
OPTISCHE EIGENSCHAFTEN UND OBERFLÄCHENREAKTIVITÄT VON CHALKOPYRIT

— DISSERTATION —

ZUR

ERLANGUNG DES DOKTORGRADES (DR. RER. NAT.)

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

RHEINISCHEN FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT BONN

VORGELEGT VON

SASCHA THINIUS

AUS HERZBERG (ELSTER)

BONN, SEPTEMBER 2019

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Professor Dr. Thomas Bredow

2. Gutachter: Professor Dr. Stefan Grimme

Tag der Promotion: 3. Dezember 2019

Erscheinungsjahr: 2020

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis selbständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt und die Zitate kenntlich gemacht habe.

Bonn, September 2019

I DANKSAGUNGEN

Mein erster Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Thomas Bredow, der es mir ermöglicht hat, meine Doktorarbeit unter ausgezeichnete fachlicher Betreuung anzufertigen. Ich danke dir Thomas vor allem für deine Zeit, die du mir für anregende Gespräche geschenkt hast. Dass deine Mühen nicht umsonst gewesen sein sollen, soll die Arbeit bekunden.

Weiter danke ich Herrn Prof. Dr. Stefan Grimme für die freundliche Übernahme des Koreferats und den Professoren Herr Dr. Werner Mader sowie Dr. Jochen Sautermeister für die Teilnahme an der Promotionskommission.

Weiterhin danke ich meinem Büronachbarn Joachim Laun und Cora Jost für das Korrekturlesen dieser Arbeit und der Arbeitsgruppe Bredow für die freundliche Arbeitsatmosphäre.

Ein besonderer Dank geht an meine Eltern Kerstin und Dirk, sowie an meine Großeltern Bärbel, Werner und Horst. Wenn mein Weg steinig war, habt Ihr dafür gesorgt, dass ich unbeschwert laufen konnte. Vielen Dank für eure tatkräftige Unterstützung über all die Jahre hinweg.

Der Letzte, jedoch größte Dank soll an meine kleine Familie gehen. Aileen, ich danke dir für deine Liebe und deine Geduld, die du mir die letzten sechzehn Jahre geschenkt hast. Ich bin froh, dass ich dich habe. Auch dir, kleiner Olli danke ich für dein engelsgleiches Lächeln, was mich täglich nach Feierabend erwartet. Du hast mein Leben in den letzten sieben Monaten sehr bereichert.

DANKÉ

*Während dein Brüderchen anfängt zu Laufen,
lernst du mit den Engeln zu fliegen.*

Diese Arbeit ist dir gewidmet, kleiner Michel.

I KURZZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurden die optischen Eigenschaften und die Oberflächenreaktivität von Chalkopyrit theoretisch auf der Grundlage akkurater quantenchemischer Methoden behandelt. Die hydro-metallurgische Kupfergewinnung ist ein industriell bedeutsamer Prozess, der auf atomistischer Ebene wenig verstanden ist. Daraus ergab sich als Ziel dieser Arbeit, ein Modell zu konzipieren, mit welchem sich die experimentell bestimmbaren spektroskopischen Eigenschaften darstellen lassen. Basierend auf dem Gibbs-Wulff-Theorem wurde ein Clustermodell entwickelt, das die korrekte Stöchiometrie, das Verhältnis der Oberflächenszusammensetzung, die Oberflächenoxidation und den Einfluss des Solvens berücksichtigt.

Die zur Berechnung der strukturellen und optischen Eigenschaften des Systems verwendeten quantenchemischen Methoden wurden sorgfältig am Festkörpersystem evaluiert. Die Struktur von Chalkopyrit konnte mit hinreichender Genauigkeit mit dem revPBE-Funktional beschrieben werden. Die strukturellen Eigenschaften der Oberflächen und des oxidierten Clusters wurden mit globalen Optimierungsmethoden berechnet, um thermodynamische Minimum-Strukturen ausfindig zu machen, welche verwendet werden, um die spektroskopischen Eigenschaften zu berechnen.

Hinsichtlich der spektroskopischen Eigenschaften wurden IR-, optische Absorptions- und Röntgenabsorption-Spektren simuliert. Dabei wurden signifikante Bereiche des experimentellen IR-Spektrums sowie das experimentelle optische Spektrum im Bereich des aktiven Raumes reproduziert. Einen besonders aufschlussreichen Vergleich zwischen Theorie und Experiment erlaubte das XA-Spektrum der Sauerstoff-K-Schale. Angesichts der Einbeziehung einer hinreichend großen Zahl lokaler Strukturen auf der Clusteroberfläche konnte das experimentelle Spektrum annähernd exakt reproduziert werden. Durch Projektion des berechneten Spektrums auf die Umgebung des spektroskopierten Sauerstoffatoms wurde es möglich, charakteristische Bereiche des Spektrums bestimmten Oberflächenspezies zuzuordnen.

Darüber hinaus ist das hier entwickelte Modell zur Abbildung experimentell zugänglicher Eigenschaften eines komplexen Systems mithilfe von kleinen Clustersystemen auf beliebige Systeme übertragbar.

I PUBLIKATIONSLISTE

S. Thinius, T. Bredow, Spectroscopic Properties of Chalcopyrite Nanoparticles, *J. Phys. Chem.*, **2019**, 123 (5), 3216-3225.

S. Thinius, M. M. Islam, T. Bredow, The structure of reconstructed Chalcopyrite surfaces, *Surf. Sci.*, **2018**, 669, 1-9.

S. Thinius, M. M. Islam, T. Bredow, Reconstruction of low-index graphite surfaces, *Surf. Sci.*, **2016**, 649, 60-65.

S. Thinius, M. M. Islam, P. Heitjans, T. Bredow, Li migration in the Lithium-Graphite intercalation compounds with dispersion corrected DFT Methods, *J. Phys. Chem.*, **2014**, 118 (5), 2273-2280.

I INHALTSVERZEICHNIS

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	V
Abkürzungsverzeichnis	VI
1 Einleitung	1
2 Theorie und Methoden	5
2.1 Dichtefunktionaltheorie	5
2.1.1 Schrödingergleichung	5
2.1.2 Hohenberg-Kohn Theoreme und Kohn-Sham Gleichungen	6
2.1.3 Zeitabhängige Kohn-Sham Gleichungen und IrTDDFT	7
2.1.4 Dispersionskorrigierte Dichtefunktionaltheorie	9
2.2 Lösungsmittelmodelle	9
2.3 Festkörperquantenchemie	11
2.4 GW-Approximation und Bethe-Salpeter Gleichung	13
2.5 Oberflächen	14
2.6 Gibbs-Wulff-Theorem	15
2.7 Ewaldsummation	16
2.8 Semiempirische Methoden	17
2.8.1 DFTB	17
2.8.2 GFN-xTB	21
2.8.3 Das zyklische Cluster-Modell und periodisches GFN-xTB	22
2.9 GPAW und das ASE	24
2.10 Röntgenspektren	25
3 Festkörper- und Oberflächeneigenschaften	28
3.1 Festkörpereigenschaften	28
3.1.1 Strukturelle Eigenschaften	28
3.1.2 Elektronische Eigenschaften	29

3.1.3	Optische Eigenschaften	30
3.2	Chalkopyrit-Oberflächen	33
3.2.1	Oberflächenenergien	33
3.2.2	Oberflächenenergien nach Rekonstruktion	34
3.2.3	Strukturveränderungen bei Relaxation und Rekonstruktion	35
3.2.4	Elektronische Eigenschaften der Oberflächen	40
3.2.5	Von der Oberfläche zum Cluster	41
4	Verwendung Semiempirischer Methoden	43
4.1	DFTB	43
4.2	GFN-xTB	50
5	Wulff-Cluster	59
5.1	Strukturgenerierung des Clusters	60
5.2	Globale Optimierung	62
5.3	XA-Spektren	64
5.4	Optische Spektren	71
5.5	IR-Spektren	72
6	Zusammenfassung und Ausblick	75
	Literaturverzeichnis	77
A	Herleitung der Ewaldsummation	90
B	GFN-xTB Gradienten	93
C	Strukturen der Oberflächen	94
D	Zustandsdichten aller untersuchten Oberflächen	98
E	XA-Spektren HCTH407	100
F	Struktur des rekonstruierten Clusters	104
G	Konvergenz des lrTDDFT-Spektrums	107
H	Zustandsdichte des Wulff-Clusters	108
I	IR-Spektren	109

I ABBILDUNGSVERZEICHNIS

2.1	Beispiel - zyklisch eindimensionales $(ABC)_2$ - Cluster	22
2.2	Vergleich von XAS und XPS	25
3.1	CuFeS ₂ -Einheitszelle	29
3.2	CuFeS ₂ -Bandstrukturen	30
3.3	Optisches Absorptionsspektrum von Chalkopyrit	32
3.4	Verschiebungsdichte	35
3.5	CN für Relaxation	36
3.6	CN für Rekonstruktion	37
3.7	S-S und Metall-Metall Bindungen	38
3.8	(112)-Oberfläche	39
3.9	(221)-Oberfläche	40
3.10	Festkörper- und (221)-DOS	41
3.11	Wulff-Cluster	42
4.1	Slater-Koster $H_{\mu\nu}$ und $S_{\mu\nu}$	45
4.2	DOS Vergleich	46
4.3	FeS-Potentialkurven	47
4.4	Rekonstruierte CuFeS ₂ Oberflächen mit DFTB	49
4.5	DFTB-Optimierung der (001)-Oberfläche	49
4.6	GFN-xTB Energiekonvergenz von MgO	51
4.7	GFN-xTB Strukturberechnungen für MgO und Rutil	52
5.1	Wulff-Cluster	60
5.2	Modell der Absättigung des Clusters	62
5.3	Relaxierter und rekonstruierter Cluster	63
5.4	Relaxierter und rekonstruierter Cluster (Ausschnitt)	64
5.5	XA-Spektrum Cluster	65
5.6	Projizierte O-1s-XA-Spektren Cluster	66
5.7	O-1s-XA-Anregungsspektren I	68
5.8	O-1s-XA-Anregungsspektren II	68
5.9	Bader-Partialladungen vs. XA-Energie	69

5.10	Optisches Absorptionsspektrum Cluster	71
5.11	IR-Spektrum Cluster	73
5.12	Prominente IR-Moden	74
C.1	Strukturen der Oberflächen	97
D.1	DOS der Oberflächen	99
E.1	O-1s-XA-Spektren	103
G.1	Konvergenz des IrTDDFT-Spektrums	107
H.1	Zustandsdichte des $\text{Cu}_{34}\text{Fe}_{34}\text{S}_{68}\text{H}_{104}\text{O}_{52}$ Wulff-Clusters	108
I.1	IR-Spektren des rekonstruierten Clusters und Festkörperwasserspektrum	109

I TABELLENVERZEICHNIS

2.1	CCM - Wechselwirkungsbereiche und Wichtungsfaktoren	23
3.1	Funktionalabhängige Gitterparameter	29
3.2	Methodenabhängige Bandlücke	31
3.3	Relaxierte CuFeS ₂ -Oberflächen	34
3.4	Rekonstruierte CuFeS ₂ -Oberflächen	34
3.5	Wulff-Cluster	42
4.1	DFTB-Spin- und Hubbardwerte	44
4.2	DFTB-Parameter	45
4.3	DFTB-Gitterparameter	48
4.4	GFN-xTB Eigenwerte H ₆ -Kette	51
4.5	GFN-xTB Rutil-Gradient	53
4.6	GFN-xTB Rutil-Gradient E_{M+CCM}	53
4.7	GFN-xTB Rutil-Gradient mit konstanten Ladungen	57
4.8	GFN-xTB Optimierung	58
5.1	MH-Energiegewinn	63
5.2	Zusammenfassung XAS	70
B.1	GFN-xTB MgO-Gradient	93
B.2	GFN-xTB Rutil-Gradient E_{rep}	93
B.3	GFN-xTB Rutil-Gradient E_{disp}	93

I ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ASE	<i>engl.</i> Atomic Simulation Environment
BvK	Born-von Kármán
BSE	Bethe-Salpeter-Gleichung (<i>engl.</i> Bethe-Salpeter-Equation)
CCM	Zyklisches Cluster-Modell (<i>engl.</i> Cyclic Cluster Model)
CN	Koordinationszahl (<i>engl.</i> coordination number)
CSM	Kontinuierliches Solvensmodell (<i>engl.</i> Continuum Solvent Model)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DFTB	<i>engl.</i> Density-Functional-Tight-Binding
DFTB2	<i>engl.</i> Density-Functional-Tight-Binding-2nd-Order
DOS	<i>engl.</i> Density of states
FK	Festkörper
GFN-xTB	<i>engl.</i> Geometry-Frequency-Noncovalent-eXtended-Tight-Binding
GGA	<i>engl.</i> Generalized Gradient Approximation
HB	Wasserstoffbrückenbindung (<i>engl.</i> hydrogen bonding)
HOCO	<i>engl.</i> Highest Occupied Crystal Orbital
KS	Kohn-Sham
LCAO	<i>engl.</i> Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Lokale Dichtenäherung (<i>engl.</i> Local Density Approximation)
LUCO	<i>engl.</i> Lowest Unoccupied Crystal Orbital
MD	Molekulardynamik
MH	<i>engl.</i> Minima Hopping

NN	Nächste Nachbarn
PAW	<i>engl.</i> Projector-Augmented Wave
PCM	Polarisierbares Kontinuummodell (<i>engl.</i> polarizable continuum model)
PUC	Primitive Einheitszelle (<i>engl.</i> Primitive Unit Cell)
QM/MM	<i>engl.</i> Quantum Mechanics/ Molecular Mechanics
RPA	<i>engl.</i> Random Phase Approximation
SCC	Selbstkonsistente Ladung (<i>engl.</i> Self Consistent Charge)
TDDFT	Zeitabhängige (<i>engl.</i> time dependent) Dichtefunktionaltheorie
lrTDDFT	<i>engl.</i> Linear-Response Time-Dependent Density Functional Theory
WSC	Wigner-Seitz-Zelle (<i>engl.</i> Wigner-Seitz-Cell)
WSSC	Wigner-Seitz-Superzelle (<i>engl.</i> Wigner-Seitz-Super-Cell)
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (<i>engl.</i> X-ray absorption spectroscopy)
XA	Röntgenabsorption (<i>engl.</i> X-ray absorption)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>engl.</i> X-ray photo-electron spectroscopy)
XP	Röntgenphotoelektron (<i>engl.</i> X-ray photo-electron)

KAPITEL 1 | EINLEITUNG

Kupfer ist ein Metall das besonders wegen seiner hohen Leitfähigkeit für elektrischen Strom und Wärme von großem technologischen Interesse für die Weltwirtschaft ist. Daher findet es vor allem Verwendung in elektrischen Bauteilen sowie in Strom- und Wasserleitungen. Der weltweite Bedarf an Kupfer verdoppelt sich ungefähr alle 20 Jahre und lag 2017 bei 23.8 Millionen Tonnen. Chalkopyrit (CuFeS_2) ist ein Erz mit großer Bedeutung für die Kupfergewinnung^[1], da es mehr als zwei Drittel des weltweiten Kupfervorkommens ausmacht^[2]. Kupfer kann aus diesem Mineral über pyro- oder hydro-metallurgische (engl. Leaching) Wege gewonnen werden. Der erste Weg ist extrem energieaufwendig und produziert eine Vielzahl von Schadstoffen^[1]. Der zweite Weg wird als ökonomisch und ökologisch nachhaltiger angesehen^[3]. Seit Anfang der 1960er Jahre gewinnt dieser Prozess zunehmend an Bedeutung und macht in der heutigen Zeit 17% der gesamten Produktion an raffiniertem Kupfer aus^[1].

Aus diesem Grund wurde der Leaching-Prozess von Kupfererzen weitergehend untersucht, um die Extraktionsrate zu optimieren. Einen Einblick dazu geben die Übersichtsartikel von Gerson et al.^[3,4] und Murphy et al.^[5] sowie die darin enthaltenen Referenzen. Während des Auslaugungsprozesses wird die Oberfläche von mikro- und nanokristallinen Chalkopyritpartikeln in wässriger Lösung oxidiert. Oxidationsprodukte, wie z.B. poröser Schwefel, Di- und Polysulfide, Metalloxide, Metallsulfide, Metallsulfate und viele weitere Spezies wurden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen identifiziert. Diese Produkte sind problematisch aufgrund von Passivierung oder negativen kinetischen Effekten, gefolgt von einer Hemmung des Auslaugungsprozesses. Da die Mechanismen dieser Prozesse noch nicht vollständig verstanden sind, besteht die Notwendigkeit, Chalkopyrit theoretisch auf der Grundlage akkurater quantenchemischer Methoden zu untersuchen.

Experimentell wurde CuFeS_2 mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)^[6-9], Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)^[10,11] oder Photoemissionselektronenmikroskopie (SPEM)^[12,13] charakterisiert. Eine weitere oberflächensensitive Methode ist die Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie^[14]. Die Gemeinsamkeit dieser Untersuchungsmethoden besteht darin, dass die Daten über einen vergleichsweise großen lateralen Bereich gewonnen werden, während die Sensitivität vertikal zur Oberfläche lediglich durch wenige atomare Lagen gegeben ist. Die experimentellen Ergebnisse re-

sultieren demnach aus einer statistischen Mittelung über eine große Anzahl von lokalen Strukturen der Oberfläche des realen Systems.

Dies führt zu zwei wichtigen Fragestellungen, die in dieser Arbeit am Chalkopyrit-System untersucht werden:

- 1 | Wodurch ist ein reales System gekennzeichnet?
- 2 | Wie lässt es sich mit möglichst geringem Aufwand modellieren:
 - a | Wie ist die minimale Größe eines Modells, das genügend lokale Strukturen berücksichtigt wodurch spektroskopische Eigenschaften reproduziert werden können?
 - b | Wie können relevante Oberflächen einbezogen werden?
 - c | Wie kann die Oberflächenoxidation modelliert werden?
 - d | Welche quantenchemischen Methoden sind für die Behandlung von strukturellen, energetischen, elektronischen und optischen Eigenschaften geeignet?

Die erste Frage lässt sich am besten beantworten, wenn sich die Bedingungen vor Augen geführt werden, denen Chalkopyrit vor und während des Leaching-Prozesses ausgeliefert ist. Ausgangsmaterial für experimentelle Studien ist üblicherweise ein mikrokristallines Chalkopyrit-Pulver mit Korngrößen von 10-100 μm . Diese Partikel sind den folgenden Prozessen bei Raumtemperatur ausgesetzt: Oberflächenrelaxation und -rekonstruktion sowie atmosphärischer Oxidation. Als Oxidationsprodukte der atmosphärischen Oxidation wurden Eisen-(III)-hydroxid sowie Eisen-(III)-hydroxidoxid^[11,15,16], Eisen-(III)-oxid^[11,17], Eisen-(II)-disulfid^[9], Kupfer-(II)-oxid^[11] und -sulfid^[11,17,18] sowie Di- und Polysulfide^[15,19-24] identifiziert. In wässriger Lösung wurden eine Reihe von Reagenzien zum Auslaugen des Minerals untersucht. Dazu gehören in den häufigsten Fällen sulfat-^[18,21,22,25,26], chlorid-^[21,24,27] und nitrathaltige^[20] Lösungen unter verschiedenen pH- und Temperaturbedingungen. Zusätzlich zu den eben genannten Oxidationsprodukten kommt es in wässriger Lösung abhängig von den Reaktionsbedingungen zur Bildung von elementarem Schwefel^[24,25,27] und Jarosit^[26,28] auf der Oberfläche des Partikels.

Die zweite Frage und deren Unterpunkte a-d bedürfen einer gründlichen Exploration v.a. mit Bezug auf die Größe des Modells und dem damit verbundenem Rechenaufwand. Eine Antwort auf Unterpunkt b liefert das Gibbs-Wulff-Theorem, welches die Konstruktion eines endlichen Kristalls basierend auf der Stabilität von Oberflächen eines beliebigen Festkörpers erlaubt. Für die Modellierung bedeutet dies, dass im Prinzip alle Oberflächen (also unendlich viele) energetisch evaluiert werden müssen. Wie sich im weiteren Verlauf dieser Arbeit (siehe Kapitel 3.2) zeigen wird, lässt sich die Zahl

der zu untersuchenden Oberflächen durch Literaturrecherche und durch Ausnutzung von Symmetrie auf elf reduzieren. Für die Modellierung der Oberflächenoxidation kann in erster Linie die Interaktion des Chalkopyrit-Systems mit Sauerstoff und Wasser in Betracht gezogen werden. Da im industriellen Leaching-Prozess eine Oxidation durch reinen Sauerstoff nicht stattfindet und eine Kombination beider Komponenten die Möglichkeiten der Adsorption auf der Oberfläche massiv anwachsen lässt, wird sich in dieser Arbeit darauf beschränkt, die Oxidation der Oberfläche durch Wasser zu untersuchen, welches an ungesättigte Oberflächenatome gebunden ist. Dabei sollte berücksichtigt werden, dass bestimmte Oxidationsprodukte ohne Sauerstoff möglicherweise nicht gebildet werden können. Werden die Punkte b und c zusammengefasst, ist der Gegenstand der Untersuchungen ein wohl definierter Körper, auf dessen Oberfläche Wasser gebunden ist.

Die Punkte a und d bedingen sich gegenseitig. Während ein Cluster mit einem Durchmesser von 18 Å aus circa 300 Atomen besteht, beinhaltet ein Modell doppelter bzw. dreifacher Größe bezüglich des Durchmessers 1300 bzw. 3400 Atome. Hinsichtlich der Behandlung struktureller Eigenschaften ist die Berechnung der verdoppelten und verdreifachten Systeme mit der Dichtefunktionaltheorie nicht durchführbar. Dafür ist der Einsatz semiempirischer Methoden vorgesehen. Die Berechnungen energetischer und elektronischer Eigenschaften sind mittels Einzelpunktrechnungen innerhalb von Dichtefunktional-basierten Methoden durchführbar. Als Engpass wird sich die Berechnung der optischen Eigenschaften erweisen. Zur Berechnung des optischen Spektrums müssen die Übergänge innerhalb eines hinreichend großen Energiebereichs untersucht werden, der sich aus der Zustandsdichte ergibt. Somit wird die maximale Größe des Modells dadurch limitiert, dass der Energiebereich zur Berechnung des optischen Spektrums sinnvoll ist. Die Summenformel eines oxidierten Clusters mit einem Durchmesser von 18 Å lautet $\text{Cu}_{34}\text{Fe}_{34}\text{S}_{68}\text{H}_{104}\text{O}_{52}$ und enthält somit fast 300 Atome.

Diese Arbeit gliedert sich in einen Theorieabschnitt und einen Ergebnisabschnitt. Der Theorieabschnitt dient dazu, einen Überblick der verwendeten Theorien und Methoden zu geben. Zu diesen gehören die stationäre und zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie, Lösungsmittelleffekte, die Festkörperquantenchemie, korrelierte Methoden und semiempirische Methoden. Zusätzlich werden quantenchemische Techniken zur Modellierung von Oberflächen, das Gibbs-Wulff-Theorem und die Ewaldsummation, welche für die Implementierung einer periodischen semiempirischen Methode benötigt wird, eingeführt.

Im Ergebniskapitel wird eine universell für alle Festkörper gültige systematische Methodik basierend auf dem Gibbs-Wulff-Theorem vorgestellt, um Eigenschaften von nanokristallinen Partikeln zu bestimmen. Die Ergebnisse gliedern sich in vier Teilabschnitte. Im ersten Abschnitt werden am Chalkopyrit-Festkörper Funktionale und Methoden

evaluiert, um das System hinsichtlich der strukturellen, elektronischen und optischen Eigenschaften hinreichend genau beschreiben zu können. Darauf aufbauend werden die Oberflächen von Chalkopyrit in struktureller und energetischer Hinsicht unter Einbeziehung der Oberflächenrekonstruktion untersucht. Mit der Intention Strukturoptimierungen zu beschleunigen, werden im nächsten Unterkapitel zwei semiempirische Methoden (DFTB und GFN-xTB) getestet, für die zuvor eine spezifische Parametrisierung bzw. eine periodische Implementierung notwendig war. Im letzten Kapitel des Ergebnisteils wird die Oberflächenoxidation durch Wasser anhand des Wulff-Clusters untersucht und mit experimentellen XA-, optischen und IR-Spektren verglichen.

KAPITEL 2 | THEORIE UND METHODEN

Dieses Kapitel vermittelt die quantenchemischen Grundlagen sowie methodische Besonderheiten, die zur Berechnung von strukturellen, energetischen, elektronischen und optischen Eigenschaften des Chalkopyritsystems nötig sind. Dabei bildet die Dichtefunktionaltheorie das Fundament, auf deren Basis alle genannten Eigenschaften berechnet werden. Aufbauend auf konventionellen Dichtefunktionalen wird eine zusätzliche Korrektur für schwach gebundene Systeme und ein zusätzliches Potential, welches den Lösungsmittelleffekt auf das System beschreibt, verwendet. Darauf folgend wird, um mittels der Dichtefunktionaltheorie periodische Systeme beschreiben zu können, die Quantenchemie für Festkörper eingeführt. Zur akkuraten Beschreibung der optischen Eigenschaften des Chalkopyrit-Festkörpers wird die GW-Approximation benutzt. Da Oberflächen eine zentrale Rolle in dieser Arbeit einnehmen, wird deren Behandlung innerhalb quantenchemischer Rechnungen erläutert und deren Bezug zu endlichen Systemen hergestellt. Den Abschluss des methodischen Teils bilden die semiempirischen Methoden, die für eine bessere Skalierbarkeit der quantenchemischen Berechnungen verwendet werden sollen.

2.1 DICHTEFUNKTIONALTHEORIE

2.1.1 SCHRÖDINGERGLEICHUNG

Die zentrale Gleichung der Quantentheorie, die universelle Gültigkeit zur Berechnung von elektronischen Eigenschaften von Materie hat, ist die zeitabhängige Schrödingergleichung 2.1:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle. \quad (2.1)$$

Zur Beschreibung der Probleme in der Quantenchemie ohne explizite zeitabhängige Wechselwirkungen ist die stationäre, nicht-relativistische Schrödingergleichung 2.2 Ausgangspunkt für Theorien zur Berechnung elektronischer Eigenschaften.

$$\hat{H} |\Psi(t)\rangle = E |\Psi(t)\rangle \quad (2.2)$$

Der zugehörige Hamiltonoperator 2.3 setzt sich additiv aus den Operatoren der kinetischen Energie der Kerne, der kinetischen Energie der Elektronen, der Kern-Elektron-Anziehung, der Kern-Kern-Abstoßung und der Elektron-Elektron-Abstoßung zusammen.

$$\hat{H} = -\sum_A^K \frac{1}{2M} \nabla_A^2 - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^K \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{B>A}^K \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

Der erste Term aus Gleichung 2.3 wird nach der Born-Oppenheimer-Näherung vernachlässigt, da die Kerne aufgrund ihrer, im Vergleich zu den Elektronen, wesentlich größeren Masse ($M \gg m$) träger sind. Damit wird der vierte Term aus Gleichung 2.3 zu einer Konstanten, die unabhängig von der Eigenwertgleichung berechnet werden kann. Somit ist der elektronische Hamiltonoperator nur abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen, der Kern-Elektron-Anziehung und der Elektron-Elektron-Abstoßung.

2.1.2 HOHENBERG-KOHN THEOREME UND KOHN-SHAM GLEICHUNGEN

Der Grundgedanke der DFT spiegelt sich in den Hohenberg-Kohn Theoremen^[29] wieder. Das erste Theorem besagt, dass es einen eins-zu-eins-Zusammenhang zwischen der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ und der Grundzustandsenergie eines Systems gibt, was auch im Umkehrschluss im Prinzip den Hamiltonoperator eindeutig bestimmt. Das zweite Theorem sagt aus, dass diejenige Dichte, die die Energie des Funktionals minimiert, die Grundzustandsdichte ist. Die Theoreme treffen allerdings keine Aussage über die explizite Gestalt des Operators, der die Grundzustandsdichte bestimmt. Anwendbar wurde die DFT mit der Einführung eines Austausch-Korrelationsterms und einer orbitalen Basis zur Berechnung des Ausdrucks der kinetischen Energie durch Kohn und Sham^[30] (KS) entsprechend der Hartree-Fock-Theorie. Der zugehörige Hamiltonoperator hat die Form, gemäß dem elektronischen Hamiltonoperator aus Gleichung 2.3:

$$\hat{H}^{\text{KS}} |\psi_i\rangle = \left. -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \int \frac{\rho_j}{r_{ij}} d\mathbf{r}_j + v_i^{\text{XC}} \right| \psi_i \rangle. \quad (2.4)$$

Dabei sind die ersten drei Terme analog zur Hartree-Fock-Theorie der kinetische Energieterm, das klassische Elektron-Kern-Potential und die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen, welche im Unterschied zur Hartree-Fock-Theorie auch die Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst beinhaltet. Der grundlegende Unterschied ist jedoch die Verwendung eines Austausch-Korrelationspotentials v_i^{XC} , das die Fehler der kinetischen Energie nicht-wechselwirkender Teilchen kompensiert sowie die Elektronenkorrelation berücksichtigt. Unter den Austausch-Korrelationsfunktionalen gibt es zum heutigen Zeitpunkt eine Vielzahl an Variationen, die grob in die folgenden Klassen einge-

teilt werden können: LDA-, GGA-, meta-GGA-, Hybrid und Doppelhybrid-Funktionale. Eine Implementierung der gängigsten Funktionale findet sich in der libXC^[31] wieder. Innerhalb dieser Reihe wird das Austausch-Korrelationspotential durch Terme höherer Ordnung in der Elektronendichte bzw. orbitalabhängig beschrieben. Dies geht im Allgemeinen auch mit einem erhöhten Rechenaufwand einher. Da in dieser Arbeit die GGA-Funktionale revPBE^[32] und HCTH407^[33] verwendet werden, wird kurz auf diese eingegangen. Die Generalized Gradient Approximation (GGA) bezieht neben der Dichte selbst auch deren Gradienten zur Näherung des Austausch-Korrelationspotentials mit ein, was die Inhomogenität der Elektronendichte in der Regel besser beschreibt als die lokale Dichteanäherung (LDA). Das revPBE-Funktional beruht auf dem häufig verwendeten PBE^[34,35] Funktional, dessen Parameter fundamentale Konstanten sind. Geändert wurde im revPBE-Funktional nur ein Parameter, der den mittleren absoluten Fehler für atomare Energien von 0.043 auf 0.004 Hartree und für Atomisierungsenergie von 8.1 auf 4.9 kcal/mol absenkt. Dieses Funktional eignet sich besonders gut zur strukturellen Beschreibung der hier untersuchten Chalkopyrit-Systeme. Das HCTH407-Funktional beruht auf Termen mit 15 Parametern, welche an einen Testsatz aus 407 atomaren und molekularen Systemen angepasst wurden. Die Genauigkeit, gemessen an Gesamtenergien von Atomen und Atomisierungsenergien, Ionisierungspotentialen, Elektronenaffinitäten, Protonenaffinitäten und Dissoziierungsenergien von Molekülen, entspricht praktisch der des Hybrid-Funktional B3LYP bei deutlich geringerem Rechenaufwand. Im späteren Teil (siehe Kapitel 3.1.3) dieser Arbeit wird gezeigt, dass dieses Funktional ebenfalls die elektronischen Eigenschaften der hier untersuchten Chalkopyrit-Systeme mit hinreichender Genauigkeit reproduzieren kann.

2.1.3 ZEITABHÄNGIGE KOHN-SHAM GLEICHUNGEN UND LRTDDFT

In Analogie zum ersten Hohenberg-Kohn-Theorem zeigten Runge und Gross^[36], dass es einen eins-zu-eins-Zusammenhang zwischen der zeitabhängigen Dichte $\rho(\mathbf{r}, t)$ und dem zeitabhängigen Potential $v(\mathbf{r}, t)$ gibt. Somit bestimmt die zeitabhängige Dichte die Dynamik eines beliebigen Systems. Die zeitabhängige KS-Gleichung ergibt sich gemäß Gleichung 2.4 zu:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \left| \psi_i(\mathbf{r}, t) \right\rangle = \left(-\frac{\Delta}{2} - v^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_i^{\text{XC}}(\mathbf{r}, t) \right) \left| \psi_i(\mathbf{r}, t) \right\rangle \quad (2.5)$$

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (2.6)$$

Eine Methode der praktischen Umsetzung der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) ist es, die Reaktion eines Systems auf ein äußeres elektrisches Feld mit Hilfe

einer linearen Antwortfunktion zu berechnen. Wendet man eine kleine frequenzabhängige Störung auf das System an, so formulierten Bauernschmitt und Ahlrichs^[37] als Antwort des nicht wechselwirkenden Kohn-Sham-Systems die Dichte zum Zeitpunkt $t > t_0 = 0$ als:

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = \int \chi^{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \left[v^{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}'', \omega)}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} d\mathbf{r}'' + \int \frac{\delta^2 E^{\text{XC}}}{\delta \rho_{\mathbf{r}'} \delta \rho_{\mathbf{r}''}} \rho(\mathbf{r}'', \omega) d\mathbf{r}'' \right] d\mathbf{r}' \quad \text{mit} \quad (2.7)$$

$$\chi^{\text{KS}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{i,k} \left(\frac{\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \psi_k^*(\mathbf{r}')}{\omega - (\varepsilon_k - \varepsilon_i)} - \frac{\psi_i(\mathbf{r}) \psi_k^*(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}') \psi_k(\mathbf{r}')}{\omega + (\varepsilon_k - \varepsilon_i)} \right). \quad (2.8)$$

Hierbei ist χ^{KS} die Antwortfunktion des nicht-wechselwirkenden Kohn-Sham-Systems, k und i sind die Indizes für jeweils unbesetzte und besetzte Orbitale und E^{XC} ist die Austausch-Korrelationsenergie. Aus Gleichung 2.8 wird ersichtlich, dass Polstellen für die Einzelanregungen $\varepsilon_i \rightarrow \varepsilon_k$ existieren. Casida^[38] zeigte, dass es genügt ein Eigenwertproblem (Gleichung 2.9) zu lösen, um diese Polstellen in χ^{KS} auszumachen.

$$\mathbf{\Omega F} = \omega^2 \mathbf{F} \quad (2.9)$$

Dabei entsprechen die Eigenwerte ω den Anregungsenergien und die Oszillatorenstärke lässt sich aus den Eigenvektoren \mathbf{F} berechnen. In der hier verwendeten lrTDDFT-Version^[39] sind die Elemente der $\mathbf{\Omega}$ -Matrix in der Casida-Gleichung wie folgt definiert

$$\Omega_{ij\sigma, kq\tau} = \delta_{ik} \delta_{jq} \delta_{\sigma\tau} \varepsilon_{ij\sigma}^2 + 2 \sqrt{f_{ij\sigma} \varepsilon_{ij\sigma} f_{kq\tau} \varepsilon_{kq\tau}} K_{ij\sigma, kq\tau}, \quad (2.10)$$

wobei $\varepsilon_{ij\sigma} = \varepsilon_{j\sigma} - \varepsilon_{i\sigma}$ Energiedifferenzen und f Differenzen von Besetzungszahlen sind. Die Indizes ij, kq und σ, τ gehören jeweils zu besetzten und unbesetzten Orbitalen sowie deren Spinkomponente. Die Kopplungsmatrix $K_{ij\sigma, kq\tau}$ spaltet sich in einen RPA- und einen XC-Teil mit $n_{ij}(\mathbf{r}) = \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r})$ als Matricelemente der Dichte gemäß

$$K_{ij\sigma, kq\tau}^{\text{RPA}} = \int \int \frac{n_{ij\sigma}^*(\mathbf{r}) n_{kq\tau}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad \text{und} \quad (2.11)$$

$$K_{ij\sigma, kq\tau}^{\text{XC}} = \int \int n_{ij\sigma}^*(\mathbf{r}) \frac{\delta^2 E^{\text{XC}}}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) \delta \rho_{\tau}(\mathbf{r}')} n_{kq\tau}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.12)$$

auf. Der Faktor $K_{ij\sigma, kq\tau}^{\text{RPA}}$ beschreibt den Effekt einer linearen Antwort der Elektronendichte anhand der elektrostatischen Elektronenwechselwirkung. Das zeitabhängige Austausch-Korrelationspotential wird üblicherweise als lokal in der Zeit angesehen (adiabatische Näherung), d.h. die Grundzustandsdichte beschreibt die Gestalt des Aus-

tausch-Korrelationspotentials.

2.1.4 DISPERSIONSKORRIGIERTE DICHTEFUNKTIONALTHEORIE

Die konventionelle Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie liefert für schwach gebundene Systeme, insbesondere für auf einer Oberfläche adsorbierte Moleküle, keine hinreichend gute Beschreibung, weil die Dispersionskräfte nicht richtig beschrieben werden. Korrelierte Methoden beinhalten diese Wechselwirkung intrinsisch, sind aber aufgrund des hohen Rechenaufwands nicht für alle Probleme anwendbar. Eine Alternative stellen dispersionskorrigierte DFT-Methoden, wie die Verwendung von expliziten van-der-Waals-Funktionalen^[40,41] oder die energiebasierten Dispersionskorrekturen^[42] dar. Letzterer Ansatz wird in dieser Arbeit verwendet, da die DFT-D3-Methode mit der Becke-Johnson^[43,44] (BJ)-Dämpfungsfunktion hinreichend genaue Ergebnisse bei geringem Rechenaufwand liefert. Die D3-BJ-Energiekorrektur E^{disp} in Gleichung 2.13 wird zur KS-Energie addiert.

$$E^{\text{disp}} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8} \frac{s_n C_n^{AB}}{r_{AB}^n + [f_{d,n}]^n} + \sum_{ABC} f_d(\bar{r}_{ABC}) \frac{C_9^{ABC} (3 \cos \theta_a \cos \theta_b \cos \theta_c + 1)}{(r_{AB} r_{BC} r_{CA})^3} \quad (2.13)$$

Der erste Term in Gleichung 2.13 ist der Zwei-Zentren-Term, der üblicherweise 90 bis 95% der Dispersionsenergie ausmacht. Die C_6 -Koeffizienten können mit Hilfe von TDDFT aus der Casimir-Polder-Formel^[45] berechnet werden. Weiter ist s_n ein Skalierungsfaktor, der nur für $n > 6$ angepasst wird, um das richtige asymptotische Verhalten der Dispersionsenergie für $r \rightarrow \infty$ sicherzustellen. Die Becke-Johnson-Dämpfungsfunktion $f_{d,n}$ ist eine empirische Komponente, die sicherstellt, dass das korrekte asymptotische Verhalten für $r \rightarrow 0$ gewährleistet ist bzw. artifizielle Repulsionsbeiträge vermieden werden. Der zweite Term in Gleichung 2.13 ist der Drei-Zentren-Term, der den Tripel-Dipol-Term C_9^{ABC} , die Winkelabhängigkeit θ des Drei-Körper-Systems, dessen Abstände sowie eine Dämpfungsfunktion f_d enthält.

2.2 LÖSUNGSMITTELMODELLE

Lösungsmittel beeinflussen durch elektrostatische und koordinative Wechselwirkungen die geometrische und elektronische Struktur gelöster Systeme. Es gibt prinzipiell zwei Arten der Modellierung, explizite Modelle und Kontinuumsmodelle. Explizite Modelle erfordern eine große Anzahl an Lösungsmittelmolekülen, was mit einem hohen Rechenaufwand einhergeht. Um diesen zu verringern, werden explizite Modelle oft über eine Kombination aus quantenmechanischen mit molekularmechanischen (QM/MM) Simulationen^[46] gekoppelt. Soll allerdings explizit die quantenmechanische Information des

Lösungsmittels untersucht werden, ist dies nicht im vollen Umfang möglich. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit für die innere Solvensschale das Lösungsmittel explizit mit in das Modell aufgenommen, während der Rest des Solvens implizit berechnet wird. Einen Überblick zu den Kontinuumsmodellen liefern die Referenzen 47 und 48. Sie basieren auf einer gemittelten Beschreibung des Solvenseffektes anhand weniger makroskopischer Parameter. Das Lösungsmittel selbst wird als polarisierbares Kontinuum (PCM) behandelt, während der gelöste Stoff eine Kavität in diesem Medium darstellt. Der Destabilisierung des Systems aufgrund der Erzeugung einer Kavität stehen die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen der molekularen Ladungsdichte und dem polarisierbaren Kontinuum gegenüber. Aufgrund dieser gegenseitigen Beeinflussung muss die Wechselwirkungsenergie selbstkonsistent berechnet werden. Das hier verwendete kontinuierliche Solvensmodell (CSM)^[49] basiert auf der Kavität, die über eine Verteilungsfunktion $g(\mathbf{r})$ des gelösten Stoffes beschrieben wird. Der elektrostatische Effekt des Solvens ist durch eine räumlich variierende Permittivität

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = 1 + (\varepsilon_r - 1)g(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

gegeben, wobei ε_r die relative Permittivität ist. Die elektrostatische Energie

$$E_C(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.15)$$

bzw. zunächst das elektrostatische Potential $\Phi(\mathbf{r})$ wird durch das Lösen der Poisson-Gleichung

$$\nabla(\varepsilon(\mathbf{r})\nabla\Phi(\mathbf{r})) = -4\pi\rho(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

für die Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$ erhalten. Die zu Gleichung 2.15 gehörige Gibbs-Solvatationsenthalpie wird durch die Differenz der Energien in der Gasphase und in Lösung berechnet. Neben dem elektrostatischen Beitrag zur Gibbs-Solvatationsenthalpie werden alle anderen Terme, wie die Bildungsenthalpie der Kavität, die kurzreichweitigen Repulsions- sowie Dispersionsterme zusammengefasst ermittelt und über $\Delta G_{\text{geometrisch}} \approx \gamma A$ approximiert. Die Konstante γ wird an experimentelle Gibbs-Solvatationsenthalpien angepasst. Ein grundlegendes Problem impliziter Solvatationsmodelle ist die Definition der Kavität. Die Größe der Kavität wird hier durch ein effektives Lennard-Jones-Potential

$$u(\mathbf{r}) = u_0 \sum_A \left(\frac{R_A^{\text{vdW}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right)^{12}, \quad (2.17)$$

mit u_0 als Justierparameter für experimentelle molare Volumina von Solvensmolekülen und R_A^{vdW} den atomaren van-der-Waals-Radien kontrolliert. Die Verteilungsfunktion

$$g(\mathbf{r}) = \exp\left(-\frac{u(\mathbf{r})}{k_B T}\right) \quad (2.18)$$

bestimmt letztendlich die Oberfläche der Kavität zu $A = \int \|\nabla g(\mathbf{r})\|$.

2.3 FESTKÖRPERQUANTENCHEMIE

Die Kristallstruktur ist im Idealkristall periodisch und damit translationsinvariant. Daher ist auch das elektronische Potential

$$\mathcal{V}(\mathbf{R}) = \mathcal{V}(\mathbf{R} + \mathbf{T}) \quad (2.19)$$

räumlich-periodisch. Die Vektoren

$$\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z} \quad \text{und} \quad (2.20)$$

$$\mathbf{R} = r_1 \mathbf{a}_1 + r_2 \mathbf{a}_2 + r_3 \mathbf{a}_3 \quad r_1, r_2, r_3 \in \mathbb{R} \quad (2.21)$$

stellen jeweils eine beliebige räumliche Translation bzw. einen beliebigen Raumpunkt beruhend auf den Bravais-Gittervektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 und \mathbf{a}_3 des realen Raumes dar. Wegen der physikalischen Gleichwertigkeit aller Raumpunkte \mathbf{R} mit den Raumpunkten $\mathbf{R} + \mathbf{T}$ ist auch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an diesen zwei Punkten gleich, was bedeutet, dass sich die Wellenfunktionen nur um einen Phasenfaktor vom Betrag eins unterscheiden dürfen. Dieses wird als Theorem von Bloch bezeichnet:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}). \quad (2.22)$$

Analog zum Ortsvektor \mathbf{R} wird der Wellenvektor

$$\mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3 \quad k_1, k_2, k_3 \in \mathbb{R} \quad (2.23)$$

als Linearkombination primitiver Gittervektoren \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 und \mathbf{b}_3 des reziproken Raumes erhalten. Die ebene Welle $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}}$, ein Phasenfaktor, ist der Charakter χ der irreduziblen Darstellung $\Gamma_{\mathbf{k}}$ unter der Symmetrieoperation \mathbf{T} der unendlichen Translationsgruppe. Dabei ist $\mathbf{k} \cdot \mathbf{T} = 2\pi/n$ mit $n \in \mathbb{Z}$. Zwei Blochfunktionen gehören immer zu zwei verschiedenen irreduziblen Darstellungen. Da der Überlappungsoperator $\mathbf{1}$ totalsymmetrisch ist, sind zwei Blochfunktionen zueinander orthogonal. Für die Matrixelemente des Hamiltonoperators ergeben sich aus $\langle \varphi_{\mu}^{\mathbf{k}_i} | \hat{H} | \varphi_{\nu}^{\mathbf{k}_j} \rangle = H_{\mu\nu} \delta_{ij}$ Vereinfachungen für die Fock-

matrix in der Art, dass sie in Diagonalblöcke zerlegt werden kann. Weiter ist in dieser Gleichung \mathbf{k} der Wellenvektor, der durch die Eigenwerte $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}}$ des Translationsoperators \mathcal{T} mit $\mathcal{T}\mathbf{R} = \mathbf{R} + \mathbf{T}$ bestimmt ist.

Gemäß dem Theorem von Bloch lösen Funktionen der Form

$$\begin{aligned}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) \quad \text{mit} \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{R} + \mathbf{T}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) \\ \mathcal{T}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{T})}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{R} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{R} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{T}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})\end{aligned}\quad (2.24)$$

die Schrödingergleichung für periodische Strukturen. Die gitterperiodische Funktion $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})$ ist als ein Satz ebener Wellen gegeben durch:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{G}}^{G_{cut}} c_{\mathbf{G},\mathbf{k}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}}. \quad (2.25)$$

Der Vektor \mathbf{G} ist der reziproke Gittervektor:

$$\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3 \quad m_1, m_2, m_3 \in \mathbb{Z}. \quad (2.26)$$

Die Vektoren $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ und \mathbf{b}_3 sind den Bravais-Gittervektoren $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ und \mathbf{a}_3 des realen Raumes so zugeordnet, dass sie orthogonal auf den jeweils beiden Vektoren mit unterschiedlichen Indizes stehen.

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V_{EZ}}(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{V_{EZ}}(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{V_{EZ}}(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \quad (2.27)$$

Dadurch gilt die folgende Orthogonalitätsrelation:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (2.28)$$

Bei Multiplikation der realen und der reziproken Gittervektoren wird das Skalar aus der Summe über die Koeffizienten von gleichen Indizes erhalten:

$$\mathbf{T} \cdot \mathbf{G} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i \cdot \sum_{j=1}^3 m_j \mathbf{b}_j = 2\pi \sum_{i=1}^3 n_i m_i. \quad (2.29)$$

Durch Kombination der Gleichungen 2.24 und 2.25 erhält man ein Kristallorbital - in Analogie zu Molekülorbitalen - als Linearkombination ebener Wellen:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{G}}^{G_{cut}} c_{\mathbf{G},\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{R}} \quad (2.30)$$

BORN-VON KÁRMÁN-RANDBEDINGUNG

Für die Kombination der Koeffizienten des Produkts $\mathbf{k} \cdot \mathbf{T} = 2\pi(k_1 n_1 + k_2 n_2 + k_3 n_3)$ gibt es unendlich viele Möglichkeiten und somit auch unendlich viele Blochfunktionen. In der Praxis beschränkt man sich auf eine endliche Anzahl an \mathbf{k} -Vektoren (hier: κ -Punkte), die so gewählt werden, dass ψ_κ gitterperiodisch zu einer Hauptregion, die durch die Vektoren $N_j \mathbf{a}_j$ aufgespannt wird, ist. Die Born-von Kármán (BvK) -Randbedingung stellt eine Erweiterung der periodischen Randbedingungen dar. Die Anwendung des Bloch-Theorems führt zu:

$$\begin{aligned} \psi_\kappa(\mathbf{R} + \sum_j^3 N_j \mathbf{a}_j) &= e^{i\mathbf{k} \cdot \sum_j^3 N_j \mathbf{a}_j} \psi_\kappa(\mathbf{R}) = \psi_\kappa(\mathbf{R}) \\ \Rightarrow 1 &\stackrel{!}{=} e^{i \sum_j^3 N_j \mathbf{a}_j \cdot \mathbf{k}} = e^{2\pi i \sum_j^3 k_j N_j}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Um diese Forderung zu erfüllen, muss $\sum_j^3 k_j N_j = \sum_j^3 n_j$ eine ganze Zahl sein. Damit folgt:

$$\kappa_n : \mathbf{k} \rightarrow \sum_j^3 \frac{n_j}{N_j} \mathbf{b}_j \quad (2.32)$$

Da $n \in \mathbb{N}$ gibt es immer noch unendlich viele Blochfunktionen. Daraus folgt zum einen, dass die Menge aller \mathbf{k} rationale Zahlen sein müssen und zum anderen, dass die Anzahl der erlaubten Werte für den \mathbf{k} -Vektor innerhalb der Brillouinzone des reziproken Gitters direkt durch die Anzahl der primitiven Zellen in der Hauptregion gegeben ist. Wegen der Periodizität der Blochfunktion bzw. der Phasenfaktoren ist es ausreichend, sich auf die erste Brillouinzone zu beschränken, also $n_j \in \{0, \dots, N_j\}$ zu setzen.

$$0 \leq \kappa_j \leq \mathbf{b}_j \quad \text{bzw.} \quad -\frac{1}{2} \mathbf{b}_j \leq \kappa_j \leq \frac{1}{2} \mathbf{b}_j \quad (2.33)$$

Die Umsetzung der BvK-Randbedingung erfolgt zumeist über das Monkhorst-Pack-Gitter^[50], welches die κ_n auf einem äquidistanten Gitter im Raum verteilt. Dabei werden die Faktoren n_j/N_j aus Gleichung 2.32 durch $u_n = (2n - q - 1)/2q$ mit $n = 1, 2, 3, \dots, q$ substituiert, sodass q die Gesamtanzahl an κ_n -Punkten bestimmt. Als Resultat erhält man q^3 äquidistante κ_n -Punkte, deren Anzahl sich gegebenenfalls unter Ausnutzung von Symmetrie weiter verkleinern lässt.

