developed in this work is based on a method first applied by Carter et. al. [21]. The cluster is treated by ab initio methods, allowing an adequate calculation of excited states properties and including a considerable amount of electron correlation. The metallic environment of the cluster is modelled with an embedding operator within the cluster calculation. This operator is described via Density Functional Theory and is treated self consistently during the embedded cluster ab initio calculation.

Chapter 3 presents the derivation of the general energy expression and the general embedding operator. This operator depends on the density of the complete system, the cluster density and the density of the environment. Because until now no scheme for a self consistent treatment of the environmental density was implemented, it is necessary to introduce the approximation that this density is kept unchanged due to a variation of the cluster density.

Additionally, the theory of Carter et. al. includes another approximation: not only the environmental density, but also the total density is kept unchanged during the em-

bedded cluster ab initio calculation. The resulting embedding operator and its implementation are presented in chapter 4. As an application, the results of the calculation of the binding energy of a CO molecule on a Pd(111) surface within the embedding scheme [21] are also presented. The resulting binding energy of $E=-1.55\text{eV}$ using the Møller-Plesset perturbation theory is in excellent agreement with the experimental value of $E=-1.54\text{eV}$ when the kinetic and the exchange correlation functionals depend on the density gradient.

Besides the unsatisfying fact that in the method of Carter et. al. just a small part of the embedding potential is treated self consistently, it is demonstrated in chapter 5 that the two approximations performed to deduce the partially self consistent embedding operator lead to a contradiction concerning the additivity of subsystem densities. This contradiction leads to the necessity of a derivation of a completely self consistent embedding scheme. In contrast to the partially self consistent embedding scheme described before, the total density is now also treated self consistently during the ab initio calculation.

The adsorption energy of a CO molecule on a Pd(111) surface is calculated on the Hartree-Fock, MP-2 and MP-4 levels of theory. The results are in very good agreement with experimental adsorption energies. The calculated binding energy of $E=-1.63\text{eV}$ using the Møller-Plesset perturbation theory differs the experimental value by $\Delta E = 0.09\text{eV}$.

Opposite to the partially self consistent embedding scheme it seems mandatory to treat parts of the kinetic potential of the embedding operator self consistently. Various kinetic energy functionals were studied systematically and the influence of the embedding density on the calculated CO adsorption energy was determined.

Finally a completely self consistent embedding scheme is presented where all three densities can be treated self consistently during the embedded cluster ab initio calculation.

Chapter 6 gives a detailed summary of the obtained goals and an outlook.

Diese Arbeit entstand am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abteilung Chemische Physik, unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. T. Klüner und Herrn Prof. Dr. H.- J. Freund.

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. T. Klüner und Herrn Prof. Dr. H.- J. Freund für die interessante Fragestellung sowie für die vielen fruchtbaren Diskussionen und Anregungen bedanken.

Den Mitarbeitern in der Abteilung Chemische Physik gilt mein Dank für die kollegiale Umgangsweise und das angenehme Arbeitsklima. Insbesondere H. Marchetto, S. Guimond, Dr. C. Lemire und Dr. O. R. de la Fuente danke ich für viele Aufmunterungen.

Für die kritische Durchsicht meiner Arbeit danke ich Frau K. Wieck und Frau A. von Dunkelberg.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern für eine immerwährende moralische Unterstützung.

Neli danke ich für den jahrelangen Rückhalt und die aufgebrauchte Geduld.

Danke Lena!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Bisherige Einbettungstheorien	6
2.1	Einbettung eines Clusters in ein Punktladungsfeld	6
2.2	Die QM/MM Methode	7
2.3	Cluster-in-Cluster Methoden	9
2.4	Greensfunktionsmethode	10
2.5	Weitere Einbettungsmethoden	15
3	Allgemeine Formulierung der Einbettungstheorie	20
3.1	Die Energiebilanz	20
3.2	Das Einbettungspotential	23
4	Der partiell selbstkonsistente Einbettungsoperator	27
4.1	Energiebilanz	28
4.2	Die einzelnen Terme des Einbettungsoperators	32
4.2.1	Der Einbettungsoperator in der DFT Darstellung	32
4.2.2	Das kinetische Energiepotential	34
4.2.3	Das Hartreepotential	39
4.2.4	Die Elektron-Kern Wechselwirkung	40
4.2.5	Das Austauschkorrelationspotential	42
4.2.6	Die Kern-Kern Wechselwirkung	42
4.2.7	Zusammenfassung der Terme	43
4.3	Implementierung des Einbettungsoperators	43
4.3.1	Schema einer eingebetteten Hartree-Fock Rechnung	44

4.3.2	Implementierung des Einbettungsoperators in weitere ab initio Methoden	47
4.4	Die Bindungsenergie eines CO Moleküls auf einer Pd(111) Oberfläche .	49
4.4.1	Periodische DFT Rechnungen	49
4.4.2	Nichteingebettete ab initio Clusterrechnungen	51
4.4.3	Eingebettete ab initio Rechnungen	53
4.4.3.1	CO Adsorptionsenergien	53
4.4.3.2	Rechnungen bei ausschließlicher Verwendung des Thomas-Fermi Funktionals als kinetisches Energiefunktional . .	54
4.4.3.3	Rechnungen mit dem Austauschkorrelationsfunktional der lokalen Dichtenäherung	56
4.4.4	Überprüfung der Energiebilanz	58
4.4.4.1	Korrekturterm mit $E_I^{DFT}[\rho_I^{DFT}(r)]$	59
4.4.4.2	Korrekturterm mit einer nichteingebetteten ab initio Dichte	60
4.4.5	DFT-in-DFT Rechnung	61
5	Der vollständig selbstkonsistente Einbettungsoperator	63
5.1	Ableitung des vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperators . . .	64
5.2	Implementierung des vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperators	67
5.3	Die Bindungsenergie eines CO Moleküls auf einer Pd(111) Oberfläche .	68
5.3.1	Variation der kinetischen Energiefunktionale	71
5.3.1.1	Selbstkonsistenz von $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_{tot}(r)}$	71
5.3.1.2	Selbstkonsistenz von $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_I(r)}$	73
5.3.1.3	Rechnungen bei ausschließlicher Verwendung des Thomas-Fermi Funktionals als kinetisches Energiefunktional . .	74
5.3.2	Abhängigkeit der Ergebnisse von der Wahl von $\rho_{II}^0(r)$	76
5.4	Der vollständig selbstkonsistente Einbettungsoperator mit dynamischer Umgebungsichte	79
5.4.1	Bestimmung der Dichten	81
5.4.2	Die Gleichungssysteme	81
5.4.3	Die Anfangsbedingungen	83

5.4.4	Bemerkungen	87
6	Zusammenfassung	90
6.1	Ausblick	93
	Literaturverzeichnis	95
	Abbildungsverzeichnis	101
	Tabellenverzeichnis	102

Kapitel 1

Einleitung

Die Wechselwirkung zwischen Oberflächen und Adsorbaten spielt in vielen Bereichen der Physik und der Chemie eine entscheidende Rolle. Mit der Entwicklung einer Vielzahl von theoretischen und experimentellen Methoden ist es für viele Adsorbat/Substrat Systeme möglich geworden, Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Oberflächen, wie beispielsweise Adsorption, Diffusion oder Oberflächenreaktionen zu beschreiben und zu analysieren.

Die verwendeten theoretischen Methoden lassen sich dabei in drei Kategorien unterteilen: quantenchemische Clusterrechnungen, Rechnungen unter Berücksichtigung periodischer Randbedingungen und Einbettungstheorien, bei denen eine Clusterrechnung unter dem Einfluss der Clusterumgebung durchgeführt wird.

Im Rahmen von quantenchemischen Methoden lässt sich ein repräsentativer Ausschnitt einer Oberfläche - ein Cluster - betrachten. In der Hartree-Fock Theorie, welche die Grundlage aller ab initio Methoden darstellt, ist per Definition keine Elektronenkorrelation enthalten. Diese kann jedoch im Rahmen von Störungstheorien oder in Multi-konfigurationsmethoden zunehmend berücksichtigt werden (siehe z.B. [1]). Der große Nachteil in der Anwendung von ab initio Methoden besteht darin, dass der Rechenaufwand in hohem Maße nichtlinear mit der Atomanzahl des Clusters skaliert ist. Daher kann nur ein Cluster mit einer begrenzten Anzahl an Atomen betrachtet werden. Somit können jedoch bedeutende langreichweitige Wechselwirkungen, wie sie in Oberflächen vorkommen, nicht berücksichtigt werden.

Eine Lösung dieses Problems stellt die Verwendung von Modellen mit periodischen Superzellen dar. Hierbei wird die Schrödinger Gleichung unter Berücksichtigung periodischer Randbedingungen gelöst. Es existieren zwar Ansätze für ab initio Methoden, in denen eine Elektronenkorrelation enthalten ist [2]-[8], doch ist die Anwendung periodischer Randbedingungen größtenteils auf die Hartree-Fock Theorie beschränkt, in der die Elektronenkorrelation vernachlässigt wird.

Die Dichtefunktionaltheorie [9]-[12] stellt eine weitere erfolgreiche Methode zur Bestimmung der Eigenschaften von Oberflächen dar. Hierbei werden im Gegensatz zu semiempirischen Methoden keine experimentellen Daten für die Rechnungen benötigt und die Skalierung der Rechnung mit der Anzahl der Atome ist wesentlich kleiner als bei ab initio Methoden, bei welchen ein großer Anteil der Elektronenkorrelation berücksichtigt wird. Innerhalb der Dichtefunktionaltheorie ist jedoch die Beschreibung der Elektronenkorrelation beschränkt. Sie kann nicht systematisch zunehmend berücksichtigt werden: Das Austauschkorrelationsfunktional, welches die Elektronenkorrelation enthält, muss abgeschätzt werden. Übliche Näherungen stellen die lokale Näherung (LDA) [13] sowie die verallgemeinerte Gradientennäherung (GGA) [14] [15] dar. Ein weiterer Nachteil der Dichtefunktionaltheorie gegenüber ab initio Methoden besteht darin, dass die Anwendung auf die Bestimmung von Eigenschaften von Grundzuständen beschränkt ist. Ansätze zur Erweiterung der Methode für die Berechnung von Eigenschaften angeregter Zustände sind in der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie vorhanden [16]-[18].

Aufgrund der erwähnten Problematiken bei der Anwendung von Theorien mit periodischen Randbedingungen und quantenchemischen Clustermethoden hat in den letzten Jahren die Bedeutung von Einbettungstheorien entscheidend zugenommen. Bei diesen Theorien wird im Allgemeinen ein System (z.B. eine Oberfläche) in mehrere Teilsysteme unterteilt. Eigenschaften eines Teilsystems werden daraufhin unter dem Einfluss der anderen Teilsysteme bestimmt. Bisher entwickelte Einbettungstheorien werden in Kapitel 2 vorgestellt.

Die Idee der in dieser Arbeit dargestellten Einbettungstheorie folgt der Methode von

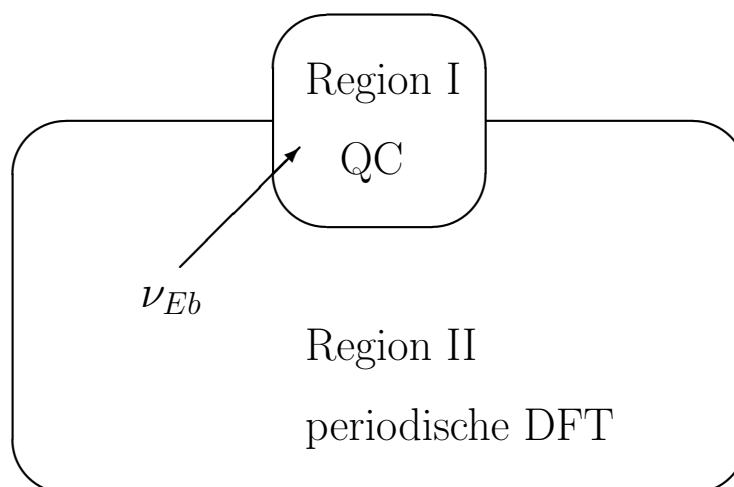


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Einbettungstheorie von Carter et. al. [21]. Ein System wird in zwei Regionen I und II aufgeteilt. Region I wird mit quantenchemischen Methoden (QC), Region II anhand der Dichtefunktionaltheorie (DFT) beschrieben. Der Einfluss von Region II auf Region I wird in den ab initio Rechnungen über das Einbettungspotential ν_{Eb} berücksichtigt.

Carter et. al. [19]-[22]. Die Möglichkeit, innerhalb der Dichtefunktionaltheorie periodische Randbedingungen zu berücksichtigen, wird mit den Vorteilen herkömmlicher ab initio Methoden verknüpft, die Elektronenkorrelation bei Clusterrechnungen hinreichend zu berücksichtigen und Energien von Grund- sowie von angeregten Zuständen zu bestimmen.

Im Rahmen der Einbettungstheorie von Carter et. al. wird ein System in zwei Regionen I und II unterteilt. Region I beschreibt den Teil des Systems, in dem “die Chemie” stattfindet (z.B. die Adsorption oder die Anregung eines Moleküls auf einer Oberfläche) und wird innerhalb einer ab initio Clusterrechnung behandelt. Region II stellt die Umgebung des Clusters dar und wird anhand der periodischen Dichtefunktionaltheorie beschrieben. Der Einfluss von Region II auf den Cluster erfolgt durch die Hinzunahme eines externen Potentials, des Einbettungspotentials ν_{Eb} , in die Hartree-Fock Gleichungen. Dieses Potential kann aus den Dichten $\rho_I(r)$ und $\rho_{II}(r)$ der Regionen I und II sowie aus der Gesamtdichte $\rho_{tot}(r)$ generiert werden und wird während der ab initio Rechnung selbstkonsistent behandelt.

Abbildung (1.1) illustriert die Aufteilung des Systems in die zwei Regionen I und II.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt strukturiert:

Kapitel 2 fasst die bisherigen Einbettungstheorien zusammen. In Kapitel 3 werden die allgemeinen Grundlagen für die hier dargestellte Einbettungstheorie erläutert.

Basierend auf diesen Grundlagen lässt sich eine Einbettungstheorie mit einem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator formulieren. Die Herleitung dieses Operators sowie die erzielten Resultate werden in Kapitel 4 diskutiert. Da die Formulierung des partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperators zu widersprüchlichen Aussagen führt, ist die Ableitung eines vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperators notwendig. Dessen Herleitung sowie die erzielten Ergebnisse werden in Kapitel 5 präsentiert. Kapitel 6 fasst die Ergebnisse der Kapitel 2 bis 5 zusammen.

Kapitel 2

Bisherige Einbettungstheorien

Verschiedene theoretische Ansätze und Methoden, einen Cluster in eine Umgebung einzubetten und somit indirekt über die Einbettung große Systeme mit herkömmlichen ab initio Methoden (und somit hoher Genauigkeit) zu betrachten, existieren bereits. Diese werden im Folgenden zusammenfassend erläutert.

2.1 Einbettung eines Clusters in ein Punktladungsfeld

In Materialien mit ionischen Eigenschaften wird das Gesamtpotential eines Atoms entscheidend von seinem elektrostatischen Potential bestimmt. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Arbeiten basieren auf der Idee, einen Cluster in ein Punktladungsfeld einzubetten. Dieses setzt sich aus den elektrostatischen Potentialen der einzelnen Atome, welche den Cluster umgeben, zusammen. Eine Übersicht zu der Methode findet sich in [23]. Im Folgenden werden aus den zahlreichen Anwendungen einige Beispiele vorgestellt:

Mejias et. al. [24] untersuchten die Wechselwirkung von Wassermolekülen mit einer Al/MgO(100)-Oberfläche. Dabei wurde die Deprotonisierung eines Wassermoleküls anhand der eingebetteten Cluster $H_2O - Al^{3+} - O^{2-}$, $(H_2O - AlO_5)^{7-}$ und $(H_2O -$

$AlO_5Mg_4)^+$ mit der Hartree-Fock Methode untersucht.

Die Adsorption eines CO Moleküls auf MgO(100), Mg(100):Ni und MgO(100):Cr Oberflächen wurde von Quintanar et. al. [25] analysiert. Unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie wurde die CO Bindungsenergie mit einem $CO/Mg_{30}O_{30}$ Cluster berechnet, welcher in ein aus 1740 Punkten bestehendes Punktladungsfeld eingebettet wurde. Die Energien der ersten angeregten Zustände von F und F^+ Zentren in ZnO Kristallen wurden von Fink [26] mit der Complete Active Space Self Consistent Field (CAS-SCF) Methode untersucht. Der aus 42 bis 144 Atomen bestehende Cluster wurde in ein Punktladungsfeld, welches aus 13000 Punkten bestand, eingebettet.

Stefanovich und Truong [27]-[30] wendeten die Methode der Punktladungseinbettung zur Beschreibung von Molekülen in Lösungsmittel an. Das Lösungsmittel ist dabei durch dessen Dielektrizitätskonstante charakterisiert worden. Berechnet wurden unter anderem Schwingungsfrequenzen von Aceton- und Methylaminmoleküle, welche in Wasser gelöst waren.

2.2 Die QM/MM Methode

Eine weitere etablierte Einbettungsmethode ist die QM/MM Methode. Dabei wird ein Cluster, der mit quantenmechanischen (QM) Methoden untersucht wird, in eine Umgebung eingebettet, welche über Molekülmechanik (MM) beschrieben wird. Eine Übersicht über die durchgeführten Arbeiten finden sich in [31]-[35]

Ein System (S) wird in ein inneres Teilsystem (I) und ein äußeres Teilsystem (O) unterteilt. Die Gesamtenergie des Systems $E(S)_{QM-Pot}$ berechnet sich nach:

$$E(S)_{QM-Pot} = E(I)_{QM} + E(O)_{Pot} + E(I - O)_{Pot}.$$

Sämtliche Wechselwirkungen zwischen den beiden Teilsystemen sind in dem Term $E(I - O)_{Pot}$ enthalten.

Mit

$$E(S)_{Pot} = E(I)_{Pot} + E(O)_{Pot} + E(I - O)_{Pot}$$

lässt sich die Energiebilanz umformen:

$$E(S)_{QM-Pot} = E(I)_{QM} + E(S)_{Pot} - E(I)_{Pot}.$$

Da bei quantenchemischen Rechnungen zu der inneren Region Bindungen zwischen den Atomen beider Regionen gebrochen werden, sind sogenannte Brückenatome (L) einzuführen. Diese Brückenatome werden zwischen den Regionen I und O positioniert und sowohl in der QM als auch in der MM Rechnung berücksichtigt. Dementsprechend ergibt sich als neue Energiebilanz:

$$E(S, L)_{QM-Pot} = E(I - L)_{QM} + E(S)_{Pot} - E(I - L)_{Pot}.$$

Die QM-Pot Energie $E(S, L)_{QM-Pot}$ unterscheidet sich von der Energie $E(S)_{QM-Pot}$ ohne Brückenatome um die Differenz:

$$\Delta = E(L)_{QM} + E(I - L)_{QM} - E(L)_{Pot} - E(I - L)_{Pot}.$$

Je besser das mechanische Potential die Bindung zwischen den Atomen der inneren Region und der Brückenatome simuliert, desto weniger beeinflussen die Brückenatome die Rechnung [35].

Zhang et. al. [36], [37] entwickelten die pseudobindungs QM/MM Methode. Diese Methode verzichtet auf die Verwendung von Brückenatomen. Stattdessen werden die Valenzelektronen der Atome der äußeren Region, die mit Atomen der inneren Region eine Bindung eingehen, in der quantenchemischen Rechnung berücksichtigt. Die inneren Elektronen werden über ein effektives Kernpotential beschrieben.

2.3 Cluster-in-Cluster Methoden

Whitten et. al. [38]-[45] entwickelten eine Cluster-in-Cluster Einbettungsmethode. Dabei wird zunächst eine Oberfläche durch einen großen Cluster simuliert (z.B. wird eine Ti(0001) Oberfläche durch einen Cluster aus 84 Atomen in drei Lagen modelliert [39]). Für diesen Cluster wird eine Hartree-Fock Rechnung durchgeführt. In der nachfolgenden Rechnung wird die Methode der Konfigurationswechselwirkung auf den Teil des Clusters, der unmittelbar von der Adsorption beeinflusst ist, angewendet. Dabei werden die Hartree-Fock Orbitale, die in der ersten Rechnung des großen Clusters bestimmt wurden, bei der Bildung der Konfigurationswechselwirkungswellenfunktion berücksichtigt und bleiben während der Konfigurationswechselwirkungsrechnung unverändert.

Bei der Methode von Whitten et. al. werden jene Orbitale der Umgebungsatome in die Clusterrechnung eingebunden, die einer starken Wechselwirkung mit Orbitalen des Clusters ausgesetzt sind. Head und Silva [46] verwendeten die Cluster-in-Cluster Methode, indem sie die Orbitale des Gesamtclusters in die exaktere Clusterrechnung mit einbezogen, die nach einer restricted open-shell Hartree-Fock Rechnung für den großen Cluster entweder doppelt besetzt oder gänzlich unbesetzt waren. Die Besetzung von näherungsweise 2 oder 0 wurde durch eine zusätzliche Orbitaltransformation nach der restricted open-shell Hartree-Fock Rechnung erreicht.

Obwohl die Methode vielfach erfolgreich angewendet wurde, bleiben einige Probleme bestehen. Gutdeutsch et. al. [47] untersuchten den Effekt der Wasserstoffsubstitution in großen Li_n Clustern ($n < 310$). Die Ergebnisse zeigten, dass defektbedingte Ladungsänderungen sehr gut von der Cluster-in-Cluster Methode wiedergegeben, geometrische und energetische Eigenschaften jedoch nicht besser als mit nichteingebetteten Clusterrechnungen reproduziert werden. Desweiteren ergibt sich das Problem, dass die Bandstruktur einer metallischen Oberfläche nur bedingt durch einen großen Cluster wiedergegeben werden kann. Ein Ansatz zur Behebung dieses Problems findet sich bei Duarte und Salahub [48]. Die Adsorptionsenergie von Sauerstoff auf einer Al(100) Oberfläche wurde mit der Cluster-in-Cluster Methode untersucht. dabei sind die Orbitale des umgebenden Clusters nicht mit der Hartree-Fock Methode, sondern mit der Dichtefunktionaltheorie bestimmt worden.

2.4 Greensfunktionsmethode

Viele Anwendungen finden sich auch zur selbstkonsistenten Greensfunktionsmethode. Die ersten Anwendungen hierzu wurden von Bernholc, Lipari und Pantelides [49, 50] durchgeführt, die eine defektierte Siliciumoberfläche untersuchten.

Ist die Lösung des Hamiltonoperators einer defektfreien Oberfläche H^0 bekannt:

$$H^0 \Psi_{nk}^0 = E_{nk} \Psi_{nk}^0,$$

wobei E_{nk} und Ψ_{nk}^0 die Bandenergien und die Molekülorbitale darstellen, so lautet die Schrödinger Gleichung für die defektierte Oberfläche:

$$H\Psi = (H^0 + U)\Psi = E\Psi.$$

U ist ein Störpotential, welches den Defekt beschreibt.

Der Greensoperator für die beiden Hamiltonoperatoren ist als

$$G^0(E) := \lim_{\epsilon \rightarrow 0} (E + i\epsilon - H^0)^{-1} \quad (2.1)$$

$$G(E) := \lim_{\epsilon \rightarrow 0} (E + i\epsilon - H)^{-1}$$

definiert.

Anstatt der Schrödinger Gleichung wird die Dyson-Gleichung gelöst [50]:

$$G(E) = G^0(E) + G^0(E)UG(E).$$

Die Lösung sieht wie folgt aus:

$$G(E) = [1 - G^0(E)U]^{-1}G^0(E). \quad (2.2)$$

Wurde der Greensoperator bestimmt, so lassen sich die Dichteoperatoren der defektfreien und der defektierten Oberfläche berechnen:

$$\rho^0(E) = -\frac{2}{\pi} \text{Im} G^0(E)$$

$$\rho(E) = -\frac{2}{\pi} \text{Im} G(E).$$

Bei einer selbstkonsistenten Rechnung ist die Änderung der Ladungsdichte entscheidend:

$$\begin{aligned} \delta\rho(E) &= \int_{-\infty}^{E_F} [\rho(E) - \rho^0(E)] dE \\ &= \frac{2}{\pi} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} 1 - [1 - G^0(E)U]^{-1} G^0(E) dE, \end{aligned} \quad (2.3)$$

wobei E_F die Fermienergie bezeichnet.

Zunächst wird eine Rechnung zu einer defektfreien Oberfläche durchgeführt.

Anschließend wird mit den erhaltenen Bandenergien und Wellenfunktionen der Greensoperator $G^0(E)$ nach Gleichung (2.1) berechnet. Nachdem das Potential U in der ersten Iteration abgeschätzt wird, können die Dyson Gleichung gelöst und $G(E)$ nach Gleichung (2.2) sowie die durch den Defekt entstandene Dichteänderung nach Gleichung (2.3) berechnet werden. Mit der erhaltenen Dichte können dann das Hartreepotential (durch Lösen der Poissongleichung) und der Austauschkorrelationsterm des Potentials neu bestimmt werden. Daraufhin wird die Dysongleichung erneut gelöst. Als Austauschkorrelationsfunktional wurde von Bernholc et. al. die lokale Dichtenäherung (LDA) [13] verwendet.

