

Molekulardynamik-Simulation zur Struktur von SiO₂-Oberflächen mit adsorbiertem Wasser

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz
vorgelegt von

Claus Mischler
geboren in Wiesbaden

Mainz 2002

Claus Mischler

Molekulardynamik-Simulation zur Struktur von SiO₂-Oberflächen mit adsorbiertem Wasser

In der vorliegenden Arbeit werden Molekulardynamik-Simulationen zur Untersuchung der statischen Eigenschaften von amorphen Siliziumdioxidoberflächen (SiO₂) durchgeführt. Da das von van Beest, Kramer und van Santen vorgeschlagene, sogenannte BKS-Potential für Bulksysteme optimiert wurde und an Oberflächen deutlich andere Ladungsverteilungen auftreten als im Bulk, ist die Anwendbarkeit dieses Potentials für Oberflächensysteme fraglich. Aus diesem Grund haben wir untersucht, inwieweit sich die Oberflächeneigenschaften von Systemen, die mit Hilfe des BKS-Potentials äquilibriert wurden, durch ein Nachrelaxieren mit einer *ab-initio*-Simulation (Car-Parrinello-Methode) ändern.

Um die Rechenzeit der Simulationen zu minimieren, haben wir als erstes mit Hilfe einer rein klassischen Molekulardynamiksimulation untersucht, ob es möglich ist, eine freie SiO₂-Oberfläche anhand eines Systems mit einer Sandwich-Geometrie (periodische Randbedingungen (PRB) in drei Raumrichtungen + variabler Leerraum in *z*-Richtung) zu analysieren. Hierbei stellten wir fest, daß die statischen Eigenschaften (Paarkorrelationsfunktionen, Winkelverteilungen, usw.) der Systeme mit einer Sandwich-Geometrie bei einem Leerraum von $\Delta z \gtrsim 6.0 \text{ \AA}$ sehr gut mit denen von Systemen mit PRB in zwei Raumrichtungen übereinstimmen. Mit Hilfe der Kombination aus BKS- und Car-Parrinello-Methode (CPMD) konnten wir feststellen, daß sich die Systeme aufgrund des Nachrelaxierens in *z*-Richtung weiter ausdehnen. Desweiteren zeigte sich insbesondere bei kleinen Ringen (kommen nur an der Oberfläche vor), daß es deutliche Abweichungen in den Geometrien (Atomabstände, Winkel usw.) zwischen der reinen BKS- und der kombinierten BKS-CPMD-Methode gibt. Bei der Analyse der Struktur der 2er-Ringe konnten wir z.B. zeigen, daß diese Ringe bei der reinen BKS-Methode eine Trapezform aufweisen, die sich jedoch aufgrund des Nachrelaxierens in ein nahezu ideales Quadrat umwandelt. Für Ringe der Länge $n = 3$ ergab sich anhand dieser Untersuchungen, daß die an diesen Ringen beteiligten SiO₄-Tetraeder bei der kombinierten BKS-CPMD-Methode nahezu eine ideale Tetraeder-Geometrie annehmen, wohingegen diese Tetraeder bei der reinen BKS-Methode deutliche Deformationen aufweisen.

Mit Hilfe von CPMD-Simulationen konnten wir zeigen, daß es durch die Wechselwirkung eines Wassermoleküls mit einem 2er-Ring zum Aufbrechen dieser Ringstruktur und zur Bildung von zwei Silanolgruppen (SiOH) kommt. Desweiteren stellten wir fest, daß es sich hierbei um eine exotherme Reaktion ($\delta E = 1.6 \text{ eV}$) handelt, für die eine Energiebarriere von $\Delta E = 1.1 \text{ eV}$ überwunden werden muß. Ferner ergab sich, daß die an der Bildung des 2er-Ringes beteiligten, stark deformierten SiO₄-Tetraeder nach dem Aufbrechen dieser Ringstruktur eine nahezu ideale Tetraederform annehmen.

Tag der mündlichen Prüfung: 25.06.02

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Theorie	7
2.1	Klassische Molekular-Dynamik	7
2.2	Car-Parrinello-Methode	11
2.3	Dichte-Funktional-Theorie	14
2.4	Pseudopotential-Prinzip	18
2.5	Velocity-Verlet-Algorithmus	20
2.6	BKS-Potential	22
2.7	Ewald-Summation	23
3	Modellsysteme	28
4	Untersuchung der Modellsysteme	32
4.1	Dichte	33
4.2	Paarkorrelationsfunktionen	36
4.3	Winkelverteilungen / Ringstrukturen	39
4.4	Koordinationszahlverteilung	46
5	Vergleich BKS - CPMD-Simulation	50
5.1	Dichte und Ringverteilung	54
5.2	Paarkorrelationsfunktionen	67
5.3	Winkelverteilungen	72
5.4	Zusammenfassung	81
6	Wechselwirkung mit Wasser	86
6.1	Aufbrechen von 2er-Ringen	86
6.2	Statische Veränderungen	94
6.3	3er-Ring + H ₂ O	104
7	Zusammenfassung	107

Kapitel 1

Einleitung

Ein gutes Verständnis der Oberflächeneigenschaften von Materialien ist im Hinblick auf deren technische Anwendungen von besonderer Bedeutung. Das Adsorptionsverhalten, die Diffusion und die Nukleation an Oberflächen spielen z.B. eine wichtige Rolle bei der Herstellung von Katalysatoren, in der Mikroelektronik, in der Entwicklung von Sensoren und bei Oberflächenbeschichtungen. In diesen Anwendungsgebieten sind Gläser aufgrund ihrer vielfältigen Materialeigenschaften (Transparenz, mechanische Stabilität, usw.) sehr wichtig.

Ein Glas entsteht, wenn der Abkühlprozeß aus der flüssigen Phase so schnell verläuft, daß eine Kristallisation vermieden wird. Im Glaszustand hat ein System die typischen makroskopischen Eigenschaften eines Festkörpers, seine mikroskopischen, statischen Eigenschaften sind jedoch denen einer Flüssigkeit sehr ähnlich. Durch das schnelle Abkühlen wird die Struktur der Flüssigkeit eingefroren und das System gelangt auf der Zeitskala des Experimentes nicht ins Gleichgewicht, d.h. es findet im wesentlichen keine Diffusion statt und die Atome bewegen sich wie in einem Kristall um eine lokale Gleichgewichtslage. Experimentell definiert man die Glasübergangstemperatur T_{kin} als die Temperatur bei der die Viskosität 10^{13} Poise beträgt. Im Experiment findet man nämlich beim Abkühlen aus der flüssigen Phase im Temperaturbereich $0.5 < T_{\text{kin}}/T < 1$ ein Ansteigen der Viskosität um 9 - 14 Größenordnungen [2]. Demnach kommt es in diesem Temperaturbereich zu einer drastischen Verlangsamung der Dynamik. Der Temperaturverlauf gewisser thermodynamischer Größen wie z.B. dem Volumen und der Energie zeigt beim Übergang von der flüssigen in die Glasphase einen charakteristischen Knick bei einer Temperatur T_g . Allerdings ist zu beachten, daß die Glasübergangstemperatur T_g stark von der Vorgeschichte des Materials (insbesondere von der Abkühlrate) abhängt [3–6].

Im folgenden wollen wir uns auf die Untersuchung von amorphem Siliziumdioxid (SiO_2), eines der Prototypen eines Glasbildners, konzentrieren. Dieses System bildet ein ungeordnetes

Netzwerk aus SiO_4 -Tetraedern aus.

Die technische Bedeutung von Siliziumdioxid beruht unter anderem auf seinen Oberflächeneigenschaften. Die experimentelle Analyse von SiO_2 -Oberflächen ist jedoch sehr schwierig. Aufgrund der nichtleitenden Eigenschaft von SiO_2 sind Elektronenspektroskopieexperimente nicht anwendbar. Mit Hilfe von IR- und Ramanspektroskopien ist es jedoch möglich trotzdem Analysen von SiO_2 -Oberflächen durchzuführen. Bei dieser Art von Experimenten besteht jedoch das Problem, daß man die Eigenschaften von Oberflächen nicht isoliert von denen des Inneren der Systeme messen kann. Um anhand von IR- bzw. Ramanspektroskopien Aussagen über die Eigenschaften von Oberflächen machen zu können, muß man deshalb Proben mit sehr großer Oberflächenkonzentration verwenden und die Ergebnisse mit denen reiner Bulkuntersuchungen vergleichen [9, 10]. Darüberhinaus verlangt die Interpretation der Spektren weitere Annahmen von Hypothesen. An dieser Stelle können Computersimulationen einen wichtigen Anteil zum näheren Verständnis der Oberflächeneigenschaften von SiO_2 beitragen. Da man bei Simulationen die Positionen und Geschwindigkeiten jedes einzelnen Teilchens zu jedem beliebigen Zeitpunkt kennt, kann man mit Hilfe von Simulationen auch experimentell nicht zugängliche Größen direkt berechnen. Eine wichtige Methode ist hierbei die Molekulardynamik-Computersimulation, mit deren Hilfe man sowohl die statischen wie auch die dynamischen Eigenschaften untersuchen kann. Bei dieser Methode werden die Newton'schen Bewegungsgleichungen von Vielteilchensystemen numerisch gelöst.

In einem Netzwerk aus SiO_4 -Tetraedern sind die einzelnen Tetraeder durch sogenannte Brückensauerstoffatome miteinander verbunden und es bildet sich eine Ringstruktur von aufeinanderfolgenden Si-O-Bindungen aus. Hierbei wird ein Ring der Länge n durch die kleinste Anzahl von aufeinanderfolgenden Si-O-Bindungen, die bei dem jeweils gleichen Siliziumatom starten bzw. enden, definiert. Erste Molekulardynamiksimulationen von amorphen SiO_2 -Oberflächen wurden von Garofalini *et al.* durchgeführt [11–13]. Hierbei wie auch in späteren Arbeiten von Bakaev *et al.* [14], Roder *et al.* [15] und Rarivomanantsoa *et al.* [16] wurde insbesondere das Auftreten von Defekten (2er-Ringe, unterkoordinierte Sauerstoffatome) an der Oberfläche untersucht. Diese Strukturen sind nämlich im Hinblick auf die Wechselwirkung der Oberfläche mit anderen Substanzen (z.B. H_2 , H_2O , usw.) chemisch am reaktivsten [17–19], konnten bisher jedoch in experimentellen Versuchen nur indirekt nachgewiesen werden. Hierbei besteht das Hauptproblem darin, daß man Ringlängen experimentell nicht explizit messen kann und man auf die Interpretation von IR-Spektroskopieexperimenten angewiesen ist. Von besonderer Bedeutung im Hinblick auf den Nachweis von kleinen Ringen sind die in den IR-Spektren beobachteten Defektlinien bei 495 cm^{-1} und 606 cm^{-1} die man auch als D_1 - und D_2 -Linien bezeichnet [20]. Lange Zeit wurde der Ursprung dieser beiden Linien auf unterschiedliche Modelle zurückgeführt [21–25], jedoch scheint sich mit Hilfe von Computersimulationen im-

mer mehr zu bestätigen, daß die D_1 - und D_2 -Linien sogenannte „Breathing-Moden“ der Sauerstoffatome von 3er-Ringen (D_2) bzw. von 4er-Ringen (D_1) sind [26]. Eine „Breathing-Mode“ von Sauerstoffatomen eines Ringes ist dadurch charakterisiert, daß sich durch die Schwingungen dieser Sauerstoffatome der jeweilige Ring zusammenzieht und wieder ausdehnt, wobei die Amplituden der Schwingungen der Sauerstoffatome eines Ringes gleich groß sind. Bei den Ergebnissen von klassischen Molekulardynamiksimulationen ist jedoch zu beachten, daß die Wechselwirkungen zwischen den Atomen bei diesen Simulationen durch effektive Potentiale beschrieben werden. Diese effektiven Potentiale setzen sich aus einer Summe von Mehrkörperwechselwirkungen zusammen, die anhand von Vergleichen mit experimentellen Daten und *ab-initio*-Simulationen bestimmt werden. Eines der am häufigsten verwendeten Potentiale für SiO_2 dieser Art ist das von van Beest, Kramer und van Santen vorgeschlagene sogenannte BKS-Potential [27]. Dieses Potential wurde für reine Bulksysteme optimiert. Da an Oberflächen im Vergleich zum Bulk jedoch unterschiedliche Ladungsdichten auftreten können, ist die Anwendbarkeit dieses effektiven Potentials fraglich.

Gerade bei Oberflächen und chemisch komplexen Systemen ist es aufgrund der unterschiedlichen Ladungsverteilungen, die in diesen Systemen vorkommen, nur schwer möglich, effektive Potentiale zu entwickeln, die das Verhalten dieser Systeme gut beschreiben. Daher sind bei der Analyse solcher Systeme *ab-initio*-Simulationen von großer Bedeutung. Bei dieser Art von Simulationsmethoden werden keinerlei Annahmen über die Wechselwirkung der Teilchen gemacht¹. Die wohl wichtigste *ab-initio*-Methode ist die 1985 von Car und Parrinello entwickelte Car-Parrinello-Methode (CPMD) [28]. Bei dieser Methode ist der Rechenaufwand im Vergleich zu anderen *ab-initio*-Methoden (z.B. Born-Oppenheimer-Methode) deutlich geringer. Dies wird dadurch erreicht, daß man die Elektronenstruktur des Systems anhand von fiktiven, klassischen Teilchen beschreiben kann (siehe Kapitel 2).

Bei der Wahl der Simulationsmethode muß man jedoch berücksichtigen, daß man mit der CPMD-Methode im Vergleich zu einer MD-Simulation mit einem effektiven Potential (klassische Betrachtung) nur deutlich kleinere Systeme auf sehr kurzen Zeitskalen analysieren kann. Für reine Bulksysteme von amorphem SiO_2 haben Benoit *et al.* [29] gezeigt, daß Konfigurationen, die mit Hilfe einer klassischen MD-Simulation (BKS-Potential) äquilibriert worden waren, bei einer anschließenden Car-Parrinello-Simulation in sehr kurzer Zeit einen stabilen Zustand erreichen. Dies zeigt, daß für die Untersuchung von Bulksystemen eine Kombination von klassischer und CPMD-Simulation sehr gut anwendbar ist. Aus diesen Gründen haben wir auch bei unseren Untersuchungen eine Kombination aus klassischer MD- und

¹Es ist auch bei *ab-initio*-Methoden notwendig Annahmen über die Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu machen, jedoch handelt es sich hierbei nicht, wie bei der Entwicklung von effektiven Potentialen, um stark vereinfachte Modellannahmen.

CPMD-Simulation durchgeführt. Hierbei wurden die Systeme mit Hilfe einer klassischen MD-Simulation äquilibriert und danach anhand einer CPMD-Simulation nachrelaxiert (siehe Kapitel 5).

In der vorliegenden Arbeit werden nun die Ergebnisse der rein klassischen Simulation (BKS-Potential) einer SiO_2 -Oberfläche mit denen verglichen, die wir mit Hilfe der Kombination aus BKS- und CPMD-Methode erhalten haben. Von besonderer Bedeutung bei unseren Simulationen ist die Analyse der auftretenden Defekte an einer SiO_2 -Oberfläche und die möglichen Reaktionen dieser Strukturen mit anderen Substanzen (z.B. H_2O). Gerade mit Hilfe der Untersuchung der Wechselwirkungen von Wasser mit SiO_2 -Oberflächen wird versucht, die Oberflächeneigenschaften und das Auftreten von 2er-Ringen experimentell zu bestätigen [30–35]. Wie man nämlich anhand von Molekular-Orbital(MO)-*ab-initio*-Berechnungen und experimentellen Beobachtungen vermuten kann [36–39], werden die kleinen Ringe durch die Wechselwirkung mit einem Wassermolekül aufgebrochen und es kommt an der Oberfläche der Systeme zur Bildung von zwei Silanolgruppen (SiOH). Bei der experimentellen Untersuchung von dehydroxilierten SiO_2 -Oberflächen zeigten sich in IR-Spektren zwei stark ausgeprägte Bänder bei 888 cm^{-1} und 908 cm^{-1} [40–45]. Das besondere an diesen Bändern ist, daß der Bereich, in dem die beiden Bänder liegen, für reine Bulksysteme von SiO_2 transparent ist. Desweiteren kommt es durch das Adsorbieren von Wasser, Methanol oder Organosilanolen an der Oberfläche zum Verschwinden dieser Peaks [46]. Aufgrund dieser Beobachtungen kann man vermuten, daß diese Bänder durch die Dehydroxilation von zwei benachbarten Silanol-Gruppen (SiOH) entstehen² und damit auf das Vorhandensein von 2er-Ringen zurückzuführen ist. Diese Vermutung wird durch die Berechnungen von IR-Spektren mit Hilfe von *ab-initio*-Computersimulationen untermauert. Hierbei zeigte sich, daß insbesondere die Schwingungsmoden von 2er-Ring-Geometrien in dem Bereich von 800 cm^{-1} bis 900 cm^{-1} liegen [47]. Molekulardynamiksimulationen über den Adsorptionsmechanismus von Wasser an SiO_2 -Oberflächen wurden erstmals von Garofalini *et al.* [48–50] durchgeführt. Bei diesen und weiteren Simulationen von Bakaev *et al.* [51] wurden jedoch wiederum effektive Potentiale verwendet, deren Anwendbarkeit im Hinblick auf den Adsorptionsvorgang zumindest fraglich ist. Um sicher zu sein, daß der in der Simulation beobachtete Adsorptionsmechanismus nicht aufgrund von Artefakten des verwendeten Potentials zustande kommt, haben wir bei unseren Untersuchungen zur Wechselwirkung von SiO_2 -Oberflächen mit Wasser die Car-Parrinello-Methode verwendet (siehe Kapitel 6). Während dieser Arbeit wurden von Masini *et al.* [52] ebenfalls mit Hilfe der Car-Parrinello-Methode ähnliche Analysen zum Adsorptionsmechanismus von H_2O an SiO_2 -Oberflächen durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 2 wird zunächst die Theorie der

²Zwei benachbarte Silanolgruppen (SiOH) \longrightarrow 2er-Ring + H_2O .

Car-Parrinello-Methode näher erklärt. Danach wird in Kapitel 3 die Präparation von SiO_2 -Systemen mit einer Sandwich-Geometrie dargestellt. Anschließend wird in Kapitel 4 der Einfluß des verwendeten Leerraums (Sandwich-Geometrie) auf die statischen Eigenschaften der Systeme untersucht. Einen Vergleich zwischen den Ergebnissen einer rein klassischen BKS-Simulation und einer Kombination aus BKS- und CPMD-Methode wird in Kapitel 5 durchgeführt. Die Ergebnisse zum Adsorptionsmechanismus von H_2O an SiO_2 -Oberflächen sind schließlich Gegenstand von Kapitel 6.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Klassische Molekular-Dynamik

Das Ziel dieses Kapitels ist es, einen möglichen Weg aufzuzeigen, wie man ein System bestehend aus Elektronen und Ionen quasiklassisch beschreiben kann. Hierbei nimmt man die Ionen als rein klassische Teilchen an, die sich in einem Potential befinden, welches durch die Elektronenzustände im System bestimmt wird. Da bei einem solchen Zugang keinerlei Modellannahmen über die Wechselwirkung zwischen den Ionen gemacht werden, klassifiziert man ihn als *ab-initio*-Methode. In einem rein klassischen Zugang beschreibt man dagegen die Wechselwirkung zwischen den Ionen mit Hilfe von effektiven Potentialen, die nur von den Ionenpositionen abhängen. Bei einer solchen rein klassischen Beschreibung ist es jedoch fraglich, ob es möglich ist, mit Hilfe des effektiven Potentials die statischen und dynamischen Eigenschaften eines Systems gut zu beschreiben. Desweiteren ist es wahrscheinlich aufgrund der unterschiedlichen Elektronendichte nicht möglich mit ein und demselben effektiven Potential, sowohl ein Bulksystem wie auch eine Oberfläche zu untersuchen. Diese Probleme werden bei der expliziten Mitnahme der elektronischen Freiheitsgrade vermieden.

Eine anschauliche Möglichkeit unser Ziel einer *ab-initio*-Beschreibung zu erreichen, ist durch die Methode von Tully [55, 56] gegeben, die einer zeitabhängigen selbstkonsistenten Feld-Methode (TDSCF) entspricht [57, 58]. Hierbei wählt man als Ausgangspunkt die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\{r_i\}, \{R_I\}; t) = \mathcal{H} \Phi(\{r_i\}, \{R_I\}; t) \quad , \quad (2.1)$$

wobei die Variablen $\{r_i\}$ die Elektronen- und $\{R_I\}$ die Ionenpositionen beschreiben. Desweiteren ist \hbar das Planck'sche Wirkungsquantum, $\Phi(\{r_i\}, \{R_I\}; t)$ die Gesamtwellenfunktion

und

$$\mathcal{H} = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{I,i} \frac{e^2 Z_I}{|R_I - r_i|} + \sum_{I<J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (2.2)$$

der Hamiltonian des Systems. Er setzt sich aus der kinetischen Energie der Ionen (1.Term), der kinetischen Energie der Elektronen (2.Term) und der Summe aus den jeweiligen Coulombwechselwirkungen (3.-5.Term) zusammen:

$$V_{n-e}(\{r_i\}, \{R_I\}) = + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{I,i} \frac{e^2 Z_I}{|R_I - r_i|} + \sum_{I<J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (2.3)$$

Hierbei beschreiben die Variablen $\{r_i\}$ die Elektronen- und $\{R_I\}$ die Ionenpositionen, M_I und m_e die zu den jeweiligen Ionen bzw. Elektronen gehörigen Massen sowie Z_I die Ionenvalenz und e die Elektronenladung. Als Hamiltonian des elektronischen Untersystems definiert man:

$$\mathcal{H}_e = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{n-e}(\{r_i\}, \{R_I\}) \quad (2.4)$$

Aufgrund des hohen Massenunterschiedes zwischen den Elektronen und den Ionen kann man die Gesamtwellenfunktion $\Phi(\{r_i\}, \{R_I\}; t)$ in erster Näherung nach den langsamen ionischen $\chi(\{R_I\}; t)$ und den schnellen elektronischen Freiheitsgraden $\Psi(\{r_i\}; t)$ separieren (Born-Oppenheimer-Näherung):

$$\Phi(\{r_i\}, \{R_I\}; t) \approx \Psi(\{r_i\}; t) \chi(\{R_I\}; t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \tilde{E}_e(t') \right] \quad (2.5)$$

Die Wahl des Phasenfaktors \tilde{E}_e ist hierbei beliebig, da im Hilbertraum $\Phi(\{r_i\}, \{R_I\}; t)$ und $c \cdot \Phi(\{r_i\}, \{R_I\}; t)$ ($c = \exp[iS]$) denselben physikalischen Zustand beschreiben [59]. In unserem Fall ist

$$\tilde{E}_e = \int dr dR \Psi^*(\{r_i\}; t) \chi^*(\{R_I\}; t) \mathcal{H}_e \Psi(\{r_i\}; t) \chi(\{R_I\}; t) \quad , \quad (2.6)$$

womit erreicht wird, daß die nachfolgenden Gleichungen leichter zu handhaben sind. Hierbei entspricht $\int dr dR$ der Integration über allen Elektronen- ($i = 1, \dots$) und Ionenpositionen ($I = 1, \dots$). Desweiteren sind die separierten Wellenfunktionen der Ionen $\chi(\{R_I\}; t)$ und die der Elektronen $\Psi(\{r_i\}; t)$ unabhängig voneinander zu jeder Zeit zu eins normiert

$$\langle \chi; t | \chi; t \rangle = 1 \quad \langle \Psi; t | \Psi; t \rangle = 1 \quad . \quad (2.7)$$

Setzt man nun als nächsten Schritt Gleichung (2.5) in Gleichung (2.1-2.2) ein und berücksichtigt zusätzlich die Energieerhaltung des Gesamtsystems (Zeitableitung der Gesamtenergie

muß null sein), so erhält man nun zwei gekoppelte Gleichungen für die elektronischen und die ionischen Freiheitsgrade:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi + \left\{ \int dR \chi^* (\{R_I\}; t) V_{n-e} (\{r_i\}, \{R_I\}) \chi (\{R_I\}; t) \right\} \Psi, \quad (2.8)$$

$$i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \chi + \left\{ \int dr \Psi^* (\{r_i\}; t) \mathcal{H}_e (\{r_i\}, \{R_I\}) \Psi (\{r_i\}; t) \right\} \chi. \quad (2.9)$$

Sowohl die Elektronen als auch die Ionen bewegen sich in diesem Fall als quantenmechanische Teilchen in zeitabhängigen effektiven Potentialen, welche durch die Mittelwerte der jeweilig anderen Klasse von Freiheitsgraden bestimmt werden ($V_{n-e} (\{r_i\}, \{R_I\})$ und $\mathcal{H}_e (\{r_i\}, \{R_I\})$). Mit Hilfe des Produktansatzes (siehe Gleichung (2.5)) kommt man am Ende somit zu einer Mean-Field-Beschreibung des gekoppelten Systems aus elektronischen und ionischen Freiheitsgraden.

Bis zu diesem Punkt haben wir für die Elektronen und für die Ionen keine unterschiedlichen Näherungen gemacht. Im folgenden wollen wir die Ionen nun aber als quasiklassische und die Elektronen weiterhin als quantenmechanische Teilchen beschreiben. Hierzu wollen wir nun die Ionen als klassische Punktteilchen annehmen und stellen zunächst die Wellenfunktion der Ionen ganz allgemein (keine Näherung) durch eine Amplitude A und eine Phase S dar [60]:

$$\chi (\{R_I\}; t) = A (\{R_I\}; t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} S (\{R_I\}; t) \right], \quad (2.10)$$

wobei sowohl die Amplitude (A) als auch die Phase (S) reell sein muß. Setzt man nun $\chi (\{R_I\}; t)$ aus Gleichung (2.10) in Gleichung (2.9) ein und separiert Real- und Imaginärteil, so erhält man

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S)^2 + \int dr \Psi^* \mathcal{H}_e \Psi = \hbar^2 \sum_I \frac{1}{2M_I} \frac{\nabla_I^2 A}{A} \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{M_I} (\nabla_I A) (\nabla_I S) + \sum_I \frac{1}{2M_I} A (\nabla_I^2 S) = 0. \quad (2.12)$$

Wie man sieht, hängt Gleichung (2.11) von \hbar ab. Geht man nun für die Ionen zum klassischen Grenzfall ($\hbar \rightarrow 0$) über (WKB-Methode) [60], so folgt aus Gleichung (2.11) eine Hamilton-Jacobi Gleichung [61]:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S)^2 + \int dr \Psi^* \mathcal{H}_e \Psi = 0, \quad (2.13)$$

wobei

$$\nabla_I S = P_I \equiv \text{klassischer Impuls der Ionen} \quad (2.14)$$

ist. Gleichung (2.12) und (2.13) beschreiben eine Flüssigkeit, bestehend aus nicht-wechselwirkenden, klassischen Teilchen, z.B. ein Schwarm von unabhängigen Trajektorien, die sich in einem mittleren Potential von schnellen Teilchen bewegen. Setzt man

$$\mathcal{H}(\{R_I\}, \{P_I\}) = T(\{P_I\}) + V(\{R_I\}) \quad \text{und} \quad V(\{R_I\}) = \int dr \Psi^* \mathcal{H}_e \Psi \quad , \quad (2.15)$$

kann man Gleichung (2.13) in der Form

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \mathcal{H}(\{R_I\}, \{\nabla_I S\}) = 0 \quad , \quad (2.16)$$

schreiben. Hierbei ist $T(\{P_I\})$ die kinetische Energie, $V(\{R_I\})$ die potentielle Energie und $\mathcal{H}(\{R_I\}, \{P_I\})$ der klassische Hamiltonian der Ionen. Aus dieser Gleichung erhält man mit Hilfe der Lagrange-Gleichungen und der Beziehung [60]

$$\frac{dS}{dt} = \mathcal{L} \quad (2.17)$$

nun die Newton'sche Bewegungsgleichungen der Ionen

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I \int dr \Psi^* \mathcal{H}_e \Psi \quad (2.18)$$

$$= -\nabla_I V_e^E(\{R_I(t)\}) \quad . \quad (2.19)$$

Die Ionen bewegen sich also im Rahmen der klassischen Mechanik in einem effektiven Potential V_e^E , welches durch die Elektronenstruktur bestimmt wird, bezüglich der Zeit t allerdings nur von den Ionenpositionen abhängt. Dies ist ein Resultat aus der Mittelung von \mathcal{H}_e über alle elektronischen Freiheitsgrade.

Betrachtet man nun auch in Gleichung (2.8) $\chi(\{R_I\}; t)$ im klassischen Grenzfall $\hbar \rightarrow 0$, so ergibt sich für die Elektronen die zeitabhängige Wellengleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi + V_{n-e}(\{r_i\}, \{R_I(t)\}) \Psi \quad (2.20)$$

$$= \mathcal{H}_e(\{r_i\}, \{R_I(t)\}) \Psi(\{r_i\}; t) \quad . \quad (2.21)$$

In diesem Fall werden auf der einen Seite die Ionen als klassische und auf der anderen Seite die Elektronen als quantenmechanische Teilchen betrachtet, d.h., daß insbesondere auch Änderungen der Elektronenzustände möglich sind. Dies kann man leicht erkennen, indem man die Elektronenwellenfunktion in Terme der möglichen Elektronenzustände Ψ_k entwickelt

$$\Psi(\{r_i\}, \{R_I\}; t) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k(t) \Psi_k(\{r_i\}; t) \quad , \quad (2.22)$$

wobei $c_k(t)$ komplexe Koeffizienten sind, welche die zeitlichen Änderungen der Besetzung der verschiedenen Elektronenzustände $\{k\}$ beschreiben.