2.4 GW-APPROXIMATION UND BETHE-SALPETER GLEICHUNG

Die GW-Approximation ist eine auf Green-Funktionen basierende Methode, um Elektronenkorrelation zu behandeln. Die zentrale Größe ist in Analogie zum Austausch-

Korrelationspotential in der DFT die Selbstenergie Σ , welche die Elektronenkorrelation beschreibt. In der verwendeten G_0W_0 -Näherung werden anstelle von Orbitalenergien Quasipartikel-Energien^[51] ausgehend von einem effektiven, nicht-wechselwirkenden Hamiltonoperator (z.B. dem KS-Hamiltonoperator mit den zugehörigen Eigenwerten $\varepsilon_i^{\text{KS}}$)

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^{\text{KS}} + Z_i^{\text{KS}} \langle \psi_i^{\text{KS}} | \Sigma(\varepsilon_i^{\text{KS}}) + \varepsilon_i^{\text{EXX}} - v_i^{\text{XC}} | \psi_i^{\text{KS}} \rangle \quad (2.34)$$

mit der Renormierungskonstante Z_i^{KS} , den Beiträgen des exakten Austauschs $\varepsilon_i^{\text{EXX}}$ gemäß der Hartree-Fock-Theorie und abzüglich des Austausch-Korrelationspotentials v_i^{XC} berechnet. In der hier verwendeten periodischen Implementierung ist Σ , expandiert in ebenen Wellen \mathbf{G} und \mathbf{G}' , gegeben durch:

$$\Sigma_{n,\mathbf{k}} = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \sum_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \sum_{\mathbf{q}}^{1.\text{BZ}} \sum_m \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} W_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega') \times \frac{\rho_{m,\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \rho_{m,\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{n,\mathbf{k}^*}(\mathbf{G}')}{\omega + \omega' - \varepsilon_{m,\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\text{KS}} + i\eta * \text{sgn}(\varepsilon_{m,\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\text{KS}} - \mu)} d\omega'. \quad (2.35)$$

Der Vektor \mathbf{q} berücksichtigt alle \mathbf{k} -Punkte in der ersten Brillouinzone, m läuft über alle Orbitale/ Bänder, $\rho_{m,\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{n,\mathbf{k}}$ sind Matrixelemente der Paardichte und μ das chemische Potential. Das Coulombpotential

$$W_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega') = \frac{4\pi}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|} (\varepsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) - \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}) \frac{1}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}'|} \quad (2.36)$$

ist bestimmt durch das Inverse der dielektrischen Funktion $\varepsilon_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}$, welche innerhalb der RPA-Approximation^[52] behandelt wird. Die GW-Eigenwerte werden benutzt, um die Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE)^[53], welche die Effekte der Elektron-Loch-Wechselwirkung berücksichtigt, zu lösen. Gemäß Referenz 54 kann die BSE in eine effektive zwei-Partikel-Form gebracht werden, welches dem Lösen eines Eigenwertproblems ähnlich der Casida-Gleichung entspricht. Aus den Eigenwerten und den Eigenvektoren können Größen, wie beispielsweise die frequenzabhängige dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ berechnet werden, deren Imaginärteil im optischen Limit ($\mathbf{q} \rightarrow 0$) das optische Absorptionsspektrum liefert.

2.5 OBERFLÄCHEN

Für die meisten quantenchemischen Festkörperprogramme, die auf ebenen Wellen basieren, existiert ausschließlich eine dreidimensional periodische Implementierung.

Für die Behandlung von Oberflächen muss die Zelle in Richtung des Oberflächennormalenvektors artifiziell vergrößert werden, sodass eine Wechselwirkung zwischen periodischen Bildern in dieser Richtung aufgehoben wird. Als Indikator für die Größe der Vakuumregion kann das elektrostatische Potential $\phi(z)$ herangezogen werden, welches einen konstanten Wert ϕ_∞ im Vakuum annimmt. Eine weitere wichtige Größe ist die Austrittsarbeit Φ , welche nötig ist, um ein Elektron aus einem Festkörper bei 0 K zu entfernen. Wird eine Oberfläche betrachtet, so muss zusätzlich $\phi(z) \rightarrow \infty$ (Gleichung 2.37) überwunden werden.

$$\Phi = \phi_\infty + E_{N-1} - E_N \quad (2.37)$$

$$= \Delta\phi - \varepsilon_F \quad (2.38)$$

Ein anderer äquivalenter Ausdruck für Φ ist in Referenz 55 gegeben. Dabei ist ε_F die Fermienergie des Festkörpers und $\Delta\phi = \phi_\infty - \phi_{FK}$ (Gleichung 2.38) die Änderung des elektrostatischen Potentials über die Oberflächendipolschicht, welche durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der Elektronen im Vakuum entsteht.

Anders als bei Metallen werden bei Halbleiteroberflächen (die in dieser Arbeit behandelt werden) gerichtete Bindungen gebrochen, was sehr instabile Zustände erzeugt^[56]. Deshalb ist auch der Relaxations- bzw. Rekonstruktionseffekt dieser Oberflächen stärker ausgeprägt als bei Metalloberflächen und kann sich strukturell über eine große Zahl von Oberflächenelementarzellen erstrecken^[57], was zur Folge hat, dass für die Behandlung von Rekonstruktionsprozessen Oberflächensuperzellen untersucht werden müssen.

2.6 GIBBS-WULFF-THEOREM

Bereits 1878 formulierte Gibbs^[58], dass ein Kristall die Gestalt einnimmt, die seine gesamte freie Oberflächenenthalpie G^{OF} minimiert.

$$G^{OF} = \sum_i \gamma_i^{OF} \cdot A_i \quad (2.39)$$

A_i und γ_i^{OF} sind dabei jeweils der Flächeninhalt sowie die freie Oberflächenenthalpie der Oberflächen in verschiedenen Lotrichtungen. Der Beweis des Theorems kann Referenz 59 oder 60 entnommen werden. Die geometrische Interpretation lieferte Wulff^[61], der erkannte, dass die Länge der Flächennormalen einer Oberfläche direkt proportional zu dessen freier Oberflächenenthalpie γ_i^{OF} ist. Somit ist die Gestalt des Kristalls durch die, ausgehend von einem beliebigen Ursprung, Oberflächenebenen an den Endpunkten der Flächennormalenvektoren gegeben. Das Gibbs-Wulff-Theorem liefert damit einen alternativen Ansatz zu den strukturgenerierenden Methoden wie Molekulardynamik

oder genetischen Algorithmen zur Generierung molekularer Cluster.

2.7 EWALDSUMMATION

Bei Verbindungen mit partiell ionischem Charakter spielen langreichweitige elektrostatische Effekte eine entscheidende Rolle. Die Berechnung des elektrostatischen Potentials $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ kann im Fall großer Abstände mittels direkter Summation über Punktladungen erfolgen. Dieser Term hat eine $1/r$ -Abhängigkeit und kann für periodische Systeme nicht direkt summiert werden, da die Summe der $1/r$ -Wechselwirkungen in dreidimensionalen Gittern im Allgemeinen nicht konvergent ist. In der Ewald-Methode wird das Potential in zwei Terme aufgespalten, die für sich betrachtet schnelle Konvergenz zeigen. Die Zerlegung erfolgt in einen direkten (kurzreichweitigen) und in einen reziproken (langreichweitigen) Teil gemäß:

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = \mathcal{V}^{\text{rez}}(\mathbf{r}) + \mathcal{V}^{\text{dir}}(\mathbf{r}) = \sum_J q_J \mathcal{V}_J^{\text{rez}} + \sum_J q_J(\mathbf{r}) \mathcal{V}_J^{\text{dir}}(\mathbf{r}). \quad (2.40)$$

Dabei wird das Potential $\mathcal{V}^{\text{rez}}(\mathbf{r})$ durch Ladungsverteilungen $\rho(\mathbf{r})$ mit der Halbwertsbreite σ erzeugt, die an den Positionen der Ionen J zentriert sind.

$$\rho(\mathbf{r}) = q_J \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{3/2}} e^{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{d}_J|^2}{2\sigma^2}} = q_J \varepsilon^3 \pi^{-3/2} e^{-\varepsilon^2 |\mathbf{r}-\mathbf{d}_J|^2} \quad (2.41)$$

ε ist ein frei wählbarer Parameter, der angepasst wird, sodass schnelle Konvergenz erreicht wird, da er unabhängig von der Summe der Potentiale \mathcal{V}^{rez} und \mathcal{V}^{dir} ist. Dies führt auf die folgenden Terme für die direkten und reziproken Potentiale, deren Herleitung im Anhang A gegeben ist:

$$\mathcal{V}^{\text{rez}}(\mathbf{d}_I) = \frac{4\pi}{V_{\text{Zelle}}} \sum_J q_J \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{e^{-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\varepsilon^2}}}{|\mathbf{G}|^2} \cos(\mathbf{G} \cdot \mathbf{d}_{IJ}) - \frac{\pi}{V_{\text{Zelle}} \varepsilon^2} \quad (2.42a)$$

$$\mathcal{V}^{\text{dir}}(\mathbf{d}_I) = \sum_J q_J \sum_{\mathbf{R}_N} \frac{\text{erfc}(\varepsilon |\mathbf{d}_I - \mathbf{d}_J - \mathbf{R}_N|)}{|\mathbf{d}_I - \mathbf{d}_J - \mathbf{R}_N|} - \delta_{IJ} \frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \quad (2.42b)$$

$$\mathcal{V}(\mathbf{d}_I) = \sum_J q_J \left(\mathcal{V}_J^{\text{dir}}(\mathbf{d}_I) + \mathcal{V}_J^{\text{rez}}(\mathbf{d}_I) \right) = \sum_J q_J M_{IJ}. \quad (2.42c)$$

Hierbei ist \mathbf{R}_N der Ortsvektor der N -ten Zelle im Kristall. \mathbf{d}_J ist der Ortsvektor der Ladung q_J bezüglich des Zellursprungs. \mathbf{G} sind die reziproken Gittervektoren (vgl. Gleichung 2.26).

2.8 SEMIEMPIRISCHE METHODEN

Wie im Abschnitt 2.5 angemerkt, ist für die Untersuchung von Rekonstruktionsprozessen eine Oberflächensuperzelle nötig. Abhängig von der Orientierung der Oberfläche und der Zahl der atomaren Lagen können die Modelle schnell eine Anzahl von mehreren hundert Atomen erreichen. Die Verwendung einer semiempirischen Methode zur Beschreibung der strukturellen und energetischen Eigenschaften bedeutet vor allem für Strukturoptimierungen einen enormen Zeitgewinn. Im Folgenden werden zwei tight-binding Methoden vorgestellt, die jede für sich Vor- und Nachteile mit sich bringen. Während die Geometry-Frequency-Noncovalent-eXtended-Tight-Binding (GFN-xTB)-Methode^[62] ohne weiteren Mehraufwand für molekulare Rechnungen verwendet werden kann, müssen, falls nicht existent, für die Density-Functional-Tight-Binding (DFTB)-Methode^[63] Parametersätze erzeugt werden, um strukturelle sowie elektronische Eigenschaften zu bestimmen. So wurde beispielsweise in der Vergangenheit für einen Parametersatz Ti-X mit X=Ti, C, N, O, S^[64] gezeigt, dass innerhalb des DFTB-Formalismus sowohl molekulare als auch Festkörpereigenschaften mit chemischer Genauigkeit bestimmt werden können. Hinsichtlich der Verwendbarkeit für periodische Rechnungen besteht beim GFN-xTB die Notwendigkeit einer Implementierung, während diese für DFTB bereits vorliegt. Die im vorausgegangenen Kapitel behandelte Ewaldsummation wird für die periodische GFN-xTB-Implementierung erforderlich.

2.8.1 DFTB

Der zur Gleichung 2.4 gehörende Energieausdruck als Funktional der Elektronendichte kann wie folgt formuliert werden

$$E^{\text{DFT}}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_k n_k \left\langle \psi_k \left| -\frac{\Delta}{2} - v^{\text{ext}} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v^{\text{XC}} \right| \psi_k \right\rangle, \quad (2.43)$$

wobei v^{ext} dem Elektron-Kern-Potential entspricht und n_k die Besetzungszahl ist. Ausgehend vom Energieausdruck E^{DFT} der Gleichung 2.43 kann der Energieausdruck für die Density-Functional-Tight-Binding (DFTB)-Methode^[65] E^{DFTB} abgeleitet werden. Für den Energieterm wird eine Fluktuation $\delta\rho$ in der Startelektronendichte ρ_0 , welche

eine Superposition von Referenzdichten freier, neutraler Atome ist, angesetzt¹.

$$\begin{aligned}
 E^{\text{DFTB}}[\rho_0 + \delta\rho] &\approx \sum_k n_k \left\langle \psi_k \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int' \frac{\rho'_0}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + v^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v^{\text{xc}}[\rho_0] \right| \psi_k \right\rangle \\
 &\quad - \frac{1}{2} \int \int' \frac{\rho'_0 \rho_0}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} - \int v^{\text{xc}}[\rho_0] \rho_0 + E_{\text{xc}}[\rho_0] \\
 &\quad + \frac{1}{2} \int \int' \left(\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E^{\text{xc}}[\rho_0]}{\delta\rho\delta\rho'} \Big|_{\rho_0, \rho'_0} \right) \delta\rho\delta\rho' \quad (2.44)
 \end{aligned}$$

Standard – also nicht-ladungsselbstkonsistentes – DFTB vernachlässigt Terme zweiter und höherer Ordnung in $\delta\rho$. Zur Gesamtenergie tragen nur die ersten zwei Zeilen aus Gleichung 2.44 bei.

MATRIXELEMENTE

Die Berechnung der Matrixelemente erfolgt durch Einführen einer minimalen Valenzbasis^[66] unter Verwendung von Linearkombinationen atomarer Orbitale (LCAO - Ansatz):

$$\psi_k = \sum_A \sum_{\mu \in A} c_{\mu k} \phi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A). \quad (2.45)$$

Dabei sind ϕ_μ die atomaren Basisfunktionen, welche aus einem Produkt von Slater- und Kugelflächenfunktionen des Orbitals μ bestehen und $c_{\mu k}$ sind die zugehörigen Koeffizienten. Durch selbstkonsistentes Lösen einer modifizierten Kohn-Sham-Gleichung^[66] für ein freies, neutrales Atom innerhalb eines DFT-LDA-Formalismus werden die Entwicklungskoeffizienten bestimmt.

Die Berechnung der Matrixelemente wird über die (komprimierten) atomaren Basisfunktionen ausgeführt, wobei einige Beiträge vernachlässigt werden können:

$$H_{\mu\nu}^0 = \begin{cases} \langle \mu_A | -1/2\nabla^2 + v[\rho_A + \rho_B] | \nu_B \rangle & \text{für } \mu \in A, \nu \in B \text{ und } A \neq B \\ \langle \mu_A | -1/2\nabla^2 + v[\rho_A] | \nu_B \rangle = \varepsilon & \text{für } \mu = \nu \in A \text{ und } A = B \\ \langle \mu_A | -1/2\nabla^2 + v[\rho_A] | \nu_B \rangle = 0 & \text{für } \mu \neq \nu \in A \text{ und } A = B. \end{cases} \quad (2.46)$$

Um korrektes Dissoziationsverhalten zu gewährleisten, werden die Diagonalelemente auf die Energieeigenwerte ε der freien Atome gesetzt. Verschiedene Basisfunktionen an denselben Atomen sind orthogonal und implizieren somit Matrixelemente vom Wert

¹ Zur Vereinfachung wird $\rho_0(\mathbf{r}) = \rho_0$, $\delta\rho(\mathbf{r}) = \delta\rho$ und analog $\rho_0(\mathbf{r}') = \rho_0$, $\delta\rho(\mathbf{r}') = \delta\rho'$ sowie $\int d^3\mathbf{r} = \int$ und $\int d^3\mathbf{r}' = \int'$ gesetzt.

null. Für die erste Zeile aus Gleichung 2.44 lässt sich somit schreiben:

$$E^{H^0} = \sum_k n_k \sum_A \sum_{B>A} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} c_{\mu k} c_{\nu k} H_{\mu\nu}^0 \quad \text{mit} \quad H_{\mu\nu}^0 = \langle \phi_\mu | \hat{h}^0 | \phi_\nu \rangle \quad (2.47)$$

Die Berechnung der Matrixelemente für diatomare Systeme erfolgt für diskrete Abstände R_{AB} , die typischerweise im Intervall $]0, 10]$ Bohr liegen.

REPULSIONSENERGIE

Die zweite Zeile aus Gleichung 2.44 einschließlich der Kern-Kern-Abstoßung wird mit Hilfe von abstandsabhängigen DFT-Rechnungen zweier Atome erhalten. Die zugehörige Energie wird in der Literatur^[65] als Repulsionsenergie E^{rep} bezeichnet. Dabei ergibt sich formal die Repulsionsenergie für das gesamte System als Summe über die Energiedifferenzen V_{AB} :

$$E^{\text{rep}} = \frac{1}{2} \sum_A \sum_B V_{AB} \quad \text{mit} \quad V_{AB}(R_{AB}) = E^{\text{DFT}}(R_{AB}) - \left(\sum_k^{\text{occ}} \varepsilon_k - E^{2\text{nd}} \right) (R_{AB}). \quad (2.48)$$

E^{LDA} ist hierbei die Energie einer selbstkonsistenten LDA-Rechnung, $\sum_k^{\text{occ}} \varepsilon_k$ die Bandstrukturenergie der DFTB-Rechnung und $E^{2\text{nd}}$ der optionale Beitrag aus dem selbstkonsistenten Ladungsformalismus. In der Praxis hat sich die Methode der Konstruktion der repulsiven Beiträge aus diatomaren Systemen jedoch als nicht hinlänglich akkurat herausgestellt^[67], weshalb die Repulsionsbeträge über einen Testsatz optimiert werden. Dabei wird der Ausdruck 2.48 innerhalb eines (kurzreichweitigen) Cutoff-Bereiches in Polynomen entwickelt.

SELBSTKONSISTENTE LADUNGEN

Im Formalismus der selbstkonsistenten Ladungen SCC-DFTB oder auch DFTB2 werden die Terme zweiter Ordnung in $\delta\rho$ (siehe dritte Zeile der Gleichung 2.44) berücksichtigt. Zunächst werden die Fluktuationen in der Dichte durch eine Multipolentwicklung, zentriert an den Atompositionen, approximiert. Diese wird nach dem ersten Term der Entwicklung abgebrochen:

$$\delta\rho = \sum_A \rho_A = \sum_A \Delta q_A F_A^{ml} Y^{ml} \approx \sum_A \Delta q_A F_A^{00} Y^{00}. \quad (2.49)$$

Dabei werden die Ladungen $\Delta q_A = q_A^n - q_A^0$ als Differenz aus Mullikenladungen dargestellt. q_A^n ist hierbei die Ladung des Atoms im n -ten SCC-Schritt und q_A^0 die Anzahl der Valenzelektronen des neutralen Atoms. Die normalisierte Funktion F_A^{ml} beschreibt in Gleichung 2.49 die Radialabhängigkeit der Fluktuation in Abhängigkeit von der Dreh-

momentquantenzahl. Y^{ml} sind Kugelflächenfunktionen, welche die Winkelabhängigkeit der Fluktuation beschreiben. Das Einsetzen in den Term der dritten Zeile aus Gleichung 2.44 liefert einen neuen Ausdruck für den SCC-Korrekturterm:

$$E^{2\text{nd}} \approx \frac{1}{2} \sum_A \sum_B \Delta q_A \Delta q_B \underbrace{\int' \int \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E^{\text{xc}}[\rho_0]}{\delta \rho \delta \rho'} \Big|_{\rho_0, \rho'_0} \right)}_{\gamma_{AB}} F_A^{00} F_B^{00} (Y^{00})^2. \quad (2.50)$$

Ein analytischer Ausdruck für γ_{AB} wurde für exponentiell abfallende, sphärische Ladungsverteilungen entwickelt [65].

$$\gamma_{AB} = \frac{1}{|\mathbf{R}_{AB}|} - S(\tau_A, \tau_B, |\mathbf{R}_{AB}|) \quad \text{mit} \quad \tau_i = \frac{16}{5} U_i \quad (2.51)$$

Die Funktion γ_{AB} besteht aus einem langreichweitigen $1/|\mathbf{R}_{AB}|$ -Term und einer kurzreichweitigen, exponentiell-gedämpften Funktion S . Der so genannte Hubbard-Parameter U_i kann mit der chemischen Härte korreliert werden. Dieser Wert findet sich in den Slater-Koster-Tabellen^[68] wieder. Die Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten erfolgt durch Lösen der Säkulargleichung mit den Matrixelementen $H_{\mu\nu}$ und $S_{\mu\nu}$:

$$\sum_B \sum_{\nu \in B} c_{\mu k} (H_{\mu\nu} - \varepsilon_k S_{\mu\nu}) = 0 \quad \text{mit} \quad H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + \underbrace{\frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_C \Delta q_C (\gamma_{AC} + \gamma_{BC})}_{H_{\mu\nu}^1}. \quad (2.52)$$

Die Gesamtenergie im SCC-DFTB-Ansatz ist somit durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$E^{\text{SCC-DFTB}} = \sum_k \sum_A \sum_B \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} n_k c_{\mu k} c_{\nu k} H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} \sum_A \sum_B \Delta q_A \Delta q_B \gamma_{AB} + E^{\text{rep}}. \quad (2.53)$$

Ein Ausdruck für die Kraft lässt sich durch Ableiten der Gleichung 2.53 nach den Atomkoordinaten^[65] erhalten.

$$\mathbf{F}_A = - \sum_k n_k \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} c_{\mu k} c_{\nu k} \left(\frac{\partial H_{\mu\nu}^0}{\partial \mathbf{R}_A} - \left(\varepsilon_k - \frac{H_{\mu\nu}^1}{S_{\mu\nu}} \right) \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_A} \right) - \Delta q_A \sum_C \frac{\partial \gamma_{AC}}{\partial \mathbf{R}_A} \Delta q_C - \frac{E^{\text{rep}}}{\partial \mathbf{R}_A} \quad (2.54)$$

SLATER-KOSTER-TABELLEN

Im DFTB-Formalismus müssen keine Integrale berechnet werden. Diese abstandsabhängigen Integrale des Hamiltonoperators als auch der Überlappungsmatrix finden sich in den Slater-Koster-Tabellen wieder. Die zeilenweise Anordnung der Integralwerte für die Wechselwirkung zwischen zwei Zentren ist für Hamilton- und Überlappungsmatri-

xelemente durch die Form $\{dd\sigma \ dd\pi \ dd\delta \ pd\sigma \ pd\pi \ pp\sigma \ pp\pi \ sd\sigma \ sp\sigma \ ss\sigma\}$ gegeben. Diese Form wird erreicht über die Anwendung der so genannten Slater-Koster-Integraltransformationen^[68]. Die Menge der Integrale ist durch die Drehimpulsquantenzahl l des Atoms mit kleinstem l und die Zahl der Gitterpunkte bestimmt. Deren Abstand ist für gewöhnlich durch 0.02 Bohr gegeben. Überdies sind eine Darstellung des repulsiven Terms V_{AB} (aus Gleichung 2.48) in Form eines Splines, sowie einige weitere technische und physikalische Parameter enthalten.

2.8.2 GFN-xTB

Der Energieausdruck 2.55, der von Grimme et al.^[62] entwickelten Geometry-Frequency-Noncovalent-eXtended-Tight-Binding (GFN-xTB)-Semiempirik, hat eine ähnliche Struktur wie der des DFTB-Verfahrens.

$$\begin{aligned}
 E^{\text{GFN-xTB}} = & \sum_k n_k \langle \psi_k | H_0 | \psi_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{AB} \sum_{l(A)} \sum_{l'(B)} p_l^A p_{l'}^B \gamma_{AB, ll'} + \frac{1}{3} \sum_A \Gamma_A q_A^3 - T_{\text{el}} S_{\text{el}} \quad (2.55) \\
 & + \sum_{AB} \frac{Z_A^{\text{eff}} Z_B^{\text{eff}}}{R_{AB}} \exp\left(-\sqrt{\alpha_A \alpha_B} \cdot (R_{AB})^{k_f}\right) \\
 & + \sum_{XB} f_{\text{dmp}}^{AXB} k_X \left(1 + \left(\frac{R_{\text{cov}, AX}}{R_{AX}}\right)^{12} - k_{X2} \left(\frac{R_{\text{cov}, AX}}{R_{AX}}\right)^6\right) / \left(\frac{R_{\text{cov}, AX}}{R_{AX}}\right)^{12} + E_{\text{disp}}
 \end{aligned}$$

Die erste Zeile aus Gleichung 2.55 entspricht hierbei der elektronischen Energie. Sie setzt sich zusammen aus einem Term nullter Ordnung, den ladungsabhängigen Termen, welche selbstkonsistent gelöst werden und einem Entropieterm. Der Term nullter Ordnung ist für eine gegebene räumliche Anordnung der Atome eine Konstante, die durch globale und elementspezifische Parameter bestimmt ist. Der erste ladungsabhängige Term ist ein Produkt von paarweise wechselwirkenden Orbitalladungen p_l und $p_{l'}$, dessen abstandsabhängige Coulombwechselwirkung durch die generalisierte Mataga-Nishimoto-Ohno-Klopman-Formel^[69–71] gegeben ist. In den zweiten ladungsabhängigen Term gehen die Ableitungen des Hubbardparameters nach der Ladung Γ_A und Mullikenladung q_A ein. Die zweite Zeile aus Gleichung 2.55 entspricht der repulsiven Pauli-Energie, wobei die Z_A^{eff} effektive Kernladungen darstellen. Halogen-Bindungen (XB) werden innerhalb der Punktladungsapproximation nicht hinreichend gut beschrieben. Deswegen wurde für die Elemente $X = \text{Br, I, At}$ und $B = \text{N, O}$ eine Lennard-Jones-artige Energiekorrektur, gemäß dem ersten Term aus Zeile drei der Gleichung 2.55, eingeführt. In der Nachfolgerversion des GFN-xTB^[72] ist diese Korrektur durch die Verwendung von Multipolelektrostatik obsolet. Der letzte Term (E_{disp}) wird wie in Kapitel 2.1.4 behandelt.

2.8.3 DAS ZYKLISCHE CLUSTER-MODELL UND PERIODISCHES GFN-xTB

Die Verwendung semiempirischer Methoden für periodische Systeme ist vor allem dann sinnvoll, wenn große Systeme untersucht werden sollen, was die Verwendung von nur einem \mathbf{k} -Punkt (Γ -Punkt) rechtfertigt. Das CCM beruht auf einem Γ -Punkt-Ansatz ($\mathbf{k} = \mathbf{0}$) und wurde in der Vergangenheit erfolgreich auf semiempirischem^[73–76] und DFT^[77,78]-Niveau implementiert. Da die Wellenfunktion somit reell ist, kann, ohne substanziell in ein bestehendes Programm einzugreifen, von einer molekularen zu einer periodischen Implementierung gelangt werden. Da die GFN-xTB-Methode vor allem an molekularen Strukturen getestet wurde, ergibt sich mit einer periodischen Implementierung die Möglichkeit Molekülkristalle zu untersuchen.

Das zyklische Cluster-Modell CCM^[73–76,78–81] vereint die Vorteile von periodischen und endlichen Modellen innerhalb eines Γ -Punkt-Ansatzes. Dabei bleibt die Translationsymmetrie des Systems durch die Berücksichtigung des Bloch-Theorems (Gleichung 2.24) erhalten. Die Anwendung der BvK-periodischen Randbedingungen (Gleichung 2.31) verhindert das Auftreten von Randeffekten. Der Wechselwirkungsbereich des CCMs ist auf die Wigner-Seitz-Superzelle (WSSC) bzw. ein periodisch wiederholtes Abbild der WSSC eines jeden Atoms beschränkt. Für die korrekte Behandlung von langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen muss deshalb eine Ewaldsummation oder vergleichbare Methoden verwendet werden. Das CCM legt als Berechnungsgrundlage ein Cluster $(ABC \dots)_l$ mit den Atomen A, B, C, \dots und der Anzahl l an primitiven Einheitszellen (PUCs) zugrunde. Dieser Bereich wird durch Translation der PUCs um die primitiven Gittervektoren erweitert, um die WSSC zu konstruieren. Mit

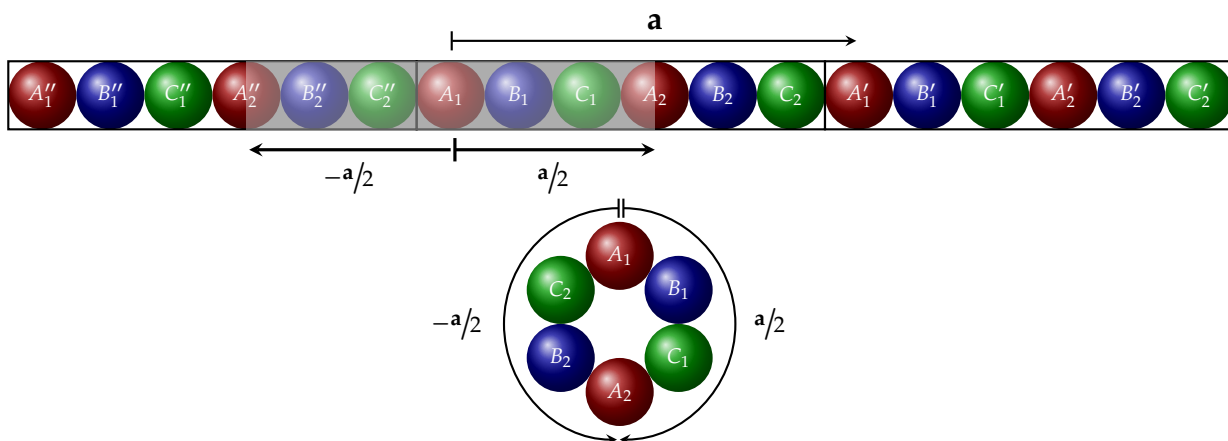


Abbildung 2.1: Beispiel eines eindimensionalen zyklischen $(ABC)_2$ -Clusters mit den virtuellen Atomen $(\dots)'$ und $(\dots)''$ und dem Translationsvektor \mathbf{a} ; die WSSC von Atom A_1 ist in grau hervorgehoben.

Hilfe von Abbildung 2.1 kann nun der Grundgedanke des CCMs formuliert werden.

Für jedes Atom des zyklischen Clusters werden nur die Integrale innerhalb des Wechselwirkungsbereiches seiner WSSC berechnet. Unter Verwendung der BvK-periodischen Randbedingungen ergibt sich automatisch, dass die Wellenfunktionen an einem Raumpunkt und dessen translatiertem Abbild gleich sind und so die Beschränkung auf die WSSC eines Atoms gerechtfertigt ist. Somit ergibt sich formal ein zyklischer Cluster. Die Wechselwirkungsbereiche η der Atome lassen sich in Tabelle 2.1 zusammenfassen. Außerdem werden für die Integralwerte Wichtungsfaktoren ω eingeführt, welche die Erzeugung artifizierlicher Dipolmomente unter Beibehaltung der Translationssymmetrie vermeiden. Für Modelle in zwei und drei Dimensionen ergeben sich, abgesehen von

Tabelle 2.1: Wechselwirkungsbereiche und Wichtungsfaktoren der Atome in der WSSC am Beispiel des $(ABC)_2$ - Clusters

I	$\eta(I)$						$\omega(I)$					
A_1	A_2''	B_2''	C_2''	B_1	C_1	A_2	$1/2$	1	1	1	1	$1/2$
B_1	B_2''	C_2''	A_1	C_1	A_2	B_2	$1/2$	1	1	1	1	$1/2$
C_1	C_2''	A_1	B_1	A_2	B_2	C_2	$1/2$	1	1	1	1	$1/2$
A_2	A_1	B_1	C_1	B_2	C_2	A_1'	$1/2$	1	1	1	1	$1/2$
B_2	B_1	C_1	A_2	C_2	A_1'	B_1'	$1/2$	1	1	1	1	$1/2$
C_2	C_1	A_2	B_2	A_1'	B_1'	C_1'	$1/2$	1	1	1	1	$1/2$

$\omega = 1/2$ (Atom auf einer Fläche), die Wichtungsfaktoren $\omega = 1/4$ (Atom auf einer Kante) und $\omega = 1/8$ (Atom auf einer Ecke) für den Fall eines kubischen Gitters. Allgemein sind die Wichtungsfaktoren durch die reziproke Anzahl n_{AB} translaterter Atome in der WSSC gegeben:

$$\omega_{AB} = \frac{1}{n_{AB}} \quad (2.56)$$

Da die verwendete Superzelle der Hauptregion entspricht und den Wechselwirkungsbereich definiert, muss auf Konvergenz bezüglich der Clustergröße getestet werden, in der Art wie bei Berechnungen an PUCs auf Konvergenz bezüglich der κ -Punkte getestet werden muss. Nach Bildung der WSSC mit den entsprechenden Wichtungen für die einzelnen Atome ergeben sich im Rahmen des GFN-xTB-CCM-Formalismus die folgenden Terme für Überlappungs- und Hamiltonmatrixelemente mit $\omega_{AB} = \omega_A(B)$:

$$\text{CCM}_{\text{GFN}} S_{\mu\nu} = \sum_B^{\text{WSSC}(A)} \omega_{AB} \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle \quad (2.57)$$

$$\text{CCM}_{\text{GFN}} H_{\mu\nu}^{\text{2nd}} = \frac{1}{2} \text{CCM}_{\text{GFN}} S_{\mu\nu} \left(\sum_C^{\text{WSSC}(A)} \omega_{AC} \gamma_{AC, l''} + \sum_C^{\text{WSSC}(B)} \omega_{BC, l''} \gamma_{BC} \right) p_{C, l''}. \quad (2.58)$$

2.9 GPAW UND DAS ASE

Die quantenchemischen DFT-Berechnungen werden mit dem Open-Source-Code GPAW [82,83] ausgeführt. GPAW basiert auf der Skriptsprache PYTHON mit C-Erweiterungen in geschwindigkeitsbestimmenden Rechenoperationen. Interface für GPAW ist das Atomic Simulation Environment (ASE)^[84], welches Aufgaben wie die Strukturgenerierung, Optimierung und Nachbereitung der gewonnenen Daten übernimmt. Die im Detail verwendeten Rechenparameter der untersuchten Systeme werden im Ergebnis teil genannt.

Als eine methodische Besonderheit wird im Folgenden die globale Optimierung näher erläutert.

GLOBALE OPTIMIERUNG

Die Rekonstruktion von Oberflächen ist mitunter an eine erhebliche Reorganisation von Atomen geknüpft, wobei es zur Bildung von Oberflächendefekten oder Facettierung kommt. Diese Umlagerungen sind in der Regel mit großen Aktivierungsbarrieren verbunden und erfordern globale Optimierungstechniken wie beispielsweise Molekulardynamik (MD) in Kombination mit simuliertem Tempern^[85–87]. Zur globalen Optimierung der Oberflächen wird der Minima Hopping (MH)-Algorithmus^[88], wie er in der ASE implementiert ist, verwendet. Der Algorithmus besteht aus einem inneren und einem äußeren Teil. Dabei ist der innere Teil verantwortlich für Sprünge in lokale Minima und der äußere Teil akzeptiert oder lehnt die Sprünge ab. Das äußere Verfahren passt die MD-Temperatur und den so genannten Energieakzeptanzparameter E_{diff} dynamisch an und versucht systematisch, neue Minimumstrukturen zu finden. Der Energieakzeptanzparameter wird in der Art angepasst, dass die Hälfte der Sprünge akzeptiert und die andere Hälfte abgelehnt wird. Ein neues Minimum wird akzeptiert, wenn die Energiedifferenz zwischen zwei Minimumkonfigurationen kleiner als E_{diff} ist. Weiter existiert eine Präferenz für MH-Schritte, die mit einer Energieerniedrigung einhergehen. Das innere Verfahren propagiert Sprünge, die mit einer Energieerhöhung einhergehen, sodass eine Flucht aus dem derzeitigen Minimum möglich ist. Diese "Flucht-Schritte" werden über MD-Simulationen eines *NVE*-Ensembles gefolgt von lokalen Optimierungsschritten realisiert. Für die lokale Optimierung wird eine Version des Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (LBFGS)^[89] Algorithmus verwendet. Ausgehend von einer MD-Temperatur von 600 K wird der Zeitschritt für die MH-Schritte auf 1 fs eingestellt. Im Ergebnisabschnitt wird gezeigt, dass eine solche globale Optimierung eine sinnvolle Wahl ist, da der Festkörperteil des Oberflächenmodells bei den gewählten MD-Temperaturen nur geringfügig beeinflusst wird.

2.10 RÖNTGENSPEKTREN

Generell gibt es eine Vielzahl spektroskopischer Techniken, um die elektronische Struktur von Oberflächen zu untersuchen^[90,91]. Diese Methoden werden oberflächensensitiv genannt. Röntgenspektroskopische Methoden wie Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) sind oberflächensensitiv bis zu einer Tiefe von circa 50 Å^[92] und wichtige Werkzeuge zur Charakterisierung von Oberflächen und Adsorbaten. Im Folgenden werden die eben genannten Methoden aus der Röntgenspektroskopie vorgestellt, verglichen und der Bezug auf die hier vorliegende Arbeit hergestellt.

Als Gemeinsamkeit von XAS und XPS steht, dass mit Hilfe von Röntgenphotonen kernnahe Elektronen angeregt werden. Abbildung 2.2 illustriert diese Prozesse.

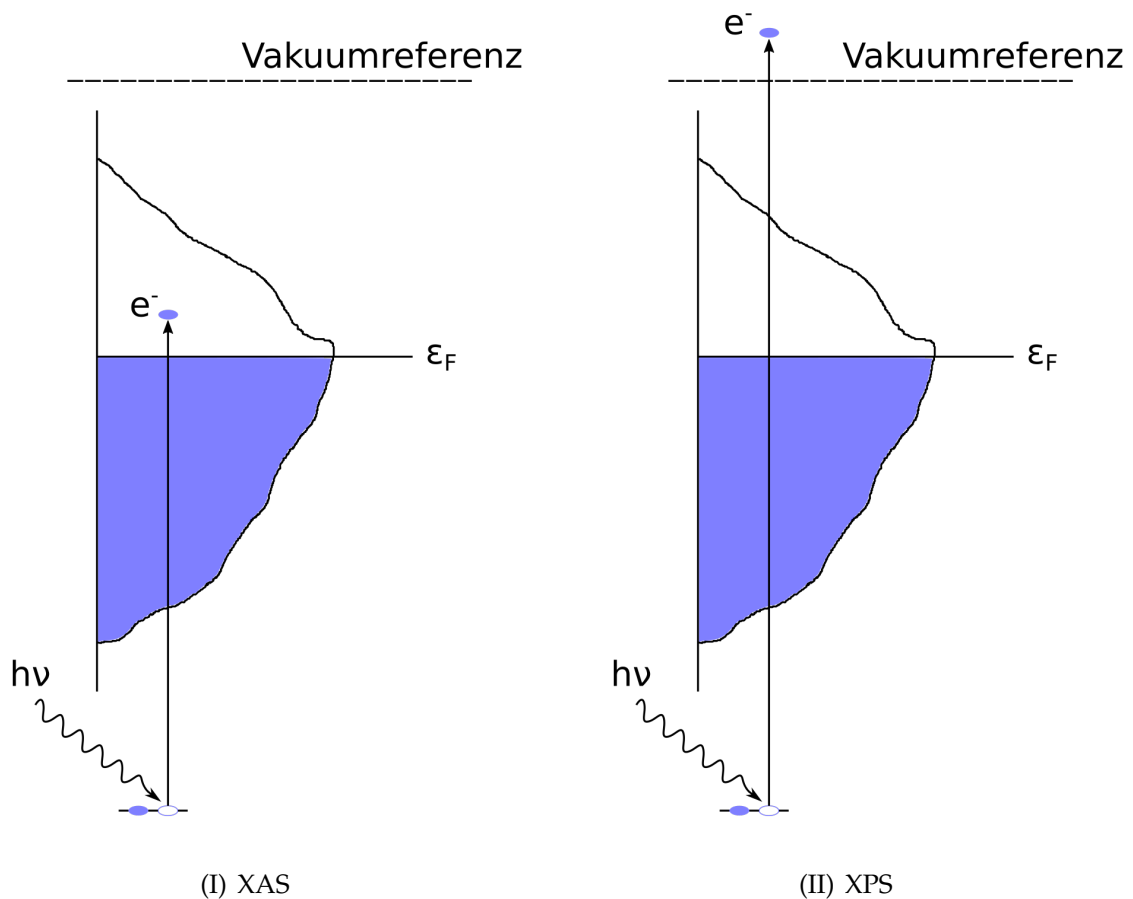


Abbildung 2.2: Schematischer Vergleich von (I) XAS und (II) XPS, wobei $h\nu$ die Energie des eingestrahlichten Röntgenlichts, ϵ_F die Fermienergie ist.

Im Fall von XAS (siehe Abbildung 2.2(I)) werden die kernnahen Elektronen in das Leitungsband angeregt. Spektroskopiert wird im Fall von XAS die Absorption oder die

Reflexion als Funktion der Energie der eingehenden Synchrotronstrahlung. In erster Linie kann das Spektrum durch die partielle Zustandsdichte genähert werden^[93]. Das heißt, dass für eine Anregung aus einem Orbital mit der Quantenzahl $l = 0$ gemäß der Dipol-Auswahlregel das Spektrum durch die Zustandsdichte der Orbitale mit p -Symmetrie definiert ist^[94,95].

Im Fall von XPS werden die kernnahen Elektronen durch monochromatisches Röntgenlicht ionisiert. Gemessen wird die kinetische Energie der Elektronen, wodurch sich die Bindungsenergie E_B laut Einstein^[96] als $E_B = h\nu - E_{\text{kin}}$ berechnen lässt.

Generell sind XA- und XP-Spektren nicht vergleichbar. Eine besondere Situation ergibt sich in metallischen Systemen, bei denen die absoluten Energien beider Spektren identisch ist. Das heißt, dass ein (nahezu) identischer Endzustand erreicht wird. Dies kommt durch sogenannte Screening-Effekte zustande, wobei sich die Leitungselektronen derartig umverteilen, dass das vom Elektron zurückgelassene Loch lokal gesehen neutral ist. Der Fakt, dass in XPS ein Elektron aus dem System entfernt wird, ist vernachlässigbar, da sich das Fermi-niveau lediglich um einen Betrag verschiebt, der invers proportional zur Gesamtzahl der Elektronen im System ist^[94]. Da CuFeS_2 kein Metall ist, sind die Spektren nicht identisch.

Experimentelle Untersuchungen an CuFeS_2 basieren mehrheitlich auf XPS^[3]. Neben der Analyse der elementaren Zusammensetzung eines Festkörpers können auch Effekte der chemischen Umgebung und der Oxidationszustand eines Atoms beschrieben werden. In Kapitel 5.3 wird gezeigt, dass diese Aussagen auch auf XA-Spektren zutreffen. Experimentell ist eine Differenzierung nach der lokalen Umgebung mit Hilfe von Auger-Elektronenspektroskopie möglich^[93].

Für die Berechnung der XA-Spektren wird der Prozedur in Referenz^[97] gefolgt. Das eigentliche Spektrum wird mittels der von Slater eingeführten transition-state-Methode^[98] berechnet. Das Theorem besagt, dass bei Verwendung halbzahliger Besetzungen der Elektronen die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand über die Eigenwerte der Ein-Elektronenwellenfunktion approximiert werden können. Slater zeigte, dass die so berechnete Energiedifferenz die Relaxationseffekte als Antwort der Orbitale auf das Lochelektron bis zur zweiten (und teilweise dritten) Ordnung einbezieht. Für eine Vielzahl theoretischer Arbeiten konnte gezeigt werden, dass Zustände mit einem halben Loch eine deutlich bessere Übereinstimmung mit experimentellen Spektren erzielen als solche mit einem vollständigen Elektronenloch^[99-106]. Die spektrale Funktion des XA-Spektrums ergibt sich gemäß Fermis goldener Regel^[103]:

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2\alpha_0\hbar\omega \sum_f |M_{i \rightarrow f}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (2.59)$$

wobei α_0 die Feinstrukturkonstante, $M_{i \rightarrow f}$ das Übergangsmatrixelement vom Anfangs- (i) zum Endzustand (f) und $\hbar\omega$ die Energie des eingestrahnten Photons ist, welches mit der Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand übereinstimmen muss, um eine Resonanz zu erzeugen. Das Übergangsmatrixelement wird über Ein-Elektronenanregungen approximiert (siehe Gleichung 2.60).

$$M_{i \rightarrow f} = \langle \phi_f | \mathbf{r} | \phi_i \rangle \quad (2.60)$$

Um den Rechenaufwand zu minimieren und um die Relaxation der Valenzelektronen aufgrund des Lochzustandes zu beschreiben, wurden Pseudopotentiale mit unbesetzten Zuständen ($\frac{1}{2}$ und 0) der Kernelektronen generiert und das fehlende Elektron in der Rechnung mittels zusätzlicher Ladung und Spin ergänzt. Durch das selbstkonsistente Lösen der KS-Gleichung werden final-state-Effekte mit einbezogen. Berechnet wird lediglich der am niedrigsten liegende angeregte Zustand in einer effektiven Einteilchen-Approximation, wobei die übrigen Orbitale nicht-selbstkonsistent mit diesem selbstkonsistenten Potential generiert werden. Die Gesamtverschiebung des Spektrums wird über eine Delta-KS-Rechnung des Grundzustands und des Zustands mit einem Loch der Besetzung 0 berechnet.

KAPITEL 3 | FESTKÖRPER- UND OBERFLÄCHENEIGENSCHAFTEN

3.1 FESTKÖRPEREIGENSCHAFTEN

In diesem Kapitel werden die strukturellen und elektronischen Eigenschaften des Chalkopyrit-Festkörpers als Basis für die darauf folgenden Arbeiten diskutiert. Es wird dargelegt, mit welchen Funktionalen das System hinreichend gut beschrieben werden kann. Für die Berechnung des optischen Spektrums werden drei Methoden bezüglich Effizienz und Genauigkeit miteinander verglichen um den Rechenaufwand zur Berechnung größerer Systeme geringstmöglich zu halten.

3.1.1 STRUKTURELLE EIGENSCHAFTEN

Chalkopyrit mit der Summenformel CuFeS_2 kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}2d$ mit den irreduziblen Atomen Cu, Fe und S, die sich auf den Wyckoff-Positionen $4a(0.0\ 0.0\ 0.0)$, $4b(0.0\ 0.0\ 0.5)$ und $8d(0.243\ 0.250\ 0.125)$ befinden. Die experimentellen Zellparameter wurden bei 4 K mittels Neutronenbeugung zu $a = b = 5.286\ \text{Å}$ und $c = 10.419\ \text{Å}$ bestimmt^[107]. Die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle beträgt zwei.