Scheffler et. al. [51, 52] untersuchten die Adsorption von Na, Si und Cl auf einer Au(111) Oberfläche mit der selbstkonsistenten Oberflächen-Greensfunktionsmethode (SSGF).

Dabei wird analog zu Bernholc et. al. die Operator Darstellung der Greensfunktion verwendet. Das Vorgehen entspricht prinzipiell dem von Bernholc et. al. mit dem Unterschied, dass nicht das Einbettungspotential, sondern die Potentialdifferenz

$$\Delta V[\rho(r); r] := V_{eff}[\rho(r); r] - V^0(r)$$

selbstkonsistent behandelt wird. Dabei ist $V_{eff}[\rho(r); r]$ das selbstkonsistente Kohn-Sham Potential und $V^0(r)$ ein effektives Einteilchenpotential, welches zu Beginn der Rechnung bestimmt wird und das Potential der adsorbatfreien Oberfläche wiedergibt.

Die Greensfunktionsmethode wurde außer in der Operator Darstellung auch in der Matrixdarstellung verwendet. Inglesfield et. al. [53]-[56] wendeten die Methode der selbstkonsistenten Greensfunktion an, indem sie eine aus einigen Atomlagen bestehende Oberfläche in die oberste Atomschicht und das Substrat aufteilten. Die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und der einlagigen Oberfläche wird über ein Potential dargestellt, welches zwischen der einzelnen Atomschicht und dem Substrat lokalisiert ist. Dieses Potential lässt sich über die inverse Matrix der Greensfunktion des Substrats darstellen. Es ist von dem Potential der einatomigen Schicht unabhängig und bleibt somit während der selbstkonsistenten Rechnung unverändert. Da die Beschreibung des Substrats über die Greensfunktion für beliebige Substratmaterialien möglich ist, findet der Formalismus von Inglesfield einen weiten Anwendungsbereich.

Feibelman et. al [57, 58] beschrieben die Wechselwirkung zwischen Wassermolekülen und einer Rh(001) Oberfläche. Ohwaki et. al [59] untersuchten die Feldemission von Au und Cu Oberflächen, Wortman et. al. [60] den Elektronentransport durch eine Co Schicht, welche zwischen zwei Cu Kristallen positioniert ist. Die Adsorption von einem Fe Atom auf einer Al(100) Oberfläche unter Verwendung der Greensfunktionsmethode von Inglesfield wurde von Trioni et. al. [61] behandelt. Bei der Methode von Crampin [62] wird das Potential der Greensfunktion nicht in die Schrödinger Gleichung, sondern in die relativistische Dirac-Gleichung eingebunden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bei der Greensfunktionsmethode die Festkörper- und Oberflächeneigenschaften über ein Potential gut dargestellt werden.

Allerdings wird die Elektronenkorrelation analog zur Dichtefunktionaltheorie über ein abgeschätztes Austauschkorrelationsfunktional beschrieben, so dass nicht ersichtlich ist, wie ab initio Theorien mit genauerer Beschreibung der Elektronenkorrelation wie z.B. Multikonfigurationsansätze oder die Møller-Plesset Störungstheorie in die Methode eingebunden werden können.

Das Modell von Pisani et. al. [63]-[66] verwendet ebenfalls die Greensfunktion in Matrixdarstellung, um die Einbettung eines Clusters zu beschreiben, jedoch unterscheidet sich das Modell von der Greensfunktionsmethode darin, dass die Region, in der eine Wechselwirkung zwischen Cluster und der Umgebung stattfindet, Teil des Clusters ist. Ein System wird in drei Bereiche aufgespalten: eine zentrale Region A, in der Regel das Adsorbat, eine Clusterumgebung (Region D) und eine Region B zwischen den Regionen A und D, in der die Wechselwirkung zwischen A und D stattfindet. Region B wird demnach so gewählt, dass Region D bei einer Dichteänderung in Region A unverändert bleibt. Die Regionen A und B bilden den Cluster C, der selbstkonsistent behandelt wird. Der Einfluss von Region D auf den Cluster wird über ein Störpotential beschrieben, welches aufgrund der gewählten Aufteilung des Systems nur innerhalb des Clusters ungleich Null ist:

$$V = H - H^f = Q^f - Q = \begin{pmatrix} V_C & 0_{CD} \\ 0_{CD} & 0_D \end{pmatrix}.$$

H und H^f sind die Hamiltonoperatoren des gestörten bzw. ungestörten Systems, Q die inverse Matrix zu der Matrixdarstellung der Greensfunktion $G(E)$:

$$Q = G(E)^{-1}$$

Um die Region B von der Region A zu unterscheiden, wird eine Matrix J_C so definiert, das gilt:

$$J_C V_C = V_C,$$

was bedingt, dass J_C folgende Form hat (Herleitung s. [65]):

$$J_C = \begin{pmatrix} I_A & 0_{AB} \\ 0_{AB} & X_B \end{pmatrix}.$$

I_A ist hierbei die Einheitsmatrix und X_B gibt die Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und der Oberfläche wieder.

Die selbstkonsistente Rechnung verläuft entsprechend der Greensfunktionsmethode. Aus einem abgeschätzten Störpotential wird die Greensfunktion bestimmt und daraus die Dichte ermittelt. Mit der erhaltenen Dichte kann ein neues Potential berechnet werden usw. Anwendungen der Methode finden sich z.B. zur Untersuchung von Defekten in LiF(100) Monolagen [67], MgO Oberflächen [68, 69] oder zur Bestimmung von Eigenschaften der Adsorption von HCl und HF auf Eis [70, 71].

Rösch et. al. verwendeten ein vergleichbares Modell zur Untersuchung der Adsorption von H und O auf Li(001) Oberflächen [72].

Wie bei der Greensfunktionsmethode ist die Beschreibung der Elektronenkorrelation durch die Notwendigkeit, das Austauschkorrelationsfunktional innerhalb der Dichtefunktionaltheorie abschätzen zu müssen, fehlerbehaftet. Ein weiterer Nachteil der Methode ergibt sich durch die Beschreibung des Clusters C, welcher in der ab initio Rechnung selbstkonsistent behandelt wird: Da die Region, in der eine Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und der Oberfläche stattfindet, vollständig in den Cluster eingebunden wird (Region D soll unabhängig von der Adsorption sein), kann der Cluster C sehr groß werden.

Während bei der Methode von Pisani et. al. die Dichtematrix in jedem Iterationsschritt nach Gleichung (2.3) neu berechnet wird, reduziert die Methode von Nakatsuji et. al. [73, 74], bei welcher das Modell des dreigeteilten Systems von Pisani et. al. verwendet wird, die Rechenzeit deutlich: Dem Schema von Ravenek und Geurts [75] folgend kann die Dichte als Funktion der MO Koeffizienten einer Hartree-Fock Rechnung und

der Matrix X , welche die Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und der Oberfläche beschreibt, dargestellt werden. Die Matrix X hängt dabei von den Orbitalenergien ab (siehe [73]). Bei einer Self Consistent Field Rechnung wird nach jedem Iterationsschritt die Dichte nur durch die Änderung der Koeffizienten aktualisiert, während X unverändert gelassen wird. Am Ende der selbstkonsistenten Rechnung wird mit den konvergierten Energien die Matrix X erneut berechnet, die Clusterdichte neu generiert und die Rechnung bis zur Konvergenz der Energien wiederholt.

2.5 Weitere Einbettungsmethoden

Ellis et. al. [76, 77, 78] entwickelten eine Einbettungsmethode, bei der die Umgebung eines Clusters durch die Vervielfältigung der Clusterdichte dargestellt wird. Zunächst wird eine Clusterrechnung durchgeführt. Bei der Berechnung der Clusterdichte

$$\rho_{cluster} = \sum_i f_i |\Psi_i(r)|^2$$

verläuft die Summe über die Anzahl der Elektronen. f_i gibt die Besetzungszahl der Molekülorbitale wieder. Die Dichte der Oberfläche wird simuliert, indem die Summation auf Unendlich erweitert wird. Aus der so erhaltenen Festkörperdichte kann dann ein Potential, welches die Umgebung des Clusters repräsentiert, erzeugt werden. In einer selbstkonsistenten Clusterrechnung kann somit in jeder Iteration aus der neu erzeugten Clusterdichte ein neues Einbettungspotential berechnet werden. Der große Nachteil dieser Methode ergibt sich aus der Notwendigkeit, bei der Clusterrechnung ein zusätzliches repulsives Potential einzusetzen, welches verhindert, dass die Elektronen der äußeren Clusteratome in unbesetzte Zustände der Umgebungsatome gelangen. Dieses Potential stellt einen empirischen Parameter in der Rechnung dar.

Ein vergleichbares Modell der “Dichtevervielfältigung” wurde von Cortona [79] verwendet, wobei die Clusterrechnungen sowie die Beschreibung der Clusterumgebung im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt wurden.

Bei der Einbettungsmethode von Wesolowski et. al. [80]-[87] wird die Gesamtdichte $\rho(r)$ eines Systems zunächst in die Dichten $\rho_1(r)$ und $\rho_2(r)$ zweier Teilsysteme aufgespalten:

$$\rho(r) = \rho_1(r) + \rho_2(r).$$

Die Eigenschaften von System 1 werden mit der Dichtefunktionaltheorie unter dem Einfluss der konstant gelassenen Dichte $\rho_2(r)$ berechnet. Dabei werden die Kohn-Sham Gleichungen gelöst:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V'_{eff}(r)\right)\Phi_i = \epsilon_i\Phi_i.$$

Das effektive Potential $V'_{eff}(r)$ ist hierbei die Summe aus dem effektiven Kohn-Sham Potential des Gesamtsystems und dem nichtadditiven Term der kinetischen Energie:

$$V'_{eff}(r) = V_{eff}(r) + \frac{\delta T_S^{nadd}[\rho_1(r), \rho_2(r)]}{\delta \rho_1(r)}.$$

Der nichtadditive Term der kinetischen Energie ergibt sich aus der Darstellung der kinetischen Energie des Gesamtsystems

$$T_S[\rho(r)] = T_S[\rho_1(r) + \rho_2(r)] = T_S[\rho_1(r)] + T_S[\rho_2(r)] + T_S^{nadd}[\rho_1(r), \rho_2(r)],$$

und wird durch das Thomas-Fermi und das von Weizsäcker Potential dargestellt (näheres zu diesen kinetischen Energiepotentialen s. Abschnitt (4.2)):

$$T_S^{nadd}[\rho_1(r), \rho_2(r)] = T_{TF}^{nadd}[\rho_1(r), \rho_2(r)] + T_{vW}^{nadd}[\rho_1(r), \rho_2(r)].$$

Eine große Einschränkung bzgl. der Systeme, die mit dieser Methode untersucht werden können, ergibt sich durch die Bedingung, dass die Wechselwirkung zwischen den Regionen 1 und 2 nur schwach sein darf. Nur dann ist der Fehler klein, der bei der Berechnung des nichtadditiven Terms der kinetischen Energie entsteht, da dieser Term selbst nur dann klein ist [88]. Es ist daher nicht ersichtlich, wie diese Methode auf beispielsweise metallische Oberflächen anzuwenden ist, bei denen die Wechselwirkung zwischen den Atomen sehr groß ist.

Stefanovich und Truong [89, 90] erweiterten die Methode von Wesolowski et. al. auf die Wechselwirkung zwischen Festkörper und Flüssigkeiten. Dabei wurden Geometrien und Adsorptionsenergien von H_2O , $NaCl$, Na^+ und Cl^- auf der NaCl(001)-Wasser Grenzfläche berechnet und mit Ergebnissen entsprechender Rechnungen auf der NaCl(001)-Vakuum Grenzfläche verglichen.

Die Mosaico Methode von Seijo und Barandiaran [91] unterteilt ein System in mehrere Teilsysteme. Ein $(CO)_m$ Komplex wird beispielsweise in die einzelnen CO Moleküle unterteilt. Zu jedem Teilsystem wird ein Satz an lokalisierten Orbitalen mit der Hartree-Fock Methode berechnet. Die selbstkonsistenten Orbitale einer Rechnung werden dabei in die unveränderlichen Orbitale der anderen Teilsysteme eingebettet. So werden nacheinander die Orbitale der einzelnen Teilsysteme berechnet. Es ist nicht ersichtlich, wie bei einer Beschreibung von Oberflächen die unbegrenzte Oberfläche in eine begrenzte Anzahl von Teilsystemen aufgeteilt werden könnte.

Jacob et. al. [92]-[95] untersuchten die Adsorption von Metallatomen auf Metalloberflächen. Dabei wird die relativistische Dichtefunktionaltheorie für die Berechnung der Clustereigenschaften verwendet. Der Cluster wird so groß gewählt, dass die Adsorption des Metallatoms die Umgebung nicht beeinflusst. Die relativistischen Kohn-Sham Gleichungen (s. [93]) werden mit einem externen Potential gelöst, welches den Einfluss der Umgebung auf den Cluster wiedergibt. Drei Methoden wurden getestet, um die Umgebung darzustellen. Zunächst wurden die Atome der Umgebung über die Dichte eines neutralen, freien Atoms repräsentiert. Bei der zweiten Methode wurden vor der eingebetteten Rechnung ein großer Cluster, welcher einen Teil der Umgebung enthielt,

selbstkonsistent behandelt (entsprechend zu der Methode von Whitten et. al.) und die Dichten der Metallatome bei der nachfolgenden Rechnung fixiert. Bei der dritten Methode wurde ein eingebetteter Cluster selbstkonsistent berechnet, wobei nach jeder Iteration die atomare Dichte auf die Umgebung übertragen wurde.

Neben dem Fehler der bei der Abschätzung des Austauschkorrelationsfunctionals gemacht wird, ist ein Nachteil der verwendeten Methoden der Umgebungsbeschreibung, dass die Clustergröße einige Dutzend Atome betragen muss, damit die Charakteristiken der Adsorption richtig dargestellt werden. Selbst dann ist das System noch nicht als periodisch anzusehen.

Abarenkov et. al. [96] entwickelten ein Einbettungsschema, in dem ein System entsprechend zu dem Modell von Pisani et. al. in drei Regionen unterteilt ist: Einen Cluster (A), dessen Eigenschaften mit ab initio Methoden bestimmt werden können, das Substrat (S), dessen Eigenschaften über die Dichtefunktionaltheorie charakterisiert sind und eine Pufferregion (B) zwischen A und S, in der die Wechselwirkung zwischen A und S stattfindet. Zunächst wird ein von Region A auf die Regionen B und S wirkendes Potential V_A abgeschätzt. Mit diesem können daraufhin die Kohn-Sham Gleichungen für die Regionen B und S gelöst werden:

$$\left(-\frac{\hbar}{2m_0} \nabla^2 + V_{KS}^{(B+S)} + V_A \right) \Psi_k = \epsilon_k \Psi_k.$$

Dabei sind $\Psi_k, k = 1, \dots, N$ die besetzten Kohn-Sham Orbitale und $V_{KS}^{(B+S)}$ das Kohn-Sham Potential. Aus den Kohn-Sham Orbitalen werden zwei Orbitalsätze

$$\Phi_k^{(B)} = \sum_{m=1}^N C_{km}^{(B)} \Psi_m, k = 1, \dots, N_B$$

$$\Phi_k^{(S)} = \sum_{m=1}^N C_{km}^{(S)} \Psi_m, k = 1, \dots, N_S$$

so konstruiert, dass nur ein geringer Anteil der Orbitale $\Phi_k^{(B)}$ in Region S und nur ein geringer Anteil der Orbitale $\Phi_k^{(S)}$ in Region B enthalten ist. Aus den Orbitalen

$\Phi_k^{(B)}$ wird das Kohn-Sham Potential $V_{KS}^{(B)}$ konstruiert. Daraufhin kann das Potential V_S , welches auf die Region A und B wirkt, durch Lösen der Kohn-Sham Gleichungen bestimmt werden:

$$\left(-\frac{\hbar}{2m_0} \nabla^2 + V_{KS}^{(B)} + V_A + V_S \right) \Psi_k = \epsilon_k \Psi_k.$$

Das Potential V_S wird anschließend in Rechnungen mit der Multiconfiguration Self Consistent Field Methode (MCSCF) zur Region A+B als externes Potential behandelt. Falls die Rechnung noch nicht konvergiert, kann aus der Dichte der ab initio Rechnung wie zuvor V_S das Potential V_A bestimmt und dieses zu einer erneuten Berechnung von V_S verwendet werden.

Wie auch bei der Methode von Pisani et. al. ist die Anwendbarkeit der Methode von Abarenkov dadurch beschränkt, dass die Region A+B sehr groß ist und somit evtl. nicht mehr mit Multikonfigurationsmethoden untersucht werden kann.

Kapitel 3

Allgemeine Formulierung der Einbettungstheorie

Wie in der Einleitung erläutert worden ist, wird ein System, das durch die Gesamtdichte $\rho_{tot}(r)$ repräsentiert ist, in zwei miteinander wechselwirkende Regionen I und II unterteilt. In diesem Kapitel wird zunächst eine Energiebilanz hergeleitet, welche eine Verknüpfung zwischen der DFT Energie des Gesamtsystems und den eingebetteten Clusterrechnungen zu Region I darstellt (Abschnitt 3.1). In Abschnitt 3.2 wird daraufhin das Einbettungspotential vorgestellt, welches den Einfluss von Region II auf Region I repräsentiert.

3.1 Die Energiebilanz

Bei der Aufteilung eines Systems in zwei miteinander wechselwirkende Regionen I und II gilt für die Gesamtenergie E_{tot} des Systems:

$$\begin{aligned} E_{tot} &= \langle \Psi_{tot} | \hat{H}_{tot} | \Psi_{tot} \rangle \\ &= \langle \Psi_{tot} | \hat{H}_I + \hat{H}_{II} + \hat{H}_{int} | \Psi_{tot} \rangle \\ &= E_I + E_{II} + E_{int}. \end{aligned}$$

Die Gesamtdichte $\rho_{tot}(r)$ ist mit den Dichten $\rho_I(r)$ und $\rho_{II}(r)$ der Regionen I und II über die Dichtebilanz verknüpft:

$$\rho_{tot}(r) = \rho_I(r) + \rho_{II}(r).$$

Wird die Energie von Region I in einer eingebetteten ab initio Rechnung bestimmt und die Energie von Region II sowie die Wechselwirkungsenergie zwischen den Regionen I und II mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet, so ergibt sich die Gesamtenergie E_{tot}^{Eb} einer eingebetteten Rechnung zu:

$$E_{tot}^{Eb} = E_I^{ab}[\rho_I^{ab}(r)] + E_{II}^{DFT}[\rho_{II}^{DFT}(r)] + E_{int}^{DFT}[\rho_I^{ab}(r), \rho_{II}^{DFT}(r)].$$

Aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Regionen I und II wird die Dichte $\rho_{II}^{DFT}(r)$ von der Clusterdichte $\rho_I^{ab}(r)$ beeinflusst. Diese Abhängigkeit wird mit folgender Schreibweise wiedergegeben:

$$\rho_{II}^{DFT}(r) = \rho_{II}^{DFT}(r)\{\rho_I^{ab}(r)\}.$$

Wird der Term $E_{tot}^{DFT}[\rho_{tot}^{DFT'}(r)] - E_{tot}^{DFT}[\rho_{tot}^{DFT'}(r)] (= 0)$ zu dem oben aufgeführten Energieausdruck addiert (der Index ' bezeichnet die Größen einer periodischen DFT Rechnung), so ergibt sich für die Gesamtenergie:

$$E_{tot}^{Eb} = E_I^{ab}[\rho_I^{ab}(r)] + E_{II}^{DFT}[\rho_{II}^{DFT}(r)] + E_{int}^{DFT}[\rho_I^{ab}(r), \rho_{II}^{DFT}(r)] \\ + E_{tot}^{DFT}[\rho_{tot}^{DFT'}(r)] - E_{tot}^{DFT}[\rho_{tot}^{DFT'}(r)].$$

Die Gesamtdichte der periodischen DFT Rechnung $\rho_{tot}^{DFT'}(r)$ lässt sich nach der Dichtebilanz in die Dichten $\rho_I^{DFT'}(r)$ und $\rho_{II}^{DFT'}(r)$ aufspalten:

$$\rho_{tot}^{DFT'}(r) = \rho_I^{DFT'}(r) + \rho_{II}^{DFT'}(r).$$

Hierbei wird die Dichte $\rho_{II}^{DFT'}(r)$ von der DFT Dichte $\rho_I^{DFT'}(r)$ der Clusterregion beeinflusst:

$$\rho_{II}^{DFT'}(r) = \rho_{II}^{DFT}(r)\{\rho_I^{DFT'}(r)\}.$$

Wird der Term $-E_{tot}^{DFT}[\rho_{tot}^{DFT'}(r)]$ aufgespalten:

$$-E_{tot}^{DFT}[\rho_{tot}^{DFT'}(r)] = -(E_I^{DFT}[\rho_I^{DFT'}(r)] + E_{II}^{DFT}[\rho_{II}^{DFT'}(r)] + E_{int}^{DFT}[\rho_I^{DFT'}(r), \rho_{II}^{DFT'}(r)]),$$

so folgt für die Energiebilanz:

$$\begin{aligned} E_{tot}^{Eb} &= E_{tot}^{DFT}[\rho_{tot}^{DFT'}(r)] + (E_I^{ab}[\rho_I^{ab}(r)] - E_I^{DFT}[\rho_I^{DFT'}(r)]) \\ &\quad + E_{II}^{DFT}[\rho_{II}^{DFT}(r)] - E_{II}^{DFT}[\rho_{II}^{DFT'}(r)] \\ &\quad + E_{int}^{DFT}[\rho_I^{ab}(r), \rho_{II}^{DFT}(r)] - E_{int}^{DFT}[\rho_I^{DFT'}(r), \rho_{II}^{DFT'}(r)]. \end{aligned}$$

Hierbei wird die Energie des Gesamtsystems $E_{tot}^{DFT}[\rho_{tot}^{DFT'}(r)]$ aus einer periodischen DFT Rechnung um eine Korrektur bestehend aus den drei Differenzen

$$E_I^{ab}[\rho_I^{ab}(r)] - E_I^{DFT}[\rho_I^{DFT'}(r)], E_{II}^{DFT}[\rho_{II}^{DFT}(r)] - E_{II}^{DFT}[\rho_{II}^{DFT'}(r)] \text{ und} \\ E_{int}^{DFT}[\rho_I^{ab}(r), \rho_{II}^{DFT}(r)] - E_{int}^{DFT}[\rho_I^{DFT'}(r), \rho_{II}^{DFT'}(r)] \text{ erweitert.}$$

Wie in der Einleitung erläutert worden ist, wird der Einfluss von Region II auf Region I durch ein Einbettungspotential ν_{Eb} dargestellt. Bei einer 'guten' Beschreibung des Einbettungspotentials ν_{Eb} , d.h. bei einer Formulierung, welche den Einfluss von Region II auf Region I richtig wiedergibt, entspricht die Dichte aus einer eingebetteten DFT Clusterrechnung $\rho_I^{DFT, \nu_{Eb}}(r)$ dem Ausschnitt der Dichte von Region I $\rho_I^{DFT'}(r)$

aus der Gesamtdichte einer periodischen DFT Rechnung (siehe Abschnitt 4.4.5):

$$\rho_I^{DFT'}(r) = \rho_I^{DFT, \nu_{Eb}}(r) =: \rho_I^{DFT}(r).$$

Für die Energiebilanz ergibt sich:

$$\begin{aligned} E_{tot}^{Eb} = & E_{tot}^{DFT}[\rho_{tot}^{DFT'}(r)] + (E_I^{ab}[\rho_I^{ab}(r)] - E_I^{DFT}[\rho_I^{DFT}(r)]) \\ & + E_{II}^{DFT}[\rho_{II}^{DFT}(r)] - E_{II}^{DFT}[\rho_{II}^{DFT'}(r)] \\ & + E_{int}^{DFT}[\rho_I^{ab}(r), \rho_{II}^{DFT}(r)] - E_{int}^{DFT}[\rho_I^{DFT}(r), \rho_{II}^{DFT'}(r)]. \end{aligned} \quad (3.1)$$

3.2 Das Einbettungspotential

Das Einbettungspotential ν_{Eb} soll den Einfluss von einer Umgebung (Region II) auf einen Cluster (Region I) repräsentieren. Demnach ist es naheliegend, ν_{Eb} als das Potential darzustellen, welches aus der Wechselwirkungsenergie E_{int} zwischen den Regionen I und II abgeleitet werden kann. Wie in Kapitel 4.2 vorgestellt wird, ist das Einbettungspotential mit dem Formalismus der Dichtefunktionaltheorie (DFT) beschrieben worden. In der DFT Darstellung ist die Wechselwirkungsenergie ein Funktional der Dichte. Somit wird das Einbettungspotential ν_{Eb} über die Funktionalableitung der Wechselwirkungsenergie nach der Dichte von Region I $\rho_I(r)$ bestimmt (s. auch [19, 20]):

$$\nu_{Eb} = \frac{\delta E_{int}}{\delta \rho_I(r)}.$$

Da die Wechselwirkungsenergie E_{int} sowohl von $\rho_I(r)$ als auch von $\rho_{II}(r)$ abhängt und Terme enthält, bei denen beide Dichten gekoppelt sind, ist es problematisch, sie

explizit zu berechnen.