An dieser Stelle kann man nun eine weitere Vereinfachung durchführen, indem man zu jedem Zeitpunkt die Wellenfunktion der Elektronen Ψ durch deren Grundzustandswellenfunktion Ψ_0 in Bezug auf \mathcal{H}_e ersetzt. Diese Näherung ist sehr gut, wenn der Energieunterschied zwischen dem Grundzustand Ψ_0 und dem ersten angeregten Zustand Ψ_1 deutlich größer als die thermische Energie der Elektronen $k_B T$ ist. In diesem Fall bewegen sich die Ionen auf einer einzigen potentiellen Energieoberfläche

$$V_e^E = \int dr \Psi_0^* \mathcal{H}_e \Psi_0 \equiv E_0(\{R_I\}) \quad , \quad (2.23)$$

welche durch Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H}_e \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (2.24)$$

berechnet werden kann [63].

Anhand dieser Vereinfachungen ist es möglich, die Dynamik der Ionen von der Berechnung der potentiellen Energieoberfläche zu entkoppeln. In der Praxis würde man nun zuerst E_0 für eine gewisse Anzahl von Ionenkonfigurationen berechnen, um hieraus durch Anfitzen eine analytische Funktion der Energieoberfläche zu gewinnen. Mit Hilfe dieser Funktion wäre es dann möglich, für verschiedene Anfangsbedingungen die Newton'schen Bewegungsgleichungen (2.19) zu lösen. Für den Verlauf der Energieoberfläche wird man im allgemeinen versuchen, eine Potentialfunktion unter Berücksichtigung von Mehrkörperwechselwirkungen [54, 64]

$$V_e^E \approx V_e^{\text{approx}}(\{R_I\}) = \sum_{I=1}^N v_1(R_I) + \sum_{I<J}^N v_2(R_I, R_J) + \sum_{I<J<K}^N v_3(R_I, R_J, R_K) + \dots \quad (2.25)$$

anzupassen. Hierbei werden die elektronischen Freiheitsgrade durch die Potentiale $\{v_n\}$ ersetzt. Somit können wir unser Problem rein klassisch betrachten und erhalten als Bewegungsgleichungen für die Ionen

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I V_e^{\text{approx}}(\{R_I(t)\}) \quad , \quad (2.26)$$

die numerisch anhand einer klassischen Molekular-Dynamik-Simulation gelöst werden können.

2.2 Car-Parrinello-Methode

Bei einigen physikalischen Systemen ist es jedoch nicht möglich die statischen und dynamischen Eigenschaften dieser Systeme mit Hilfe von Gleichung (2.26) und den damit verbundenen effektiven Potentialen $V_e^{\text{approx}}(\{R_I\})$ ausreichend gut zu reproduzieren. In diesen Fällen

ist es nun notwendig, auch die explizite Beschreibung der elektronischen Freiheitsgrade in die Betrachtungsweise mit einzubeziehen. Den Ausgangspunkt solcher *ab-initio*-Methoden bilden die Bewegungsgleichungen (2.19) und (2.21). Zur numerischen Lösung dieser Gleichungen kann man z.B. eine Ehrenfest-Molekular-Dynamik-Methode verwenden. Hierbei werden die Bewegungsgleichungen der Elektronen (2.21) zu jedem Zeitpunkt t explizit gelöst. Aufgrund der schnellen Dynamik der Elektronen muß man bei dieser Methode jedoch bei der Integration der Bewegungsgleichungen einen sehr kleinen Zeitschritt δt wählen.

Eine weitere Möglichkeit die elektronischen Freiheitsgrade explizit zu berücksichtigen, ist durch die Born-Oppenheimer-Molekular-Dynamik-Methode gegeben. Hierbei wird angenommen, daß die Elektronen den Ionenbewegungen adiabatisch folgen. Allerdings muß man nun aufgrund dieser Näherung bei der Berechnung der potentiellen Energie die Grundzustandswellenfunktion der Elektronen Ψ_0 nach jedem Zeitschritt neu bestimmen:

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I \min_{\Psi_0} \left\{ \int dr \Psi_0^* \mathcal{H}_e \Psi_0 \right\} \quad (2.27)$$

Diese Methode hat zwar den Vorteil, daß man aufgrund der im Vergleich zur Elektronenbewegung deutlich langsameren Ionenbewegung größere Zeitschritte δt bei der Integration der Bewegungsgleichung (2.27) verwenden kann. Allerdings muß man berücksichtigen, daß die dadurch notwendige Berechnung der Grundzustandswellenfunktion der Elektronen Ψ_0 relativ rechenzeitaufwendig ist.

Die Grundidee der Car-Parrinello-Methode [28, 65, 67, 68] besteht darin, die Dynamik des Systems so zu beschreiben, daß man auf der einen Seite bei der Integration der Bewegungsgleichungen relativ große Zeitschritte δt benutzen kann und auf der anderen Seite nicht zu jedem Zeitpunkt δt die Grundzustandswellenfunktion des Systems berechnen muß. Dies erreicht man, indem man ein System, welches aus einer Kombination von quantenmechanischen (Elektronen) und klassischen Teilchen (Ionen) besteht, durch ein zweikomponentiges rein klassisches Problem mit zwei separierten Energieskalen beschreibt. Hierzu fügt man zu der rein klassischen Lagrangefunktion der Ionen

$$\mathcal{L}^{\text{cl}} = \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - V_e^{\text{E}}(\{R_I(t)\}) \quad , \quad (2.28)$$

die man aus Gleichung (2.19) erhält, eine fiktive Dynamik für die Zustandsänderungen der Elektronen

$$T_e^{\text{fik}} = \sum_{i=\text{besetzt}} \int dr \mu_i |\dot{\Psi}_i(r)|^2 \quad (2.29)$$

hinzu. Hierbei entspricht μ_i [(Masse) \cdot (Länge)²] der fiktiven Masse der quantenmechanischen Elektronenzustände. Die potentielle Energie wird bei dieser Methode nun nicht mehr

durch eine Funktion aus Mehrkörperwechselwirkungen beschrieben (siehe Gleichung (2.25)), sondern durch die explizite Berechnung von

$$E[\{\Psi_i\}, \{R_I\}] = \int dr \Psi_0^* \mathcal{H}_e \Psi_0 \quad (2.30)$$

(siehe Gleichung (2.23)) ermittelt. Diese Vorgehensweise führt dann zu einer Lagrangefunktion

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & \sum_{i=\text{besetzt}} \int dr \mu_i |\dot{\Psi}_i(r)|^2 + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - E[\{\Psi_i\}, \{R_I\}] \\ & + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left(\int dr \Psi_i^*(r) \Psi_j(r) - \delta_{ij} \right) \end{aligned} \quad (2.31)$$

eines fiktiven physikalischen Systems (klassische Betrachtung eines Systems aus Elektronen und Ionen), welches mit dem eigentlichen System assoziiert ist. Hierbei berücksichtigt der letzte Term mit Hilfe von Lagrangemultiplikatoren Λ_{ij} die Orthonormalität der Wellenfunktionen Ψ_i . Anhand dieser Lagrangefunktion kann man nun aus den dazugehörigen Euler-Lagrange-Gleichungen die Bewegungsgleichungen

$$\mu \ddot{\Psi}_i = - \frac{\delta E}{\delta \Psi_i^*} + \sum_j \Lambda_{ij} \Psi_j \quad (2.32)$$

$$M_I \ddot{R}_I = - \frac{\partial E}{\partial R_I} \quad (2.33)$$

ableiten.

Vergleicht man nun (2.33) mit (2.19), so erkennt man, daß es formal keinen Unterschied zwischen den beiden Gleichungen gibt. Hierbei muß man allerdings berücksichtigen, daß bei Gleichung (2.33) die potentielle Energie ständig durch die Elektronenkonfiguration geändert und nicht wie bei (2.19) durch die Wellenfunktion zum Zeitpunkt $t = 0$ beschrieben wird. Wählt man μ , $\{\Psi_i\}_0$ und $\{\dot{\Psi}_i\}_0$ so, daß die ionischen und elektronischen Freiheitsgrade nur sehr gering miteinander gekoppelt sind und damit der Energieaustausch zwischen den beiden Freiheitsgraden gering ist, so kann man annehmen, daß die Elektronen der Ionenbewegung adiabatisch folgen (Born-Oppenheimer-Näherung). Geht man nun davon aus, daß die fiktive Temperatur der elektronischen Freiheitsgrade ($\propto \sum_i \langle \dot{\Psi}_i | \dot{\Psi}_i \rangle$) gering ist („kalte Elektronen“), so befindet sich das elektronische Teilsystem nahe seiner minimalen Energieoberfläche. Startet man also mit der Grundzustandswellenfunktion der Elektronen, so befinden sich die Elektronen während der gesamten Zeit nahe ihrem Grundzustand, so daß die Ionen dementsprechend nahe ihrer Energieoberfläche sind.

Entscheidend für die Entkopplung der Bewegung der elektronischen Freiheitsgrade von denen

der Ionen ist das Frequenzspektrum der Phononen und Elektronen. Man kann nur davon ausgehen, daß es zu keinem Energieaustausch kommt, wenn es keinen Überlapp zwischen dem Phononen- und dem Elektronenspektrum gibt. In unserem Fall sollte also die kleinst mögliche Frequenz der elektronischen Anregungen, welche durch

$$\omega_{ij} = \sqrt{\frac{2 \cdot E_g}{\mu}} \quad (2.34)$$

gegeben ist [62], deutlich größer als die höchste Phononenfrequenz des ionischen Teilsystems sein [63]. Hierbei entspricht E_g dem Energieunterschied zwischen dem energetisch am höchsten besetzten und dem energetisch am niedrigsten unbesetzten Orbital.

2.3 Dichte-Funktional-Theorie

In der in Kapitel 2.2 vorgestellten Car-Parrinello-Methode ist es notwendig, zur Berechnung der potentiellen Energie $E[\{\Psi_i\}, \{R_I\}]$ die Grundzustandswellenfunktionen der elektronischen Freiheitsgrade (Ψ_0) explizit zu berechnen. Eine Möglichkeit die Grundzustandswellenfunktionen eines Systems mit Hilfe von Computersimulationen zu bestimmen, wird durch die Dichte-Funktional-Theorie [65–70] gegeben. Mit Hilfe dieser Theorie kann man den exakten Grundzustand eines Systems aus wechselwirkenden Elektronen, die sich in einem äußeren Feld (z.B. dem Potential der Ionenrümpfe) befinden, durch die Berechnung der Grundzustandsdichte bestimmen. Hierbei verwendet man das 1. Hohenberg-Kohn-Theorem [70], nach dem der Grundzustandserwartungswert einer beliebigen Observablen (z.B. \mathcal{H}_e) ein eindeutig bestimmtes Funktional der exakten Grundzustandsdichte ρ_0 ist:

$$\int dr \Psi_0[\rho_0]^* \mathcal{H}_e \Psi_0[\rho_0] = F_{\text{HK}} \quad , \quad (2.35)$$

wobei das Funktional F_{HK} in dem Sinne eindeutig ist, daß es nicht von dem externen Feld, mit dem das Elektronensystem wechselwirkt, abhängt. Desweiteren nutzt man aus, daß das Energiefunktional eines Fermionensystem in einem externen Feld $V(r)$ durch

$$E[\rho] = F_{\text{HK}} + \int dr V(r) \rho(r) \quad (2.36)$$

gegeben ist (2. Hohenberg-Kohn-Theorem) und dieses Funktional in Abhängigkeit der Dichte $\rho(r)$ ein Minimum erreicht, wenn die Dichte $\rho(r)$ der Grundzustandsdichte $\rho_0(r)$ entspricht. Wenn der Grundzustand des Hamiltonians \mathcal{H}_e nicht entartet ist, so wird in diesem Formalismus $\rho_0(r)$ eindeutig durch

$$\rho(r) = 2 \sum_{i=\text{besetzt}} |\Psi_i(r)|^2 \quad (2.37)$$

bestimmt. Das Energiefunktional des wechselwirkenden Elektronensystems in einem externen Feld (Potential der Ionenrümpfe) läßt sich dann gemäß der Schrödinger-Gleichung (2.2) wie folgt schreiben:

$$E_{\text{KS}}[\rho] = 2 \sum_{i=\text{besetzt}} \int dr \Psi_i^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \Psi_i(r) + \int dr V_{\text{ps}}(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int dr V_{\text{H}}(r) \rho(r) + E_{\text{xc}}[\rho(r)] \quad (m_e, \hbar, e = 1) \quad . \quad (2.38)$$

Dieses Funktional wird auch als Kohn-Sham-Energie bezeichnet. In Gleichung (2.38) wird die Elektron-Ion-Wechselwirkung durch ein Pseudopotential V_{ps} (siehe Kapitel 2.4) beschrieben. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird mit Hilfe einer Hartree-Fock-Näherung [60], die eine selbstkonsistente Feld Theorie ist, dargestellt. In dieser Approximation werden die Elektronenwellenfunktionen als ein Produkt von antisymmetrischen unabhängigen Elektronen-Spin-Wellenfunktionen (Slater-Determinante) angesetzt [71]. Die Elektronen werden somit als unabhängige Teilchen, welche dem Pauli-Prinzip entsprechen, angenommen. Für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung ergibt sich damit

$$\sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \approx V_{\text{H}}(r) + V_{\text{xc}} \quad \text{mit} \quad V_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad . \quad (2.39)$$

Hierbei beschreibt der sogenannte Hartree-Term

$$V_{\text{H}} = \int dr \frac{\rho(r)}{|r - r'|} \quad (2.40)$$

das mittlere Potential, welches jedes Elektron durch die Anwesenheit der übrigen $(N - 1)$ Elektronen spürt. Hierbei ist V_{H} direkt über die Poisson-Gleichung mit der Dichte verknüpft:

$$\nabla^2 V_{\text{H}} = -4\pi\rho(r) \quad . \quad (2.41)$$

V_{xc} ist die nicht lokale Austauschwechselwirkung, die durch die Antisymmetrie der Fermionenzustände (Pauli-Prinzip) zustande kommt und im wesentlichen die Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen beschreibt, die die gleiche Spinquantenzahl m_s haben und sich an den Orten r_i und r_j befinden. Im Gegensatz zum reinen Hartree-Term, den man direkt aus der Hartree-Fock-Näherung erhält, muß man zur Berechnung der Austauschwechselwirkung zusätzliche Näherungen vornehmen. Diese Vereinfachungen sind letztendlich entscheidend für die Güte der Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Eine mögliche Berechnung der Austauschwechselwirkung kann anhand der „Local Density Approximation“ (LDA) durchgeführt werden. Hierbei wird angenommen, daß die Geschwindigkeit der Dichtevariationen der Systeme nur sehr langsam sind. Obwohl diese Annahme eigentlich für Mole-

kularsysteme nicht sehr gut erfüllt ist, kann man zeigen, daß die Korrekturen zu dieser Näherung auch in den meisten Molekularsystemen vernachlässigbar bleiben [72] und man als gute Näherung

$$V_{xc} \approx -\frac{9}{2\pi} \alpha[n] \rho(r) \quad (2.42)$$

erhält, wobei $\alpha[n]$ ein von der Ordnungszahl der Ionen abhängiger Parameter ist.

Die Grundzustandsenergie E_0 des Elektronensystems in Abhängigkeit der Dichte $\rho(r)$ berechnet man nun durch Lösung der Kohn-Sham-Gleichung

$$\mathcal{H}_{KS} \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (2.43)$$

wobei

$$\mathcal{H}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ps}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (2.44)$$

ist. Für Systeme mit periodisch auftretender Einheitszelle gilt $\Psi_i(r) = \Psi_i(r+L)$, wobei L der Vektor ist, der gleiche Punkte in unterschiedlichen Zellen miteinander verbindet. Mit Hilfe dieser Beziehung kann man nun die Wellenfunktion nach ebenen Wellen entwickeln (Bloch-Theorem) [60]

$$\Psi_i(r, k) = \sum_{k, G} c_{k, G}^i \exp[i(k+G) \cdot r] \quad (2.45)$$

Zur weiteren Berechnung muß man nun die unendliche Summe über die reziproken Vektoren k und G beschränken. Hierzu macht man sich die Periodizität der Systeme zunutze. Betrachtet man z.B. amorphe Systeme, so ist die einzige Symmetrie des Systems durch die periodischen Bilder der Urbox (Einheitszelle), d.h. durch $k=(0,0,0)$ (Γ -Punkt) gegeben. Wählt man nun für die folgenden Untersuchungen Systeme mit großen Einheitszellen, so können Banddispersionen vernachlässigt werden und man kann die Summe über alle k -Vektoren durch die Berechnung der Wellenfunktion am Γ -Punkt ersetzen. Da die Kohn-Sham-Energie ein relativ starkes Konvergenzverhalten in Abhängigkeit des reziproken Ortsvektors G aufweist, berücksichtigt man in Formel (2.45) nur noch solche G -Vektoren für die die kinetische Energie $\frac{1}{2}G^2 < G_{\max}$ ($G_{\max} \equiv \text{Cut-off-Energie, } e, \hbar=1$) ist. Für die Wellenfunktion ergibt sich somit:

$$\Psi_i(r) = \sum_G c_G^i(t) \exp(iG \cdot r) \quad (2.46)$$

Mit Hilfe dieser Vereinfachungen kann man nun durch Einführung einer fiktiven Dynamik im Raum der elektronischen Freiheitsgrade die Energie in Abhängigkeit der Elektronendichte minimieren. Die einfachste Möglichkeit, solch eine Dynamik zu realisieren, besteht darin, Gleichungen erster Ordnung in einer fiktiven Zeit t zu formulieren ("steepest descent" SD-Methode)

$$\dot{\Psi}_i(r, t) = -\frac{\delta E}{\delta \Psi_i^*(r, t)} + \sum_j \Lambda_{ij} \Psi_j = \mathcal{H}_{KS} \Psi_i + \sum_j \Lambda_{ij} \Psi_j \quad (2.47)$$

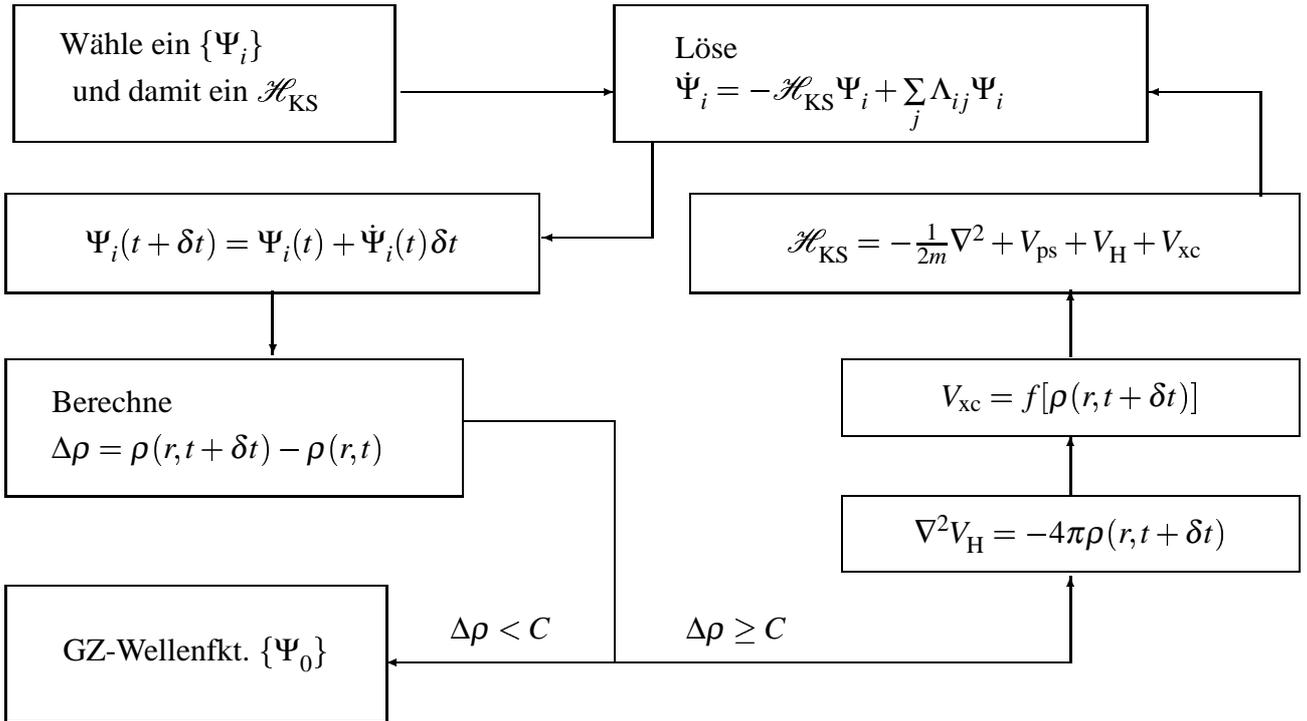


Abbildung 2.1: Schema der SD-Methode

Die Vorgehensweise der SD-Methode sieht dabei folgendermaßen aus (Abbildung 2.1). Zuerst wählt man ein beliebiges Set von Wellenfunktionen $\{\Psi_i\}$, wodurch automatisch die Dichte und damit auch der Hamiltonian \mathcal{H}_{KS} bestimmt ist. Dann löst man die fiktive Bewegungsgleichung (2.47) und erhält somit die fiktiven Geschwindigkeiten, mit denen sich die zeitabhängigen Parameter der einzelnen Wellenfunktionen ändern. Nun berechnet man anhand von

$$\Psi_i(t + \delta t) = \Psi_i(t) + \dot{\Psi}_i(t) \cdot \delta t \quad , \quad (2.48)$$

wobei δt der Zeitschritt der Simulation ist, die neuen Wellenfunktionen $\Psi_i(t + \delta t)$, mit Hilfe derer man dann die neue Elektronendichte $\rho(r, t + \delta t)$ bestimmt. Anschließend wird dann die Änderung der Dichte $\Delta\rho = \rho(r, t + \delta t) - \rho(r, t)$ ermittelt. Ist diese Änderung $\Delta\rho < C$, wobei C eine vorher festgelegte Konstante ist, so hat man in guter Näherung die Grundzustandswellenfunktionen des Systems Ψ_0 berechnet. Ist jedoch $\Delta\rho > C$, so muß man anhand der neuen Dichte $\rho(r, t + \delta t)$ durch Lösung der Poisson-Gleichung die Hartree-Wechselwirkung und mit Hilfe der LDA die Austauschwechselwirkung und damit den neuen Hamiltonian \mathcal{H}_{KS} bestimmen. Nun beginnt man die Prozedur wieder von vorne und berechnet die neuen Änderungen $\dot{\Psi}_i$ der Wellenfunktionen. Dieses wiederholt man so oft, bis man erreicht hat, daß $\Delta\rho < C$

wird. Hierbei ist zu beachten, daß bei dieser Simulation die Konstante C und der Zeitschritt δt so gewählt werden müssen, daß sichergestellt ist, daß das System sich nach Erreichen von $\Delta\rho < C$ immer im Hauptminimum der Energie und nicht in einem lokalen Nebenminimum befindet.

2.4 Pseudopotential-Prinzip

Pseudopotentiale dienen zur einfacheren Beschreibung der Elektron-Ion-Wechselwirkung [73, 74]. In vielen Systemen, insbesondere in Molekularsystemen, ist es möglich, die Elektronenzustände in Valenzzustände, welche wichtig für die Bindungen zwischen Atomen sind, und in Core-Zustände, welche energetisch viel niedriger liegen und damit als chemisch unveränderlich angesehen werden können, zu separieren. Als weitere Vereinfachung ist es nun sinnvoll, die Elektron-Ion-Wechselwirkung durch eine Wechselwirkung zwischen den Valenzelektronen und der Core-Region (Core-Elektronen+Ionen) zu beschreiben. Hierbei wird die räumliche Ausdehnung der Ladung in der Core-Region dadurch berücksichtigt, daß man sowohl für die Elektronen als auch für die Ionenladung eine Gaußverteilung annimmt

$$\rho'_{I,e} = Z'_{I,e} \left[\frac{3}{\pi(R'_{I,e})^2} \right]^{\frac{3}{2}} \exp \left\{ -\frac{|r-R_I|^2}{(R'_{I,e})^2} \right\}, \quad (2.49)$$

wobei Z'_I und Z'_e jeweils die Pseudoladungen der Ionen und Elektronen und $R'_{I,e}$ die dazugehörigen Breiten der Verteilungen sind. Die beiden Ladungen müssen jedoch so gewählt werden, daß

$$Z_V = \int dr \rho_{\text{Core}} \equiv \text{Ladung der Valenzelektronen} \quad (2.50)$$

gilt, wobei

$$\rho_{\text{Core}} = \rho'_I + \rho'_e \quad (2.51)$$

ist. Die Coulombwechselwirkung eines Elektrons (Punktladung) mit einer gaußverteilten Ladungsdichte (2.49) kann mit Hilfe der Poisson-Gleichung

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2 r V_{\text{Core}}(r)}{\partial r^2} = 4\pi \rho_{\text{Core}} \quad (2.52)$$

berechnet werden. Hieraus folgt nach zweimaliger partieller Integration [53]

$$V_{\text{Core}}(r) = -\frac{Z_V}{|r-R_I|} \left[\sum_{i=I,e} c_i \text{erf} \left(\frac{|r-R_I|}{R'_i} \right) \right], \quad (2.53)$$

wobei $Z_V c_I = Z'_I$ und $Z_V c_e = Z'_e$ ist, $c_I + c_e = 1$ sein muß und $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ der Gauß'sche Fehlerfunktion entspricht. Die Wechselwirkung zwischen den Valenzelektronen

und der Core-Region beschreibt man nun durch die Summe aus einem langreichweitigen, vom quantenmechanischen Drehimpuls l unabhängigen Coulomb-Anteil ($V_{\text{Core}}(r)$) und einem kurzreichweitigen l -abhängigen Pseudopotentialanteil

$$\Delta V_l^{\text{Ion}}(r) = \sum_{i=1}^3 (A_i(l) + r^2 A_{i+3}(l)) \exp(-\alpha_i(l)r^2) \quad . \quad (2.54)$$

Der Ansatz für ΔV_l^{Ion} ergibt sich hierbei dadurch, daß mit Hilfe dieser Form der Gleichung (2.54) die Parameter Z_l^i , Z_e^i , R_l^c , R_e^c , $\alpha_i(l)$ und $A_i(l)$ am einfachsten an theoretisch berechnete Hartree-Fock-Potentiale angepaßt werden können. Der Fehler in der Energie der angefitzten Funktion im Vergleich zur theoretisch berechneten variiert hierbei je nach Atomsorte zwischen 10^{-2} und 10^{-4} eV.

Das Gesamtpotential V_{ps} der Elektron-Ion-Wechselwirkung ergibt sich dann aus der Mittelung über alle Drehimpulsquantenzustände \mathcal{Y}_l

$$V_{\text{ps}}(r) = \sum_l \mathcal{Y}_l[V_l^{\text{Ion}}] \mathcal{Y}_l^* \quad (2.55)$$

wobei

$$V_l^{\text{Ion}} = V_{\text{Core}}(r) + \Delta V_l^{\text{Ion}}(r) \quad (2.56)$$

ist. Bei dieser Betrachtung wurden Spin-Orbital-Effekte, d.h. die Kopplung zwischen dem Spin des Elektrons und dem Kernspin, vernachlässigt. Diese Näherung ist für die Elemente bis einschließlich Sc (Ordnungszahl 21) sehr gut.

Abbildung 2.2 zeigt die Ladungsverteilungen für Silizium und Sauerstoff, die sich anhand dieser Überlegungen ergeben. Hierbei haben wir in Gleichung (2.49) $R_l = 0$ gewählt und uns auf zwei Dimensionen beschränkt. Man sieht, daß die Ladungsdichte sowohl für Sauerstoff als auch Silizium einen kleinen Unterschwinger (negative Ladungsdichte) am Rande der Core-Region aufweist. Außerdem ist die Ladungsverteilung (Ausdehnung der Core-Region) beim Silizium deutlich größer als beim Sauerstoff, was durch die größere Anzahl der Ionen im Silizium-Kern zu erklären ist.

Betrachtet man V_l^{Ion} am Beispiel von Sauerstoff, siehe Abbildung 2.3, so erkennt man deutlich die Energieunterschiede der einzelnen Schalen. So ist im Vergleich zu V_{Core} nur die Energie der p-Schale in einem bestimmten Gebiet (im Abstand der p-Schale vom Kern) geringer, d.h. der kurzreichweitige Anteil der Wechselwirkung hat im Abstand der p-Schale einen stark attraktiven Charakter, während für die übrigen Schalen der repulsive Charakter der l -abhängigen Wechselwirkung dominiert. Dies läßt sich leicht anhand der Bandstruktur von Sauerstoff erklären. Das Sauerstoffatom ist natürlich bestrebt, seine nicht komplette p-Schale aufzufüllen, während die komplette s-Schale und die unbesetzte d-Schale stark repulsiv auf weitere s-Elektronen bzw. d-Elektronen wirken.