Abbildung 3.1 zeigt die konventionelle Elementarzelle von CuFeS_2 . Alle Metallatome sind vierfach von Schwefel koordiniert und alle Schwefelatome sind zweifach von Kupfer und Eisen koordiniert. Die leicht in z -Richtung gestauchten CuS_4 - und FeS_4 -Tetraeder sind über die Ecken miteinander verknüpft, was in Abbildung 3.1(II) wiedergegeben ist. Tabelle 3.1 vergleicht theoretisch bestimmte Gitterparameter mit denen aus dem Experiment. Während die Funktionale AM05, PBE und PBE-Sol überbinden, werden mit dem revPBE-Funktional die Gitterparameter in hinreichender Genauigkeit reproduziert. Der u -Parameter beschreibt die Lage der Schwefelatome auf der Wyckoff-Position $8d = (u, 1/4, 1/8)$. Er wird mit allen betrachteten Methoden unterschätzt (0.222 - 0.225 im Vergleich zu 0.247 ^[107]).

Für alle folgenden strukturellen Optimierungen an CuFeS_2 -Festkörper- und Oberflächensystemen (ohne Adsorbatmoleküle) wird deshalb das revPBE-Funktional verwendet.

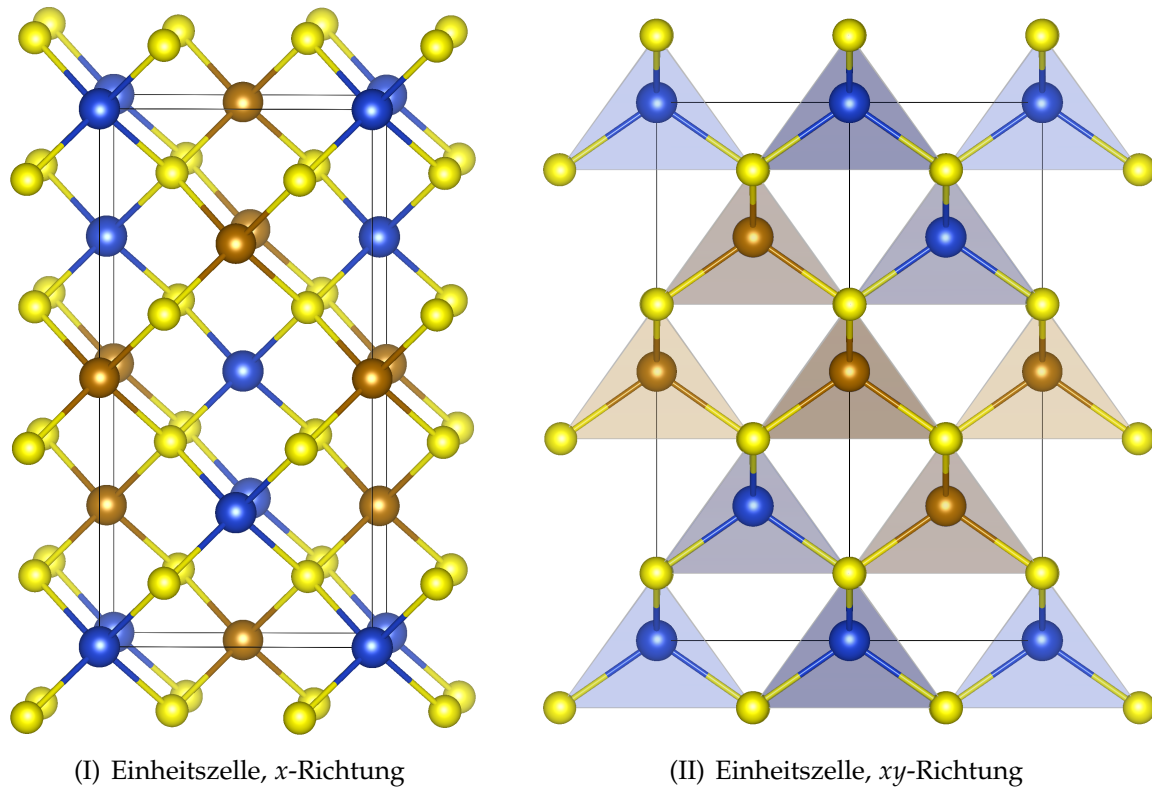


Abbildung 3.1: Die CuFeS_2 -Einheitszellen zeigen (I) die Verknüpfung der Atome und (II) die Verknüpfung der CuS_4 - und FeS_4 -Tetraeder. Schwefel (gelb) – Kupfer (blau) – Eisen (braun)

Tabelle 3.1: Berechnete Gitterparameter a , c in Å und u für CuFeS_2 im Vergleich mit experimentellen Daten aus Neutronenbeugung^[107].

Funktional	AM05	PBE	PBE-Sol	revPBE	Exp.
a	5.04	5.12	5.04	5.33	5.29
c	9.98	10.11	9.96	10.52	10.42
u	0.225	0.224	0.225	0.222	0.247

3.1.2 ELEKTRONISCHE EIGENSCHAFTEN

Die Verzerrung der Elementarzelle von kubisch zu tetragonal rührt von einer anti-ferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Eisenatomen her. Während die Kupfer- und Schwefelatome kein merkliches magnetisches Moment aufweisen, wurde das der Eisenatome zu $3.85 \mu_B$ ^[108] bestimmt. Eisenatome mit derselben z -Koordinate haben dasselbe magnetische Moment, sodass die anti-ferromagnetische Kopplung schichtweise erfolgt. CuFeS_2 ist ein Halbleiter. Experimentell wurde die optische Bandlücke zu 0.53 eV ^[109], 0.59 eV ^[110] und 0.7 eV ^[6] bestimmt. Mit GGA-Funktionalen wird auf-

grund des Selbstwechselwirkungsfehlers die elektronische Struktur im Allgemeinen nicht richtig beschrieben, was sich darin äußert, dass CuFeS_2 keine fundamentale Bandlücke aufweist. Hybridfunktionale wie HSE06 und HISS hingegen überschätzen die Bandlücke um jeweils 0.3 und 0.8 eV. Um die elektronische Struktur hinreichend gut zu beschreiben, wurde auf ein Hubbard-korrigiertes GGA^[111] (revPBE+ U , $U = 3.5$ eV) zurückgegriffen, womit sich die Bandlücke exakt bei 0.7 eV einstellen lässt. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass die experimentelle optische Bandlücke i.A. kleiner ist als die fundamentale Bandlücke, zu der keine experimentellen Daten vorliegen. Abbildung 3.2 zeigt die mit HSE06 und revPBE+ U berechneten Bandstrukturen im

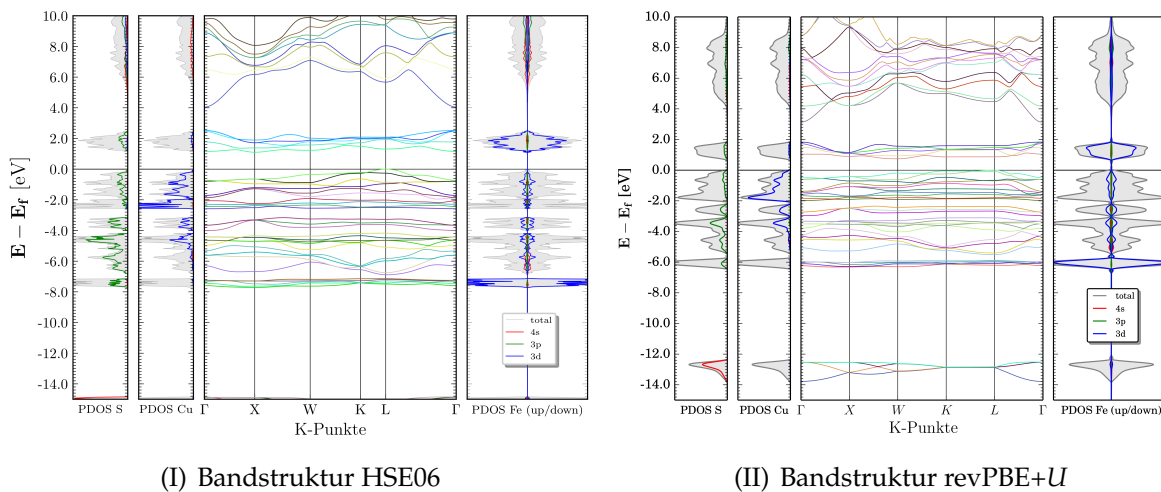


Abbildung 3.2: CuFeS_2 -Bandstrukturen für (I) HSE06 und (II) revPBE+ U mit seitentprojizierter, nach Drehimpuls aufgelöster DOS. Zur besseren Unterscheidbarkeit sind die Bänder farblich dargestellt.

Vergleich. Auch wenn revPBE+ U die Bandlücke richtig beschreibt, muss an dieser Stelle vermerkt werden, dass die Zustände aufgrund der U -Korrektur um das Fermi-niveau komprimiert sind, d.h. besetzte Zustände liegen energetisch zu hoch und unbesetzte Zustände zu niedrig. Dies sollte gegebenenfalls bei spektroskopischen Untersuchungen aus den jeweiligen Energiebereichen berücksichtigt werden. Qualitativ stimmen die Bandstrukturen 3.2(I) und 3.2(II) überein. Die unteren Leitungsbänder werden von Fe- d -Zuständen dominiert, worauf S- p -Zustände folgen. Der Bereich der HOCOs wird von Cu- d -Zuständen dominiert, während die LUCO-Zustände Fe- d -Charakter aufweisen.

3.1.3 OPTISCHE EIGENSCHAFTEN

Um die Vorhersagekraft von Methoden zur Berechnung des optischen Spektrums zu bewerten, werden die Ergebnisse effizienter Methoden mit den Ergebnissen aufwen-

diger Prozeduren verglichen. Als Referenzmethode wird der nicht selbstkonsistente $G_0W_0@HCTH407$ -Ansatz zur Berechnung der elektronischen Bandlücke verwendet und verglichen mit der weniger komplexen TDDFT unter Verwendung des HCTH407-Funktional.

Die optischen Bandlücken werden durch Lösen der Bethe-Salpeter-Gleichung basierend auf G_0W_0 -Quasipartikel-Energien ($BSE@G_0W_0$)^[112], durch Anwenden der Random Phase Approximation (RPA)^[52] auf die HCTH407-Wellenfunktion und mit linear-response Time-Dependent Density Functional Theory (lrTDDFT)^[39], ebenfalls basierend auf HCTH407, berechnet. Für die Berechnungen wird ein Γ -zentriertes $8 \times 8 \times 4$ Monkhorst-Pack-Gitter verwendet. Die $BSE@G_0W_0$ - und RPA-Berechnungen werden mit einer konvergierten Basis ebener Wellen mit einem Cutoff-Wert von 800 eV durchgeführt. In der $BSE@G_0W_0$ -Berechnung wird ein aktiver Raum von 16 besetzten und 16 virtuellen Orbitalen verwendet, was dem Limit hinsichtlich des zur Verfügung stehenden Arbeitsspeichers entspricht. Für die lrTDDFT-Berechnungen wird ein Valenzbasissatz von *tzp*-Qualität angesetzt. Die berechneten Bandlücken werden in Tabelle 3.2

Tabelle 3.2: Vergleich von berechneten und gemessenen Chalkopyrit-Bandlücken in eV: direkt (d), indirekt (i) und optisch (o).

Methode	HCTH407	$BSE@G_0W_0$	lrTDDFT	RPA	Experiment		
Bandl. (d)	0.59	0.95	-	-	-	-	-
Bandl. (i)	0.29	0.83	-	-	-	-	-
Bandl. (o)	-	0.87	0.50	0.58	0.53 ^[109]	0.59 ^[110]	0.70 ^[6]

mit den experimentellen Werten verglichen. Die mit G_0W_0 berechneten direkten und indirekten Quasipartikel-Bandlücken werden um 0.36 bzw. 0.54 eV gegenüber den entsprechenden HCTH407-Werten erhöht. Die erste Anregungsenergie aus der nachfolgenden BSE-Berechnung (0.87 eV) liegt leicht über den experimentellen Werten 0.53^[109], 0.59^[110] und 0.70^[6], die aus IR-Messungen bzw. UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) gewonnen wurden. Die beste Übereinstimmung mit den gemessenen optischen Bandlücken wird mit lrTDDFT (0.50 eV) und RPA (0.58 eV) erreicht. Die optischen Bandlücken sind nur geringfügig kleiner als die direkte elektronische Bandlücke basierend auf dem HCTH407-Funktional. Dies spricht für sehr kleine exzitonische Effekte. Ein Vergleich des berechneten und des gemessenen optischen Spektrums ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Es besteht aus einem kleinen Signal um 1.2 eV und einem breiten Signal um 2.2 eV. Das erste Frequenzband wird von RPA und $BSE@G_0W_0$ gut reproduziert, während das erste lrTDDFT-Absorptionsmaximum bei 0.8 eV liegt. Für das Hauptmaxi-

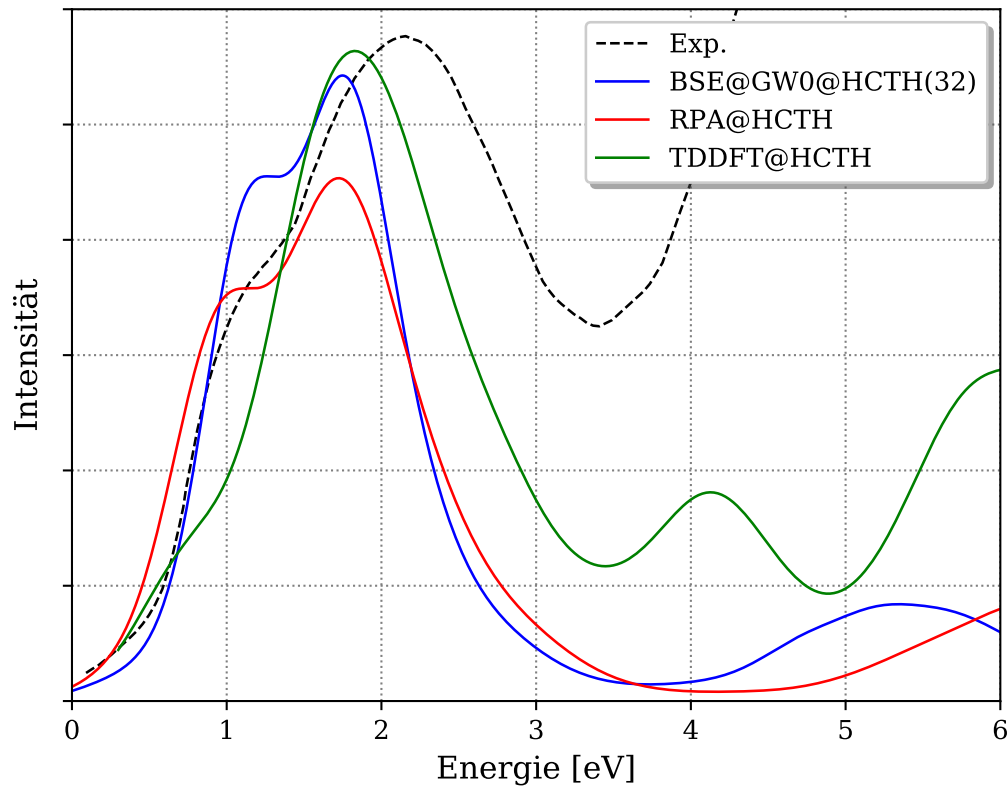


Abbildung 3.3: Optische Absorptionsspektren von Chalkopyrit: experimentell (aus Referenz 113, gestrichelte Linie), berechnet mit BSE@ G_0W_0 (blaue Linie), RPA (rote Linie) und lrTDDFT (grüne Linie).

Es wird eine Abweichung von $-0,4$ eV für RPA sowie BSE@ G_0W_0 und von $-0,3$ eV für lrTDDFT beobachtet. Im Fall von BSE@ G_0W_0 können die Abweichungen vom experimentellen Spektrum insbesondere bei größeren Energien durch die limitierte Anzahl an Bändern erklärt werden. Weiterhin kann der Vergleich dadurch erschwert werden, dass die berechneten Spektren keine Multireferenzeffekte beinhalten, die für Systeme mit offenenschaligen Übergangsmetallen wichtig sind. Insbesondere $d-d$ -Übergänge mit Änderungen des Spin-Zustandes können mit den vorliegenden Methoden nicht beschrieben werden. Im Allgemeinen liefern alle betrachteten theoretischen Methoden eine vernünftige Beschreibung des optischen Spektrums unterhalb von $3,5$ eV und sind daher für die Beschreibung des CuFeS₂-Nanopartikels in Kapitel 5.4 geeignet.

3.2 CHALKOPYRIT-OBERFLÄCHEN

In diesem Abschnitt werden die energetischen Eigenschaften von CuFeS_2 -Oberflächen untersucht und damit einhergehende strukturelle Veränderungen relativ zur FK-Struktur beschrieben. Dabei werden zunächst allgemeine strukturelle Veränderungen mittels statistischer Analyse aller Oberflächen aufgezeigt und darauf folgend konkrete strukturelle Veränderungen bestimmter Oberflächen diskutiert. Anhand der Oberflächenenergien soll mit Hilfe des Wulff-Theorems^[61] ein thermodynamisch stabiler Nanokristall konstruiert werden, dessen Eigenschaften in dem darauf folgenden Kapitel behandelt werden.

Chalkopyrit ist ein sehr brüchiges Material, was zur Folge hat, dass bei der Zerkleinerung des Kristalls durch mechanische Einwirkung eine Mannigfaltigkeit an Oberflächen verschiedener Terminierung entsteht. Dennoch werden experimentell einige Oberflächen häufiger beobachtet als andere^[114]. Demnach gehören die (012)- und (122)-Terminierungen zu den stabilsten Oberflächen von CuFeS_2 . Oberflächen mit größeren (hkl)-Indizes werden in der Literatur nicht behandelt. Ein weiter zu berücksichtigender Aspekt ist die Oberflächenrekonstruktion, die stattfinden kann, sobald eine neue Oberfläche des Kristalls entsteht. Dabei reorganisieren sich die Oberflächenatome und überwinden gegebenenfalls thermische Barrieren gemäß der vorherrschenden Temperatur. Um ungesättigte Bindungen zu kompensieren, findet abhängig von der Umgebung eine Adsorption von Molekülen aus der Gasphase statt.

Technisch werden die Rechnungen an 2×2 -Oberflächensuperzellen mit individuell konvergierten κ -Punkten und Schichten in Richtung der Oberflächennormalen durchgeführt. Dabei stellt ein Vakuum von 15 \AA sicher, dass die Wechselwirkung zwischen dem oberen und dem unteren Teil des Oberflächenmodells vernachlässigbar klein ist. Um die Valenzelektronen zu beschreiben, wird ein Basissatz von tzp -Qualität angesetzt, wobei die Rumpfelektronen durch die Projector-Augmented-wave (PAW)-Methode^[82] mit den Konfigurationen [Ar] für Eisen und Kupfer sowie [Ne] für Schwefel beschrieben werden. Die Oberflächenmodelle sind stöchiometrisch und symmetrisch konstruiert.

3.2.1 OBERFLÄCHENENERGIEN

Zur theoretischen Untersuchung werden alle Oberflächenenergien für die (hkl)-Indizes $\in \{0, 1, 2\}$ evaluiert. Die Oberflächenenergie berechnet sich gemäß der Formel:

$$E_{\text{OF}} = \frac{E_{2\text{D}} - m \cdot E_{3\text{D}}}{2 \cdot A_{\text{OF}}} \quad (3.1)$$

Hierbei sind E_{2D} die Energie der zweidimensional periodischen Oberflächenelementarzelle mit m Formeleinheiten CuFeS_2 , E_{3D} die Energie des Festkörpers pro Formeleinheit CuFeS_2 und A_{OF} der Flächeninhalt der Oberflächenelementarzelle.

Tabelle 3.3: Mit rev-PBE+ U berechnete Oberflächenenergien für relaxierte CuFeS_2 -Oberflächen in J/m^2 .

(hkl)	(001)	(010)	(011)	(012)	(110)	(111)	(112)	(120)	(121)	(122)	(221)
		(100)	(101)	(102)		(222)		(210)	(211)	(212)	
$E_{\text{OF}}^{\text{rel}}$	0.82	1.14	0.79	0.56	0.56	0.73	1.00	0.60	0.71	0.60	0.63

Tabelle 3.3 gibt die Oberflächenenergien für relaxierte Oberflächen wieder. Symmetrieäquivalente Oberflächen sind spaltenweise zusammengefasst. Die Oberflächenenergien werden mit Bezug auf die Zahl der atomaren Schichten in Richtung des Normalenvektors auskonvergiert. Ein abgeschätzter Fehlerbereich von $\pm 0.02 \text{ J}/\text{m}^2$ ergibt sich aus der maximalen Abweichung der Oberflächenenergie vom Modell der größten und der zweitgrößten Schichtdicke. Die energetische Reihenfolge mit abnehmender Stabilität ergibt sich somit zu [(110), (012)], [(120), (122)], (221), (121), (111), (011), (001), (112) und (010).

3.2.2 OBERFLÄCHENENERGIEN NACH REKONSTRUKTION

Mittels Oberflächenrelaxation wird ein lokales Energieminimum erreicht. Prozesse der Verarbeitung von CuFeS_2 finden bei endlichen Temperaturen von 35 bis $90 \text{ }^\circ\text{C}$ [115–118] statt, was einhergehen kann mit der Überwindung thermischer Barrieren, wodurch neue lokale Minima zugänglich werden.

Tabelle 3.4: Mit rev-PBE+ U berechnete Oberflächenenergien für rekonstruierte CuFeS_2 -Oberflächen in J/m^2 .

(hkl)	(001)	(010)	(011)	(012)	(110)	(111)	(112)	(120)	(121)	(122)	(221)
		(100)	(101)	(102)		(222)		(210)	(211)	(212)	
$E_{\text{OF}}^{\text{rek}}$	0.79	0.95	0.74	0.56*	0.56*	0.67	0.96	0.55	0.62	0.54	0.62
$E_{\text{OF}}^{\text{rel}} - E_{\text{OF}}^{\text{rek}}$	0.03	0.19	0.05	0.00*	0.00*	0.06	0.04	0.05	0.09	0.06	0.01

* nicht rekonstruiert

Zum Auffinden dieser lokalen Minima, wird ein MH-Algorithmus mit 50 MH-Schritten angesetzt (siehe Kapitel 2.9 für methodische Erläuterungen). Tabelle 3.4 zeigt die berechneten Oberflächenenergien für die rekonstruierten Oberflächen, sowie den Stabilitätsgewinn durch Rekonstruktion. Im Durchschnitt konnten die Oberflächen um $0.05 \text{ J}/\text{m}^2$

stabilisiert werden. Am meisten stabilisiert sich die (010)-Oberfläche, während für die bisher stabilsten Oberflächen (012) und (110) kein stabileres Minimum gefunden werden konnte. Nach Tabelle 3.4 ändert sich die energetische Reihenfolge zu: (122), (120), [(110), (012)], (221), (121), (111), (011), (001), (112) und (010). Die Reihenfolge der letzten sieben Oberflächen bleibt erhalten. Für die stabilsten vier Oberflächen änderte sich die Reihenfolge innerhalb einer kleinen Variation von $\sim 0.01 \text{ J/m}^2$, die im Fehlerbereich von $\pm 0.02 \text{ J/m}^2$ liegt.

3.2.3 STRUKTURVERÄNDERUNGEN BEI RELAXATION UND REKONSTRUKTION

In Abbildung 3.4 ist die Verschiebungsdichte entlang des Oberflächennormalenvektors (z -Richtung) dargestellt. Als Referenzstruktur dient die FK-terminierte Oberfläche, die durch Schneiden entlang der entsprechenden Ebenen erzeugt wurde. Als absolute verti-

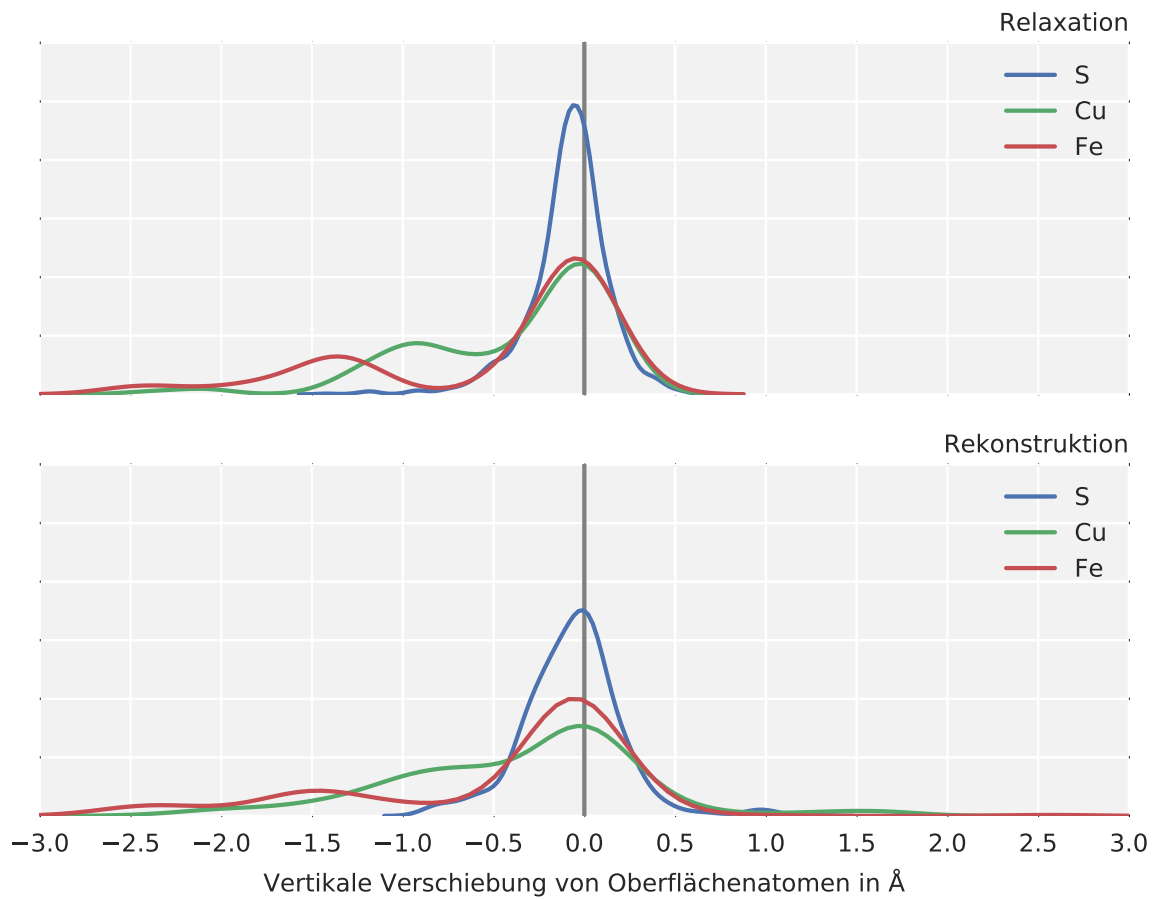


Abbildung 3.4: Verschiebungsdichte entlang des Oberflächennormalenvektors für S, Cu und Fe Atome summiert über alle CuFeS_2 -Oberflächen für Relaxation (oben) und Rekonstruktion (unten).

kale Verschiebung eines Atoms mit der Position $\vec{r}_{x,y,z}$ in Abbildung 3.4 wird die Länge $|\vec{r}_z - \vec{r}_{z,\text{REF}}|$ bezeichnet. Dabei bedeuten positive Werte eine Verschiebung in Richtung

der Vakuumregion und negative Werte eine Verschiebung in Richtung des Inneren der Oberfläche. Die Darstellung summiert über alle untersuchten Oberflächen. Für die Relaxation kann in Abbildung 3.4 eine gleichmäßige Verschiebung aller Atome in Richtung der Festkörperregion der Oberfläche abgelesen werden, was mit einer leichten Kompression des Modells gleichzusetzen ist. Dieser Effekt tritt häufig auf und resultiert aus der reduzierten Koordination der Oberflächenatome und der damit einhergehenden Tendenz vorhandene Bindungen zu verkürzen. Die Graphen für Relaxation und Rekonstruktion weisen Gemeinsamkeiten auf. Die breiten Maxima für Eisen (rot) um -1.4 \AA und Kupfer (grün) um -0.8 \AA zeigen, dass die Metallatome in Richtung Festkörperregion wandern, wie es in der Literatur^[119,120] für die Oberflächen (001), (100), (111), (112), (101) und (110) bereits gezeigt wurde. Allgemein ist dieser Effekt für Eisenatome stärker ausgeprägt als für Kupferatome. Schwefelatome (blau) sind sowohl bei Relaxation als auch bei Rekonstruktion, weniger mobil als die Metallatome. Für die Rekonstruktion sind die Verschiebungsdichten stärker verbreitert und auch Verschiebungen in Richtung der Vakuumregion kommen häufiger vor.

Die Abbildungen 3.5 und 3.6 zeigen die Nachbarschaftsanalysen zusammengefasst für alle Oberflächen für jeweils Relaxation und Rekonstruktion. Im FK ist der mittlere

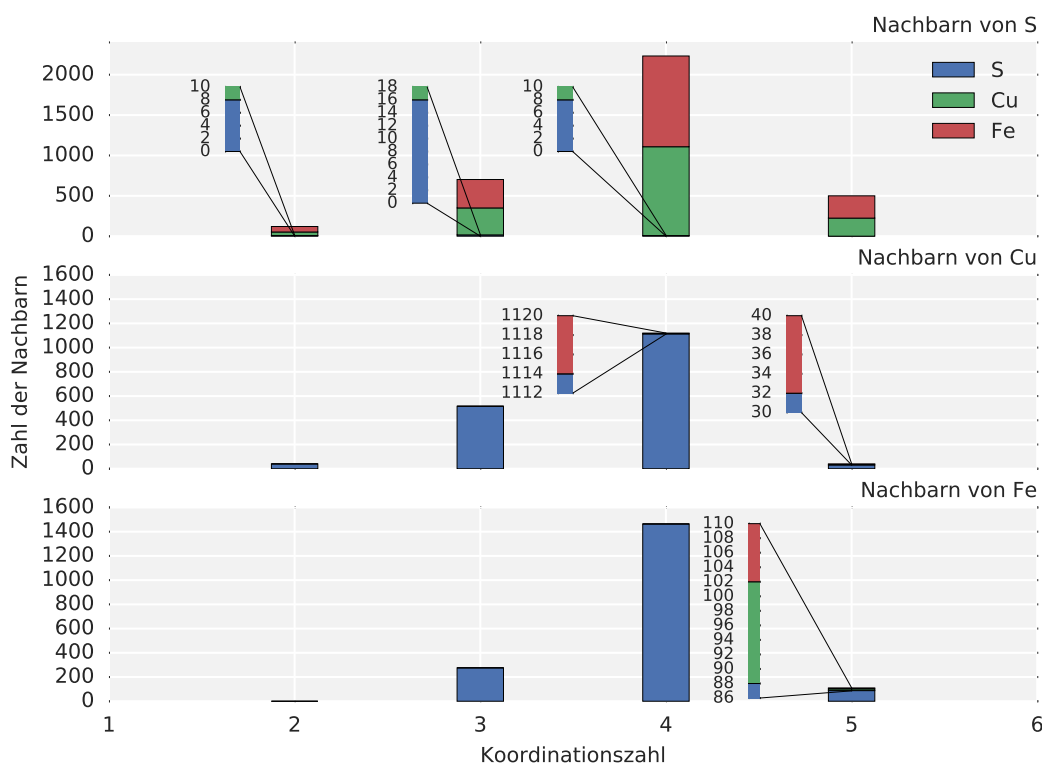


Abbildung 3.5: Nach nächsten Nachbarn aufgelöste Koordinationszahlen von S (oben), Cu (mitte) und Fe (unten) Atomen nach Relaxation.

Abstand nächster Nachbarn 2.3 \AA . Mit steigender Koordinationszahl (CN) wird auch

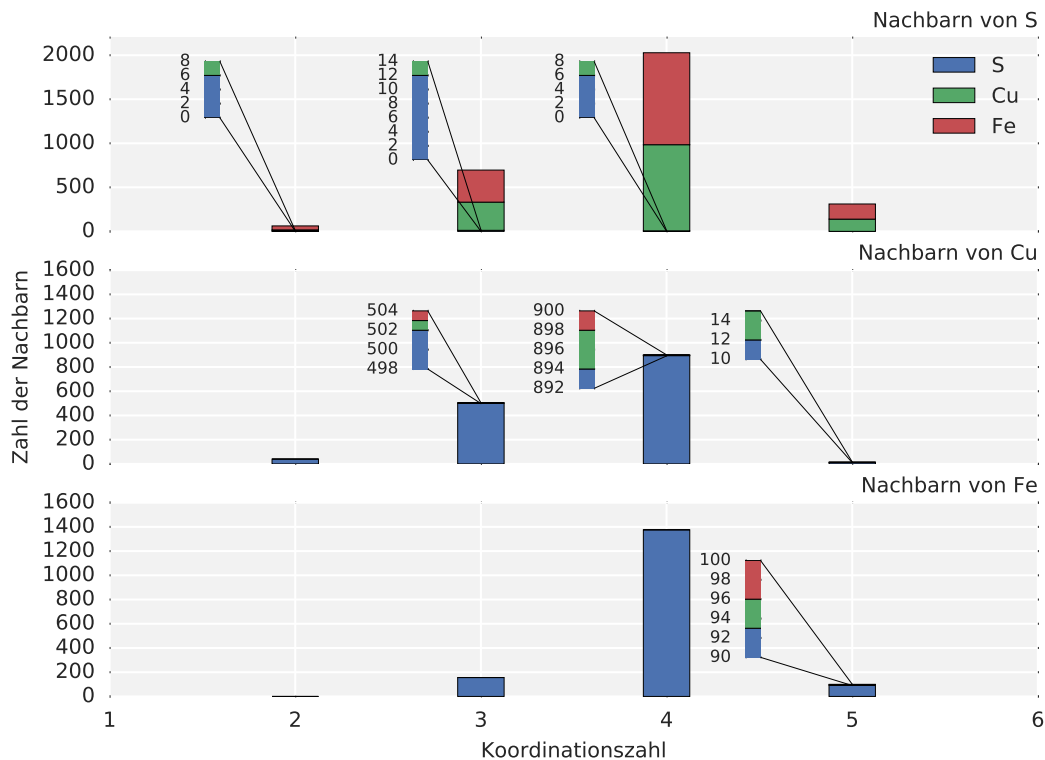


Abbildung 3.6: Nach nächsten Nachbarn aufgelöste Koordinationszahlen von S (oben), Cu (mitte) und Fe (unten) Atomen nach Rekonstruktion.

der mittlere Abstand zum zentralen Atom größer. Deswegen wird für die Nachbarschaftsanalyse der Wert von 2.3 \AA um 10 % erhöht. Atome innerhalb dieses Abstandes zum Zentralatom werden als nächste Nachbarn (NN) angesehen. Generell zeigt die Nachbarschaftsanalyse, dass die favorisierte CN aller Atome unabhängig von der Optimierungsprozedur genau wie im FK vier ist. Von besonderem Interesse sind allerdings Koordinationszahlen ungleich vier, die Aufschluss über die Struktur der Oberfläche geben. In Abbildung 3.5 sind die Häufigkeiten der S–Fe- und S–Cu-Nachbarn für CN = 3, 4, 5 ausgeglichen. Für CN = 2 sind Fe-Nachbarn etwas häufiger als Cu-Nachbarn. Für die CN = 2, 3, 4 liegt außerdem ein kleiner Anteil von Schwefeldimeren auf der Oberfläche vor, was sich mit vorangegangenen theoretischen Untersuchungen^[23,119,121–124] deckt. S_n Spezies mit $n > 2$ wurden für die untersuchten Systeme nicht beobachtet, was dem Modell geschuldet ist, welches ohne Schwefel-Exzess-Regionen konstruiert wurde. Für die NN von Cu werden Cu–Fe-Bindungen für die CN = 4, 5 ausgemacht. Werden die CN von Cu und Fe verglichen, ist die mittlere CN für Fe ($\overline{CN} = 3.85$) ein wenig größer als die für Cu ($\overline{CN} = 3.58$). Für die NN von Fe werden ausschließlich für CN = 5 Fe–Fe- und Fe–Cu-Bindungen beobachtet. Ein Vergleich von Abbildung 3.5 mit 3.6 zeigt, dass der Anteil an S–S-Bindungen durch Rekonstruktion leicht reduziert wird. Für die NN von Cu reduziert sich der Anteil an Bindungen zu Fe, während eine

geringe Zahl an Cu–Cu-Bindungen gebildet wird. Für die NN von Eisen reduziert sich beides, die Fe–Fe- und die Fe–Cu-Bindungsanzahl. Von besonderem Interesse sind die an der Oberfläche gebildeten Bindungsstrukturen, die sich direkt auf die elektronischen Eigenschaften des Materials auswirken. Einen Überblick hierzu verschafft Abbildung 3.7. Dargestellt ist die Häufigkeit der S–S-, Cu–Cu-, Fe–Fe- und Fe–Cu-Bindungen innerhalb des NN-Abstandes von $\leq 2.54 \text{ \AA}$.

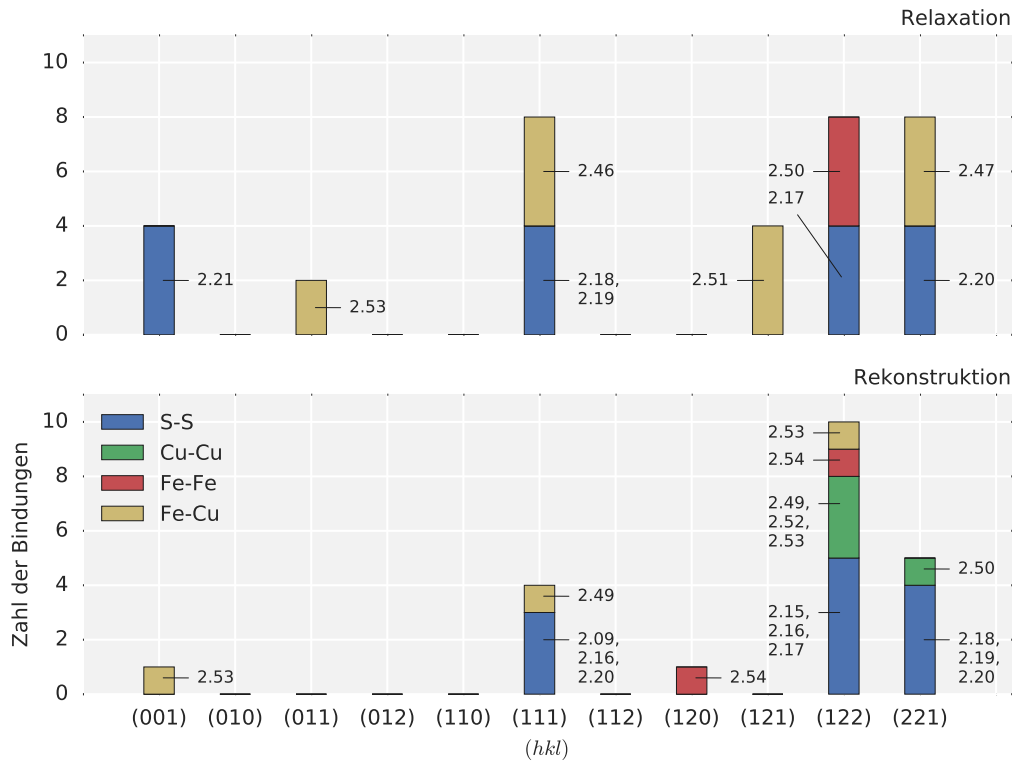


Abbildung 3.7: Nach Oberflächen aufgelöste Bindungsbildung für alle untersuchten (hkl)-Oberflächen mit annotierten Bindungslängen in \AA für Relaxation (oben) und Rekonstruktion (unten)

S–S-Bindungen werden für Relaxation bei den Oberflächen (001), (111), (122), (221) und nach Rekonstruktion bei den Oberflächen (111), (122) und (221) ausgemacht. Sie haben eine typische Länge von $\sim 2.2 \text{ \AA}$. Die kleinsten beobachteten Metall-Metall-Bindungen sind 2.49 , 2.46 und 2.50 \AA , jeweils für Cu–Cu, Cu–Fe und Fe–Fe. Sie liegen im selben Bereich wie jene, die in vorangegangenen theoretischen Studien^[119,121–123,125–127] berechnet wurden. Die Bindungslängen entsprechen denen der elementaren Festkörper (kubisch-raumzentriertes Fe mit $d_{\text{Fe-Fe}} = 2.48 \text{ \AA}$ ^[128] und kubisch-flächenzentriertes Cu mit $d_{\text{Cu-Cu}} = 2.53 \text{ \AA}$ ^[129]). Die S–S-Bindungslänge für die S_8 -Festkörperstruktur ist 2.05 \AA ^[130]. Mit Blick auf die stabilsten Oberflächen wird deutlich, dass die Bildung von Metall-Metall-Bindungen in der Oberflächenregion einen stabilisierenden Effekt ausübt. In der Summe steigt die Zahl der Metallbindungen für die Oberflächen (122) und (120)

um eins, was mit einem Energiegewinn von 0.06 bzw. 0.05 J/m² einhergeht.

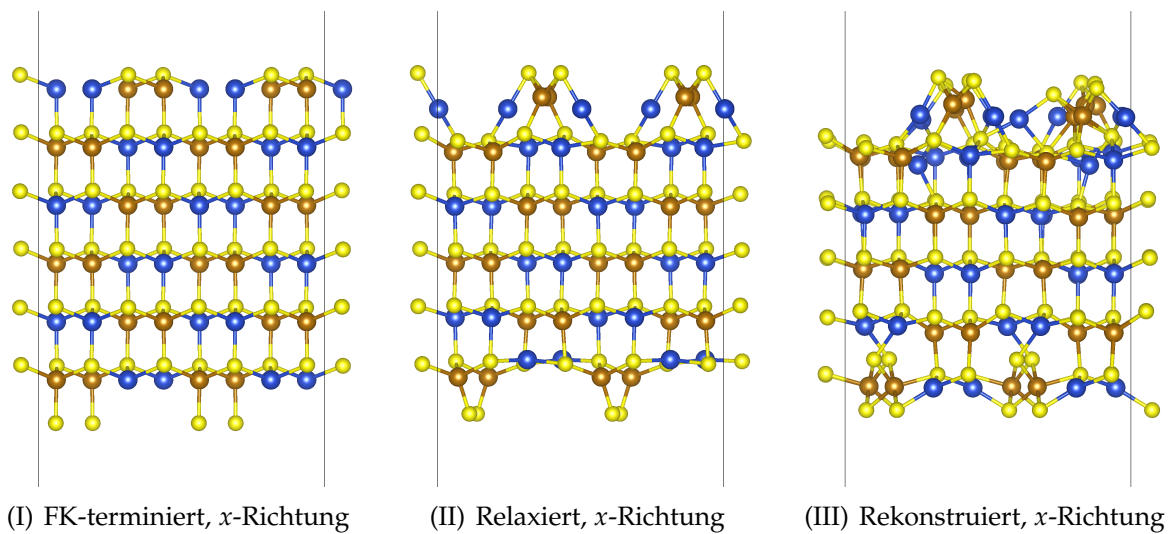


Abbildung 3.8: Strukturen der (112)-Oberfläche (I) FK-terminiert, (II) relaxiert und (III) rekonstruiert. Schwefel (gelb) – Kupfer (blau) – Eisen (braun)

Darstellung 3.8 zeigt exemplarisch die (112)-Oberfläche¹. Eine Relaxation der FK-terminierten Struktur 3.8(I) resultiert in Struktur 3.8(II). Im oberen Bereich wird die Ausbildung typischer Inseln beobachtet, während die S-Atome im unteren Bereich der Abbildung weiterhin ungesättigt sind. Erst die Rekonstruktion 3.8(III) ermöglicht den S-Atomen eine stabilere Brückenstruktur einzunehmen. Dass MH gut für Oberflächenrekonstruktion geeignet ist, lässt sich an der Festkörperregion erkennen, die im Zentrum erhalten bleibt. Generell zeigt die Analyse der rekonstruierten Strukturen viele lokale Gemeinsamkeiten der einzelnen Oberflächen. Zum einen kommt es auf der Oberfläche zur Bildung von kettenartigen Inselstrukturen wie in Abbildung 3.8(III) in Richtung der Papierebene und zum anderen wird die Bildung von isolierten Inseln auf der Oberfläche wie in Abbildung D.1(II) häufig beobachtet. Diese Ketten und Inseln sind wenig geordnet und ähneln einer Art Metallcluster, welcher mit S abgesättigt ist, wobei auch eine kleine Zahl terminaler Cu-Atome ausgemacht werden kann.

Als eine der stabilsten Oberflächen ist die (221)-Oberfläche in Abbildung 3.9 gezeigt. Innerhalb der Relaxation haben sich S-Dimere und Metall-Metall-Bindungen ausgebildet. Die S–S-Bindungen resultieren aus ungesättigten S-Atomen an der FK-terminierten Oberfläche. Die Cu–Fe Bindungen ergeben sich aus einer Migration von Fe-Atomen in Richtung der Festkörperregion, welche Bindungen mit Cu aus der nächst tieferen Schicht eingehen, während nahe der Oberfläche CuS₂-Einheiten gebildet werden. Nach Rekonstruktion (siehe Abbildung 3.9(III)) werden die Cu–Fe-Bindungen gebrochen.

¹ Die Darstellung aller anderen Oberflächenstrukturen ist im Anhang C zu finden.

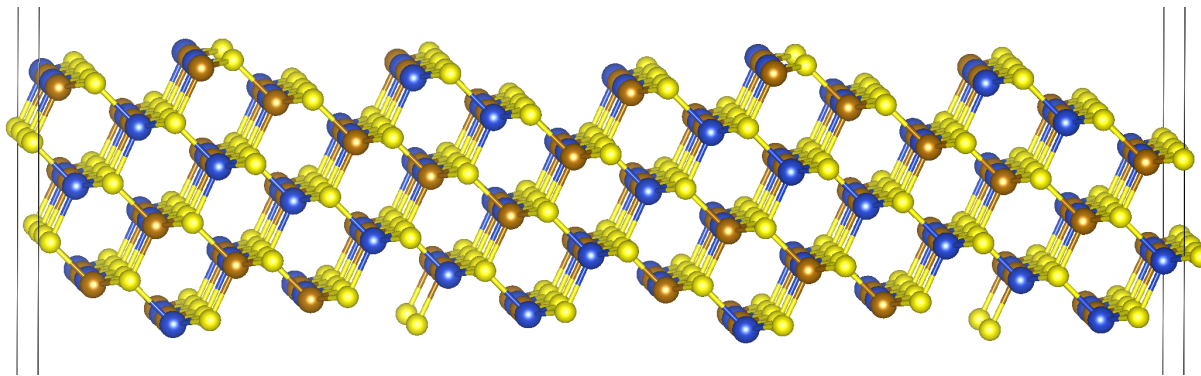
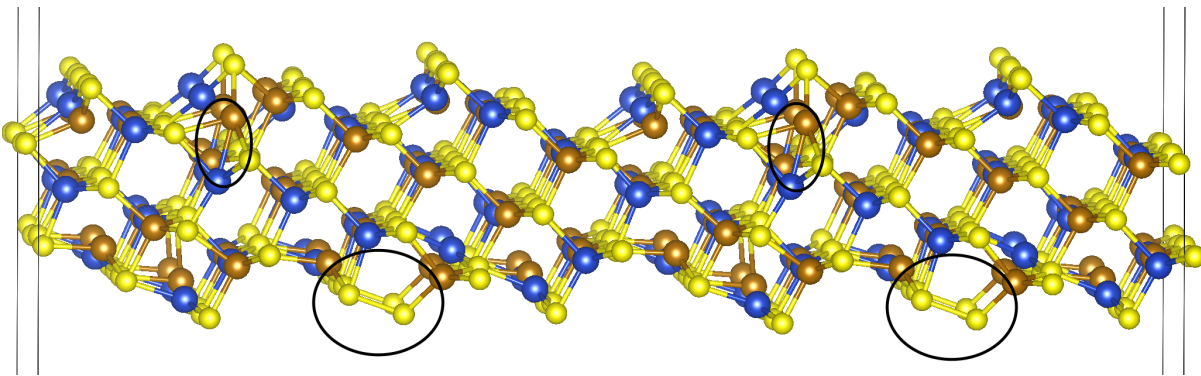
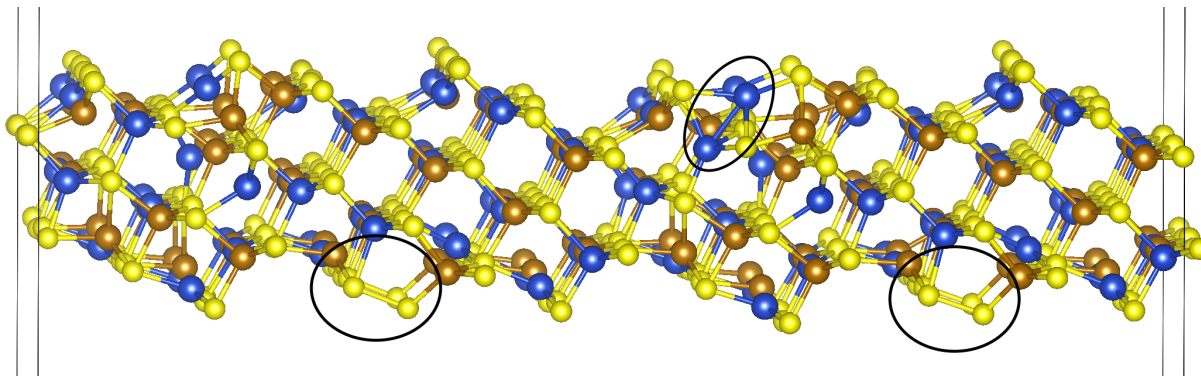
(I) FK-terminiert, x -Richtung(II) Relaxiert, x -Richtung(III) Rekonstruiert, x -Richtung

Abbildung 3.9: Strukturen der (221)-Oberfläche (I) FK-terminiert, (II) relaxiert und (III) rekonstruiert. Die schwarzen Ellipsen markieren S–S- und Metall-Metall Bindungen. Schwefel (gelb) – Kupfer (blau) – Eisen (braun)

Die S–S-Bindungen bleiben bestehen. Zusätzlich wird eine Cu–Cu-Bindung gebildet.