Daher wird die Energiebilanz

$$E_{int} = E_{tot} - E_I - E_{II}$$

in die Funktionalableitung der Wechselwirkungsenergie eingesetzt:

$$\nu_{Eb} = \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_I(r)} - \frac{\delta E_I}{\delta \rho_I(r)} - \frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_I(r)}. \quad (3.2)$$

Die Energien E_{tot} und E_{II} hängen unmittelbar nur von den Dichten $\rho_{tot}(r)$ bzw. $\rho_{II}(r)$, nicht aber von der Dichte $\rho_I(r)$ ab. Daher werden diese Terme in Gleichung (3.2) umgeformt.

Hierbei wird folgende Regel für die Funktionalableitung angewendet:

$$\frac{\delta F[f(x)]}{\delta g(x)} = \int \frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')} \frac{\delta f(x')}{\delta g(x)} dx'.$$

Für die entsprechenden Terme des Einbettungspotentials ergibt sich somit:

$$\frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_I(r')} = \int \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r')} \frac{\delta \rho_{tot}(r')}{\delta \rho_I(r)} dr' \quad (3.3)$$

$$\frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_I(r')} = \int \frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_{II}(r')} \frac{\delta \rho_{II}(r')}{\delta \rho_I(r)} dr'. \quad (3.4)$$

Gleichung (3.3) wird unter Verwendung der Dichtebilanz umgeformt zu:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_I(r)} &= \int \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r')} \frac{(\delta \rho_I(r') + \delta \rho_{II}(r'))}{\delta \rho_I(r)} dr' \\ &= \int \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r')} \frac{\delta \rho_I(r')}{\delta \rho_I(r)} dr' + \int \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r')} \frac{\delta \rho_{II}(r')}{\delta \rho_I(r)} dr'. \end{aligned}$$

Mit der Delta-Distribution $\delta(r - r')$ ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_I(r)} &= \int \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r')} \delta(r - r') dr' + \int \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r')} \frac{\delta \rho_{II}(r')}{\delta \rho_I(r)} dr' \\ &= \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)} + \int \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r')} \frac{\delta \rho_{II}(r')}{\delta \rho_I(r)} dr'. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Das Einsetzen der Gleichungen (3.4) und (3.5) in die Gleichung (3.2) ergibt für das Einbettungspotential:

$$\begin{aligned} \nu_{Eb} &= \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)} + \int \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r')} \frac{\delta \rho_{II}(r')}{\delta \rho_I(r)} dr' - \frac{\delta E_I}{\delta \rho_I(r)} - \int \frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_{II}(r')} \frac{\delta \rho_{II}(r')}{\delta \rho_I(r)} dr' \\ &= \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)} - \frac{\delta E_I}{\delta \rho_I(r)} + Z. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Hierbei ist Z definiert als:

$$Z := \int \left(\frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r')} - \frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_{II}(r')} \right) \frac{\delta \rho_{II}(r')}{\delta \rho_I(r)} dr'.$$

Wird die Dichtebilanz in Gleichung (3.4) anstatt in Gleichung (3.3) eingesetzt, so folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_I(r)} &= \int \frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_{II}(r')} \frac{\delta \rho_{II}(r')}{\delta \rho_I(r)} dr' \\ &= \int \frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_{II}(r')} \frac{(\delta \rho_{tot}(r') - \delta \rho_I(r'))}{\delta \rho_I(r)} dr' \\ &= \int \frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_{II}(r')} \frac{\delta \rho_{tot}(r')}{\delta \rho_I(r)} dr' - \int \frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_{II}(r')} \frac{\delta \rho_I(r')}{\delta \rho_I(r)} dr'. \end{aligned}$$

Unter Verwendung der Delta-Distribution ergibt sich:

$$\begin{aligned}\frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_I(r)} &= \int \frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_{II}(r')} \frac{\delta \rho_{tot}(r')}{\delta \rho_I(r)} dr' - \int \frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_{II}(r')} \delta(r - r') dr' \\ &= -\frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_{II}(r)} + \int \frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_{II}(r')} \frac{\delta \rho_{tot}(r')}{\delta \rho_I(r)} dr'.\end{aligned}\quad (3.7)$$

Anschließendes Einsetzen der Gleichungen (3.3) und (3.7) in die Gleichung (3.2) ergibt für das Einbettungspotential:

$$\begin{aligned}\nu_{Eb} &= \frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_{II}(r)} - \int \frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_{II}(r')} \frac{\delta \rho_{tot}(r')}{\delta \rho_I(r)} dr' - \frac{\delta E_I}{\delta \rho_I(r)} + \int \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r')} \frac{\delta \rho_{tot}(r')}{\delta \rho_I(r)} dr' \\ &= \frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_{II}(r)} - \frac{\delta E_I}{\delta \rho_I(r)} + Y.\end{aligned}\quad (3.8)$$

Dabei gilt:

$$Y = \int \left(\frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r')} - \frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_{II}(r')} \right) \frac{\delta \rho_{tot}(r')}{\delta \rho_I(r)} dr'.$$

Die Einbettungspotentiale aus den Gleichungen (3.6) und (3.8) sind äquivalent. Im Folgenden wird die Gleichung (3.6) verwendet.

Wie das Einbettungspotential explizit berechnet und in die ab initio Gleichungen eingebunden wird, ist für die speziellen Fälle der partiell selbstkonsistenten und vollständig selbstkonsistenten Einbettungspotentiale in den Abschnitten (4.3) und (5.2) erläutert.

Kapitel 4

Der partiell selbstkonsistente Einbettungsoperator

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zusammengestellt, die mit dem partiell selbstkonsistenten Einbettungspotential

$$\nu_{Eb} = \left(\frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)} \right)_k - \left(\frac{\delta E_I}{\delta \rho_I(r)} \right)_{sk} \quad (4.1)$$

erzielt wurden. Mit Ausnahme der Abschnitte 4.1 und 4.4.4 fasst dieses Kapitel die bisherigen Ergebnisse von Carter et. al. [19]-[22] zusammen.

Bei den folgenden Rechnungen bleiben die Gesamtdichte $\rho_{tot}(r)$, die in einer periodischen DFT Rechnung bestimmt wurde und somit auch der Term $\frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)}$ während der eingebetteten ab initio Rechnung bzgl. einer Variation nach der Dichte $\rho_I(r)$ konstant (Index 'k'). Die Clusterdichte $\rho_I(r)$ und somit auch der Term $\frac{\delta E_I}{\delta \rho_I(r)}$ werden hingegen selbstkonsistent (Index 'sk') behandelt. Im Vergleich zu dem allgemeinen Einbettungspotential aus Gleichung (3.6) wird bei dem Einbettungspotential der Gleichung (4.1) das Integral Z

$$Z = \int \left(\frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r')} - \frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_{II}(r')} \right) \frac{\delta \rho_{II}(r')}{\delta \rho_I(r)} dr'$$

vernachlässigt.

Das Kapitel ist folgendermaßen strukturiert:

Zunächst wird eine gegenüber Gleichung (3.1) vereinfachte Energiebilanz diskutiert (Abschnitt 4.1). Daraufhin wird erläutert, wie der partiell selbstkonsistente Einbettungsoperator explizit berechnet (Abschnitt 4.2) und implementiert (Abschnitt 4.3) wird. In Abschnitt 4.4 werden die Ergebnisse, die mit dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator erzielt wurden, präsentiert.

4.1 Energiebilanz

Sowohl in den Rechnungen mit dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator als auch in den Rechnungen mit dem im nächsten Kapitel vorgestellten vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator wurde die Energiebilanz

$$E_{tot}^{Eb} = E_{tot}^{DFT}[\rho_{tot}^{DFT}(r)] + (E_I^{ab}[\rho_I^{ab}(r)] - E_I^{DFT}[\rho_I^{ab}(r)]) \quad (4.2)$$

verwendet [21]. Ein Vergleich mit der allgemeinen Energiebilanz aus Gleichung (3.1)

$$\begin{aligned} E_{tot}^{Eb} = & E_{tot}^{DFT}[\rho_{tot}^{DFT'}(r)] + (E_I^{ab}[\rho_I^{ab}(r)] - E_I^{DFT}[\rho_I^{DFT}(r)]) \\ & + E_{II}^{DFT}[\rho_{II}^{DFT}(r)] - E_{II}^{DFT}[\rho_{II}^{DFT'}(r)] \\ & + E_{int}^{DFT}[\rho_I^{ab}(r), \rho_{II}^{DFT}(r)] - E_{int}^{DFT}[\rho_I^{DFT}(r), \rho_{II}^{DFT'}(r)] \end{aligned}$$

zeigt, dass in Gleichung (4.2) die Terme $E_{II}^{DFT}[\rho_{II}^{DFT}(r)] - E_{II}^{DFT}[\rho_{II}^{DFT'}(r)]$ und $E_{int}^{DFT}[\rho_I^{ab}(r), \rho_{II}^{DFT}(r)] - E_{int}^{DFT}[\rho_I^{DFT}(r), \rho_{II}^{DFT'}(r)]$ vernachlässigt werden. Die DFT Energie des Gesamtsystems $E_{tot}^{DFT}[\rho_{tot}^{DFT}(r)]$ wird lediglich um den Term

$E_I^{ab}[\rho_I^{ab}(r)] - E_I^{DFT}[\rho_I^{ab}(r)]$ korrigiert. Diese Näherung ist notwendig, da es momentan nicht möglich ist, die Dichte $\rho_{II}(r)$ selbstkonsistent zu behandeln. Ein Konzept für eine Einbettungstheorie, im Rahmen derer alle Dichten selbstkonsistent sind, wird in Abschnitt 5.4 vorgestellt.

Desweiteren wurde der Energieanteil E_I^{DFT} des Korrekturterms mit einer Clusterdichte aus einer eingebetteten ab initio Rechnung, und nicht wie in Gleichung (3.1) angegeben mit einer Dichte aus einer eingebetteten DFT Rechnung, bestimmt.

Das diese Vorgehensweise berechtigt ist, zeigen die Ergebnisse, die in Abschnitt 4.4 vorgestellt werden.

Im Folgenden wird genauer dargestellt, dass durch den Korrekturterm die Beschreibung der Elektronenkorrelation der DFT Gesamtenergie $E_{tot}^{DFT}[\rho_{tot}^{DFT'}(r)]$ innerhalb von Region I verbessert wird.

Der Dichtefunktionaltheorie folgend lässt sich die elektronische Energie $E^{DFT}[\rho^{DFT}(r)]$ eines beliebigen Systems darstellen als:

$$E^{DFT}[\rho^{DFT}(r)] = T_S[\rho^{DFT}(r)] + E_{ne}[\rho^{DFT}(r)] + J[\rho^{DFT}(r)] + E_{xc}[\rho^{DFT}(r)].$$

Die einzelnen Energieausdrücke sind Funktionale, welche von der Dichte $\rho^{DFT}(r)$ des Systems abhängen. Hierbei bezeichnen $T_S[\rho^{DFT}(r)]$ die nichtwechselwirkende kinetische Energie, $E_{ne}[\rho^{DFT}(r)]$ die Kern-Elektron Wechselwirkungsenergie, $J[\rho^{DFT}(r)]$ die Hartreeabstoßungsenergie und $E_{xc}[\rho^{DFT}(r)]$ das Austauschkorrelationsfunktional. Zur Herleitung und weiteren Erläuterung von Gleichung (4.3) siehe z.B. [12].

Für das Austauschkorrelationsfunktional gilt hierbei:

$$E_{xc}[\rho^{DFT}(r)] = F_{HK}[\rho^{DFT}(r)] - J[\rho^{DFT}(r)] - T_S[\rho^{DFT}(r)],$$

wobei F_{HK} das Hohenberg-Kohn Funktional darstellt, welches sich aus der vollständigen kinetischen Energie $T[\rho^{DFT}(r)]$ und der Elektron-Elektron Wechselwirkungsenergie

$W[\rho^{DFT}(r)]$ zusammensetzt:

$$F_{HK}[\rho^{DFT}(r)] = T[\rho^{DFT}(r)] + W[\rho^{DFT}(r)].$$

Während die funktionale Form der Terme $T_S[\rho^{DFT}(r)]$, $E_{ne}[\rho^{DFT}(r)]$ und $J[\rho^{DFT}(r)]$ bekannt ist, muss das Austauschkorrelationsfunktional abgeschätzt werden, da sowohl die vollständige kinetische Energie als auch die Elektron-Elektron Wechselwirkungsenergie üblicherweise unbekannt sind. Gängige Methoden zur Beschreibung des Austauschkorrelationsfunktionals stellen die lokale Dichtenäherung (LDA) [13] oder die gradientenabhängige verallgemeinerte Gradientennäherung (GGA) [14, 15] dar. Weitere Erläuterungen zu der Bestimmung des Austauschkorrelationsfunktionals finden sich in [11, 12].

Wird ein System, wie in der Einleitung erläutert, in zwei Regionen I und II aufgeteilt, so berechnet sich die DFT Energie $E_I^{DFT}[\rho_I^{DFT}(r)]$ für Region I nach:

$$E_I^{DFT}[\rho_I^{DFT}(r)] = T_{S,I}[\rho_I^{DFT}(r)] + E_{ne,I}[\rho_I^{DFT}(r)] + J_I[\rho_I^{DFT}(r)] + E_{xc,I}[\rho_I^{DFT}(r)].$$

Die Idee zur Ableitung der Energiebilanz für die Einbettungstheorie besteht im Folgenden darin, den Anteil des Fehlers der Elektron-Elektron Wechselwirkungsenergie für Region I zu reduzieren, der durch die Abschätzung des Austauschkorrelationsfunktionals entsteht. Dieses wird erreicht, indem die Korrelationsenergie aus einer ab initio Rechnung in die Energiebilanz miteinbezogen wird.

Zwischen den verschiedenen ab initio Methoden von der Hartree Fock Theorie (HF) bis zur vollständigen Konfigurationswechselwirkung (Full CI) sind Unterschiede hinsichtlich der Beschreibung der Elektronenkorrelation E_{korr} vorhanden. Diese ist definiert als:

$$E_{korr} = E_{exakt} - E_{HF} \iff E_{exakt} = E_{korr} + E_{HF},$$

d.h. je mehr Korrelationsenergie berücksichtigt wird (von keiner bei der Hartree-Fock Theorie bishin zur gesamten bei der Theorie der vollständigen Konfigurationswechselwirkung), desto exakter wird eine Rechnung.

Die Energie einer ab initio Rechnung E^{ab} ist definiert als:

$$E^{ab} = T_S[\rho(r)] + E_{ne}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + K[\rho(r)] + E_{korr}[\rho(r)].$$

Bei den einzelnen Termen handelt es sich um die nichtwechselwirkende kinetische Energie $T_S[\rho(r)]$, die Elektron-Kern Wechselwirkungsenergie $E_{ne}[\rho(r)]$, die Hartree-abstoßungsenergie $J[\rho(r)]$, die Austauschenergie $K[\rho(r)]$ und die methodenabhängige Korrelationsenergie $E_{korr}[\rho(r)]$. Die Summe der letzten drei Terme ergibt die Elektron-Elektron Wechselwirkung $W[\rho(r)]$ [12]:

$$W[\rho(r)] = J[\rho(r)] + K[\rho(r)] + E_{korr}[\rho(r)].$$

Wird mit der Dichte $\rho^{ab}(r)$ einer ab initio Rechnung der DFT Erwartungswert berechnet, so gilt für die Energien der beiden Rechnungen:

$$E^{ab}[\rho^{ab}(r)] = T_S[\rho^{ab}(r)] + E_{ne}[\rho^{ab}(r)] + J[\rho^{ab}(r)] + K[\rho^{ab}(r)] + E_{korr}[\rho^{ab}(r)]$$

$$E^{DFT}[\rho^{ab}(r)] = T_S[\rho^{ab}(r)] + E_{ne}[\rho^{ab}(r)] + J[\rho^{ab}(r)] + E_{xc}[\rho^{ab}(r)].$$

Die Differenz beider Energien ergibt:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E^{ab}[\rho^{ab}(r)] - E^{DFT}[\rho^{ab}(r)] \\ &= K[\rho^{ab}(r)] + E_{korr}[\rho^{ab}(r)] - E_{xc}[\rho^{ab}(r)]. \end{aligned}$$

Bei der anschließenden Betrachtung der oben eingeführten Energiebilanz (wobei die ab initio Dichte $\rho^{ab}(r)$ unter dem Einfluss des Einbettungspotentials berechnet wurde)

$$E_{tot}^{Eb} = E_{tot}^{DFT}[\rho_{tot}^{DFT}(r)] + (E_I^{ab}[\rho_I^{ab}(r)] - E_I^{DFT}[\rho_I^{ab}(r)])$$

ergibt sich somit:

$$E_{tot}^{Eb} = E_{tot}^{DFT}[\rho_{tot}^{DFT}(r)] + (K_I[\rho_I^{ab}(r)] + E_{I,korr}[\rho_I^{ab}(r)] - E_{I,xc}[\rho_I^{ab}(r)]),$$

d.h. die innerhalb der Einbettungstheorie eingeführte Korrektur wirkt lediglich auf die in der Einbettungsenergie E_{tot}^{Eb} betrachtete Elektronenkorrelation von Region I: Dem durch die Abschätzung des Austauschkorrelationsfunktionals durchgeführten Fehler in der DFT Rechnung kann für Region I durch eine zunehmende Berücksichtigung der Elektronenkorrelation innerhalb der eingebetteten ab initio Rechnung entgegengewirkt werden.

4.2 Die einzelnen Terme des Einbettungsoperators

Nachdem im letzten Abschnitt die Energiebilanz der Einbettungstheorie erläutert worden ist, folgt in diesem Abschnitt die Darstellung, wie der Einbettungsoperator explizit berechnet wird.

4.2.1 Der Einbettungsoperator in der DFT Darstellung

Wie in Kapitel 3 erläutert worden ist, kann die Gesamtenergie eines Systems, welches durch die Dichte $\rho(r)$ repräsentiert wird, nach der Dichtefunktionaltheorie folgendermaßen beschrieben werden:

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_{ne}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{nn}.$$

Bei den einzelnen Termen handelt es sich um die nichtwechselwirkende kinetische Energie $T_s[\rho(r)]$, die Elektron-Kern Wechselwirkungsenergie $E_{ne}[\rho(r)]$, die Hartree-abstoßungsenergie $J[\rho(r)]$, die Austauschkorrelationsenergie $E_{xc}[\rho(r)]$ und die Kern-Kern Wechselwirkungsenergie E_{nn} , wobei mit Ausnahme von E_{nn} alle Energien als Funktionale der Dichte des Systems darstellbar sind.

Werden die Energiefunktionale E_{int} , E_{tot} und E_I des Einbettungsoperators \hat{v}_{Eb} dementsprechend anhand der Dichtefunktionaltheorie beschrieben, so lassen sich die einzelnen Komponenten des Einbettungsoperators (mit $\frac{\delta E_{nn}^{int}}{\delta \rho_I(r)} = 0$)

$$\hat{v}_{Eb} = \frac{\delta E^{int}}{\delta \rho_I(r)} = \frac{\delta T_s^{int}}{\delta \rho_I(r)} + \frac{\delta E_{ne}^{int}}{\delta \rho_I(r)} + \frac{\delta E_{xc}^{int}}{\delta \rho_I(r)} + \frac{\delta J^{int}}{\delta \rho_I(r)}$$

nach:

$$V_S^{int} = \frac{\delta T_s^{int}}{\delta \rho_I(r)} = \frac{\delta T_s^{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)} - \frac{\delta T_s^I}{\delta \rho_I(r)} = V_S^{tot} - V_S^I$$

$$V_{ne}^{int} = \frac{\delta E_{ne}^{int}}{\delta \rho_I(r)} = \frac{\delta E_{ne}^{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)} - \frac{\delta E_{ne}^I}{\delta \rho_I(r)} = V_{ne}^{tot} - V_{ne}^I$$

$$V_{xc}^{int} = \frac{\delta E_{xc}^{int}}{\delta \rho_I(r)} = \frac{\delta E_{xc}^{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)} - \frac{\delta E_{xc}^I}{\delta \rho_I(r)} = V_{xc}^{tot} - V_{xc}^I$$

$$V_H^{int} = \frac{\delta J^{int}}{\delta \rho_I(r)} = \frac{\delta J^{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)} - \frac{\delta J^I}{\delta \rho_I(r)} = V_H^{tot} - V_H^I$$

berechnen.

Dabei wird von der genäherten Form des Einbettungsoperators nach Gleichung (4.1) ausgegangen.

4.2.2 Das kinetische Energiepotential

Es ist keineswegs trivial, das Potential der kinetischen Energie

$$V_S^{int} = V_S[\rho_{tot}(r)] - V_S[\rho_I(r)]$$

anzugeben.

Die einfachste Näherung stellt das Thomas-Fermi Funktional dar, welches die kinetische Energie eines nichtwechselwirkenden Elektronengases in einer Box wiedergibt [11]:

$$T_{TF}[\rho(r)] = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int \rho(r)^{5/3} dr = C_{TF} \int \rho(r)^{5/3} dr.$$

Das zugehörige kinetische Potential wird über die Funktionalableitung nach der Dichte $\rho(r)$ berechnet:

$$\begin{aligned} V_S &= \frac{\delta T_S^{approx}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_{TF}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \\ &= \frac{5}{3} C_{TF} \rho(r)^{2/3} = V_{TF}. \end{aligned}$$

Wie bei Dreizler [11] erläutert wird und die Ergebnisse in Abschnitt 4.4.3.2 bestätigen, ist die Verwendung eines vom Gradienten der Dichte abhängenden kinetischen Energiefunktionals innerhalb der Einbettungstheorie der ausschließlichen Verwendung des Thomas-Fermi Funktionals vorzuziehen.

Daher wurde das kinetische Funktional um das von Weizsäcker Funktional T_{vW} erweitert:

$$T_S^{approx}[\rho(r), \nabla \rho(r)] = T_{TF}[\rho(r)] + \frac{1}{9} T_{vW}[\rho(r), \nabla \rho(r)],$$

sodass das kinetischen Potential entsprechend der konventionellen Gradientenentwicklung (CGE) beschrieben wird [11].

Für das von Weizsäcker Funktional gilt:

$$T_{vW}[\rho(r), \nabla\rho(r)] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)} dr.$$

Somit ergibt sich für das entsprechende kinetische Potential über die Ableitung des kinetischen Funktionals nach der Dichte:

$$\begin{aligned} \frac{T_S^{approx}[\rho(r), \nabla\rho(r)]}{\delta\rho(r)} &= \frac{\delta T_{TF}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + \frac{1}{9} \frac{\delta T_{vW}[\rho(r), \nabla\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \\ &= V_{TF} + \frac{1}{9} V_{vW} \\ &= \frac{5}{3} C_F \rho(r)^{2/3} + \frac{1}{72} \left(\frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)^2} - 2 \frac{\nabla^2\rho(r)}{\rho(r)} \right), \end{aligned}$$

wobei

$$V_{vW} = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)^2} - 2 \frac{\nabla^2\rho(r)}{\rho(r)} \right)$$

das von Weizsäcker Potential ist.

Das kinetische Potential des Einbettungsoperators nach Gleichung (4.1) setzt sich demnach aus vier Termen zusammen:

$$\begin{aligned} V_S^{int} &= \frac{\delta T_S^{int}}{\delta\rho_I(r)} = \frac{\delta T_S[\rho_{tot}(r)]}{\delta\rho_{tot}(r)} - \frac{\delta T_S[\rho_I(r)]}{\delta\rho_I(r)} \\ &= \frac{\delta T_{TF}[\rho_{tot}(r)]}{\delta\rho_{tot}(r)} + \frac{1}{9} \frac{\delta T_{vW}[\rho_{tot}(r), \nabla\rho_{tot}(r)]}{\delta\rho_{tot}(r)} - \frac{\delta T_{TF}[\rho_I(r)]}{\delta\rho_I(r)} - \frac{1}{9} \frac{\delta T_{vW}[\rho_I(r), \nabla\rho_I(r)]}{\delta\rho_I(r)}. \end{aligned}$$

Die Verwendung des oben dargestellten kinetischen Potentials führt jedoch zu folgendem Problem: Zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den kernnahen Elektronen und den Atomkernen werden Pseudopotentiale (Effective Core Potentials, ECP's) verwendet. Dabei wird die Rechnung vereinfacht, indem nicht alle Elektronen eines Atoms über dessen Basis dargestellt werden, sondern das Potential der kernnahen Elektronen über ein nichtlokales Potential beschrieben wird. Es ist somit während einer ab initio Rechnung nicht notwendig, die gesamte Elektronendichte in Betracht zu ziehen: Die Valenzelektronen, welche "die Chemie" der Atome bestimmen, werden mit einer Pseudo-Valenz-Dichte beschrieben. Abbildung (4.1) zeigt sowohl die Gesamtelektronendichte als auch die Pseudo-Valenz-Dichte.