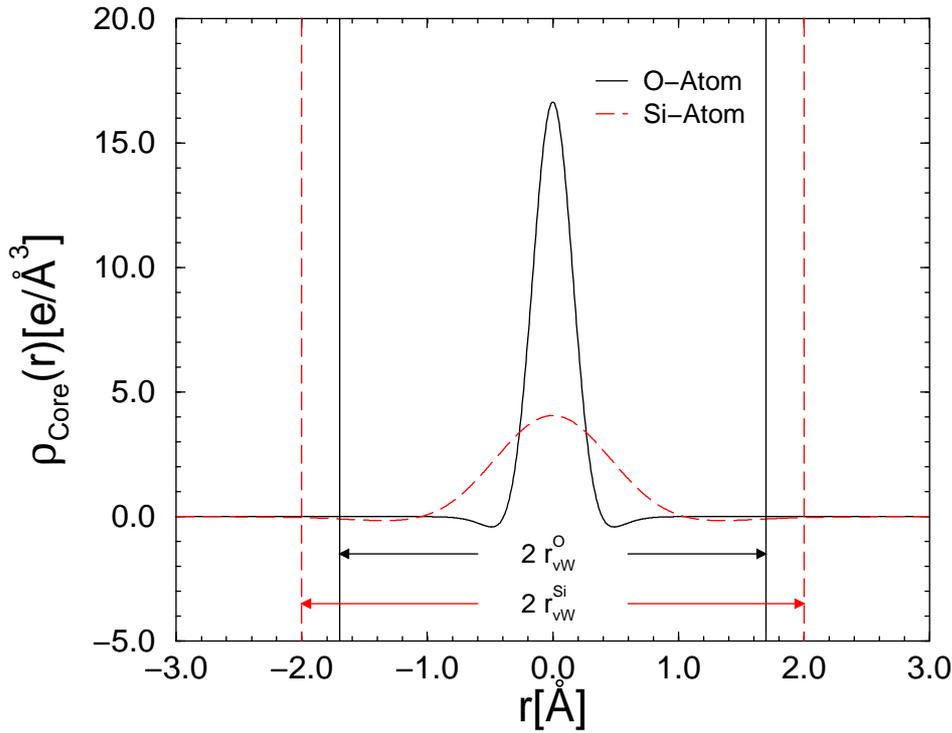


Abbildung 2.2: Ladungsverteilung für Silizium und Sauerstoff, wobei r_{vW}^{O} dem van der Waals-Radius der Sauerstoff- und $r_{\text{vW}}^{\text{Si}}$ dem van der Waals-Radius der Siliziumatome entspricht.

2.5 Velocity-Verlet-Algorithmus

Betrachtet man die Bewegungsgleichungen der Car-Parrinello-Methode (siehe Gleichung (2.32) und (2.33)) und entwickelt die Wellenfunktionen nach ebenen Wellen, so erhält man

$$\mu \ddot{c}_i(G) = -\frac{\delta E}{\delta c_i^*(G)} + \sum_j \Lambda_{ij} c_j(G) \quad (2.57)$$

$$M_I \ddot{R}_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I} \quad , \quad (2.58)$$

wobei $c_i(G)$ den Entwicklungskoeffizienten der ebenen Wellen entspricht. Die Anzahl der ebenen Wellen (N_{EW}) in Gleichung (2.46) wird auf der einen Seite durch das Volumen des Systems und auf der anderen Seite durch die Cut-off-Energie G_{max} beschränkt und ist

$$N_{\text{EW}} \approx \frac{V}{6\pi^2} G_{\text{max}}^{1.5} \quad . \quad (2.59)$$

Somit hat man neben den N_{Ionen} Bewegungsgleichungen der Ionen nochmal eine viel größere zum Volumen der Simulationsbox proportionale Anzahl von N_{EW} Bewegungsgleichungen

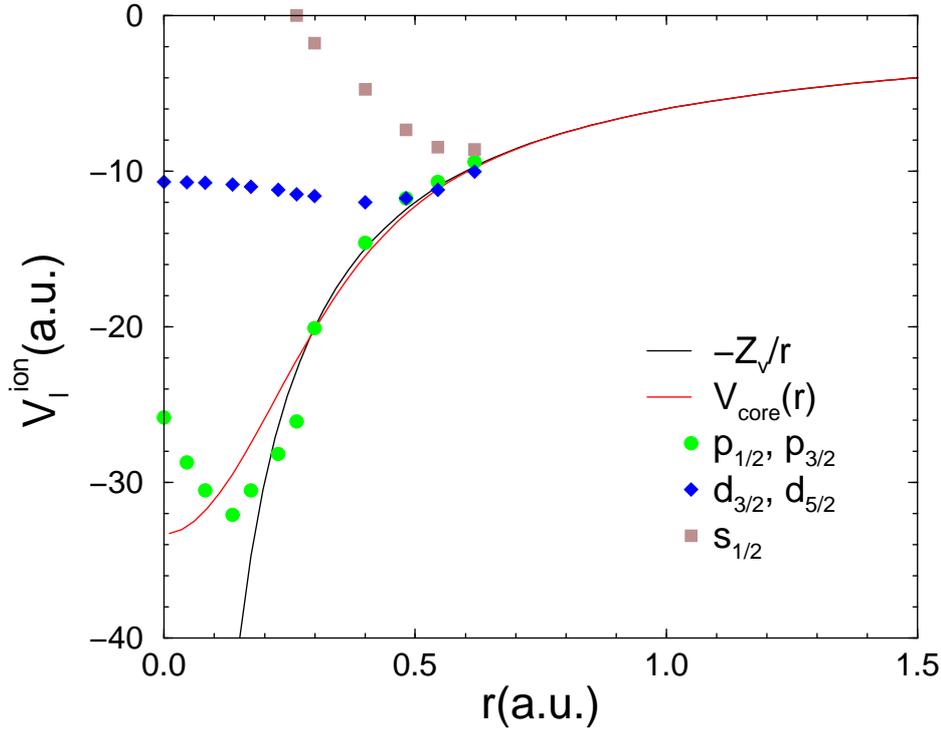


Abbildung 2.3: Pseudopotentialverläufe für Sauerstoff

für die elektronischen Freiheitsgrade, welche durch die Kohn-Sham-Energie E_{KS} , siehe Gleichung (2.38), mit den Bewegungsgleichungen der Ionen gekoppelt sind. Um diese Gleichungen zu integrieren, haben wir den Velocity-Verlet-Algorithmus benutzt [53, 63, 75]. Dieser Algorithmus zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß er zeitumkehrinvariant ist und dadurch das Phasenraumvolumen und die Gesamtenergie erhalten bleiben. Die Newton'schen Bewegungsgleichungen werden hierbei bis zur 2. Ordnung in der Zeit integriert und man berechnet in einem ersten Schritt mit Hilfe der Kräfte, die auf die Ionen (F_I) bzw. auf die Kohn-Sham-Orbitale (f_i) wirken, die Geschwindigkeiten der einzelnen Teilchen

$$\dot{\tilde{R}}_I(t + \delta t) = \dot{R}_I(t) + \frac{\delta t}{2M_I} F_I(t) \quad (2.60)$$

$$\dot{\tilde{c}}_i(t + \delta t) = \dot{c}_i(t) + \frac{\delta t}{2\mu} f_i(t) \quad (2.61)$$

Dann ermittelt man aufgrund dieser Geschwindigkeiten die neuen Positionen der Teilchen

$$\begin{aligned} R_I(t + \delta t) &= R_I(t) + \delta t \dot{\tilde{R}}_I(t + \delta t) \\ c_i(t + \delta t) &= c_i(t) + \delta t \dot{\tilde{c}}_i(t + \delta t) \end{aligned} \quad (2.62)$$

$$c_i(t + \delta t) = \tilde{c}_i(t + \delta t) + \sum_j X_{ij} c_j(t) \quad , \quad (2.63)$$

wobei bei der Betrachtung der Kohn-Sham-Orbitale zu jeder Zeit die Orthonormalität der Wellenfunktionen erfüllt sein muß. Dieses wird durch die Einführung der Matrizen X_{ij} erreicht. Anschließend werden aufgrund der neuen Positionen der jeweiligen Teilchen wiederum die Kräfte ermittelt, die auf diese wirken und somit für jedes Teilchen die neuen Geschwindigkeiten bestimmt

$$\begin{aligned} \dot{R}_I(t + \delta t) &= \dot{\tilde{R}}_I(t + \delta t) + \frac{\delta t}{2M_I} F_I(t + \delta t) \\ \dot{c}'_i(t + \delta t) &= \dot{\tilde{c}}_i(t + \delta t) + \frac{\delta t}{2\mu} f_i(t + \delta t) \\ \dot{c}_i(t + \delta t) &= \dot{c}'_i(t + \delta t) + \sum_j Y_{ij} c_j(t + \delta t) \quad , \end{aligned} \quad (2.64)$$

wobei wiederum durch die Einführung einer Matrix Y_{ij} erreicht, daß die Wellenfunktionen orthonormal zueinander sind. Hierbei sind die Matrizen X_{ij} und Y_{ij} direkt durch die voneinander unabhängigen Lagrangemultiplikatoren Λ_{ij}^p und Λ_{ij}^v gegeben

$$X_{ij} = \frac{\delta t^2}{2\mu} \Lambda_{ij}^p \quad (2.65)$$

$$Y_{ij} = \frac{\delta t}{2\mu} \Lambda_{ij}^v \quad . \quad (2.66)$$

2.6 BKS-Potential

Geht man nun noch einmal zurück zur rein klassischen Betrachtung der Bewegungsgleichung (siehe Gleichung (2.26)), so ist das von van Beest, Kramer und van Santen 1990 vorgeschlagene Potential ein mögliches effektives Potential, welches man für V_e^{approx} annehmen kann [27, 76, 77]. Dieses sogenannte BKS-Potential setzt sich aus reinen Zweikörperwechselwirkungen zusammen

$$U(\{R_I\}) = \sum_{I=1}^N \sum_{J>I}^N u(R_{IJ}) \quad , \quad (2.67)$$

wobei

$$u(R) = \frac{q_I q_J}{R} + A_{IJ} \exp(-B_{IJ} R) - \frac{C_{IJ}}{R^6} \quad \text{mit } I, J \in \{\text{Si}, \text{O}\} \quad (2.68)$$

ist. Der erste Term von Gleichung (2.68) beschreibt die Coulombwechselwirkung zwischen den Ionen, wobei hier für alle Ladungen q_I effektive Partialladungen angenommen werden.

$q_{\text{O}} = -1.2$	$q_{\text{Si}} = 2.4$
-----------------------	-----------------------

IJ	$A_{IJ}[\text{eV}]$	$B_{IJ}[\text{\AA}^{-1}]$	$C_{IJ}[\text{eV \AA}^{-6}]$
O-O	1388.773	2.76	175.00
Si-O	18003.7572	4.87318	133.5381

Tabelle 2.1: Parameter des BKS-Potentials

Der zweite und dritte Term ist eine Kombination aus abstoßendem Exponentialterm und einem van der Waals-Term und ist als sogenanntes Buckingham-Potential bekannt. Hierbei ist zu beachten, daß die Wechselwirkung der Si-Atome in diesem effektiven Potential durch eine reine Coulombwechselwirkung beschrieben wird, d.h. die Parameter A_{IJ}, C_{IJ} sind in diesem Fall gleich null. Die übrigen Parameter des Buckingham-Potentials sowie die effektiven Ladungen der Ionen wurden speziell für den α -Quarz optimiert. An dieser Stelle ist zu beachten, daß die Parameter (siehe Tabelle 2.1) für ein Bulksystem optimiert wurden und an Oberflächen deutlich andere Ladungsverteilungen auftreten können.

2.7 Ewald-Summation

Von weiterer Bedeutung für die nachfolgenden Simulationen ist die Berechnung der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung. Hierbei sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- periodische Randbedingungen in zwei Raumrichtungen (im folgenden die x - und y -Richtung)
- periodische Randbedingungen in allen drei Raumrichtungen

Für den Fall der periodischen Randbedingungen in allen drei Raumrichtungen gilt

$$U_c(\{R_I\}) = \frac{1}{2} \sum_{n^x, y, z \in \mathbb{Z}} \sum_{\substack{I, J=1 \\ I \neq J \text{ für } n^x, y, z=0}}^N \frac{q_I q_J}{\sqrt{\sum_{i=x, y, z} (R^i + n^i L^i)^2}}, \quad (2.69)$$

wobei hier eine quaderförmige Urbildbox (L^x, L^y und L^z beliebig; $V = L^x \cdot L^y \cdot L^z$) angenommen wird und der Term $N^i L^i$ die Wechselwirkung jedes Teilchens mit allen periodischen Bildern beschreibt. Das Problem bei der Berechnung der langreichweitigen Coulombwechselwirkung besteht darin, daß die Gittersumme nur bedingt konvergent ist, d.h., daß ihre Konvergenz von der Reihenfolge, mit der man ihre Summanden aufsummiert, abhängt. Eine gute

Möglichkeit eine solche Summe zu berechnen, besteht in der von Ewald 1921 entwickelten Summations-Methode [78, 79]. Hierbei werden zunächst die Summanden der Gleichung (2.69) als Gaußintegrale dargestellt und in eine Summe von zwei Integralen zerlegt

$$S_1 = \frac{1}{2} \sum_{n^x, y, z \in \mathbb{Z}} \sum_{\substack{I, J=1 \\ I \neq J \text{ für } n^x, y, z=0}}^N \frac{q_I q_J}{\sqrt{\sum_{i=x, y, z} (R^i + n^i L^i)^2}} \operatorname{erfc} \left(\alpha \sqrt{\sum_{i=x, y, z} (R^i + n^i L^i)^2} \right) \quad (2.70)$$

$$S_2 = \frac{1}{2} \sum_{n^x, y, z \in \mathbb{Z}} \sum_{\substack{I, J=1 \\ I \neq J \text{ für } n^x, y, z=0}}^N \frac{2q_I q_J}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha d\rho \exp \left(-\rho^2 \sqrt{\sum_{i=x, y, z} (R^i + n^i L^i)^2} \right) , \quad (2.71)$$

wobei

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt \quad (2.72)$$

die komplementäre Gauß'sche Fehlerfunktion ist. Die Summe S_1 ist bei entsprechender Wahl des freien Parameters α schnell konvergierend. Für S_2 erreicht man ein schnelles Konvergenzverhalten, indem man eine θ -Transformation (Poisson'sche Summationsformel)

$$\sum_{n^x, y, z \in \mathbb{Z}} F(n^x, y, z) = \sum_{m^x, y, z \in \mathbb{Z}} G(m^x, y, z) \quad (2.73)$$

auf S_2 anwendet und erhält somit

$$S_2 = \frac{1}{2} \sum_{I, J=1}^N \frac{2q_I q_J}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha d\rho \sum_{\substack{m^x, y, z \in \mathbb{Z} \\ m^x, y, z \neq 0}} \int dn \exp \left(-\sqrt{\sum_{i=x, y, z} (R^i + n^i L^i)^2} \rho^2 \right) \exp(-2\pi i n \cdot m) - S_2^s , \quad (2.74)$$

wobei S_2^s die Terme für $I = J$ und $n^x, y, z = 0$ abzieht und man zusätzlich berücksichtigen muß, daß diese Gleichung nur für $m^x, y, z \neq 0$ definiert ist. Dies hat die Annahme zur Folge, daß der Term mit $m^x, y, z = 0$ vernachlässigbar sein muß. Nimmt man jedoch an, daß sich das System in einem Medium mit einer unendlich hohen dielektrischen Konstanten befindet, so zeigt sich tatsächlich, daß diese Näherung gut erfüllt ist [53]. Löst man nun die beiden Integrale in Gleichung (2.74), so erhält man für den Anteil im reziproken Raum

$$S_2 = \frac{1}{2\pi V} \sum_{\substack{m^x, y, z \in \mathbb{Z} \\ m^x, y, z \neq 0}} \frac{\exp \left(-\sum_{i=x, y, z} \left(\frac{\pi m^i}{\alpha L^i} \right)^2 \right)}{\sum_{i=x, y, z} \left(\frac{m^i}{L^i} \right)^2} \sum_{I, J=1}^N q_I q_J \exp \left(i \sum_{i=x, y, z} \frac{2\pi}{L^i} R^i m^i \right) - S_2^s . \quad (2.75)$$

Den Selbstenergieanteil S_2^s kann man berechnen, indem man in Gleichung (2.71) $n^x = n^y = n^z = 0$ setzt, die Abstände R durch ε_I ersetzt und den Limes ε_I gegen Null bildet. Somit ergibt

sich:

$$S_2^s = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \frac{2q_I^2}{\sqrt{\pi}} \lim_{\varepsilon_I \rightarrow 0} \int_0^\alpha d\rho \exp(-\varepsilon_I^2 \rho^2) \quad (2.76)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N q_I^2 \lim_{\varepsilon_I \rightarrow 0} \frac{1 - \operatorname{erfc}(\alpha \varepsilon_I)}{\varepsilon_I} \quad (2.77)$$

Unter Verwendung der Taylor-Entwicklung $\operatorname{erfc}(x) \approx 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}x + \mathcal{O}(x^3)$ erhält man schließlich für den Selbstenergieanteil:

$$S_2^s = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{I=1}^N q_I^2 \quad (2.78)$$

Benutzt man nun noch die für numerische Berechnungen wichtige Beziehung

$$\sum_{IJ} \exp\left(i \sum_{i=x,y,z} \frac{2\pi}{L^i} R^i m^i\right) = \left| \sum_I \exp\left(i \sum_{i=x,y,z} \frac{2\pi}{L^i} R_I^i m^i\right) \right|^2, \quad (2.79)$$

und berücksichtigt im Ortsraum nur solche Abstände für die $R < R_c$ gilt, wobei R_c kleiner als die halbe Boxlänge sein muß, so erhält man schließlich als Endform für den Coulombanteil der potentiellen Energie

$$U_c = \sum_I \sum_{\substack{J>I \\ R<R_c}} \frac{q_I q_J}{R} \operatorname{erfc}(\alpha R) - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_I q_I^2 \\ + \frac{1}{2\pi V} \sum_{\substack{m^x, y, z \in \mathbb{Z} \\ 0 < q \leq q_c}} \frac{\exp\left(-\sum_{i=x,y,z} \left(\frac{\pi m^i}{\alpha L^i}\right)^2\right)}{\sum_{i=x,y,z} \left(\frac{m^i}{L^i}\right)^2} \left| \sum_I \exp\left(i \sum_{i=x,y,z} \frac{2\pi}{L^i} R_I^i m^i\right) \right|^2. \quad (2.80)$$

Im reziproken Raum nimmt man analog zum Ortsraum nur m -Vektoren mit für die gilt:

$$q = \sqrt{\sum_{i=x,y,z} \left(\frac{2\pi m^i}{L^i}\right)^2} \leq q_c \quad (2.81)$$

Die Kraft auf das Teilchen I ergibt sich somit

$$F_{cI}^{x,y,z} = -\frac{\partial U_c}{\partial R_I^{x,y,z}} \\ = \sum_{\substack{J=1 \\ 0 < R < R_c}}^N q_J q_I \left\{ \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \exp(-(\alpha R)^2) + \frac{\operatorname{erfc}(\alpha R)}{R} \right\} \frac{R^{x,y,z}}{R^2} \quad (2.82)$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{2}{V} \sum_{\substack{m^x, y, z \in \mathbb{Z} \\ 0 < q \leq q_c}} q_I \frac{m^{x, y, z}}{L^{x, y, z}} \frac{\exp\left(-\sum_{i=x, y, z} \left(\frac{\pi m^i}{\alpha L}\right)^2\right)}{\sum_{i=x, y, z} \left(\frac{m^i}{L}\right)^2} \\
& \operatorname{Im} \left\{ \exp\left(-i \frac{2\pi}{L^{x, y, z}} R_I^{x, y, z} m^{x, y, z}\right) \sum_J q_J \exp\left(i \frac{2\pi}{L^{x, y, z}} R_J^{x, y, z} m^{x, y, z}\right) \right\} \quad (2.83)
\end{aligned}$$

Für die richtige Wahl der Cut-Off-Werte R_c und q_c ist es wichtig, zu berechnen, wie der Fehler im Ortsraum und im reziproken Raum von den jeweiligen Cut-Off-Werten abhängt. Berücksichtigt man, daß $\operatorname{erfc}(x)/x$ für große x gegen $\exp(-x^2)/x^2$ geht, so wird der Fehler sowohl im Ortsraum als auch im reziproken Raum durch

$$\Delta F_{\text{Ort, rez}} \sim \frac{\exp(-s_{\text{Ort, rez}}^2)}{s_{\text{Ort, rez}}^2} \quad (2.84)$$

bestimmt, wobei

$$s_{\text{Ort}} = \alpha R_c \quad \text{und} \quad (2.85)$$

$$s_{\text{rez}} = \frac{q_c}{2\alpha} \quad (2.86)$$

ist. Wählt man nun z.B. für $s_{\text{rez}} = s_{\text{Ort}} \approx 3$, so entspricht dies einem relativen Fehler in der Kraftberechnung im Orts- wie auch im reziproken Raum von ungefähr $\Delta F_{\text{Ort, rez}} = 10^{-5}$. Setzt man nun diese Werte für $s_{\text{rez}} = s_{\text{Ort}}$ in Gleichung (2.85) bzw. (2.86) ein, so erhält man für jedes α die entsprechenden Cut-off-Werte q_c und R_c . Bei optimaler Wahl des Parameters α skaliert die Berechnung der Ewald-Summation für Systeme mit periodischen Randbedingungen in drei Raumrichtungen mit $N^{3/2}$ [80].

Nimmt man nun periodische Randbedingungen in nur zwei Raumrichtungen (im folgenden die x - und y -Richtung) und $L = L^x = L^y$ an, so erhält man unter Anwendung der Ewald-Summation für die potentiellen Energie [79, 81]

$$\begin{aligned}
U_c &= \sum_I \sum_{\substack{J>I \\ R < R_c}} \frac{q_I q_J}{R \operatorname{erfc}(\alpha R)} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{I=1}^N q_I^2 \\
&+ \frac{\sqrt{\pi}}{L^2} \sum_{\substack{m^x, y \in \mathbb{Z} \\ 0 \leq m \leq m_c}} \sum_{I, J} q_I q_J \cos(R^x m^x + R^y m^y) F_1(\alpha, k, R^z) \quad (2.87)
\end{aligned}$$

mit

$$\bullet k \neq 0 : F_1 = \frac{\sqrt{\pi}}{2m} \left\{ \exp(kR^z) \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\alpha} + R^z \alpha\right) \right.$$

$$+ \exp(-kR^z) \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\alpha} - R^z\alpha\right) \} \quad (2.88)$$

$$\bullet k = 0 : F_1 = -\frac{1}{\alpha} \exp(R^z\alpha)^2 - \sqrt{\pi} R^z \operatorname{erf}(\alpha R^z) \quad . \quad (2.89)$$

Aus der potentiellen Energie ergibt sich für den Coulombanteil der Kraft

$$F_{cl}^{x,y} = \sum_{\substack{J=1 \\ R < R_c}}^N q_I q_J \left\{ \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \exp(-(\alpha R)^2) + \frac{\operatorname{erfc}(\alpha R) R_{IJ}}{R R^2} \right\} \\ + \frac{\sqrt{\pi}}{L^2} \sum_{J=1}^N q_I q_J \sum_{\substack{k^x, k^y \in \mathbb{Z} \\ 0 \leq k \leq k_c}} k^x \sin(R^x k^x + R^y k^y) F_1(\alpha, k, R^z) \quad (2.90)$$

und

$$F_{cl}^z = \sum_{\substack{J=1 \\ R < R_c}}^N q_I q_J \left\{ \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \exp(-(\alpha R)^2) + \frac{\operatorname{erfc}(\alpha R) R_{IJ}}{R R^2} \right\} + F_2 \quad (2.91)$$

mit

$$\bullet k \neq 0 : F_2 = -\frac{\pi}{L^2} \sum_{J=1}^N q_I q_J \sum_{k^x, k^y \in \mathbb{Z}} \cos(R^x k^x + R^y k^y) \left\{ \exp(R^z k) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\alpha} + R^z\alpha\right) - \exp(-R^z k) \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\alpha} - R^z\alpha\right) \right\} \quad (2.92)$$

$$\bullet k = 0 : F_2 = \frac{2\pi}{L^2} \sum_{J \neq I} q_I q_J \operatorname{erf}(R^z\alpha) \quad . \quad (2.93)$$

Vergleicht man nun die Gleichungen zur Kraftberechnung im Fall von periodischen Randbedingungen in drei Raumrichtungen (siehe Gleichung (2.83)) mit denen mit periodischen Randbedingungen in zwei Raumrichtungen (siehe Gleichung (2.90) und Gleichung (2.91)), so erkennt man, daß der 1. Term in den jeweiligen Gleichungen übereinstimmt, wohingegen der 2. Term im Fall von periodischen Randbedingungen in zwei Raumrichtungen eine Funktion des Abstandes zwischen zwei Atomen $\{R\}$ ist und im Fall von periodischen Randbedingungen in drei Raumrichtungen nur von den Atompositionen $\{R_I\}$ abhängt. Dies hat zur Folge, daß der Rechenaufwand der Ewald-Summation für Systeme mit periodischen Randbedingungen in drei Raumrichtungen, der mit $N^{3/2}$ skaliert, deutlich geringer ist als für Systeme mit periodischen Randbedingungen in zwei Raumrichtungen, in denen die Rechenzeit mit N^2 ansteigt.

Kapitel 3

Modellsysteme

Wie wir bereits in Kapitel 1 gezeigt haben, ist die Berechnung der langreichweitigen Coulombwechselwirkung in Systemen mit periodischen Randbedingungen (PRB) in zwei Raumrichtungen deutlich aufwendiger als die Berechnung von Systemen mit periodischen Randbedingungen in allen drei Raumrichtungen. An diesem Punkt stellt sich nun die Frage, ob es möglich ist, eine freie Oberfläche auch durch ein System mit PRB in allen drei Raumrichtungen zu simulieren. Eine Möglichkeit hierfür wäre die Konstruktion einer sogenannten Sandwich-Geometrie [14,48–50]. Hierbei fügt man an das eigentliche System einen Leerraum in einer Raumrichtung (im folgenden die z -Richtung) hinzu (siehe Abbildung 3.1).

Bei der Kraftberechnung nimmt man also zusätzlich zu den periodischen Bildern in x - und y -Richtung auch noch die periodischen Bilder in z -Richtung mit (siehe Abbildung 3.1). Ist der Leerraum jedoch größer als der Cut-Off-Abstand des kurzreichweitigen Exponentialterms und des van der Waals-Terms, so begeht man im Vergleich zum Originalsystem (System mit PRB in zwei Raumrichtungen) lediglich einen Fehler in der Berechnung der langreichweitigen Coulombwechselwirkung. Wichtig für die weiteren Untersuchungen ist, daß man auf der einen Seite den Leerraum in z -Richtung groß genug wählt, damit der Fehler in der Berechnung der langreichweitigen Coulombwechselwirkung im Vergleich zum Originalsystem vernachlässigt werden kann [82, 83], auf der anderen Seite der Leerraum aber auch nicht zu groß gewählt werden sollte, da wie in Kapitel 2.5 erwähnt, die Anzahl der Wellenfunktionen, für die in der CPMD-Simulation die Bewegungsgleichungen gelöst werden müssen, proportional zum Volumen der Simulationsbox ist. Dies läßt deutlich werden, daß es äußerst wichtig ist, den Leerraum des oben beschriebenen Systems, im Rahmen der Genauigkeit, so klein wie möglich zu wählen. Zur optimalen Bestimmung haben wir Systeme mit unterschiedlichem Leerraum in z -Richtung untersucht und mit dem Originalsystem verglichen (siehe Kapitel 4). Ein weiteres Problem, welches sich bei der Wahl des zu untersuchenden Systems stellt, ist die

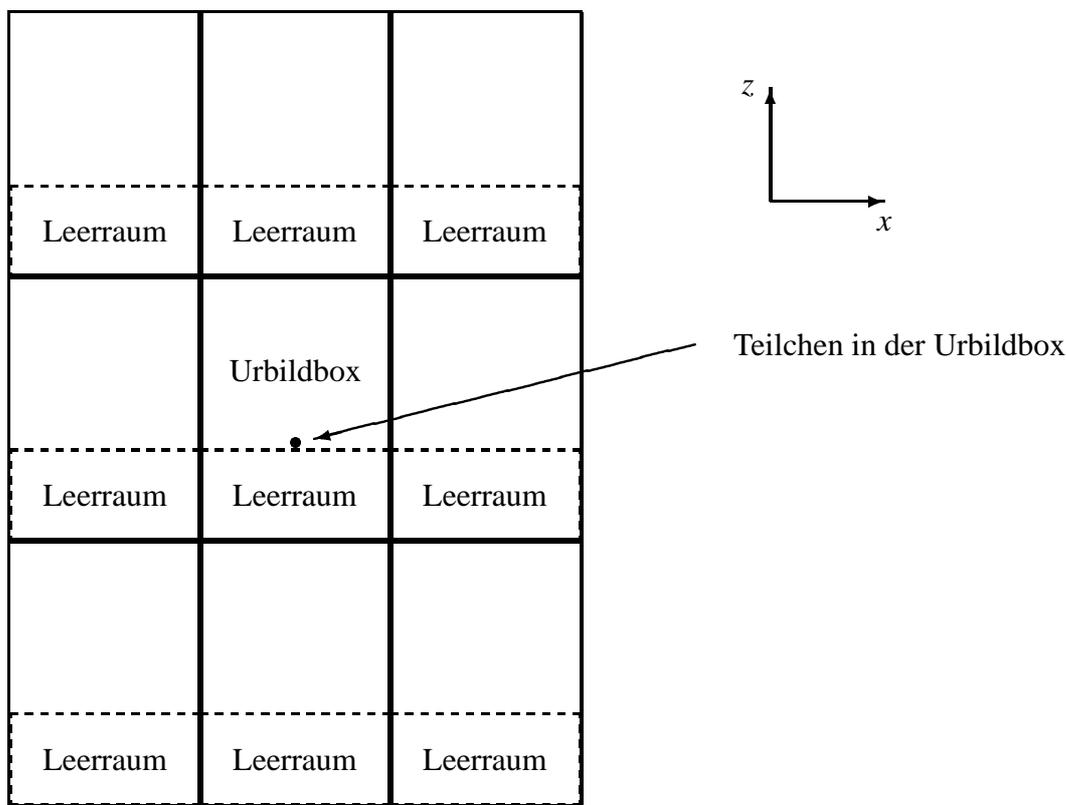


Abbildung 3.1: Sandwich-Geometrie

Ausdehnung des Systems in z -Richtung. Da bei den folgenden Simulationen eine freie Oberfläche und kein dünner Film untersucht werden soll, darf die Ausdehnung in z -Richtung nicht zu klein gewählt werden. Darüber hinaus sollte die Systemgröße in z -Richtung so groß sein, daß die Möglichkeit besteht, zwischen Oberflächengebieten und dem Inneren des Systems zu unterscheiden. Um dies gewährleisten zu können, müßte man die Ausdehnung in z -Richtung so groß wählen, daß dieses System mit Hilfe der CPMD-Methode nicht mehr in angemessener Zeit zu simulieren wäre. Aus diesem Grund haben wir ein System erzeugt, welches nur eine freie Oberfläche aufweist. Um dies zu erreichen, haben wir bei einem System mit PRB in drei Raumrichtungen (Ausdehnung in z -Richtung ≈ 25 Å), welches vorher bei einer Temperatur von $T = 3400$ K äquilibriert wurde, einen Schnitt entlang der xy -Ebene vorgenommen. Der Abstand zwischen Schnittfläche und dem entgegengesetzten Ende der Simulationsbox in z -Richtung beträgt hierbei ungefähr 18 Å. Der Schnitt durch das System wird dabei nicht gerade entlang der xy -Ebene durchgeführt, sondern so variiert, daß nur O-Si-Bindungen durchtrennt werden. An der Schnittfläche entstehen somit lediglich

freie Sauerstoffatome, welche durch Wasserstoffatome abgesättigt werden [47]. Als Länge der neuen O-H-Bindung wird der typische Abstand von 1 \AA angenommen, wobei die Richtung des neuen Bindungsvektors genau der des vorher durchtrennten O-Si-Vektors entspricht. Will man dieses System mit Hilfe des BKS-Potentials simulieren, so muß man, um Ladungsneutralität zu erreichen, eine effektive Ladung des Wasserstoffatoms von $q_{\text{H}} = 0.6$ wählen. Desweiteren wird für alle Atome in einer Breite in z -Richtung von ungefähr 4.5 \AA ausgehend von der Schnittfläche eine Temperatur von $T = 0 \text{ K}$ angenommen (siehe Abbildung 3.2) [49, 50]. Damit wird verhindert, daß die Wasserstoffatome durch die Systeme diffundieren können und gleichzeitig erreicht, daß dieser Bereich einer sogenannten "Bulkzone" entspricht. Aufgrund dieser Vorgehensweise und der Tatsache, daß der Abstand zwischen den hinzugefügten H-Atomen und den beweglichen O- bzw. Si-Atomen mindestens 4.5 \AA ist, vernachlässigen wir zur weiteren Vereinfachung unserer Berechnungen den Buckingham-Anteil der O-H- und der Si-H-Wechselwirkung und berücksichtigen lediglich den Coulombterm. Die Parameter A_{ij} und C_{ij} in Gleichung (2.68) haben dementsprechend für die O-H-, Si-H- und H-H-Wechselwirkung einen Wert von null. Bei der Analyse eines solchen Systems muß man allerdings in Betracht ziehen, daß auch Atome, die sich in der Nähe des unbeweglichen Teil des Systems befinden, deutlich in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt sind und es deshalb an der Grenzschicht zwischen unbeweglichem und beweglichem Teil des Systems zu Verzerrungseffekten kommen kann. Da diese Effekte reine Artefakte der Vereinfachung des Modells sind, sollen sie natürlich bei allen nachfolgenden Analysen der Systeme nicht berücksichtigt werden. Aus diesem Grund werden wir bei der Untersuchung unserer Systeme nur Atome berücksichtigen, die in z -Richtung mindestens 3.5 \AA (entspricht ungefähr dem Abstand zwischen zwei benachbarten Silizium-Atomen) von der Grenzfläche zwischen beweglichem und unbeweglichem Teil des Systems entfernt sind. In z -Richtung haben wir für alle nachfolgenden Untersuchungen den Punkt $z = 0$ durch die Position des H-Atoms, welches am weitesten von der freien Oberfläche entfernt ist, festgelegt.