3.2.4 ELEKTRONISCHE EIGENSCHAFTEN DER OBERFLÄCHEN

Neben den strukturellen ändern sich auch die elektronischen Eigenschaften. Exemplarisch ist die Zustandsdichte für den Festkörper in Abbildung 3.10(I) und die (221)-

Oberfläche in Abbildung 3.10(II) dargestellt².

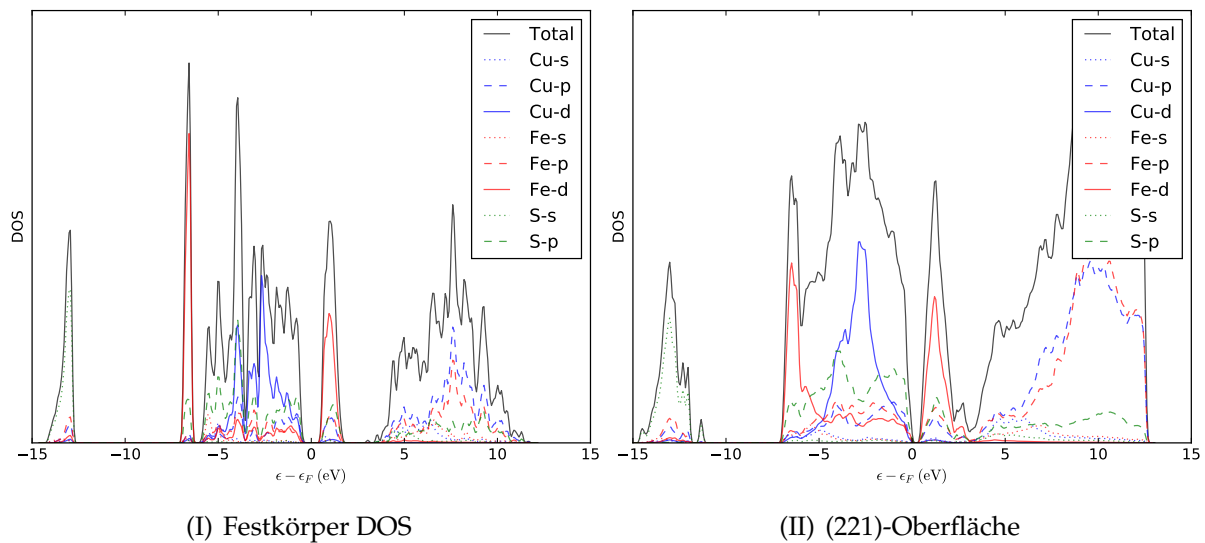


Abbildung 3.10: Zustandsdichte für (I) den CuFeS_2 -Festkörper und (II) die CuFeS_2 rekonstruierte (221)-Oberfläche (revPBE+ U , $U = 3.5$ eV). Schwefel (grün) – Kupfer (blau) – Eisen (rot)

Für die (221)-Oberfläche reduziert sich die Bandlücke auf ~ 0.07 eV, was deutlich auf Oberflächenzustände innerhalb der Bandlücke hinweist. Dieser Effekt ist auch bei den anderen Oberflächen zu beobachten (siehe Anhang D).

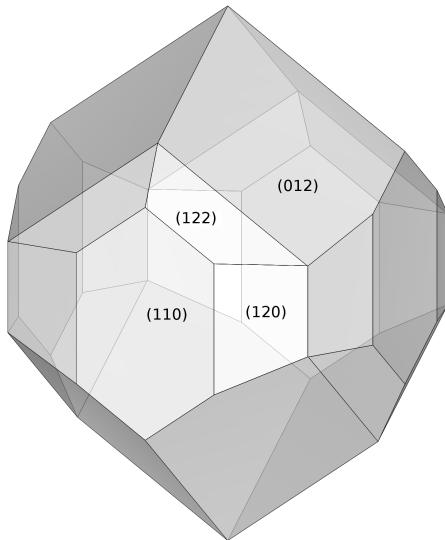
Auf eine tiefere Diskussion wird an dieser Stelle verzichtet, da weitere elektronische Eigenschaften für CuFeS_2 anhand des Wulff-Clusters diskutiert werden.

3.2.5 VON DER OBERFLÄCHE ZUM CLUSTER

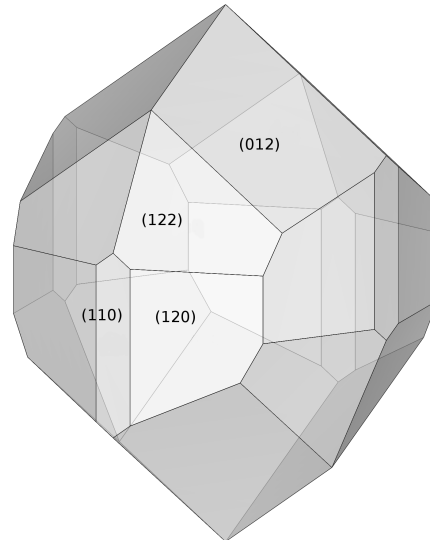
Wie im Abschnitt 2.6 erläutert, erlaubt das Gibbs-Wulff-Theorem die Gleichgewichtsgestalt eines Einkristalls durch Schneiden der Festkörperstruktur senkrecht zum Normalenvektor einer Oberfläche zu konstruieren. Die direkte Proportionalität der freien Oberflächenenthalpie γ_i^{OF} zum Flächeninhalt einer bestimmten Oberfläche i stellt sicher, dass die Clusteroberfläche aus genau definierten Facetten besteht, deren Flächenanteile von ihrer Stabilität abhängen. In dieser Arbeit wird die Oberflächenenthalpie mit der Oberflächenenergie approximiert, da DFT-Frequenzrechnungen für Systeme mit mehr als 350 Atomen zu rechenaufwendig sind.

In den Abbildungen 3.11(I) und 3.11(II) ist der Wulff-Cluster jeweils für Relaxation und Rekonstruktion mit annotierten Oberflächenindizes dargestellt. Die beiden Formen sehen sich ähnlich. Die Oberfläche des Körpers besteht aus den vier Oberflächen mit

² Die Zustandsdichten der übrigen Oberflächen finden sich im Anhang D.



(I) Wulff-Konstruktion: Relaxation



(II) Wulff-Konstruktion: Rekonstruktion

Abbildung 3.11: Wulff-Konstruktion eines Chalkopyrit-Einkristalls erstellt für relaxierte (I) und rekonstruierte (II) Oberflächen.

der geringsten Oberflächenenergie ((122), (120), (110) und (012)) sowie deren symmetrische Äquivalente. Andere Oberflächen tragen nicht zur makroskopischen Gestalt des Kristalls bei.

Tabelle 3.5: Prozentuale Anteile an der Gesamtoberfläche des Clusters.

(hkl)	(012) (102)	(110)	(120) (210)	(122) (212)
Relaxation	56.5	18.4	14.0	11.1
Rekonstruktion	45.8	5.0	24.7	24.4
Änderung	-10.7	-13.3	+10.7	+13.3

Beim Übergang vom relaxierten zum rekonstruierten Wulff-Cluster ändern sich die Flächenverhältnisse gemäß der veränderten Oberflächenenergien. Während die Oberflächen (012) und (110) jeweils 11 und 13 % an Fläche einbüßen, verzeichnen die Oberflächen (120) und (122) einen Zuwachs um den jeweils selben Betrag (siehe Tabelle 3.5). Es wird deutlich, dass bereits kleine Änderungen in der Oberflächenenergie durch Rekonstruktion mit einer sich deutlich verändernden Gestalt des Clusters einhergehen.

KAPITEL 4 | VERWENDUNG SEMIEMPIRISCHER METHODEN

Aufgrund des mit der steigenden Anzahl von Atomen wachsenden Rechenaufwands wird eine Behandlung struktureller sowie elektronischer Eigenschaften mit semiempirischen Methoden in Betracht gezogen. Die in Kapitel 2.8.1 und 2.8.2 vorgestellten tight-binding-Methoden DFTB und GFN-xTB werden im Folgenden auf ihre Anwendbarkeit für Chalkopyrit-Systeme untersucht. Da keine dieser Methoden ohne Modifikationen direkt angewendet werden kann, beinhaltet dieses Kapitel die Parametrisierung der DFTB-Methode, sowie das Testen auf Anwendbarkeit hinsichtlich der optimierten Strukturen und Energetik. Für die periodische Implementierung der GFN-xTB-Methode werden die relevanten Formeln zur Implementierung der selbstkonsistenten Ewaldsum- mation angegeben und die Ergebnisse für kovalent gebundene Testsysteme präsentiert.

4.1 DFTB

Generell lässt sich die Parametrisierung in zwei Abschnitte, die elektronische und die repulsive Parametrisierung, unterteilen. Die elektronische Parametrisierung umfasst die Energieniveaus und Dichten nach der Drehimpulsquantenzahl, die Hubbard- U -Werte und Spinpolarisierungs-konstanten $W_{ll'}^A$ auf der Ebene einzelner Atome. Diese Einzen- trenwerte werden über ein selbstkonsistentes Dirac-Kohn-Sham-Eigenwertproblem berechnet^[131–133]. Der energetische Beitrag der Spinpolarisierung^[134,135] lautet unter Verwendung von Janaks Theorem^[136]

$$E_{All'}^{\text{spin}} = \frac{1}{2} \sum_A \sum_{ll'} p_{Al} p_{Al'} \underbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varepsilon_{l\uparrow}}{\partial n_{l'\uparrow}} - \frac{\partial \varepsilon_{l\uparrow}}{\partial n_{l'\downarrow}} \right)}_{W_{All'}^A} \quad (4.1)$$

Dabei sind p_{Al} Differenzen aus Mulliken-Spin-Populationen, n_l Differenzen der Be- setzungszahlen und ε_l die zugehörigen Eigenwerte für eine Drehimpulsquantenzahl l . Die Spinpolarisierungs-konstanten $W_{ll'}^A$ koppeln Orbitale mit verschiedener Drehim- pulsquantenzahl. Genau wie die Spinpolarisierungs-konstanten $W_{ll'}^A$ werden auch die

Hubbard- U -Parameter durch numerische Ableitung^[137] gemäß

$$U_{Al} = \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial n_l} \quad (4.2)$$

berechnet. Die Spinpolarisierungskonstanten und Hubbard- U -Parameter sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Tabelle 4.1: Spin- W - und Hubbard- U -Werte aus den Gleichungen 4.1 und 4.2 in Hartree.

$l'l'$	Spinpolarisierungskonstanten ($W_{ll'}$)						Hubbard-Parameter (U)		
	ss	sp	sd	pp	pd	dd	s	p	d
S	-0.021	-0.017	0.000	-0.016	0.000	0.000	0.329	0.329	0.329
Cu	-0.017	-0.012	-0.003	-0.057	-0.001	-0.017	0.238	0.238	0.238
Fe	-0.016	-0.012	-0.004	-0.030	-0.001	-0.015	0.364	0.364	0.216

Weiter wird in der Theorie ein zusätzliches Potential v^{conf} in die KS-Eigenwertgleichung eingeführt, um die Präsenz von Nachbaratomen nachzuahmen, da die variationelle Freiheit aufgrund des minimalen Basissatzes limitiert ist. Diese Größe ist entweder durch das sphärische Woods-Saxon-Potential^[138,139]

$$v^{\text{WS}}(r) = \frac{b}{1 + \exp(-a \cdot (r - r_0))} \quad (4.3)$$

oder durch ein sphärisches Potential^[140] der Form

$$v^{\text{conf}}(r) = \left(\frac{r}{r_0}\right)^k \quad (4.4)$$

gegeben. Das Woods-Saxon-Potential liefert die korrekte Asymptotik im Limit großer Abstände für Atomorbitale. Generell können a , r_0 und b als Parameter angesehen werden, um die elektronische Struktur zu optimieren, wobei r_0 in der Größenordnung des Atomradius gewählt sein sollte und ein Wert für $a \geq 2$ sicherstellt, dass das Potential in der Kernregion nahezu unverändert bleibt. Das Potential aus Gleichung 4.4 besticht durch seine Simplizität, da es auf nur zwei Parametern r_0 und k beruht, wobei aus empirischer Sicht $k = 2$ gesetzt werden kann^[64,141–143], was die Zahl der Parameter auf eins reduziert. Technisch wird dieses Potential über eine Kompression der Elektrodichte realisiert^[144]. Für diatomare Wechselwirkungen müssen die Slater-Koster-Integrale^[67,68] (siehe Kapitel 2.8.1) ebenfalls auf einem Gitter berechnet werden^[145]. Der Abstand der Gitterpunkte beträgt 0.02 Bohr. Der große Vorteil der Slater-Koster-Integrale besteht darin, dass lediglich je zehn abstandsabhängige Integrale für die Hamilton-

und Überlappungsmatrixelemente nötig sind, um alle s -, p - und d -Matrixelemente zu beschreiben. Für ein Überlappungsmatrixelement der Form $S_{p_x p_x} = \langle p_x | p_x \rangle$ ergäbe sich unter Berücksichtigung der Transformation vom lokalen zum globalen Koordinatensystem^[68] der Wert $S_{p_x p_x} = \cos^2 \alpha S_{pp\sigma} + (1 - \cos^2 \alpha) S_{pp\pi}$ mit α als Winkel des Richtungskosinus bezüglich der x -Komponente des Abstandsvektors. Diese Integrale sind exemplarisch für das FeS-Atompaar in Abbildung 4.1 dargestellt.

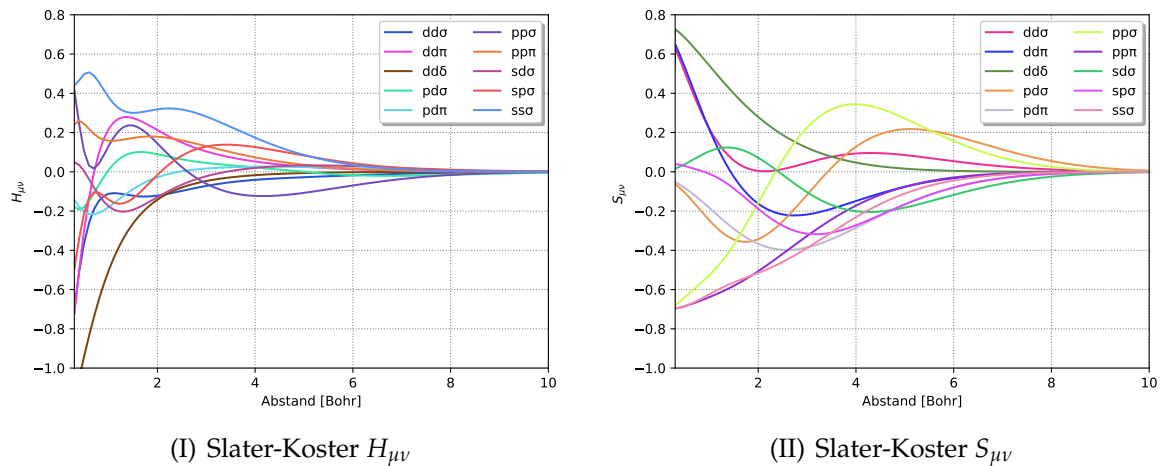


Abbildung 4.1: Slater-Koster-Integrale der (I) Hamiltonmatrixelemente $H_{\mu\nu}$ und der (II) Überlappungsmatrixelemente $S_{\mu\nu}$ für das FeS-Atompaar.

Für die Anpassung des zusätzlichen Potentials wurde die Variante aus Gleichung 4.4 gewählt, da in der Summe sechs anstelle von 18 Parametern angepasst werden müssen. Die Parameter sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Parameter r_0 und k für das Potential v^{conf} aus Gleichung 4.4.

Element	Dichte (ρ)		Orbitale (μ)	
	r_0	k	r_0	k
S	10.02	2.0	5.13	2.0
Cu	7.62	2.0	4.15	2.0
Fe	11.88	2.0	6.29	2.0

Dabei werden zwei Sätze an Kompressionsradien verwendet, die historisch gesehen die Fehler der Nichtlinearität des Austausch-Korrelations-Funktionalis bei Verwendung einer Superposition aus atomaren Dichten ausgleichen sollten^[146]. Ein Parametersatz wird für die Beschreibung der komprimierten Orbitale und der andere Parametersatz für die Beschreibung der komprimierten Dichten verwendet, die zusammengenommen

eine bessere Charakterisierung des Systems ermöglichen. Mit Bezug auf Gleichung 2.46 sind μ_A sowie ν_B die komprimierten Orbitale und ρ_A sowie ρ_B die komprimierten Dichten.

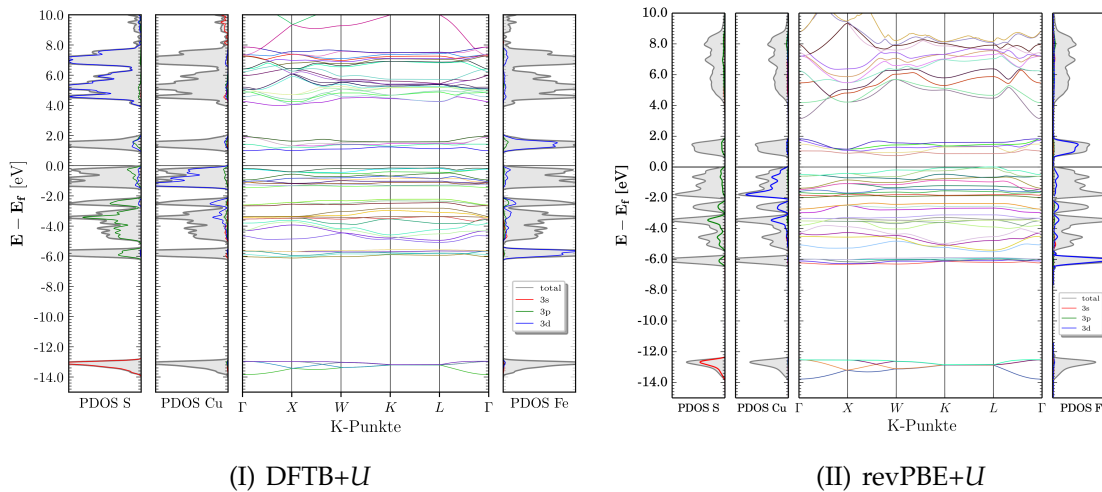


Abbildung 4.2: Bandstrukturen und Zustandsdichten für (I) DFTB+ U und (II) revPBE+ U ($U=3.5$ eV).

Abbildung 4.2 zeigt die Bandstrukturen und Zustandsdichten, die mit DFTB+ U (Abbildung 4.2(I)) sowie der revPBE+ U (Abbildung 4.2(II)) berechnet wurden. Ein Vergleich der Abbildungen zeigt, dass sowohl die Lage als auch der Verlauf der Bänder innerhalb der DFTB-Parametrisierung in guter Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen stehen. Ausgenommen sind Bänder mit Energien größer als 3 eV, die aufgrund des minimalen Basissatzes nicht hinreichend beschrieben werden^[147].

Die Parametrisierung der repulsiven Potentiale beruht auf Berechnungen von Potentialkurven mit DFT-Methoden. Das repulsive Potential ergibt sich durch Subtraktion der elektronischen Energie der DFTB-Methode von der Gesamtenergie der Referenzmethode^[137,141,148–157] gemäß Gleichung 2.48. Es spaltet sich in drei Bereiche auf, wovon der Erste durch einen Exponentialausdruck der Form $e^{a_1 \cdot r + a_2} + a_3$ beschrieben wird. Der übrige Teil des repulsiven Potentials wird durch Splines der Form $c_0 + c_1(r - r_0) + c_2(r - r_0)^2 + c_3(r - r_0)^3$ repräsentiert, wobei der letzte Spline um $c_4(r - r_0)^4 + c_5(r - r_0)^5$ erweitert wird. Beispielhaft ist das repulsive Potential in Abbildung 4.3 für das FeS-System dargestellt, dessen Spline-Abstand 0.02 Bohr beträgt. Für die Elemente Fe und Cu werden die Repulsivpotentiale anhand der elementar vorkommenden Modifikationen optimiert, d.h. Eisen als kubisch-raumzentrierte Kristallstruktur (Raumgruppe $Im\bar{3}m$) und Kupfer als kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$). Für Schwefel wird als fiktive Referenzstruktur die Festkörperstruktur des Eisens gewählt, was uniforme Skalierbarkeit der Elementarzelle erlaubt, bei der alle Bindungslängen

gleich groß sind. Die Kristallstruktur von Chalkopyrit lässt sich von der verdoppelten Elementarzelle der kubischen Zinkblende-Struktur (Raumgruppe $F\bar{4}3m$) ableiten, wobei die Zn-Atompositionen alternierend mit Fe und Cu besetzt werden. Aus diesem Grund wird für die diatomaren Systeme CuS, FeS und CuFe die Zinkblende-Struktur benutzt, um die repulsiven Potentiale anzupassen.

Die Parametrisierung anhand dieser Testsysteme liefert systematisch zu große Bindungslängen für den Chalkopyrit-Festkörper und dessen Oberflächen, weshalb die repulsive Funktion anhand der experimentellen Gitter- und Strukturparameter re-optimiert wird. Demnach können die Gitterparameter nur reproduziert werden, wenn das Minimum der DFTB-Potentialkurve über die Modifizierung des repulsiven Potentials artifiziiell zu geringeren Abständen verschoben wird. Die Optimierung erfolgt durch Verschiebung der repulsiven Potentiale. Als Zielparame-ter dient das experimentell bestimmte Volumen der CuFeS_2 -Elementarzelle. Dabei müssen nur die Potentiale der FeS- und CuS-Systeme optimiert werden, da dieses Potential im Abstand der anderen Atompaa-re null ist. Damit reduziert sich das Problem auf zwei Dimensionen, die explizit getestet werden müssen. Ein Minimum wurde für Verschiebungen der Potentiale von -0.28 Bohr für FeS und -0.19 Bohr für CuS erhalten. Die üblichen repulsiven Potentiale wurden anhand der o.g. Referenzsysteme um -0.31 (FeCu), -0.18 (Fe), -0.15 (Cu) und -0.19 Bohr (S) verschoben.

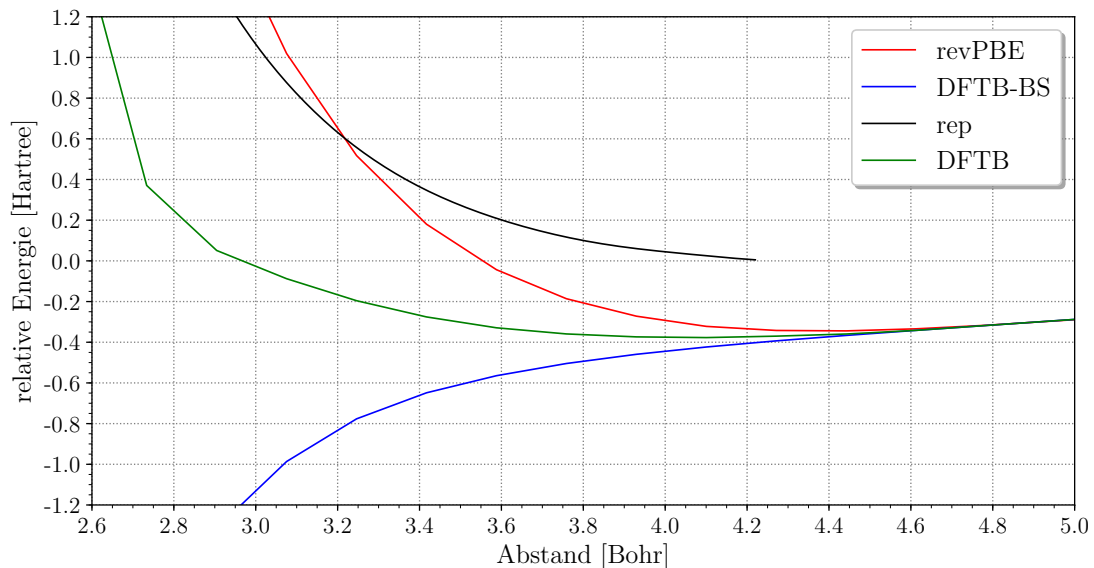


Abbildung 4.3: Potentialkurven für die FeS-Parametrisierung. Gezeigt sind die revPBE-Referenzkurve (rot), die Kurve für die DFTB-Bandstrukturenergie (blau) und das repulsive Potential (schwarz), wobei die Summe der letzten beiden die DFTB-Kurve (grün) determiniert.

Abbildung 4.3 zeigt den Verlauf der revPBE- (rot) und der DFTB-Potentialkurve (grün)

für die FeS-Parametrisierung. Der Wert, bei dem die repulsiven Potentiale abgeschnitten werden, wird zwischen 4.0 und 4.5 Bohr angesetzt, da langreichweitige repulsive Potentiale zu numerischen Instabilitäten^[158] neigen. Dies hat zur Folge, dass attraktive Wechselwirkungen, die nicht durch die elektronische DFTB-Energie beschrieben werden, vernachlässigt werden, was die systematische Überschätzung der Bindungslängen erklärt. Eine exakte Reproduktion der revPBE-Potentialkurve ist nur über ein Potential möglich, was langreichweitig ist und attraktive Elemente enthält, was der physikalischen Natur einer repulsiven Funktion widerspricht.

Tabelle 4.3: Mit DFTB berechnete Gitterparameter a und c in Å für CuFeS₂ im Vergleich mit den eigenen revPBE-Resultaten und den experimentellen Daten mittels Neutronenstreuung^[107].

Methode	DFT-revPBE	DFTB	Exp.
a	5.33	5.27	5.29
c	10.52	10.53	10.42
u	0.222	0.250	0.247

Die mit der re-parametrisierten DFTB-Methode erhaltenen von CuFeS₂ Gitterparameter sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Mit einer relativen Abweichung von -0.4 % für a und +1.1 % für c können die experimentellen Gitterparameter mit einer höheren Genauigkeit reproduziert werden als mit dem revPBE-Funktional.

Abbildung 4.4 zeigt die mit revPBE und DFTB berechneten Oberflächenenergien für die mit revPBE optimierten Strukturen. Die mit DFTB berechneten Oberflächenenergien sind im Mittel um 0.49 J/m² größer im Vergleich zu den revPBE-Werten. Dabei bleibt die energetische Reihenfolge weitestgehend erhalten. Eine Ausnahme stellt die mit revPBE stabilste (112)-Oberfläche dar, welche mit DFTB relativ zu den anderen Oberflächen deutlich weniger stabil berechnet wird.

Mit der parametrisierten DFTB-Methode wurde getestet, ob durch Voroptimierung von Chalkopyritoberflächen eine Verringerung des Aufwands für DFT-Strukturoptimierungen erreicht werden kann. Als Testsystem wird das kleinste Oberflächenmodell mit 128 Atomen ausgewählt. Abbildung 4.5 zeigt den DFT-Optimierungsverlauf der festkörperterminierten bzw. der mit DFTB-voroptimierten (001)-Oberfläche. Für eine reine DFT-Optimierung werden 137 Schritte benötigt. Das selbe Minimum wird mit der DFTB-voroptimierten Struktur in 134 Schritten erhalten. Es konnte demnach keine signifikante Verringerung des Rechenaufwands erreicht werden.

Des Weiteren ist zu erkennen, dass die DFTB-optimierte Struktur im Vergleich zur festkörperterminierten Struktur energetisch zu hoch gelegen ist. Demnach kann geschluss-

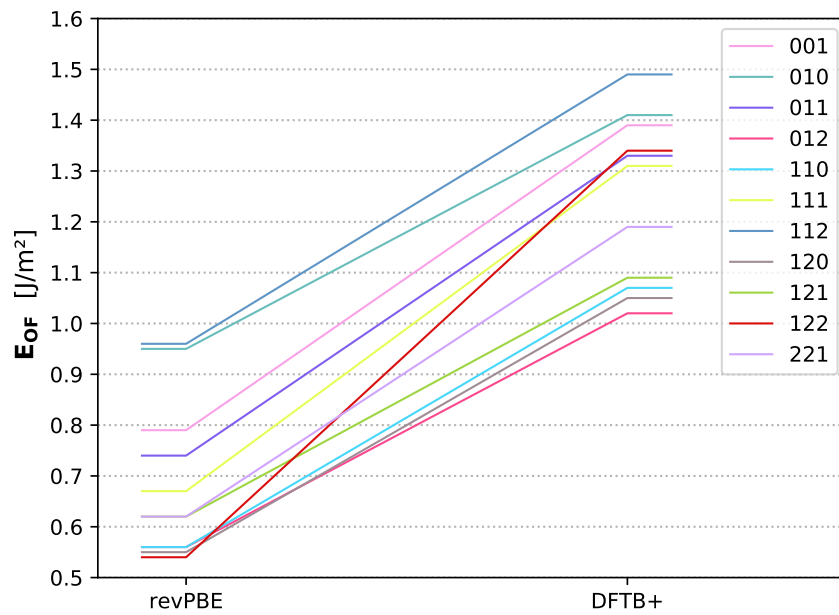


Abbildung 4.4: Vergleich der mit DFTB mit revPBE berechneten Oberflächenenergien für rekonstruierte CuFeS₂ Oberflächen.

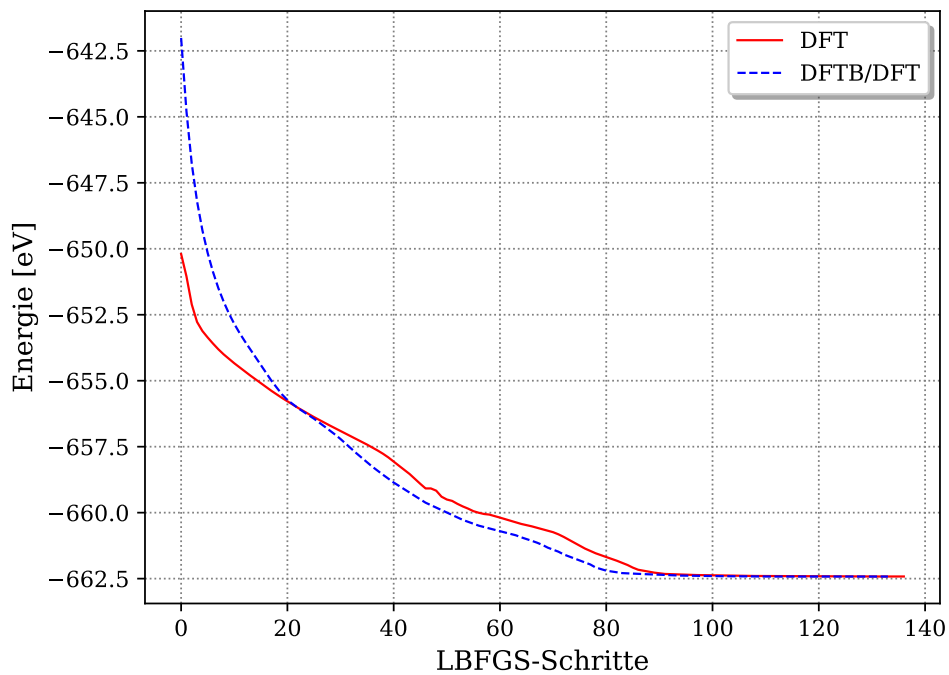


Abbildung 4.5: revPBE-Optimierungsverläufe der mit DFTB voroptimierten (blaue gestrichelte Kurve) und der festkörperterminierten (001)-Oberfläche (rote Kurve).

folgt werden, dass die Parametrisierung zwar zur Beschreibung des Festkörpers geeignet ist, jedoch in der gegenwärtigen Form nicht zur strukturellen Beschreibung der Oberflächen verwendet werden kann. Möglicherweise kann dieses Fehlverhalten durch eine Neuparametrisierung korrigiert werden, rechtfertigt aber nicht den damit verbundenen Aufwand und garantiert nicht, dass die strukturellen sowie elektronischen Eigenschaften des Festkörpers mit der bisher erreichten Genauigkeit reproduziert werden können. Da im weiteren Verlauf mit dem Wulff-Cluster gearbeitet wird, dessen Gestalt empfindlich von den Oberflächenenergien der stabilsten Oberflächen abhängt^[159,160], wird DFTB als semiempirische Methode zur Beschreibung der Oberflächen verworfen.

4.2 GFN-xTB

Ein großer Vorteil der GFN-xTB-Methode^[62] ist, dass keine Reparametrisierung erforderlich ist, da eine globale Parametrisierung für alle Elemente existiert. Jedoch handelt es sich um einen molekularen Code, der über keine periodischen Randbedingungen verfügt. Deshalb wird das CCM (siehe Kapitel 2.8.3) implementiert. Die Implementierung des CCM in das GFN-xTB-Programmpaket folgt im Wesentlichen den Gleichungen 2.57 und 2.58. Nach der Konstruktion der WSSC ergibt sich automatisch die Periodizität, indem für ein Atom einer gegebenen Struktur über die Translationsbilder innerhalb der WSSC summiert und mit den entsprechenden Wichtungsfaktoren multipliziert wird. Als unproblematisch erweisen sich Terme wie der Hamiltonoperator nullter Ordnung und die Repulsionsenergie, die nicht richtungsabhängig, sondern lediglich abstandsabhängig sind. Sie bedürfen, bis auf einer Anpassung der atomaren Abstände entsprechend der WSSC, keiner Änderung der molekularen Programmversion. Die Dispersionsenergie wurde aus der bestehenden periodischen Implementierung^[161] übernommen, mit der Änderung, dass die Ableitungen der Koordinationszahl nach den Koordinaten mit einbezogen werden müssen. Der Energiebeitrag E_{XB} wurde noch nicht implementiert. Die elektronische Komponente des Hamiltonoperators wird nach Gleichung 2.58 in Kapitel 2.8.3 berechnet.

Zunächst wird die modifizierte Methode anhand von Eigenschaften überprüft, die die Periodizität widerspiegeln. Ein wichtiger Test ist die Überprüfung der Entartung der Eigenwerte, die aus dem Phasenfaktor aus Gleichung 2.32 hervorgeht. Am Beispiel der H_6 -Kette ist dies in Tabelle 4.4 gezeigt. Neben den maximal bindenden und den maximal antibindenden Kristallorbitalen gibt es zwei Paare entarteter Orbitale um das Fermi-niveau, die im molekularen Fall nicht entartet sind.

Im CCM müssen aufgrund der Endlichkeit der WSSC alle berechneten Eigenschaften auf Konvergenz bezüglich der verwendeten Zellgröße getestet werden. Abbildung 4.6

Tabelle 4.4: Energieeigenwerte der H_6 -Kette mit einem Abstand von 1.5 \AA .

Besetzung	2	2	2	0	0	0
molekular	-13.90	-13.08	-11.62	-9.50	-7.04	-5.10
periodisch	-14.08	-12.60	-12.60	-7.76	-7.76	-4.32

zeigt die Konvergenz der Energie nach der Anzahl der Atome des MgO-Festkörpers im periodischen und des MgO-Clusters im molekularen Fall. Durch die Implementierung der zyklischen Randbedingungen ist die Gesamtenergie des Festkörpers (im Limit großer Systeme) immer tiefer als die des Clusters. Weiter zeigt Abbildung 4.6, dass die Gesamtenergie pro Formeleinheit MgO im periodischen Fall deutlich schneller konvergiert als im molekularen Fall.

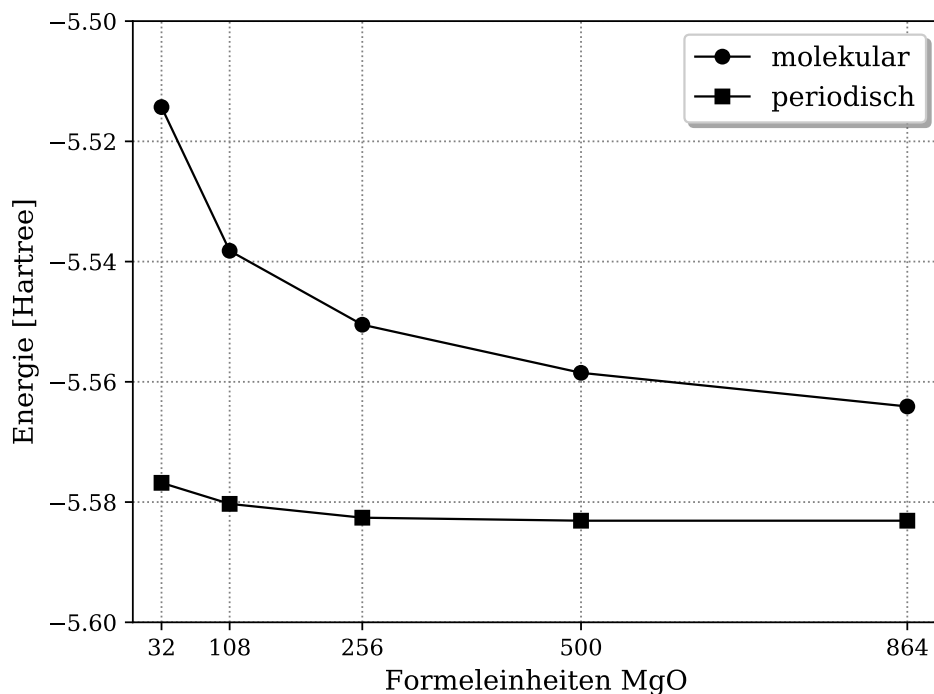


Abbildung 4.6: Energiekonvergenz von MgO nach der Anzahl der Formeleinheiten für den molekularen und den periodischen Fall in Hartree. Die Energien beziehen sich auf eine Einheit MgO mit der Gitterkonstante $a=4.21 \text{ \AA}$.

Als weiterführender Methodentest werden für hochsymmetrische Strukturen Gitter- und Strukturparameter unter Ausnutzung der Symmetrie berechnet. Beispielsweise ist der einzig variable Parameter der kubischen MgO-Struktur die Gitterkonstante, deren numerische Berechnung in Abbildung 4.7(I) dargestellt ist. Eine quadratische Anpassung der dargestellten Kurve ergibt einen Wert von 3.87 \AA . Im Vergleich zum Literaturwert^[162] ist dieser Wert um 0.34 \AA zu klein. Für Rutil ist, abgesehen von

den Gitterkonstanten $a = 4.59 \text{ \AA}$ und $c = 2.96 \text{ \AA}$ ^[163], u der einzig freie Parameter für die Wyckoff-Position $4f = (u, u, 0)$ der Sauerstoffatome. Die Anwendung einer quadratischen Anpassungsfunktion auf die Datenpunkte in Darstellung 4.7(II) liefert einen Wert von $u = 0.328$ in sehr guter Übereinstimmung mit der experimentellen Referenz^[163] ($u = 0.327$). Die optimierten Gitterparameter a und c für Rutil werden mit jeweils 4.22 \AA und 2.74 \AA um 8.1 bzw. 7.4 Prozent unterschätzt.

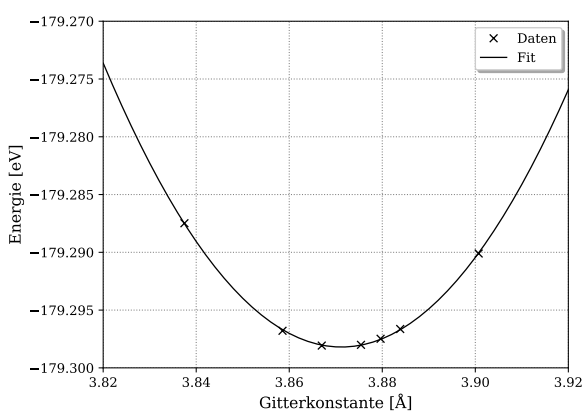
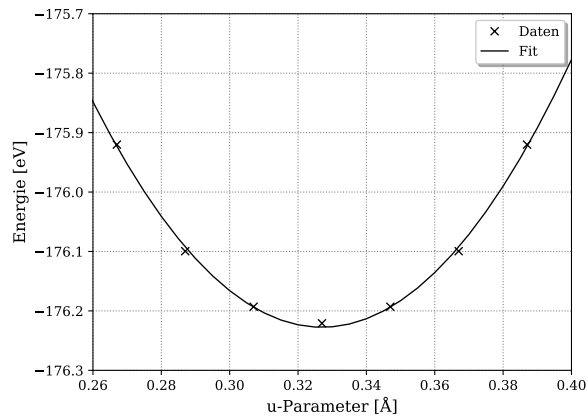
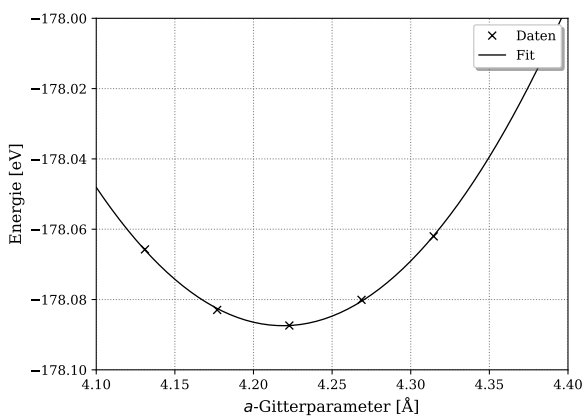
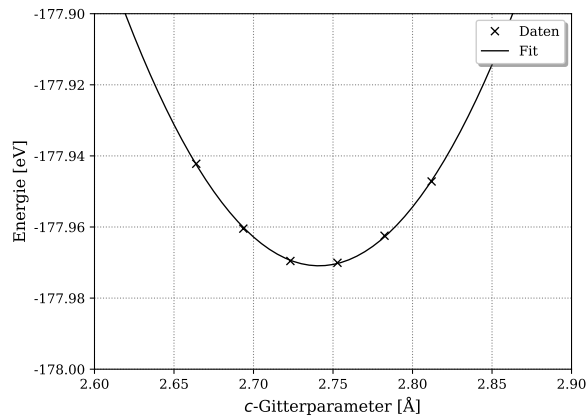
(I) MgO-Gitterkonstante a (II) Rutil- u -Parameter(III) Rutil- a -Gitterparameter(IV) Rutil- c -Gitterparameter

Abbildung 4.7: Numerische Berechnung der MgO-Gitterkonstante^[162] 4.7(I), des Rutil- u -Parameters^[163] für Sauerstoff auf der Wyckoff-Position $4f = (u, u, 0)$ 4.7(II), des Rutil- a -Gitterparameters 4.7(III) und des Rutil- c -Gitterparameters 4.7(IV) in einer $3 \times 3 \times 3$ WSSC.

Ein weiterer essentieller Test ist die Berechnung der atomaren Gradienten in einem kubischen System, in dem die Kräfte unabhängig vom Gitterparameter aus Symmetriegründen null sein müssen. Tabelle B.1 zeigt die atomaren Gradienten der MgO-Struktur mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, deren Wert praktisch null ist.

Als nächstes wird der Gradient der weniger symmetrischen Rutil-Struktur evaluiert.

Aus Tabelle 4.5 wird ersichtlich, dass der numerische und der analytische Gradient nicht übereinstimmen. Da sich die Energie- und Gradientenausdrücke für die repulsive Energie, die Dispersionsenergie und Ewaldsummation vom Gesamtausdruck der Energie und der Gradienten entkoppeln lassen, wurden diese isoliert betrachtet. Für die Komponenten bezüglich der repulsiven Energie und der Dispersionsenergie liegen die maximalen absoluten Abweichungen bei jeweils $6.3 \cdot 10^{-8}$ (siehe Tabelle B.2) und $2.1 \cdot 10^{-11}$ atomaren Einheiten (siehe Tabelle B.3), was als Übereinstimmung im Rahmen numerischer Ungenauigkeiten angesehen werden kann.

Tabelle 4.5: Differenz des numerischen und analytischen Gradienten für die Rutil-Struktur unter Verwendung der implementierten Ewaldsummation in atomaren Einheiten.

Atom	Ti(1)	Ti(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)
$\Delta(\nabla x)$	-7.3E-06	4.5E-08	3.9E-04	-6.5E-05	3.9E-04	6.7E-05
$\Delta(\nabla y)$	-7.3E-06	4.5E-08	3.9E-04	6.7E-05	3.9E-04	-6.5E-05
$\Delta(\nabla z)$	2.6E-07	-2.5E-07	4.5E-08	-4.5E-08	4.4E-08	-4.7E-08

Aus Tabelle 4.6 wird ersichtlich, dass der Fehler im Gesamtgradienten auf die Madelungenergie bzw. deren Gradienten zurückzuführen ist.

Tabelle 4.6: Differenz des numerischen und analytischen Gradienten der Madelungenergie E_{M+CCM} für die Rutil-Struktur in atomaren Einheiten.

Atom	Ti(1)	Ti(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)
$\Delta(\nabla x)$	-7.3E-06	3.7E-08	3.9E-04	-6.7E-05	-3.8E-04	6.8E-05
$\Delta(\nabla y)$	-7.3E-06	3.7E-08	3.9E-04	6.8E-05	-3.8E-04	-6.7E-05
$\Delta(\nabla z)$	-2.1E-08	2.4E-08	-5.9E-09	4.8E-09	-5.9E-09	4.9E-09

Für die Analyse des fehlerhaften Gradienten lohnt sich ein Blick auf die relevanten Formeln zur Implementierung. Im Folgenden wird die Problematik der Implementierung der Ewaldsummation erläutert und die Strategie geschildert um die Probleme zu analysieren. Im späteren Verlauf wird auf die Rutil-Gradienten noch näher eingegangen.