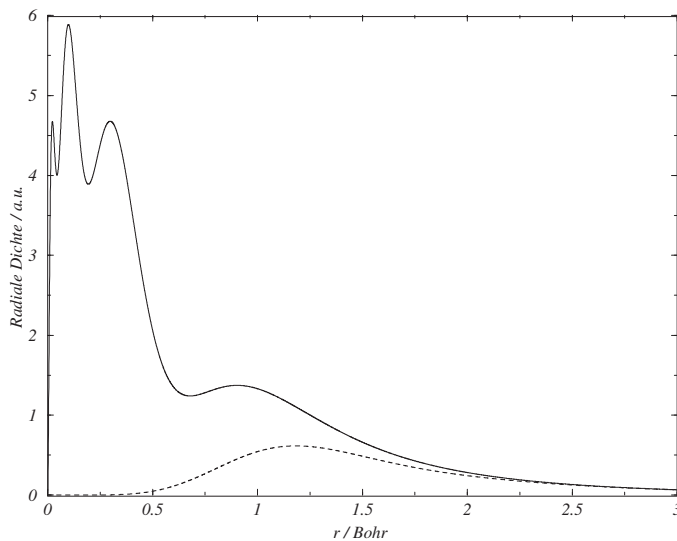


Abbildung 4.1: Radiale Kohn-Sham DFT Dichten des Pd Atoms. Die durchgezogene Linie gibt die Gesamtelektronen-, die gestrichelte Linie die Pseudo-Valenz-Dichte wieder [21].

Die Pseudo-Valenz-Dichte ersetzt die Gesamtelektronendichte im Valenzbereich sehr gut, fällt jedoch im Gegensatz zur Gesamtelektronendichte für $r \rightarrow 0$ gegen Null ab. In diesem Bereich wird die Elektronenwechselwirkung über die Pseudopotentiale beschrieben. Für die Verwendung des Thomas-Fermi Potentials stellt die Abnahme der Dichte kein Problem dar: Es verläuft für $r \rightarrow 0$ gegen Null, da es proportional zu $\rho(r)^{2/3}$

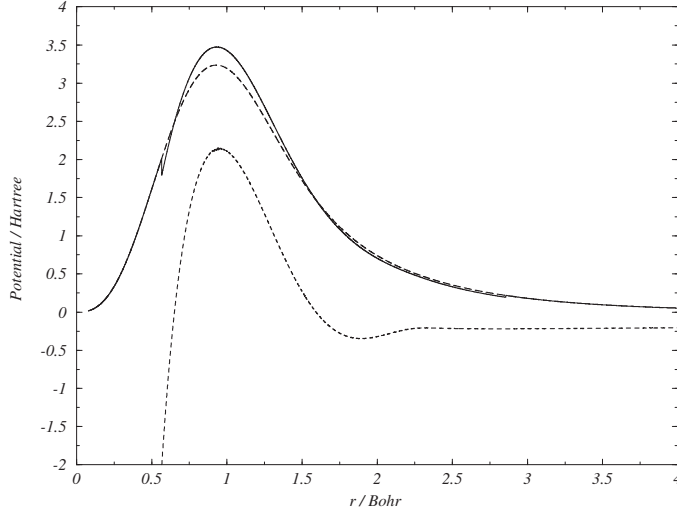


Abbildung 4.2: Kinetische Energiepotentiale eines Pd Atoms mit einer Pseudovalenzdichte. Die langgestrichelte Linie gibt das Thomas-Fermi Potential, die kurzgestrichelte Linie das von Weizsäcker Potential wieder. Die durchgezogene Linie stellt das resultierende Potential der lokal beschränkten konventionellen Gradientenentwicklung dar [21].

ist. Für das von Weizsäcker Potential ergibt sich jedoch durch die Einführung eines Pseudopotentials ein Singularitätsproblem. Da die Pseudo-Valenz-Dichte zu Null hin steil abfällt, werden die Gradienten der Dichte sehr groß, wodurch der zweite Term des von Weizsäcker Potentials $\frac{\nabla^2 \rho(r)}{\rho(r)}$ für $r \rightarrow 0$ gegen Unendlich verläuft [11]. Somit verläuft das Gesamtpotential gegen minus Unendlich:

$$\lim_{r \rightarrow 0} V_{vW} = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla \rho(r)|^2}{\rho(r)^2} - 2 \frac{\nabla^2 \rho(r)}{\rho(r)} \right) = -\infty.$$

In Abbildung (4.2) ist dieses Verhalten nochmals illustriert.

Um dieser unerwünschten Singularität entgegenzuwirken, wurde ein Beschränktheitskriterium eingeführt (siehe [21]), welches den Konvergenzradius der konventionellen Gradientenentwicklung berücksichtigt. Nach Hohenberg und Kohn [97] kann die CGE nur verwendet werden, wenn

$$|\nabla\rho(r)|/k_F\rho(r) \ll 1$$

gilt, wobei k_F für den Fermi Wellenvektor mit $k_F = (3\pi^2\rho(r))^{1/3}$ steht.

Ein entsprechendes Beschränktheitskriterium für das kinetische Potential des Einbettungspotentials sieht demnach wie folgt aus:

$$\frac{\delta T_S^{approx}[\rho(r), \nabla\rho(r)]}{\delta\rho(r)} = \begin{cases} V_{TF} + \frac{1}{9}V_{vW} & \text{wenn } \left| \frac{V_{vW}}{V_{TF}} \right| \leq 1 \\ V_{TF} & \text{wenn } \left| \frac{V_{vW}}{V_{TF}} \right| > 1 \end{cases}$$

d.h. das von Weizsäcker Potential wird lediglich dann in dem kinetischen Potential berücksichtigt, wenn es dem Betrag nach kleiner oder gleich dem Thomas-Fermi Potential ist.

Das resultierende lokal beschränkte Potential ist in Abbildung (4.2) dargestellt. In der Nähe des Kerns entspricht es dem Thomas-Fermi Potential und erzeugt daher keine Konvergenzprobleme mehr.

Eine grundlegende Idee der Einbettungstheorie ist, dass die zur Region I gehörenden Terme in der ab initio Rechnung selbstkonsistent behandelt werden. Das gilt jedoch nicht für den kinetischen Potentialterm $\delta T_S[\rho_I(r)]/\delta\rho_I(r)$. Wie in [11] erläutert, führt das Einsetzen einer "guten" Dichte in das kinetische Energiefunktional, welches entsprechend der konventionellen Gradientenentwicklung beschrieben wird, zu genaueren Ergebnissen, als wenn das Funktional während der ab initio Rechnung selbstkonsistent behandelt wird. Daher ist zu Beginn der eingebetteten Rechnung das kinetische Energiepotential des Clusters mit einer Dichte aus einer nichteingebetteten Hartree-Fock Rechnung bestimmt und während der Rechnung unverändert gelassen worden.

4.2.3 Das Hartreepotential

Das Hartreepotential, welches die Elektron-Elektron Abstoßung beschreibt, lautet:

$$V_H = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr'.$$

Für den Hartreeanteil des Einbettungspotentials gilt demnach:

$$V_H^{int} = V_H^{tot} - V_H^I = \int \frac{\rho_{tot}(r') - \rho_I(r')}{|r - r'|} dr'.$$

Da die Elektron-Elektron Abstoßung eine langreichweitige Kraft ist, die nur sehr langsam für $r \rightarrow \infty$ abnimmt, ist deren Beschreibung im Realraum problematisch, wenn Region II räumlich nicht beschränkt ist (z.B. bei einem Festkörper oder einer Oberfläche). Daher erfolgt die Berechnung des Hartreepotentials im Fourier-Raum, in dem die Darstellung über den reziproken Gittervektor G anstatt über den Abstand r verläuft.

Für das Hartreepotential gilt im Fourier-Raum:

$$V_H^{tot} - V_H^I = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_{G \neq 0} \frac{(\rho_{tot}(G) - \rho_I(G))e^{-iGr}}{G^2}.$$

Dabei ist Ω das Volumen der Einheitszelle.

Für die Dichten im Fourier-Raum gilt:

$$\rho(G) = \int \rho(r)e^{iGr} dr.$$

4.2.4 Die Elektron-Kern Wechselwirkung

Die Elektron-Kern Wechselwirkungsenergie $E_{ne}[\rho(r)]$ ist mit dem Elektron-Kern Wechselwirkungspotential V_{ne} über die Gleichung:

$$E_{ne}[\rho(r)] = \langle \rho(r) | V_{ne} \rangle$$

verknüpft.

Daraus folgt für die Elektron-Kern Wechselwirkungsenergie:

$$\begin{aligned} E_{ne}^{int} &= E_{ne}^{tot}[\rho_{tot}(r)] - E_{ne}^I[\rho_I(r)] - E_{ne}^{II}[\rho_{II}(r)] \\ &= \langle \rho_{tot}(r) | V_{ne}^{tot}(r) \rangle - \langle \rho_I(r) | V_{ne}^I(r) \rangle - \langle \rho_{II}(r) | V_{ne}^{II}(r) \rangle \\ &= \langle \rho_I(r) + \rho_{II}(r) | (V_{ne}^I(r) + V_{ne}^{II}(r)) \rangle - \langle \rho_I(r) | V_{ne}^I(r) \rangle - \langle \rho_{II}(r) | V_{ne}^{II}(r) \rangle \\ &= \langle \rho_I(r) | V_{ne}^{II}(r) \rangle + \langle \rho_{II}(r) | V_{ne}^I(r) \rangle . \end{aligned}$$

Bei der Berechnung des Elektron-Kern Wechselwirkungspotentials über die Ableitung des Energiefunktional nach $\rho_I(r)$ entfällt der zweite Term (da dieser nicht explizit von $\rho_I(r)$ abhängt):

$$V_{ne}^{int} = \frac{\delta E_{ne}^{int}}{\delta \rho_I(r)} = V_{ne}^{II}.$$

Dieses Potential wird über ein Pseudopotential beschrieben, welches in ein lokales und ein nichtlokales Potential separiert wird [19]:

$$V_{ne}^{II}(r) = V_{loc}^{II}(r) + V_{non-loc}^{II}(r).$$

Hierbei wird der langreichweitige Coulombanteil des Potentials über das lokale Potential $V_{loc}^{II}(r)$ beschrieben, während der kurzreichweitige, Drehimpulsabhängige Anteil in das nichtlokale Potential $V_{non-loc}^{II}(r)$ eingeht.

Das lokale Potential in Region II

$$V_{loc}^{II}(r) = \sum_j V_{loc}^{atom}(r - R_j),$$

welches eine reine Radialfunktion des Abstands zweier Atome ist, lässt sich im Fourier-Raum folgendermaßen darstellen:

$$\begin{aligned} V_{loc}^{II}(r) &= \sum_j \sum_G V_{loc}^{atom}(G) e^{-iG(r-R_j)} \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_G S^{II}(G) V_{loc}^{atom}(G) e^{-iGr}. \end{aligned}$$

Dabei steht

$$S^{II}(G) = \sum_j e^{iGR_j}$$

für den Strukturfaktor, wobei R_j die Positionen der Atome in Region II und $V_{loc}^{atom}(G)$ das lokale Potential für ein Atom in Region II im Fourier-Raum wiedergibt. Die Summation erfolgt über alle Atome j .

Der kurzreichweitige, nichtlineare Anteil des Potentials $V_{non-loc}^{II}(r)$ fällt exponentiell ab, sodass nur wenig Nachbaratome des am Ort r befindlichen Atoms in Betracht gezogen werden müssen. Somit kann dieser Term im Realraum behandelt werden.

Das nichtlokale Potential hat die Form [98]:

$$V_{non-loc}^{II}(r) = \sum_j \sum_{l=0}^{l_{max}-1} \sum_{m=-l}^l |lm\rangle (V_l(r - R_j) - V_{loc}(r - R_j)) \langle lm|.$$

$|lm\rangle$ und $\langle lm|$ bezeichnen die Kugelflächenfunktionen, Index j die Atome, Index l den Drehimpuls und Index m die magnetische Quantenzahl. V_l gibt die Pseudopotentialkomponente zum Drehimpuls l wieder.

4.2.5 Das Austauschkorrelationspotential

Für die Berechnung des Austauschkorrelationspotentials

$$V_{xc}^{int} = \frac{\delta E_{xc}^{int}}{\delta \rho_I(r)} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{tot}(r)} - \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_I(r)}$$

wurden für die Funktionale $E_{xc}[\rho_{tot}(r)]$ und $E_{xc}[\rho_I(r)]$ entweder die lokale Dichtenäherung (LDA) ([13]), welche ein ausschließlich von der Dichte abhängiges Funktional beschreibt, oder die verallgemeinerte Gradientennäherung (GGA) ([14, 15]), welche sowohl von der Dichte als auch ihren Gradienten abhängt, eingesetzt.

Bei allen Rechnungen wurde auf Konsistenz des gewählten Austauschkorrelationsfunktionals in dem Einbettungspotential und in der periodischen DFT Rechnung, die der eingebetteten Rechnung vorausgeht, geachtet.

4.2.6 Die Kern-Kern Wechselwirkung

Die Wechselwirkungsenergie zwischen den Atomkernen berechnet sich nach:

$$E_{nn}^{int} = E_{nn}^{tot} - E_{nn}^I = E_{nn}^{II}.$$

Aufgrund ihrer Unabhängigkeit von einer Dichte bleibt die Kern-Kern Wechselwirkungsenergie während einer ab initio Rechnung unverändert. Daher wird sie einmalig zu Beginn einer eingebetteten Rechnung bestimmt, und es ist nicht notwendig, das dazugehörige Potential im Einbettungspotential zu berücksichtigen.

4.2.7 Zusammenfassung der Terme

Nach der Zusammenfassung aller Terme der Abschnitte 4.2.2 bis 4.2.6 ergibt sich das Einbettungspotential zu:

$$\nu_{Eb} = \frac{\delta T_s^{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)} - \frac{\delta T_s^I}{\delta \rho_I(r)} + \frac{\delta E_{xc}^{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)} - \frac{\delta E_{xc}^I}{\delta \rho_I(r)} + V_{ne}^{II}(r) + \int \frac{\rho_{tot}(r') - \rho_I(r')}{|r - r'|} dr'.$$

Tabelle (4.1) zeigt, welche Terme des Einbettungsoperators während der ab initio Rechnung konstant (k) bzw. selbstkonsistent (sk) behandelt werden.

Term	$\frac{\delta T_s^{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)}$	$\frac{\delta T_s^I}{\delta \rho_I(r)}$	$\frac{\delta E_{xc}^{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)}$	$\frac{\delta E_{xc}^I}{\delta \rho_I(r)}$	$V_{ne}^{II}(r)$	$\int \frac{\rho_{tot}(r')}{ r - r' } dr'$	$\int \frac{\rho_I(r')}{ r - r' } dr'$
	k	k	k	sk	k	k	sk

Tabelle 4.1: Selbstkonsistenz der verschiedenen Terme des partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperators

4.3 Implementierung des Einbettungsoperators

In diesem Abschnitt wird erläutert, wie die einzelnen Komponenten der Energiebilanz nach Gleichung (4.2) bestimmt werden und wie die Einbettungstheorie in verschiedene ab initio Methoden implementiert ist.

4.3.1 Schema einer eingebetteten Hartree-Fock Rechnung

Da die Hartree-Fock Theorie die Grundlage für alle ab initio Methoden darstellt, wird im Folgenden der Ablauf einer eingebetteten Hartree-Fock Rechnung präsentiert.

1.Schritt :

Zunächst wird die Gesamtdichte des Systems $\rho_{tot}(r)$, die z.B. eine Oberfläche mit einem Adsorbat repräsentiert, unter Verwendung des auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) basierenden Programms CASTEP [99] berechnet. Dabei werden die mit dem Programm fhi98pp [100] erzeugten Pseudopotentiale verwendet und die Rechnungen mit den Austauschkorrelationsfunktionalen der lokalen Dichtenäherung (LDA) bzw. der verallgemeinerten gradientenabhängigen Näherung (GGA) durchgeführt. Abschnitt 4.2 enthält ausführlichere Erläuterungen zu den verwendeten Pseudo- und Austauschkorrelationspotentialen.

Zunächst werden die Kohn-Sham Gleichungen gelöst:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}^{KS}(r)\right)\Psi_{tot}^i(r) = \epsilon_{KS}^i\Psi_{tot}^i(r).$$

Das effektive Potential $V_{eff}^{KS}(r)$ setzt sich aus dem Elektron-Kern Wechselwirkungsterm $v_{ne}^{tot}(r)$, dem Austauschkorrelationsterm $\frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{tot}(r)}$ und dem Hartreeterm $\frac{\delta J}{\delta \rho_{tot}(r)}$, welcher die Elektron-Elektron Abstoßung beschreibt, zusammen :

$$V_{eff}^{KS}(r) = v_{ne}^{tot}(r) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{tot}(r)} + \frac{\delta J}{\delta \rho_{tot}(r)}.$$

Die Gesamtdichte des Systems ist durch

$$\rho_{tot}(r) = \sum_i n^i |\Psi_{tot}^i(r)|^2$$

bestimmt, wobei n^i die Besetzungszahl der Orbitale, ϵ_{KS}^i die Kohn-Sham Energieeigenwerte und $\Psi_{tot}^i(r)$ die Kohn-Sham Orbitale sind, welche aufgrund der periodischen Randbedingungen von der Wellenzahl k abhängen. Die Summation erfolgt über alle Elektronen des Systems.

2.Schritt :

Die Startdichte $\rho_I(r)$ für den Cluster wird in einer nichteingebetteten Hartree-Fock Rechnung bestimmt. Hierbei wird, wie auch für sämtliche eingebetteten ab initio Rechnungen, das Programm HONDO [101] verwendet. Bei einer nichteingebetteten Hartree-Fock Rechnung werden die Hartree-Fock Gleichungen [1]

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} C_{\nu,i} = \epsilon_{HF}^i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} C_{\nu,i}$$

gelöst, wobei ϵ_{HF}^i die Energien zu den Orbitalen $\Psi_i^{HF}(r)$ bezeichnet, welche über die Basisfunktionen $\phi_{\nu}(r)$ dargestellt werden:

$$\Psi_i^{HF}(r) = \sum_{\nu=1}^N C_{\nu,i} \phi_{\nu}(r).$$

N ist hierbei die Anzahl der Basisfunktionen.

Die Dichte des Clusters ist durch

$$\rho_I^{HF}(r) = \sum_i \sum_{\mu,\nu} C_{\mu,i}^* C_{\nu,i} \phi_{\mu}^*(r) \phi_{\nu}(r)$$

gegeben, wobei $C_{\nu,i}$ und $C_{\mu,i}^*$ die Hartree-Fock Orbital Koeffizienten darstellen. $F_{\mu\nu}$ und $S_{\mu\nu}$ bezeichnen die Fock- bzw. die Überlappmatrix. Die Summation erfolgt über alle besetzten Orbitale i (nähere Erläuterungen u.a. in [1]).

3.Schritt:

Das Einbettungspotential ν_{Eb}

$$\nu_{Eb} = \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)} - \frac{\delta E_I}{\delta \rho_I(r)}$$

wird mit $\rho_{tot}(r)$ und $\rho_I(r)$ konstruiert, wobei die Dichte $\rho_{tot}(r)$ in einer periodischen DFT Rechnung bestimmt wird. Als Startdichte $\rho_I(r)$ wird in der 1. Iteration der eingebetteten Rechnung eine Clusterdichte aus einer nichteingebetteten Hartree-Fock Rechnung verwendet. Wie die einzelnen Terme des Potentials berechnet werden, ist in Abschnitt 4.2 beschrieben.

4.Schritt:

Der Einelektronenoperator $\hat{\nu}_{Eb}(r)$ wird zunächst in die Matrixdarstellung unter Verwendung der Basisfunktionen $\phi_\nu(r)$ transformiert:

$$M_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu(r) | \hat{\nu}_{Eb}(r) | \phi_\nu(r) \rangle,$$

und kann daraufhin additiv zur Fockmatrix in die Hartree-Fock Gleichungen eingebunden werden:

$$\sum_\nu (F_{\mu\nu} + M_{\mu\nu}) C_{\nu,i} = \epsilon_{HF}^i \sum_\nu S_{\mu\nu} C_{\nu,i}.$$

Diese werden gelöst und über die Hartree-Fock Koeffizienten eine neue Dichte $\rho_I(r)$ generiert.

Die Schritte 3 und 4 werden so lange wiederholt, bis $\rho_I(r)$ konvergiert ist. Mit den resultierenden Orbitalen aus der konvergierten, eingebetteten Clusterrechnung werden daraufhin der Hartree-Fock und der DFT Erwartungswert $E_I^{HF}[\rho_I^{ab}(r)]$ und $E_I^{DFT}[\rho_I^{ab}(r)]$,

wie in Abschnitt (3.1) beschrieben, berechnet.

Die Gesamtenergie des Systems berechnet sich schließlich aus der Gesamtenergie des Systems einer periodischen DFT Rechnung (die in Schritt 1 bestimmt wird), und den Erwartungswerten $E_I^{HF}[\rho_I^{ab}(r)]$ und $E_I^{DFT}[\rho_I^{ab}(r)]$.

Diagramm (4.3) zeigt die Vorgehensweise bei einer eingebetteten Hartree-Fock Rechnung schematisch.

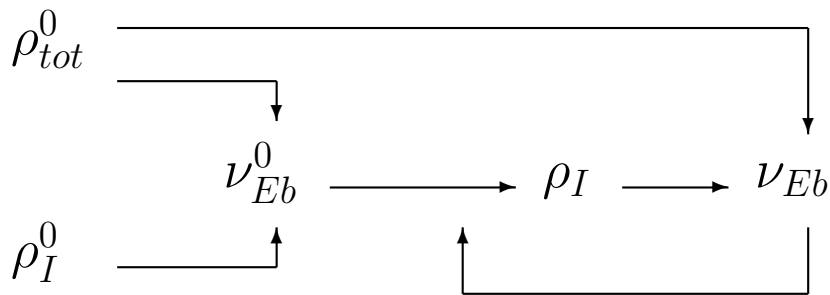


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung einer Hartree-Fock Rechnung mit dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator

4.3.2 Implementierung des Einbettungsoperators in weitere ab initio Methoden

Bekanntermaßen liefert die Hartree-Fock Theorie aufgrund der Vernachlässigung der Elektronenkorrelation nur bedingt gute Ergebnisse. Daher ist es notwendig, die Einbettungstheorie auch in andere ab initio Methoden zu implementieren, bei denen die Elektronenkorrelation berücksichtigt wird.

Daher wurde der Einbettungsoperator zusätzlich zur Hartree-Fock Theorie auch in die Møller-Plesset Störungstheorie (MP-n) sowie in die Theorie der Konfigurationswechselwirkung (CI) [102] und in Multikonfigurationstheorien wie die Complete Active Space

Self Consistent Field (CASSCF) Methode [103] implementiert.

Da außer mit der Hartree-Fock Methode in dieser Arbeit nur Rechnungen mit der Møller-Plesset Störungstheorie durchgeführt wurden, wird die Implementierung der Einbettungstheorie in die Störungstheorie im Folgenden kurz erläutert. Erläuterungen zur Implementierung der Einbettungstheorie in die Theorie der Konfigurationswechselwirkung (CI) sowie in die Multikonfigurationstheorien finden sich in [21].

Eine MP-n Rechnung folgt unmittelbar einer Hartree-Fock Rechnung, wobei letztere über die Orbitale Ψ und die Orbitalenergien ϵ die Störterme der MP-n Rechnung bestimmt. So lässt sich z.B. die Störenergie 2.Ordnung darstellen als:

$$E_{MP-2} = \sum_{i,j}^{\text{bes.}} \sum_{a,b}^{\text{virt.}} \frac{[\langle ij|ab \rangle - \langle ij|ba \rangle]^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b},$$

wobei i und j die Indizes der besetzten, a und b die Indizes der virtuellen Zustände sind.

Hierbei gilt [1]:

$$\langle ij|ab \rangle = \int dx_1 dx_2 \Psi_i^*(x_1) \Psi_j^*(x_2) r_{12}^{-1} \Psi_a(x_1) \Psi_b(x_2).$$

x_1 und x_2 stellen die Position zweier Elektronen dar.

Da sowohl die Hartree-Fock Orbitale wie auch die Hartree-Fock Energien unter dem Einfluss des Einbettungspotentials bestimmt worden sind, wird auch die MP-n Störenergie, die zur Hartree-Fock Energie addiert wird, von diesem beeinflusst.

4.4 Die Bindungsenergie eines CO Moleküls auf einer Pd(111) Oberfläche

Aus verschiedenen Experimenten ist die Bindungsenergie eines CO Moleküls auf einer Pd(111) Oberfläche sehr genau bekannt. Conrad et.al. [104] bestimmten in flash Desorptionmessungen bei einer kleinen CO Bedeckung ($\ll 0.5$ ML) eine Adsorptionsenergie von $E=-1.54$ eV. Experimente mit thermischer Desorptionsspektroskopie von Guo et. al. [105] resultierten bei vergleichbarer CO Bedeckung in einer Bindungsenergie von $E=-1.47$ eV. Bei dieser CO Bedeckung ist der fcc Muldenplatz gegenüber den anderen Adsorptionsplätzen bevorzugt.