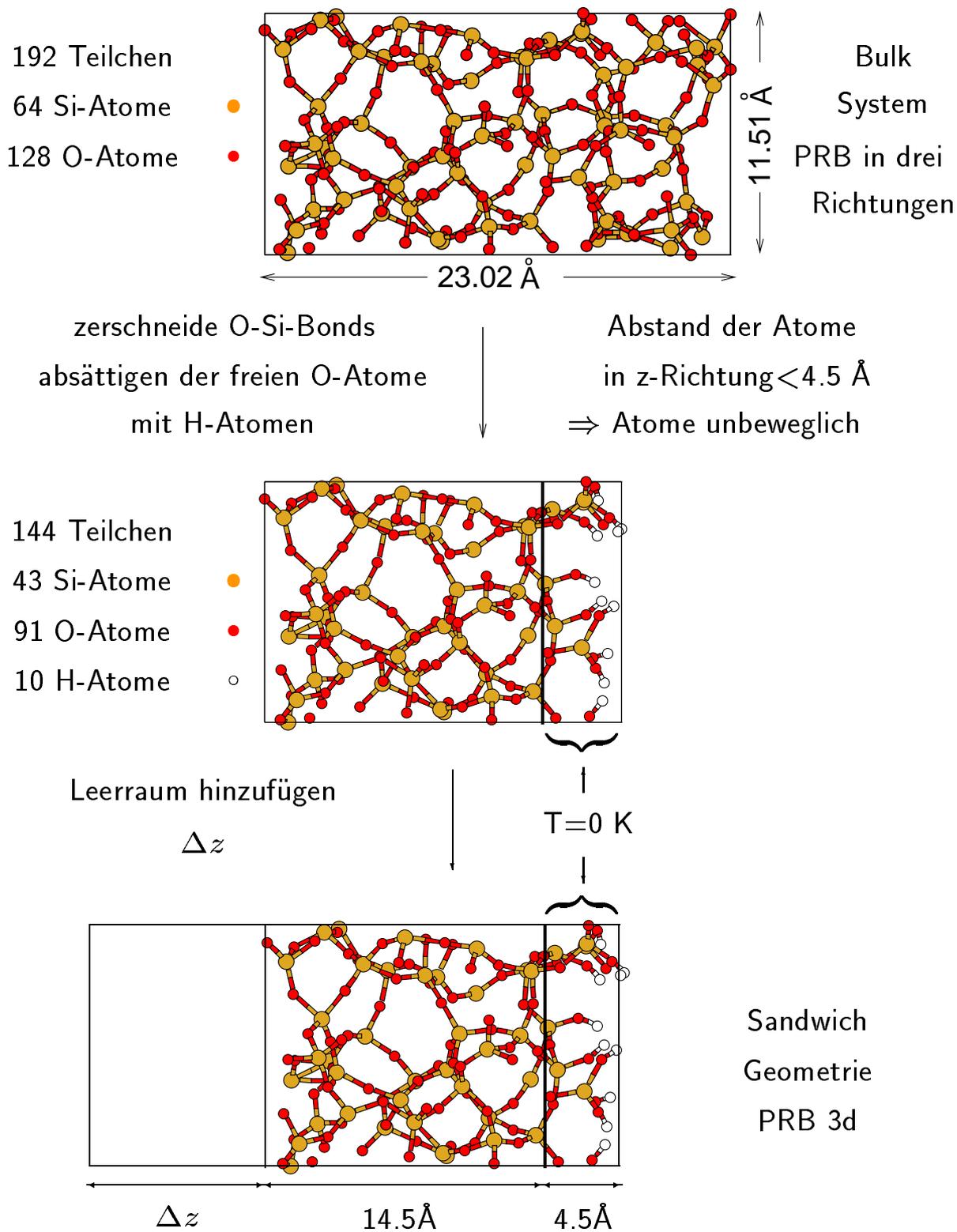


Abbildung 3.2: Modellsystem

Kapitel 4

Untersuchung der Modellsysteme

Im folgenden Kapitel sollen die statischen Eigenschaften der Modellsysteme in Abhängigkeit des verwendeten Leerraums in z -Richtung untersucht werden, um für die später folgenden Car-Parrinello-Simulationen die optimale Simulationsboxgröße zu ermitteln. Für diese Untersuchungen betrachten wir auf der einen Seite ein System mit periodischen Randbedingungen in zwei Raumrichtungen (PRB2d) und auf der anderen Seite Systeme mit periodischen Randbedingungen in drei Raumrichtungen (PRB3d). Hierbei haben wir bei den Systemen mit PRB3d den verwendeten Leerraum in z -Richtung zwischen $\Delta z = 4.5 \text{ \AA}$ und $\Delta z = 11.0 \text{ \AA}$ variiert und Systeme mit einer Ausdehnung in z -Richtung von $L_z=21.5 \text{ \AA}$ ($\Delta z = 4.5 \text{ \AA}$), $L_z=23.0 \text{ \AA}$ ($\Delta z = 6.0 \text{ \AA}$) und $L_z=28.0 \text{ \AA}$ ($\Delta z = 11.0 \text{ \AA}$) verwendet. Für diese Systeme (PRB2d und PRB3d) haben wir in einem mikrokanonischen Ensemble eine klassische Molekulardynamiksimulation bei einer Temperatur von $T = 3400 \text{ K}$ mit Hilfe des BKS-Potentials durchgeführt. Zur Thermostatisierung der Systeme wurden bei diesen Simulationen alle 50 MD-Schritte Geschwindigkeiten aus einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung gezogen und so normiert, daß sich sowohl für den Gesamtimpuls als auch für der Drehimpuls null ergab. Zur Verbesserung der Statistik wurden für alle untersuchten Systeme (PRB2d und PRB3d) die statischen Größen über jeweils 125 statistisch unabhängige Konfigurationen gemittelt. Hierbei wurden Konfigurationen als statistisch unabhängig angesehen, wenn die Zeitdifferenz zwischen zwei Konfigurationen größer als die typische Relaxationszeit des Systems war ($\approx 600 \text{ ps}$). Die typische Relaxationszeit (t_{relax}) der Systeme wird hierbei so festgelegt, daß für $t > t_{\text{relax}}$ das mittlere Verschiebungsquadrat der Atome $\langle r(t)^2 \rangle \propto t$ ist, d.h. die Systeme sind diffusiv. Bei einer Temperatur von $T = 3400 \text{ K}$ haben sich die mittleren Atompositionen nach dieser Zeit um ungefähr 5 \AA verschoben [15, 79].

Desweiteren haben wir bei den statischen Größen der Systeme im allgemeinen zwischen der Oberfläche und dem Inneren des Systems unterschieden, wobei wir diese Trennung mit Hilfe

der Dichteprofile vorgenommen haben.

4.1 Dichte

Eine gute Vorstellung über die räumliche Verteilung der Atome in den Systemen kann man mit Hilfe von Dichteprofilen gewinnen. Hierbei wollen wir im folgenden Kapitel auf der einen Seite allgemeine Aussagen über die Struktur von amorphen SiO_2 -Systemen treffen und auf der anderen Seite untersuchen inwieweit die Größe des verwendeten Leerraums Δz die Struktur der Systeme beeinflusst.

Zur Berechnung des Dichteprofiles wird die Simulationsbox in z -Richtung in äquidistante Teilstücke von je 0.25 \AA zerlegt und danach gemessen, wieviele Atome jeder Sorte in jedem Teilstück vorhanden sind. Mit Hilfe dieses Verfahrens kann man dann Dichteprofile für jede Atomsorte einzeln sowie auch das Gesamtdichteprofil des Systems berechnen. Betrachtet man nun zunächst einmal die Gesamtdichte des Systems (siehe Abbildung 4.1), so kann man deutlich drei verschiedene Gebiete voneinander trennen. Aufgrund des Einfrierens der Atome mit $r_z < 4.5 \text{ \AA}$ kommt es in dem Bereich $0 \text{ \AA} < r_z < 8.0 \text{ \AA}$ zu starken Fluktuationen des Gesamtdichteprofiles. Da diese Fluktuationen jedoch lediglich ein Artefakt der Modellsysteme ist, werden wir im folgenden nur noch die Systeme im Bereich $r_z > 8.0 \text{ \AA}$ untersuchen. Für $8.0 \text{ \AA} < r_z < 12.0 \text{ \AA}$ beträgt die Gesamtdichte ungefähr 2.35 g/cm^3 [15, 16, 79]. Dieser Wert entspricht sehr gut der Dichte, die bei früheren Bulksimulationen verwendet wurde [77, 84]. Hierbei ist zu beachten, daß wir bei unseren Simulationen in z -Richtung keinen Druck ($p_z = 0$) angelegt haben.

Für größere Werte von r_z steigt die Dichte erst kurz an (Maximum bei ungefähr 14 \AA) und fällt dann bei ungefähr 19 \AA auf null ab. Aus diesem Grund werden wir den Bereich von $8.0 \text{ \AA} < r_z < 12.0 \text{ \AA}$ als Bulk und den Bereich von $r_z > 12.0 \text{ \AA}$ als Oberfläche definieren [79]. Untersucht man die Dichteverteilung der Systeme etwas genauer, so erkennt man, daß im wesentlichen die Dichteverteilung der Siliziumatome für die Überhöhung der Gesamtdichte bei ungefähr 14 \AA verantwortlich sind (siehe Abbildung 4.1) [79]. Um die Form der Dichteprofile beider Atomsorten vergleichen zu können, haben wir die Dichte der Siliziumatome mit dem Faktor 1.14 multipliziert ($\rho_{\text{O}} = \frac{2 \cdot m_{\text{O}}}{m_{\text{Si}}} \rho_{\text{Si}} = 1.14 \cdot \rho_{\text{Si}}$). Hiermit wird erreicht, daß die Dichteprofile beider Atomsorten im Bulk gut übereinanderliegen.

Wie man anhand dieser Auftragung erkennt (siehe Abbildung 4.2), befinden sich die Sauerstoffatome an der Oberfläche der Systeme etwas weiter außen als die Siliziumatome.

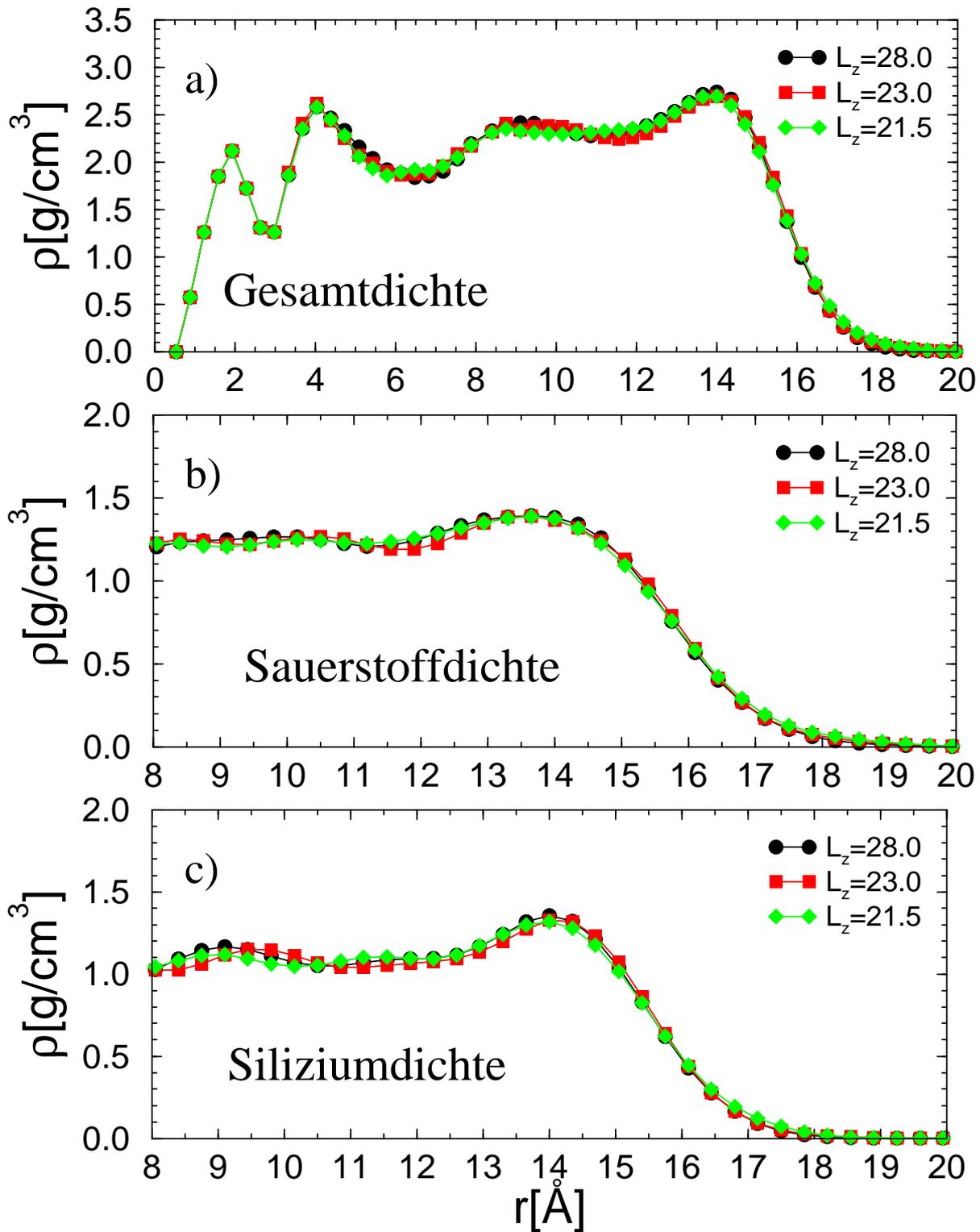


Abbildung 4.1: Dichteprofile: a) Gesamtdichte, b) Sauerstoffdichte und c) Siliziumdichte für Systeme mit $L_z=28.0$ Å, 23.0 Å und 21.5 Å.

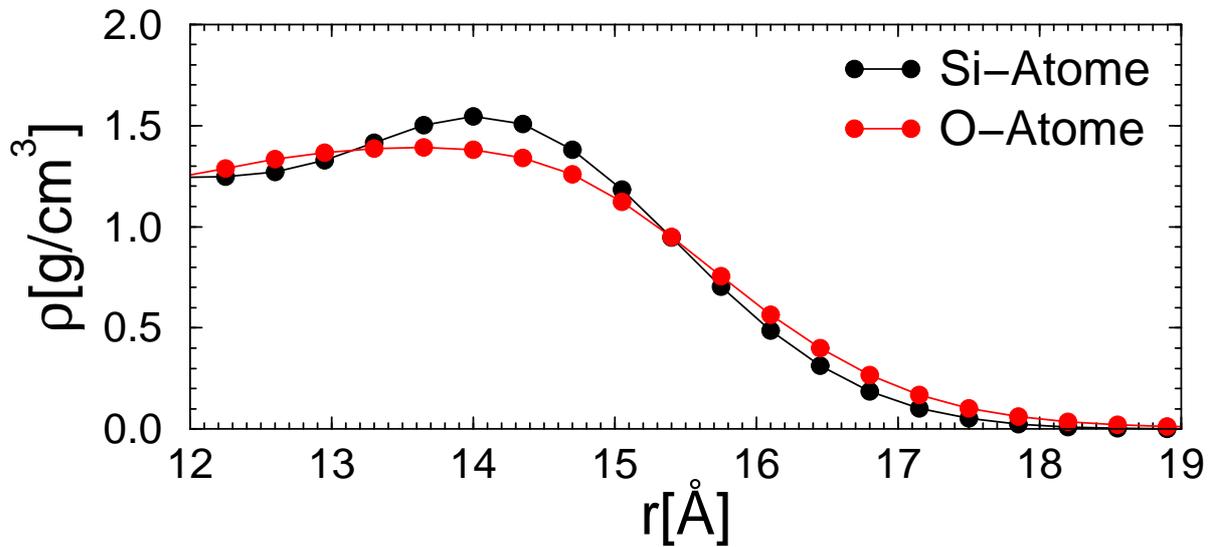


Abbildung 4.2: Vergleich der Dichteprofile von Sauerstoff und Silizium an der Oberfläche ($L_z=28.0 \text{ \AA}$). Siliziumdichte wurde mit dem Faktor 1.14 multipliziert.

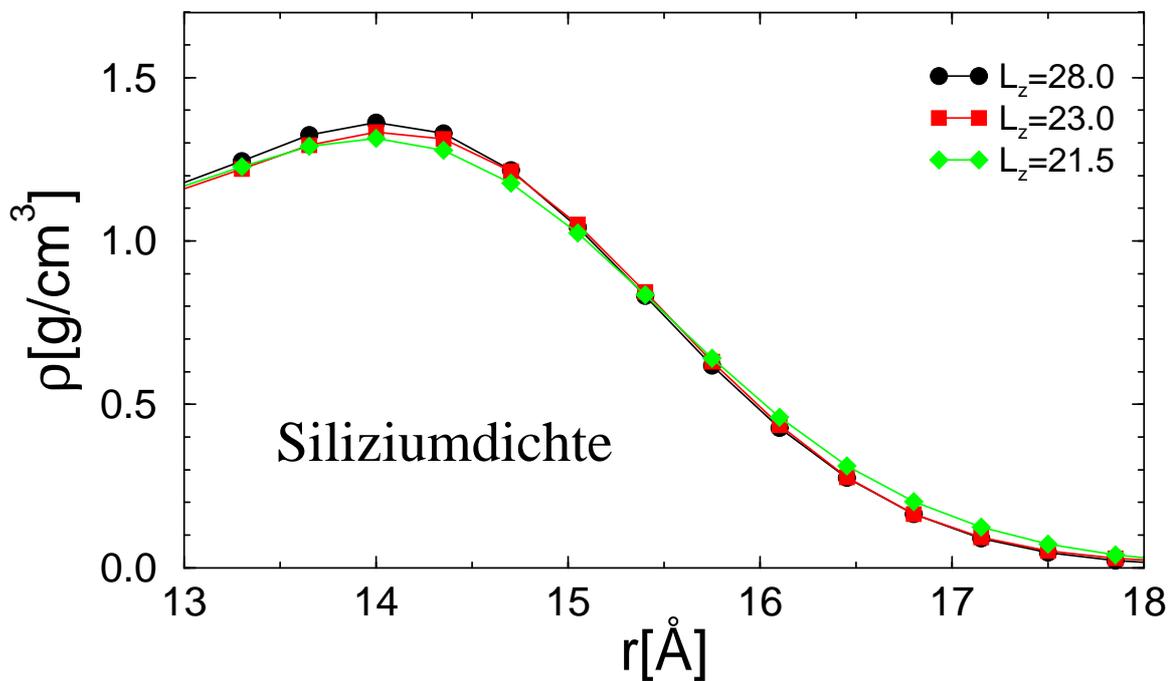


Abbildung 4.3: Vergleich der Dichteprofile von Silizium an der Oberfläche für Systeme mit $L_z=28.0 \text{ \AA}$, 23.0 \AA und 21.5 \AA .

Dieser Effekt läßt sich dadurch erklären, daß sowohl kristalline wie auch amorphe SiO_2 -Systeme ein Netzwerk aus SiO_4 -Tetraedern bilden [77, 79]. Aufgrund dieser Struktur befindet sich unabhängig von der Lage und Orientierung der SiO_4 -Tetraeder mindestens ein Sauerstoffatom weiter außen als das dazugehörige Siliziumatom. Desweiteren kann man erkennen, daß die Überhöhung der Dichte bei ungefähr 14 \AA für die Siliziumatome deutlich höher und schärfer ist als für die Sauerstoffatome. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich auf der einen Seite die Siliziumatome an der Oberfläche in z -Richtung in einer Schicht geringer Breite anordnen, wohingegen die z -Position der Sauerstoffatome aufgrund der beliebigen Rotation der SiO_4 -Tetraeder um das jeweilige Siliziumatom nicht so stark durch die Lage der Siliziumatome vorgegeben wird.

Vergleicht man die Dichte der Siliziumatome an der Oberfläche in Abhängigkeit des verwendeten Leerraums, so erkennt man, daß für das System mit $L_z=21.5 \text{ \AA}$ (entspricht ungefähr einem Leerraum von 3.5 \AA) eine kleine Abweichung der Dichteverteilung für Positionen mit $r_z > 13.0 \text{ \AA}$ auftritt (siehe Abbildung 4.3). Zum einen ist die Struktur der Überhöhung des Peaks nicht mehr so ausgeprägt und zum anderen ist die Dichte für $r_z > 16.0 \text{ \AA}$ etwas größer als für die Systeme mit $L_z=28.0 \text{ \AA}$. Diese Unterschiede sind zwar sehr klein, jedoch läßt sich insbesondere in der Höhe des Überschingers im Dichteprofil ein deutlicher Trend erkennen. Hier zeigt sich nämlich auch schon bei den Systemen mit $L_z=23.0 \text{ \AA}$, daß die Höhe des Überschingers im Vergleich zu den Systemen mit $L_z=28.0 \text{ \AA}$ kleiner ist. Anhand dieser Beobachtungen kann man vermuten, daß die Siliziumatome bei Systemen mit kleinem Freiraum im Vergleich zu idealen Systemen (unendlicher großer Leerraum) durch die Mitnahme der Wechselwirkung der periodischen Bilder in z -Richtung etwas stärker angezogen werden.

4.2 Paarkorrelationsfunktionen

Erkenntnisse über die lokale Struktur der Systeme liefern die verschiedenen partiellen Paarkorrelationsfunktionen. Sie sind definiert als:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \mathcal{N}_{\alpha\beta} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r - |r_i - r_j|) \right\rangle \quad \alpha, \beta \in \{\text{Si}, \text{O}\} \quad (4.1)$$

mit den Normierungskonstanten

$$\mathcal{N}_{\alpha\beta} = \begin{cases} \frac{V}{N_\alpha(N_\alpha-1)} & \alpha = \beta \\ \frac{V}{N_\alpha N_\beta} & \alpha \neq \beta \end{cases} \quad (4.2)$$

Hierbei bezeichnet V das Volumen des Systems und \mathcal{N}_α die Anzahl der Teilchen der Sorte α . Die $g_{\alpha\beta}(r)$ sind so normiert, daß sie für $r \rightarrow \infty$ gegen eins gehen. Die Funktion $4\pi r^2 g_{\alpha\beta}(r)$,

entspricht der Wahrscheinlichkeit ein Teilchen j der Sorte β im Abstand r von einem Teilchen i der Sorte α zu finden.

Für Systeme mit periodischen Randbedingungen in zwei Raumrichtungen muß man allerdings beachten, daß man nicht von jedem Teilchen und jedem Abstand r über eine volle Kugeloberfläche Nachbarn finden kann, da diese Oberfläche in manchen Fällen nur teilweise innerhalb des Systems liegt (siehe Abbildung 4.4). Bei Systemen mit einer freien Oberfläche ist jedoch für die Atome explizit keine maximal mögliche z -Position (z_{\max}) vorgegeben. Aus diesem Grund haben wir für jedes System zu jedem Zeitpunkt z_{\max} anhand der Position des Atoms mit der jeweils größten z -Koordinate festgelegt.

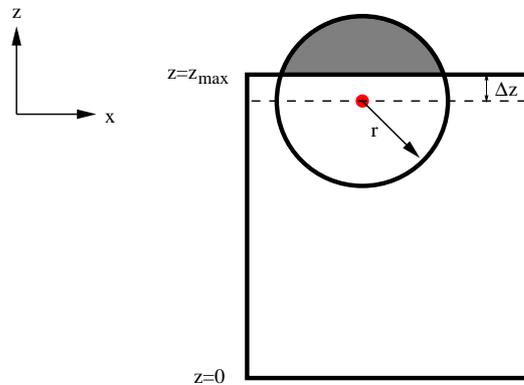


Abbildung 4.4: Skizze des Systems zur Berechnung der Paarkorrelationsfunktion

Die zu betrachtende Kugeloberfläche $A = 4\pi r^2$ geht für den Fall $\Delta z > 0$ somit in $A' = 4\pi r^2 - 4\pi r h + \pi h^2$ mit $h = r - \Delta z$ über. Zur Berechnung von $g_{\alpha\beta}(r)$ betrachten wir allerdings nicht nur die Kugeloberfläche, sondern definieren zu jedem Abstand r eine Kugelschale mit den Radien r und $r + \delta r$ und bestimmen die Anzahl der Teilchen, die sich innerhalb dieser Kugelschale befindet. Die Normierungskonstante A entspricht demnach dem Volumen der Kugelschale. Hierbei muß man nun auch wieder berücksichtigen, daß nicht in jedem Fall die gesamte Kugelschale innerhalb des Systems liegt (siehe Abbildung 4.4) und man erhält letztendlich für $A = 4/3\pi \cdot (\delta r + r)^3 - 4/3\pi \cdot r^3 - \delta A$, wobei $\delta A = \pi \cdot h^2 \cdot \Delta z$ dem Teil der Kugelschale entspricht, der nicht innerhalb des Systems liegt. Da die Wechselwirkung der Atome an der Oberfläche mit den periodischen Bildern in z -Richtung am größten ist, werden demnach mögliche Veränderungen der Struktur der Systeme, die aufgrund dieser Vereinfachung auftreten können, an der Oberfläche der Systeme am größten sein. Aus diesem Grund haben wir uns bei der Analyse der Paarkorrelationsfunktionen darauf beschränkt nur Atome zu berücksichtigen, die sich an der Oberfläche der Systeme befinden ($z > 12.0 \text{ \AA}$).