Die Schwierigkeit der Implementierung der Ewaldsummation liegt in der Beschreibung der Coulombwechselwirkung im GFN-xTB durch die generalisierte Mataga-Nishimoto-Ohno-Klopman-Formel^[69–71,164]:

$$\gamma_{AB,II'} = \left(\frac{1}{R_{AB}^{k_g} + \eta^{-k_g}} \right)^{1/k_g} \quad \text{mit} \quad \eta = 2 \left(\frac{1}{(1 + \kappa_A^l)\eta_A} + \frac{1}{(1 + \kappa_B^l)\eta_B} \right)^{-1}. \quad (4.5)$$

In den Zweizentren-Zweielektron-Repulsionsintegralen γ_{AB} (Gleichung 4.5) sind R_{AB} der atomare Abstand, k_g ein globaler Parameter mit dem Wert 2.0 und η die gemittelte chemische Härte zweier Atome mit den elementspezifischen Skalierungsfaktoren κ_A^l und κ_B^l für eine bestimmte Drehimpulsquantenzahl l . Bei Verwendung dieser Formel lassen sich die kurzreichweitigen Beiträge nicht von den langreichweitigen $1/R$ -Beiträgen separieren, wodurch die Ewaldsummation modifiziert werden muss. Eine Variante ist die Verwendung von Ewaldtermen höherer Ordnung^[165]. Dabei kann wegen $k_g = 2$ in Gleichung 4.5 eine Reihenentwicklung der Funktion $\gamma = 1/(R^2 + a^2)^{1/2}$ für $r \gg a$ vorgenommen werden, wobei $a = 1/\eta$ ist.

$$\gamma \approx \frac{1}{R} - \frac{a^2}{2R^3} + \mathcal{O}(R^5) \quad (4.6)$$

Der erste Term kann mittels der in Kapitel 2.8 vorgestellten Ewaldsummation berechnet werden, während der Term in dritter Potenz in R der Referenz 165 entnommen werden kann. Da die Terme höherer Ordnung $\mathcal{O}(R^n)$ mit $n > 1$ beliebig kompliziert werden können^[166,167] und da aufgrund der Reihenentwicklung eine hinreichende Genauigkeit bei Verwendung von nur einem zusätzlichen Term nicht garantiert werden kann, wird ein alternativer Ansatz im Stil des in MSINDO^[168–172] implementierten CCMs^[80] gewählt. Dabei werden (siehe die zweiten Terme aus Gleichung 4.7 und 4.8) die $1/R$ - bzw. $1/d$ -Terme der WSSC explizit von einer vollwertigen Ewaldsummation abgezogen.

$$\nu_{\text{CCM}}^{\text{M}}(d_I) = \sum_J q_J M_{IJ} - \sum_J^{\text{WSSC(I)}} \omega_{IJ} \frac{q_J}{d_{IJ}} \quad \text{mit} \quad M_{IJ} = M_{IJ}(\omega_{IJ}) \quad (4.7)$$

$$E_{\text{CCM}}^{\text{M}} = \frac{1}{2} \sum_I q_I \left(\sum_J q_J M_{IJ} - \sum_J^{\text{WSSC(I)}} \omega_{IJ} \frac{q_J}{d_{IJ}} \right) \quad \text{mit} \quad M_{IJ} = M_{IJ}(\omega_{IJ}) \quad (4.8)$$

Die expliziten Formeln zur selbstkonsistenten Implementierung der Ewaldsummation finden sich in den nachfolgenden Seiten wieder. Zunächst müssen bei Verwendung der Ewaldsummation Korrekturen der tight-binding-Fockmatrix berücksichtigt werden, die eine selbstkonsistente Berechnung des Energieausdrucks ermöglichen. Die Matrixelemente $\Delta H_{\mu\nu}^{\text{M}}$ werden aus einer Variation der Energie nach der Dichte erhalten (siehe

Zeile eins aus Gleichung 4.9).

$$\begin{aligned}
\Delta H_{\mu\nu}^M &= \frac{\partial E^M}{\partial P_{\mu\nu}} = \sum_K \frac{\partial E^M}{q_K} \frac{\partial q_K}{\partial P_{\mu\nu}} \\
&= \sum_K \frac{\partial q_K}{\partial P_{\mu\nu}} \frac{\partial}{q_K} \left[\frac{1}{2} \sum_I q_I \left(\sum_J q_J M_{IJ} - \sum_J \omega_{IJ} \frac{q_J}{d_{IJ}} \right) \right] \\
&= \sum_K \frac{\partial q_K}{\partial P_{\mu\nu}} \frac{\partial}{q_K} \left[\frac{1}{2} \sum_{I \neq K} \sum_J q_I q_J M_{IJ} + \frac{1}{2} \sum_J q_K q_J M_{KJ} \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} \sum_{I \neq K} \sum_J \omega_{IJ} \frac{q_I q_J}{d_{IJ}} - \frac{1}{2} \sum_J \omega_{KJ} \frac{q_K q_J}{d_{KJ}} \right] \\
&= \sum_K \frac{\partial q_K}{\partial P_{\mu\nu}} \frac{\partial}{q_K} \left[\frac{1}{2} \sum_{I \neq K} \sum_{J \neq K} q_I q_J M_{IJ} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq K} q_I q_K M_{IK} + \frac{1}{2} \sum_{J \neq K} q_K q_J M_{KJ} + \frac{1}{2} q_K^2 M_{KK} \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} \sum_{I \neq K} \sum_{J \neq K} \omega_{IJ} \frac{q_I q_J}{d_{IJ}} - \frac{1}{2} \sum_{I \neq K} \omega_{IK} \frac{q_I q_K}{d_{IK}} - \frac{1}{2} \sum_{J \neq K} \omega_{KJ} \frac{q_K q_J}{d_{KJ}} - \frac{1}{2} \omega_{KK} \frac{q_K^2}{d_{KK}} \right] \\
&= \sum_K \frac{\partial q_K}{\partial P_{\mu\nu}} \left[\frac{1}{2} \sum_{I \neq K} q_I M_{IK} + \frac{1}{2} \sum_{J \neq K} q_J M_{KJ} + q_K M_{KK} \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} \sum_{I \neq K} \omega_{IK} \frac{q_I}{d_{IK}} - \frac{1}{2} \sum_{J \neq K} \omega_{KJ} \frac{q_J}{d_{KJ}} - \omega_{KK} \frac{q_K}{d_{KK}} \right] \\
&= \sum_K \frac{\partial q_K}{\partial P_{\mu\nu}} \left[\sum_{I \neq K} q_I M_{IK} + q_K M_{KK} - \sum_{I \neq K} \omega_{IK} \frac{q_I}{d_{IK}} - \omega_{KK} \frac{q_K}{d_{KK}} \right] \\
&= \sum_K \frac{\partial q_K}{\partial P_{\mu\nu}} \left[\sum_I q_I M_{IK} - \sum_I \omega_{IK} \frac{q_I}{d_{IK}} \right] \quad \text{mit} \quad \frac{\partial q_K}{\partial P_{\mu\nu}} = \frac{\partial}{\partial P_{\mu\nu}} \left[Z_K - \sum_{\mu \in K} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \right] \\
&= - \sum_K S_{\mu\nu} \left[\sum_I q_I M_{IK} - \sum_I \omega_{IK} \frac{q_I}{d_{IK}} \right] \quad \text{mit} \quad \mu \in K, \nu \in I \quad (4.9)
\end{aligned}$$

Durch Einsetzen des Energieausdrucks 4.8 in Zeile zwei und Separation von Ausdrücken, die explizit von K abhängen in den darauf folgenden Zeilen, wird die vorletzte Zeile erhalten. Für den Ausdruck q_K wird die Mulliken-Ladung benutzt, die auf das Madelung-Matrixelement $\Delta H_{\mu\nu}^M$ führt.

Für die Berechnung der Ableitung der Madelungenergie nach den Atomkoordinaten wird zunächst wieder der Energieausdruck für die Madelungenergie 4.8 eingesetzt (siehe die erste Zeile aus Gleichung 4.10). Unter Anwendung der verallgemeinerten Kettenregel ergibt sich Zeile zwei, wobei die ersten beiden Terme aus Symmetriegründen zusammengefasst werden können. Weitere Vereinfachungen ergeben sich durch die Separation des letzten Terms nach nach dem Index K . Der zweite Term aus Zeile drei ist null, da M_{IJ} nicht von R_K abhängt. Der dritte und der vierte Term lassen sich ebenfalls

aus Symmetriegründen zusammenfassen. Der letzte Term ist gleich null, da M_{KK} eine von R_K unabhängige Konstante ist (siehe Gleichungen 2.42a und 2.42b).

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E^M}{\partial R_K} &= \frac{\partial}{\partial R_K} \left[\frac{1}{2} \sum_I \sum_J q_I q_J M_{IJ} \right] \\
&= \frac{1}{2} \sum_I \sum_J \left[\frac{\partial q_I}{\partial R_K} q_J M_{IJ} + q_I \frac{\partial q_J}{\partial R_K} M_{IJ} + q_I q_J \frac{\partial M_{IJ}}{\partial R_K} \right] \\
&= \sum_I \sum_J \frac{\partial q_I}{\partial R_K} q_J M_{IJ} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq K} \sum_{J \neq K} q_I q_J \frac{\partial M_{IJ}}{\partial R_K} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq K} q_I q_K \frac{\partial M_{IK}}{\partial R_K} \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{J \neq K} q_K q_J \frac{\partial M_{KJ}}{\partial R_K} + \frac{1}{2} q_K^2 \frac{\partial M_{KK}}{\partial R_K} \\
&= \sum_I \sum_J \frac{\partial q_I}{\partial R_K} q_J M_{IJ} + \sum_I q_I q_K \frac{\partial M_{IK}}{\partial R_K}. \tag{4.10}
\end{aligned}$$

Als Resultat wird eine Summe aus Ableitungen der Form $\frac{\partial q_I}{\partial R_K}$ und $\frac{\partial M_{IK}}{\partial R_K}$ erhalten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur der erste Term explizit berechnet. Der zweite Term innerhalb der WSSC berechnet sich analog und ist in Gleichung 4.11 gegeben.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E^{CCM}}{\partial R_K} &= \frac{\partial}{\partial R_K} \left[\frac{1}{2} \sum_I \sum_J \omega_{IJ} \frac{q_I q_J}{d_{IJ}} \right] \\
&= \sum_I \sum_J \omega_{IJ} \frac{\partial q_I}{\partial R_K} \frac{q_J}{d_{IJ}} - \sum_I \omega_{IK} q_I q_K \frac{1}{d_{IK}^2} \quad \text{mit} \quad d_{IK} = R_K - R_I \tag{4.11}
\end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung 4.7 ergeben sich die Ableitungen der Energie nach den Koordinaten zweier Atome I und J für den Fall $I \neq J$ wie folgt:

$$\nabla M_{IJ} = \left(\frac{\partial M_{IJ}}{\partial x_{IJ}}, \frac{\partial M_{IJ}}{\partial y_{IJ}}, \frac{\partial M_{IJ}}{\partial z_{IJ}} \right) = \left(\frac{\partial M_{IJ}}{\partial \mu_{IJ}} \right) \tag{4.12}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial M_{IJ}}{\partial \mu_{IJ}} \right) &= -\frac{4\pi}{V_{\text{Zelle}}} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \mathbf{G} \frac{\sin(\mathbf{G} \cdot \mathbf{d}_{IJ})}{|\mathbf{G}|^2} e^{-\frac{|\mathbf{G}|^2}{4\epsilon^2}} \\
&\quad - \sum_{\mathbf{R}_N \neq 0} \left(\frac{\mathbf{d}_{IJN}}{|\mathbf{d}_{IJN}|^2} \frac{\text{erfc}(-\epsilon|\mathbf{d}_{IJN}|)}{|\mathbf{d}_{IJN}|} - \frac{2\epsilon}{\sqrt{\pi}} e^{-\epsilon^2|\mathbf{d}_{IJN}|^2} \right) \tag{4.13} \\
&\quad \text{mit} \quad \mathbf{d}_{IJ} = \mathbf{d}_I - \mathbf{d}_J \text{ und } \mathbf{d}_{IJN} = \mathbf{d}_I - \mathbf{d}_J - \mathbf{R}_N.
\end{aligned}$$

Im Fall $I = J$ verschwindet der Gradient.

Die Ableitung der Ladung nach der Raumkoordinate ergibt sich für Mullikenladungen

zu:

$$\begin{aligned}\frac{\partial q_I}{\partial R_K} &= \frac{\partial}{\partial S_{\mu\nu}} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial R_K} \left[Z_I - \sum_{\mu \in I} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \right] \\ &= - \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \delta_{\mu \in I} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial R_K}.\end{aligned}\quad (4.14)$$

Zusammengefasst ergibt sich unter Verwendung von Gleichungen 4.10, 4.11 und 4.14 der Ausdruck für den Gradienten der Madelungenergie:

$$\begin{aligned}\frac{\partial E^{M+CCM}}{\partial R_K} &= \frac{\partial E^M}{\partial R_K} - \frac{\partial E^{CCM}}{\partial R_K} \\ &= \sum_I \sum_J \frac{\partial q_I}{\partial R_K} q_J M_{IJ} + \sum_I q_I q_K \frac{\partial M_{IK}}{\partial R_K} - \sum_I \sum_J \omega_{IK} \frac{\partial q_I}{\partial R_K} \frac{q_J}{d_{IK}} + \sum_I \omega_{IK} q_I q_K \frac{1}{d_{IK}^2} \\ &= - \sum_I \sum_J \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \delta_{\mu \in I} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial R_K} \left[q_J M_{IJ} - \omega_{IK} \frac{q_J}{d_{IK}} \right] + \sum_I q_I q_K \left[\frac{\partial M_{IK}}{\partial R_K} + \omega_{IK} \frac{1}{d_{IK}^2} \right].\end{aligned}\quad (4.15)$$

Zur Eingrenzung der Fehlersuche wird nun der $\partial S_{\mu\nu}/\partial R_K$ Term durch vorgegebene konstante Ladungen in jedem SCF-Schritt eliminiert. Wird nun erneut der Gradient der Rutil-Struktur berechnet, ist die Differenz zwischen dem numerischen und dem analytischen Gradienten nahezu null (siehe Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7: Differenz des numerischen und analytischen Gradienten für die Rutil-Struktur unter Verwendung der implementierten Ewaldsummation mit konstanten Ladungen.

Atom	Ti(1)	Ti(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)
$\Delta(\nabla x)$	-8.9E-09	3.3E-09	-4.0E-08	-1.4E-08	4.7E-08	1.3E-08
$\Delta(\nabla y)$	-8.4E-09	4.1E-09	-4.1E-08	1.2E-08	4.7E-08	-1.3E-08
$\Delta(\nabla z)$	2.8E-07	-2.8E-07	5.3E-08	-5.1E-08	5.1E-08	-5.2E-08

Damit wurde der Fehler im Gradienten soweit wie möglich eingegrenzt. Innerhalb der Implementierung konnte der Fehler allerdings bis zum heutigen Tage nicht ausgemacht bzw. korrigiert werden.

Auch wenn eine periodische Implementierung ohne Ewaldsummation für die meisten praktischen Anwendungen wenig geeignet ist, lassen sich durchaus Testsysteme berechnen, deren Bindungscharakter kovalent ist. Damit sind die Ladungen i.A. klein und die Madelungenergie vernachlässigbar. Die folgenden Eigenschaften wurden unter Abschaltung der Madelungenergie und dessen Gradienten berechnet. An den zwei

Testsystemen Polyethylen (PE) und hydrogeniertem Graphen (HG) wird in Tabelle 4.8 gezeigt, dass während einer Strukturoptimierung alle Strukturparameter sowie die Energie auf einen Wert konvergieren, der auch aus einer numerischen Optimierung erhalten wird.

Tabelle 4.8: Optimierung von Polyethylen und hydrogeniertem Graphen mit CCM-GFN-xTB, wobei die Energien in Hartree und die Längen in Å gegeben sind. Die Zahl n bezeichnet die Zahl an Elementarzellen im Superzellenmodell.

System- n	$\overline{C-C}$	$\overline{C-H}$	$\sphericalangle C-C-C$	Energie/ n
PE-4	1.463	1.093	101.3	-12.9475
PE-4-num	1.463	1.093	101.3	-12.9476
HG-4	1.512	1.099	109.5	-21.3109
HG-4-num	1.512	1.099	109.5	-21.3111

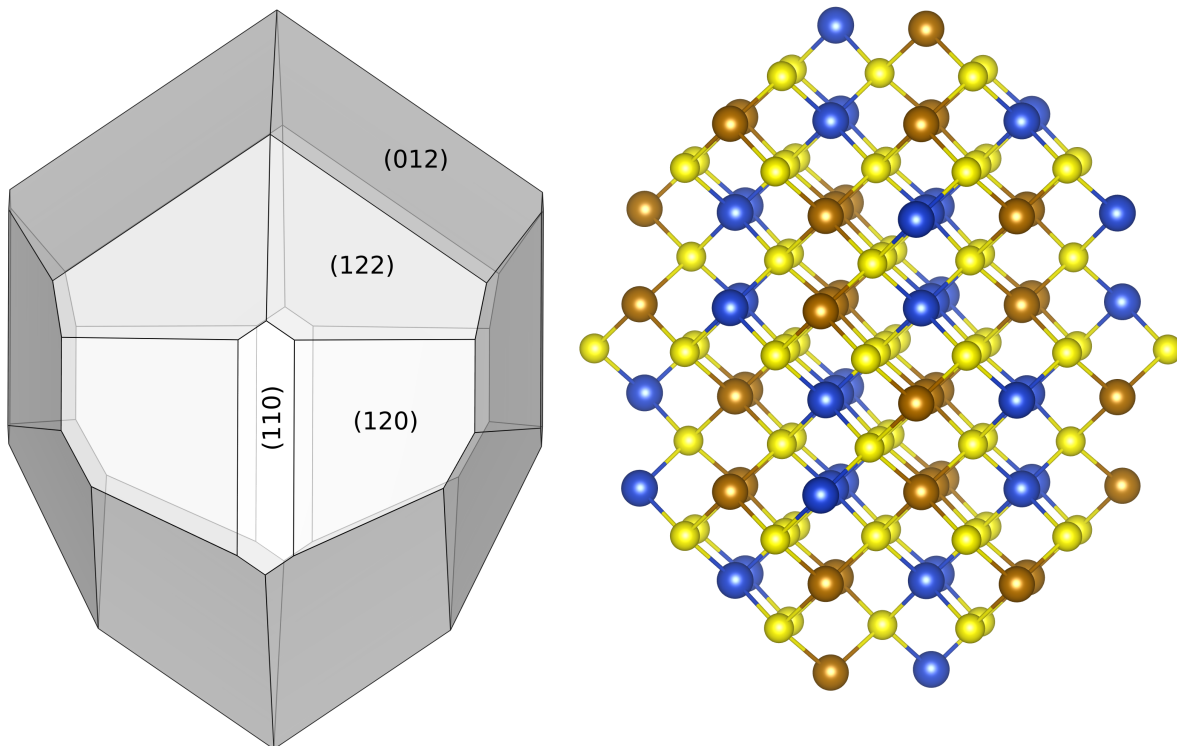
Da die Implementierung der CCM+M-Methode in GFN-XTB nicht abgeschlossen werden konnte, wird für die Optimierungen des Wulff-Clusters auf die DFT zurückgegriffen. Mit Bezug auf die zeitliche Einordnung der Verwendung der DFT und der periodischen GFN-xTB-Implementierung sei angemerkt, dass diese nebeneinander ausgeführt wurden, da selbst mit einer erfolgreichen Implementierung nicht garantiert ist, dass GFN-xTB zur Berechnung von Chalkopyrit-Systemen geeignet ist.

KAPITEL 5 | WULFF-CLUSTER

Anhand des Wulff-Clusters, der wie in Kapitel 3.2.5 beschrieben konstruiert wird, sollen die optischen Eigenschaften und die Oberflächenreaktivität von Chalkopyrit-Partikeln untersucht werden. Dieses Modell eignet sich besser zur Untersuchung des Leaching-Prozesses¹ als ein Oberflächenmodell, da dieser das natürliche Flächenverhältnis der Oberflächen korrekt widerspiegelt. Neben den Oberflächen treten außerdem wie in realen Partikeln Ecken und Kanten auf, welche die reaktiven Zentren des Clusters bilden (siehe dazu Abbildung 5.1). Die Zahl der Atome des Clusters (34 Formeleinheiten) ergibt sich als Kompromiss aus der Qualität des Modells und den verfügbaren Rechenressourcen. Der Cluster wurde mithilfe des VESTA-Programms^[173] konstruiert, welches erlaubt, die Gestalt eines Kristalls durch Angabe der Abstände von Oberflächenebenen zum Ursprung des Kristalls zu konstruieren. Da nach dem Gibbs-Wulff-Theorem (siehe Kapitel 2.6) diese Abstände direkt proportional zu den freien Oberflächenenthalpien bzw. in der hier gemachten Näherung die Oberflächenenergien (siehe Kapitel 3.2.5) sind, werden diese verwendet.

Um die Qualität des Clustermodells und der verwendeten Methoden zu bewerten, werden spektroskopische Eigenschaften des CuFeS₂-Nanopartikels berechnet^[160] und mit experimentellen Referenzen verglichen. Zu diesem Zweck wird ein Clustermodell entwickelt, um spektroskopische Eigenschaften von CuFeS₂-Nanopartikeln abzubilden. Als Kommentar sei an dieser Stelle vermerkt, dass die elektronischen Eigenschaften von Nanopartikeln im Allgemeinen auch von dessen Größe abhängen. Dies ist als Quantum-Size-Effekt bekannt. So variiert beispielsweise die Bandlücke von TiO₂-Nanopartikeln im Bereich von 2-5 nm um einige Zehntel eV^[174]. Der hier untersuchte Cluster hat einen Durchmesser von circa 18 Å und liegt somit im Bereich, in dem dieser Effekt eine Rolle spielt. Grundsätzlich ist eine Konvergenzstudie der optischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Partikelgröße notwendig. Dies ist jedoch aufgrund des Rechenaufwands nicht möglich gewesen. Insbesondere wird für die Berechnung des optischen Spektrums mit IrTDDFT bereits mit diesem Modell das Limit der zur Verfügung stehenden Rechenkapazität erreicht. Eine Konvergenzstudie mit einem kleineren Cluster ist grundsätzlich möglich, geht aber zulasten der zu berechnenden spektroskopischen Eigenschaften, da die Oberfläche des Clusters und somit die Anzahl der adsorbierten

¹ engl. Begriff für das Auslaugen eines Minerals



(I) Wulff-Konstruktion mit den relevanten
Oberflächenebenen

(II) $\text{Cu}_{34}\text{Fe}_{34}\text{S}_{68}$ -Wulff-Cluster

Abbildung 5.1: Wulff-Konstruktion (I) und mit VESTA generierter $\text{Cu}_{34}\text{Fe}_{34}\text{S}_{68}$ -Wulff-Cluster (II). Schwefel (gelb) - Kupfer (blau) - Eisen (braun)

Oberflächenspezies stark verkleinert wird. Da somit auch die Diversität lokaler Strukturen der Adsorbate auf der Oberfläche schrumpft, ist es aus statistischer Sicht wenig sinnvoll die nachfolgende Prozedur in Kapitel 5.1 für kleinere Cluster zu wiederholen.

5.1 STRUKTURGENERIERUNG DES CLUSTERS

Die Strukturgenerierung von stabilen Clustern ist eine herausfordernde Aufgabe innerhalb atomistischer Simulationen. Die möglichen Strukturen sind energetische Minima auf einer multidimensionalen Energiehyperfläche, dessen Konfigurationsraum exponentiell mit der Zahl der Atome anwächst. Um experimentelle Ergebnisse erklären zu können ist es nicht zwingend notwendig das globale Minimum ausfindig zu machen, da tiefliegende Minimumstrukturen oftmals alle Charakteristika mitbringen um die Eigenschaften von Interesse zu beschreiben^[175–177].

Bei der Generierung des Clusters wird Wert auf mehrere Einzelaspekte gelegt, um reale Systeme hinreichend gut zu modellieren. Die Aspekte sind:

- 1| die Clustergestalt gemäß des Wulff-Theorems,
- 2| die korrekte Stöchiometrie der Verbindung,
- 3| rekonstruierte, aber nicht notwendigerweise globale Minimumstrukturen,
- 4| die explizite Einbeziehung der ersten Solvenschale und
- 5| die implizite Einbeziehung der Lösungsmittelleffekte über Kontinuummodelle.

Dieses Vorgehen kann universell auf alle Festkörper angewendet werden und stellt eine Alternative zu den üblichen strukturgenerierenden Methoden wie Molekuldynamik oder genetischen Algorithmen dar. Genetische bzw. evolutionäre Algorithmen sind dies betreffend sehr populär und wurden mit großem Erfolg auf eine Vielzahl von Systemen angewendet^[175–192]. Jedoch sind diese Methoden lediglich auf kleine Systeme von 10 bis maximal 40 Atomen für DFT-Methoden und auf maximal 80 Atome mit semiempirischen Methoden^[191] beschränkt. Werden bi- oder ternäre Systeme untersucht, verschlimmert sich die Situation durch die kombinatorische Zunahme möglicher Minima (Homotrope Strukturen), die sich durch Vertauschung verschiedener Elemente ergeben. Alternative Verfahren zur Strukturgenerierung sind Monte-Carlo-Verfahren, die bezüglich einer Systemgröße von >100 Atomen jedoch nur basierend auf klassischen Kraftfeldmethoden anwendbar sind^[193]. Gleiches gilt für den Basin-Hopping-Algorithmus^[194]. Künstliche Intelligenz bzw. machine learning kann den Rechenaufwand betreffend eine kostengünstige Alternative sein, wenn die Datengrundlage hinreichend groß ist^[195,196].

Die hier vorgestellte Wulff-Cluster-Methode erlaubt es beliebig große, thermodynamisch stabile Cluster basierend auf der zugrunde liegenden Festkörperstruktur und Berechnungen der Oberflächenenthalpien zu generieren. Der dafür benötigte Rechenaufwand ist vergleichsweise überschaubar und beschränkt sich auf kleine Oberflächenelementarzellen. Für die Equilibrierung des Systems bzw. das Auffinden lokaler Minimumstrukturen eignet sich der hier angewendete Minima-Hopping-Algorithmus, der mit Kraftfeld-, semiempirischen, und ab-initio-Methoden verwendet werden kann. Dieser Schritt ist zwingend notwendig um die Oberflächenrelaxation bzw. -rekonstruktion zu beschreiben. Das Modell kann auf jeden beliebigen Festkörper angewandt werden. In den folgenden Kapiteln wird die Belastbarkeit des Modells an drei verschiedenen spektroskopischen Methoden evaluiert.

Wird der gesamte Ablauf der industriellen Kupfergewinnung aus wässriger Lösung betrachtet, findet eine Zerkleinerung des Minerals vor dem Leaching statt. Dieser Prozess findet nicht unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit statt. Dementsprechend muss neben der Oberflächenrekonstruktion ein weiterer konkurrierender Prozess betrachtet werden,

nämlich die Adsorption von Wasser. Oberflächenrekonstruktionen finden typischerweise auf einer Zeitskala von $\sim 200\text{-}500\text{ ps}$ [197,198] statt. Mit Hilfe von Referenz 199 lassen sich die potentiell reaktiven Stöße innerhalb des Zeitintervalls einer Rekonstruktion abschätzen. Demnach würden bei einer Kollisionsrate von 0.33 ps^{-1} 66 bis 165 Stöße mit der Oberfläche des Clusters stattfinden, sodass reaktive Stöße vor einer abgeschlossenen Oberflächenrekonstruktion wahrscheinlich sind. Aus diesem Grund wurde der Wulff-Cluster gemäß dem nachfolgenden Schema (siehe Abbildung 5.2) abgesättigt, bevor mit der Rekonstruktion begonnen wurde.

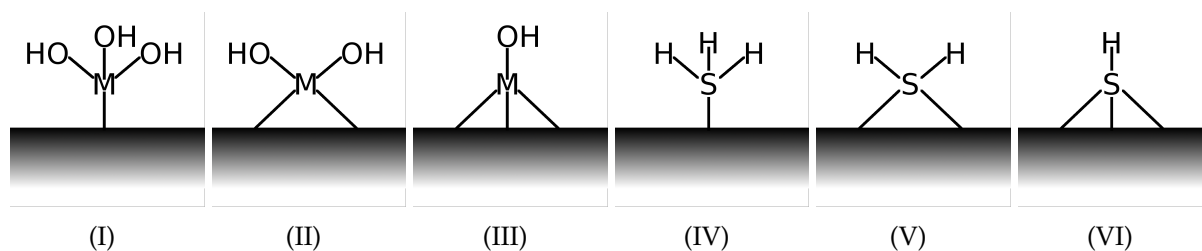


Abbildung 5.2: Modell der Absättigung des Clusters für Metallatome (I), (II), (III) und Schwefelatome (IV), (V), (VI) in einer abgesättigten Valenzkonfiguration.

Nicht abgesättigte Valenzen werden demnach für Metallatome mit OH-Gruppen (Abbildung 5.2(I), 5.2(II), 5.2(III)) und für Schwefelatome mit H-Atomen (Abb. 5.2(IV), 5.2(V), 5.2(VI)) in der Art vervollständigt, sodass die tetraedrische Koordination des Festkörpers erhalten bleibt. Die Bindungssituationen 5.2(I) und 5.2(IV) sind im Cluster nicht vorhanden. In der Summe werden so 52 Wassermoleküle angelagert, welche die innere Solvensschicht repräsentieren.

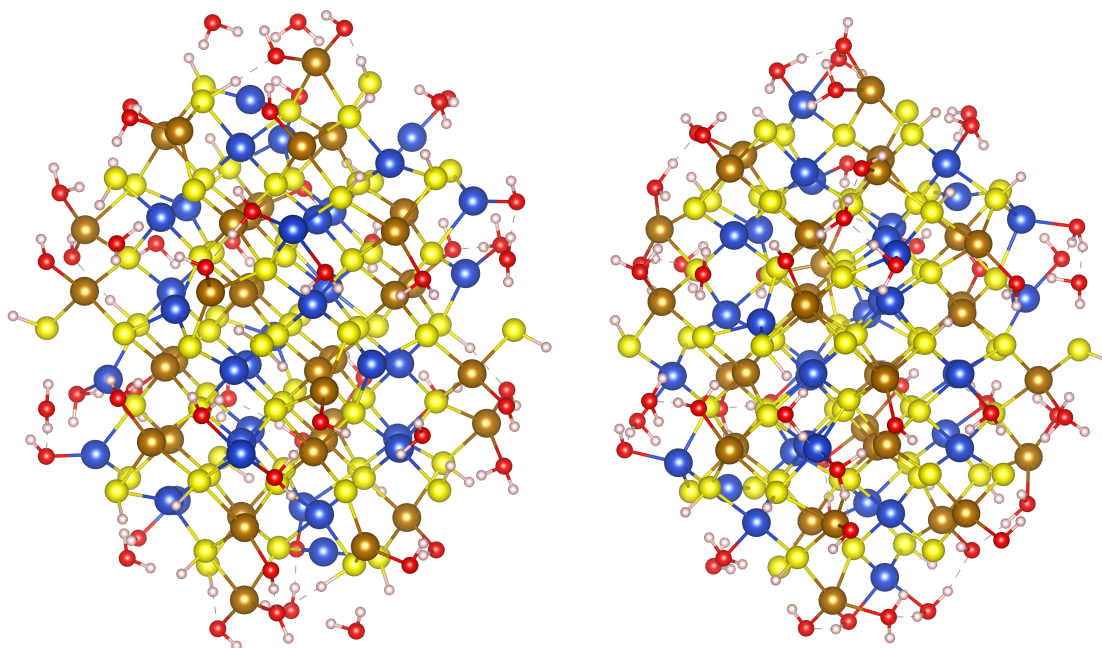
5.2 GLOBALE OPTIMIERUNG

Ausgehend von der voroptimierten Struktur wird der MH-Algorithmus angewendet, um eine Oberflächenrekonstruktion zu ermöglichen. Aus 374 MH-Schritten werden 241 neue Minima identifiziert, wobei die zehn niedrigsten Minima reoptimiert werden. Der damit verbundene Energiegewinn pro CuFeS_2 -Formeleinheit im Vergleich zum relaxierten Cluster ist in Tabelle 5.1 zu finden. Dabei entfallen 6% der Stabilisierungsenergie auf eine Erhöhung der Dispersionsenergie.

Die Rekonstruktion ist nicht nur auf die adsorbierten Wassermoleküle beschränkt, sondern betrifft auch die äußeren Clusteratome. Die inneren Clusteratome sind von der Rekonstruktion nur geringfügig betroffen. Die optimierte Struktur ist in Abbildung 5.3(I) dargestellt, die rekonstruierte Struktur in Abbildung 5.3(II). Die Koordinaten des rekonstruierten Clusters 5.3(II) sind im XYZ-Format in Anhang F gegeben.

Tabelle 5.1: Energiegewinn in eV pro CuFeS_2 -Formeleinheit der zehn energetisch stabilsten Strukturen, die mit MH erhalten werden.

#	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ΔE	-0.07	-0.11	-0.08	-0.08	-0.13	-0.06	-0.11	-0.15	-0.09	-0.09



(I) Abgesättigter und relaxierter Cluster

(II) Abgesättigter und rekonstruierter Cluster

Abbildung 5.3: Abgesättigter und relaxierter $\text{Cu}_{34}\text{Fe}_{34}\text{S}_{68}\text{H}_{104}\text{O}_{52}$ -Cluster (I) und abgesättigter und rekonstruierter $\text{Cu}_{34}\text{Fe}_{34}\text{S}_{68}\text{H}_{104}\text{O}_{52}$ -Cluster geringster Energie (II). Schwefel (gelb) - Kupfer (blau) - Eisen (braun) - Sauerstoff (rot) - Wasserstoff (weiß)

Aus der Struktur des gesamten Clusters (Abbildung 5.3) sind strukturelle Veränderungen nach der Rekonstruktion nur schwer zu erkennen. Daher ist in Abbildung 5.4 ein Bildausschnitt dargestellt, um die Effekte der Rekonstruktion exemplarisch zu demonstrieren. Im optimierten Cluster 5.4(I) ist eine nahezu lineare S–Cu–OH-Gruppe zu sehen. Wird diese Atomgruppe als Defekt betrachtet, findet durch Rekonstruktion eine Ausheilung (siehe Abbildung 5.4(II)) statt. Dabei wird Cu durch ein weiteres Schwefelatom der Oberfläche unter Abspaltung von physisorbiertem Wasser gebunden. Weiterhin werden, sichtbar im oberen Teil beider Abbildungen, drei neue zusätzliche Wassermoleküle aus dem oberflächennahen Wassernetzwerk an Cu-Oberflächenatome gebunden. Im Folgenden werden die zehn stabilsten rekonstruierten und reoptimierten

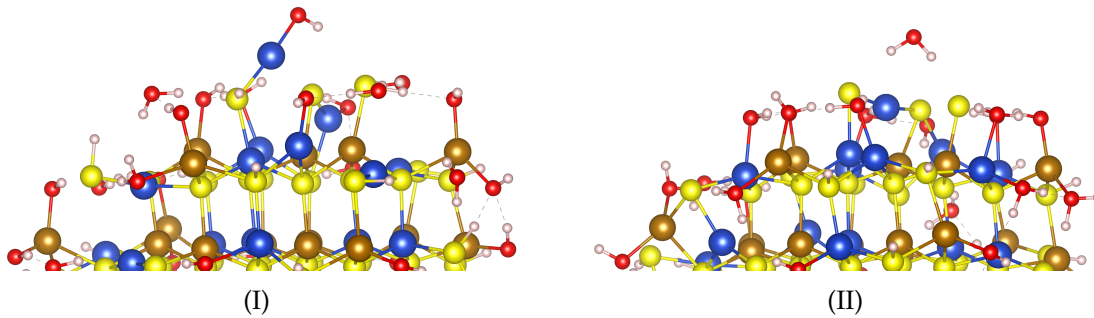


Abbildung 5.4: Relaxierter Cluster (I) und rekonstruierter Cluster (II) geringster Energie. Schwefel (gelb) - Kupfer (blau) - Eisen (braun) - Sauerstoff (rot) - Wasserstoff (weiß)

Clusterstrukturen für die Berechnung der spektroskopischen Eigenschaften verwendet.

5.3 XA-SPEKTREN

Der Vorteil von O-1s- gegenüber Fe-2p- oder Cu-2p-Spektren für einen Vergleich zwischen Theorie und Praxis von Chalkopyrit-XA-Spektren besteht darin, dass nur die oxidierte Oberfläche im experimentellen Spektrum gemessen wird und ein eventueller Beitrag des Festkörpers im Spektrum entfällt, da dieser keinen Sauerstoff enthält. Dies erlaubt einen besonders paritätischen Vergleich der theoretisch berechneten mit den experimentellen Spektren. In der Literatur sind experimentelle XA-Spektren für die Sauerstoff-K-Schale^[10,11] von oxidierten Chalkopyritoberflächen verfügbar. Die gemessenen Spektren erlauben nur in geringem Maß eine Differenzierung der Sauerstoffumgebung. Für eine tiefere Analyse werden XA-Berechnungen für die zehn stabilsten Cluster durchgeführt. In Abbildung 5.5 ist das berechnete O-1s-XA-Spektrum der stabilsten Struktur #8 aus Tabelle 5.1 und das durch Überlagerung der einzelnen Clusterspektren erhaltene Spektrum im Vergleich zu den gemessenen Spektren^[10,11] dargestellt. Die experimentellen Spektren wurden unter verschiedenen Bedingungen aufgezeichnet. Im ersten Experiment^[10] wurde das Spektrum vom Chalkopyrit nach Oxidation an Luft aufgenommen. Dabei war die Probe über einen Zeitraum von 24 h Luft ausgesetzt. Im zweiten Experiment^[11] wurde die betrachtete Probe unter Argon-Beschuss gesäubert und die gereinigte Probe Wasser bei $T = 20\text{ °C}$ und $p = 0.02\text{ bar}$ ausgesetzt. Die Form der experimentellen Spektren im Bereich von 528 bis 535 eV hängt wesentlich von der Art der Oxidation ab. Der Bereich über 535 eV umfasst einen breiten Peak mit einem Maximum bei 538 eV und einer sich anschließenden Schulter. Die Form ist in beiden Experimenten sehr ähnlich. Während das an Luft oxidierte Spektrum (exp1-O₂) einen sehr breiten Peak im Bereich von 530 bis 532 eV aufweist, ist der Peak für die

wässrige Oxidation (exp2-H₂O) um 532 eV scharf definiert. Zusätzlich kann bei 534.5 eV (exp2-H₂O) ein kleiner Peak ausgemacht werden. Aus einem Vergleich mit anderen gemessenen Systemen schließen beide Autoren der experimentellen Referenzen, dass als Oxidationsprodukt vornehmlich Eisenoxidhydroxide und/oder -hydroxide gebildet werden. Kupfer-Sauerstoff-Verbindungen werden ausgeschlossen.

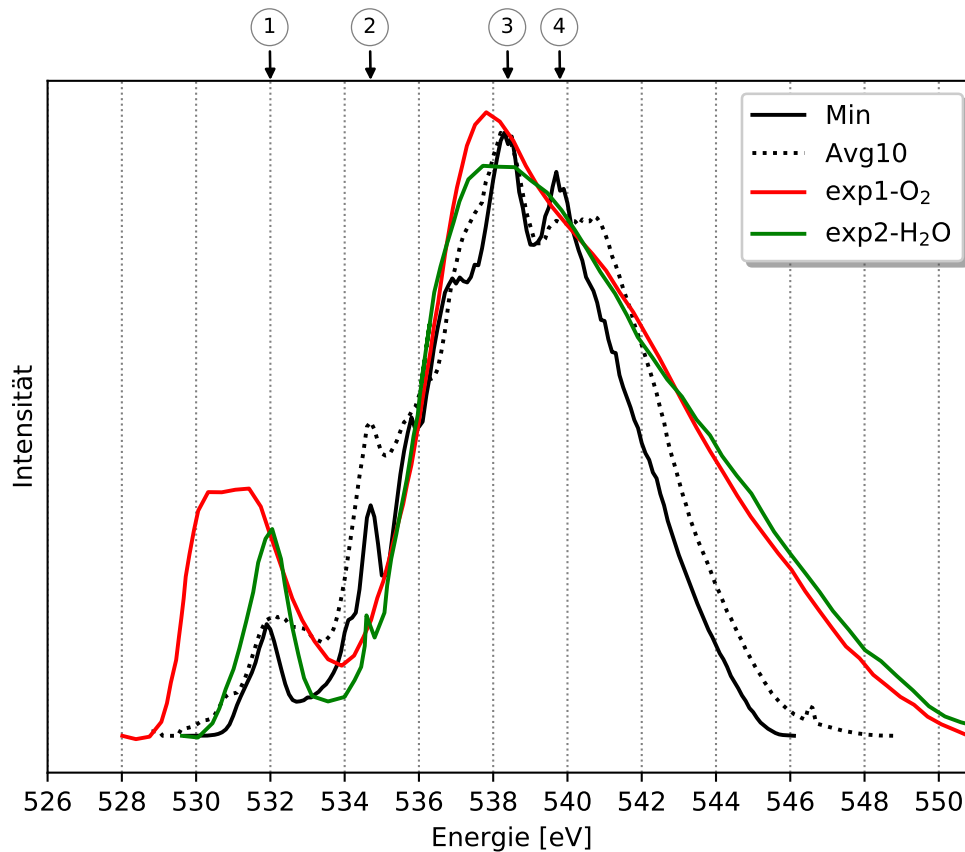


Abbildung 5.5: Berechnete O-1s-XA-Spektren des Wulff-Clusters #8 mit geringster Energie (Min: schwarze Linie), Überlagerung der zehn rekonstruierten Wulff-Cluster mit geringster Energie (Avg10: gepunktete Linie) und der experimentellen Spektren exp-O₂^[10]: rote Linie, exp2-H₂O^[11]: grüne Linie. Die charakteristischen Peaks sind mit eingekreisten Zahlen gelabelt.

Abbildung 5.5 zeigt das O-1s-XA-Spektrum des Wulff-Clusters, welches durch Aufsummation von insgesamt 52 Einzelanregungen der O-Atome generiert wird. Die Einzelspektren (siehe E.1) haben einen individuellen Charakter, der die chemische Umgebung des angeregten O-Atoms widerspiegelt. Im Cu₃₄Fe₃₄S₆₈H₁₀₄O₅₂-Cluster existieren folgende Sauerstoffspezies auf der Clusteroberfläche: physisorbiertes H₂O, chemisorbiertes H₂O an Kupfer- oder Eisenatomen und an Kupfer- und Eisenatomen gebundene OH-Gruppen. Darüber hinaus können über Wasserstoffbrückenbindun-

gen (HB) gebundene Spezies von anderen Adsorbaten unterschieden werden.

Um die Effekte von Strukturänderungen auf die berechneten Spektren zu untersuchen, wird das O-1s-XA-Spektrum des Wulff-Clusters mit geringster Energie (Min: schwarze Linie in Abbildung 5.5) zusammen mit dem gemittelten Spektrum der zehn energetisch stabilsten Minimumstrukturen (Avg10: gepunktete Linie in Abbildung 5.5) aufgetragen. Das Spektrum Min zeigt zwei Hauptpeaks ③ und ④ bei 538.4 und 539.8 eV und zwei kleinere Peaks ① und ② bei 531.9 und 534.7 eV. Die selben charakteristischen Peaks zeigt das Spektrum Avg10. Der Hauptpeak ③ fällt mit dem aus Spektrum Min zusammen, während der Hauptpeak ④ im Avg10-Spektrum deutlich verbreitert und zu höheren Energien (540.2 eV) verschoben ist. Die zwei kleineren Peaks sind ebenfalls im Avg10-Spektrum vorhanden, wobei Peak ② eine identische Lage hat, jedoch mit einer um ein Drittel erhöhten Intensität. Das Maximum des Peaks ① ist im Vergleich zum Spektrum Min um 0.2 eV zu höheren Energien verschoben. Insgesamt deckt das Spektrum Min alle Hauptcharakteristika des Spektrums Avg10 ab. Aus diesem Grund werden die nachfolgenden Berechnungen und Analysen auf die energetisch stabilste Minimumstruktur beschränkt.

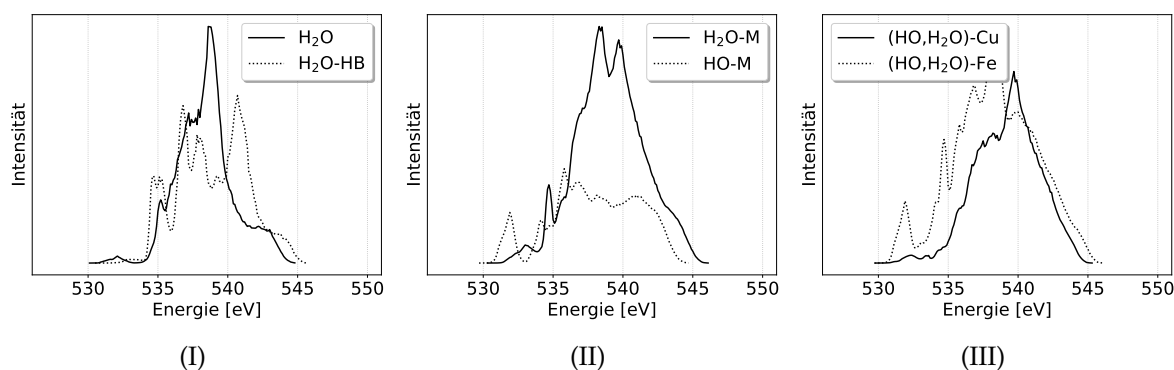


Abbildung 5.6: Berechnete O-1s-XA-Spektren des rekonstruierten $\text{Cu}_{34}\text{Fe}_{34}\text{S}_{68}\text{H}_{104}\text{O}_{52}$ -Clusters projiziert auf die chemische Umgebung der O-Atome: physisorbiertes H_2O mit und ohne HB (I), H_2O und OH an Metallatome (M) gebunden (II) und H_2O und OH an Cu oder Fe gebunden (III).

Gemäß den O-1s-XA-Spektren, die in Abbildung 5.6 dargestellt sind, können Sauerstoffatome in Abhängigkeit von ihrer chemischen Umgebung klassifiziert werden. Die Intensität des Signals ist dabei proportional zur Gesamtzahl der Sauerstoffatome, die zu einer bestimmten Umgebung gehören. Anhand des Spektrums kann klar unterschieden werden zwischen physisorbierten H_2O mit und ohne zusätzliche HB² (siehe Abbildung 5.6(I)), zwischen metallgebundenem H_2O oder OH (Abbildung 5.6(II)) und zusätzlich nach der Art des Metalls, also Cu oder Fe, an das OH und H_2O gebunden

² *engl.* hydrogen bonding

sind (Abbildung 5.6(III)). Signale, die dem physisorbierten Wasser entsprechen, weisen v.a. den charakteristischen Peak ③ auf. Werden Wasserstoffbrücken vom Cluster zum Sauerstoff des Wassermoleküls gebildet, so haben die Bereiche jenseits von 540 eV eine höhere Intensität. Das Hauptsignal für HO-M-Spezies tritt bei 536 eV auf, während für H₂O-M-Spezies beide Signale ③ und ④ beobachtet werden. Das zweite Charakteristikum der HO-M-Spezies ist Signal ①. Signale durch Fe- und Cu-gebundenen Sauerstoff sind deutlich unterscheidbar. Generell ist das Spektrum für die (OH, H₂O)-Cu-Spezies zu höheren Energien verschoben und weist den charakteristischen Peak ④ auf. Im Spektrum für die (OH, H₂O)-Fe-Spezies können die Peaks ①, ② und ③ beobachtet werden. Ein Kreuzvergleich der Abbildungen 5.6(II) und 5.6(III) lässt außerdem den Schluss zu, dass HO-Gruppen fast ausschließlich an Fe-Atomen zu finden sind. Dies lässt sich anhand des charakteristischen Peaks ① ausmachen. Auch Signal ② ist nur bei Fe-O-Verbindungen zu finden. Die Hauptmaxima ③ und ④ können nicht eindeutig einer Spezies zugeordnet werden. Sie beinhalten jedoch jeweils einen hohen Anteil an H₂O-Fe- und H₂O-Cu-Verbindungen.

Das berechnete Spektrum aus Abbildung 5.5 ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum exp2-H₂O, da alle charakteristischen Signale reproduziert werden können. Hierbei werden die Intensitäten für Signal ① unter- und für Signal ② überschätzt. Signal ④ ist im experimentellem Spektrum als Schulter zu erkennen. Die Übereinstimmung mit dem Spektrum exp1-O₂ ist vor allem im Bereich kleiner 535 eV nicht sehr gut, was allerdings wegen der Art der Oxidation zu erwarten war. Die deutlich bessere Übereinstimmung mit dem Spektrum exp2-H₂O untermauert somit die Belastbarkeit des gewählten Modellansatzes, der nur die Oxidation mit H₂O berücksichtigt.

In den Abbildungen 5.7 und 5.8 werden exemplarisch Beispiele von O-1s-XA-Spektren, die für einzelne Sauerstoffatome berechnet werden, zusammen mit ihrer chemischen Umgebung dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind alle anderen Clusteratome grau dargestellt. Das Spektrum in Abbildung 5.6(I) stellt den allgemeinen Fall von physisorbiertem Wasser mit und ohne HB dar. Repräsentative Fallstudien von O-1s-XA-Spektren sind in Abbildung 5.7 dargestellt. In Abbildung 5.7(I) ist der typische Peak ③ dominant, während der Bereich im Spektrum >540 eV von Wasser gebunden über HB (Abbildung 5.7(III)) bestimmt wird.