Mit diesen Ergebnissen werden die im Folgenden vorgestellten Resultate zur Berechnung der CO Bindungsenergie auf einer Pd(111) Oberfläche mit dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator von Carter et. al. [19]-[22] verglichen. Anschließend werden Rechnungen präsentiert, die zur Überprüfung der Energiebilanz nach Gleichung (4.2) durchgeführt wurden.

4.4.1 Periodische DFT Rechnungen

Zunächst wurde eine periodische DFT Rechnung mit dem Programm CASTEP [99] durchgeführt. Dabei ist die Oberfläche mit drei Lagen Pd Atomen simuliert worden, die in der (111)-Konfiguration angeordnet sind. Jede Einheitszelle enthält acht Atome pro Lage, d.h. 24 bzw. 26 Atome (ohne bzw. mit einem CO Molekül). Bei der Größe von $5.52 \text{ \AA} \times 9.55 \text{ \AA} \times 16 \text{ \AA}$ ist eine Wechselwirkung zwischen senkrecht zur Oberfläche stehenden Zellen auszuschließen. Zur Beschreibung der Basisfunktionen, welche über ebene Wellen dargestellt werden, wurden eine Cutoffenergie von $E_{Cut} = 700$ eV gewählt und 9 k-Punkte als Stützstellen für die Integration über die Brioullin Zone verwendet. Wie schon in Abschnitt 4.2 erläutert wurde, sind zur Beschreibung der kernnahen Elektronen Pseudopotentiale eingesetzt worden, welche mit dem Programm fhi98pp [100] bestimmt worden sind. In der Einheitszelle wurde die Adsorption von einem CO Molekül, was einer CO Bedeckung von 0.125 CO Monolagen entspricht, in einem fcc Muldenplatz simuliert. Bei der Größe der Einheitszelle lässt sich eine Wechselwirkung

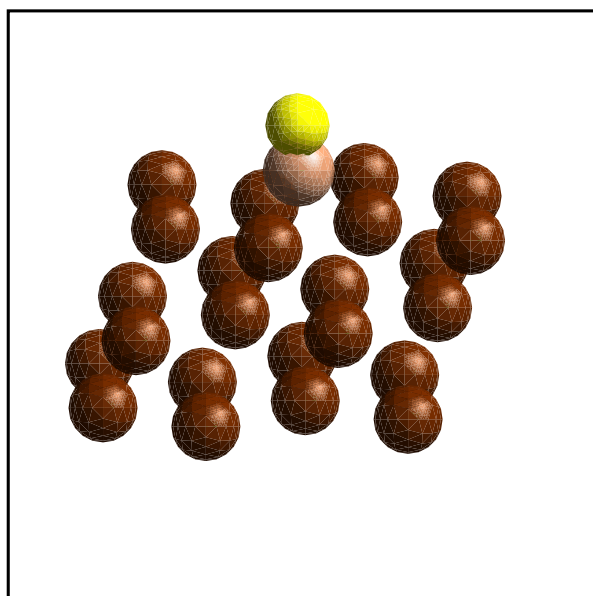


Abbildung 4.4: Atomare Anordnung der Einheitszelle der periodischen DFT Rechnung zum CO/Pd(111) System bei einer CO Bedeckung von 0.125 ML. Die dunklen Atome stellen die Pd Atome dar.

zwischen CO Molekülen benachbarter Zellen ausschließen.

Da die Geometrie der Oberflächenatome durch die CO Adsorption nicht entscheidend verändert wird [21], ist bei der Geometrieoptimierung nur das CO Molekül relaxiert worden.

Abb. (4.4) zeigt den Aufbau der Einheitszelle schematisch.

Die CO Bindungsenergie wurde über die Gleichung

$$E_B^{DFT} = E^{DFT}(CO/Pd(111)) - E^{DFT}(Pd(111)) - E^{DFT}(CO)$$

bestimmt.

Die CO/Pd(111) Superzellenrechnung resultiert in einem C-O Abstand von

$d(C - O) = 1.172\text{\AA}$ und einem C-Oberfläche Abstand von $d(C - Pd(111)) = 1.362\text{\AA}$ [21]. Beide Ergebnisse stimmen gut mit bisherigen theoretischen und experimentellen Ergebnissen überein. So bestimmten Loffreda et. al. [106] in einer DFT Rechnung einen C-O Abstand von $d(C - O) = 1.189\text{\AA}$ und einen C-Oberfläche Abstand von $d(C - Pd(111)) = 1.296\text{\AA}$. Experimentell wurden $d(C - O) = 1.15\text{\AA} \pm 0.05\text{\AA}$ und $d(C - Pd(111)) = 1.296\text{\AA} \pm 0.05\text{\AA}$ festgestellt [107].

Eine Rechnung mit dem GGA-PW91 Austauschkorrelationsfunktional [14, 15] ergibt eine CO Bindungsenergie von $E_{GGA}^{DFT} = -1.71\text{eV}$ [21], eine Energie die um ca. 0.2eV niedriger ist als die CO Bindungsenergie im Experiment. Wird das LDA Austauschkorrelationsfunktional [13] verwendet, so ist die Differenz zwischen Experiment und DFT Rechnung deutlich größer. Die berechnete Bindungsenergie beträgt dann $E_{LDA}^{DFT} = -2.98\text{eV}$ [21]. Diese Bindungsenergie ist ca. 1.5eV niedriger als jene die experimentell festgestellt wurde. Es sei hier erwähnt, dass von Hammer et. al. [108] bei der Verwendung des GGA-PW91 Austauschkorrelationsfunktionals eine CO Adsorptionsenergie von $E_{GGA}^{DFT} = -2.07\text{eV}$ bestimmt worden ist, also eine Energie, die um ca. 0.5eV niedriger ist als der experimentelle Wert. Der Unterschied von 0.3eV zu der hier beschriebenen Rechnung resultiert aus der Wahl der Cutoffenergie, der Beschreibung der Superzelle und dem verwendeten Pseudopotential. Die Diskrepanz zwischen beiden Rechnungen zeigt, dass je nach Wahl der Einheitszellenparameter, selbst bei einheitlicher Verwendung des Austauschkorrelationsfunktionals, die Bindungsenergie eines Moleküls auf einer Metalloberfläche innerhalb der DFT variieren kann. Die CO Bindungsenergie des CO/Pd(111) Systems wird jedoch bei sämtlichen DFT Rechnungen unabhängig von dem verwendeten Austauschkorrelationsfunktional systematisch überschätzt.

4.4.2 Nichteingebettete ab initio Clusterrechnungen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zu der Berechnung der Bindungsenergie eines CO Moleküls auf einer Pd(111) Oberfläche mit nichteingebetteten ab initio Clusterrechnungen vorgestellt. Die Adsorption des CO Moleküls in einem fcc Muldenplatz wurde über einen fünfatomigen Cluster, welcher aus einem CO Molekül sowie

drei dieses umgebende Pd Atomen besteht, simuliert. Während allen eingebetteten und nichteingebetteten ab initio Rechnungen wurde die Geometrie wie sie in einer periodischen DFT Rechnung unter Verwendung des GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktionals resultiert, übernommen, d.h. es wurde keine Geometrieoptimierung innerhalb der Clusterrechnungen durchgeführt. Bei sämtlichen ab initio Rechnungen wurden für die Potentiale der kernnahen Elektronen Hay-Wadt Effective Core Potentials (ECP's) [109] für die Pd Atome und SBKJC ECP's [110] für das C und das O Atom sowie eine double-zeta basis [109, 110] für die Beschreibung der Valenzelektronen verwendet. Die CO Bindungsenergie wurde mit der Hartree-Fock Methode (HF) und der Møller-Plesset Störungstheorie 2. bzw. 4.Ordnung (MP-2, MP-4) bestimmt und nach der Gleichung:

$$E_B = E(CO/Pd_3) - E(Pd_3) - E(CO)$$

berechnet.

Die Ergebnisse werden in Tabelle (4.2) vorgestellt.

	Exp. [105]	HF [21]	MP-2 [21]	MP-4 [21]
E_B in eV	-1.54	-1.75	-4.55	-5.03

Tabelle 4.2: CO Bindungsenergien von nichteingebetteten HF- und MP-n Rechnungen mit einem CO/Pd_3 Cluster.

Während die Hartree-Fock Methode mit der DFT vergleichbare Ergebnisse liefert ($E=-1.75\text{eV}$), überschätzen die Rechnungen im Rahmen der MP-n Störungstheorie die CO Bindungsenergie deutlich ($E=-4.55\text{eV}$ bzw. $E=-5.03\text{eV}$).

4.4.3 Eingebettete ab initio Rechnungen

4.4.3.1 CO Adsorptionsenergien

Im Folgenden werden die Ergebnisse zu den eingebetteten Hartree-Fock und MP-n Rechnungen vorgestellt.

Die im letzten Abschnitt beschriebenen Rechnungen wurden unter dem Einfluss des partiell selbstkonsistenten Einbettungspotentials wiederholt. Die Implementierung des Einbettungsoperators in die ab initio Methoden wurde in Abschnitt 4.3 erläutert. Die resultierenden Ergebnisse werden in Tabelle (4.3) vorgestellt.

	Exp. [105]	HF [21]	MP-2 [21]	MP-4 [21]
E_B in eV	-1.54	-2.13	-1.42	-1.55

Tabelle 4.3: CO Bindungsenergien von eingebetteten HF- und MP-n Rechnungen bei Verwendung des GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktionals und der lokal beschränkten CGE.

Alle oben aufgeführten Bindungsenergien wurden mit der in Abschnitt 4.1 abgeleiteten Gleichung

$$E_{tot,B}^{Eb} = E_{tot,B}^{DFT}[\rho_{tot}^{DFT}(r)] + (E_{I,B}^{ab}[\rho_I^{ab}(r)] - E_{I,B}^{DFT}[\rho_I^{ab}(r)])$$

berechnet. Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben worden ist, wird die Bindungsenergie nicht direkt aus den eingebetteten ab initio Rechnungen bestimmt, sondern die Energien der Clusterrechnungen werden zur Korrektur der DFT Bindungsenergie verwendet.

Hierzu wurden in periodischen DFT Rechnungen $E^{DFT}(CO/Pd(111))$, $E^{DFT}(Pd(111))$

und $E^{DFT}(CO)$ bestimmt. Mit der Dichte aus eingebetteten Hartree-Fock Rechnungen sind die Erwartungswerte $E_I^{ab}(CO/Pd_3)$, $E_I^{ab}(Pd_3)$, $E_I^{DFT}(CO/Pd_3)$ und $E_I^{DFT}(Pd_3)$ berechnet worden. In einer nichteingebetteten ab initio Rechnung wurde $E_I^{ab}(CO)$ und aus deren Dichte $E_I^{DFT}(CO)$ ermittelt.

Mit diesen Termen ergibt sich die korrigierte Bindungsenergie aus

$$E_{tot,B}^{Eb} = [E^{DFT}(CO/Pd(111)) - E^{DFT}(Pd(111)) - E^{DFT}(CO)] \\ + ([E_I^{ab}(CO/Pd_3) - E_I^{ab}(Pd_3) - E_I^{ab}(CO)] \\ - [E_I^{DFT}(CO/Pd_3) - E_I^{DFT}(Pd_3) - E_I^{DFT}(CO)]).$$

Für das Einbettungspotential wurde bei der Berechnung der CO Bindungsenergien, welche in Tabelle (4.3) dargestellt sind, die lokal beschränkte CGE und das GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktional eingesetzt. Dabei ist auf die einheitliche Verwendung des GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktionals für die Bestimmung der Terme $E_{tot,B}^{DFT}$, ν_{Eb} und $E_{I,B}^{DFT}$ geachtet worden.

Während die Differenz der berechneten CO Bindungsenergie zur experimentellen Bindungsenergie bei Verwendung einer eingebetteten Hartree-Fock Rechnung ($E=-2.13eV$) im Vergleich zu der bloßen Clusterrechnung (s. Tabelle 4.2) und der unkorrigierten DFT Energie ($E=-1.71eV$) größer wurde, stimmen die Ergebnisse bei Verwendung der eingebetteten MP-2 und MP-4 Rechnungen sehr gut mit dem Experiment überein. Die Energiedifferenzen von $\Delta E = 0.12eV$ bzw. $\Delta E = 0.01eV$ bei Verwendung der MP-n Störungstheorie zu der von Conrad et. al. gemessenen CO Adsorptionsenergie sind sehr gering.

4.4.3.2 Rechnungen bei ausschließlicher Verwendung des Thomas-Fermi Funktionals als kinetisches Energiefunktional

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wie sich eine Substitution des kinetischen Energiefunktionals des Einbettungsoperators auf die Ergebnisse der Rechnungen auswirkt.

Dabei wird nur der erste Term der konventionellen Gradientenentwicklung, das Thomas-Fermi Funktional ([112]-[114]), für das kinetische Energiefunktional des Einbettungsoperators eingesetzt:

$$T_{TF}[\rho(r)] = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int \rho(r)^{5/3} dr = C_F \int \rho(r)^{5/3} dr.$$

Somit ist das kinetische Energiefunktional im Gegensatz zu der in Abschnitt 4.2 beschriebenen lokal beschränkten CGE von dem Gradienten der Dichte unabhängig. Tabelle (4.4) zeigt die Ergebnisse einer MP-4 Rechnung für die CO Bindungsenergie bei Verwendung des GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktional.

	$E_{kin} = T_{TF} + 1/9T_{vW}$	$E_{kin} = T_{TF}$
E_B in eV	-1.55	-2.21
$E_{B,DFT}$ in eV [21]	-1.71	
$E_{B,exp}$ in eV [105]	-1.54	

Tabelle 4.4: CO Bindungsenergie mit eingebetteter MP-4 Rechnung bei Verwendung von verschiedenen kinetischen Energiefunktionalen und dem GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktional [21].

Die Vernachlässigung einer Abhängigkeit des kinetischen Potentials des Einbettungsoperators von dem Gradienten der Dichte führt zu einer deutlichen Energiediskrepanz zwischen den Ergebnissen der Rechnung und dem experimentellen Wert. Während eine Korrektur der DFT Bindungsenergie mit einem Einbettungspotential, in dem die lokal beschränkte CGE verwendet worden ist, zu einer Erhöhung der Bindungsenergie führte, resultiert eine Korrektur der DFT Bindungsenergie, bei der ausschließlich das Thomas-Fermi Funktional in dem Einbettungspotential verwendet wurde, in einer niedrigeren Adsorptionsenergie ($E = -2.21\text{eV}$) als die unkorrigierte DFT Bindungsenergie.

4.4.3.3 Rechnungen mit dem Austauschkorrelationsfunktional der lokalen Dichtenäherung

In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit der berechneten CO Bindungsenergie von dem verwendeten Austauschkorrelationsfunktional untersucht.

In den folgenden Rechnungen wurde anstatt des von dem Gradienten der Dichte abhängenden GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktionals das von dem Gradienten der Dichte unabhängige LDA Austauschkorrelationsfunktional in das Einbettungspotential eingesetzt. Die Rechnungen wurden sowohl unter der Verwendung der lokal beschränkten CGE wie auch ausschließlich mit dem Thomas-Fermi Funktional für das kinetische Energiefunktional durchgeführt. Zur Einheitlichkeit wurde das LDA Funktional nicht nur in das Einbettungspotential eingesetzt, sondern auch zur Berechnung des DFT Erwartungswertes $E^{DFT}[\rho^{ab}(r)]$ verwendet. Weiterhin wurde die Einbettungskorrektur zur LDA-DFT Bindungsenergie addiert. Tabelle (4.5) zeigt die Ergebnisse einer eingebetteten MP-4 Rechnung.

Es ist ersichtlich, dass bessere Ergebnisse erzielt werden als mit der bloßen Clusterrechnung, jedoch ist auch hier die Diskrepanz zu dem experimentiellen Ergebnis groß. Durch die Korrektur wird die LDA-DFT Bindungsenergie um $\Delta E = 1\text{eV}$ verringert, doch der Unterschied zwischen der unkorrigierten LDA-DFT Bindungsenergie und dem Experiment ist zu groß (ca. 1.5eV), als dass diese Energiedifferenz durch den Korrekturterm hinreichend verbessert werden könnte. Hierbei ist anzumerken, dass die ausschließliche Verwendung des (gradientenunabhängigen) Thomas-Fermi Funktionals in

XC Funktional	LDA	LDA	GGA	GGA
kin. Funktional	$T_{TF} + 1/9T_{vW}$	T_{TF}	$T_{TF} + 1/9T_{vW}$	T_{TF}
E_B in eV [21]	-1.98	-2.04	-1.55	-2.21
$E_{B,DFT,LDA}$ in eV [21]	-2.98			
$E_{B,exp}$ in eV [105]	-1.54			

Tabelle 4.5: CO Bindungsenergie mit eingebetteter MP-4 Rechnung bei Verwendung von verschiedenen kinetischen Energiefunktionalen und dem LDA Austauschkorrelationsfunktional [21].

Verbindung mit dem LDA Austauschkorrelationsfunktional (welches ebenfalls gradientenunabhängig ist) zu einem besseren Ergebnis führt als die Kombination mit dem (gradientenabhängigen) GGA Austauschkorrelationsfunktional. Die Korrektur zur DFT Bindungsenergie ist bei Verwendung des LDA Austauschkorrelationsfunktionals weniger von dem gewählten kinetischen Funktional abhängig als bei Verwendung des GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktionals: Die Rechnungen mit dem LDA Austauschkorrelationsfunktional, die das von Weizsäcker Potential in dem Einbettungspotential enthalten, unterscheiden sich lediglich um 0.06eV von den Rechnungen, in denen nur das Thomas-Fermi Potential als kinetisches Potential verwendet worden ist.

Zusammenfassend lässt sich somit feststellen, dass bei Verwendung des GGA Austauschkorrelationsfunktionals und der lokal beschränkten CGE, d.h. wenn sowohl beim Austauschkorrelationsfunktional als auch beim kinetischen Energiefunktional die von dem Gradienten der Dichte abhängenden Terme berücksichtigt wurden, sehr gute Ergebnisse erzielt worden sind.

4.4.4 Überprüfung der Energiebilanz

Da die Energiebilanz aus Gleichung (4.2)

$$E_{tot}^{Eb} = E_{tot}^{DFT}[\rho_{tot}^{DFT}(r)] + (E_I^{ab}[\rho_I^{ab}(r)] - E_I^{DFT}[\rho_I^{ab}(r)])$$

keiner exakten mathematischen Ableitung folgt, besteht die Notwendigkeit zu überprüfen, inwiefern eine Energiebilanz nur in der in Gleichung (4.2) vorgestellten Form zu guten Ergebnissen führt.

Hierbei wurden folgende Annahmen untersucht, die in die Energiebilanz aus Gleichung (4.2) eingehen:

1. Bei der Berechnung der Energie $E_I^{DFT}[\rho_I(r)]$ des Korrekturterms ist eine Clusterdichte aus einer eingebetteten ab initio Rechnung und nicht die Dichte aus einer eingebetteten DFT Rechnung einzusetzen.
2. Die ab initio Dichte, welche zur Berechnung des Korrekturterms $E_I^{ab}[\rho_I^{ab}(r)] - E_I^{DFT}[\rho_I^{ab}(r)]$ verwendet wird, muss in einer eingebetteten Rechnung bestimmt worden sein.

4.4.4.1 Korrekturterm mit $E_I^{DFT}[\rho_I^{DFT}(r)]$

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, ob die in Abschnitt (4.1) getroffene Annahme, dass die Energiebilanz

$$E_{tot}^{Eb} = E_{tot}^{DFT}[\rho_{tot}^{DFT}(r)] + (E_I^{ab}[\rho_I^{ab}(r)] - E_I^{DFT}[\rho_I^{DFT}(r)])$$

nicht zu richtigen Ergebnissen führen kann, zutreffend ist.

Dazu wurde zunächst eine eingebettete ab initio Rechnung durchgeführt, mit deren Dichte die Energie $E_I^{ab}[\rho_I^{ab}(r)]$ berechnet worden ist. Daraufhin wurde mit der Dichte einer eingebetteten DFT Clusterrechnung der Term $E_I^{DFT}[\rho_I^{DFT}(r)]$ berechnet.

Wie in Tabelle (4.6) zu sehen ist, fällt die CO Bindungsenergie unabhängig von der Wahl der ab initio Methode deutlich zu niedrig aus ($E=-14.41\text{eV}$ bei einer MP-2 Rechnung).

	HF	MP-2	MP-4
E_B in eV	-15.13	-14.41	-14.55
$E_{B,DFT}$ in eV [21]	-1.71		
$E_{B,Exp}$ in eV [105]	-1.54		

Tabelle 4.6: CO Bindungsenergien von eingebetteten Rechnungen mit dem Korrekturterm $E_I^{ab}[\rho_I^{ab}(r)] - E_I^{DFT}[\rho_I^{DFT}(r)]$ bei Verwendung des GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktionals und der lokal beschränkten CGE.

Es ist demnach notwendig, die DFT Energie $E_I^{DFT}[\rho_I(r)]$ des Korrekturterms mit einer Dichte aus einer eingebetteten ab initio Rechnung zu bestimmen.

4.4.4.2 Korrekturterm mit einer nichteingebetteten ab initio Dichte

In den Rechnungen, die in Tabelle (4.7) dargestellt sind, wurde der Korrekturterm ($E_{I,B}^{ab}[\rho_I^{ab}(r)] - E_{I,B}^{DFT}[\rho_I^{ab}(r)]$) der Energiebilanz aus Gleichung (4.2) mit einer Dichte $\rho_I^{ab}(r)$ aus einer nichteingebetteten Hartree-Fock Rechnung bestimmt.

	HF	MP-2	MP-4
E_B in eV mit $\rho_I^{ab}(r)$ aus einer nichteingebetteten Rechnung	-0.88	-3.99	-4.51
E_B in eV mit $\rho_I^{ab}(r)$ aus einer eingebetteten Rechnung [21]	-2.13	-1.42	-1.55
$E_{B,DFT}$ in eV [21]	-1.71		
$E_{B,Exp}$ in eV [105]	-1.54		

Tabelle 4.7: CO Bindungsenergien mit Clusterdichten aus eingebetteten und nichteingebetteten Hartree-Fock- und MP-n Rechnungen bei Verwendung des GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktionals und der lokal beschränkten CGE in den eingebetteten Rechnungen.

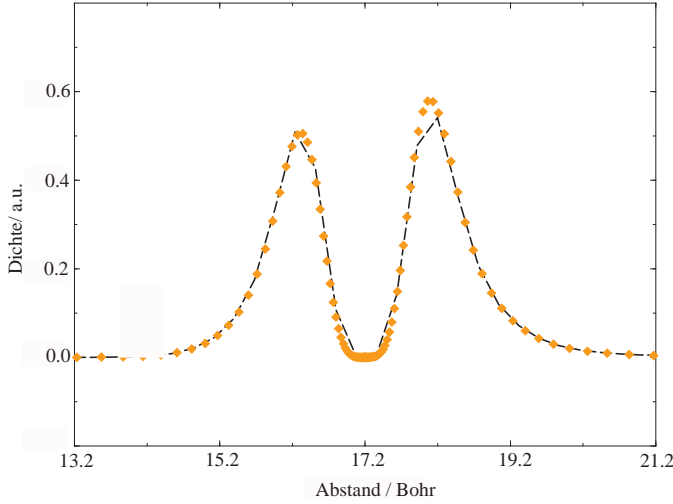


Abbildung 4.5: Schnitt durch die Dichten einer eingebetteten DFT Clusterrechnung (Punkte) und einer periodischen DFT Rechnung (gestrichelte Linie) [21].

Die CO/Pd(111) Bindungsenergien werden bei Verwendung der Hartree-Fock Methode über- und bei Verwendung der MP-n Störungstheorie deutlich unterschätzt. Die korrigierte DFT Bindungsenergie der MP-n Rechnungen ist deutlich niedriger als die unkorrigierte DFT Energie. Es ist demnach notwendig, die Energien $E_{I,B}^{ab}[\rho_I^{ab}(r)]$ und $E_{I,B}^{DFT}[\rho_I^{ab}(r)]$ mit einer Clusterdichte $\rho_I^{ab}(r)$ zu berechnen, die unter dem Einfluss von Region II (repräsentiert durch das Einbettungspotential) bestimmt wurde.

4.4.5 DFT-in-DFT Rechnung

Eine Überprüfung der Einbettungstheorie stellt eine DFT-in-DFT Rechnung dar [21]. Dabei wird eine eingebettete DFT Clusterrechnung durchgeführt. Da der Korrekturterm $E_{I,B}^{DFT}[\rho_I^{DFT}(r)] - E_{I,B}^{DFT}[\rho_I^{DFT}(r)]$ bei dieser Rechnung Null wird, ist eine Energiebetrachtung hinfällig:

$$E_{tot}^{Eb} = E_{tot}^{DFT}[\rho_{tot}^{DFT}(r)] + (E_{DFT}^{DFT}[\rho_I^{ab}(r)] - E_I^{DFT}[\rho_I^{DFT}(r)]) = E_{tot}^{DFT}[\rho_{tot}^{DFT}(r)]$$

Bei der Betrachtung der Dichte einer solchen eingebetteten Rechnung ist hingegen eine wichtige physikalische Aussage möglich: Bei einer Beschreibung des Einbettungspotentials, die den Einfluss von Region II auf den Cluster gut wiedergibt, muss die Dichte einer eingebetteten DFT Rechnung mit dem CO/Pd_3 Cluster der Dichte einer periodischen DFT Rechnung des CO/Pd(111) Systems in der Clusterregion entsprechen.