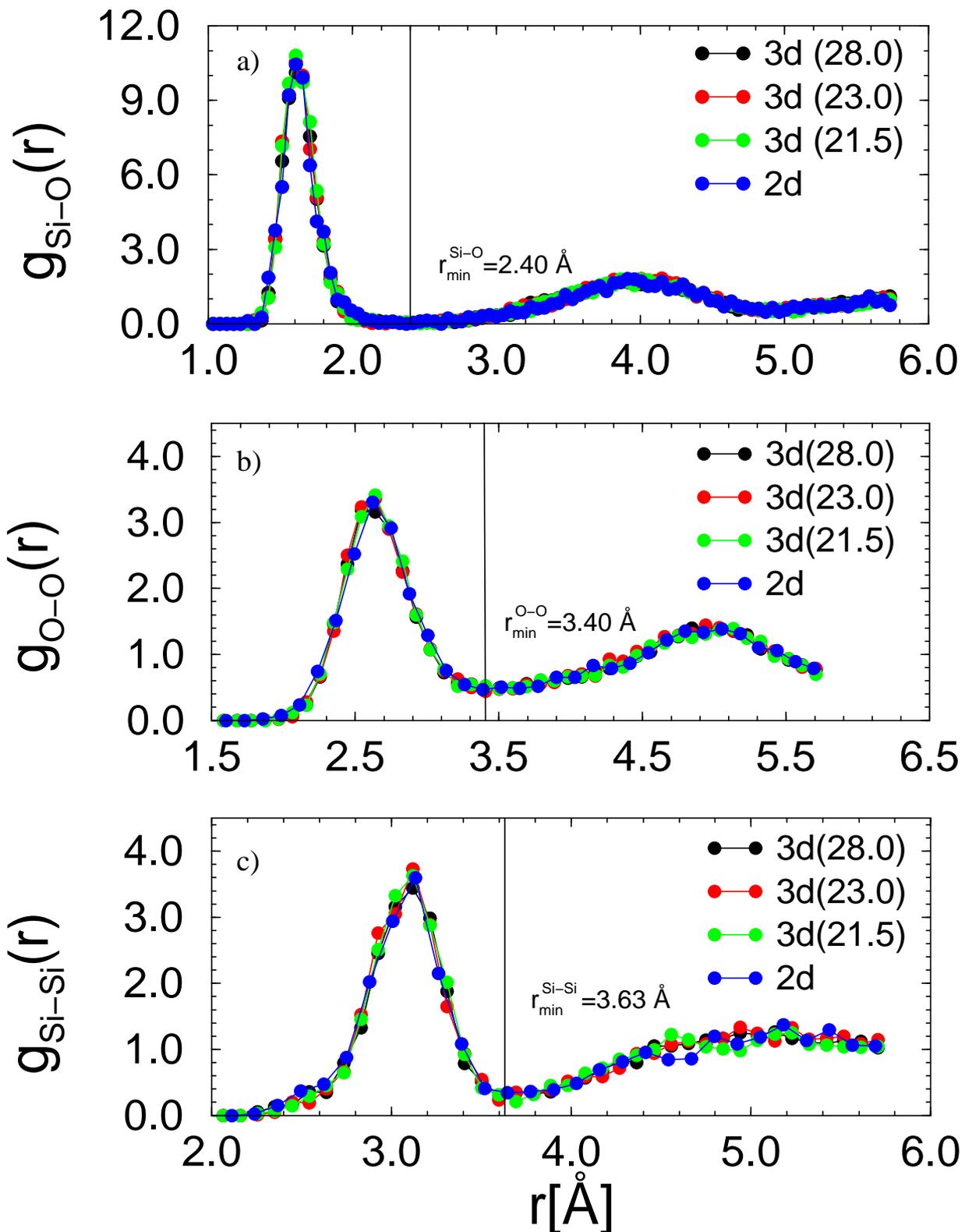


Abbildung 4.5: Paarkorrelationsfunktionen: a) Si-O, b) O-O und c) Si-Si für Systeme mit $L_z = 28.0 \text{ \AA}$, 23.0 \AA , 21.5 \AA (3d) und einem System mit PRB in zwei Dimensionen (2d).

Betrachtet man zuerst die Paarkorrelationsfunktion zwischen einem Silizium- und einem Sauerstoffatom für die verschiedenen Systeme (unterschiedlicher Leerraum), so erkennt man im Rahmen der Statistik keinen Unterschied zwischen den einzelnen Kurven (siehe Abbildung 4.5 a). Desweiteren fallen alle Kurven im ersten Minimum ($r_{\min}^{\text{Si-O}}$) annähernd auf den Wert null, so daß man anhand dieser Paarkorrelationsfunktionen eindeutig eine vom verwendeten Leerraum des Systems unabhängige Bindungslänge zwischen einem Silizium- und einem Sauerstoffatom definieren kann. Hierbei bezeichnet man ein Sauerstoff- und ein Siliziumatom als gebunden, wenn ihr Abstand $r < r_{\min}^{\text{Si-O}} = 2.40 \text{ \AA}$ ist [15, 79].

Auch die Paarkorrelationsfunktionen zwischen gleichen Atomsorten ($g_{\text{O-O}}$ und $g_{\text{Si-Si}}$) weisen keine Unterschiede zwischen den untersuchten Systemen auf. Obwohl in diesen beiden Fällen die Werte der ersten Minima nicht auf null fallen, dient auch hier die Lage der Minima zur Definition des Abstandes der nächsten Nachbarn gleicher Atomsorte ($r_{\min}^{\text{O-O}} = 3.40 \text{ \AA}$, $r_{\min}^{\text{Si-Si}} = 3.63 \text{ \AA}$) [79]. Durch die Mitnahme der periodischen Bilder in z -Richtung kann im Rahmen der Genauigkeit unserer Messungen kein Unterschied zwischen den einzelnen Systemen mit unterschiedlichem Leerraum in den Abständen der einzelnen Atome zueinander beobachtet werden. Die $g_{\alpha\beta}(r)$ sind demnach keine empfindlichen Größen für die genauere Analyse des Einflusses, den die Mitnahme der periodischen Bilder in z -Richtung auf die Systeme besitzt. Auch anhand weiterer Untersuchungen, bei denen wir nur den Abstand der Atome in z -Richtung bestimmt haben, konnte kein Unterschied zwischen den einzelnen Systemen mit unterschiedlichem Leerraum beobachtet werden. Die Ursache für die kleine Ausdehnung in z -Richtung für das System mit $L_z = 21.5 \text{ \AA}$ läßt sich also anhand dieser Untersuchungen nicht näher erklären.

4.3 Winkelverteilungen / Ringstrukturen

Weitere Größen, mit deren Hilfe man Aussagen über die Struktur der Systeme gewinnen kann, sind die verschiedenen Winkelverteilungen. Analog zu der Untersuchung der Paarkorrelationsfunktionen, haben wir auch bei der Ermittlung der Winkelverteilungen im allgemeinen nur Atome berücksichtigt, die sich an der Oberfläche der Systeme befinden. Man unterscheidet im wesentlichen vier verschiedene Verteilungen (O-Si-O, Si-O-Si, O-O-O, und Si-Si-Si). Der Abstand zwischen dem am Winkel θ liegenden Atom und den beiden anderen Atomen darf hierbei nicht größer als der in den jeweiligen partiellen Paarkorrelationsfunktionen definierte nächste Nachbarabstand sein (siehe Abbildung 4.5 $r_{\min}^{\text{Si-O}}$, $r_{\min}^{\text{O-O}}$ und $r_{\min}^{\text{Si-Si}}$).

In einem idealen SiO_4 -Tetraeder ist der O-Si-O-Winkel 109.47° . Tatsächlich beobachtet man auch in kristallinen (α - und β -Kristobalit) und amorphen SiO_2 -Systemen sowohl in Experimenten wie auch in Computersimulationen annähernd einen O-Si-O-Winkel von 109°

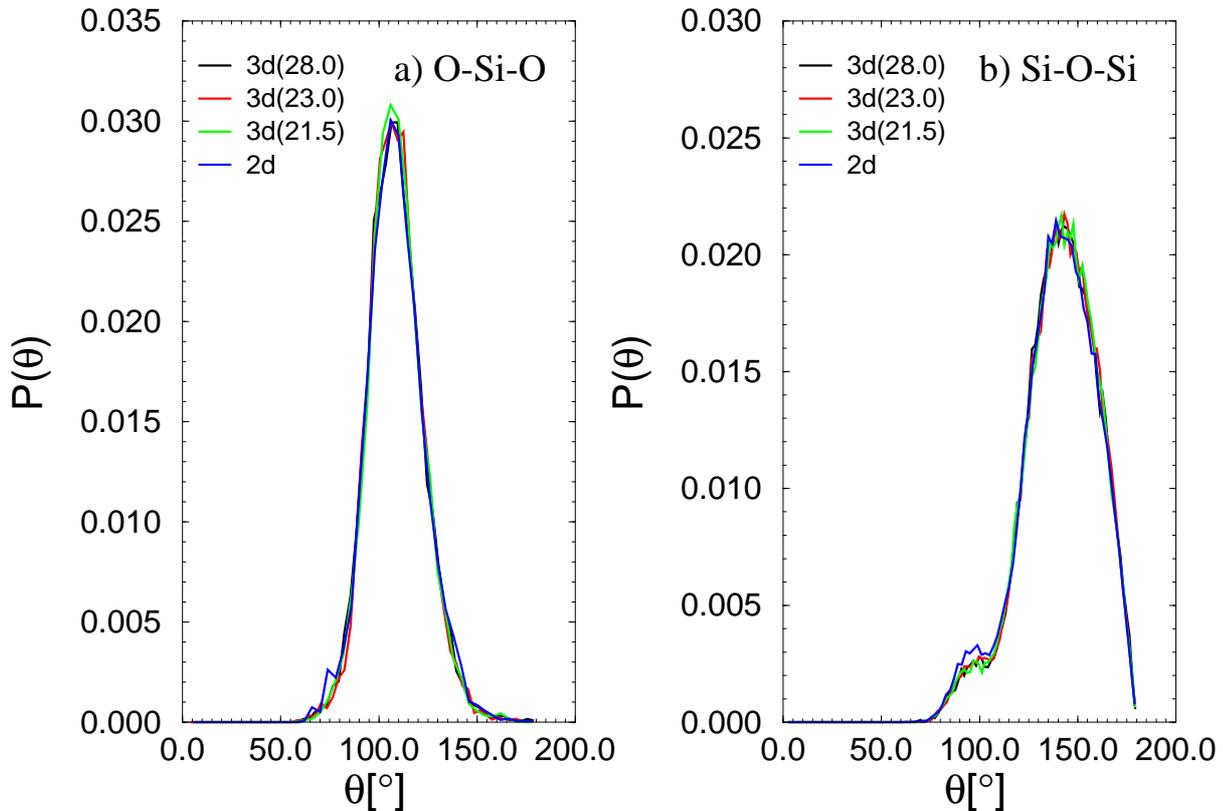


Abbildung 4.6: a) O-Si-O-Winkelverteilung und b) Si-O-Si-Winkelverteilung an der Oberfläche der Systeme mit $L_z=28.0 \text{ \AA}$, 23.0 \AA und 21.5 \AA sowie des Systems mit PRB in zwei Dimensionen (2d).

[16, 29, 36, 77, 85–90]. Auch bei unseren Simulationen kann man unabhängig vom verwendeten Leerraum und trotz Mitnahme der periodischen Randbedingungen in allen drei Raumrichtungen einen Peak bei ungefähr 108° erkennen (siehe Abbildung 4.6). Die im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel geringe Verschiebung zu einem etwas kleinerem Winkel hin wurde auch früher schon sowohl bei Bulk- wie auch bei Oberflächensimulationen beobachtet [77, 79]. Bei diesen Simulationen stellte sich heraus, daß diese Abweichung nicht durch Oberflächeneffekte, sondern im wesentlichen aufgrund der relativ hohen Temperatur von $T = 3400 \text{ K}$ und der damit verbundenen Unordnung der Systeme zustandekommt. Hierbei nähert sich der O-Si-O-Winkel beim Abkühlen der Systeme immer mehr an den idealen Tetraederwinkel von 109.47° an [15, 79].

Der Si-O-Si-Winkel hingegen gibt die Lage der einzelnen Tetraeder zueinander wieder. Bei der Betrachtung dieser Winkelverteilung erkennt man neben einem Hauptpeak bei 142° noch einen kleinen Nebenpeak bei ungefähr 96° . Betrachtet man diese Winkelverteilung nun einmal

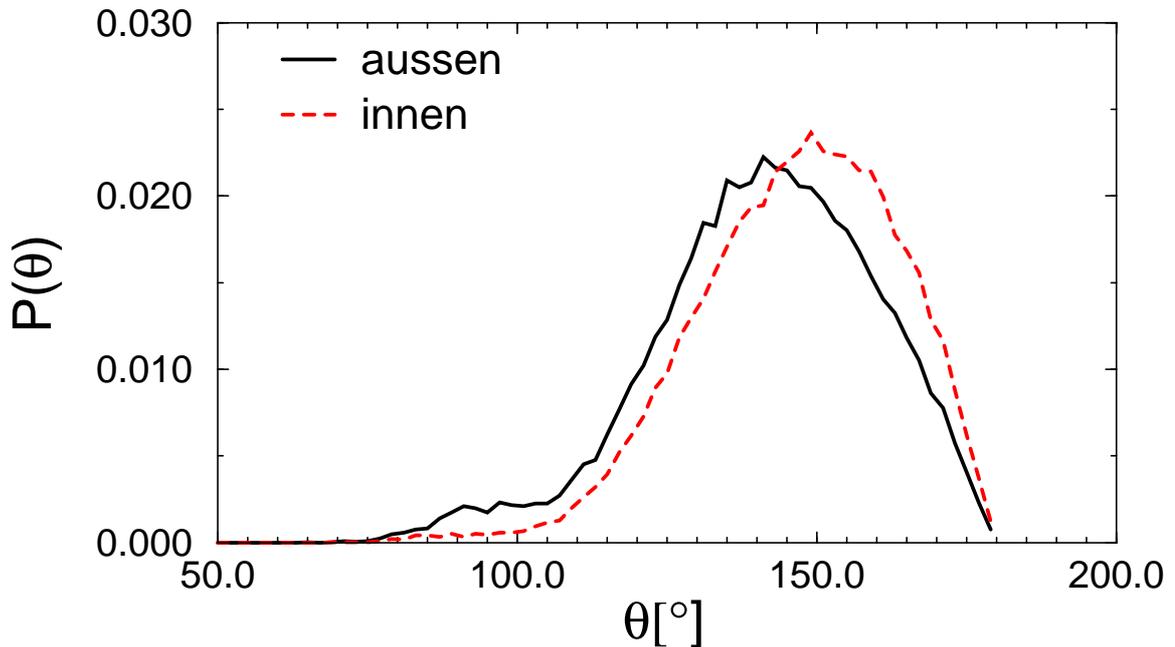


Abbildung 4.7: Vergleich der Si-O-Si-Winkelverteilung zwischen der Oberfläche und dem Inneren der Systeme mit $L_z=28.0$ Å.

getrennt für die Oberflächen- und die Bulkregion, so erkennt man, daß der kleine Nebenpeak bei 96° im wesentlichen nur für Atome an der Oberfläche auftritt. Desweiteren geht aus Abbildung 4.7 noch hervor, daß sich an der Oberfläche kleinere Si-O-Si-Winkel bilden [15, 16, 79]. Diese Effekte lassen sich durch die Änderung der Struktur des Systems an der Oberfläche erklären.

Ein typisches Verhalten von amorphen SiO_2 -Systemen ist die Bildung eines tetraedrischen Netzwerkes, welches durch Ringe unterschiedlicher Länge charakterisiert werden kann. Unter einem solchen Ring versteht man die kürzeste Verbindung von aufeinanderfolgenden Si-O-Bindungen, die bei dem jeweils gleichen Siliziumatom starten bzw. enden [79, 91, 92]. Hierbei wird als Länge eines solchen Ringes die Anzahl der Si-O-Bindungen, durch die der Ring gebildet wird, definiert (siehe Abbildung 4.8). Bei früheren Untersuchungen von Ringlängenverteilungen zeigte sich, daß bei α - und β -Kristobalit sich eine Struktur aus Ringen der Länge $n = 6$ bildet und bei α - und β -Quarz zusätzlich zu dieser Ringlänge auch noch Ringe der Länge $n = 8$ beobachtet werden [92]. Wie man anhand von Computersimulationen festgestellt hat, bleibt auch bei amorphen SiO_2 diese Netzstruktur relativ gut erhalten und man findet im Inneren der Systeme (Bulkssysteme) im wesentlichen Ringe der Länge $n = 5$, $n = 6$ und $n = 7$ [77, 79, 92].

An der Oberfläche des Systems kommt es nun aufgrund der fehlenden Nachbarn (periodi-

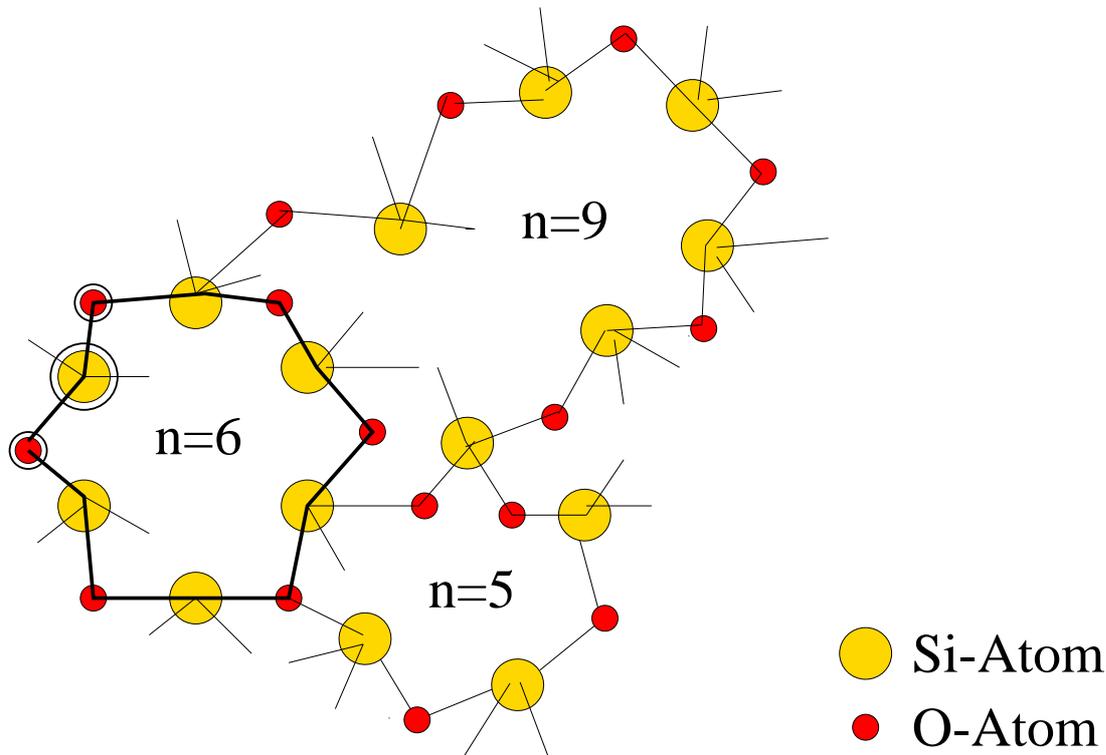


Abbildung 4.8: Skizze zur Definition der Ringlänge n

schen Bildern) in z -Richtung zur vermehrten Bildung von kleineren Ringen mit $n < 5$ (siehe Abbildung 4.9 kleines Bild links). Ein Bild von der Entstehung solcher Ringe kann man sich anhand der Präparation einer Oberfläche machen. Betrachtet man z.B. ein Bulksystem (PRB in drei Dimensionen) und nimmt für dieses System nun nur noch PRB in zwei Raumrichtungen an, so entstehen an den Oberflächen des Systems relativ viele offene Ringe. Durch das Relaxieren der Oberflächensysteme klappen nun diese offenen Ringstrukturen zusammen und bilden somit im Vergleich zum Bulksystem deutlich kleinere Ringe (siehe Abbildung 4.9 kleines Bild rechts).

Anhand der Analyse der Ringlängenverteilungen kann man feststellen, daß die Ringlängenverteilungen der einzelnen Systeme ($L_z=28.0 \text{ \AA}$, 23.0 \AA und 21.5 \AA) im Rahmen der Statistik keine Unterschiede aufweisen (siehe Abbildung 4.9). Die Übereinstimmung der Ringlängenverteilung der einzelnen Systeme für den Bereich von $n < 4$ ist insbesondere im Hinblick auf die Untersuchung der Oberflächeneigenschaften der Systeme wichtig, da, wie auch schon in früheren Simulationen gezeigt wurde [15, 79], diese Ringlängen und die damit verbundene Netzstruktur eine typische Eigenschaft von SiO_2 -Oberflächen ist.

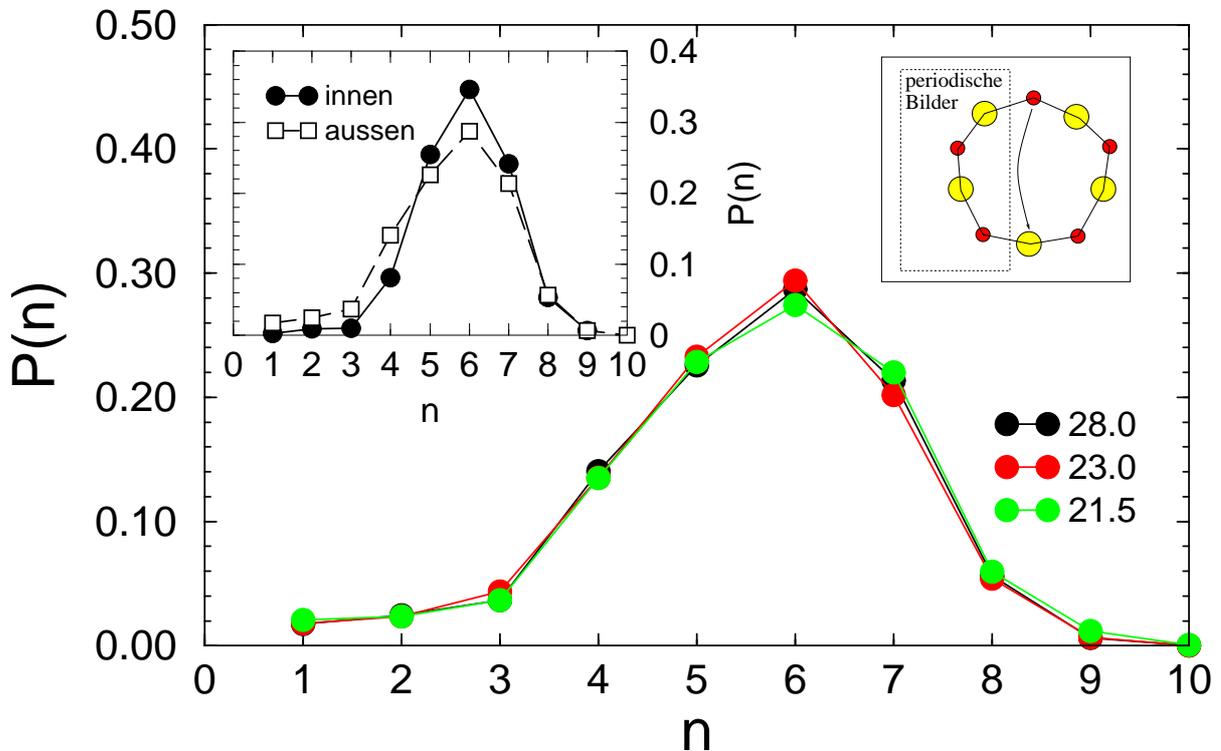


Abbildung 4.9: Ringlängenverteilung der Systeme mit $L_z=28.0$ Å, 23.0 Å und 21.5 Å; kleines Bild links: Ringlängenverteilung an der Oberfläche und im Inneren des Systems mit $L_z=28.0$ Å; kleines Bild rechts: Schema zur Entstehung von kleinen Ringen an der Oberfläche.

Eine Möglichkeit anhand von Winkelverteilungen auch Strukturen auf etwas größeren Längenskalen zu beschreiben, besteht in der Analyse des Si-Si-Si- und des O-O-O-Winkels (siehe Abbildung 4.10). Hierbei zeigt sich in beiden Fällen unabhängig vom untersuchten System eine stark ausgeprägte, vom untersuchten System unabhängige Zwei-Peak-Struktur. Sowohl für den Si-Si-Si- wie auch für den O-O-O-Winkel ist die Lage des ersten Peaks bei ungefähr 60° , wobei sich allerdings die Höhen der beiden Peaks deutlich unterscheiden. Dieses Verhalten läßt sich dadurch erklären, daß auf der einen Seite bei einer Ringlänge von $n=3$ sowohl die drei Sauerstoff- wie auch die drei Siliziumatome eines Ringes gleichseitige Dreiecke bilden, was bei dieser Ringlänge automatisch zu einem O-O-O- bzw. Si-Si-Si-Winkel von 60° führt, auf der anderen Seite aber unabhängig von der Ringlänge jeweils drei Sauerstoffatome eines SiO_4 -Tetraeders wiederum ein gleichseitiges Dreieck bilden. Dies führt dann letztendlich dazu, daß in der O-O-O-Winkelverteilung unabhängig von der Ringlänge immer einen Peak bei 60° auftritt, wohingegen man anhand des 60° Peaks in der Si-Si-Si-Winkelverteilung sofort über das Vorkommen und die Wahrscheinlichkeit (Höhe des Peaks) von 3er-Ringen Aussa-

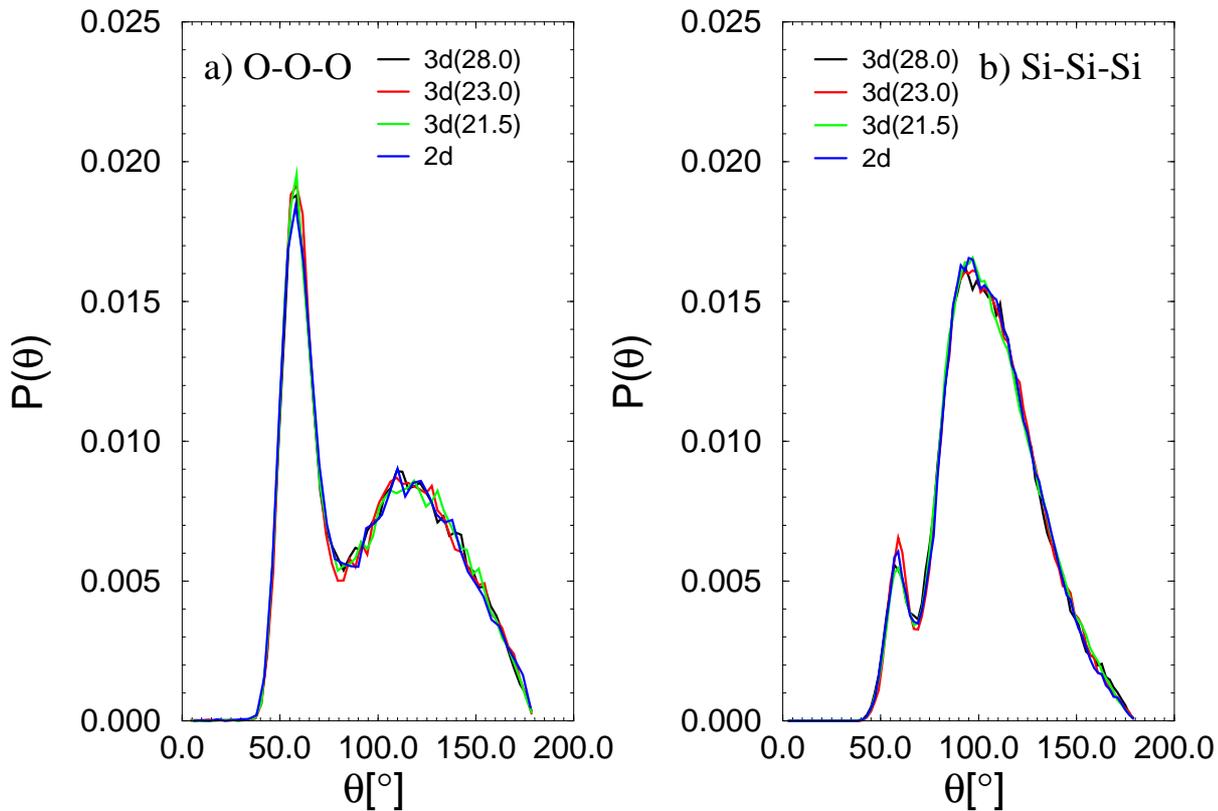


Abbildung 4.10: a) O-O-O-Winkelverteilung und b) Si-Si-Si-Winkelverteilung an der Oberfläche der Systeme mit $L_z=28.0 \text{ \AA}$, 23.0 \AA und 21.5 \AA sowie des Systems mit PRB in zwei Dimensionen (2d).

gen treffen kann. Wie sich nämlich in früheren Simulationen gezeigt hat, existiert bei reinen Bulksystemen (Anzahl der 3er-Ringe bei $T = 3400 \text{ K}$ vernachlässigbar ($P(n=3) \leq 0.01$)) in der Si-Si-Si-Winkelverteilung kein Peak bei 60° [15, 77, 79, 84].