Die unterschiedlichen O-1s-Anregungsenergien der verschiedenen Sauerstoffspezies sind auf Veränderungen der Sauerstoffladung und auf das von der Umgebung erzeugte elektrostatische Potential zurückzuführen. Die mit der Bader^[200]-Methode berechneten Nettoladungen können zur Quantifizierung der intraatomaren Effekte verwendet werden. Im Falle beteiligter HB doniert das Wasserstoffatom Elektronendichte zum Sauerstoff, wodurch sich die Sauerstoffpartialladung, begleitet von einer positiven

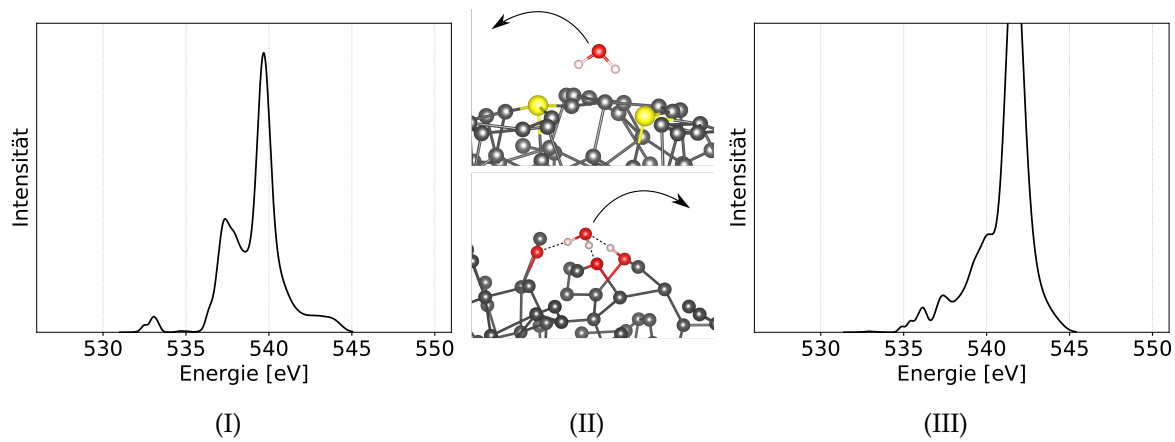


Abbildung 5.7: O-1s-XA-Anregungsspektren für bestimmte chemische Umgebungen: physisorbiertes Wasser ohne HB(I) und oberer Teil von (II) und physisorbiertes Wasser mit HB (III) und unterer Teil von (II). Schwefel (gelb) - Sauerstoff (rot) - Wasserstoff (weiß)

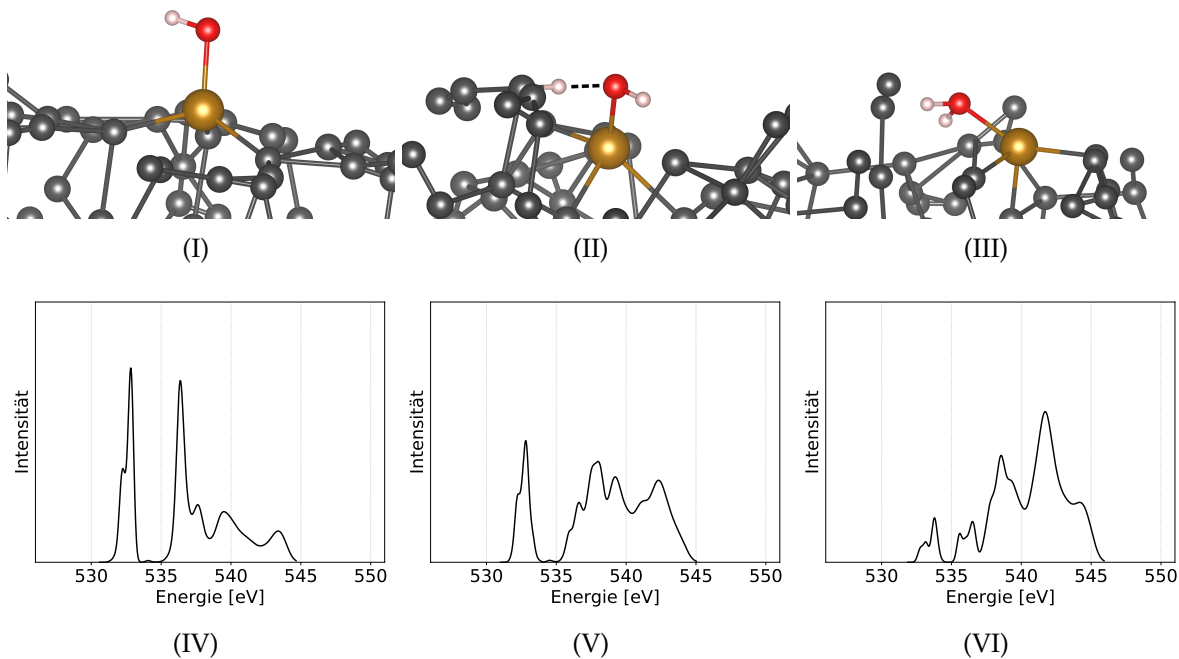


Abbildung 5.8: O-1s-XA-Anregungsspektren mit Fingerabdruckcharakter für bestimmte chemische Umgebungen: HO-Fe (I) und (IV), HO-Fe mit HB (II) und (V) sowie H₂O-Fe (III) und (VI). Eisen (braun) - Sauerstoff (rot) - Wasserstoff (weiß)

Verschiebung der Energien im Spektrum, erhöht. Der gleiche Trend wird für die in Abbildung 5.8 dargestellten adsorbierten Spezies beobachtet. In der Reihe der HO-Fe

(Abbildungen 5.8(I) und 5.8(IV)), über zusätzliche HB gebundenes HO-Fe (Abbildungen 5.8(II) und 5.8(V)) und H₂O-Fe (Abbildungen 5.8(III) und 5.8(VI)) verschieben sich die Maxima der XA-Signale zu höheren Energien, während die Partiaalladungen des Sauerstoffs jeweils von -0.59 über -0.67 auf -0.80 Elektronen steigen.

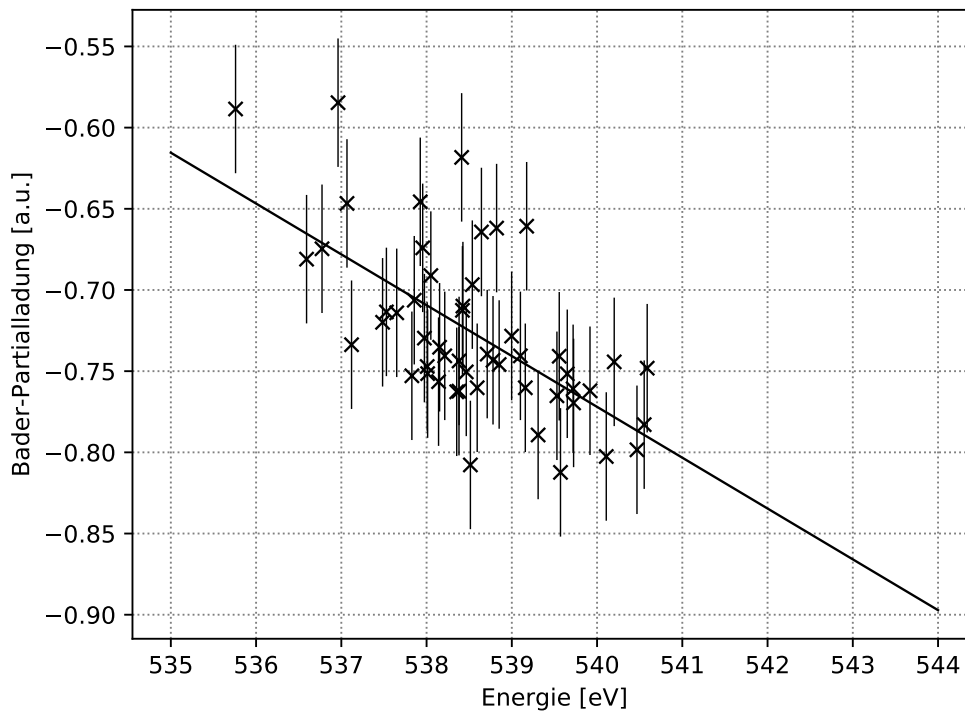


Abbildung 5.9: Bader-Partiaalladungen der O-Atome in Abhängigkeit der XA-Energie mit linearer Regression. Jeder Punkt repräsentiert ein einzelnes O-1s-Anregungsspektrum.

Die in Abbildung 5.9 dargestellten Datenpunkte werden durch die Berechnung der Bader-Nettoladung der Sauerstoffatome (Ordinate) und der Halbierenden des Flächeninhalts des zugrunde liegenden Spektrums der Sauerstoffatome (Abszisse) erzeugt. Die Fehlerbalkengröße ist die Standardabweichung der Daten im Vergleich zur linearen Regression mit einem R^2 -Koeffizienten von 0.78. Der niedrige Wert von R^2 deutet darauf hin, dass die intraatomaren Beiträge nicht allein die berechneten XA-Verschiebungen erklären können. Dennoch gibt es eine lineare Korrelation zwischen den Nettoladungen und Verschiebungen. Daher können diese verwendet werden, um die Oxidationszahl von O-Atomen innerhalb einer gewissen Toleranz zu bestimmen.

Tabelle 5.2 fasst die eben diskutierten Aspekte zusammen. Demnach ist Peak ① durch

HO–Fe definiert, während Peak ② hauptsächlich durch H₂O–Fe- und HO–Fe-Bindungsmuster zustande kommt. In Peak ③ fallen die spektralen Anteile der H₂O–Fe-Spezies und die von physisorbiertem Wasser zusammen. Charakteristisch für ein H₂O–Cu-Bindungsmuster ist Peak ④. Die über HB gebundenen O-Spezies weisen typischerweise Maxima im Spektrum über 540 eV auf.

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der charakteristischen O-1s-XA-Signale in eV und dessen Zuordnung bezüglich der chemischen Umgebung.

Signal [Energie]	① [531.9]	② [534.7]	③ [538.4]	④ [539.8]	[>540.0]
Bindungsmuster	HO–Fe	H ₂ O–Fe HO–Fe	H ₂ O–Fe H ₂ O	H ₂ O–Cu	HB-Spezies

VERGLEICH MIT EXPERIMENTELLEN XP-SPEKTREN

Die Mehrzahl der experimentellen Untersuchungen an ausgelaugten Chalkopyritoberflächen wird mittels XPS durchgeführt. Für die Sauerstoff-K-Schale^[23,201–203] werden die Ergebnisse von XP-Experimenten mit den hier vorgestellten XA-Berechnungen qualitativ verglichen. Die Spektren wurden unter verschiedenen Bedingungen aufgezeichnet. In den Experimenten der Referenz 201 (pH=0.3) und der Referenz 23 (pH=1.0) wurde Chalkopyrit unter sauren Bedingungen ausgewaschen, während in den Experimenten der Referenz 202 (pH=9.2) und der Referenz 203 (pH=10.0) unter basischen Bedingungen ausgewaschen wurde. Die Form der experimentellen Spektren hängt wesentlich vom pH-Wert ab. Während Spektren, die bei niedrigem pH-Wert erhalten werden, hauptsächlich einen Peak um 532 eV mit einer kleineren vorausgehenden Schulter zeigen, haben Spektren bei hohem pH-Wert zwei Hauptpeaks bei 530 und 532 eV. Die Zuordnung der Signale ist in den experimentellen Studien jedoch fast identisch. Nach Angaben der Autoren von Referenzen 23, 201–203 ist der Energiebereich um 533 eV auf adsorbiertes H₂O und Sulfate zurückzuführen, der Bereich um 531 eV gehört zu den Metallhydroxiden und der Peak beziehungsweise die Schulter um 530 eV wurde den Metalloxiden zugeordnet. Diese Zuordnung ist sehr gut vereinbar mit den experimentellen und den berechneten XA-Spektren. Das heißt, bei geringeren Energien werden die oxidischen Spezies (vgl. exp1-O₂ in Abbildung 5.5) beobachtet, die bei der Adsorption von molekularem Sauerstoff zu erwarten sind. Energetisch darauf folgend werden die Metallhydroxid-Spezies (vgl. Peaks ① und ② sowie exp2-H₂O in Abbildung 5.5) sowie chemi- und physisorbiertes Wasser (vgl. Peaks ③ und ④) und

der darüber liegende Abschnitt des Spektrums in Abbildung 5.5) den Bereichen im Spektrum zugeordnet.

5.4 OPTISCHE SPEKTREN

Das optische Absorptionsspektrum des Chalkopyrit-Nanopartikels #8 wird mit der IrTDDFT-Methode berechnet. Für das IrTDDFT-Spektrum wird ein aktiver Raum von 64 besetzten und 64 unbesetzten Orbitale verwendet, sodass mehr als 12 900 Übergänge untersucht wurden. In Kapitel 3.1.3 wurde gezeigt, dass die Ergebnisse bei Verwendung der IrTDDFT-Methode in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Festkörperspektrum stehen. Des Weiteren ist diese Methode rechnerisch effizienter als die Alternativen, wie im Abschnitt 3.1.3 diskutiert. Wie aus Abbildung 5.10 ersichtlich ist, kann auch für den Cluster eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erlangt werden. Die Konvergenz der Spektren in Bezug auf die aktive Raumgröße ist im Anhang G gegeben.

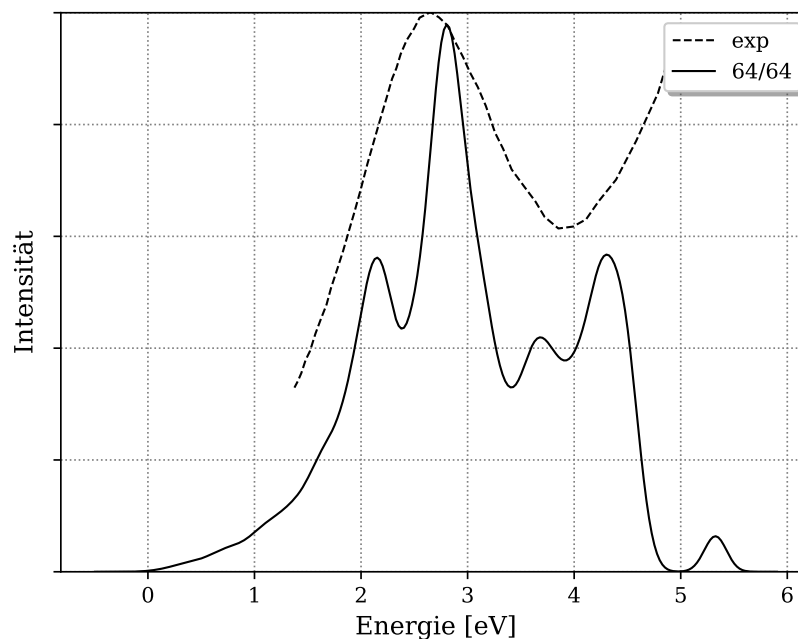


Abbildung 5.10: Experimentelles^[204] (gestrichelte Linie) optisches Absorptionsspektrum von kolloidalen Chalkopyrit-Nanopartikeln und das berechnete IrTDDFT-Absorptionsspektrum (durchgezogene Linie) des Chalkopyrit-Clusters #8 aus Tabelle 5.1

Der Hauptpeak des in Abbildung 5.10 dargestellten experimentellen Spektrums liegt bei 2,65 eV. Im berechneten Spektrum sind zwei Peaks bei 2,20 und 2,75 eV vorhanden,

wobei letzterer der Hauptpeak ist. Die Diskrepanz zwischen dem experimentellen und dem berechneten Spektrum kann entweder durch Vernachlässigung von Multireferenz-Effekten oder durch Verbreiterung des gemessenen Spektrums entstehen. Die projizierte Zustandsdichte (Abbildung H.1) zeigt, dass Cu-3*d*-Zustände im Bereich der Valenzbänder vorherrschend sind. Der Bereich des Leitungsbandes ist fast vollständig durch Fe-3*d*-Zustände gekennzeichnet, was zu dem Schluss führt, dass die intermetallischen *d*-Übergänge das Spektrum definieren, das in Abbildung 5.10 dargestellt ist. Da es eine geringe Menge an S-3*p*- und O-2*p*-Dichte im Valenzbereich gibt, können auch Metall-zu-Ligand-Ladungstransferzustände möglich sein^[204]. Bei Energien über 4 eV entstehen Fehler durch Unvollständigkeit des aktiven Raumes. Im Vergleich zum FK-IrTDDFT-Spektrum in Abbildung 3.3 wird das Spektrum zu höheren Energien verschoben.

5.5 IR-SPEKTREN

Neben experimentellen Röntgen- und optischen Absorptionsspektren ist ein experimentelles IR-Spektrum von mikrokristallinem Chalkopyrit^[205] zugänglich. Das berechnete IR-Spektrum des Chalkopyrit-Clusters ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Analog zu den XA-Spektren wird die Abhängigkeit des berechneten Spektrums von der Clusterstruktur getestet. Die summierten IR-Spektren aller Minimumstrukturen sind im Anhang I.1 aufgeführt. Der Vergleich zeigt, dass die für die zehn Clusterstrukturen erhaltenen charakteristischen Signale nahezu übereinstimmen. Daher werden nur Ergebnisse für die stabilste Struktur diskutiert.

Für die Zuordnung der Signale wird zwischen dem Inneren des Clusters ("Festkörper") und den äußersten Atomen unterschieden. Zu den letzteren gehören S–H, H–O@Cu, H–O@Fe, freies H₂O, H₂O@Cu und H₂O@Fe Bindungsmuster. Die Schwingungsmoden bis 1250 cm⁻¹ sind weniger aussagekräftig und gehören zu S–Cu- und S–Fe-Gitterschwingungen des Festkörpers sowie zu O–Cu und O–Fe Schwingungen. Die meisten von ihnen entstehen durch multiple Atombewegungen und zusätzlich durch die Libration von Wassermolekülen. Der Energiebereich von 1579 bis 1669 cm⁻¹ wird von Wasserbiegeschwingungen dominiert, gefolgt von zwei Maxima bei 1897 und 2038,5 cm⁻¹ (siehe Abbildung 5.12(I)). Diese gehören zu den HO–H–OH-Schwingungen, bei denen sich ein Wasserstoffatom des Wassers auf eine OH-Gruppe zubewegt. Die nächste intensive Bande bei 2569 cm⁻¹ (siehe Abbildung 5.12(II)) entspricht reinen S–H-Schwingungen. Bei Frequenzen zwischen 2700 und 2873 cm⁻¹ spielen HO–H–S-Schwingungen eine wichtige Rolle. Ein Beispiel ist in Abbildung 5.12(III) dargestellt. Signale von 2902 bis 2979 cm⁻¹ sind Kombinationen aus H₂O–H–OH (siehe Abbildung 5.12(IV)), HO–H–OH und S–H–OH-Schwingungen. Das Spektrum über 3000

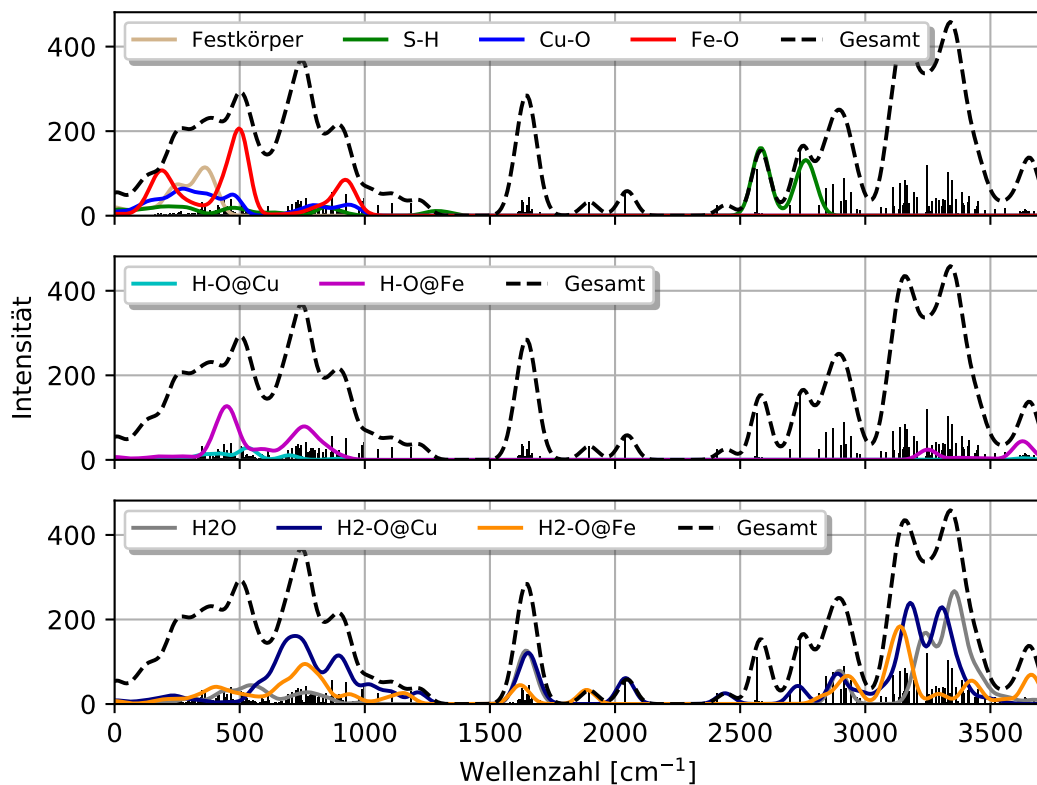


Abbildung 5.11: IR-Spektrum des Wulff-Clusters aufgelöst nach Bindungsmustern. Gezeigt sind die einzelnen Anregungen im Form von schmalen Balken sowie das Gauß-verbreiterte Spektrum mit einer Halbwertsbreite von 4 cm^{-1} .

cm^{-1} ist nicht eindeutig aufgelöst und die Moden sind eine Mischung aus multiplen Atombewegungen. Die meisten Schwingungen in diesem Bereich entsprechen symmetrischen (Abbildung 5.12(V)) und asymmetrischen (Abbildungen 5.12(VI) und 5.12(VII)) Streckschwingungen von physisorbierten Wassermolekülen. Abbildung 5.12(VIII) markiert den Bereich um 3650 cm^{-1} . Diese Moden sind typischerweise auf O–H-Schwingungen zurückzuführen.

Im Vergleich zum Experiment^[205] werden Wasser- und O–H-Signale um 1620 cm^{-1} und von 3150 bis 3650 cm^{-1} in Bezug auf Signalposition und -form akkurat reproduziert. Andere Signale zwischen 1800 und 3150 cm^{-1} waren in dem experimentellen Spektrum, das in wässriger Lösung bei $\text{pH}=10.0$ aufgezeichnet wurde, nicht vorhanden. Im berechneten Spektrum entsprechen diese Signale Wasser, welches an Eisen- und Kupferatome physisorbiert ist, sowie S–H-Schwingungen. In der Literatur 3 (und den darin enthaltenen Referenzen) wird angegeben, dass es unter basischen Bedingungen vermehrt zur Bildung von elementarem Schwefel und Sulfat-Einheiten kommt, was die

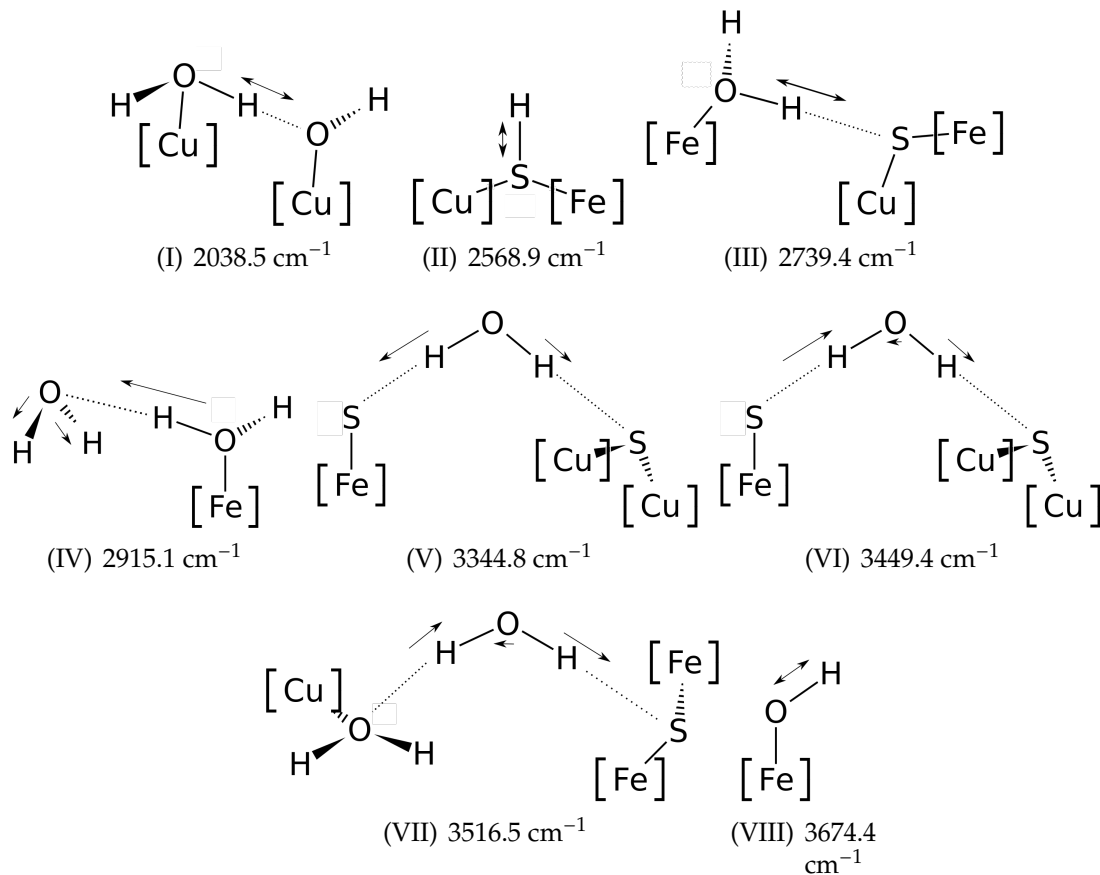


Abbildung 5.12: Prominente Moden mit hoher Intensität im IR-Spektrum. Die Pfeile zeigen die Richtung der Schwingung an. Atome in Klammern gehören zu den Oberflächenmetallatomen.

Abstinenz des S–H-Signals erklärt. Das Fehlen der Fe@H₂O- und Cu@H₂O-Signale im experimentellen Spektrum kann durch einen fortgeschrittenen Leaching-Prozess erklärt werden, wobei unter basischen Bedingungen vorzugsweise Fe₂O₃ und CuO gebildet werden.

Duarte et al.^[123] verglichen ihre berechneten Frequenzen mit experimentellen Spektren von molekularem Wasser. Sie beobachteten eine gute Übereinstimmung für die symmetrischen Streck- (ν_1) und Biegeschwingungen (ν_2) von Wasser und eine starke Abweichung für die asymmetrischen Streckschwingungen (ν_3). Ein Vergleich der Cluster-Spektren mit dem Spektrum des FK-Wassers (siehe Anhang I.1) zeigt, dass die Wasserschwingungen ν_1 , ν_2 und ν_3 generell zu niedrigeren Frequenzen verschoben sind. Dies deutet auf eine Schwächung der O–H-Bindungen durch die Interaktion mit dem Cluster hin.

KAPITEL 6 | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der hier vorgestellten Arbeit wurden die strukturellen, energetischen und optischen Eigenschaften von Chalkopyrit untersucht. Eine zentrale Rolle nahmen dabei dessen Oberflächen ein, die als Grundlage zur Entwicklung eines universell anwendbaren Modells dienten, um die Eigenschaften komplexer Systeme mithilfe von kleinen Clustersystemen abzubilden. Mit dem CuFeS_2 -Festkörper beginnend wurden Methoden evaluiert, die in der Lage sind, strukturelle und spektroskopische Eigenschaften hinreichend genau und unter Berücksichtigung des Kosten-Nutzen-Faktors zu beschreiben. Demnach ist für die Beschreibung der strukturellen Parameter des Festkörpersystems das revPBE-Funktional und zur Berechnung des optischen Absorptionsspektrums die IrTDDFT-Methode basierend auf dem HCTH407-Funktional geeignet.

Die Eigenschaften von Chalkopyrit-Oberflächen wurden mit globalen Optimierungsstrategien mittels des Minima-Hopping-Algorithmus untersucht, welcher sich als äußerst effektiv zur Behandlung der Oberflächenrekonstruktion erwies. Für elf 2×2 -Oberflächen-Superzellen wurden Strukturoptimierungen durchgeführt, wodurch eine energetische Reihung der Oberflächen möglich wurde. Während sich die Reihenfolge der vier stabilsten Oberflächen für die Relaxation zu (110), (012)<(120), (122) ergab, änderte sich die Reihenfolge durch Rekonstruktion zu (122)<(120)<(110), (012)^[120]. Im Durchschnitt werden die Oberflächen durch Rekonstruktion um $\sim 0.05 \text{ J/m}^2$ stabilisiert. Strukturell wird der Trend beobachtet, dass Metallatome in Richtung der Festkörperregion wandern, wobei die Tendenz zur Relaxation von Eisen deutlich stärker ist als die von Kupfer. Ebenfalls wurde, im Einklang mit experimentellen Untersuchungen und theoretischen Arbeiten, die Bildung von S-Dimeren beobachtet. Der Energiegewinn durch Rekonstruktion lässt sich auf eine Umlagerung ungesättigter Oberflächenatome und die Bildung von Metall-Dimeren nahe der Oberfläche zurückführen.

Da die Gleichgewichtsmorphologie eines Clusters nach dem Gibbs-Wulff-Theorem sensitiv bezüglich der Oberflächenenergie ist, ist die Behandlung der Systeme mittels Rekonstruktion unbedingt notwendig. Die Verwendung semiempirischer Methoden als Grundlage für den Minima-Hopping-Algorithmus würde einen enormen Zeitgewinn mit sich bringen. Aus diesem Grund wurde ein auf Festkörperrechnungen basierender Pa-

rametersatz für die DFTB-Methode entwickelt, der alle elektronischen und strukturellen Eigenschaften des Chalkopyrit-Festkörpers mit sehr hoher Genauigkeit reproduziert. Für eine Anwendung in der Voroptimierung von Oberflächensystemen wiesen die DFTB-Strukturen allerdings zu große Abweichungen zu den mit DFT generierten Strukturen auf und konnten deshalb nicht eingesetzt werden.

Basierend auf dem Gibbs-Wulff-Theorem wurde ein Modell entwickelt, das den Bogen zwischen Festkörper-, Oberflächen- und endlichen Systemen (Clustern) spannt und in der Lage ist, experimentelle spektroskopische Eigenschaften hinreichend genau zu reproduzieren. Das Modell beinhaltet die Clusterstruktur, die korrekte Stöchiometrie, die Einbeziehung von Solvenseffekten in expliziter und impliziter Form sowie die Einbeziehung von Oxidations- und Rekonstruktionseffekten. Aus 241 generierten Minima-Strukturen wurden die zehn energetisch stabilsten ausgewählt und bezüglich ihrer spektroskopischen Eigenschaften untersucht. Anhand der XA- und IR-Spektren konnte gezeigt werden, dass es genügt ausschließlich die stabilste Struktur zu betrachten.

Für die Berechnungen der O-1s-XA-Spektren wurden Pseudopotentiale mit un- und partiell besetzten Zuständen der *K*-Schale erzeugt. Es wurde gezeigt, dass durch Superposition der mittels der transition-state-Methode von Slater berechneten Einzelspektren das experimentelle Spektrum mit allen charakteristischen Signalen reproduziert werden kann. Die Oxidation der Clusteroberfläche wurde über die Adsorption von Wasser modelliert. Eine überaus gute Übereinstimmung wurde mit dem experimentellen Spektrum erzielt, bei welchem die Oxidation ausschließlich mit Wasser und unter Ausschluss von Sauerstoff stattfand. Die Interpretation experimenteller XA-Spektren ist auf Referenzsysteme angewiesen, deren energetische Lage im Spektrum dazu benutzt wird, das gemessene Spektrum hinsichtlich der vorkommenden Spezies zu zerlegen. Dies kann zu Fehlinterpretationen bezüglich der vorherrschenden Oberflächenspezies führen, da die XA-Energien ähnlicher Verbindungen oft durch nur einige Zehntel eV getrennt sind und sich überlagern. Durch Anwendung theoretischer Berechnungen wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass die Oberflächenspezies durch Projektion auf die chemische Umgebung klar unterschieden werden können und charakteristische Bereiche des Spektrums populieren. Explizit kann nach der Art des Metalls unterschieden werden, an welches das Sauerstoffatom gebunden ist. Des Weiteren ist eine Unterscheidung zwischen OH-Gruppen und physisorbiertem Wasser möglich. Darüber hinaus kann festgestellt werden, ob Wasserstoffbrückenbindungen zum spektroskopierten Sauerstoffatom gebildet wurden. Wie das experimentelle XA-Spektrum konnte auch das experimentelle optische Spektrum von kolloidalen Chalkopyrit-Nanopartikeln sowie signifikante Bereiche des IR-Spektrums reproduziert werden. Für die IR-spektroskopischen Untersuchungen wurde ebenfalls auf die chemische Umgebung projiziert und prominente Moden der

Oberflächenspezies mit hoher Intensität vorgestellt.

Es wurde gezeigt, dass ein rekonstruierter Cluster mit einem Durchmesser von 18 Å mit einer durch Wasser oxidierten Oberfläche geeignet ist, um experimentelle Ergebnisse zu reproduzieren, die für weitaus größere Partikel bestimmt wurden. Insbesondere für die XA-Spektren liefert die Theorie durch Projektion des Spektrums auf die lokale chemische Umgebung eine Interpretation des Spektrums die mit experimentellen Methoden nicht möglich ist.

In zukünftigen Untersuchungen steht eine Konvergenzstudie der berechneten Eigenschaften bezüglich der Größe des Wulff-Clusters aus. Dazu müssen aufgrund der stark wachsenden Rechenanforderungen semiempirische oder Kraftfeldmethoden evaluiert werden, die bezüglich der Struktur akkurate Geometrien auf DFT-Niveau liefern. Eine Alternative zur Reparametrisierung der DFTB-Methode für das hier untersuchte System ist der kürzlich von Kresse et al. publizierte auf Machine-Learning basierte Kraftfeldansatz^[206]. Die Parametrisierung der Kraftfeldmethode erfolgt automatisiert im Verlauf einer Molekulardynamik-Simulation und ist in der Lage, die Genauigkeit der zugrundeliegenden quantenchemischen Methode zu reproduzieren.

Bezüglich des Leaching-Prozesses wurde gezeigt, dass die theoretisch berechneten O-1s-XA-Spektren die lokale Umgebung des spektroskopierten Atoms mit einer hohen Sensitivität wiedergeben. Da es bis heute keinen Konsens bezüglich der auf der Oberfläche existenten Spezies gibt, kann die Methode dazu verwendet werden, bestimmte Spezies genauer zu untersuchen. Besonders interessant wäre eine Studie, welche die Passivierungsschicht auf der Chalkopyrit-Oberfläche untersucht, um bestimmte oxidische Spezies wie FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, CuO oder Cu₂O genau zu identifizieren oder auszuschließen. Dazu könnte die hier vorgestellte Methodik mit einer O₂-Oberflächenabsättigung anstelle von H₂O wiederholt werden.

Um die universelle Verwendbarkeit des Wulff-Cluster-Ansatzes zu überprüfen, sollte die Methodik auf weitere Systeme angewendet werden, um spektroskopische Eigenschaften experimenteller Studien zu reproduzieren.

I LITERATURVERZEICHNIS

- [1] I. C. S. Group, *The world copper factbook 2018*, <http://www.icsg.org/> (2018).
- [2] E. Cordoba, J. Munoz, M. Blazquez, F. Gonzalez, and A. Ballester, *Hydrometallurgy* **93**, 81 (2008).
- [3] Y. Li, N. Kawashima, J. Li, A. Chandra, and A. Gerson, *Advances in Colloid and Interface Science* **197–198**, 1 (2013).
- [4] A. Chandra and A. Gerson, *Surface Science Reports* **65**, 293 (2010).
- [5] R. Murphy and D. R. Strongin, *Surface Science Reports* **64**, 1 (2009).
- [6] M. Fujisawa, S. Suga, T. Mizokawa, A. Fujimori, and K. Sato, *Physical Review B* **49**, 7155 (1994).
- [7] L. Barkat, N. Hamdadou, M. Morsli, A. Khelil, and J. Bernède, *Journal of Crystal Growth* **297**, 426 (2006).
- [8] J. A. Tossell, D. S. Urch, D. J. Vaughan, and G. Wiech, *Journal of Chemical Physics* **77**, 77 (1982).
- [9] C. Klauber, *Surface and Interface Analysis* **35**, 415 (2003).
- [10] S. W. Goh, A. N. Buckley, R. N. Lamb, R. A. Rosenberg, and D. Moran, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 2210 (2006).
- [11] E. Todd, D. Sherman, and J. Purton, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 2137 (2003).
- [12] Y. Li, A. Chandra, and A. Gerson, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **133**, 372 (2014).
- [13] S. Siebentritt, N. Papathanasiou, J. Albert, and M. C. Lux-Steiner, *Applied Physics Letters* **88**, 151919 (2006).
- [14] G. Qian, J. Li, Y. Li, and A. R. Gerson, *Hydrometallurgy* **149**, 195 (2014).
- [15] D. Brion, *Applications of Surface Science* **5**, 133 (1980).

- [16] A. N. Buckley and R. Woods, *Australian Journal of Chemistry* **37**, 2403 (1984).
- [17] Q. Yin, G. Kelsall, D. Vaughan, and K. England, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 1091 (1995).
- [18] R. Hackl, D. Dreisinger, I. Peters, and J. King, *Hydrometallurgy* **39**, 25 (1995).
- [19] R. G. Acres, S. L. Harmer, H. W. Shui, C.-H. Chen, and D. A. Beattie, *Journal of synchrotron radiation* **18**, 649 (2011).
- [20] H. Linge, *Hydrometallurgy* **2**, 219 (1977).
- [21] C. Klauber, A. Parker, W. van Bronswijk, and H. Watling, *International Journal of Mineral Processing* **62**, 65 (2001).
- [22] C. Klauber, *International Journal of Mineral Processing* **86**, 1 (2008).
- [23] S. L. Harmer, J. E. Thomas, D. Fornasiero, and A. R. Gerson, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 4392 (2006).
- [24] R. G. Acres, S. L. Harmer, and D. A. Beattie, *Minerals Engineering* **23**, 928 (2010).
- [25] J. Dutrizac, *Canadian Metallurgical Quarterly* **28**, 337 (1989).
- [26] A. Parker, C. Klauber, A. Kougiannos, H. Watling, and W. Van Bronswijk, *Hydrometallurgy* **71**, 265 (2003).
- [27] Y. Xian, S. Wen, J. Deng, J. Liu, and Q. Nie, *Canadian Metallurgical Quarterly* **51**, 133 (2012).
- [28] E. Córdoba, J. Muñoz, M. Blázquez, F. González, and A. Ballester, *Minerals Engineering* **22**, 229 (2009).
- [29] P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [30] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- [31] M. A. Marques, M. J. Oliveira, and T. Burnus, *Computer Physics Communications* **183**, 2272 (2012).
- [32] Y. Zhang and W. Yang, *Physical Review Letters* **80**, 890 (1998).
- [33] A. D. Boese and N. C. Handy, *Journal of Chemical Physics* **114**, 5497 (2001).
- [34] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **78**, 1396 (1997).
- [35] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996).

- [36] E. Runge and E. K. U. Gross, *Physical Review Letters* **52**, 997 (1984).
- [37] R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters* **256**, 454 (1996).
- [38] M. E. Casida, *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory* (Elsevier, 1996).
- [39] M. Walter, H. Häkkinen, L. Lehtovaara, M. Puska, J. Enkovaara, C. Rostgaard, and J. J. Mortensen, *Journal of Chemical Physics* **128**, 244101 (2008).
- [40] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, *Physical Review Letters* **92**, 246401 (2004).
- [41] J. Wellendorff, K. T. Lundgaard, A. Møgelhøj, V. Petzold, D. D. Landis, J. K. Nørskov, T. Bligaard, and K. W. Jacobsen, *Physical Review B* **85**, 235149 (2012).
- [42] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *Journal of Chemical Physics* **132**, 154104 (2010).
- [43] A. Becke and E. Johnson, *Journal of Chemical Physics* **123**, 154101 (2005).
- [44] E. Johnson and A. Becke, *Journal of Chemical Physics* **124**, 174104 (2006).
- [45] H. Casimir and D. Polder, *Physical Review* **73**, 360 (1948).
- [46] H. M. Senn and W. Thiel, *Angewandte Chemie International Edition* **48**, 1198 (2009).
- [47] G. Monard and J.-L. Rivail, *Solvent Effects in Quantum Chemistry* (Springer International Publishing, Cham, 2017), pp. 727–739.
- [48] M. Medved', Š. Budzák, W. Bartkowiak, and H. Reis, *Solvent Effects on Molecular Electric Properties* (Springer International Publishing, Cham, 2017), pp. 741–794.
- [49] A. Held and M. Walter, *Journal of Chemical Physics* **141**, 174108 (2014).
- [50] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Physical Review B* **13**, 5188 (1976).
- [51] F. Hüser, T. Olsen, and K. S. Thygesen, *Physical Review B* **87**, 235132 (2013).
- [52] J. Yan, J. J. Mortensen, K. W. Jacobsen, and K. S. Thygesen, *Physical Review B* **83**, 245122 (2011).
- [53] H. Bethe and E. Salpeter, *Physical Review* **82**, 309–310 (1951).
- [54] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio, *Reviews of Modern Physics* **74**, 601 (2002).

- [55] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics* (Cengage Learning, 2008).
- [56] A. Gross, *Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective*, Advanced texts in physics (Springer, 2003), ISBN 9783540439035.
- [57] C. B. Duke, *Chemical Reviews* **96**, 1237 (1996).
- [58] J. Gibbs, *The collected works of J. Willard Gibbs*, no. Bd. 2 in *The Collected Works of J. Willard Gibbs* (Yale University Press, 1928).
- [59] M. v. Laue, *Zeitschrift für Kristallographie* **105**, 124 (1943).
- [60] R. Constable, *Kinetics and Mechanism of Crystallization* (Elsevier Science & Technology Books, 1968), ISBN 9780126735505.
- [61] G. Wulff, *Zeitschrift für Kristallographie* **34**, 449 (1901).
- [62] S. Grimme, C. Bannwarth, and P. Shushkov, *Journal of chemical theory and computation* **13**, 1989 (2017).
- [63] B. Aradi, B. Hourahine, and T. Frauenheim, *Journal of Physical Chemistry A* **111**, 5678 (2007).
- [64] G. Dolgonos, B. Aradi, N. H. Moreira, and T. Frauenheim, *Journal of Chemical Theory and Computation* **6**, 266 (2010).
- [65] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert, *Physical Review B* **58**, 7260 (1998).
- [66] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner, *Physical Review B* **51**, 12947 (1995).
- [67] P. Koskinen and V. Mäkinen, *Computational Materials Science* **47**, 237 (2009).
- [68] J. C. Slater and G. F. Koster, *Physical Review* **94**, 1498 (1954).
- [69] N. Mataga and K. Nishimoto, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **13**, 140 (1957).
- [70] K. Ohno, *Theoretica chimica acta* **2**, 219 (1964).
- [71] G. Klopman, *Journal of the American Chemical Society* **86**, 4550 (1964).
- [72] C. Bannwarth, S. Ehlert, and S. Grimme, *Journal of Chemical Theory and Computation* **15**, 1652 (2019).
- [73] T. Bredow, G. Geudtner, and K. Jug, *Journal of Computational Chemistry* **22**, 89 (2001).

- [74] P. Deák, *physica status solidi (b)* **217**, 9 (2000).
- [75] P. Deák and L. C. Snyder, *Physical Review B* **36**, 9619 (1987).
- [76] J. Noga, P. Baňacký, S. Biskupič, R. Boča, P. Pelikán, M. Svrček, and A. Zajac, *Journal of Computational Chemistry* **20**, 253 (1999).
- [77] F. Janetzko, A. M. Köster, and D. R. Salahub, *Journal of Chemical Physics* **128**, 024102 (2008).
- [78] J. Miró, P. Deák, C. P. Ewels, and R. Jones, *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, 9555 (1997).
- [79] T. Bredow, R. Evarestov, and K. Jug, *physica status solidi (b)* **222**, 495 (2000).
- [80] F. Janetzko, T. Bredow, and K. Jug, *Journal of Chemical Physics* **116**, 8994 (2002).
- [81] P. Deák, *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae* **50**, 247 (1981).
- [82] J. J. Mortensen, L. B. Hansen, and K. W. Jacobsen, *Physical Review B* **71**, 035109 (2005).
- [83] J. Enkovaara, C. Rostgaard, J. J. Mortensen, J. Chen, M. Dułak, L. Ferrighi, J. Gavnholt, C. Glinsvad, V. Haikola, H. A. Hansen, et al., *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 253202 (2010).
- [84] S. R. Bahn and K. W. Jacobsen, *Computing in Science Engineering* **4**, 56 (2002).
- [85] M. M. Islam, B. Diawara, V. Maurice, and P. Marcus, *Surface Science* **603**, 2087 (2009).
- [86] M. M. Islam, B. Diawara, V. Maurice, and P. Marcus, *Surface Science* **604**, 1516 (2010).
- [87] M. M. Islam, A.-G. Noumet, F. Wiame, M.-P. Bacos, B. Diawara, V. Maurice, and P. Marcus, *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 3372 (2011).
- [88] S. Goedecker, *Journal of Chemical Physics* **120**, 9911 (2004).
- [89] D. C. Liu and J. Nocedal, *Mathematical Programming* **45**, 503 (1989).
- [90] D. P. Woodruff, *Modern Techniques of Surface Science* (Cambridge University Press, 2016), 3rd ed.
- [91] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie* (Wiley-VCH, Weinheim, 2004).

- [92] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, 2004), 8th ed.
- [93] A. Nilsson, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **126**, 3 (2002).
- [94] E. O. F. Zdansky, A. Nilsson, H. Tillborg, O. Björneholm, N. Mårtensson, J. N. Andersen, and R. Nyholm, *Physical Review B* **48**, 2632 (1993).
- [95] N. Martensson, J. Söderström, S. Svensson, O. Travnikova, M. Patanen, C. Miron, L. J. Saethre, K. Børve, T. Thomas, J. Kas, et al., *Journal of Physics: Conference Series* **430**, 012131 (2013).
- [96] A. Einstein, *Annalen der Physik* **322**, 132 (1905).
- [97] A. Nilsson and L. G. M. Pettersson, *Surface Science Reports* **55**, 49 (2004).
- [98] J. C. Slater (Academic Press, 1972), vol. 6 of *Advances in Quantum Chemistry*, pp. 1 – 92.
- [99] M. Cavalleri, M. Odelius, D. Nordlund, A. Nilsson, and L. G. M. Pettersson, *Physical Chemistry Chemical Physics* **7**, 2854 (2005).
- [100] T. Fransson, I. Zhovtobriukh, S. Coriani, K. T. Wikfeldt, P. Norman, and L. G. M. Pettersson, *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 566 (2016).
- [101] A. Akbari, J. Hashemi, J. Niskanen, S. Huotari, and M. Hakala, *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 10849 (2015).
- [102] M. Klues, K. Hermann, and G. Witte, *Journal of Chemical Physics* **140**, 014302 (2014).
- [103] T. A. Pascal, U. Boesenberg, R. Kostecki, T. J. Richardson, T.-C. Weng, D. Sokaras, D. Nordlund, E. McDermott, A. Moewes, J. Cabana, et al., *Journal of Chemical Physics* **140**, 034107 (2014).
- [104] H. Shimada, T. Fukao, H. Minami, M. Ukai, K. Fujii, A. Yokoya, Y. Fukuda, and Y. Saitoh, *Journal of Chemical Physics* **141**, 055102 (2014).
- [105] L. Pasquali, F. Terzi, B. P. Doyle, and R. Seeber, *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 15010 (2012).
- [106] C. S. Guo, K. Hermann, M. Hävecker, A. Trunschke, and R. Schlögl, *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 22449 (2012).