Abbildung (4.5) vergleicht beide Dichten bei einem Schnitt durch den Cluster. Wie deutlich zu sehen ist, stimmen beide Dichten sehr gut überein.

Kapitel 5

Der vollständig selbstkonsistente Einbettungsoperator

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zusammengestellt, die mit dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator

$$\hat{\nu}_{Eb} = \left(\frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)} \right)_{sk} - \left(\frac{\delta E_I}{\delta \rho_I(r)} \right)_{sk} \quad (5.1)$$

erzielt wurden.

Im Vergleich zu dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator wird im Folgenden die Dichte $\rho_{tot}(r)$ und somit auch der Term $\frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)}$ selbstkonsistent behandelt. Das Integral Z aus Gleichung (3.6) wird weiterhin vernachlässigt.

In Tabelle (5.1) ist dargestellt, welche Terme des vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperators während der eingebetteten ab initio Rechnung selbstkonsistent (sk) behandelt werden und welche Terme unverändert (k) bleiben. Während beim partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator lediglich zwei Terme selbstkonsistent behandelt worden sind, werden bei den Rechnungen mit dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator nahezu alle Terme während einer ab initio Rechnung aktualisiert.

Term	$\frac{\delta T_s^{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)}$	$\frac{\delta T_s^I}{\delta \rho_I(r)}$	$\frac{\delta E_{xc}^{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)}$	$\frac{\delta E_{xc}^I}{\delta \rho_I(r)}$	$V_{ne}^{II}(r)$	$\int \frac{\rho_{tot}(r')}{ r-r' } dr'$	$\int \frac{\rho_I(r')}{ r-r' } dr'$
	sk/k	k/sk	sk	sk	k	sk	sk

Tabelle 5.1: Selbstkonsistenz der verschiedenen Terme des vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperators

Das Kapitel ist wie folgt strukturiert:

In Abschnitt 5.1 wird zunächst ein Widerspruch innerhalb der Ableitung des partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperators dargestellt. Daher ist die Formulierung eines neuen Einbettungsoperators erforderlich. Die damit einhergehenden Änderungen innerhalb der Implementierung der Einbettungstheorie werden in Abschnitt 5.2 erläutert. Abschnitt 5.3 stellt die Ergebnisse zusammen, die mit dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator erzielt wurden. Abschließend wird in Abschnitt 5.4 ein Ansatz zu einem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator mit dynamischer Umgebungsdichte vorgestellt.

5.1 Ableitung des vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperators

Neben der Motivation, die Anzahl der selbstkonsistenten Terme des Einbettungsoperators während einer ab initio Rechnung zu vergrößern, ergibt sich die Notwendigkeit einen vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator einzuführen aus einem Widerspruch, der aus der Ableitung des partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperators resultiert.

Um aus dem allgemeinen Einbettungsoperator von Gleichung (3.6)

$$\hat{\nu}_{Eb} = \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)} - \frac{\delta E_I}{\delta \rho_I(r)} + Z$$

mit

$$Z := \int \left(\frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r')} - \frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_{II}(r')} \right) \frac{\delta \rho_{II}(r')}{\delta \rho_I(r)} dr'$$

die Gleichungen (4.1) bzw. (5.1) der genäherten Einbettungsoperatoren abzuleiten, wird zunächst die Näherung

$$\frac{\delta \rho_{II}(r')}{\delta \rho_I(r)} = 0 \tag{5.2}$$

durchgeführt. Somit wird das Integral Z Null (die Integrationskonstante ist wählbar und wird Null gesetzt). Diese Näherung entpricht der Voraussetzung, dass eine Änderung der Dichte von Region I sich nicht auf die Dichte von Region II auswirkt.

Da bei dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator der Term $\frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)}$ während einer ab initio Rechnung konstant gelassen wird, muss zusätzlich angenommen werden, dass die Gesamtdichte $\rho_{tot}(r)$ bei einer Änderung der Clusterdichte wie die Umgebungsdichte $\rho_{II}(r)$ unverändert bleibt:

$$\frac{\delta \rho_{tot}(r')}{\delta \rho_I(r)} = 0. \tag{5.3}$$

Die Näherungen aus den Gleichungen (5.2) und (5.3) führen jedoch zu einem Widerspruch innerhalb der Dichtebilanz:

$$\rho_{tot}(r) = \rho_I(r) + \rho_{II}(r)$$

$$\implies \frac{\delta \rho_{tot}(r')}{\delta \rho_I(r)} = \frac{\delta \rho_I(r')}{\delta \rho_I(r)} + \frac{\delta \rho_{II}(r')}{\delta \rho_I(r)}.$$

Für alle $r' = r$ gilt $\frac{\delta \rho_I(r)}{\delta \rho_I(r)} = 1$ und es ergibt sich eine falsche Aussage:

$$0 = 1.$$

Der partiell selbstkonsistente Einbettungsoperator lässt sich somit nur unter einem Widerspruch herleiten. Demzufolge ist die Formulierung eines vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperators, bei dem auf die Näherung (5.3) verzichtet wird, erforderlich.

Ausgehend von der Näherung nach Gleichung (5.2) ergibt sich bei dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator für die Gesamtdichte $\rho_{tot}(r)$ nach der Dichtebilanz:

$$\rho_{tot}(r) = \rho_I(r) + \rho_{II}(r)$$

$$\implies \frac{\delta \rho_{tot}(r')}{\delta \rho_I(r)} = \frac{\delta \rho_I(r')}{\delta \rho_I(r)}.$$

Für alle $r' = r$ gilt:

$$\frac{\delta \rho_{tot}(r)}{\delta \rho_I(r)} = 1.$$

5.2 Implementierung des vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperators

Die Implementierung des vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperators entspricht der des partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperators, wie sie in Abschnitt 4.3 erläutert wurde. Zusätzlich erfolgt nach Schritt 4 (Bestimmung der Clusterdichte $\rho_I(r)$) in jeder Iteration k die Berechnung der Gesamtdichte $\rho_{tot}^k(r)$ nach der Dichtebilanz:

$$\rho_{tot}^k(r) = \rho_I^k(r) + \rho_{II}^0(r).$$

Die Wahl der Dichte $\rho_{II}^0(r)$, welche vor der eingebetteten ab initio Rechnung bestimmt werden muss und während der Rechnung unverändert bleibt, ist dabei keinesfalls trivial. In Abschnitt 5.3.2 werden verschiedene Ansätze für die Berechnung von $\rho_{II}^0(r)$ diskutiert.

Im folgenden Diagramm ist die Vorgehensweise bei einer eingebetteten Hartree-Fock Rechnung schematisch dargestellt.

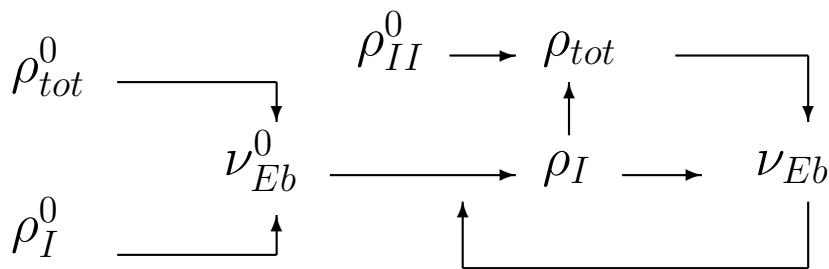


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung einer Hartree-Fock Rechnung mit einem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator.

5.3 Die Bindungsenergie eines CO Moleküls auf einer Pd(111) Oberfläche

In diesem Abschnitt werden die Rechnungen zu der Adsorption eines CO Moleküls auf einer Pd(111) Oberfläche bei Verwendung des vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperators vorgestellt.

Die Bindungsenergie des CO Moleküls wurde, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, anhand der Gleichung

$$\begin{aligned}
 E_{tot,B}^{Eb} &= E_{tot,B}^{DFT}[\rho_{tot}^{DFT}(r)] + (E_{I,B}^{ab}[\rho_I^{ab}(r)] - E_{I,B}^{DFT}[\rho_I^{ab}(r)]) \\
 &= [E^{DFT}(CO/Pd(111)) - E^{DFT}(Pd(111)) - E^{DFT}(CO)] \\
 &\quad + ([E_I^{ab}(CO/Pd_3) - E_I^{ab}(Pd_3) - E_I^{ab}(CO)] \\
 &\quad - [E_I^{DFT}(CO/Pd_3) - E_I^{DFT}(Pd_3) - E_I^{DFT}(CO)])
 \end{aligned}$$

berechnet.

Die verwendete Clustergeometrie und die eingesetzten ECP's und Basissätze entsprechen jenen aus den Rechnungen mit dem partiell selbstkonsistent Einbettungsoperator (s. Abschnitt 4.4).

Da es sich bei den Rechnungen mit dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator gezeigt hat, dass die Verwendung des GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktionals bessere Ergebnisse liefert als das Einsetzen des LDA Austauschkorrelationsfunktionals, sind die Rechnungen mit dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator ausschließlich mit diesem Austauschkorrelationsfunktional durchgeführt worden.

Für das kinetische Energiefunktional des Einbettungsoperators wurde, sofern nicht anders angegeben, die in Abschnitt 4.2 beschriebene lokal beschränkte konventionelle Gradientenentwicklung (CGE) eingesetzt.

Die in Tabelle (5.2) vorgestellten Ergebnisse wurden mit konstanten kinetischen Potentialen $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_{tot}(r)}$ und $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_I(r)}$ durchgeführt, welche zu Beginn der Rechnung bestimmt worden sind. Wie schon in den Rechnungen mit dem partiell selbstkonsistenten Einbettungspotential wurden die Dichte aus einer nichteingebetteten Hartree-Fock Rechnung und die Gesamtdichte aus einer periodischen DFT Rechnung zur Bestimmung der kinetischen Potentiale verwendet.

Da in jedem Iterationsschritt k die Gesamtdichte $\rho_{tot}^k(r)$ nach der Dichtebilanz aktualisiert wird:

$$\rho_{tot}^k(r) = \rho_I^k(r) + \rho_{II}^0(r),$$

ist die Bestimmung der Dichte $\rho_{II}^0(r)$ zu Beginn der Rechnung notwendig. Die Abhängigkeit der Resultate von der Wahl der Dichte $\rho_{II}^0(r)$ wird in Abschnitt 5.3.2 diskutiert. Bei den in Tabelle (5.2) vorgestellten Ergebnissen wurde $\rho_{II}^0(r)$ unter Verwendung einer Clusterdichte $\rho_I(r)$ aus einer eingebetteten DFT Rechnung mit dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator berechnet:

$$\rho_{II}^0(r) = \rho_{tot}^{DFT}(r) - \rho_I^{DFT, \nu Eb}(r).$$

Demnach muss vor der eingebetteten ab initio Rechnung mit dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator eine eingebettete DFT Clusterrechnung mit dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator durchgeführt werden. Die Berechnung von $\rho_{II}^0(r)$ findet somit mit einer von ihrer Umgebung beeinflussten Clusterdichte $\rho_I(r)$ statt.

Tabelle (5.2) zeigt die CO/Pd(111) Bindungsenergien im Vergleich zu den Rechnungen mit dem partiell eingebetteten Einbettungsoperator (EO) und einer nichteingebetteten Clusterrechnung.

	HF	MP-2	MP-4
E_B in eV vollst. sk EO	-1.84	-1.94	-2.09
E_B in eV part. sk EO [21]	-2.13	-1.42	-1.55
E_B in eV nichteing. Rechnung [21]	-1.75	-4.55	-5.03
$E_{B,DFT}$ in eV [21]	-1.71		
$E_{B,exp}$ in eV [105]	-1.54		

Tabelle 5.2: CO Bindungsenergien von eingebetteten und nichteingebetteten HF- und MP-n Rechnungen. Bei den eingebetteten Rechnungen wurden das GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktional und die lokal beschränkte CGE verwendet.

Die CO Bindungsenergien werden bei Verwendung des vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperators im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen sowohl mit der Hartree-Fock Methode als auch mit der MP-n Störungstheorie unterschätzt. Die Energiedifferenz der MP-n Rechnungen zu den experimentellen Ergebnissen ist zwar wesentlich kleiner als die Energiedifferenz der nichteingebetteten Clusterrechnungen und dem Experiment, die Addition des Korrekturterms zur DFT Bindungsenergie verschlechtert jedoch die Ergebnisse bei der Verwendung der MP-2 Störungstheorie um 0.23eV (von -1.71eV auf -1.94eV), bei Verwendung der MP-4 Störungstheorie um 0.38eV.

Ein Vergleich zu den Rechnungen mit dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator zeigt, dass eine eingebettete Hartree-Fock Rechnung mit dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator zwar bessere Ergebnisse liefert, die Bindungsenergie aber weiterhin um ca. 0.3eV unterschätzt wird. Die Differenz von ca. 0.5eV bzw. 0.6eV zwischen den Ergebnissen, die mit dem partiell und dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator bei MP-n Rechnungen erzielt wurden, ist groß.

Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, ist ein Faktor, der zu einer fehlerhaften Berechnung der CO Bindungsenergie führt, die nicht selbstkonsistente Behandlung des kinetischen Potentials $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_{tot}(r)}$.

5.3.1 Variation der kinetischen Energiefunktionale

In diesem Abschnitt wird untersucht, zu welchen Resultaten eine Selbstkonsistenz der kinetischen Energiepotentiale $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_{tot}(r)}$ und $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_I(r)}$ des Einbettungsoperators führt und wie sich die Wahl des kinetischen Funktionals auf die Rechnungen auswirkt.

5.3.1.1 Selbstkonsistenz von $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_{tot}(r)}$

Zunächst wurde das Potential $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_{tot}(r)}$ während der eingebetteten Rechnung selbstkonsistent behandelt, während das zur Clusterdichte $\rho_I(r)$ zugehörige Potential $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_I(r)}$ konstant gelassen wurde.

Tabelle (5.5) zeigt die Ergebnisse für die CO/Pd(111) Bindungsenergie sowohl bei konstantem (k) wie auch bei selbstkonsistentem (sk) Term $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_{tot}(r)}$.

	HF	MP-2	MP-4
E_B in eV vollst. sk EO $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_{tot}(r)} = \text{sk}$	-1.44	-1.63	-1.79
E_B in eV vollst. sk EO $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_{tot}(r)} = \text{k}$	-1.84	-1.94	-2.09
E_B in eV part. sk EO [21]	-2.13	-1.42	-1.55
$E_{B,DFT}$ in eV [21]		-1.71	
$E_{B,exp}$ in eV [105]		-1.54	

Tabelle 5.3: CO Bindungsenergien von eingebetteten HF- und MP-n Rechnungen bei variabler Selbstkonsistenz des kinetischen Energiepotentials $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_{tot}(r)}$. Es wurde das GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktional und die lokal beschränkte CGE verwendet.

Wird der Term $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_{tot}(r)}$ während der Rechnung selbstkonsistent behandelt, so ist die CO/Pd(111) Bindungsenergie im Vergleich zu den Rechnungen, bei denen dieser Term konstant gelassen wurde, deutlich höher: Die Differenz der Hartree-Fock Rechnungen zueinander beträgt ca. $\Delta E = 0.4eV$ und bei den MP-n Rechnungen ca. $\Delta E = 0.3eV$. Wird für die Rechnungen ein Basissatzsuperpositionsfehler (BSSE) von ca. $0.1eV$ entsprechend zu den Rechnungen mit dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator [21] angenommen, so ist die Übereinstimmung mit der experimentellen Bindungsenergie insbesondere bei Verwendung der MP-2 Störungstheorie sehr gut.

5.3.1.2 Selbstkonsistenz von $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_I(r)}$

Wie in Abschnitt 4.3 erläutert wurde, führt die selbstkonsistente Behandlung des Terms $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_I(r)}$ bei Verwendung des partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperators innerhalb einer eingebetteten Hartree-Fock Rechnung zu Konvergenzproblemen.

Bei Rechnungen mit dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator war es hingegen ohne Konvergenzprobleme möglich, $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_I(r)}$ selbstkonsistent zu behandeln. Tabelle (5.4) zeigt die Ergebnisse für die CO Bindungsenergie bei Verwendung eines selbstkonsistenten kinetischen Potentials $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_{tot}(r)}$.

Sowohl bei der Hartree-Fock- als auch bei den MP-n Rechnungen ist die Diskrepanz zu dem experimentellen Wert sehr groß. Im Gegensatz zu allen bisherigen Resultaten aus eingebetteten Rechnungen fallen die errechneten MP-n Energien zu hoch aus ($E=-0.73eV$ bzw. $E=-0.84eV$).

Es ist demnach empfehlenswert, auch weiterhin das kinetische Potential des Clusters $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_I(r)}$ zu Beginn der eingebetteten Rechnung anhand einer Dichte aus einer nicht-eingebetteten Hartree-Fock Rechnung zu bestimmen und anschließend unverändert zu lassen.

	HF	MP-2	MP-4
E_B in eV	-1.97	-0.73	-0.84
$\frac{\delta T_S}{\delta \rho_I(r)} = \text{sk}$			
$E_{B,Exp}$ in eV [105]	-1.54		

Tabelle 5.4: CO Bindungsenergien mit selbstkonsistentem Term $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_I(r)}$. Es wurden das GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktional sowie die lokal beschränkte CGE verwendet.

5.3.1.3 Rechnungen bei ausschließlicher Verwendung des Thomas-Fermi Funktionals als kinetisches Energiefunktional

Wie die Ergebnisse in Abschnitt 4.4.3.2 zeigen, führt die ausschließliche Verwendung des Thomas-Fermi Funktionals als kinetisches Energiefunktional bei dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator zu unterschätzten CO/Pd(111) Bindungsenergien. In diesem Abschnitt wird diese Problematik hinsichtlich des vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperators untersucht. Bei den im Folgenden vorgestellten Rechnungen wurde das kinetische Potential bzgl. der Dichte $\rho_{tot}(r)$ selbstkonsistent behandelt und das kinetische Potential bzgl. der Clusterdichte $\rho_I(r)$ konstant gelassen.

Tabelle (5.5) zeigt die Ergebnisse im Vergleich zu den Rechnungen bei Verwendung der lokal beschränkten CGE und zu den Ergebnissen, die mit dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator erzielt wurden (TF bezeichnet die Verwendung des Thomas-Fermi Funktionals, vW die Verwendung des von Weizsäcker Funktionals).

	HF	MP-2	MP-4
E_B in eV vollst. sk EO $\frac{\delta T_S}{\delta \rho} = TF + \frac{1}{9}vW$	-1.44	-1.63	-1.79
E_B in eV vollst. sk EO $\frac{\delta T_S}{\delta \rho} = TF$	-1.43	-1.78	-1.93
E_B in eV [21] part. sk EO $\frac{\delta T_S}{\delta \rho} = TF + \frac{1}{9}vW$	-2.13	-1.42	-1.55
E_B in eV [21] part. sk EO $\frac{\delta T_S}{\delta \rho} = TF$	-1.86	-2.13	-2.21
E_B^{DFT} in eV [21]	-1.71		
E_B^{exp} in eV [105]	-1.54		

Tabelle 5.5: CO Bindungsenergien von eingebetteten und nichteingebetteten HF- und MP-n Rechnungen unter Verwendung von unterschiedlichen kinetischen Energiepotentialen und des GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktionalen.

Die Beschreibung des kinetischen Potentials mit dem Thomas-Fermi Funktional führt zu gleichen Hartree-Fock Energien wie die Verwendung der lokal beschränkten CGE ($E=-1.43\text{eV}$). Die Bindungsenergien der MP-n Rechnungen fallen wie schon bei Verwendung des partiell selbstkonsistenten Einbettungspotentials zu niedrig aus ($E=-1.78\text{eV}$ bzw. $E=-1.93\text{eV}$). Allerdings ist die Diskrepanz zu dem experimentiellen Wert von $\Delta E = 0.2\text{eV}$ wesentlich kleiner als bei dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator ($\Delta E = 0.8\text{eV}$) und liegt im Bereich der unkorrigierten DFT Rechnung.

Generell ist anzumerken, dass die Ergebnisse zu den Rechnungen mit dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator weniger von der Wahl des kinetischen Funktionals beeinflusst werden als die Resultate der Rechnungen mit dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator.

5.3.2 Abhängigkeit der Ergebnisse von der Wahl von $\rho_{II}^0(r)$

Alle im letzten Abschnitt vorgestellten Ergebnisse wurden mit einer Umgebungsdichte

$$\rho_{II}^0(r) = \rho_{tot}^{DFT}(r) - \rho_I^{DFT,\nu_{Eb}}(r) \quad (5.4)$$

durchgeführt. Da $\rho_{II}^0(r)$ in jeder Iteration einer ab initio Rechnung für die Berechnung von $\rho_{tot}(r)$ verwendet wird, soll in diesem Abschnitt untersucht werden, inwiefern die Wahl von $\rho_{II}^0(r)$ die Ergebnisse der Rechnungen beeinflusst.

Dazu wurden die oben aufgeführten Rechnungen wiederholt, wobei für die Umgebungsdichte $\rho_{II}^0(r)$, welche während der ab initio Rechnung unverändert bleibt

$$\rho_{II}^0(r) = \rho_{tot}^{DFT}(r) - \rho_I^{HF,\nu_{Eb}}(r) \quad (5.5)$$

eingesetzt wurde. Das bedeutet, dass vor der Rechnung mit dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator eine eingebettete Hartree-Fock Clusterrechnung unter

Verwendung des partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperators durchgeführt werden muss, und daraufhin mit der konvergierten Dichte $\rho_I^{HF,\nu Eb}(r)$ die Dichte $\rho_{II}^0(r)$ generiert wird.

Tabelle (5.6) zeigt die CO Bindungsenergien im Vergleich zu den Bindungsenergien bei Berechnung von $\rho_{II}^0(r)$ nach Gleichung (5.4) und den Ergebnissen bei Verwendung des partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperators. Während der ab initio Rechnung wurden das kinetische Potential zur Gesamtdichte selbstkonsistent behandelt und das kinetische Potential des Clusters unverändert gelassen.

Die in Gleichung (5.5) durchgeführte Methodendiskrepanz eine Hartree-Fock Dichte (die Dichte des Clusters) von einer DFT Dichte (der Gesamtdichte) zu subtrahieren, wirkt sich nicht bedeutend auf die Resultate aus. Die Ergebnisse, die mit der Umgebungsdichte nach den Gleichungen (5.4) und (5.5) erzielt wurden, fallen vergleichbar aus. Zwar unterscheiden sich die CO Bindungsenergien bei Verwendung der Hartree-Fock Methode um 0.66eV, die MP-n Ergebnisse variieren aber lediglich um 0.08eV bzw. 0.1eV. Im Gegensatz zu den Rechnungen unter Verwendung einer Umgebungsdichte nach Gleichung (5.5) und den Rechnungen mit dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator sind die MP-n Energien bei Berechnung von $\rho_{II}^0(r)$ nach Gleichung (5.4) niedriger als die entsprechende Hartree-Fock Energie.

Desweiteren muss untersucht werden, inwiefern eine Berechnung von $\rho_{II}^0(r)$ unter Verwendung einer Dichte $\rho_I(r)$ notwendig ist, welche in einer eingebetteten Rechnung generiert wurde. In Tabelle (5.7) werden die Ergebnisse vorgestellt, die mit einer Dichte ρ_{II}^0 erzielt wurden, die anhand einer Clusterdichte $\rho_I(r)$ aus einer nichteingebetteten Rechnung berechnet worden ist.

Während die Hartree-Fock Resultate gut mit dem Experiment übereinstimmen, fallen die MP-n Ergebnisse deutlich zu niedrig aus ($E=-3.79\text{eV}$ bzw. $E=-4.26\text{eV}$). Die Diskrepanz zu der experimentellen Bindungsenergie ist wesentlich größer als bei der unkorrigierten DFT Bindungsenergie.