Eine genauere Vorstellung von der Struktur der kleinen Ringe an der Oberfläche erhält man, indem man die mittlere Si-O-Bindungslänge in Abhängigkeit der Ringlänge ($\bar{r}_{\text{Si-O}}(n)$) berechnet. Hierzu wurde die Si-O-Paarkorrelationsfunktion für jede Ringlänge gesondert aufgenommen, wobei sich herausstellte, daß man den Verlauf des ersten Peaks der jeweiligen Paarkorrelationsfunktion relativ gut mit Hilfe von Gaußverteilungen anfitten kann. Mit Hilfe dieser Methode haben wir dann die jeweiligen $\bar{r}_{\text{Si-O}}(n)$ bestimmt und es zeigte sich (siehe Abbildung 4.11 a), daß unabhängig von der Ringlänge der verwendete Leerraum keinen Einfluß auf die mittlere Länge der Si-O-Bindungen besitzt. Desweiteren erkennt man ein Anwachsen der Si-O-Bindungslänge für $n < 5$. Dies läßt sich dadurch erklären, daß es bei der Bildung von kleinen Ringen aus rein geometrischen Gründen nicht möglich ist, den Abstand zwischen Atomen gleicher Sorte und gleichzeitig die Si-O-Bindungslänge ideal zu

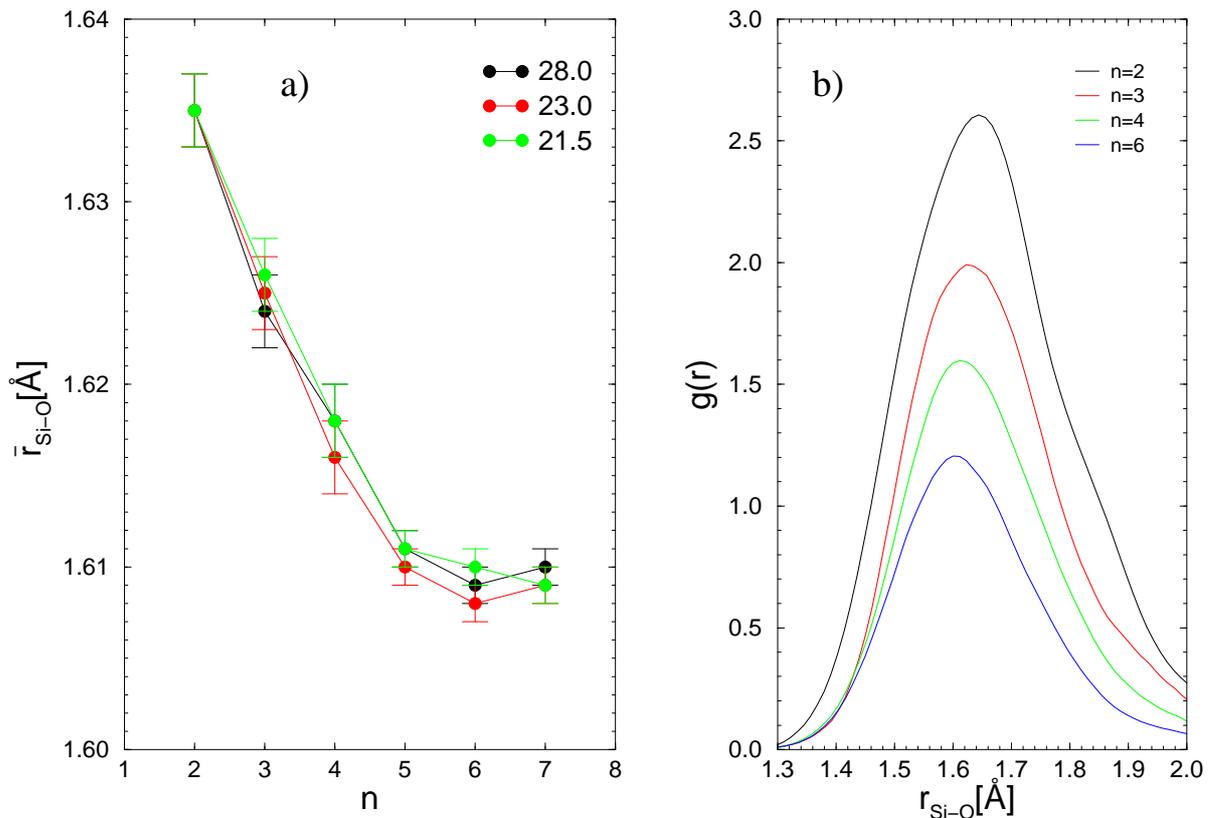


Abbildung 4.11: a) Si-O-Bindungslänge in Abhängigkeit der Ringlänge für Systeme mit $L_z=28.0 \text{ Å}$, 23.0 Å und 21.5 Å und b) $g(r)$ für jede Ringlänge getrennt aufgenommen ($L_z=23.0 \text{ Å}$).

wählen. Es kommt hier also, wie wir später in Kapitel 5 genauer zeigen werden, zu einem energetischen Wettkampf zwischen der idealen Bildung des Si-O-Abstandes und des Si-Si- bzw. O-O-Abstandes. Aufgrund dieser Konkurrenz dehnt sich auf der einen Seite die Si-O-Bindungslänge aus, wohingegen die O-O- und Si-Si-Abstände etwas kleiner werden. Dieser Effekt wird umso stärker, je kleiner die Ringlänge n wird [15, 79] und hat zur Folge, daß es zu einer Abnahme des mittleren Si-O-Si-Winkel für kleine Ringlängen kommt. Der kleine Nebenpeak bei 96° (siehe Abbildung 4.6 b) ist demnach auf die Bildung solcher kleinen Ringe und wie wir später in Kapitel 5 zeigen werden, insbesondere auf die Geometrie der 2er-Ringe zurückzuführen [15, 79]. Wie man anhand der Position des kleinen Nebenpeaks in der Si-O-Si-Winkelverteilung für die unterschiedlichen Systeme folgern kann (siehe Abbildung 4.6 b), bleibt demnach auch die Struktur der 2er-Ringe unabhängig von dem verwendeten Leerraum erhalten.

Die Bildung dieser kleinen Ringe (insbesondere $n = 2$ und $n = 3$) ist auch die Ursache für

die in Abbildung 4.1 zu erkennende Zunahme der Dichte nahe der Oberfläche. Wie man aus Abbildung 4.11 b leicht folgern kann, ist die Packungsdichte bei kleinen Ringen nämlich deutlich höher als bei größeren Ringlängen. Betrachtet man die Winkelsumme des n -Eckes ($\sum_{n\text{-Eck}}^{\text{Ring}} = n \cdot \text{O-Si-O-Winkel} + n \cdot \text{Si-O-Si-Winkel}$), welches ein Ring der Länge n bildet, so stellt man fest, daß die Ringe unabhängig ihrer Länge stark planar ausgerichtet sind ($\sum_{n\text{-Eck}}^{\text{Ring}} \approx \sum_{n\text{-Eck}}^{\text{planar}}$). Aufgrund dieser Beobachtung kann man für die Dichte eines 2er-Ringes

$$\rho_{2\text{er}} = \frac{m}{A} \approx \frac{2 \cdot m_{\text{O}} + m_{\text{Si}}}{A_{2\text{er}}} \quad \text{mit} \quad A_{2\text{er}} \approx r_{\text{O-O}} \cdot \sqrt{\frac{1}{4} r_{\text{O-O}}^2 + r_{\text{Si-O}}^2} \quad (4.3)$$

und für die Dichte eines 4er-Ringes

$$\rho_{4\text{er}} = \frac{m}{A} \approx \frac{4 \cdot m_{\text{O}} + m_{\text{Si}}}{A_{4\text{er}}} \quad \text{mit} \quad A_{4\text{er}} \approx 2 \cdot A_{2\text{er}} + r_{\text{O-O}}^2 \quad (4.4)$$

annehmen. Hierbei bezeichnet m_{O} und m_{Si} die Sauerstoff- bzw. Siliziummasse und r_{ij} die jeweiligen Atomabstände. Vergleicht man nun Gleichung (4.3) mit (4.4) so folgt daraus direkt, daß $\rho_{4\text{er}} < \rho_{2\text{er}}$ ist.

Die Vereinfachungen in der Berechnung der Coulombwechselwirkung durch die Mitnahme der periodischen Bilder in z -Richtung hat also weder Einfluß auf die Wahrscheinlichkeit der Bildung noch auf die Geometrie der kleinen Ringe. Gerade die Strukturen der kleineren Ringe, die nur an der Oberfläche der Systeme vorkommen, sind für die folgenden Untersuchungen von besonderer Bedeutung, da die kleinen Ringe aufgrund der oben beschriebenen Effekte eine relativ hohe potentielle Energie besitzen und sich hier die Frage stellt, ob die klassischen Simulationen mit Hilfe des BKS-Potentials die Geometrie und den damit verbundenen Energiezustand der kleinen Ringe richtig wiedergibt. Dies ist insbesondere deshalb von großer Bedeutung, da gerade solche energetisch ungünstigen Zustände im Hinblick auf die Wechselwirkung mit anderen Stoffen (z.B. Wasser) als sehr reaktiv gelten.

4.4 Koordinationszahlverteilung

Um ein noch genaueres Bild von der Struktur der Siliziumdioxid-Oberfläche zu gewinnen, haben wir die sogenannten Koordinationszahlverteilungen bestimmt. Zur Berechnung dieser Verteilung zieht man wieder den in Kapitel 3.2 mit Hilfe der jeweiligen Paarkorrelationsfunktion definierten nächsten Nachbarabstand zu Hilfe und zählt einfach ausgehend von einem Atom der Sorte α wieviele Atome der jeweilig anderen Sorte β sich innerhalb einer Kugel mit dem Radius $r_{\min}^{\alpha\beta}$ befinden. Diese Verteilung ist insbesondere im Hinblick auf mögliche Charakterisierungsmerkmale von SiO_2 -Oberflächeneigenschaften von großem Interesse.

Geht man auch bei dieser Größe von der Struktur eines idealen SiO_2 -Kristalls aus, so hätte jedes Siliziumatom genau vier Sauerstoffatome als nächste Nachbarn (ideale Tetraederstruktur; Si-O-Koordinationszahl $n_{\text{Si-O}} = 4$). Analog hierzu würde jedes Sauerstoffatom genau zwei benachbarte SiO_4 -Tetraeder miteinander verbinden (O-Si-Koordinationszahl $n_{\text{O-Si}} = 2$). Betrachten wir nun diese Koordinationszahlen für unsere Systeme, so sehen wir auch hier, daß im Inneren der Systeme unabhängig vom verwendeten Leerraum sowohl $n_{\text{O-Si}}$ wie auch $n_{\text{Si-O}}$ zu mehr als 98 % die jeweils ideale Koordinationszahl aufweisen (siehe Abbildung 4.12).

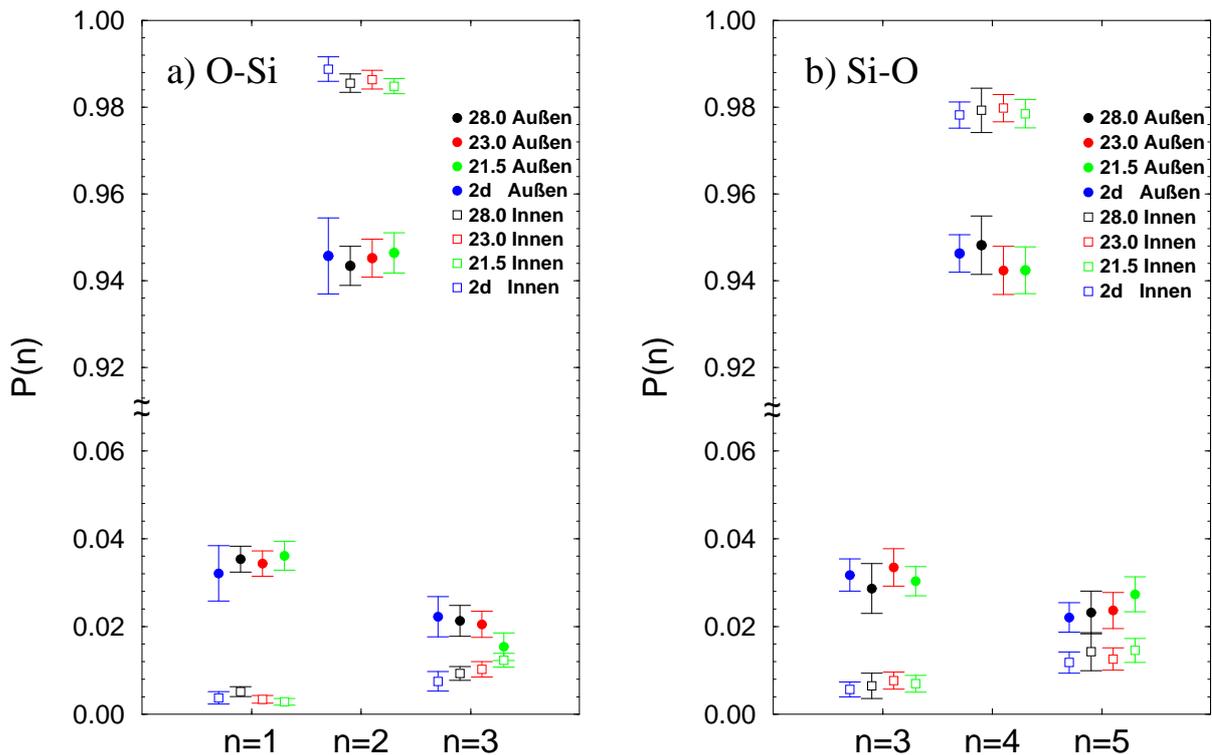


Abbildung 4.12: a) O-Si-Koordinationszahl und b) Si-O-Koordinationszahl für die Systeme mit $L_z=28.0 \text{ \AA}$, 23.0 \AA , 21.5 \AA und für das System mit PRB in zwei Dimensionen (2d), wobei eine zusätzliche Unterscheidung zwischen der Oberfläche (Außen) und dem Inneren der Systeme gemacht wurde.

An der Oberfläche der Systeme zeigt sich jedoch, daß die Anzahl der Koordinationszahldefekte (Abweichung von der jeweils idealen Koordinationszahl) sowohl für $n_{\text{O-Si}}$ wie auch für $n_{\text{Si-O}}$ deutlich zunimmt. Besonders stark ist hierbei das Anwachsen der unterkoordinierten Atome zu beobachten. So nimmt die Anzahl der unterkoordinierten Sauerstoffatome ($n_{\text{O-Si}} = 1$) an der Oberfläche im Vergleich zum Inneren der Systeme unabhängig vom betrachteten System um ungefähr einen Faktor acht zu, wohingegen sich die Anzahl der überkoordinierten Sauerstoffatome ($n_{\text{O-Si}} = 3$) um einen deutlich geringeren Faktor ändert. Ein

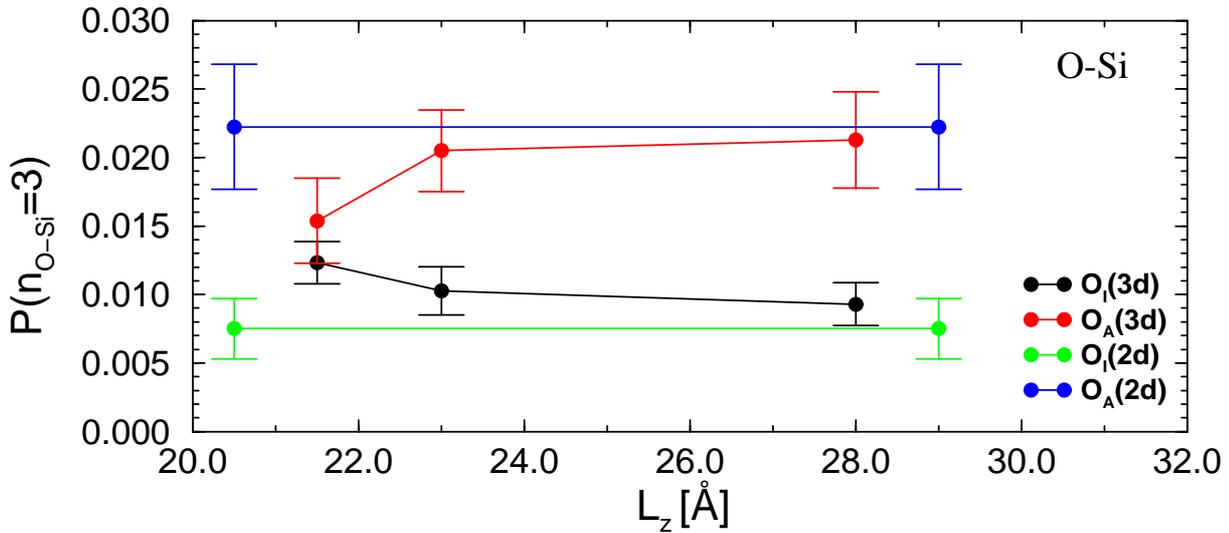


Abbildung 4.13: Wahrscheinlichkeit für eine Koordinationszahl von $n_{O-Si} = 3$ in Abhängigkeit der Systemgröße L_z an der Oberfläche ($O_A(3d)$) und im Inneren ($O_I(3d)$), wobei als Referenz noch die Werte für das System mit PRB in zwei Dimensionen eingezeichnet sind $O_{A,I}(2d)$.

ähnliches, wenn auch nicht ganz so stark ausgeprägtes

Verhalten, zeigt sich auch bei der Analyse der Koordinationszahlen der Siliziumatome (n_{Si-O}). Viel entscheidender für unsere weiteren Simulationen ist hierbei jedoch, das Verhalten der Koordinationszahlfdefekte in Abhängigkeit des verwendeten Leerraums in z -Richtung. Analysiert man zum Beispiel $P(n_{O-Si} = 3)$ in Abhängigkeit der Systemgröße in z -Richtung (L_z), so erkennt man, daß es insbesondere bei den Systemen mit $L_z=21.5$ \AA zu einem deutlichen Abweichen von $P(n_{O-Si} = 3)$ sowohl im Inneren als auch an der Oberfläche der Systeme im Vergleich zu den Werten der Systeme mit PRB in zwei Dimensionen kommt (siehe Abbildung 4.13), wohingegen diese Größe für die Systeme mit $L_z=23.0$ \AA sowohl im Inneren wie auch an der Oberfläche der Systeme im Rahmen der Statistik noch relativ gut mit den Werten der Systeme mit PRB in zwei Dimensionen übereinstimmen. Bei der genaueren Analyse der Abweichungen von $P(n_{O-Si} = 3)$ für die Systeme mit $L_z=21.5$ \AA zeigt sich im Vergleich zu den anderen Systemen auf der einen Seite eine Zunahme der Anzahl von überkoordinierten Sauerstoffatomen im Inneren der Systeme und auf der anderen Seite eine Abnahme von $P(n_{O-Si} = 3)$ an der Oberfläche. die Abnahme von $P(n_{O-Si} = 3)$ an der Oberfläche der Systeme mit $L_z = 21.5$ \AA läßt sich anhand der Ergebnisse der Siliziumdichteprofile der unterschiedlichen Systeme erklären. Hierbei hatte sich gezeigt, daß sich bei dem System mit $L_z=21.5$ \AA im Vergleich zu den Systemen mit größerem Leerraum die Siliziumatome an der

direkten Oberfläche etwas weiter außen anordnen und zugleich die Siliziumkonzentration in einem Bereich von $13.0 \text{ \AA} < z < 15.0 \text{ \AA}$ etwas geringer wird (Höhe des Überschingers ist bei dem System mit $L_z = 21.5 \text{ \AA}$ kleiner als bei den übrigen Systemen). Dies führt letztendlich dazu, daß sich die Sauerstoffatome im Bereich des Überschingers in einem Gebiet niedrigerer Siliziumkonzentration aufhalten und es somit zu einer Abnahme von $P(n_{\text{O-Si}} = 3)$ an der Oberfläche kommt.

Die Analysen, die wir in diesem Kapitel durchgeführt haben, zeigen, daß die Systeme mit $L_z = 23.0 \text{ \AA}$ in den untersuchten statischen Größen im Rahmen der Genauigkeit unserer Messungen keine Unterschiede im Vergleich zu den Systemen mit PRB in zwei Raumrichtungen aufweisen. Bei dem System mit $L_z = 21.5 \text{ \AA}$ dagegen konnten kleine Unterschiede im Dichteprofil und in den Koordinationszahlwahrscheinlichkeiten beobachtet werden. Aufgrund dieser Ergebnisse haben wir uns für die weiteren Simulationen dazu entschieden Systeme mit einer Ausdehnung in z -Richtung von $L_z = 23.0 \text{ \AA}$ zu verwenden.

Kapitel 5

Vergleich BKS - CPMD-Simulation

In diesem Kapitel wollen wir charakteristische statische Größen von amorphen SiO_2 -Systemen, die wir aus klassischen Molekulardynamiksimulationen mit Hilfe des BKS-Potentials berechnet haben, mit denen von *ab-initio*-Molekulardynamiksimulationen (Car-Parrinello-Methode) vergleichen. Hierbei ist zu beachten, daß aufgrund des immensen Rechenzeitaufwandes der Car-Parrinello-Methode nur eine sehr kleine Anzahl von unabhängigen Konfigurationen untersucht werden konnte. Um einen sinnvollen Vergleich beider Methoden zu gewährleisten, haben wir, ausgehend von der jeweils selben Konfiguration, eine BKS- und eine CPMD-Simulation durchgeführt. Als Ausgangspunkte dienten uns hierbei 125 Konfigurationen, welche wir mit Hilfe einer klassischen MD-BKS-Simulation bei einer Temperatur von $T = 3400$ K äquilibriert hatten. Bei der Untersuchung dieser Konfigurationen stellte sich heraus, daß man sie sehr gut durch die an der Oberfläche auftretenden Koordinationszahldefekte charakterisieren kann. Am häufigsten kamen Konfigurationen vor, welche an der Oberfläche

- keine Koordinationszahldefekte (Häufigkeit ca. 20 %),
- jeweils ein unterkoordiniertes Sauerstoff- und Siliziumatom (Häufigkeit ca. 23 %),
- oder ein über- und ein unterkoordiniertes Sauerstoffatom (Häufigkeit ca. 16 %)

aufwiesen (siehe Abbildung 5.1). Aus diesem Grund wählten wir für jeden dieser Oberflächentypen jeweils zwei Konfigurationen für unsere weiteren Simulationen aus.

Für die genaueren Untersuchungen unserer Systeme war es wichtig, zu ermitteln, nach welcher Zeit die Systeme bei der CPMD-Methode, ausgehend von einer mit Hilfe einer klassischen MD-BKS-Simulation äquilibrierten Konfiguration, benötigen, um einen stationären Zustand zu erreichen. Diese Zeit entspricht der Dauer, die ein System braucht,

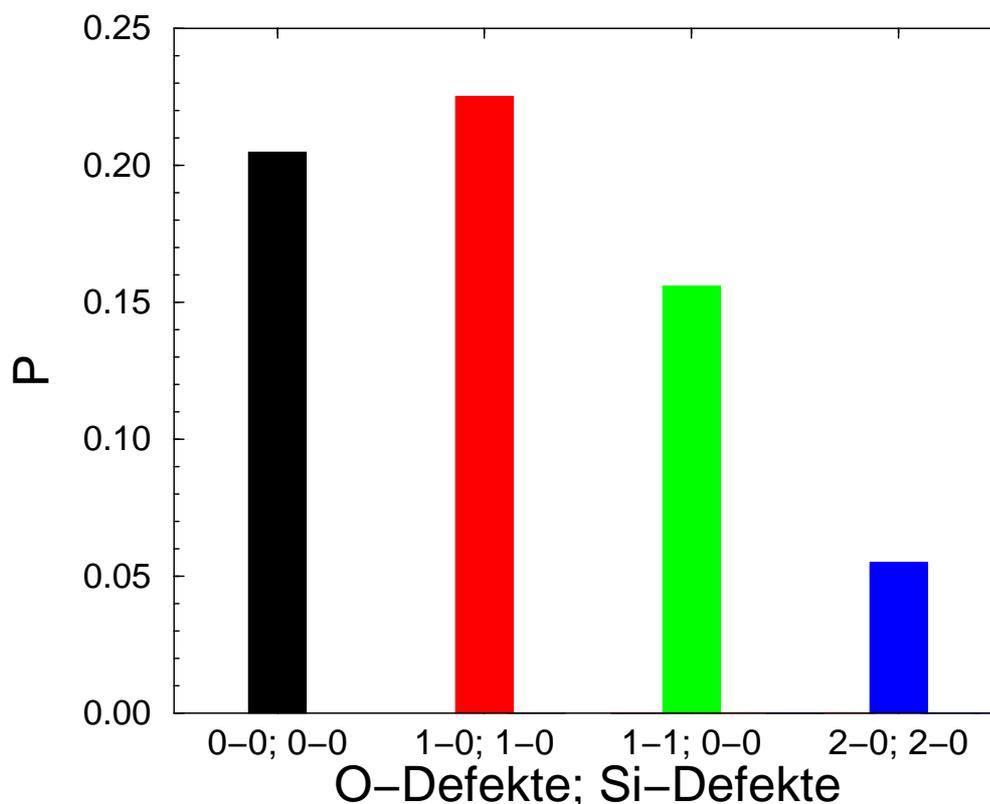


Abbildung 5.1: Koordinationszahldefekte an der Oberfläche von Systemen, die mit Hilfe von BKS-Simulationen erzeugt wurden. Hierbei stehen das erste Zahlenpaar für die Sauerstoff- und das zweite Zahlenpaar für die Siliziumdefekte. 0-0 bedeutet, daß das System keine Defekte für die jeweilige Atomsorte aufweist, 1-0, daß das System ein unterkoordiniertes Atom besitzt, 1-1, daß in dem System jeweils ein über- und ein unterkoordiniertes Atom der gleichen Sorte vorliegt und analog steht 2-0 für zwei unterkoordinierte Atome der gleichen Sorte. Aus Übersichtsgründen haben wir nur die vier Koordinationszahldefekte abgebildet, deren Wahrscheinlichkeit am größten ist. An den von uns untersuchten Oberflächen traten noch eine Vielzahl von weiteren Koordinationszahldefekten auf (z.B. 0-1, 0-1, 0-0, 1-1, usw.), deren Einzelwahrscheinlichkeit jedoch jeweils unter 5% betrug.

um lokale Unterschiede in der Struktur (Winkel und Abstände der Atome zueinander), die aufgrund der unterschiedlich verwendeten Potentiale auftreten können, zu realisieren. Aufgrund der relativ kurzen CPMD-Simulation muß man jedoch berücksichtigen, daß tatsächlich nur lokale Umstrukturierungen möglich sind und sich das Netzwerk auf großen Längenskalen während dieser Zeit nicht komplett relaxieren kann [29]. Die Temperatur wurde bei der CPMD-Methode durch die Kopplung der Systeme an ein Wärmebad reguliert. Dadurch wurde

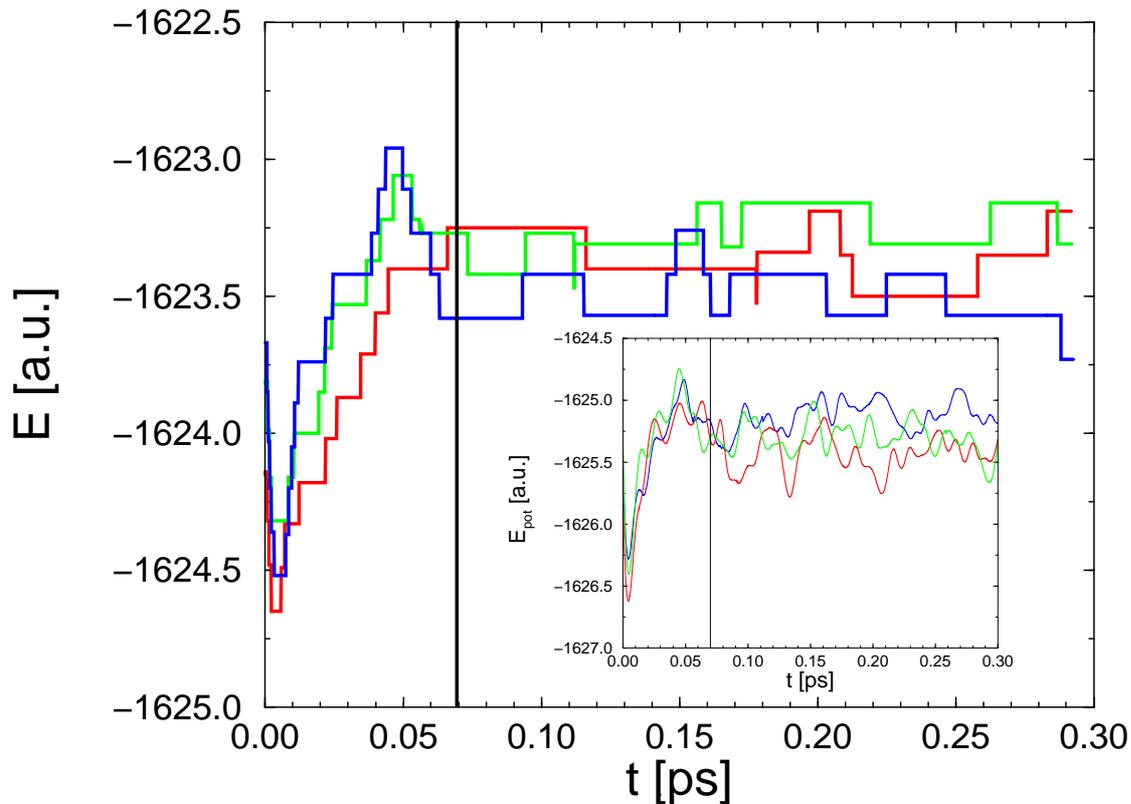


Abbildung 5.2: Energieverläufe von CPMD-Simulationen bei $T = 3400$ K. Inset: Verlauf der potentiellen Energie. Die senkrechten Striche charakterisieren jeweils den Zeitpunkt ($t = 0.07$ ps) ab dem sich die Systeme in einem stationären Zustand befinden (potentielle Energie bleibt im Rahmen der Schwankungen konstant).

sichergestellt, daß die Temperatur des Systems zu jeder Zeit in einem gewissen Bereich lag. Die Größe des Temperaturbereichs wurde hierbei direkt durch die Temperaturschwankungen bestimmt, die während einer BKS-Simulation bei $T = 3400$ K von äquilibrierten Konfigurationen auftreten. Der bei diesen Simulationen verwendete Thermostat reskaliert die kinetische Energie der Systeme bei unter- bzw. überschreiten des Temperaturbereichs so, daß das System auf die gewünschte Temperatur zurückgesetzt wird. In unseren Simulationen stellten wir eine Temperatur von $T = 3400$ K ein und erlaubten Schwankungen in einem Bereich von 3000 K bis 3800 K. Wie man deutlich aus Abbildung 5.2 erkennen kann, wird bei der CPMD-Simulation nach einer Zeit von ungefähr 0.07 ps ein stationärer Zustand erreicht. Der stufenförmige Verlauf der Energie in Abbildung 5.2 ist hierbei ein Artefakt des verwendeten Thermostaten.