- [107] J. Woolley, A.-M. Lamarche, G. Lamarche, M. Quintero, I. Swainson, and T. Holden, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **162**, 347 (1996).
- [108] G. Donnay, L. M. Corliss, J. D. H. Donnay, N. Elliott, and J. M. Hastings, *Physical Review* **112**, 1917 (1958).
- [109] I. G. Austin, C. H. L. Goodman, and A. E. Pengelly, *Journal of The Electrochemical Society* **103**, 609 (1956).
- [110] D. Liang, R. Ma, S. Jiao, G. Pang, and S. Feng, *Nanoscale* **4**, 6265 (2012).
- [111] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, *Physical Review B* **57**, 1505 (1998).
- [112] F. Hüser, T. Olsen, and K. S. Thygesen, *Physical Review B* **87**, 235132 (2013).
- [113] T. Oguchi, K. Sato, and T. Teranishi, *Journal of the Physical Society of Japan* **48**, 123 (1980).
- [114] G. U. Von Oertzen, S. Harmer, and W. M. Skinner, *Molecular Simulation* **32**, 1207 (2006).
- [115] E. Córdoba, J. Muñoz, M. Blázquez, F. González, and A. Ballester, *Hydrometallurgy* **93**, 81 (2008).
- [116] D. Dreisinger and N. Abed, *Hydrometallurgy* **66**, 37 (2002).
- [117] R. Padilla, P. Pavez, and M. Ruiz, *Hydrometallurgy* **91**, 113 (2008).
- [118] M. D. Sokić, B. Marković, and D. Živković, *Hydrometallurgy* **95**, 273 (2009).
- [119] C. de Oliveira, G. F. de Lima, H. A. de Abreu, and H. A. Duarte, *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 6357 (2012).
- [120] S. Thinius, M. M. Islam, and T. Bredow, *Surface Science* **669**, 1 (2018).
- [121] J. Wang, X. Gan, H. Zhao, M. Hu, K. Li, W. Qin, and G. Qiu, *Minerals Engineering* **98**, 264 (2016).
- [122] C. de Oliveira and H. A. Duarte, *Applied Surface Science* **257**, 1319 (2010).
- [123] G. F. de Lima, C. de Oliveira, H. A. de Abreu, and H. A. Duarte, *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 10709 (2011).
- [124] S. L. Harmer, A. R. Pratt, W. H. Nesbitt, and M. E. Fleet, *American Mineralogist* **89**, 1026 (2004).

- [125] V. Klekovkina, R. Gainov, F. Vagizov, A. Dooglav, V. Golovanevskiy, and I. Pen'kov, *Optika i spektroskopiya* **116**, 961 (2014).
- [126] R. Edelbro, A. Sandström, and J. Paul, *Applied Surface Science* **206**, 300 (2003).
- [127] S.-m. Wen, J.-s. Deng, Y.-j. Xian, and D. Liu, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **23**, 796 (2013).
- [128] E. A. Owen and G. I. Williams, *Journal of Scientific Instruments* **31**, 49 (1954).
- [129] A. D. Fortes, E. Suard, M.-H. Lemée-Cailleau, C. J. Pickard, and R. J. Needs, *Journal of the American Chemical Society* **131**, 13508 (2009).
- [130] T. S. Cameron, A. Decken, I. Dionne, M. Fang, I. Krossing, and J. Passmore, *Chemistry-A European Journal* **8**, 3386 (2002).
- [131] H. A. Witek, C. Köhler, T. Frauenheim, K. Morokuma, and M. Elstner, *Journal of Physical Chemistry A* **111**, 5712 (2007).
- [132] J. Desclaux, *Computer Physics Communications* **1**, 216 (1970).
- [133] J. Desclaux, *Computer Physics Communications* **9**, 31 (1975).
- [134] C. Köhler, T. Frauenheim, B. Hourahine, G. Seifert, and M. Sternberg, *Journal of Physical Chemistry A* **111**, 5622 (2007).
- [135] P. Melix, A. F. Oliveira, R. Rüger, and T. Heine, *Theoretical Chemistry Accounts* **135**, 232 (2016).
- [136] J. F. Janak, *Physical Review B* **18**, 7165 (1978).
- [137] N. H. Moreira, G. Dolgonos, B. Aradi, A. L. da Rosa, and T. Frauenheim, *Journal of Chemical Theory and Computation* **5**, 605 (2009).
- [138] R. D. Woods and D. S. Saxon, *Physical Review* **95**, 577 (1954).
- [139] P. Kennedy, *Journal of Physics A: Mathematical and General* **35**, 689 (2002).
- [140] A. W. Huran, C. Steigemann, T. Frauenheim, B. Aradi, and M. A. L. Marques, *Journal of Chemical Theory and Computation* **14**, 2947 (2018).
- [141] T. Kubař, Z. Bodrog, M. Gaus, C. Köhler, B. Aradi, T. Frauenheim, and M. Elstner, *Journal of Chemical Theory and Computation* **9**, 2939 (2013).
- [142] N. H. Moreira, G. Dolgonos, B. Aradi, A. L. da Rosa, and T. Frauenheim, *Journal of Chemical Theory and Computation* **5**, 605 (2009).

- [143] A. Fihey, C. Hettich, J. Touzeau, F. Maurel, A. Perrier, C. Köhler, B. Aradi, and T. Frauenheim, *Journal of Computational Chemistry* **36**, 2075 (2015).
- [144] B. Aradi, *skopt*, <https://bitbucket.org/aradi/skopt/> (2019).
- [145] H. A. Witek, C.-P. Chou, G. Mazur, Y. Nishimura, S. Irle, B. Aradi, T. Frauenheim, and K. Morokuma, *Journal of the Chinese Chemical Society* **63**, 57 (2016).
- [146] M. Elstner, Ph.D. thesis, Universität-Gesamthochschule Paderborn (1998).
- [147] J.-M. Bok, C.-G. Kim, and B.-H. Han, *Journal of the Korean Physical Society* **31**, 617 (1997).
- [148] Z. Bodrog, B. Aradi, and T. Frauenheim, *Journal of Chemical Theory and Computation* **7**, 2654 (2011).
- [149] Z. Bodrog, B. Aradi, and T. Frauenheim, *Journal of Chemical Theory and Computation* **7**, 2654 (2011).
- [150] M. Gaus, A. Goez, and M. Elstner, *Journal of Chemical Theory and Computation* **9**, 338 (2013).
- [151] M. Gaus, X. Lu, M. Elstner, and Q. Cui, *Journal of Chemical Theory and Computation* **10**, 1518 (2014).
- [152] X. Lu, M. Gaus, M. Elstner, and Q. Cui, *Journal of Physical Chemistry B* **119**, 1062 (2015).
- [153] M. Kubillus, T. Kubař, M. Gaus, J. Řezáč, and M. Elstner, *Journal of Chemical Theory and Computation* **11**, 332 (2015).
- [154] J. Frenzel, A. Oliveira, N. Jardillier, T. Heine, and G. Seifert, *Semi-relativistic, self-consistent charge slater-koster tables for density-functional based tight-binding (dftb) for materials science simulations: Dresden, 2004–2009*. (2009), URL www.dftb.org<http://www.dftb.org/parameters/download/matsci/>.
- [155] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert, *Physical Review B* **58**, 7260 (1998).
- [156] C. Köhler, G. Seifert, and T. Frauenheim, *Chemical Physics* **309**, 23 (2005).
- [157] G. Zheng, H. A. Witek, P. Bobadova-Parvanova, S. Irle, D. G. Musaev, R. Prabhakar, K. Morokuma, M. Lundberg, M. Elstner, C. Köhler, et al., *Journal of Chemical Theory and Computation* **3**, 1349 (2007).

- [158] G. Seifert, *Tight-Binding Density Functional Theory: DFTB* (American Cancer Society, 2017), chap. 7, pp. 203–226.
- [159] S. Thinius, M. M. Islam, and T. Bredow, *Surface Science* **649**, 60 (2016).
- [160] S. Thinius and T. Bredow, *Journal of Physical Chemistry C* **123**, 3216 (2019).
- [161] *Get the current version of dft-d3*, <https://www.chemie.uni-bonn.de/pctc/mulliken-center/software/dft-d3/get-the-current-version-of-dft-d3>, accessed: 2019-14-08.
- [162] C. Bernuy-Lopez, M. Allix, C. A. Bridges, J. B. Claridge, and M. J. Rosseinsky, *Chemistry of Materials* **19**, 1035 (2007).
- [163] V. Khitrova, M. Bundule, and Z. Pinsker, *Kristallografiya* **22**, 1253 (1977).
- [164] K. Ohno, *Theoretica chimica acta* **2**, 219 (1964).
- [165] J. D. Gale, *Faraday Discussions* **106**, 219 (1997).
- [166] D. E. Williams, *International Tables for Crystallography* pp. 449–457 (2006).
- [167] D. E. Williams, *Crystallography Reviews* **2**, 163 (1990).
- [168] B. Ahlswede and K. Jug, *Journal of Computational Chemistry* **20**, 572 (1999).
- [169] K. Jug, G. Geudtner, and T. Homann, *Journal of Computational Chemistry* **21**, 974 (2000).
- [170] T. Bredow, G. Geudtner, and K. Jug, *Journal of Computational Chemistry* **22**, 861 (2001).
- [171] T. Bredow and K. Jug, *MSINDO* (John Wiley & Sons, Ltd, 2002).
- [172] T. Bredow and K. Jug, *Theoretical Chemistry Accounts* **113**, 1 (2005).
- [173] K. Momma and F. Izumi, *Journal of Applied Crystallography* **44**, 1272 (2011).
- [174] N. Satoh, T. Nakashima, K. Kamikura, and K. Yamamoto, *Nature nanotechnology* **3**, 106 (2008).
- [175] A. Shayeghi, D. A. Götz, R. L. Johnston, and R. Schäfer, *The European Physical Journal D* **69**, 152 (2015).
- [176] A. Shayeghi, C. J. Heard, R. L. Johnston, and R. Schäfer, *Journal of Chemical Physics* **140**, 054312 (2014).

- [177] D. A. Götz, A. Shayeghi, R. L. Johnston, P. Schwerdtfeger, and R. Schäfer, *Nanoscale* **8**, 11153 (2016).
- [178] E. S. de Abreu e Silva, H. A. Duarte, and J. C. Belchior, *Chemical Physics* **323**, 553 (2006).
- [179] M. Jäger, R. Schäfer, and R. L. Johnston, *Advances in Physics: X* **3**, 1516514 (2018).
- [180] H. A. Hussein and R. L. Johnston, in *Computational Modelling of Nanoparticles*, edited by S. T. Bromley and S. M. Woodley (Elsevier, 2018), vol. 12 of *Frontiers of Nanoscience*, pp. 145 – 169.
- [181] X. Huang, Y. Su, L. Sai, J. Zhao, and V. Kumar, *Journal of Cluster Science* **26**, 389 (2015).
- [182] G. L. Hart, V. Blum, M. J. Walorski, and A. Zunger, *Nature materials* **4**, 391 (2005).
- [183] V. E. Bazterra, O. Oña, M. C. Caputo, M. B. Ferraro, P. Fuentealba, and J. C. Facelli, *Physical Review A* **69**, 053202 (2004).
- [184] H. Zhang and D. Tian, *Computational Materials Science* **42**, 462 (2008).
- [185] J. Wang, G. Wang, and J. Zhao, *Physical Review B* **64**, 205411 (2001).
- [186] I. Rata, A. A. Shvartsburg, M. Horoi, T. Frauenheim, K. W. M. Siu, and K. A. Jackson, *Physical Review Letters* **85**, 546 (2000).
- [187] J. Wang, G. Wang, and J. Zhao, *Chemical Physics Letters* **380**, 716 (2003).
- [188] D. Tian, H. Zhang, and J. Zhao, *Solid State Communications* **144**, 174 (2007).
- [189] J. Wang, N. Du, and H. Chen, *Computational and Theoretical Chemistry* **1128**, 15 (2018).
- [190] J. Zhao, R. Shi, L. Sai, X. Huang, and Y. Su, *Molecular Simulation* **42**, 809 (2016).
- [191] S. Heydariyan, M. R. Nouri, M. Alaei, Z. Allahyari, and T. A. Niehaus, *Journal of Chemical Physics* **149**, 074313 (2018).
- [192] Y. Gao, N. Shao, and X. C. Zeng, *Journal of Chemical Physics* **129**, 084703 (2008).
- [193] Z. Duan and G. Wang, *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 475301 (2011).
- [194] D. J. Wales and J. P. K. Doye, *Journal of Physical Chemistry A* **101**, 5111 (1997).
- [195] P. C. Jennings, S. Lysgaard, J. S. Hummelshøj, T. Vegge, and T. Bligaard, *NPJ Computational Materials* **5**, 46 (2019).

- [196] G. R. Schleder, A. C. M. Padilha, C. M. Acosta, M. Costa, and A. Fazzio, *Journal of Physics: Materials* **2**, 032001 (2019).
- [197] D. Raymand, A. C. van Duin, M. Baudin, and K. Hermansson, *Surface Science* **602**, 1020 (2008).
- [198] W. Liu, K. Zhang, H. Xiao, L. Meng, J. Li, G. M. Stocks, and J. Zhong, *Nanotechnology* **18**, 215703 (2007).
- [199] A. Rahaman, V. H. Grassian, and C. J. Margulis, *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 2109 (2008).
- [200] G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jónsson, *Computational Materials Science* **36**, 354 (2006).
- [201] A. Ghahremaninezhad, D. Dixon, and E. Asselin, *Electrochim. Acta* **87**, 97 (2013).
- [202] Q. Yin, D. Vaughan, K. England, G. Kelsall, and N. Brandon, *Journal of the Electrochemical Society* **147**, 2945 (2000).
- [203] J. Mielczarski, J. Cases, M. Alnot, and J. Ehrhardt, *Langmuir* **12**, 2519 (1996).
- [204] E. J. Silvester, T. W. Healy, F. Grieser, and B. A. Sexton, *Langmuir* **7**, 19 (1991).
- [205] L. Reyes-Bozo, M. Escudey, E. Vyhmeister, P. Higuera, A. Godoy-Faúndez, J. L. Salazar, H. Valdés-González, G. Wolf-Sepúlveda, and R. Herrera-Urbina, *Minerals Engineering* **78**, 128 (2015).
- [206] R. Jinnouchi, F. Karsai, and G. Kresse, *Physical Review B* **100**, 014105 (2019).

ANHANG A | HERLEITUNG DER EWALDSUMMATION

Zur Berechnung des reziproken Potentials wird ein periodisches Gaußpotential und die zugehörige Ladungsverteilung in komplexen Fourier-Reihen entwickelt:

$$\mathcal{V}^{\text{rez}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad \text{mit} \quad \mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3 \quad (\text{A.1a})$$

$$\rho^{\text{rez}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (\text{A.1b})$$

$$= q_J \varepsilon^3 \pi^{-3/2} \sum_{\mathbf{R}_N} \sum_J e^{-\varepsilon^2 |\mathbf{r} - \mathbf{d}_J - \mathbf{R}_N|^2} \quad (\text{A.1c})$$

Dabei ist \mathbf{k} ein Vektor des reziproken Raumes und \mathbf{b} ein Translationsvektor des reziproken Gitters. Die Fourierkoeffizienten $c_{\mathbf{k}}$ werden unter Verwendung der Poisson-Gleichung berechnet:

$$\nabla^2 \mathcal{V}^{\text{rez}}(\mathbf{r}) = -4\pi \rho^{\text{rez}}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.2a})$$

$$\nabla^2 \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = -4\pi \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (\text{A.2b})$$

$$\sum_{\mathbf{k}} i^2 |\mathbf{k}|^2 c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = -4\pi \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (\text{A.2c})$$

$$\Rightarrow c_{\mathbf{k}} = \frac{4\pi p_{\mathbf{k}}}{|\mathbf{k}|^2} \quad (\text{A.2d})$$

Die Berechnung der Fourierkoeffizienten $p_{\mathbf{k}}$ erfolgt, indem Gleichung (A.1b) mit $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ multipliziert und über das Volumen der Zelle integriert wird. Anschließendes Einsetzen von Gleichung (A.1c) ergibt einen einfachen Ausdruck für $p_{\mathbf{k}}$. Zur Vereinfachung wird

$\zeta = \mathbf{r} - \mathbf{d}_J$ gesetzt.

$$\rho^{\text{rez}}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}} \quad (\text{A.3a})$$

$$\int_{V_{\text{Zelle}}} \rho^{\text{rez}}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = p_{\mathbf{k}} \int_{V_{\text{Zelle}}} d\mathbf{r} \quad (\text{A.3b})$$

$$p_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V_{\text{Zelle}}} \int_{V_{\text{Zelle}}} \rho^{\text{rez}}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (\text{A.3c})$$

$$= \frac{1}{V_{\text{Zelle}}} \varepsilon^3 \pi^{-3/2} \int_{V_{\text{Zelle}}} \sum_{\mathbf{R}_N} \sum_J q_J e^{-\varepsilon^2 |\mathbf{r} - \mathbf{d}_J - \mathbf{R}_N|^2} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (\text{A.3d})$$

$$= \frac{1}{V_{\text{Zelle}}} \varepsilon^3 \pi^{-3/2} \int_{V_{\text{Raum}}} \sum_J q_J e^{-\varepsilon^2 |\mathbf{r} - \mathbf{d}_J|^2} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (\text{A.3e})$$

$$= \frac{1}{V_{\text{Zelle}}} \varepsilon^3 \pi^{-3/2} \sum_J q_J e^{-i\mathbf{k}\mathbf{d}_J} \int_{V_{\text{Raum}}} e^{-i\mathbf{k}\zeta - \varepsilon^2 |\zeta|^2} d\zeta \quad (\text{A.3f})$$

$$= \frac{1}{V_{\text{Zelle}}} \sum_J q_J e^{-i\mathbf{k}\mathbf{d}_J} e^{\frac{-|\mathbf{k}|^2}{4\varepsilon^2}} \quad (\text{A.3g})$$

Damit lässt sich mit Hilfe von Gleichung A.1a und A.2d ein Ausdruck für das Potential $\mathcal{V}^{\text{rez}}(\mathbf{r})$ bestimmen. Da das Potential an der Stelle $\mathbf{k} = 0$ eine Singularität aufweist, wird dieser Summand von der Summation ausgeschlossen. Zusätzlich muss eine Integrationskonstante eingeführt werden, die sicherstellt, dass das gesamte Potential unabhängig vom Parameter ε ist. Da sich die imaginären Teile herausheben, muss nur der Realteil in der Summation berücksichtigt werden.

$$\mathcal{V}^{\text{rez}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{4\pi p_{\mathbf{k}}}{|\mathbf{k}|^2} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (\text{A.4a})$$

$$= \frac{4\pi}{V_{\text{Zelle}}} \sum_J q_J \sum_{\mathbf{k} \neq 0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{d}_J} e^{\frac{-|\mathbf{k}|^2}{4\varepsilon^2}} \frac{1}{|\mathbf{k}|^2} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (\text{A.4b})$$

$$= \frac{4\pi}{V_{\text{Zelle}}} \sum_J q_J \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{e^{\frac{-|\mathbf{k}|^2}{4\varepsilon^2}}}{|\mathbf{k}|^2} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_J)} - \frac{\pi}{V_{\text{Zelle}} \varepsilon^2} \quad (\text{A.4c})$$

$$= \frac{4\pi}{V_{\text{Zelle}}} \sum_J q_J \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{e^{\frac{-|\mathbf{k}|^2}{4\varepsilon^2}}}{|\mathbf{k}|^2} \cos(\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_J)) - \frac{\pi}{V_{\text{Zelle}} \varepsilon^2} \quad (\text{A.4d})$$

Einen Ausdruck für das direkte Potential wird durch zweifache Integration der Poisson-

Gleichung in Kugelkoordinaten über die Ladungsdichte erhalten. Dabei gilt aus Symmetriegründen $r = |\mathbf{r}|$.

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [r \cdot \mathcal{V}_J^{\text{dir}}(r)] = -4\pi\rho(r) \quad (\text{A.5a})$$

$$\frac{\partial}{\partial r} [r \cdot \mathcal{V}_J^{\text{dir}}(r)] = -4\pi \int_r^\infty r \cdot q_J \varepsilon^3 \pi^{-3/2} e^{-\varepsilon^2 r^2} dr \quad (\text{A.5b})$$

$$= 4\pi q_J \varepsilon^3 \pi^{-3/2} \frac{1}{2\varepsilon^2} e^{-\varepsilon^2 r^2} \quad (\text{A.5c})$$

$$= 2q_J \varepsilon \pi^{-1/2} e^{-\varepsilon^2 r^2} \quad (\text{A.5d})$$

$$r \cdot \mathcal{V}_J^{\text{dir}}(r) = 2q_J \varepsilon \pi^{-1/2} \int_r^\infty e^{-\varepsilon^2 r^2} dr \quad (\text{A.5e})$$

$$= 2q_J \varepsilon \pi^{-1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2\varepsilon} \text{erfc}(-\varepsilon r) \quad (\text{A.5f})$$

$$\mathcal{V}_J^{\text{dir}}(r) = q_J \frac{\text{erfc}(-\varepsilon r)}{r} \quad (\text{A.5g})$$

$$\Rightarrow \mathcal{V}^{\text{dir}}(\mathbf{r}) = \sum_J q_J \sum_{\mathbf{R}_N} \frac{\text{erfc}(\varepsilon |\mathbf{r} - \mathbf{d}_J - \mathbf{R}_N|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{d}_J - \mathbf{R}_N|} \quad (\text{A.5h})$$

Im nächsten Schritt wird das Potential an der Position eines Ions betrachtet, also die Singularität an der Stelle $\mathbf{r} = \mathbf{d}_I \wedge \mathbf{R}_N = 0$. Außerdem muss die Selbstwechselwirkung einer Ladungsverteilung subtrahiert werden. Dazu wird der folgende Grenzwert gebildet:

$$\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{d}_I} \left(\frac{\text{erfc}(\varepsilon |\mathbf{r} - \mathbf{d}_I|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{d}_I|} - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{d}_I|} \right) = -\frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{A.6})$$

Somit bekommt das direkte Potential die Form mit Ausschluss (') des Terms $\mathbf{R}_N = 0$ im Falle von $I = J$:

$$\mathcal{V}^{\text{dir}}(\mathbf{d}_I) = \sum_J q_J \sum_{\mathbf{R}_N}' \frac{\text{erfc}(\varepsilon |\mathbf{d}_I - \mathbf{d}_J - \mathbf{R}_N|)}{|\mathbf{d}_I - \mathbf{d}_J - \mathbf{R}_N|} - \delta_{IJ} \frac{2\varepsilon}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{A.7})$$

ANHANG B | GFN-XTB GRADIENTEN

Tabelle B.1: Analytischer Gradient von MgO für die x, y und z Komponenten der Atomkoordinaten in atomaren Einheiten. Aus Symmetriegründen sind alle Werte gleich null.

Atom	Mg(1)	Mg(2)	Mg(3)	Mg(4)	O(5)	O(6)	O(7)	O(8)
∇x	3E-17	3E-17	4E-17	5E-17	-7E-17	-7E-17	0E+00	0E+00
∇y	3E-17	5E-17	3E-17	4E-17	-7E-17	0E+00	-7E-17	0E+00
∇z	3E-17	5E-17	5E-17	3E-17	-7E-17	0E+00	0E+00	-7E-17

Tabelle B.2: Differenz des numerischen und analytischen Gradienten der repulsiven Energie E_{rep} für die Rutil-Struktur in atomaren Einheiten.

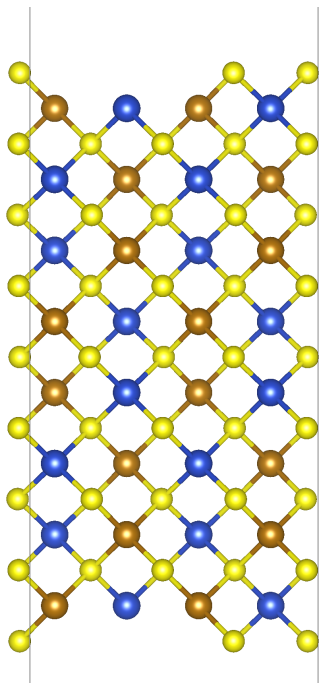
Atom	Ti(1)	Ti(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)
$\Delta(\nabla x)$	-5.3E-13	1.0E-12	1.4E-12	-7.7E-13	-8.8E-13	-5.2E-14
$\Delta(\nabla y)$	-5.3E-13	1.0E-12	1.4E-12	-2.3E-13	-8.8E-13	-9.4E-13
$\Delta(\nabla z)$	-6.3E-08	6.3E-08	-3.1E-08	3.1E-08	-3.1E-08	3.1E-08

Tabelle B.3: Differenz des numerischen und analytischen Gradienten der Dispersionsenergie E_{disp} für die Rutil-Struktur in atomaren Einheiten.

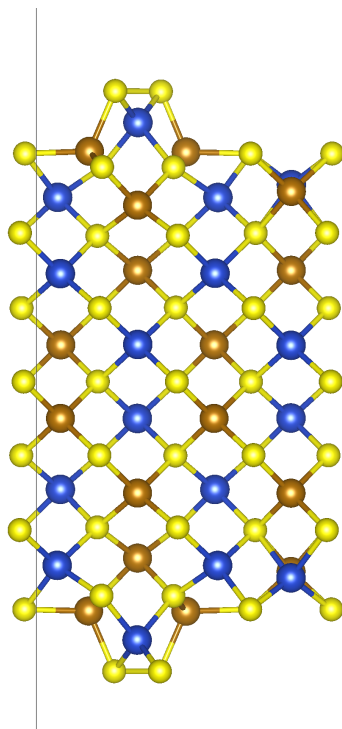
Atom	Ti(1)	Ti(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)
$\Delta(\nabla x)$	1.8E-11	-2.1E-11	-2.0E-12	-3.9E-12	-1.0E-11	1.0E-11
$\Delta(\nabla y)$	-9.7E-12	2.1E-12	-1.3E-12	3.6E-12	-8.1E-12	-4.3E-12
$\Delta(\nabla z)$	-3.1E-12	6.2E-12	-3.1E-12	2.8E-12	-3.8E-12	1.0E-12

ANHANG C | STRUKTUREN DER OBERFLÄCHEN

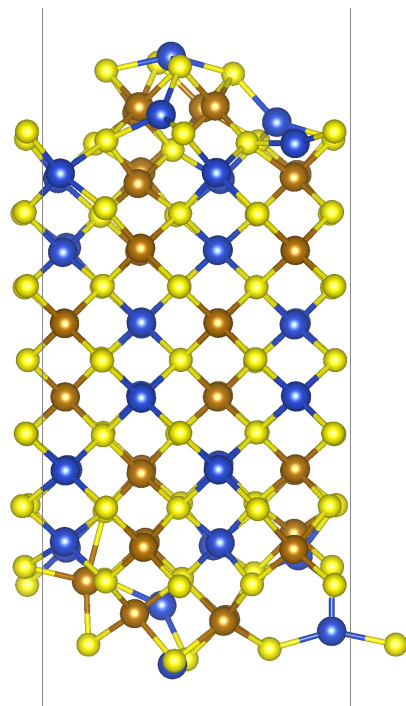
Im Sinne der Vollständigkeit sind hier Abbildungen aller untersuchten Oberflächen für Festkörperterminierung, Relaxation und Rekonstruktion dargestellt.



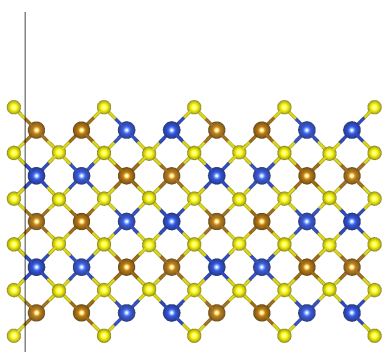
(I) Festkörper-terminiert,
 $\text{Cu}_{32}\text{Fe}_{32}\text{S}_{64}-(001)$



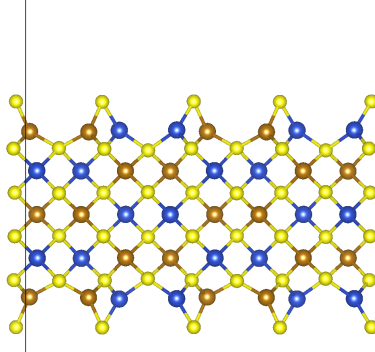
(II) relaxiert,
 $\text{Cu}_{32}\text{Fe}_{32}\text{S}_{64}-(001)$



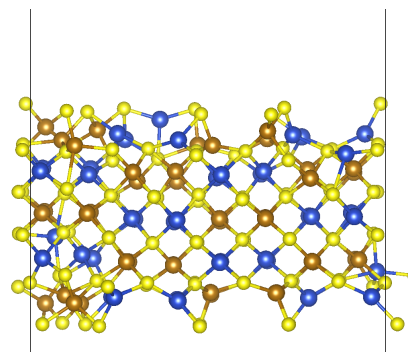
(III) rekonstruiert,
 $\text{Cu}_{32}\text{Fe}_{32}\text{S}_{64}-(001)$



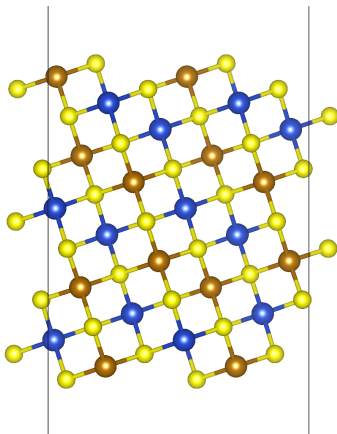
(IV) Festkörper-terminiert,
 $\text{Cu}_{40}\text{Fe}_{40}\text{S}_{80}$ -(010)



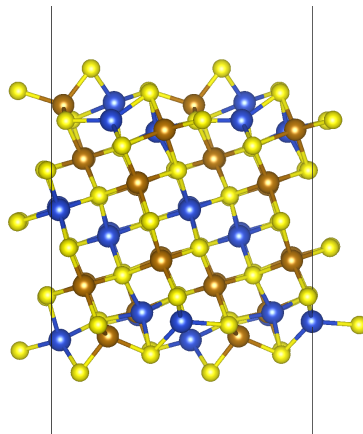
(V) relaxiert,
 $\text{Cu}_{40}\text{Fe}_{40}\text{S}_{80}$ -(010)



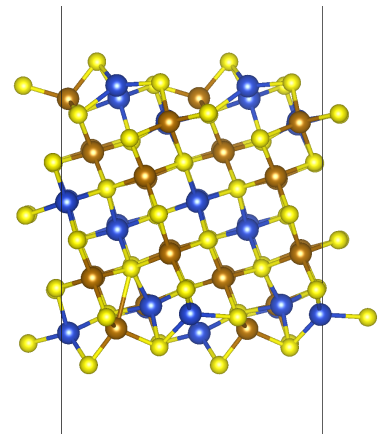
(VI) rekonstruiert,
 $\text{Cu}_{40}\text{Fe}_{40}\text{S}_{80}$ -(010)



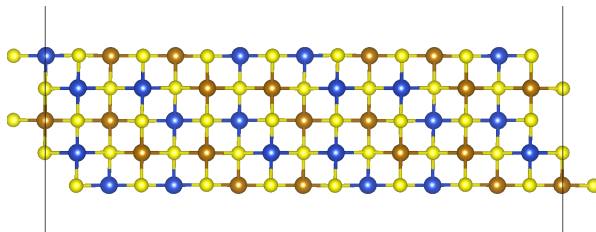
(VII) Festkörper-terminiert,
 $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{24}\text{S}_{48}$ -(011)



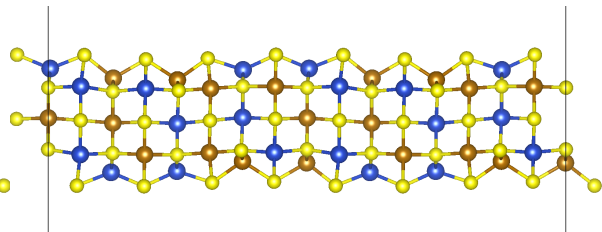
(VIII) relaxiert,
 $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{24}\text{S}_{48}$ -(011)



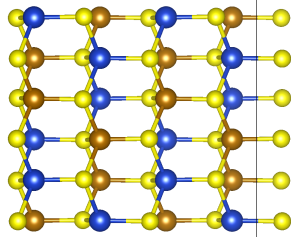
(IX) rekonstruiert,
 $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{24}\text{S}_{48}$ -(011)



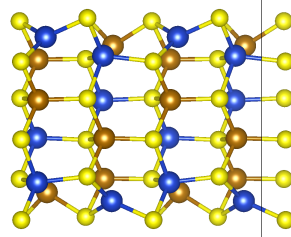
(X) Festkörper-terminiert,
 $\text{Cu}_{40}\text{Fe}_{40}\text{S}_{80}$ -(012)



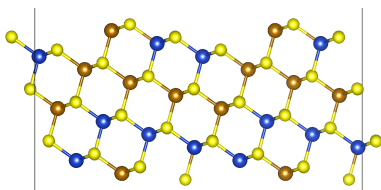
(XI) relaxiert,
 $\text{Cu}_{40}\text{Fe}_{40}\text{S}_{80}$ -(012)



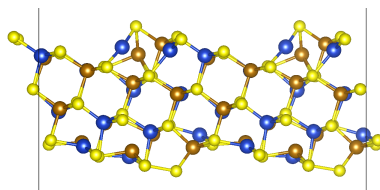
(XII) Festkörper-terminiert,
 $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{24}\text{S}_{48}$ -(110)



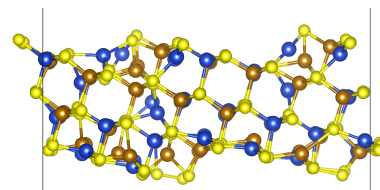
(XIII) relaxiert,
 $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{24}\text{S}_{48}$ -(110)



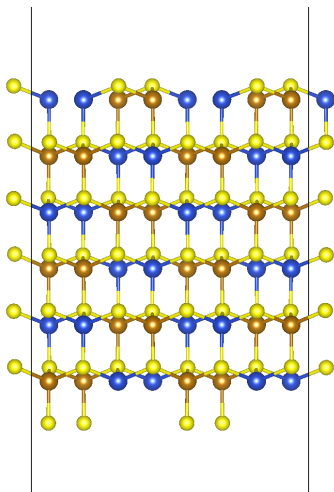
(XIV) Festkörper-terminiert,
 $\text{Cu}_{48}\text{Fe}_{48}\text{S}_{96}$ -(111)



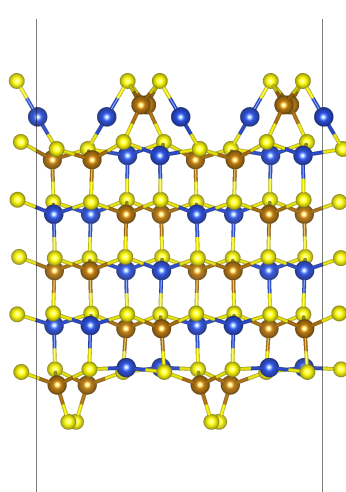
(XV) relaxiert,
 $\text{Cu}_{48}\text{Fe}_{48}\text{S}_{96}$ -(111)



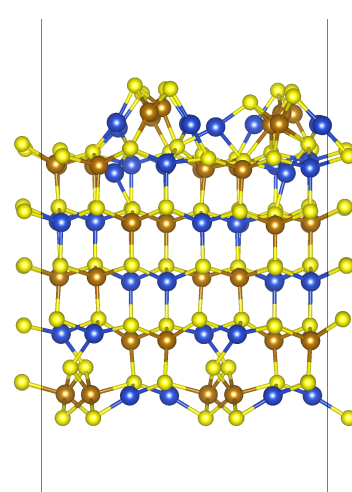
(XVI) rekonstruiert,
 $\text{Cu}_{48}\text{Fe}_{48}\text{S}_{96}$ -(111)



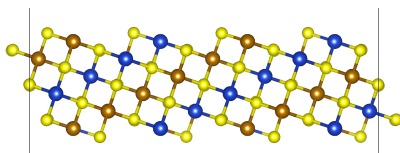
(XVII) Festkörper-terminiert,
 $\text{Cu}_{48}\text{Fe}_{48}\text{S}_{96}$ -(112)



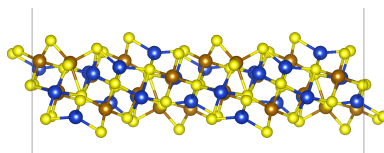
(XVIII) relaxiert,
 $\text{Cu}_{48}\text{Fe}_{48}\text{S}_{96}$ -(112)



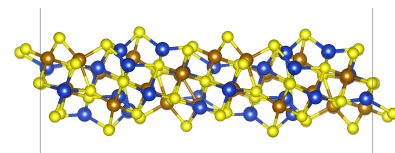
(XIX) rekonstruiert,
 $\text{Cu}_{48}\text{Fe}_{48}\text{S}_{96}$ -(112)



(XX) Festkörper-terminiert,
 $\text{Cu}_{48}\text{Fe}_{48}\text{S}_{96}$ -(120)



(XXI) relaxiert,
 $\text{Cu}_{48}\text{Fe}_{48}\text{S}_{96}$ -(120)



(XXII) rekonstruiert,
 $\text{Cu}_{48}\text{Fe}_{48}\text{S}_{96}$ -(120)

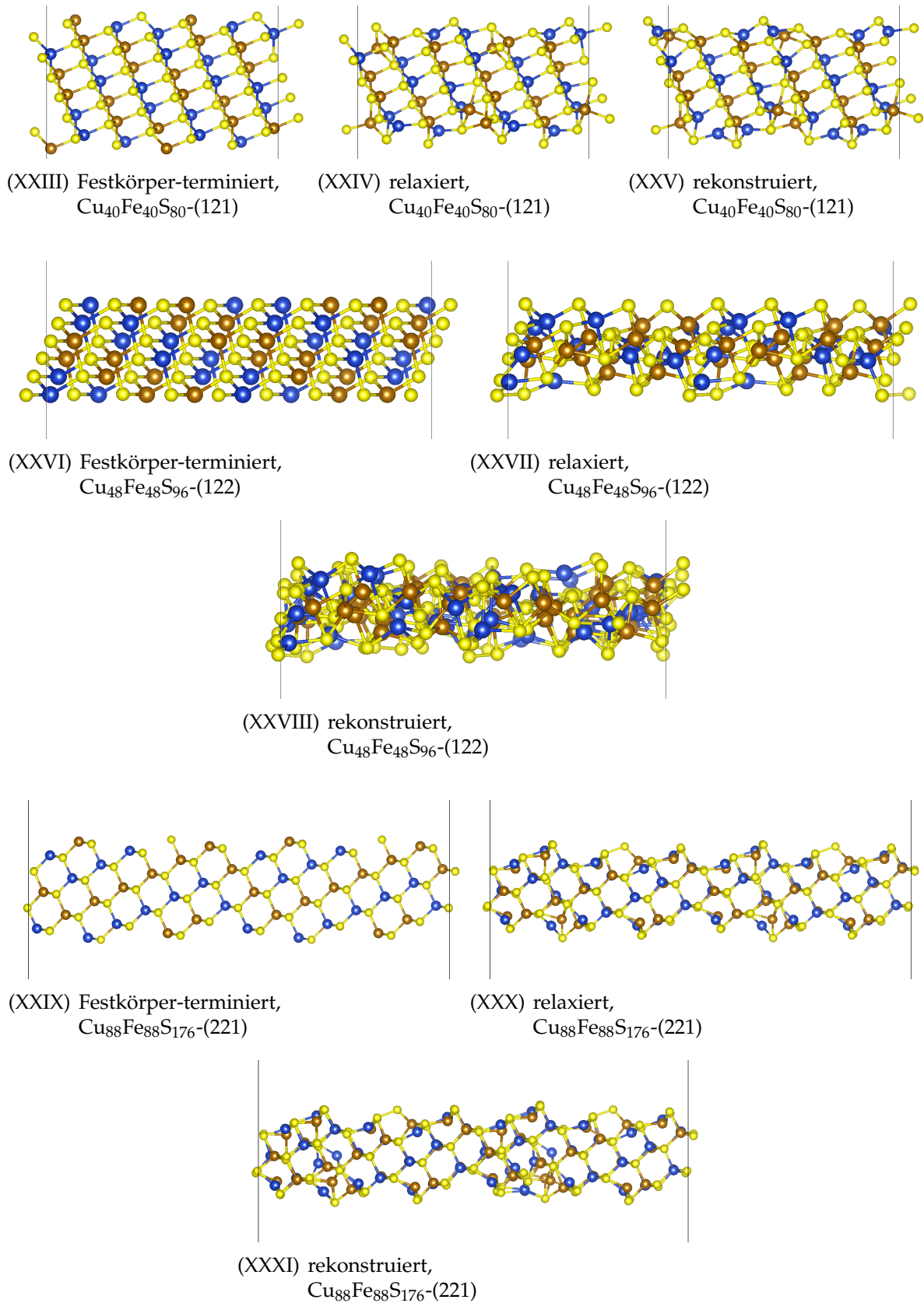
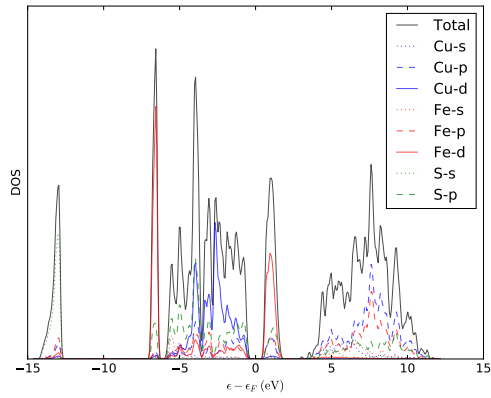
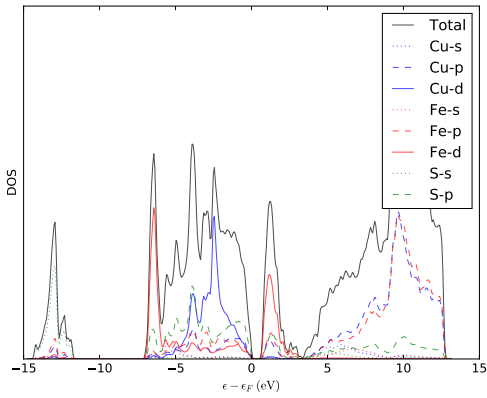


Abbildung C.1: Strukturen der Oberflächen: Festkörper-terminiert, relaxiert und rekonstruiert in x -Richtung. Schwefel (gelb) – Kupfer (blau) – Eisen (braun)

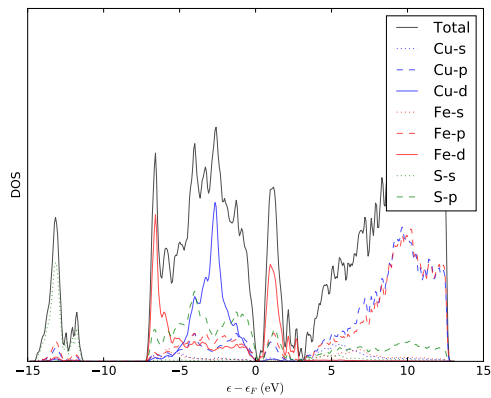
ANHANG D | ZUSTANDSDICHTEN ALLER UNTERSUCHTEN OBERFLÄCHEN



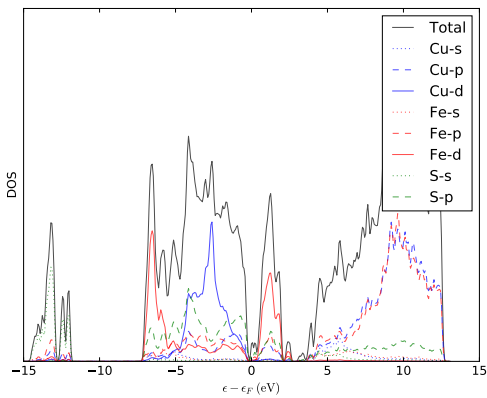
(I) Festkörper DOS



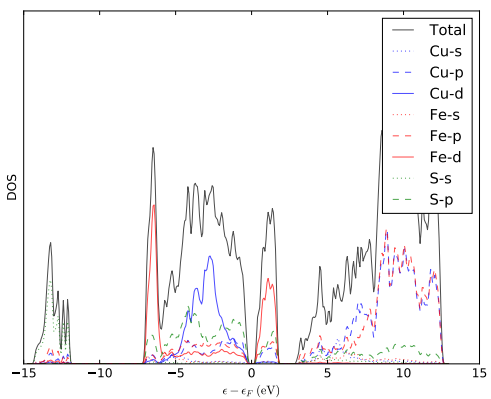
(II) (001) DOS



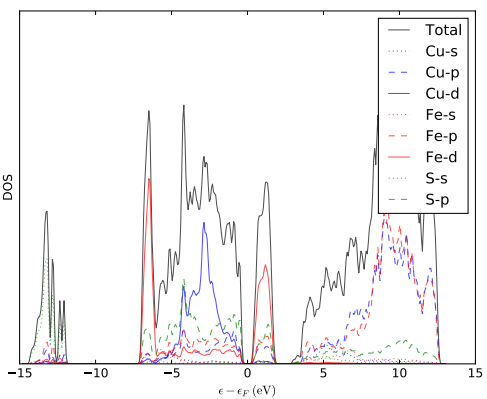
(III) (010) DOS



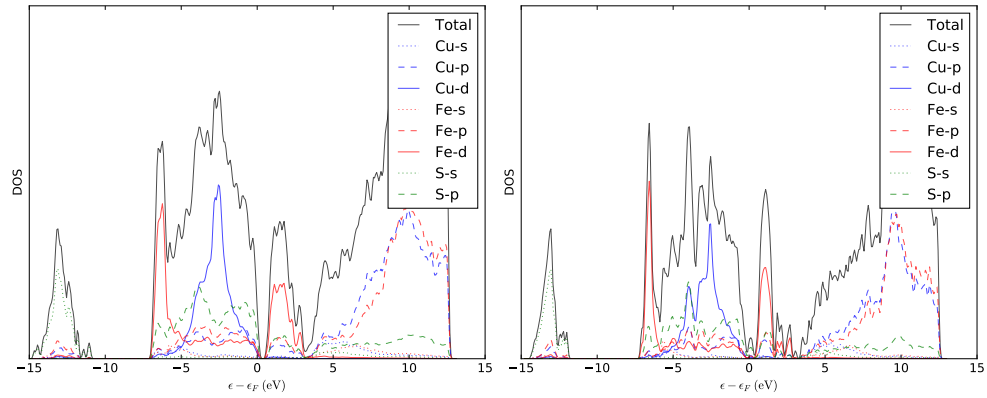
(IV) (011) DOS



(V) (012) DOS

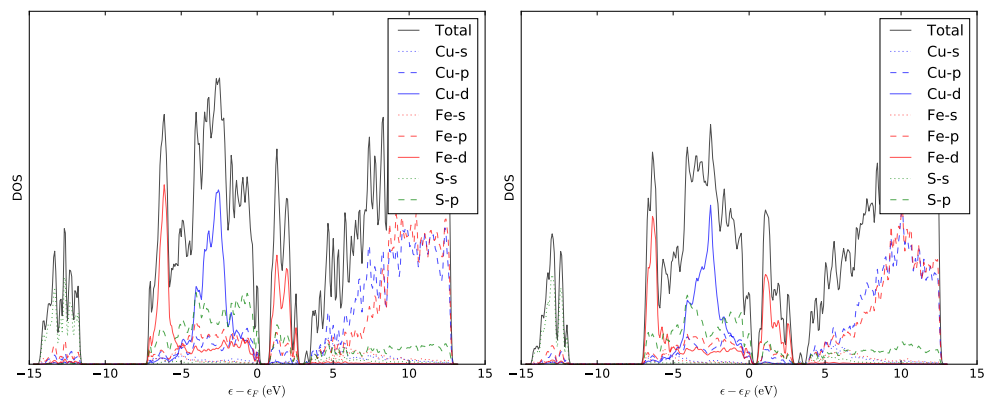


(VI) (110) DOS



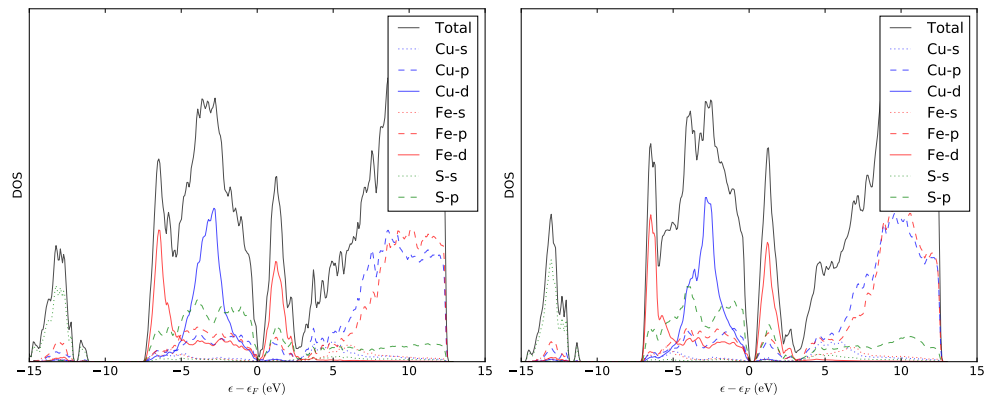
(VII) (111) DOS

(VIII) (112) DOS



(IX) (120) DOS

(X) (121) DOS

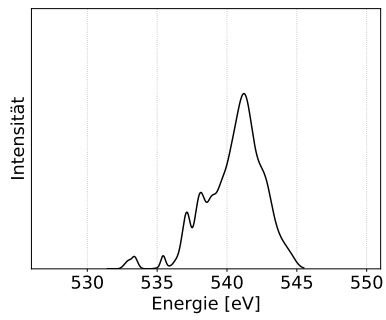


(XI) (122) DOS

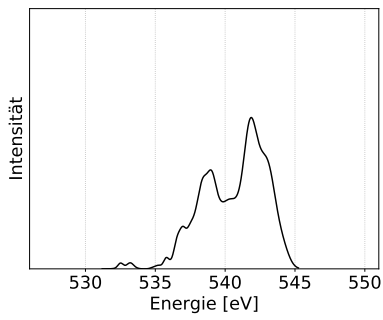
(XII) (221) DOS

Abbildung D.1: Zustandsdichte für die rekonstruierten CuFeS_2 . Schwefel (grün) – Kupfer (blau) – Eisen (rot)