	HF	MP-2	MP-4
E_B in eV vollst. sk EO ρ_{II} nach Gl. (5.4)	-1.44	-1.63	-1.79
E_B in eV vollst. sk EO ρ_{II} nach Gl. (5.5)	-2.10	-1.55	-1.69
E_B in eV part. sk EO [21]	-2.13	-1.42	-1.55
$E_{B,DFT}$ in eV [21]	-1.71		
$E_{B,exp}$ in eV [105]	-1.54		

Tabelle 5.6: CO Bindungsenergien von eingebetteten HF- und MP-n Rechnungen unter Verwendung jeweils verschiedener Dichte $\rho_{II}^0(r)$. Es wurde das GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktional und die lokal beschränkte CGE verwendet. Das kinetische Potential zur Gesamtdichte wurde selbstkonsistent behandelt, das kinetische Potential des Clusters konstant gelassen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Methode, mit der die Clusterdichte $\rho_I(r)$ bestimmt worden ist, welche zur Berechnung von $\rho_{II}^0(r)$ verwendet wird, wenig Ein-

	HF	MP-2	MP-4
E_B in eV $\rho_{II} = \rho_{tot}^{DFT} - \rho_I^{HF}$	-1.43	-3.79	-4.26
$E_{B,Exp}$ in eV [105]	-1.54		

Tabelle 5.7: CO Bindungsenergien mit einer Dichte $\rho_{II}^0(r)$, die mit der Clusterdichte einer nichteingebetteten Rechnung bestimmt wurde. Bei den eingebetteten Rechnungen wurden das GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktional und die lokal beschränkte CGE verwendet.

fluss auf die Rechnungen mit dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator hat. Es ist jedoch entscheidend, die entsprechende Dichte $\rho_I(r)$ in einer eingebetteten Rechnung zu bestimmen.

5.4 Der vollständig selbstkonsistente Einbettungsoperator mit dynamischer Umgebungsdichte

In diesem Abschnitt wird eine Einbettungstheorie vorgestellt, bei der keine Einschränkungen bzgl. der Dichten gemacht werden, d.h. die drei Dichten $\rho_{tot}(r)$, $\rho_{II}(r)$ und $\rho_I(r)$ werden in jedem Iterationsschritt einer ab initio Rechnung selbstkonsistent behandelt. Im Gegensatz zu den Einbettungsoperatoren, die in den Gleichungen (4.1) und (5.1)

vorgestellt wurden, wird im Folgenden das Integral Z nicht vernachlässigt:

$$\hat{\nu}_{Eb} = \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)} - \frac{\delta E_I}{\delta \rho_I(r)} + Z$$

mit

$$Z = \int \left(\frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r')} - \frac{\delta E_{II}}{\delta \rho_{II}(r')} \right) \frac{\delta \rho_{II}(r')}{\delta \rho_I(r)} dr'.$$

Die Problematik einer Rechnung mit diesem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator besteht darin, dass die drei Dichten $\rho_I(r)$, $\rho_{II}(r)$ und $\rho_{tot}(r)$ nur über eine Gleichung, der Dichtebilanz, miteinander verknüpft sind:

$$\rho_{tot}(r) = \rho_I(r) + \rho_{II}(r).$$

Nachdem die Clusterdichte $\rho_I(r)$ in einer ab initio Rechnung bestimmt worden ist, lässt sich nur eine der beiden anderen Dichten über die Dichtebilanz festlegen.

Ein weiteres Problem stellt die Bestimmung des Integrals Z dar, da die funktionelle Form von $\frac{\delta \rho_{II}(r')}{\delta \rho_I(r)}$ nicht bekannt ist. Wie im Folgenden beschrieben wird, lässt sich dieses Problem dadurch lösen, dass Z in jeder Iteration über

$$Z = \hat{\nu}_{Eb} - \frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)} + \frac{\delta E_I}{\delta \rho_I(r)}$$

berechnet wird.

5.4.1 Bestimmung der Dichten

Da die Hartree-Fock Theorie die Grundlage aller ab initio Methoden darstellt, wird im Folgenden der Ablauf der vollständig selbstkonsistenten Einbettungstheorie mit dynamischer Umgebungsichte für eine Hartree-Fock Rechnung vorgestellt. Im Gegensatz zu den genäherten Einbettungstheorien müssen zwei Einbettungsoperatoren definiert werden. Jede Hartree-Fock Iteration wird zweimal durchlaufen, wobei jeweils ein anderer Einbettungsoperator in die Hartree-Fock Gleichungen eingebunden wird. Über das erste Hartree-Fock Gleichungssystem (Index 1) wird die Dichte $\rho_I^{(1)}(r)$ bestimmt. Aus dem zweiten Gleichungssystem (Index 2) ergibt sich die Clusterdichte $\rho_I^{(2)}(r)$, mit der die Gesamtdichte $\rho_{tot}(r)$ über

$$\rho_{tot}(r) = \rho_I^{(2)}(r) + \rho_{II}(r) \quad (5.6)$$

berechnet wird. Aufgrund der unterschiedlichen Einbettungsoperatoren sind die zwei generierten Clusterdichten $\rho_I^{(1)}(r)$ und $\rho_I^{(2)}(r)$ unterschiedlich.

Am Ende jeder Iteration wird die Dichte $\rho_{II}(r)$ über die Dichtebilanz bestimmt:

$$\rho_{II}(r) = \rho_{tot}(r) - \rho_I^{(1)}(r). \quad (5.7)$$

5.4.2 Die Gleichungssysteme

Im Folgenden werden die Gleichungen für die Einbettungspotentiale und die modifizierten Hartree-Fock Gleichungen vorgestellt.

Zur besseren Übersicht werden folgende Abkürzungen verwendet:

$$\delta E_t(\rho_t^{(k)}(r)) = \left(\frac{\delta E_{tot}}{\delta \rho_{tot}(r)} \right)_{\rho_{tot}(r)=\rho_{tot}^{(k)}(r)},$$

$$\delta E_I(\rho_I^{(k)}(r)) = \left(\frac{\delta E_I}{\delta \rho_I(r)} \right)_{\rho_I(r)=\rho_I^{(k)}(r)}.$$

Im k -ten Hartree-Fock Iterationsschritt werden zunächst die zwei Einbettungspotentiale $\nu_{Eb,I}^{(k)}$ und $\nu_{Eb,tot}^{(k)}$ konstruiert (die Indizes 'I' bzw 'tot' bezeichnen jeweils, welche der beiden Dichten $\rho_I(r)$ und $\rho_{tot}(r)$ mit Hilfe des jeweiligen Einbettungspotentials bestimmt werden):

$$\nu_{Eb,I}^{(k)} = \delta E_t(\rho_t^{(k-2)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(k-1)}(r)) + Z^{(k-1)},$$

$$\nu_{Eb,tot}^{(k)} = \delta E_t(\rho_t^{(k-1)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(k-2)}(r)) + Z^{(k-1)}.$$

Die Anfangsfunktionen für die ersten zwei Iterationen werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

Die so erhaltenen Einbettungspotentiale werden daraufhin, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, über die Basisvektoren $\phi_\nu(r)$ in die Matrixdarstellung transformiert und in die Fockgleichungen eingebunden:

$$M_{\mu\nu}^I = \langle \phi_\mu(r) | v_{Eb,I}^{(k)}(r) | \phi_\nu(r) \rangle$$

$$\sum_\nu (F_{\mu\nu} + M_{\mu\nu}^I) C_{\nu,i}^I = \epsilon_{HF}^i \sum_\nu S_{\mu\nu} C_{\nu,i}^I$$

bzw.

$$M_{\mu\nu}^{tot} = \langle \phi_\mu(r) | v_{Eb,tot}^{(k)}(r) | \phi_\nu(r) \rangle$$

$$\sum_\nu (F_{\mu\nu} + M_{\mu\nu}^{tot}) C_{\nu,i}^I = \epsilon_{HF}^i \sum_\nu S_{\mu\nu} C_{\nu,i}^I.$$

Die einzelnen Größen sind in Kapitel 4.2 erläutert.

Anhand der Orbitale aus den beiden Gleichungssysteme werden die Dichte $\rho_I^{(k,1)}(r)$, welche in der nächsten Iteration mit $\rho_I^{(k)}(r)$ bezeichnet wird, und die Dichte $\rho_I^{(k,2)}(r)$ konstruiert. Mit der Dichte $\rho_I^{(k,2)}(r)$ wird die Gesamtdichte $\rho_t^{(k)}(r)$ über die Dichtebilanz generiert.

Anschließend werden die für die nächste Iteration notwendigen Größen berechnet. Zunächst wird ein "mittleres" Einbettungspotential $\tilde{\nu}_{Eb}^{(k)}$ der Iteration k bestimmt:

$$\tilde{\nu}_{Eb}^{(k)} := \frac{1}{2}[\nu_{Eb,t}^{(k)} + \nu_{Eb,I}^{(k)}].$$

Mit diesem Potential lässt sich Z bestimmen:

$$Z^{(k)} = \tilde{\nu}_{Eb}^{(k)} - \delta E_t(\rho_t^{(k)}(r)) + \delta E_I(\rho_I^{(k)}(r)).$$

Schließlich wird $\rho_{II}^{(k)}(r)$ berechnet:

$$\rho_{II}^{(k)}(r) = \rho_{tot}^{(k)}(r) - \rho_I^{(k)}(r).$$

5.4.3 Die Anfangsbedingungen

In diesem Abschnitt werden die Startfunktionen für die Dichten diskutiert.

Die zwei Einbettungspotentiale der ersten Iteration (Index 1) sehen wie folgt aus:

$$\nu_{Eb,I}^{(1)} := \delta E_t(\rho_t^{(0,1)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(0,2)}(r)) + Z^{(0)},$$

$$\nu_{Eb,t}^{(1)} := \delta E_t(\rho_t^{(0,2)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(0,1)}(r)) + Z^{(0)},$$

d.h. die Dichten $\rho_t^{(0.1)}(r)$, $\rho_t^{(0.2)}(r)$, $\rho_I^{(0.1)}(r)$, $\rho_I^{(0.2)}(r)$ und das Integral $Z^{(0)}$ müssen festgelegt werden. Außerdem ist die Bestimmung von $\rho_{II}^{(0)}(r)$ für die Berechnung von $\rho_t^{(1)}(r)$ erforderlich. Tabelle (5.8) zeigt Startfunktionen für die verschiedenen Größen.

Demnach ist es für die Bestimmung von $\rho_t^{(0.2)}(r)$ und $\rho_I^{(0.2)}(r)$ notwendig, dass vor der vollständig selbstkonsistenten Rechnung mit dynamischer Umgebungsichte eine eingebettete Hartree-Fock Rechnung mit dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator aus Gleichung (5.1) durchgeführt wird. Z^0 ist hierbei willkürlich und wird Null gesetzt. $\rho_{II}^{(0)}(r)$ wird nach Gleichung (5.4) berechnet.

Im Folgenden werden die Gleichungen für die Einbettungspotentiale in den ersten drei Iterationen einer eingebetteten ab initio Rechnung vorgestellt:

1. Iteration:

$$\nu_{Eb,I}^{(1)} = \delta E_t(\rho_t^{(0.1)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(0.2)}(r)) \longrightarrow \rho_I^{(1,1)}(r) =: \rho_I^{(1)}(r)$$

$$\nu_{Eb,t}^{(1)} = \delta E_t(\rho_t^{(0.2)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(0.1)}(r)) \longrightarrow \rho_I^{(1,2)}(r) \longrightarrow \rho_t^{(1)}(r) = \rho_{II}^{(0)}(r) + \rho_I^{(1,2)}(r)$$

$$\tilde{\nu}_{Eb}^{(1)} = \frac{1}{2}[\delta E_t(\rho_t^{(0.1)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(0.2)}(r)) + \delta E_t(\rho_t^{(0.2)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(0.1)}(r))]$$

$$Z^{(1)} = \tilde{\nu}_{Eb}^{(1)} - \delta E_t(\rho_t^{(1)}(r)) + \delta E_I(\rho_I^{(1)}(r))$$

$$\rho_{II}^{(1)}(r) = \rho_t^{(1)}(r) - \rho_I^{(1)}(r)$$

Funktion	Startfunktion	Rechenmethode
$\rho_t^{(0.1)}(r)$	$\rho_t^{DFT}(r)$	periodische DFT Rechnung
$\rho_t^{(0.2)}(r)$	$\rho_t^{HF,Eb}(r)$	eingebettete HF-Rechnung mit dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungspotential nach Gleichung (5.1)
$\rho_I^{(0.1)}(r)$	$\rho_I^{HF}(r)$	nichteingebettete HF Rechnung
$\rho_I^{(0.2)}(r)$	$\rho_I^{HF,Eb}(r)$	eingebettete HF Rechnung mit dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungspotential nach Gleichung (5.1)
Z^0	0	
$\rho_{II}^{(0)}(r)$	$\rho_t^{DFT}(r) - \rho_I^{DFT,Eb}(r)$	

Tabelle 5.8: Anfangsfunktionen für die Rechnungen mit dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungspotential mit dynamischer Umgebungsdichte.

2. Iteration:

$$\nu_{Eb,I}^{(2)} = \delta E_t(\rho_t^{(0,2)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(1)}(r)) + Z^{(1)} \longrightarrow \rho_I^{(2,1)}(r) =: \rho_I^{(2)}(r)$$

$$\nu_{Eb,t}^{(2)} = \delta E_t(\rho_t^{(1)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(0,2)}(r)) + Z^{(1)} \longrightarrow \rho_I^{(2,2)}(r) \longrightarrow \rho_t^{(2)}(r) = \rho_{II}^{(1)} + \rho_I^{(2,2)}(r)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{Eb}^{(2)} &= \frac{1}{2}[\delta E_t(\rho_t^{(0,2)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(1)}(r)) + \delta E_t(\rho_t^{(1)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(0,2)}(r))] + Z^{(1)} \\ &= \frac{1}{2}[\delta E_t(\rho_t^{(0,2)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(1)}(r)) + \delta E_t(\rho_t^{(1)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(0,2)}(r))] \\ &\quad + \tilde{\nu}_{Eb}^{(1)} - \delta E_t(\rho_t^{(1)}(r)) + \delta E_I(\rho_I^{(1)}(r)) \\ &= \tilde{\nu}_{Eb}^{(1)} + \frac{1}{2}[\delta E_t(\rho_t^{(0,2)}(r)) - \delta E_t(\rho_t^{(1)}(r))] - \frac{1}{2}[\delta E_I(\rho_I^{(0,2)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(1)}(r))] \end{aligned}$$

$$Z^{(2)} = \tilde{\nu}_{Eb}^{(2)} - \delta E_t(\rho_t^{(2)}(r)) + \delta E_I(\rho_I^{(2)}(r))$$

$$\begin{aligned} \rho_{II}^{(2)}(r) &= \rho_t^{(2)}(r) - \rho_I^{(2)}(r) = \rho_{II}^{(1)}(r) + \rho_I^{(2,2)}(r) - \rho_I^{(2)}(r) \\ &= \rho_t^{(1)}(r) - \rho_I^{(1)}(r) + \rho_I^{(2,2)}(r) - \rho_I^{(2)}(r) \\ &= \rho_{II}^{(0)}(r) + [\rho_I^{(1,2)}(r) - \rho_I^{(1)}(r)] + [\rho_I^{(2,2)}(r) - \rho_I^{(2)}(r)] \end{aligned}$$

3. Iteration:

$$\nu_{Eb,I}^{(3)} = \delta E_t(\rho_t^{(1)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(2)}(r)) + Z^{(2)} \longrightarrow \rho_I^{(3,1)}(r) =: \rho_I^{(3)}(r)$$

$$\nu_{Eb,t}^{(3)} = \delta E_t(\rho_t^{(2)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(1)}(r)) + Z^{(2)} \longrightarrow \rho_I^{(3,2)}(r) \longrightarrow \rho_t^{(3)}(r) = \rho_{II}^{(2)}(r) + \rho_I^{(3,2)}(r)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{Eb}^{(3)} &= \frac{1}{2}[\delta E_t(\rho_t^{(1)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(2)}(r)) + \delta E_t(\rho_t^{(2)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(1)}(r))] + Z^{(2)} \\ &= \frac{1}{2}[\delta E_t(\rho_t^{(1)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(2)}(r)) + \delta E_t(\rho_t^{(2)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(1)}(r))] \\ &\quad + \tilde{\nu}_{Eb}^{(2)} - \delta E_t(\rho_t^{(2)}(r)) + \delta E_I(\rho_I^{(2)}(r)) \\ &= \tilde{\nu}_{Eb}^{(2)} + \frac{1}{2}[\delta E_t(\rho_t^{(1)}(r)) - \delta E_t(\rho_t^{(2)}(r))] - \frac{1}{2}[\delta E_I(\rho_I^{(1)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(2)}(r))] \end{aligned}$$

$$Z^{(3)} = \tilde{\nu}_{Eb}^{(3)} - \delta E_t(\rho_t^{(3)}(r)) + \delta E_I(\rho_I^{(3)}(r))$$

$$\begin{aligned} \rho_{II}^{(3)}(r) &= \rho_t^{(3)}(r) - \rho_I^{(3)}(r) = \dots \\ &= \rho_{II}^{(0)}(r) + [\rho_I^{(1,2)}(r) - \rho_I^{(1)}(r)] + [\rho_I^{(2,2)}(r) - \rho_I^{(2)}(r)] + [\rho_I^{(3,2)}(r) - \rho_I^{(3)}(r)] \end{aligned}$$

5.4.4 Bemerkungen

a) Zur besseren Veranschaulichung des Rechenablaufs zeigt Abbildung (5.2) zwei Diagramme. In jedem Iterationsschritt werden alle drei Dichten $\rho_I(r)$, $\rho_{II}(r)$ sowie $\rho_{tot}(r)$ aktualisiert, welche die zwei Einbettungspotentiale $\nu_{Eb,I}$ und $\nu_{Eb,tot}$ und das Integral Z bestimmen.

b) Wie schon in den Gleichungen der ersten drei Iterationsschritte angedeutet, ist die Aufstellung allgemeiner Gleichungen für die einzelnen Dichten möglich.

In der k -ten Iteration gilt für die Dichte $\rho_{II}^k(r)$:

$$\rho_{II}^{(k)}(r) = \rho_{II}^0(r) + \sum_{i=1}^k (\rho_I^{(i,2)}(r) - \rho_I^{(i,1)}(r)),$$

d.h. die Dichte $\rho_{II}(r)$ ändert sich nach jedem Iterationsschritt um die Differenz der Clusterdichten.

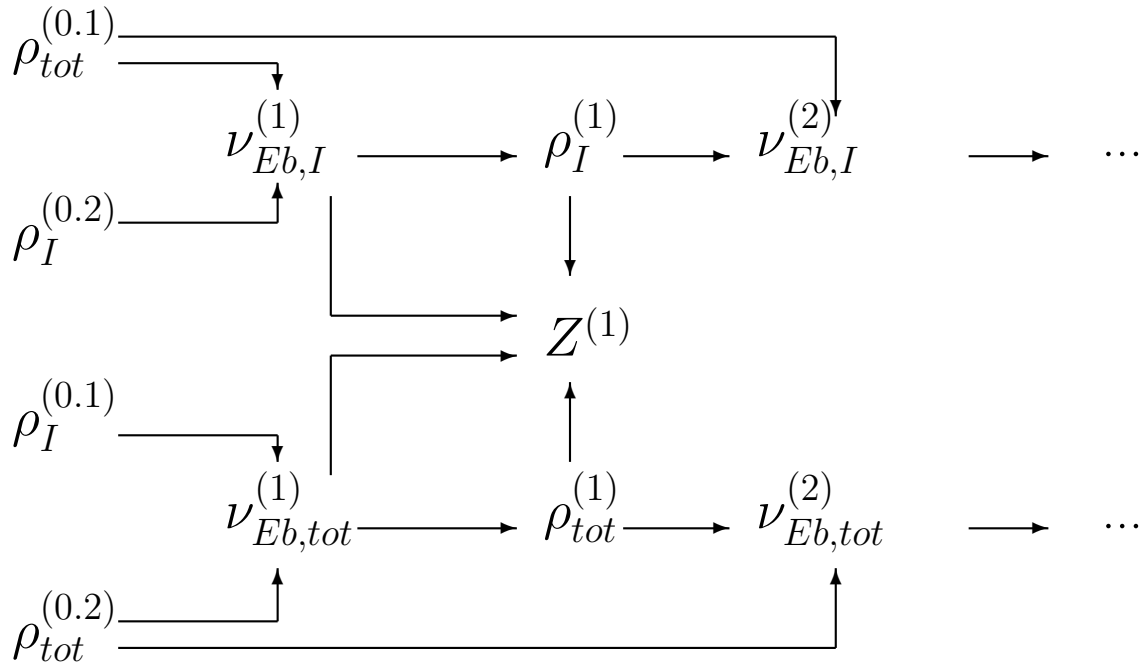
Da für die Gesamtdichte

$$\rho_{tot}^{(k)}(r) = \rho_{II}^{(k-1)}(r) + \rho_I^{(k,2)}(r)$$

gilt, ist der allgemeine Ausdruck für $\rho_{tot}(r)$ durch

$$\rho_{tot}^{(k)}(r) = \rho_{II}^0(r) + \sum_{i=1}^{k-1} (\rho_I^{(i,2)}(r) - \rho_I^{(i,1)}(r)) + \rho_I^{(k,2)}(r)$$

Anfang der Rechnung:



Rechenzyklus:

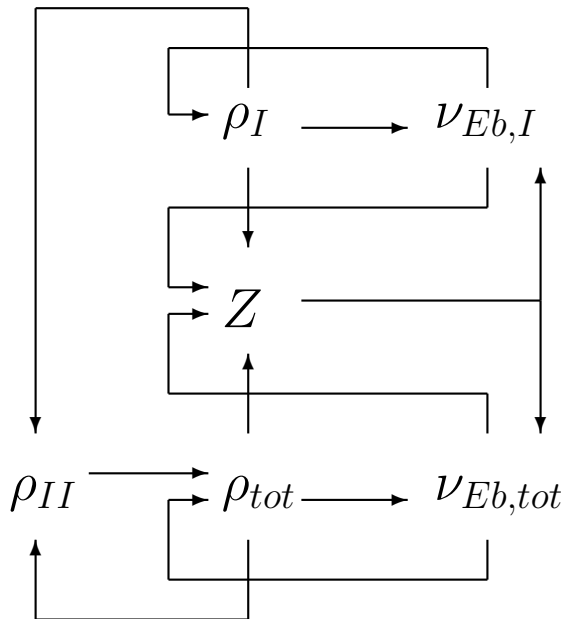


Abbildung 5.2: Ablauf der Rechnung mit dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator mit dynamischer Umgebungsichte.

gegeben. Anhand dieser Gleichung wird eine vorhandene Asymmetrie innerhalb dieses Einbettungsverfahrens, welche auch schon in Abbildung (5.2) zu erkennen ist, deutlich. Während $\rho_I^{(k)}(r)(= \rho_I^{(k,1)}(r))$ nur von $\nu_{Eb,I}^{(k-1)}$ (also von $Z^{(k-1)}, \rho_I^{(k-1,1)}(r)$ und $\rho_t^{(k-2)}(r)$) abhängt, wird $\rho_{tot}^{(k)}(r)$ nicht nur von $\nu_{Eb,tot}^{(k-1)}$ (also von $Z^{(k-1)}, \rho_I^{(k-2,1)}(r)$ und $\rho_{tot}^{(k-1)}(r)$) sondern indirekt über $\rho_{II}(r)$ auch durch $\rho_I^{(k-1,1)}(r)$ bestimmt.

c) Auch das gemittelte Einbettungspotential $\tilde{\nu}_{Eb}$ lässt sich in einer allgemeinen Form darstellen.

In jeder k-ten Iteration gilt:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{Eb}^{(k)} &= \tilde{\nu}_{Eb}^{(k-1)} + \frac{1}{2} \left(\delta E_t(\rho_t^{(k-2)}(r)) - \delta E_t(\rho_t^{(k-1)}(r)) \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \left(\delta E_I(\rho_I^{(k-2)}(r)) - \delta E_I(\rho_I^{(k-1)}(r)) \right). \end{aligned}$$

Sobald die Dichten $\rho_I^{(k)}(r)$ und $\rho_t^{(k)}(r)$ konvergiert sind, werden die Differenzen der jeweiligen Energiefunktionalableitungen Null und das gemittelte Einbettungspotential ist konvergiert. Es stellt zudem eine Kopplung der zwei Dichten $\rho_I(r)$ und $\rho_{tot}(r)$ aus den zwei eingebetteten Rechnungen einer Iteration dar. Weiterhin beeinflusst das Potential im nächsten Iterationsschritt die neu generierten Dichten über das Integral Z.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Einbettungstheorie mit einem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator hergeleitet und die mit ihr erzielten Ergebnisse für die Berechnung der Bindungsenergie eines CO Moleküls auf einer Pd(111) Oberfläche vorgestellt.

Wie in Kapitel 2 erläutert worden ist, finden bisher entwickelte Einbettungstheorien einen vielfachen Gebrauch, sind jedoch in ihrem Anwendungsbereich jeweils begrenzt. Während es mit Cluster-in-Cluster Methoden insbesondere problematisch ist, die Bandstruktur von Metalloberflächen zu simulieren, besteht bei Einbettungsmethoden, bei denen die Dichtefunktionaltheorie verwendet und das Einbettungspotential nicht selbstkonsistent behandelt wird, die Problematik, dass die Beschreibung der Elektronenkorrelation über das gewählte Austauschkorrelationsfunktional abgeschätzt werden muss.