Desweiteren untersuchten wir die Systeme auch bei einer Temperatur von $T = 300$ K. Hierbei ist zu beachten, daß diese Konfigurationen durch ein schnelles Abkühlen ($\Gamma = 2.8 \cdot 10^{12}$ K/s)

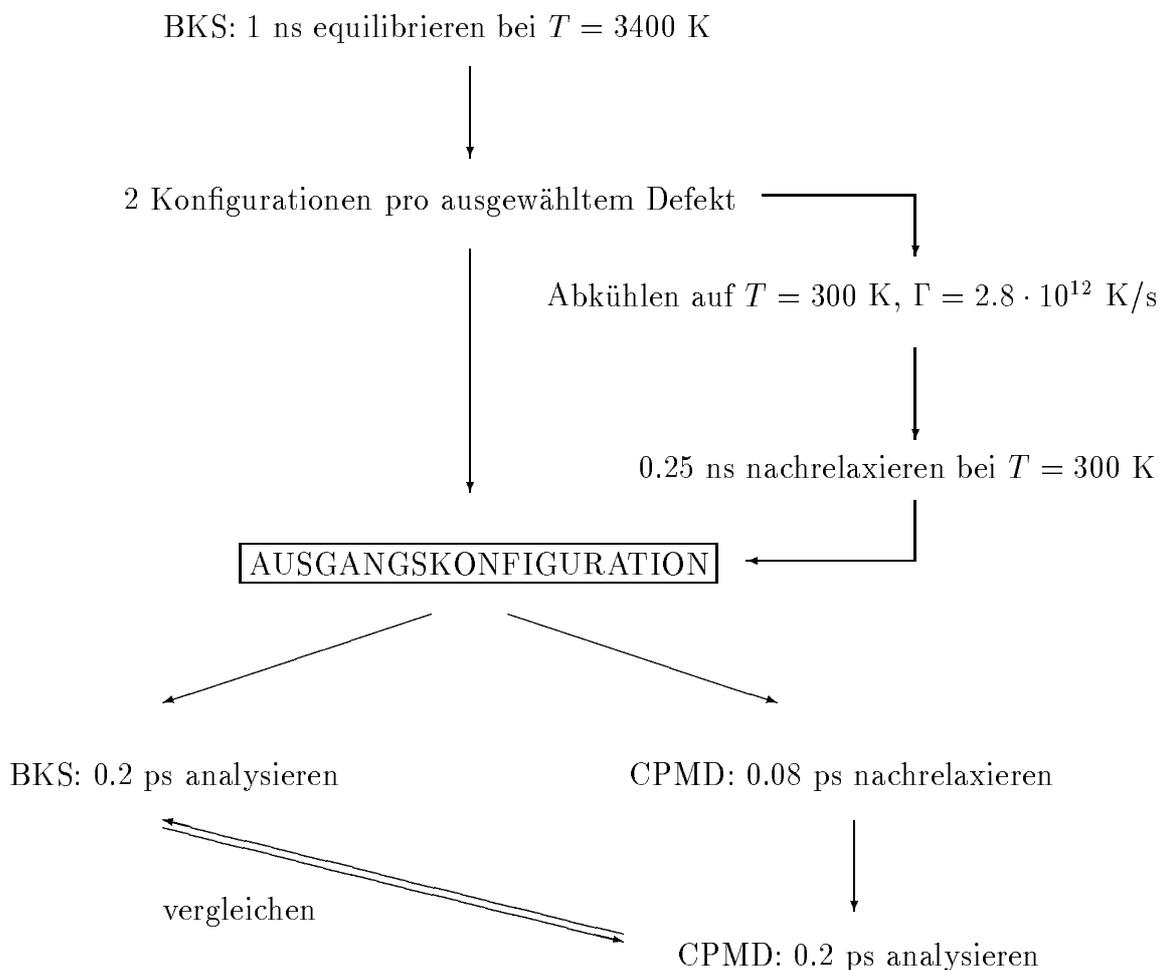


Abbildung 5.3: Schema BKS- / CPMD-Simulation

der bei $T=3400$ K mit Hilfe von BKS-Simulationen äquilibrierten Konfigurationen erzeugt wurden und sich die Systeme bei einer Temperatur von $T = 300$ K im Glaszustand befinden. Da Systeme, die sich in einem Glaszustand befinden auf der Zeitskala eines Experimentes nicht ins Gleichgewicht kommen können, hängt der Zustand dieser Systeme demnach stark von der jeweiligen Ausgangskonfiguration bei $T = 3400$ K ab. Weiterhin wurden die abgekühlten Systeme nochmals für eine Zeitdauer von $t = 0.25$ ns bei $T = 300$ K klassisch nachrelaxiert. Die so erhaltenen Konfigurationen dienen dann wiederum als Ausgangspunkt für die Vergleiche zwischen klassischer und *ab-initio*-Simulation.

Die Berechnung aller statischen Größen erfolgte bei beiden Methoden (BKS und CPMD) sowohl für $T = 300$ K wie auch für $T = 3400$ K anhand einer Mittelung über 200 äquidistante Konfigurationen, die man anhand von Simulationen von jeweils 0.2 ps erzeugt hatte. Hier-

bei wurden bei der CPMD-Methode aufgrund des Energieverlaufes (siehe Abbildung 5.2) die Systeme erst über eine Zeit von 0.07 ps nachrelaxiert, wohingegen bei der BKS-Simulation sofort mit der Analyse begonnen wurde (siehe Abbildung 5.3).

Der Rechenaufwand für die Simulation einer Konfiguration (0.2 ps) betrug

- BKS: 1 CPU-Minute (Pentium III)
- CPMD: 3.000 CPU-Stunden (Cray T3E, 1 Prozessor),
wobei die Simulationen parallel auf 16 Prozessoren berechnet wurden.

Der Rechenaufwand der CPMD-Methode macht deutlich, daß es uns nur möglich war eine sehr begrenzte Anzahl von Simulationen auf einer relativ kleinen Zeitskala (0.2 ps) durchzuführen.

5.1 Dichte und Ringverteilung

Durch den Vergleich der einzelnen Dichteprofile von klassischer BKS- und *ab-initio*-Simulation kann man erste Aussagen über die Unterschiede in den räumlichen Ausdehnungen der Systeme machen. Ein allgemeines Bild der räumlichen Ausdehnung erhält man, indem man das Gesamtdichteprofil bei $T = 3400$ K betrachtet. Hierbei erkennt man zwei wesentliche Unterschiede in den Ergebnissen der beiden Methoden (siehe Abbildung 5.4). Erstens sind die Systeme bei der *ab-initio*-Methode um $\Delta z_{\max} \approx 0.4 \text{ \AA}$ weiter in z -Richtung ausgedehnt, was sich dadurch erklären läßt, daß bei der klassischen BKS-Simulation die Dichte bei $p = 0$ und die Struktur der auftretenden Defekte an der Oberfläche nicht exakt reproduziert werden kann. Der zweite Unterschied besteht in der Höhe des Überschingers des Gesamtdichteprofiles bei ungefähr 14.0 \AA . Dieser ist bei der *ab-initio*-Methode ($\rho_{\max}^{\text{CPMD}} \approx 3.0 \text{ g/cm}^3$) deutlich weniger stark ausgeprägt als dies bei dem Profil der klassischen Simulation der Fall ist ($\rho_{\max}^{\text{BKS}} = 3.4 \text{ g/cm}^3$). Desweiteren ist die Lage des Überschingers aus den oben angeführten Gründen bei der *ab-initio*-Methode um ungefähr Δz_{\max} zu größeren z -Positionen verschoben. Die Packungsdichte an der Oberfläche der Systeme ist demnach bei der BKS-Methode im Vergleich zur *ab-initio*-Methode zu groß.

Für den Bereich von $z < 13.5 \text{ \AA}$, welcher ungefähr dem Inneren der Systeme (Bulkverhalten) entspricht, stimmen die Gesamtdichteprofile beider Methoden sehr gut überein.

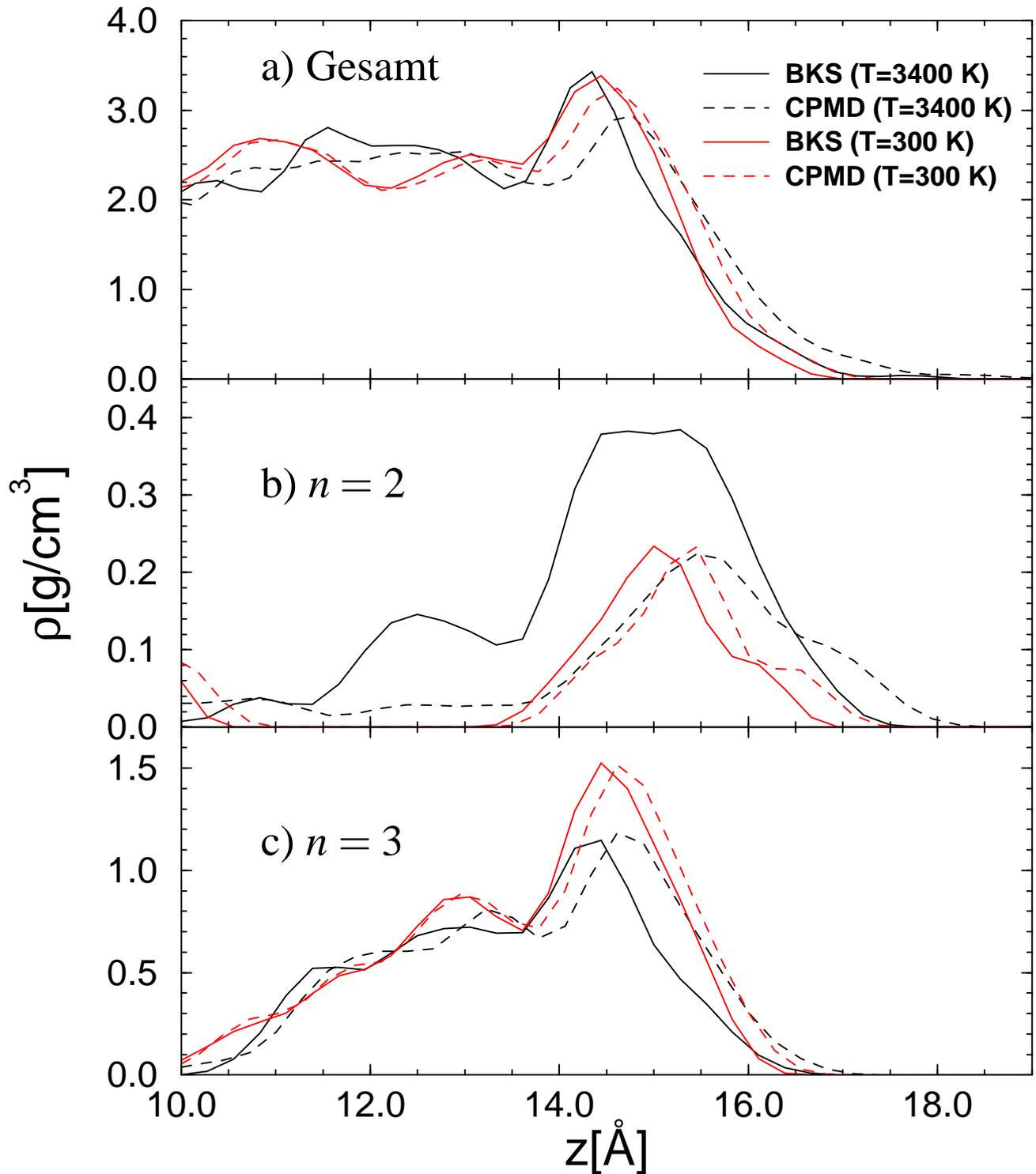


Abbildung 5.4: Dichteprofile in Abhängigkeit der z -Koordinate bei $T = 3400$ K und $T = 300$ K. a) Gesamtdichteprofile, b) Dichteprofile für $n = 2$ und c) Dichteprofile für $n = 3$ (zur Definition der Ringlängen n siehe Text).

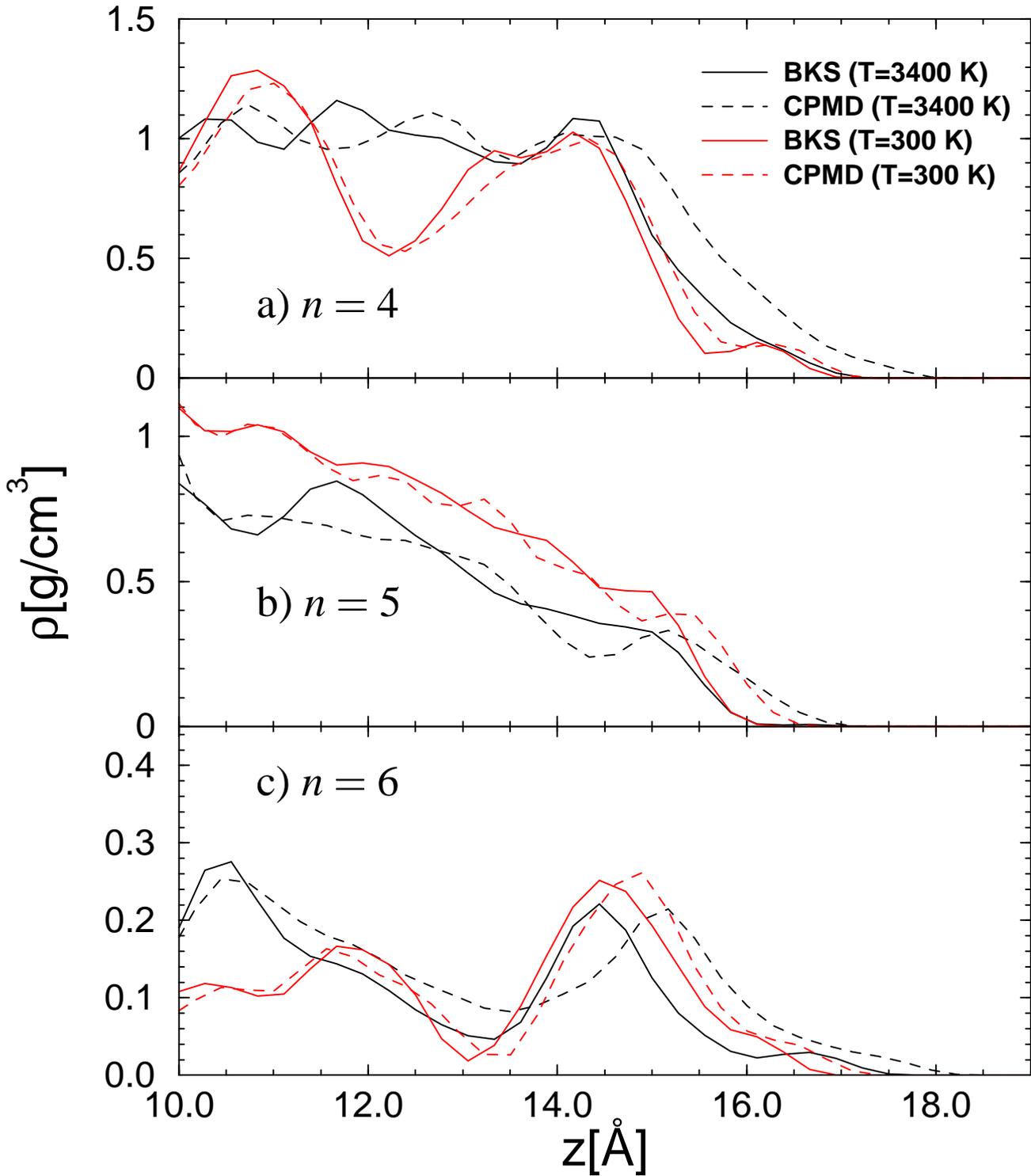


Abbildung 5.5: Dichteprofile in Abhängigkeit der z -Koordinate bei $T = 3400$ K und $T = 300$ K für verschiedene Ringlängen. a) $n = 4$, b) $n = 5$ und c) $n = 6$.

In diesem Bereich stellt sich in beiden Fällen eine Dichte von ungefähr 2.35 g/cm^3 ein (vgl. Kapitel 4.1 und siehe Abbildung 5.4(oben)). Demnach treten, was die Gesamtdichte der Systeme betrifft, nur Unterschiede im Bereich der Oberfläche der Systeme auf. Dies ist darauf zurückzuführen, daß kleine Ringe und die damit verbundenen Strukturen im wesentlichen nur an der Oberfläche vorkommen und für reine Bulksysteme die Strukturen von BKS- und CPMD-Simulationen gut übereinstimmen [29].

Um die Folgen dieser lokalen Unterschiede in der Dichte an der Oberfläche etwas genauer zu untersuchen, haben wir die Dichteprofile in Abhängigkeit der Ringlänge n aufgenommen (siehe Abbildung 5.4 und 5.5). Hierbei wurde jedes Atom der kleinsten Ringlänge an der es beteiligt war, zugeordnet. Für das Gesamtdichteprofil ergibt sich demnach

$$\rho(z) = \sum_{n=1}^{l_{\max}} \rho_n(z) \quad , \quad (5.1)$$

wobei $\rho_n(z)$ dem Dichteprofil der Ringlänge n und l_{\max} der größten auftretenden Ringlänge in dem jeweiligen zu untersuchenden System entspricht. Wie man deutlich anhand von Abbildung 5.4 erkennt, sind die relativen Unterschiede in der Höhe der Dichteprofile für Atome, die zu einer Ringlänge von $n = 2$ gehören zwischen den beiden Methoden am größten. Desweiteren sieht man deutlich, daß das Dichteprofil bei der klassischen Simulation für $n = 2$ in einem Bereich von 12.0 \AA bis 16.0 \AA deutlich oberhalb des Profils der CPMD-Simulation liegt, wohingegen für alle anderen Ringlängen die Dichteprofile der klassischen Simulation im Vergleich zu den CPMD-Dichteprofilen im wesentlichen nur zu kleineren z -Positionen verschoben sind. Hieraus ergibt sich, daß hauptsächlich Atome, welche zu 2er-Ringen gehören, zu dem Unterschied im Überschwinger der Gesamtdichteprofile zwischen BKS- und CPMD-Methode für $T = 3400 \text{ K}$ beitragen. Für die größere Ausdehnung der Systeme bei der CPMD-Simulation hingegen sind alle Atome, unabhängig von der Ringlänge, verantwortlich. Aus diesen Beobachtungen läßt sich schließen, daß alle Atome, unabhängig von der Länge des Ringes an dem sie beteiligt sind, durch lokale Umstrukturierungen der Systeme beeinträchtigt werden. Die Stärke dieser Beeinträchtigung ist jedoch abhängig von der betrachteten Ringlänge n . Hier zeigt sich, daß insbesondere Ringe der Länge $n = 2$ sehr stark durch lokale Umordnungen der Systeme, die während des Nachrelaxierens mit Hilfe der CPMD-Methode stattfinden, betroffen sind.

Obwohl sich die Systeme bei $T = 300 \text{ K}$ im Glaszustand befinden, kommt es aufgrund des Nachrelaxierens mit Hilfe der CPMD-Methode im Dichteprofil qualitativ zu denselben Veränderungen wie bei $T = 3400 \text{ K}$. Quantitativ sind die Unterschiede zwischen BKS- und CPMD-Profilen bei $T = 300 \text{ K}$ jedoch kleiner ($\Delta\rho_{\max}^{T=300} = 0.2 \text{ g/cm}^3$, $\Delta\rho_{\max}^{T=3400} = 0.4 \text{ g/cm}^3$ und $\Delta z_{\max}^{T=300} = 0.2 \text{ \AA}$, $\Delta z_{\max}^{T=3400} = 0.4 \text{ \AA}$). Dies läßt darauf schließen, daß durch das Nachrela-

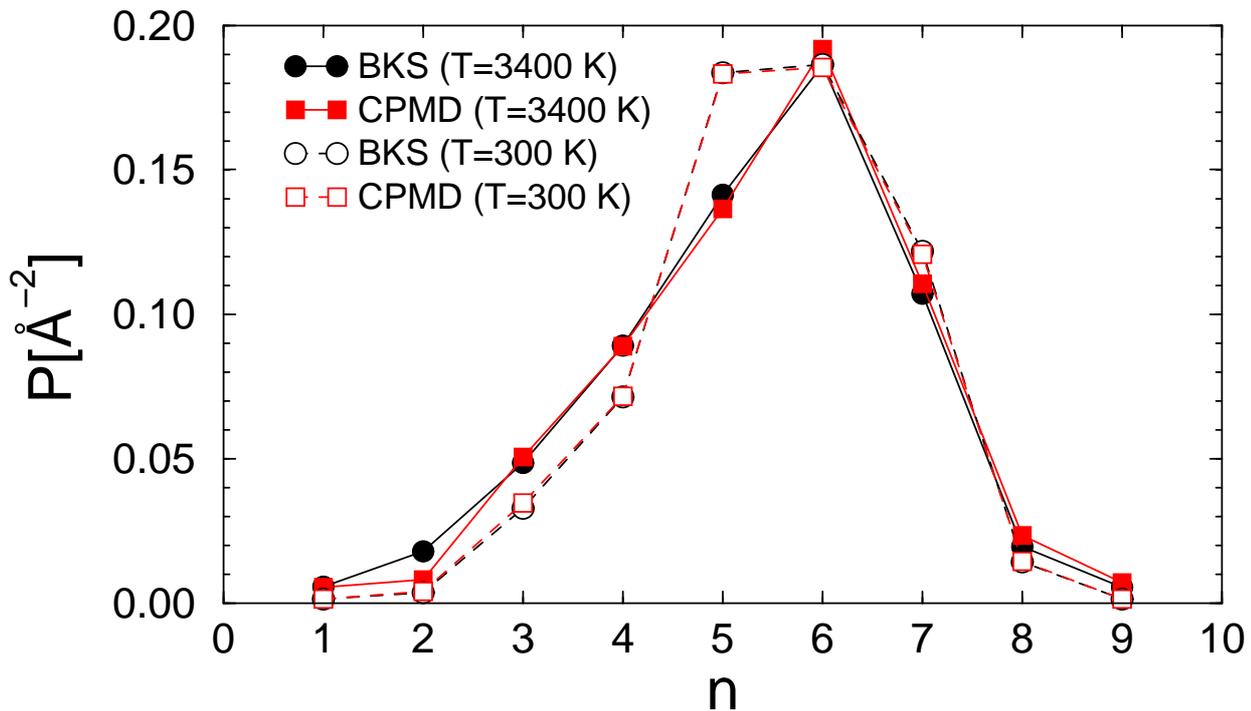


Abbildung 5.6: Ringverteilung bei $T = 3400$ K und $T = 300$ K.

xieren mit Hilfe der CPMD-Methode auch in der Glasphase deutliche Änderungen in der lokalen Struktur der Systeme entstehen und es bei $T = 3400$ K jedoch zu weiteren Änderungen kommt, die auf der betrachteten Zeitskala bei $T = 300$ K nicht mehr auftreten. Bei der Analyse der Dichteprofile in Abhängigkeit der Ringlänge zeigt sich bei einer Temperatur von $T = 300$ K, daß ein Unterschied in der Höhe des Überschwinger für $n = 2$ bei ungefähr 14.0 \AA , im Gegensatz zu $T = 3400$ K, nicht mehr erkennbar ist.

Betrachtet man sich nun noch die Fläche unter den Dichteprofilen bei $n = 2$ für die unterschiedlichen Methoden und Temperaturen, so ergibt sich, daß die Fläche unter dem klassischen Profil bei $T = 3400$ K deutlich größer ist als im Fall der CPMD-Simulation, wohingegen die Flächen unter den beiden Kurven für $T = 300$ K nahezu gleich groß sind. Hieraus wird deutlich, daß die Anzahl der 2er-Ringe im Fall der klassischen Simulation bei $T = 3400$ K deutlich größer und bei $T = 300$ K ungefähr gleich der Anzahl der 2er-Ringe bei der CPMD-Simulation sein muß (vgl. Abbildung 5.6). Hier zeigt sich, daß bei $T = 300$ K im Gegensatz zu $T = 3400$ K alle 2er-Ring Strukturen soweit eingefroren sind, daß sich auf der betrachteten Zeitskala durch das Nachrelaxieren mit Hilfe der CPMD-Methode keine neuen Ringstrukturen bilden können.

Ferner kann man an den Dichteprofilen der einzelnen Ringlängen sehr gut die Verteilung der

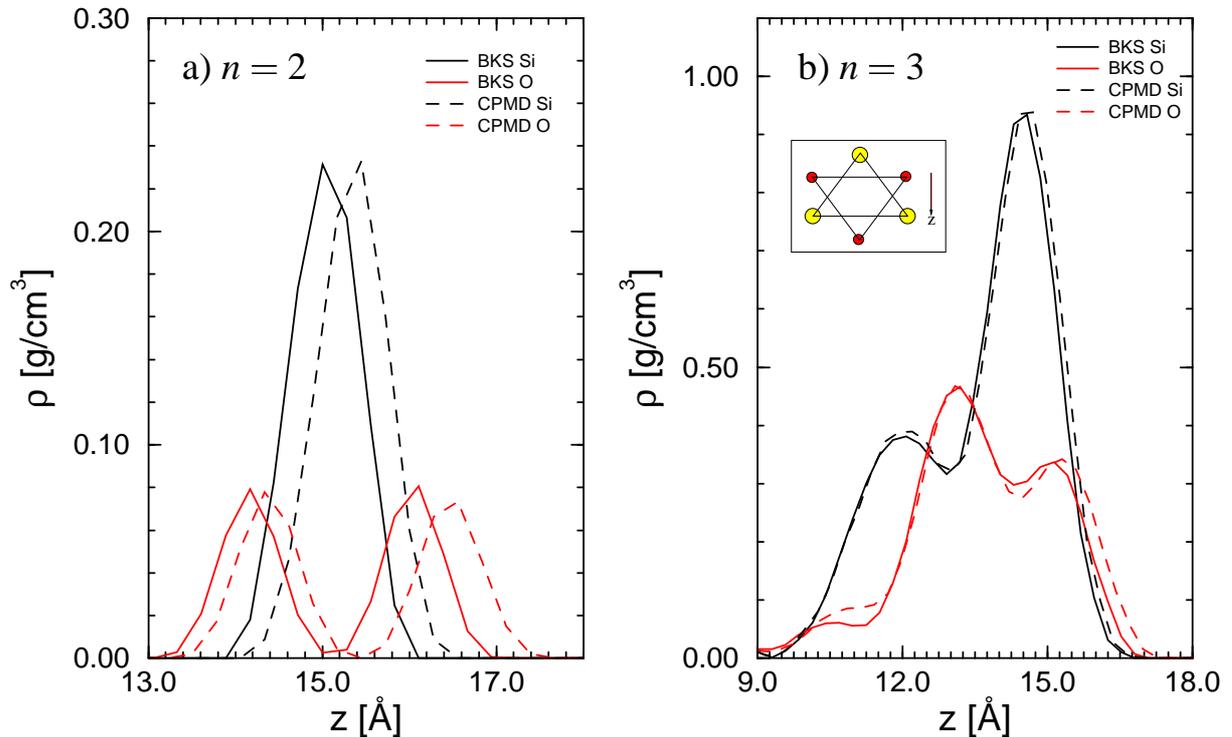


Abbildung 5.7: Dichteprofile in Abhängigkeit der z -Koordinate bei $T = 300$ K für Silizium- und Sauerstoffatome getrennt voneinander aufgenommen: a) $n = 2$ und b) $n = 3$ (Inset: Schematische Darstellung der Orientierung der Atome eines 3er-Ringes).

Ringe in unseren Systemen ablesen. So ergibt sich, daß Atome, welche zu einem 2er-Ring gehören, sich nur an der direkten Oberfläche des Systems ($z > 13.0$ Å) befinden und auch Atome, die zu 3er-Ringen gehören nur Positionen von $z > 10$ Å haben. Diese Atome reichen zwar im Vergleich zu Atomen, die an 2er-Ringen beteiligt sind, aufgrund der größeren Ausdehnung dieser Ringe etwas weiter in die Systeme hinein, jedoch sieht man auch hier, daß diese Ringlänge fast ausschließlich an der Oberfläche unserer Systeme vorkommt [15, 16]. Die Reichweiten der kleinen Ringe ($n = 2, 3$) in die Systeme hinein ist hierbei im wesentlichen unabhängig von der Simulationstechnik. Alle größeren Ringe dehnen sich hingegen wiederum unabhängig von der Art der Simulationstechnik durch das gesamte System hindurch aus. Besonders auffällig ist hierbei das relativ starke Abfallen des Dichteprofiles für $n = 5$. Dieser Verlauf des Profils ist wohl darauf zurückzuführen, daß insbesondere Ringe der Länge $n = 5$ an der Oberfläche der Systeme aufbrechen und neue kleinere Ringe bilden. Ein möglicher Reaktionsmechanismus beim Aufbrechen eines solchen 5er-Ringes wäre das Zustandekommen eines 2er-Ringes in Kombination mit einem 3er-Ring.

Betrachtet man ferner das Dichteprofil für eine Ringlänge von $n = 2$ für die Sauerstoff- und

Siliziumatome getrennt voneinander (siehe Abbildung 5.7 a), so erkennt man bei einer Temperatur von $T = 300$ K sehr deutlich, daß das Dichteprofil der Sauerstoffatome zwei Maxima und das der Siliziumatome nur ein Maximum aufweist. Dies bedeutet, daß der Abstand der beiden Siliziumatome eines 2er-Ringes in z -Richtung sehr gering ist (der maximale Abstand zweier Siliziumatome kann nur so groß wie die Breite der Verteilung sein) und sie sich demnach parallel zur xy -Ebene anordnen. Für die Orientierung der Sauerstoffatome ergibt sich aus dem Dichteprofil ein ganz anderes Bild. Vergleicht man den Abstand der beiden Maxima in dem Sauerstoffdichteprofil eines 2er-Ringes (BKS ≈ 2 Å, CPMD ≈ 2.25 Å) (siehe Abbildung 5.7 a) mit der Lage des ersten Maximums in der Sauerstoff-Sauerstoff-Paarkorrelationsfunktion (BKS ≈ 2.18 Å, CPMD ≈ 2.45 Å) (siehe Abbildung 5.13), so erkennt man, daß sowohl für die klassische BKS-Simulation als auch für die CPMD-Methode der Abstand der Sauerstoffatome in z -Richtung fast dem Gesamtabstand der beiden Atome entspricht. Die Sauerstoffatome eines 2er-Ringes sind demnach nahezu senkrecht zur Oberfläche orientiert [16].