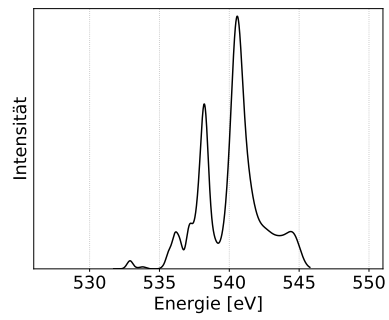
ANHANG E | XA-SPEKTREN HCTH407



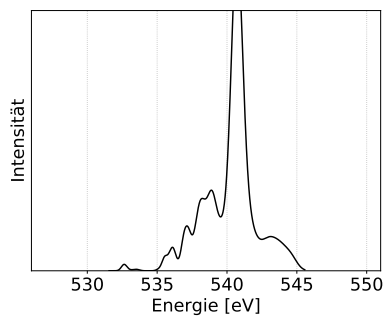
(I)



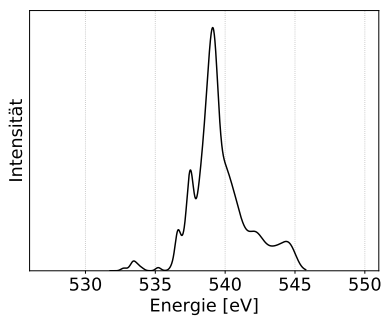
(II)



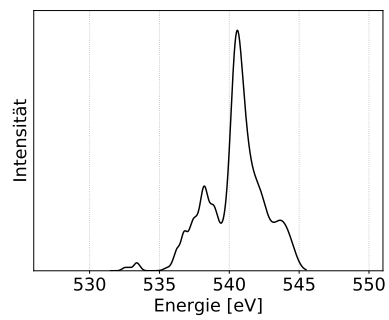
(III)



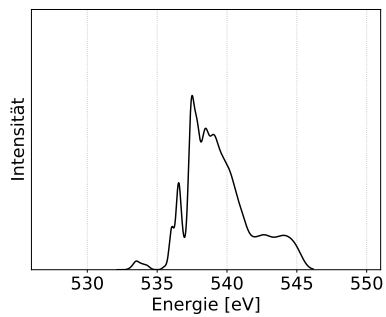
(IV)



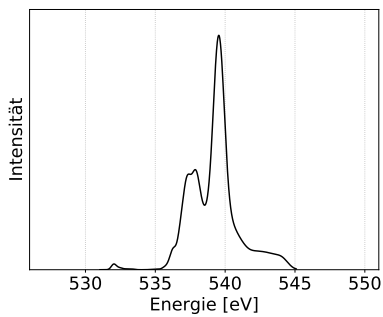
(V)



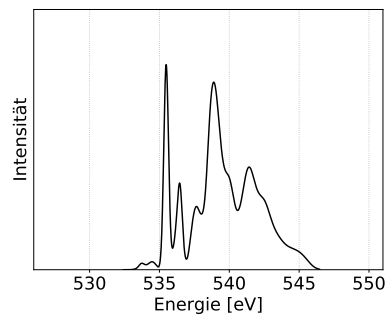
(VI)



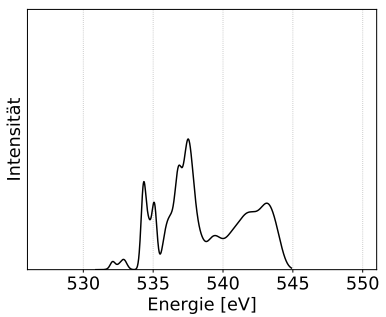
(VII)



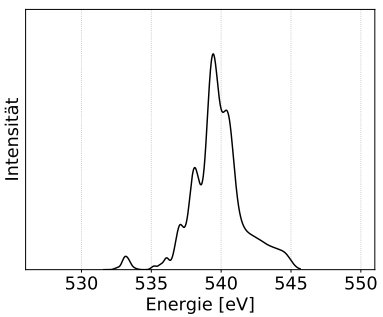
(VIII)



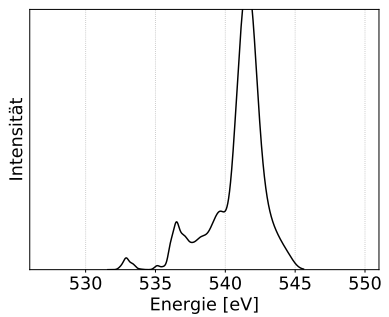
(IX)



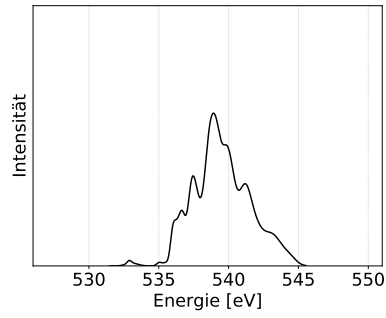
(X)



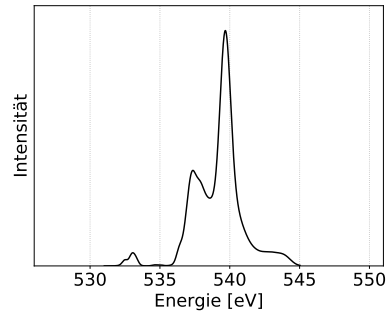
(XI)



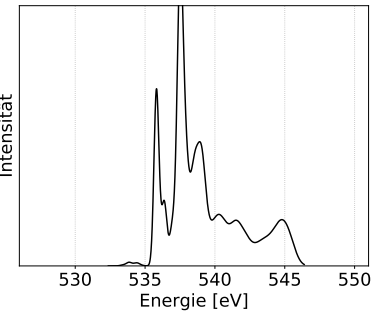
(XII)



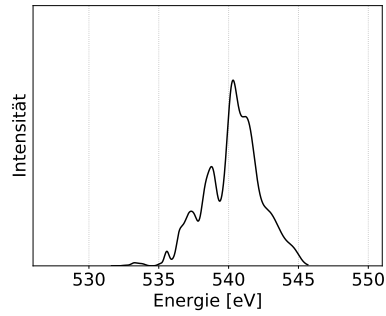
(XIII)



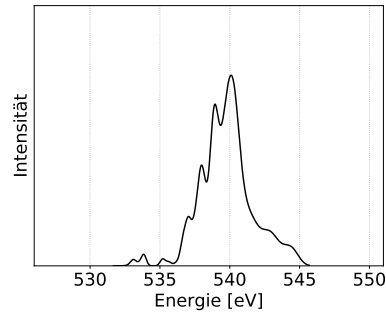
(XIV)



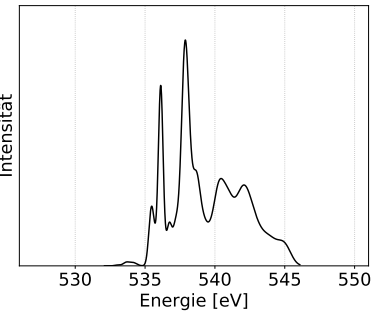
(XV)



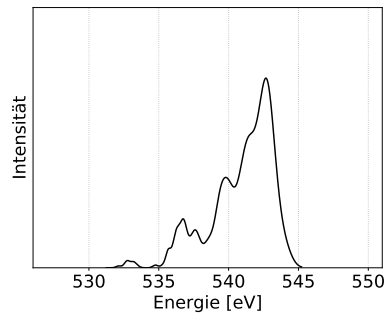
(XVI)



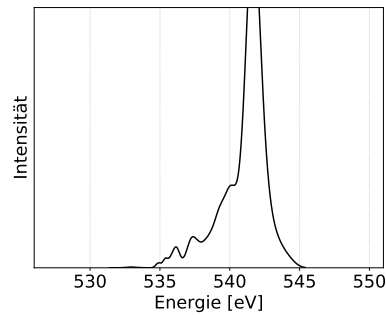
(XVII)



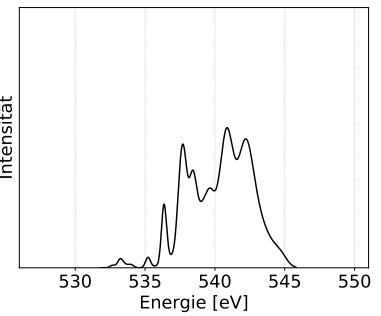
(XVIII)



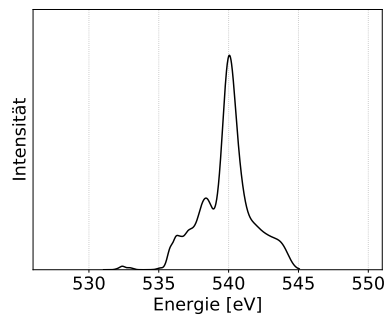
(XIX)



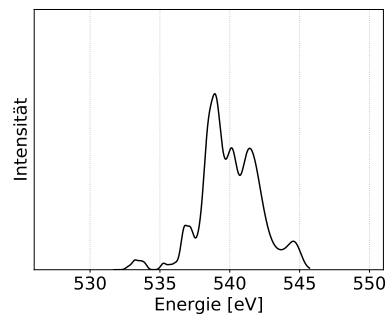
(XX)



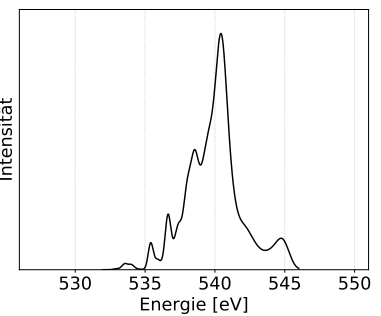
(XXI)



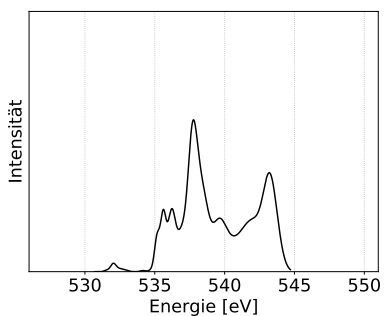
(XXII)



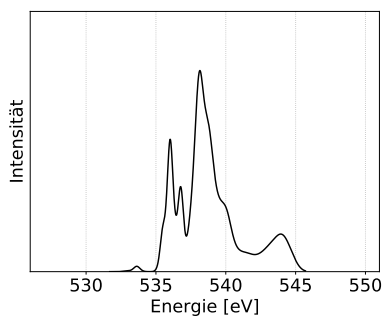
(XXIII)



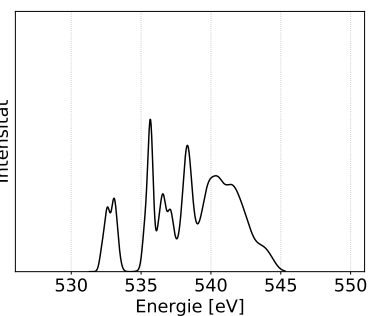
(XXIV)



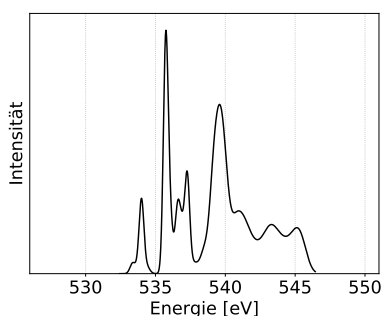
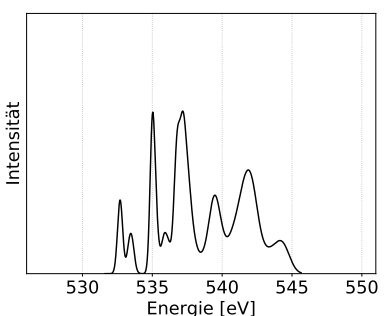
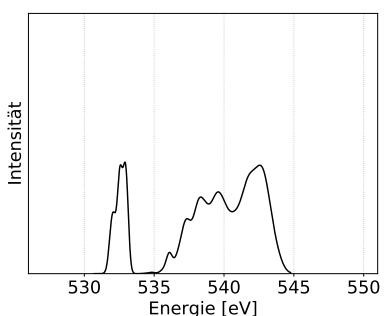
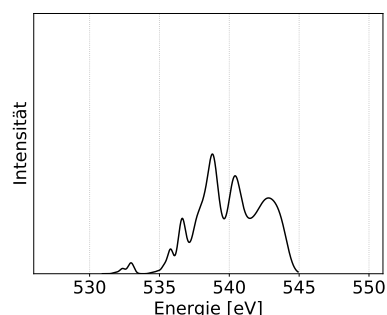
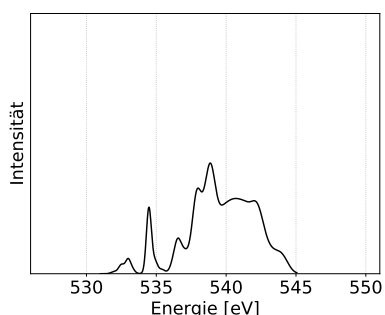
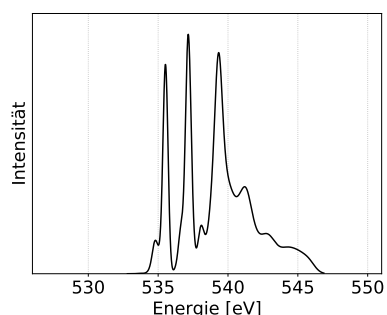
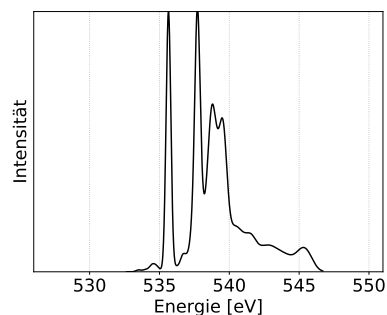
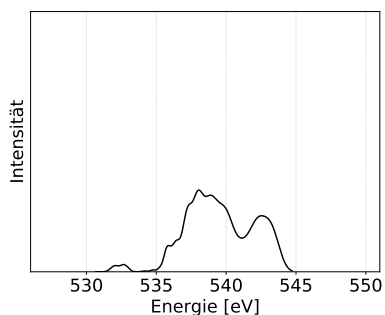
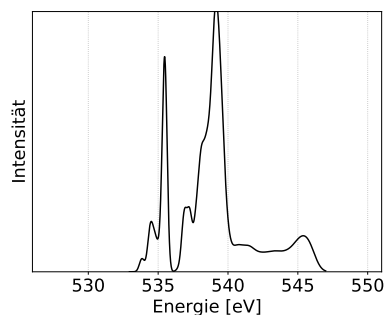
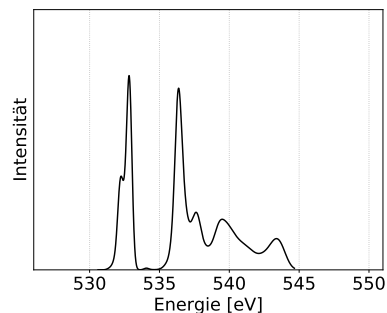
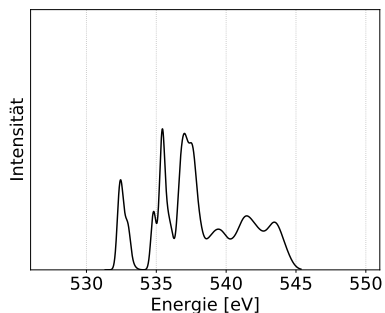
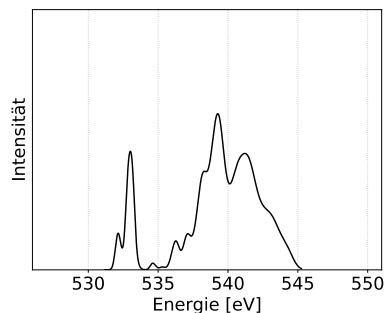
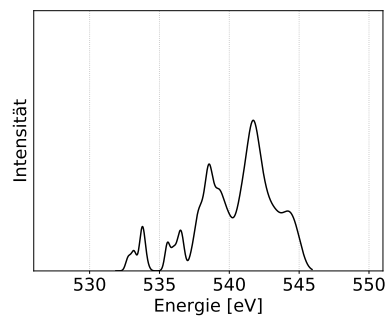
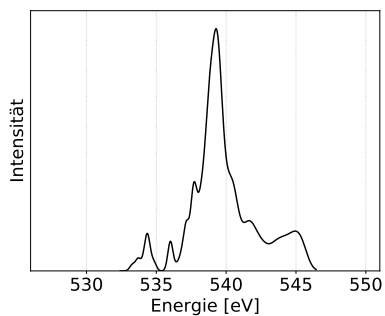
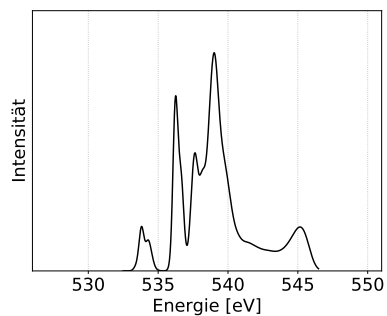
(XXV)



(XXVI)



(XXVII)



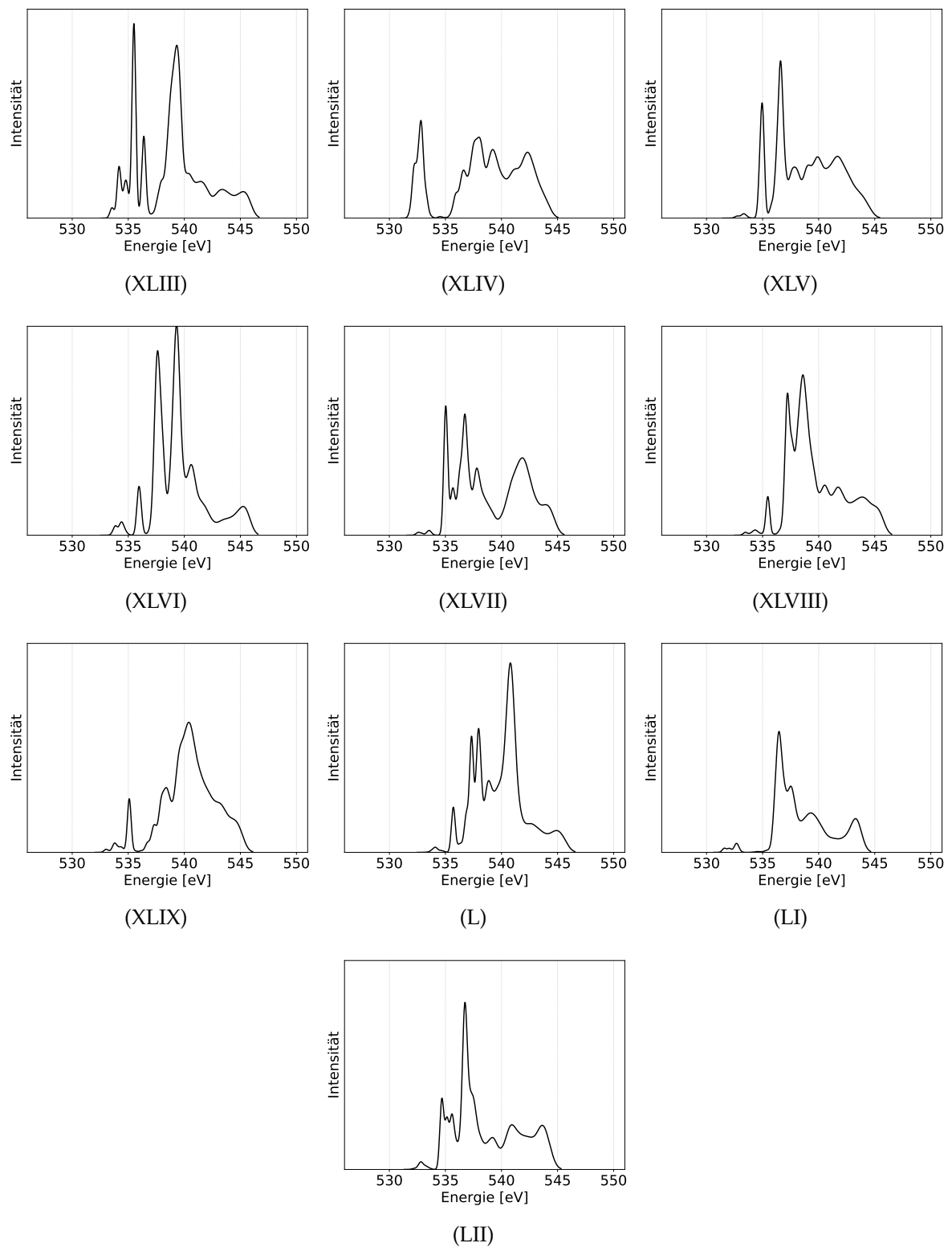


Abbildung E.1: O-1s-XA-Spektren des Wulff-Clusters aller Einzel-Anregungen.

ANHANG F | STRUKTUR DES REKONSTRUIERTEN CLUSTERS

292					Cu	10.27921110	8.82399359	21.43670211	0.0
#	X	Y	Z	init. Mag.	Cu	7.00628347	12.52558343	11.93817887	0.0
Fe	7.60307978	7.10334556	18.26290427	-4.0	Cu	6.93045970	13.29544811	20.80251814	0.0
Fe	16.23265718	6.93398576	19.45129053	-4.0	Cu	17.95717605	8.75784411	11.38808580	0.0
Fe	12.40680913	10.83245682	8.94020831	-4.0	Cu	14.50447325	12.78617007	11.67562906	0.0
Fe	12.38634153	10.99433593	19.52705784	-4.0	Cu	14.78856178	12.80706462	21.72905200	0.0
Fe	8.95992895	14.32372736	9.02997185	-4.0	Cu	10.70020695	16.68667158	11.70263789	0.0
Fe	8.75768906	14.72804345	19.42612157	-4.0	Cu	10.95527450	16.34580720	21.97414249	0.0
Fe	16.09026075	15.37534981	8.95038561	-4.0	Cu	17.55923240	15.88422948	11.82703288	0.0
Fe	16.49202616	14.53631774	19.36572158	-4.0	Cu	12.88345646	7.10459940	10.26486259	0.0
Fe	12.55632414	18.68303232	9.37395047	-4.0	Cu	11.94141448	7.75741748	19.61194641	0.0
Fe	12.02071954	18.67987138	19.10065948	-4.0	S	6.76427877	6.98390930	16.07441392	0.0
Fe	10.55199456	9.11737575	17.03195360	4.0	S	14.23553727	6.78417930	15.57638724	0.0
Fe	6.62903552	12.85419563	16.77277779	4.0	S	10.61332930	10.88290014	15.59071403	0.0
Fe	18.14122517	8.77936270	17.04011173	4.0	S	6.60656867	14.67917887	15.27723186	0.0
Fe	13.80126880	13.21576616	6.17817034	4.0	S	18.09025005	10.64237598	15.71728127	0.0
Fe	14.25356238	12.64241903	16.93790791	4.0	S	14.15095361	14.56038197	15.72761768	0.0
Fe	10.51990188	16.61846816	16.70507829	4.0	S	10.42391929	18.58093551	15.49224065	0.0
Fe	18.65057674	16.40902874	16.88723402	4.0	S	18.58150928	18.27748404	15.55974414	0.0
Fe	12.31287670	6.90572619	14.26487673	-4.0	S	10.61049045	7.20971712	15.83197492	0.0
Fe	8.75003403	10.85418280	14.27873880	-4.0	S	6.73229449	10.95747661	15.35591021	0.0
Fe	16.25583322	10.83490803	14.37561551	-4.0	S	18.02059756	6.98364208	15.47534159	0.0
Fe	12.39474692	14.55218186	14.27970387	-4.0	S	14.33754180	10.82995844	15.57276523	0.0
Fe	13.18132343	14.44431004	24.68444835	-4.0	S	10.56925169	14.64807963	15.59472603	0.0
Fe	8.53171688	18.51065493	14.14109081	-4.0	S	6.27086953	18.73001218	15.07263948	0.0
Fe	16.69361092	18.55171791	14.28348345	-4.0	S	19.02669692	14.29898815	15.55057104	0.0
Fe	6.77982979	8.42417860	12.27117744	4.0	S	14.45601905	18.47320119	15.48869753	0.0
Fe	14.43755846	8.95408491	11.63539235	4.0	S	12.55854279	8.86173458	13.00888581	0.0
Fe	14.44614111	9.13596171	22.25666636	4.0	S	12.14293220	9.04349531	23.08274748	0.0
Fe	10.73395985	12.64045178	11.70059426	4.0	S	8.92886528	12.75265608	13.07524146	0.0
Fe	10.68752370	12.74631999	22.22219078	4.0	S	9.35569919	12.85961397	23.97006352	0.0
Fe	7.06431651	16.73119362	11.35683883	4.0	S	16.44868925	12.62570256	12.93431045	0.0
Fe	18.51947891	12.50343636	11.88001995	4.0	S	16.50292801	12.34945725	23.16692615	0.0
Fe	18.39591386	12.42566961	21.84635017	4.0	S	12.53947162	16.47263195	13.09671061	0.0
Fe	14.44967553	16.67418831	11.86686935	4.0	S	12.92698522	16.42703503	23.13985785	0.0
Fe	15.12433877	16.67194746	21.84515694	4.0	S	8.89238818	8.93398859	13.05784532	0.0
Cu	8.58784123	7.38950489	14.71775729	0.0	S	16.26626977	9.08405214	13.00568092	0.0
Cu	15.98345842	7.17218388	14.22427583	0.0	S	12.59511643	12.70410786	12.99418734	0.0
Cu	12.46293987	10.78248403	14.24352014	0.0	S	12.85476600	12.89758736	23.04817236	0.0
Cu	12.73930601	10.91341820	24.14023571	0.0	S	8.72986926	16.53494472	12.92968412	0.0
Cu	8.67491131	14.68104685	14.32991241	0.0	S	16.17549210	16.42583179	13.41016950	0.0
Cu	15.67889160	14.32862712	14.13753945	0.0	O	8.78677247	5.54471760	13.27591135	0.0
Cu	12.38866313	18.30959024	14.43526039	0.0	O	16.51759634	5.76391520	12.56420265	0.0
Cu	10.77831708	8.61262893	11.52114311	0.0	O	14.55057844	11.11862060	25.52556858	0.0

O	11.39307288	11.40570049	25.92798649	0.0	S	10.44524514	10.96318901	20.72463593	0.0
O	12.57609736	20.15826041	12.91529439	0.0	S	7.03442653	14.40335916	10.59957890	0.0
O	8.05713317	8.66986207	21.96916140	0.0	S	7.25512257	15.43867325	21.04315937	0.0
O	5.08554549	12.79131268	13.19592748	0.0	S	17.85121371	10.70940216	10.31315040	0.0
O	6.07498690	12.83191222	23.82417147	0.0	S	18.41319837	10.62923927	20.37475810	0.0
O	20.46994151	9.84422913	13.81816887	0.0	S	14.49842679	14.77920483	10.53189209	0.0
O	18.64903412	6.98703014	11.74867957	0.0	S	14.54741770	14.81910221	20.57517425	0.0
O	9.22810022	16.02863649	23.53023649	0.0	S	10.66656773	18.74149113	10.72929400	0.0
O	18.46733950	17.85943812	11.00593329	0.0	S	10.20250264	18.11670191	20.67171657	0.0
O	20.25906170	16.76564482	12.98049091	0.0	S	10.76463125	6.71530897	10.26339447	0.0
O	12.10658106	6.19601091	7.24787390	0.0	S	10.47477942	6.58025298	20.81684122	0.0
O	12.78645986	4.66234958	18.18733891	0.0	S	6.76643857	10.49933055	10.92506518	0.0
O	8.41793773	8.21622722	8.89542222	0.0	S	6.41080207	11.18965195	20.84699290	0.0
O	15.74899842	9.37545158	7.71162259	0.0	S	14.20684029	10.90756573	10.41178236	0.0
O	7.64948936	20.18063067	17.62522999	0.0	S	14.36431128	10.78122641	20.64978202	0.0
O	6.47328684	18.58805682	19.59144217	0.0	S	10.61851945	14.62533595	10.58677888	0.0
O	18.85918159	18.39178567	20.13472332	0.0	S	10.67347378	14.50880509	20.69321407	0.0
O	17.30114302	19.57681676	18.38110098	0.0	S	18.04355756	14.34688075	10.31168891	0.0
O	4.74327774	9.04924600	19.05103200	0.0	S	18.29210757	14.42265676	20.66008557	0.0
O	10.82075505	11.23648909	5.20765683	0.0	S	14.43262343	18.62872985	10.78461642	0.0
O	9.99916011	14.47900164	5.62628130	0.0	S	14.20867876	18.44778449	20.23917805	0.0
O	5.22832025	16.74156614	18.39159007	0.0	S	8.68064697	9.19188271	18.32021408	0.0
O	20.43384174	12.49192698	18.40117121	0.0	S	16.09922150	8.78158547	18.11219717	0.0
O	6.69716252	7.26737124	20.00602303	0.0	S	12.43435500	12.98258735	8.01835427	0.0
H	12.54903284	21.04909578	9.30601147	0.0	S	12.40484546	12.83105347	18.21785519	0.0
H	12.63169724	20.68793559	17.31723315	0.0	S	8.60144402	16.42815517	17.85623732	0.0
H	5.57050465	12.19671455	18.82976436	0.0	S	16.49840750	16.19983817	17.77247796	0.0
H	20.31748317	8.35589938	18.61628806	0.0	S	12.54478062	9.41541501	7.24379569	0.0
H	13.29002938	15.62077244	4.86804648	0.0	S	12.53366485	9.23138809	18.09610867	0.0
H	13.42274893	10.89517691	5.71931000	0.0	S	8.65457959	12.09446872	8.07115443	0.0
H	19.53970832	15.71840946	19.03137958	0.0	S	8.57519682	12.85492538	18.07722543	0.0
H	11.44953361	5.91388287	12.22298370	0.0	S	15.83522799	13.17253375	7.74192402	0.0
H	13.50322102	13.80404560	27.10784589	0.0	S	16.16791751	12.62337422	18.15585879	0.0
H	15.70109938	14.62331267	25.51262905	0.0	S	12.38413053	16.81487779	8.03412202	0.0
H	8.03736417	20.29994819	12.21188304	0.0	S	12.38301720	16.65125033	18.06295217	0.0
H	16.30508025	19.58672636	12.12271809	0.0	O	9.06888863	5.32647599	17.78714396	0.0
H	6.45836345	6.53317309	10.75451180	0.0	O	15.51389821	5.37083405	18.07050491	0.0
H	5.27313640	9.38761488	14.26203729	0.0	O	17.48465902	7.65112000	20.98385854	0.0
H	15.87300609	7.54889998	23.44696971	0.0	O	9.20565486	15.91392080	7.88563901	0.0
Cu	8.65835932	10.28587285	9.56585444	0.0	O	17.08582299	17.04868582	8.76662997	0.0
Cu	8.34356498	11.17007292	19.65222263	0.0	O	12.63451850	20.41712541	8.56200492	0.0
Cu	15.96585826	11.27019689	9.04955535	0.0	O	11.76745519	20.38013662	17.65848966	0.0
Cu	16.34661380	10.66806453	19.43741534	0.0	O	5.20743820	12.64730483	18.02626828	0.0
Cu	12.53258420	14.93871084	9.31372761	0.0	O	20.00546835	9.18594385	18.20117165	0.0
Cu	12.55173466	14.80340460	19.42732401	0.0	O	12.80188144	15.14140495	5.56787436	0.0
Cu	8.13009061	17.32913337	19.92028967	0.0	O	13.51098792	11.65679591	5.08383060	0.0
Cu	15.78729478	18.07625373	18.71172634	0.0	O	19.77729289	16.49995264	18.47695692	0.0
Cu	7.31241426	9.15433296	16.51365283	0.0	O	11.49160482	5.54842714	13.14745328	0.0
Cu	14.29961217	8.78677232	16.62953158	0.0	O	13.25263641	13.30419477	26.30667243	0.0
Cu	10.52328776	12.66050357	6.90722673	0.0	O	15.35799316	14.71733772	24.60078318	0.0
Cu	10.52322243	12.75501462	16.89770142	0.0	O	8.86402936	20.16538123	12.71954979	0.0
Cu	6.42573126	15.91068169	17.08780872	0.0	O	17.13575245	19.53003221	12.64906465	0.0
Cu	17.74064665	12.73599882	16.58625628	0.0	O	7.27207753	6.99651391	11.04241271	0.0
Cu	14.39526910	16.56024807	16.87401430	0.0	O	5.14142074	8.50192897	13.84412548	0.0
S	15.03083884	7.33337681	10.16607784	0.0	O	16.12879962	8.36157990	22.96566263	0.0
S	14.10350285	7.31852101	20.57961477	0.0	O	5.38546159	16.63214016	12.84186844	0.0
S	10.67104186	10.70834752	10.49745577	0.0	O	8.02906772	17.61457612	9.61004849	0.0

O	20.30702414	12.41185459	13.10799372	0.0	H	7.05318648	12.95773227	23.91424619	0.0
O	19.88648217	12.65490987	23.03417719	0.0	H	15.24593994	11.41708715	24.88782478	0.0
O	16.85965013	17.54487824	21.89482903	0.0	H	15.80854257	13.94024037	24.09702579	0.0
H	8.47466860	5.94021907	12.43096459	0.0	H	12.92445096	17.51711093	23.96099702	0.0
H	17.39883293	6.22502836	12.25691730	0.0	H	5.55902996	17.39742552	13.46416513	0.0
H	14.19650580	11.98205605	25.91025557	0.0	H	8.40092237	16.96927336	8.91730433	0.0
H	11.97062253	12.17175541	26.21821185	0.0	H	20.12873877	12.92852047	13.93097117	0.0
H	11.83633313	19.87939740	12.31371684	0.0	H	19.57685281	13.32273279	23.68069916	0.0
H	7.62019700	8.07901595	21.28710805	0.0	H	16.70688207	18.43704694	22.27044203	0.0
H	5.38773173	13.49579928	13.82761008	0.0	H	14.79133421	9.45041599	7.44268909	0.0
H	6.04238666	12.28234074	23.00541701	0.0	H	15.89763948	6.09363699	11.86469064	0.0
H	20.02221391	9.36335997	13.09115057	0.0	H	14.02232996	6.24380940	21.41703779	0.0
H	19.17882997	7.06974827	12.56617905	0.0	H	5.99136346	14.40359081	9.17873532	0.0
H	9.36485037	15.06755793	23.76866613	0.0	H	8.53474743	15.93581687	22.82414424	0.0
H	17.94191210	18.51759881	11.56835499	0.0	H	5.27313211	16.10609011	19.13551546	0.0
H	19.78430192	17.18225344	12.22409792	0.0	H	18.94021246	10.74816581	9.49113849	0.0
H	11.63378230	6.21124566	8.11470405	0.0	H	19.62243312	9.70812609	18.98175561	0.0
H	12.68992032	5.19297048	17.36813443	0.0	H	17.87498789	8.53412326	20.72374310	0.0
H	7.90135391	7.78270091	9.64715093	0.0	H	9.50530105	19.79306444	12.02558056	0.0
H	15.66889266	8.71662762	8.45081421	0.0	H	8.86755637	18.06986606	9.94280499	0.0
H	8.54053764	19.77967855	17.62551416	0.0	H	10.11755809	19.24421364	21.43723393	0.0
H	6.83637762	19.20189504	18.90047440	0.0	H	9.31692152	7.82325645	9.08235080	0.0
H	19.20132402	17.64773845	19.53854328	0.0	H	9.79518914	5.54479569	13.20602148	0.0
H	17.95182647	19.18046968	19.06529828	0.0	H	11.35091210	6.14453225	21.76416485	0.0
H	5.36667860	8.35587608	19.40118856	0.0	H	5.66236789	10.46677225	10.12199235	0.0
H	11.75412468	11.51998094	4.96407704	0.0	H	5.13495982	9.85748602	19.46581627	0.0
H	10.90295971	14.82992566	5.45104542	0.0	H	7.64987830	9.54841693	21.74213362	0.0
H	5.92628540	17.85859253	19.04411511	0.0	H	19.21486683	14.80716830	9.78285235	0.0
H	20.49478355	11.87370526	17.64806800	0.0	H	18.17659721	17.97249985	20.72894202	0.0
H	6.25511040	6.42827268	20.24658824	0.0	H	19.82476928	12.01758959	19.01925158	0.0
H	9.70283016	5.79073540	17.16726520	0.0	H	13.33630770	19.80749225	12.38174884	0.0
H	14.63780874	5.01031570	18.37470339	0.0	H	17.94643264	17.69368402	10.16438138	0.0
H	16.90530755	7.91728720	21.84379001	0.0	H	14.50656843	19.61874725	20.87470736	0.0
H	10.13016624	16.25758485	8.01693713	0.0	H	11.05873368	10.48489419	5.81299821	0.0
H	17.84010866	16.84553026	8.17511174	0.0	H	12.35170526	7.15330577	7.17302224	0.0
H	17.68878218	19.29491355	17.51651564	0.0	H	7.54733483	12.37745266	7.32040927	0.0
H	12.30733491	5.20076900	18.85206170	0.0	H	16.93042215	13.18853345	6.92649277	0.0
H	5.19430701	11.99461129	13.76214977	0.0	H	9.64891594	15.08363178	6.34141527	0.0
H	19.75232205	9.92678495	14.50455321	0.0	H	12.76687950	15.79245406	6.35360746	0.0
H	17.66535253	6.02571627	16.37607524	0.0	H	8.51586538	4.81255642	17.16286532	0.0
H	7.22080285	19.74205767	16.84295136	0.0	H	5.49576192	7.90506519	14.56433705	0.0
H	6.06954176	19.93519553	14.46635395	0.0	H	15.22241052	5.83568900	17.23099324	0.0
H	18.16057553	14.64890374	14.55651406	0.0	H	5.60159607	15.87000678	13.43520610	0.0
H	14.47205219	19.52852995	16.35129036	0.0	H	20.41912983	11.44957633	13.40743162	0.0
H	12.33340805	7.97542572	23.91353661	0.0	H	11.32612240	19.96095019	16.86416539	0.0
H	10.69106537	11.85056418	25.37354665	0.0	H	19.81700102	17.18263249	13.75573645	0.0

ANHANG G | KONVERGENZ DES LRTDDFT-SPEKTRUMS

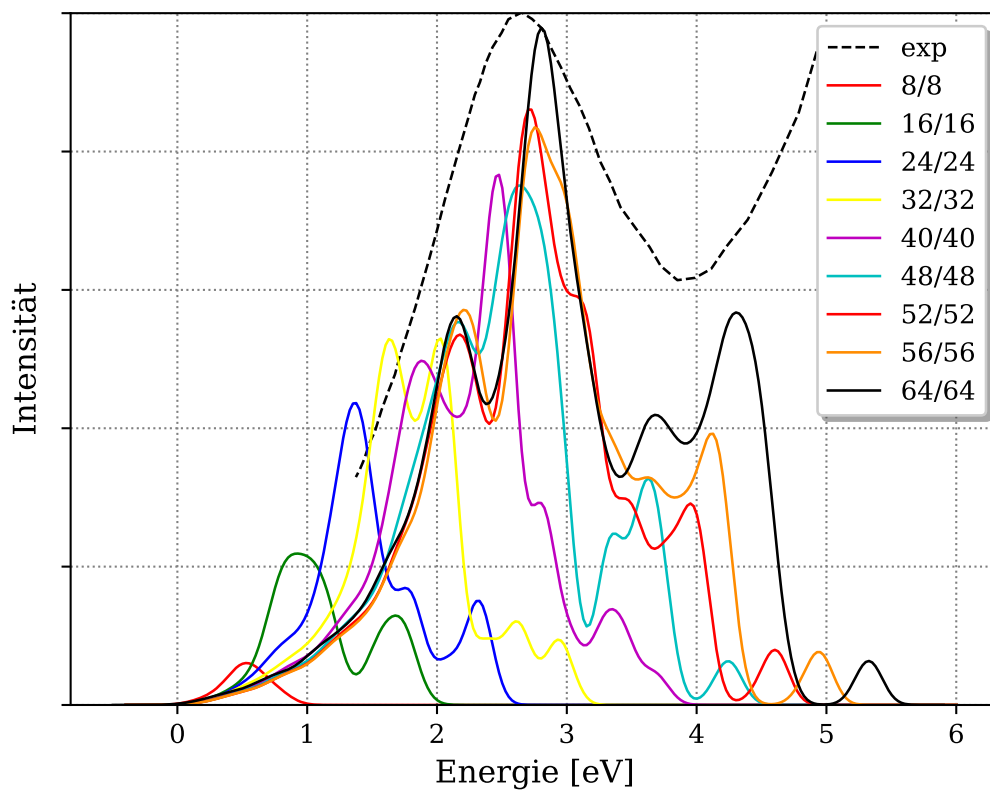


Abbildung G.1: Experimentelles^[204] (gestrichelte Linie) optisches Absorptionsspektrum von kolloidalen Chalkopyrit-Nanopartikeln und das berechnete IrTDDFT-Absorptionsspektrum (durchgezogene Linien) des Chalkopyrit-Nanopartikels mit geringster Energie. Die Zahlen in der Legende zeigen die Anzahl der aktiven besetzten und virtuellen Bänder in der Berechnung.

ANHANG H | ZUSTANDSDICHTE DES WULFF-CLUSTERS

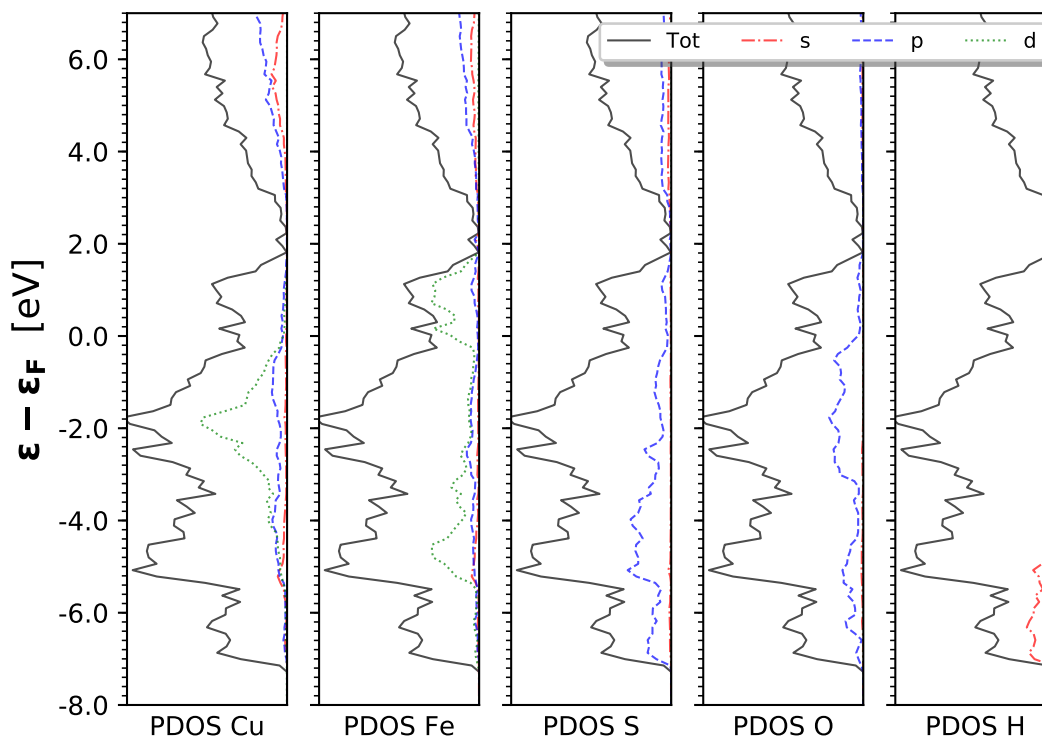


Abbildung H.1: Berechnete Zustandsdichte des Cu₃₄Fe₃₄S₆₈H₁₀₄O₅₂ Wulff-Clusters projiziert auf die Atomsorten und -schalen.

ANHANG I | IR-SPEKTREN

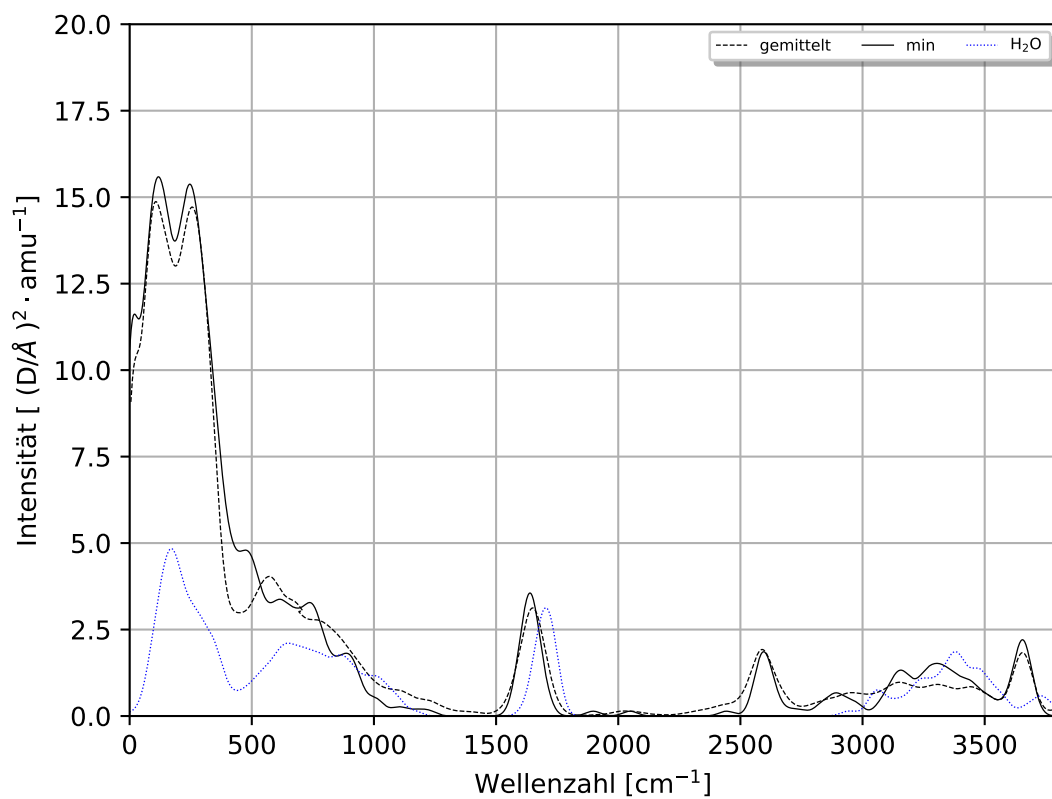


Abbildung I.1: IR-Spektren des rekonstruierten Clusters für die Struktur minimaler Energie (schwarze durchgezogene Linie), gemittelt über alle anderen Strukturen (schwarze gestrichelte Linie) und das Festkörperlwasserspektrum mit 33 H₂O Molekülen.