In der hier behandelten Einbettungstheorie wird die Umgebung eines Clusters über ein Einbettungspotential repräsentiert, welches in einer ab initio Rechnung selbstkonsistent behandelt wird. Die Ergebnisse der ab initio Rechnung werden als Korrektur von Ergebnissen aus einer periodischen DFT Rechnung verwendet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst eine allgemeine Ableitung für den Einbettungsoperator sowie für eine Energiebilanz der Einbettungstheorie präsentiert (Kapitel 3). Da es zur Zeit nicht möglich ist, die Umgebungsdichte $\rho_{II}(r)$ während der ab initio Rechnung selbstkonsistent zu behandeln, wurde ein genähertes Einbettungspotential abgeleitet.

In Kapitel 4 wurden eine Theorie und deren Resultate mit einem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator vorgestellt. Dieser setzt sich aus Funktionalableitungen der Energien $E_{tot}[\rho_{tot}(r)]$ und $E_I[\rho_I(r)]$ nach der Gesamtdichte $\rho_{tot}(r)$ bzw. nach der Clusterdichte $\rho_I(r)$ zusammen. Die Terme, welche zu der Clusterdichte $\rho_I(r)$ gehören, werden während der ab initio Rechnung selbstkonsistent behandelt, während die Terme, die zu der Gesamtdichte $\rho_{tot}(r)$ gehören, unverändert bleiben.

In Abschnitt 4.4 wurden die Rechnungen zu der Adsorptionsenergie eines CO Moleküls auf einer Pd(111) Oberfläche vorgestellt [21]. Während die periodische DFT Rechnung die Bindungsenergie um 0.2eV überschätzt, führt die Korrektur durch die eingebetteten ab initio Rechnungen zu sehr guten Übereinstimmungen mit dem experimentellen Ergebnis. Eine Analyse bzgl. der verwendeten kinetischen Energiefunktionale und Austauschkorrelationsfunktionale zeigt, dass eine funktionelle Abhängigkeit beider Terme von dem Gradienten der Dichte notwendig ist [21].

Weiterhin wurde gezeigt, dass die in Gleichung (4.2) verwendeten Voraussetzungen für eine Übereinstimmung der Rechnungen mit den experimentellen Ergebnissen notwendig sind. Zu den Voraussetzungen gehören, dass der Korrekturterm mit einer Clusterdichte aus einer eingebetteten ab initio Rechnung bestimmt sowie dass der Term $E_I^{DFT}[\rho_I(r)]$ mit einer ab initio Dichte und nicht mit einer Dichte aus einer DFT Rechnung berechnet werden muss.

In Kapitel 5 wurde die Theorie auf einen vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator erweitert. Hierbei werden im Gegensatz zu dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator die zur Gesamtdichte gehörenden Terme sowie die zur Clusterdichte $\rho_I(r)$ zugeordneten Terme während der ab initio Rechnung selbstkonsistent behandelt. Erneut wurden Rechnungen zur Adsorption eines CO Moleküls auf einer Pd(111) Ober-

fläche durchgeführt. Da die Gesamtdichte nach jeder Iteration anhand der Dichtebilanz aktualisiert wird, muss zu Beginn der Rechnung die Dichte $\rho_{II}(r)$ festgelegt werden. Wie in Abschnitt 5.3.1 untersucht wurde, ist es notwendig, die Dichte $\rho_{II}(r)$ mit einer Dichte $\rho_I(r)$ aus einer eingebetteten Rechnung zu generieren. Diese wird in einer eingebetteten ab initio Rechnung mit dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator bestimmt. Die berechneten CO Bindungsenergien ($E=-1.63\text{eV}$ für eine MP-2 Rechnung) stimmen mit den experimentellen Resultaten sehr gut überein, wenn das zur Gesamtdichte gehörende kinetische Potential selbstkonsistent behandelt wird.

Im Gegensatz zu den Rechnungen mit dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator führt eine Selbstkonsistenz des zu der Clusterdichte gehörenden kinetischen Potentials bei Rechnungen mit dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator nicht zu Konvergenzproblemen. Die Diskrepanz zu den experimentellen Ergebnissen ist jedoch sehr groß. Die berechnete CO Bindungsenergie unter Verwendung einer eingebetteten MP-2 Rechnung beträgt $E=-0.73\text{eV}$.

Bei Rechnungen mit dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator sind mit dem Experiment übereinstimmende Resultate nur bei Verwendung der lokal beschränkten konventionellen Gradientenentwicklung für das kinetische Potential erzielt worden. Wird lediglich das Thomas-Fermi Potential als kinetisches Potential des Einbettungspotentials verwendet, ist die Diskrepanz der berechneten CO Bindungsenergien zum experimentellen Resultat zwar geringer als bei Verwendung des partiell selbstkonsistenten Einbettungspotentials, jedoch immer noch groß ($E=-1.78\text{eV}$ für eine MP-2 Rechnung).

In Abschnitt 5.4 wurde ein Konzept für eine vollständig selbstkonsistente Einbettungstheorie mit dynamischer Umgebungsdichte vorgestellt. Dabei werden alle drei Dichten $\rho_{tot}(r)$, $\rho_I(r)$ und $\rho_{II}(r)$ während der ab initio Rechnung selbstkonsistent behandelt. Nachdem $\rho_I(r)$ in der Iteration einer ab initio Rechnung bestimmt worden ist, lässt sich nur noch eine weitere Dichte über die Dichtebilanz bestimmen. Das in Abschnitt 5.4 vorgestellte Konzept sieht daher vor, dass bei jeder Iteration die Hartree-Fock Gleichungen zweimal gelöst werden, wobei jeweils ein anderer Einbettungsoperator in die Gleichungen eingebunden wird. Über die Lösungen der Hartree-Fock Gleichungen lassen sich somit die zwei Dichten $\rho_I(r)$ und $\rho_{tot}(r)$ bestimmen und daraufhin die Dichte $\rho_{II}(r)$ über die Dichtebilanz berechnen.

In dieser Arbeit wurde die Einbettungstheorie von Carter et. al. [21] untersucht und erweitert. Es wurden die allgemeine Form der Energiebilanz sowie der allgemeine Einbettungsoperator hergeleitet. Desweiteren wurden ein vollständig selbstkonsistenter Einbettungsoperator und die mit ihm erzielten Resultate vorgestellt. Neben der vollständigen Selbstkonsistenz und seiner widerspruchsfreien Ableitung sind die bisherigen Ergebnisse von Rechnungen mit diesem Einbettungsoperator im Vergleich zu dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator hinsichtlich einer Änderung des kinetischen Energiefunctionals wesentlich konstanter. Die erzielten Ergebnisse zum Pd/CO(111) System stimmen sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Ein Konzept für eine Einbettungstheorie, bei dem auch die Umgebungsdichte $\rho_{II}(r)$ selbstkonsistent behandelt wird, wurde vorgestellt.

6.1 Ausblick

Zunächst sollte die Berechnung elektronischer Eigenschaften von angeregten Zuständen verschiedener Adsorbate/Substrat Systeme mit dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator durchgeführt werden. Entsprechende Rechnungen wurden bereits für das CO/Pd(111) System mit dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator erfolgreich ausgeführt [21, 22].

Eine methodische Inkonsistenz, die in Zukunft behoben werden sollte, besteht darin, dass die ab initio Rechnungen bisher mit der Clustergeometrie aus einer periodischen DFT Rechnung durchgeführt werden. Ein Konzept, bei dem eine Geometrieoptimierung innerhalb der ab initio Rechnungen stattfindet, sollte entwickelt werden. Da bei Verwendung des vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperators die Gesamtdichte des Systems $\rho_{tot}(r)$ während der ab initio Rechnung variiert wird, wäre eine erneute Berechnung des Terms für die Gesamtenergie des Systems E_{tot}^{DFT} nach der eingebetteten ab initio Rechnung mit der konvergierten Gesamtdichte sinnvoll. Erst mit dieser Energie sollte die Einbettungsenergie nach Gleichung (4.2) bestimmt werden.

Weitere wichtige Einsichten könnten aus der Implementierung der vollständig selbstkonsistenten Einbettungstheorie mit dynamischer Umgebungsdichte gewonnen werden. Insbesondere aus der Selbstkonsistenz der Umgebungsdichte $\rho_{II}(r)$ ließen sich wichtige Erkenntnisse gewinnen. Es wären dann Aussagen über den langreichweitigen Einfluss der Adsorption oder der Anregung eines Moleküls auf eine Oberfläche möglich, da dieser sich durch eine Änderung der Umgebungsdichte $\rho_{II}(r)$ bemerkbar machen würde.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass nach den bisherigen erfolgreichen Ergebnissen eine Weiterentwicklung der in dieser Arbeit vorgestellten Einbettungstheorie erfolgversprechend ist und ihre Anwendung neue bedeutende Erkenntnisse für die Oberflächenphysik bringen kann.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Szabo, N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1982
- [2] M. Tobite, S. Hirata, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 118, 5776 (2003)
- [3] N. Flocke, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 118, 5326 (2003)
- [4] S. Hirata et. al., J. Chem. Phys. 120, 2581 (2004)
- [5] C. Pisani et. al., J. Chem. Phys. 122, 094113 (2005)
- [6] K. Fink, V. Staemmler, J. Chem. Phys. 103, 2603 (1995)
- [7] M. Albrecht, P. Fulde, Phys. Stat. Sol. (b) 234, 313 (2002)
- [8] P. Fulde, Int. J. Quant. Chem. 76, 385 (2000)
- [9] W. Kohn, J. N. Luttinger, Phys. Rev. Lett. 15, 524 (1965)
- [10] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- [11] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory (Springer-Verlag, Berlin, 1990)
- [12] R. G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford, New York (1989)
- [13] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981)
- [14] J. P. Perdew et. al., Phys. Rev. B 46, 6671 (1992)

-
- [15] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 43, 13244 (1991)
- [16] M. Petersilka, U. J. Gossmann, E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* 76, 1212 (1996)
- [17] M. E. Casida et. al., *J. Chem. Phys.* 113, 7062 (2000)
- [18] H. H. Heinze, A. Görling, N. Rösch, *J. Chem. Phys.* 113, 2088 (2000)
- [19] N. Govind, Y. A. Wang, E. A. Carter, *J. Chem. Phys.* 110, 7677 (1999)
- [20] N. Govind et. al., *Chem. Phys. Lett.* 295, 129 (1998)
- [21] T. Klüner et. al., *J. Chem. Phys.* 116, 42 (2001)
- [22] T. Klüner et. al., *Phys. Rev. Lett.* 86, 5954 (2001)
- [23] J. Sauer et. al., *Chem. Rev.* 94, 2095 (1994)
- [24] J. A. Meijas, J. F. Sanz, *Chem. Phys.* 191, 133 (1995)
- [25] C. Quintanar, R. Caballero, V. M. Castano, *Int. J. Quant. Chem.* 102, 820 (2005)
- [26] K. Fink, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 2999 (2005)
- [27] T. N. Truong, E. V. Stefanovich, *Chem. Phys. Lett.* 240, 253 (1995)
- [28] T. N. Truong, E. V. Stefanovich, *J. Phys. Chem.* 99, 14700 (1995)
- [29] E. V. Stefanovich, T. N. Truong, *Chem. Phys. Lett.* 244, 65 (1995)
- [30] E. V. Stefanovich, T. N. Truong, *J. Chem. Phys.* 105, 2961 (1996)
- [31] P. Sherwood et. al., *J. of Mol. Structure (Theochem)* 632, 1 (2003)
- [32] P. Sherwood, *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, Proceedings, Second Edition, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol. 3, 2000
- [33] F. Maseras, Morokuma K, *J. Comput. Chem.* 16, 1170 (1995)

-
- [34] J. Aqvist, A. Warshel, *Chem. Rev.* 93, 2523 (1993)
- [35] M. Sierka, J. Sauer, *J. Chem. Phys.* 112, 6983 (2000)
- [36] Y. Zhang, H. Liu, W. Yang, *J. Chem. Phys.* 112, 3483 (2000)
- [37] Y. Zhang, T.-S. Lee, W. Yang, *J. Chem. Phys.* 110, 46 (1999)
- [38] J. L. Whitten, T. A. Pakkanen, *Phys. Rev. B* 21, 4357 (1980)
- [39] J. L. Whitten, *Phys. Rev. B* 24, 1810 (1981)
- [40] P. Madhavan, J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.* 77, 2673 (1982)
- [41] J. L. Whitten, H. Yang, *Surf. Sci. Rep.* 24, 59 (1996)
- [42] J. L. Whitten, *J. Phys. Chem. B* 105, 4026 (2001)
- [43] J. L. Whitten, H. Yang, *Catal. Today* 50, 603 (1999)
- [44] R. J. Buenker, H. P. Liebermann, J. L. Whitten, *Chem. Phys.* 265, 1 (2001)
- [45] J. L. Whitten, *J. Phys. Chem. B* 105, 4026 (2001)
- [46] J. D. Head, S. J. Silva, *J. Chem. Phys.* 104, 3244 (1996)
- [47] U. Gutdeutsch et. al., *J. Chem. Phys.* 106, 6020 (1997)
- [48] H. A. Duarte, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* 108, 743 (1998)
- [49] J. Bernholc, N. O. Lipari, S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* 41, 895 (1978)
- [50] J. Bernholc, N. O. Lipari, S. T. Pantelides, *Phys. Rev. B* 21, 3545 (1980)
- [51] G. Wachutka et. al., *J. Phys.: Condens. Matter* 4, 2831 (1992)
- [52] J. Bormet, J. Neugebauer, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 49, 17942 (1994)
- [53] J. E. Inglesfield, G. A. Benesh, *Phys. Rev. B* 37, 6682 (1988)
- [54] E. A. Colbourn, J. E. Inglesfield, *Phys. Rev. Lett.* 66, 2006 (1991)

-
- [55] S. Crampin et. al., *J. Phys.: Condens. Matter* 4, 1475 (1992)
- [56] O. R. Davies, J. E. Inglesfield, *Phys. Rev. B* 69, 195110 (2004)
- [57] A. R. Williams, P. F. Feibelman, N. D. Lang, *Phys. Rev. B* 26, 5433 (1982)
- [58] P. J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.* 67, 461 (1991)
- [59] T. Ohwaki, H. Ishida, A. Liebsch, *Phys. Rev. B* 68, 155422 (2003)
- [60] D. Wortman, H. Ishida, S. Blügel, *Phys. Rev. B* 66, 075113 (2002)
- [61] M. I. Trioni et. al., *Phys. Rev. B* 65, 104408 (2002)
- [62] S. Crampin, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, 8875 (2004)
- [63] C. Pisani, *Phys. Rev. B* 17, 3143 (1978)
- [64] C. Pisani et. al., *J. Chem. Phys.* 92, 7448 (1990)
- [65] C. Pisani, R. Dovesi, P. Carosso, *Phys. Rev. B* 20, 5345 (1979)
- [66] C. Pisani, R. Orlando, F. Cora, *J. Chem. Phys.* 97, 4195 (1992)
- [67] R. Nada, V. R. Saunders, C. Pisani, *Chem. Phys.* 169, 297 (1993)
- [68] L. Ojamae, C. Pisani, *J. Chem. Phys.* 109, 10984 (1998)
- [69] A. D'Ercole, E. Giamello, C. Pisani, *J. Phys. Chem. B* 103, 3872 (1999)
- [70] S. Casassa, P. Ugliengo, C. Pisani, *J. Chem. Phys.* 106, 8030 (1997)
- [71] G. Bussolin et. al., *J. Chem. Phys.* 108, 9516 (1998)
- [72] S. Krüger, N. Rösch, *J. Phys. Condens. Matter* 6, 8149 (1994)
- [73] Y. Fukunishi, H. Nakatsuji, *J. Chem. Phys.* 97, 6535 (1992)
- [74] H. Nakatsuji et. al., *J. Chem. Phys.* 104, 714 (1996)
- [75] W. Ravenek, F. M. M. Geurts, *J. Chem. Phys.* 84, 1613 (1986)

-
- [76] D. E. Ellis, G. A. Benesh, E. Byrom, *Phys. Rev. B* 16, 3308 (1977)
- [77] D. E. Ellis, G. A. Benesh, E. Byrom, *J. Appl. Phys.* 49, 1543 (1978)
- [78] D. E. Ellis, J. Guo, H. P. Cheng, *J. Phys. Chem.* 92, 3024(1988)
- [79] P. Cortona, *Phys. Rev. B* 44, 8454 (1991)
- [80] T. A. Wesolowski, A. Warshel, *J. Phys. Chem.* 97, 8050 (1993)
- [81] T. A. Wesolowski, A. Warshel, *J. Phys. Chem.* 98, 5183 (1994)
- [82] T. A. Wesolowski, J. Weber, *Chem. Phys. Lett.* 248, 71 (1996)
- [83] M. E. Casida, T. A. Wesolowski, *Int. J. Quant. Chem.* 96, 577 (2004)
- [84] T. A. Wesolowski, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 11444 (2004)
- [85] M. Zbiri et. al., *Chem. Phys. Lett.* 397, 441 (2004)
- [86] J. Neugebauer et. al., *J. Chem. Phys.* 122, 094115 (2005)
- [87] M. Dulak, T. A. Wesolowski, *Int. J. Quant. Chem.* 101, 543 (2005)
- [88] E. V. Stefanovich, T. N. Truong, *J. Chem. Phys.* 104, 2946 (1996)
- [89] E. V. Stefanovich, T. N. Truong, *J. Chem. Phys.* 106, 7700 (1997)
- [90] A. V. Bandura et. al., *J. Phys. Chem. B* 108, 7844 (2004)
- [91] L. Seijo, Z. Barandiaran, *J. Chem. Phys.* 121, 6698 (2004)
- [92] T. Jacob et. al., *Eur. Phys. J. D* 16, 257 (2001)
- [93] T. Jacob et. al., *Surf. Sci.* 486, 194 (2001)
- [94] T. Jacob et. al., *Surf. Sci.* 536, 45 (2003)
- [95] T. Jacob et. al., *Eur. Phys. J. D* 24, 61 (2003)
- [96] I. V. Abarenkov et. al., *Phys. Rev. B* 56, 1743 (1997)

-
- [97] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136B, 864 (1964)
- [98] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982)
- [99] M. C. Payne et. al., Rev. Mod. Phys. 64, 1045; CASTEP program, Accelrys, San Diego, CA
- [100] M. Fuchs, M. Scheffler, Comput. Phys. Commun. 119, 67 (1999)
- [101] M. Dupuis, A. Marquez, E. R. Davidson, HONDO 95.3 from CHEM station, IBM Corporation, Neighborhood Road, Kingston, New York 1995
- [102] V. R. Saunders, J. H. van Lenthe, Mol. Phys. 48, 923 (1983)
- [103] B. O. Roos, Methods in Computational Physics, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1983)
- [104] H. Conrad et. al., Surf. Sci. 43, 462 (1974)
- [105] X. Guo, J. T. Yates, Jr., J. Chem. Phys. 90, 6761 (1989)
- [106] D. Loffreda, D. Simon, P. Sautet, Surf. Sci. 425, 68 (1999)
- [107] H. Ohtani, M. A. van Hove, G. A. Somorjai, Surf. Sci. 187, 372 (1987)
- [108] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Norskov, Phys. Rev. B 59, 7413 (1999)
- [109] P. J. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys. 82, 270 (1985)
- [110] W. J. Stevens, H. Basch, M. Krauss, J. Chem. Phys. 81, 6026 (1984)
- [111] C. F. von Weizsäcker, Z. Phys. 96, 431 (1935)
- [112] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. 23, 542 (1927)
- [113] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Linzei 6, 602 (1927)
- [114] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928)

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der Einbettungstheorie von Carter et. al. [21]. Ein System wird in zwei Regionen I und II aufgeteilt. Region I wird mit quantenchemischen Methoden (QC), Region II anhand der Dichtefunktionaltheorie (DFT) beschrieben. Der Einfluss von Region II auf Region I wird in den ab initio Rechnungen über das Einbettungspotential ν_{Eb} berücksichtigt.	4
4.1	Radiale Kohn-Sham DFT Dichten des Pd Atoms. Die durchgezogene Linie gibt die Gesamtelektronen-, die gestrichelte Linie die Pseudo-Valenz-Dichte wieder [21].	36
4.2	Kinetische Energiepotentiale eines Pd Atoms mit einer Pseudovalenz-dichte. Die langgestrichelte Linie gibt das Thomas-Fermi Potential, die kurzgestrichelte Linie das von Weizsäcker Potential wieder. Die durchgezogene Linie stellt das resultierende Potential der lokal beschränkten konventionellen Gradientenentwicklung dar [21].	37
4.3	Schematische Darstellung einer Hartree-Fock Rechnung mit dem partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperator	47
4.4	Atomare Anordnung der Einheitszelle der periodischen DFT Rechnung zum CO/Pd(111) System bei einer CO Bedeckung von 0.125 ML. Die dunklen Atome stellen die Pd Atome dar.	50
4.5	Schnitt durch die Dichten einer eingebetteten DFT Clusterrechnung (Punkte) und einer periodischen DFT Rechnung (gestrichelte Linie) [21].	61

5.1	Schematische Darstellung einer Hartree-Fock Rechnung mit einem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator.	67
5.2	Ablauf der Rechnung mit dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperator mit dynamischer Umgebungsdichte.	88

Tabellenverzeichnis

4.1	Selbstkonsistenz der verschiedenen Terme des partiell selbstkonsistenten Einbettungsoperators	43
4.2	CO Bindungsenergien von nichteingebetteten HF- und MP-n Rechnungen mit einem <i>CO/Pd₃</i> Cluster.	52
4.3	CO Bindungsenergien von eingebetteten HF- und MP-n Rechnungen bei Verwendung des GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktionals und der lokal beschränkten CGE.	53
4.4	CO Bindungsenergie mit eingebetteter MP-4 Rechnung bei Verwendung von verschiedenen kinetischen Energiefunktionalen und dem GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktional [21].	55
4.5	CO Bindungsenergie mit eingebetteter MP-4 Rechnung bei Verwendung von verschiedenen kinetischen Energiefunktionalen und dem LDA Austauschkorrelationsfunktional [21].	57
4.6	CO Bindungsenergien von eingebetteten Rechnungen mit dem Korrekturterm $E_I^{ab}[\rho_I^{ab}(r)] - E_I^{DFT}[\rho_I^{DFT}(r)]$ bei Verwendung des GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktionals und der lokal beschränkten CGE.	59
4.7	CO Bindungsenergien mit Clusterdichten aus eingebetteten und nichteingebetteten Hartree-Fock- und MP-n Rechnungen bei Verwendung des GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktionals und der lokal beschränkten CGE in den eingebetteten Rechnungen.	60

5.1	Selbstkonsistenz der verschiedenen Terme des vollständig selbstkonsistenten Einbettungsoperators	64
5.2	CO Bindungsenergien von eingebetteten und nichteingebetteten HF- und MP-n Rechnungen. Bei den eingebetteten Rechnungen wurden das GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktional und die lokal beschränkte CGE verwendet.	70
5.3	CO Bindungsenergien von eingebetteten HF- und MP-n Rechnungen bei variabler Selbstkonsistenz des kinetischen Energiepotentials $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_{tot}(r)}$. Es wurde das GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktional und die lokal beschränkte CGE verwendet.	72
5.4	CO Bindungsenergien mit selbstkonsistentem Term $\frac{\delta T_S}{\delta \rho_I(r)}$. Es wurden das GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktional sowie die lokal beschränkte CGE verwendet.	74
5.5	CO Bindungsenergien von eingebetteten und nichteingebetteten HF- und MP-n Rechnungen unter Verwendung von unterschiedlichen kinetischen Energiepotentialen und des GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktionals.	75
5.6	CO Bindungsenergien von eingebetteten HF- und MP-n Rechnungen unter Verwendung jeweils verschiedener Dichte $\rho_{II}^0(r)$. Es wurde das GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktional und die lokal beschränkte CGE verwendet. Das kinetische Potential zur Gesamtdichte wurde selbstkonsistent behandelt, das kinetische Potential des Clusters konstant gelassen.	78
5.7	CO Bindungsenergien mit einer Dichte $\rho_{II}^0(r)$, die mit der Clusterdichte einer nichteingebetteten Rechnung bestimmt wurde. Bei den eingebetteten Rechnungen wurden das GGA PW91 Austauschkorrelationsfunktional und die lokal beschränkte CGE verwendet.	79
5.8	Anfangsfunktionen für die Rechnungen mit dem vollständig selbstkonsistenten Einbettungspotential mit dynamischer Umgebungsdichte.	85

Erklärung

Es wird eine Promotion zum Dr. rer. nat. angestrebt.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Weiterhin erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorliegt oder vorgelegen hat.

Berlin, im Dezember 2005

Lebenslauf

Name	Doron Lahav
Geburtsdatum	22.11.1973
Geburtsort	Tel Aviv/Israel
1978-1980	Grundschule in Tel Aviv
1980-1985	Uhland-Grundschule in Berlin
1985-1992	Sophie-Charlotte-Gymnasium in Berlin
1992	Abiturabschluss
1992-2000	Physikstudium an der TU Berlin
1995-2000	Musikwissenschaftsstudium an der TU Berlin
Apr. 2000	Diplom in Physik an der TU Berlin
Jan. 2001 - Okt. 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der FU Berlin
Nov. 2001 - Dez. 2005	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin

Berlin, im Dezember 2005