Die genaue Analyse der Orientierung von 3er-Ringen ist aufgrund der komplexeren Struktur dieser Ringe etwas schwieriger. Aus Abbildung 5.7 b geht jedoch deutlich hervor, daß die Dichteprofile der Siliziumatome unabhängig von der Simulationsmethode eine ausgeprägte zwei Peak-Struktur aufweisen, wobei der erste Peak ($z \approx 12.0$ Å) ungefähr halb so hoch ist wie der zweite Peak ($z \approx 14.5$ Å). Aufgrund dieses Unterschiedes in der Höhe der beiden Peaks kann man davon ausgehen, daß eine Spitze des gleichseitigen Dreiecks, welches die drei Siliziumatome eines 3er-Ringes bilden, in das Innere der Systeme zeigt und daß die beiden äußeren Spitzen dieses Dreiecks ungefähr auf derselben z -Position liegen (siehe Inset von Abbildung 5.7 b).

Die Dichteprofile der Sauerstoffatome (siehe Abbildung 5.7 b) weisen wiederum unabhängig von der Simulationsmethode eine zwei Peak-Struktur auf. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß bei diesen Profilen der erste Peak ($z \approx 13.0$ Å) höher ist als der zweite Peak bei $z \approx 15.2$ Å. Außerdem ist der zweite Peak bei der CPMD-Methode im Vergleich zur BKS-Simulation etwas weiter nach außen verschoben. Der Grund für diese Verschiebung besteht darin, daß der Abstand von zwei Sauerstoffatomen eines 3er-Ringes bei der CPMD-Methode etwas größer ist als bei der BKS-Simulation (siehe Abbildung 5.13). Ähnlich wie bei der Analyse der Dichteprofile der Siliziumatome kann man auch bei den Sauerstoffatomen aufgrund der unterschiedlichen Höhe der beiden Peaks der Dichteprofile Rückschlüsse auf die Orientierung des gleichseitigen Sauerstoffdreiecks ziehen. Der Unterschied in der Höhe der beiden Peaks ist zwar bei den Sauerstoffatomen nicht so ausgeprägt wie bei den Siliziumatomen, trotzdem kann man davon ausgehen, daß unabhängig von der Simulationsmethode zwei Sauerstoffatome eines 3er-Ringes nahezu dieselben z -Position aufweisen, wohingegen das dritte Sauerstoffatom weiter außen im System liegt (siehe Inset von Abbildung 5.7 b).

Anhand dieser Analyse wird deutlich, daß durch das Nachrelaxieren mit Hilfe der CPMD-Methode die Orientierung und Lage der Ringe innerhalb der Systeme relativ unbeeinträchtigt bleibt und es, wie wir später noch genauer zeigen werden, lediglich zu Veränderungen der inneren Struktur der Ringe kommt.

Um nun nochmal ein genaueres Bild von den Unterschieden der Systeme in Bezug auf die unterschiedlichen Ringlängen zu gewinnen, haben wir für die beiden Methoden bei $T = 3400$ K und $T = 300$ K die Ringlängenverteilung aufgenommen (siehe Abbildung 5.6). Hierbei wird deutlich, daß die Kurven der einzelnen Methoden unabhängig von der betrachteten Temperatur für $n \neq 2$ sehr gut übereinstimmen. Im Falle von $n = 2$ sieht man weiterhin, daß hier nur für $T = 3400$ K ein Unterschied zwischen den Kurven der BKS- und der CPMD-Simulation auftritt. Dieses Verhalten haben wir schon anhand der Dichteprofile vermutet. Hiermit bestätigt sich, daß für den Unterschied im Überschwinger im Gesamtdichteprofil die Häufigkeit des Auftretens von 2er-Ringen die dominierende Rolle spielt. Desweiteren nimmt die Häufigkeit von 2er-Ringen im Falle der CPMD-Simulation nicht so stark wie im Falle der BKS-Simulation mit der Temperatur ab (siehe Tabelle 5.1). Hier scheint aufgrund der nicht exakten

	$T = 3400$ K			$T = 300$ K		
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
$P[\text{Å}^{-2}]$ (BKS)	0.006	0.018	0.049	0.001	0.004	0.033
$P[\text{Å}^{-2}]$ (CPMD)	0.006	0.008	0.051	0.001	0.004	0.035

Tabelle 5.1: Wahrscheinlichkeiten für das Vorkommen von Ringen der Länge n (siehe Abbildung 5.6).

Dichtebeschreibung an der Oberfläche der Systeme bei der klassischen Simulation eine 2er-Ringgeometrie bei hohen Temperaturen zu existieren, welche bei der CPMD-Simulation nicht vorkommt und bei tieferen Temperaturen auch im Falle der klassischen Simulation nicht stabil bleibt. Weiterhin interessant ist, daß die Anzahl von sogenannten "dangling bonds" (einfach koordinierte Sauerstoffatomen) unabhängig von der Simulationsmethode ist.

Betrachtet man nun nochmal den Überschwinger und den Abfall im Gesamtdichteprofil und versucht an diesen Verlauf eine Gaußkurve anzupassen (siehe Abbildung 5.8), so stimmen unsere Simulationsdaten mit den Fitkurven für $T = 300$ K sehr gut überein. Dieser gaußförmige Abfall im Dichteprofil wird auch bei endverankerten Polymerketten beobachtet [93] und scheint typisch für den Dichteabfall eines Mediums an einer freien Oberfläche zu sein. Bei $T = 300$ K gibt es lediglich für sehr große z -Positionen ($z > 16.0$ Å) kleine Abweichungen. Blicken wir nun nochmal zurück auf die Dichteprofile der einzelnen Ringlängen (siehe Abbildungen 5.4 und 5.5), so sieht man hier sehr deutlich, daß im wesentlichen Atome, die zu

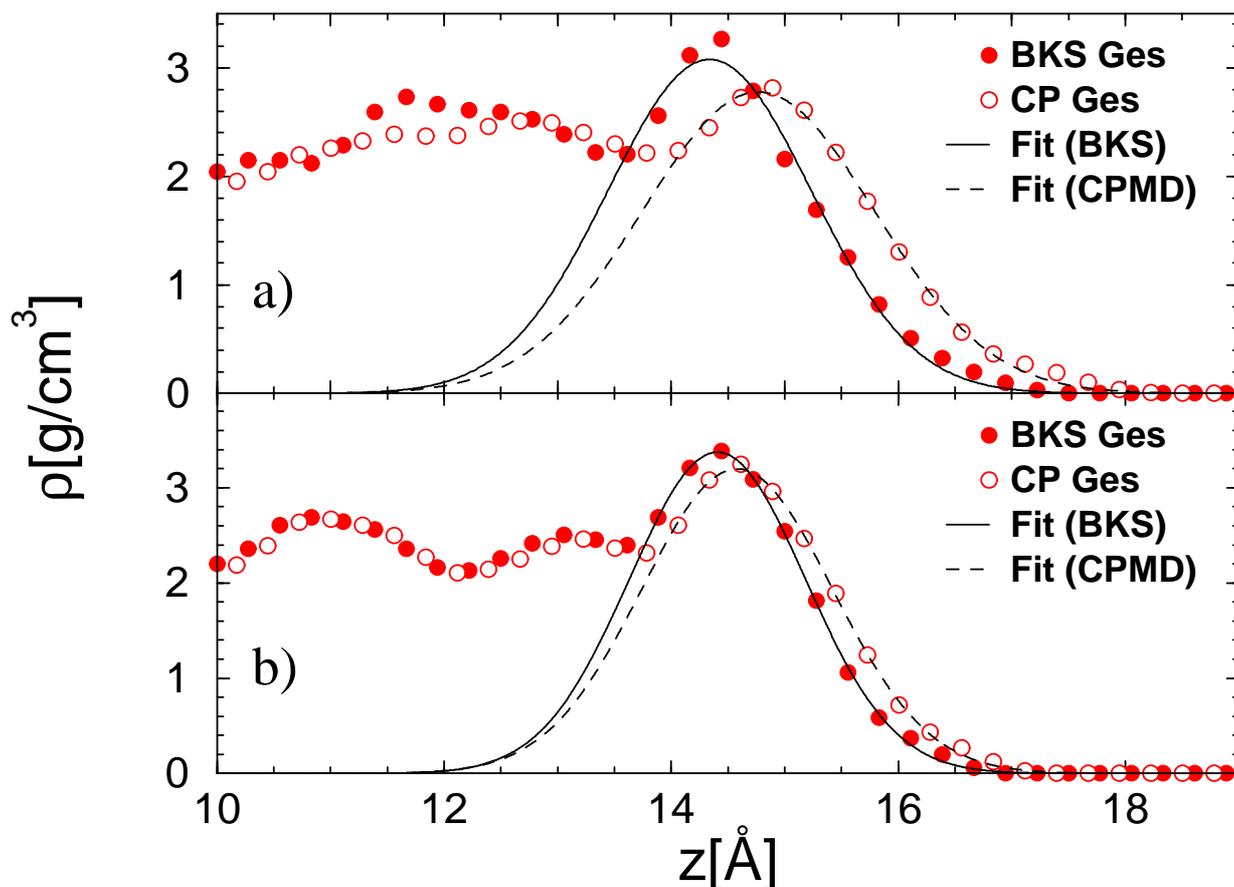


Abbildung 5.8: Gesamtdichteprofil und Gaußfits für a) $T = 3400$ K und b) $T = 300$ K.

2er-Ringen gehören, in diesem Bereich zu dem Gesamtdichteprofil beitragen. Desweiteren kann man anhand von Abbildung 5.8 auch erkennen, daß sich bei $T = 300$ K ein Layering der Dichte bis in das Innere des Systems fortsetzt [16]. Vergleicht man dieses Verhalten mit den Profilen bei $T = 3400$ K, so erkennt man, daß bei dieser hohen Temperatur das Layering bei weitem nicht so stark ausgeprägt ist. Eine weitere interessante Beobachtung liefert uns der Vergleich der Gaußfits mit unseren Simulationsdaten bei $T = 3400$ K. Im Falle der CPMD-Simulation stimmen auch bei der hohen Temperatur Gaußfit und Simulationsdaten sehr gut überein, wohingegen bei der BKS-Simulation es eine etwas größere Abweichung im Bereich der maximalen Dichte gibt. Betrachtet man auch hier das Dichteprofil für die Ringlänge von $n = 2$, so erkennt man sehr deutlich, daß bei dieser Ringlänge die Höhe des Peaks bei allen Kurven ausgenommen der BKS-Kurve bei $T = 3400$ K sehr gut übereinstimmen. Die Kurve der BKS-Simulation bei $T = 3400$ K hingegen liegt ungefähr um 0.2 g/cm^3 oberhalb den anderen, was auch ungefähr der Abweichung zwischen Gaußfit und BKS-Kurve in diesem Bereich entspricht. Demnach kann man vermuten, daß die Abweichungen der Dichteprofile an der Oberfläche vom idealen Gaußverhalten mit wachsender Anzahl von 2er-Ringen steigt.

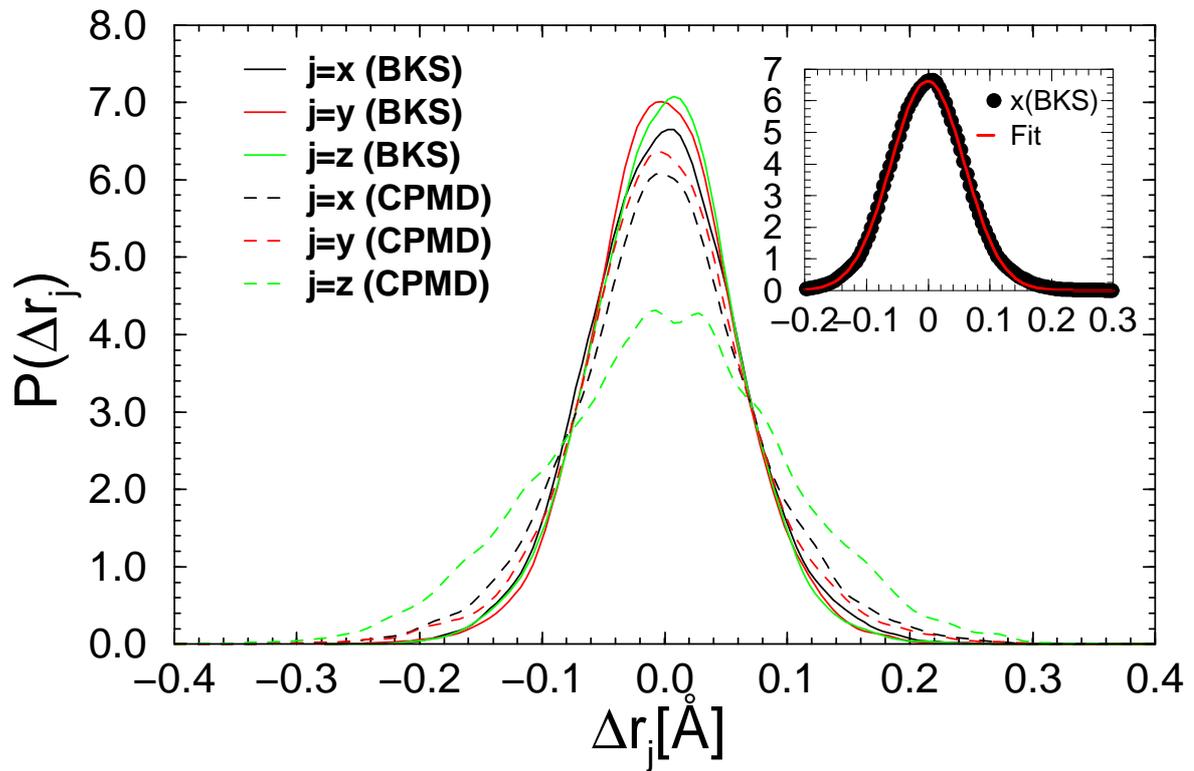


Abbildung 5.9: Häufigkeitsverteilung der Atompositionen um ihre Ruhelage für $T = 300$ K; $\Delta r_j = \sqrt{(r_{i,j}(t) - \bar{r}_{i,j})^2}$. Inset: Vergleich der Häufigkeitsverteilung in x -Richtung mit einem Gaußfit.

Ein noch besseres Verständnis dafür, wie sich die Systeme verändern, wenn man BKS-Konfigurationen mit Hilfe von CPMD-Simulationen nachrelaxiert, erlangt man, indem man das Verhalten der mittleren Positionen der einzelnen Atome genauer untersucht. Bei einer Temperatur von $T = 300$ K schwingen die Atome auf der betrachteten Zeitskala von $t = 0.2$ ps ungefähr vier bis fünfmal um ihre jeweilige Gleichgewichtslage. Mißt man die Häufigkeitsverteilung $P(\Delta r_j)$ mit $\Delta r_j = \sqrt{(r_{i,j}(t) - \bar{r}_{i,j})^2}$ und $j = x, y, z$, wobei $\bar{r}_{i,j}$ das zeitliche Mittel der jeweiligen Atomposition beschreibt, so kann man deutlich erkennen, daß diese für beide Fälle in allen drei Raumrichtungen einer Gaußverteilung entspricht (siehe Abbildung 5.9). Die Verteilungen sind hierbei so normiert, daß das Integral der Verteilungen eins ergibt. Die einzelnen Atome befinden sich also in einem lokalen harmonischen Potential. Die Stärke dieser lokalen harmonischen Potentiale ist bei der BKS-Simulation unabhängig von der Richtung, in der die Atome schwingen. Die Verteilungen der CPMD-Simulation stimmen für die Schwingungen parallel zur Oberfläche sehr gut mit den BKS-Resultaten überein. Senkrecht zur Oberfläche zeigen die Verteilungen ein etwas anderes Bild. Im Falle der BKS-Simulation kann man anhand der Verteilungen keinen Unterschied zwischen den Verläufen der Kurven parallel und

senkrecht zur Oberfläche machen, wohingegen bei der CPMD-Simulation die Verteilung in z -Richtung im Vergleich zu allen anderen Verteilungen etwas breiter ist. Wie wir schon anhand der Dichteprofile gezeigt haben, dehnen sich die Systeme während des Nachrelaxierens ($t = 0.07$ ps) mit Hilfe der CPMD-Variante etwas weiter in z -Richtung aus. Dieser Prozeß führt dazu, daß insbesondere die Atome an der Oberfläche zu Beginn der Untersuchung der CPMD-Konfigurationen eine etwas höhere kinetische Energie in dieser Richtung besitzen, so daß es zu einer Verbreiterung der Verteilung kommt.

Der Effekt, daß sich insbesondere die Teilchen an der Oberfläche beim Umschalten von der BKS- zur CPMD-Methode zu größeren z -Positionen bewegen, wird sehr deutlich, wenn man untersucht, inwieweit sich die mittleren Positionen der einzelnen Atome beim Nachrelaxieren (CPMD-Methode) verändern

$$\Delta\bar{r}_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sqrt{\left(\bar{r}_{i,j}^{\text{BKS}} - \bar{r}_{i,j}^{\text{CPMD}}\right)^2} \quad j = x, y, z \quad . \quad (5.2)$$

Wie man anhand von Abbildung 5.10 sehr gut erkennen kann, ist der Unterschied $\Delta\bar{r}_z$ für Atome, die sich an der Oberfläche befinden, am stärksten und entspricht ungefähr dem Unterschied in der Ausdehnung der Systeme (vgl. $\Delta z_{\text{max}}^{T=300}$). Desweiteren erkennt man anhand dieser Auftragung, daß sich die Atome parallel zur Oberfläche deutlich weniger stark verschieben und daß die Stärke dieses Effektes unabhängig von der mittleren z -Position des Atoms ist. Senkrecht zur Oberfläche wird die Abhängigkeit der Größe der Verschiebung von der mittleren z -Position der betroffenen Atome jedoch sehr deutlich. Hier ist der Effekt an der Oberfläche ungefähr dreimal so groß wie im Inneren der Systeme. Vergleicht man nun $\Delta\bar{r}_z$ mit $\Delta\bar{r}_{xy}$ so zeigt sich, daß auch im Inneren der Systeme $\Delta\bar{r}_z$ deutlich größer ist. Die Auswirkungen der starken Verschiebungen in z -Richtung an der Oberfläche der Systeme reichen also auch noch bis in das Innere der Systeme hinein, werden aber natürlich deutlich abgeschwächt. Betrachtet man die Veränderungen $\Delta\bar{r}_j$ nun noch für jede Atomsorte getrennt, so zeigt sich, daß parallel zur Oberfläche die Siliziumatome etwas weniger als die Sauerstoffatome durch das Nachrelaxieren beeinträchtigt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Sauerstoffatome im Vergleich zu den Siliziumatomen in einem SiO_4 -Tetraedernetzwerk in weniger tiefen lokalen Energieminima sitzen und somit eine höhere Beweglichkeit als die Siliziumatome haben [84]. Im Inneren der Systeme sind die Verschiebungen der Atome senkrecht zur Oberfläche ($\Delta\bar{r}_z$) für beide Atomsorten gleich groß. An der Oberfläche hingegen ist der Effekt für die Siliziumatome wieder deutlich geringer als für die Sauerstoffatome. Dies läßt sich im wesentlichen durch die beim Nachrelaxieren auftretenden Änderungen in der Struktur der kleinen Ringe erklären. Wie wir später noch zeigen werden, nehmen die 2er-Ringe bei den BKS-Simulationen eine Trapezform an, wohingegen die 2er-Ringe bei der CPMD-Methode ein nahezu ideales Quadrat bilden. Dies führt dann aufgrund der Orientierung der

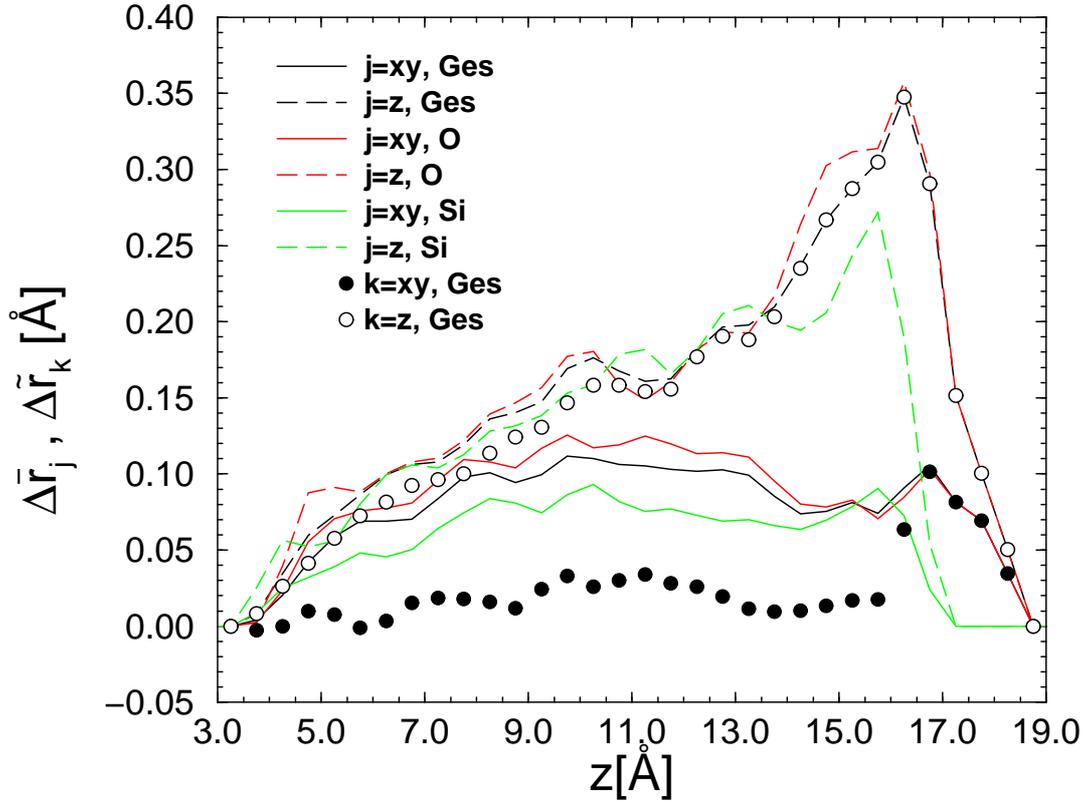


Abbildung 5.10: Veränderung des Schwerpunktes der Atome zwischen BKS- und CPMD-Methode bei $T = 300$ K; $\Delta\bar{r}_j$ (Linien); $\Delta\tilde{r}_k$ (Punkte).

2er-Ringe dazu, daß die Verschiebungen der z -Positionen, die beim Nachrelaxieren auftreten, bei Sauerstoffatome von 2er-Ringen größer ist als bei den jeweiligen Siliziumatomen. Um zu untersuchen, ob bei den Veränderungen der mittleren Positionen der Atome eine bestimmte Richtung ausgezeichnet ist, haben wir in Abbildung 5.10 noch zusätzlich die Werte für die Änderung des Schwerpunktes

$$\Delta\tilde{r}_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\bar{r}_{i,j}^{\text{CPMD}} - \bar{r}_{i,j}^{\text{BKS}}) \quad j = x, y, z \quad (5.3)$$

eingetragen (schwarze Punkte). Vergleicht man nun $\Delta\tilde{r}_j$ mit $\Delta\bar{r}_j$, so wird deutlich, daß im Inneren der Systeme parallel zur Oberfläche $\Delta\tilde{r}_j$ viel kleiner als $\Delta\bar{r}_j$ ist und $\Delta\tilde{r}_j$ nahezu um einen Wert von null schwankt. Die Werte für den Bereich von $z > 16.0$ Å kann man nicht in die nähere Analyse miteinbeziehen, da wir in diesem Bereich für jeden Meßpunkt nur maximal zwei Atome auswerten konnten. So läßt sich auch erklären, warum in diesem Bereich für die Meßwerte von $\Delta\tilde{r}_{xy}$ eine deutlichere Abweichung von der Nulllinie zu erkennen ist. Bei der Veränderung der mittleren Position der Atome parallel zur Oberfläche ist demnach

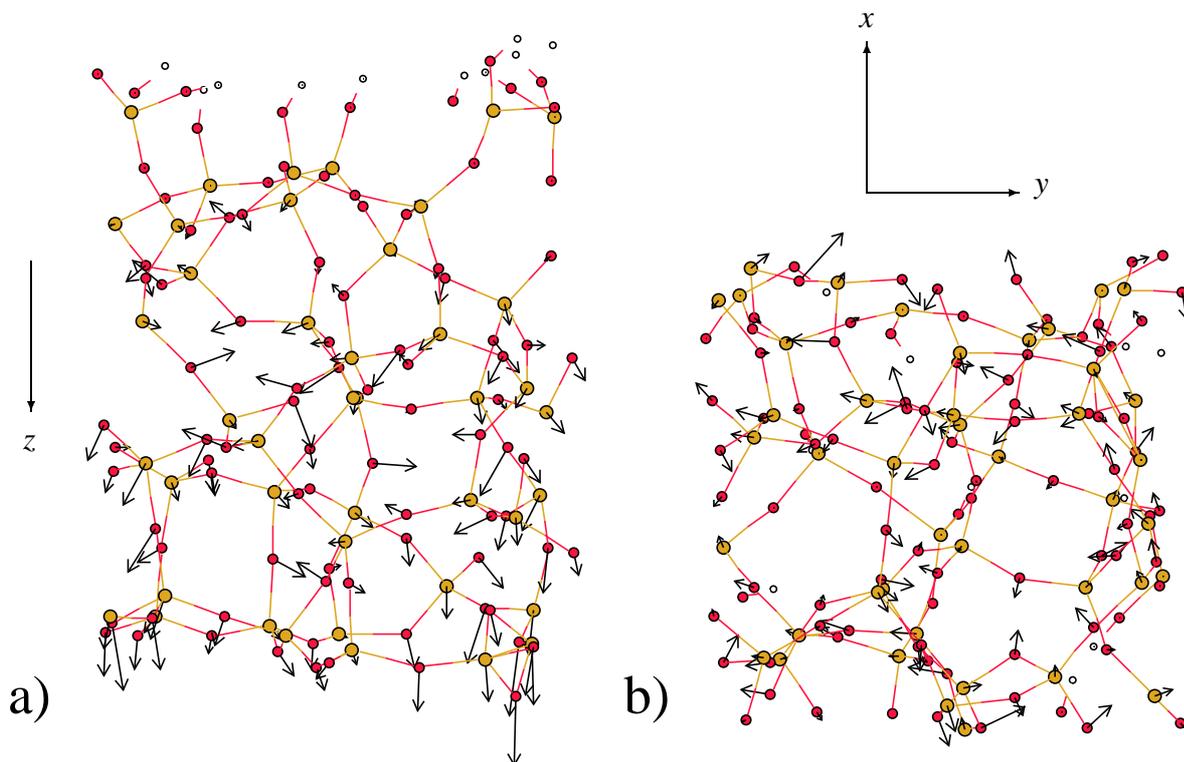


Abbildung 5.11: Schnappschüsse einer BKS-Konfiguration mit den mittleren Atompositionen. Pfeile entsprechen der Verschiebung, welche durch das Nachrelaxieren entsteht (Länge der Pfeile aus Gründen der Sichtbarkeit mit dem Faktor drei multipliziert). Rechtes Bild: Blick senkrecht zur Oberfläche; linkes Bild: Blick auf die Oberfläche.

keine Richtung ausgezeichnet. Bei der Betrachtung der mittleren z -Position der Atome ergibt sich allerdings ein völlig anderes Bild. Hier erkennt man deutlich, daß unabhängig von der z -Position der Atome, also auch bis ins Innere der Systeme hinein, $\Delta\tilde{r}_j$ nahezu $\Delta\bar{r}_j$ entspricht. Dies ist gleichbedeutend damit, daß bei den Veränderungen senkrecht zur Oberfläche die Atome im Fall der CPMD-Methode zu größeren mittleren z -Positionen verschoben werden. Stimmen die Werte für $\Delta\tilde{r}_j$ und $\Delta\bar{r}_j$ exakt überein, wie dies bei unseren Systemen an der Oberfläche der Fall ist (siehe Abbildung 5.10), so haben sogar alle Verschiebungen dieselbe Richtung. Betrachtet man nun noch die zwei Schnappschüsse aus Abbildung 5.11, so erkennt man deutlich, daß die Pfeile, welche die Verschiebung der mittleren Atompositionen zwischen BKS- und CPMD-Simulation wiedergeben, in Abbildung 5.11 b (xy -Ebene) im wesentlichen keine ausgezeichnete Richtung haben und im Vergleich zu Abbildung 5.11 a (z -Richtung) im Mittel auch deutlich kürzer sind. Anhand des linken Bildes kann man zusätzlich noch die Abhängigkeit der Stärke der Verschiebung (Länge der Pfeile) von der mittleren z -Position der

Atome ablesen. In den untersten zwei bis drei Atomschichten (direkte Oberfläche des Systems) haben alle Pfeile nahezu dieselbe Richtung und sind im Vergleich zu den Pfeilen im Inneren des Systems auch deutlich länger. Anhand dieser Beobachtungen kann man vermuten, daß es nicht nur, wie anhand der Dichteprofile angenommen wurde, zu Veränderungen der Geometrie der kleinen Ringlängen an der Oberfläche kommt, sondern vielmehr die Geometrie aller Ringlängen unabhängig von ihrer Lage in dem System durch die starken Reorientierungen, die an der Oberfläche auftreten, beeinflußt werden.

5.2 Paarkorrelationsfunktionen

Um eine Vorstellung von den Unterschieden beider Methoden bezüglich der inneren Struktur der Ringe zu erlangen, untersuchen wir sowohl die Paarkorrelationsfunktionen wie auch die Winkelverteilungen bei $T = 3400$ K und $T = 300$ K. Hierbei nehmen wir die einzelnen Größen, wie auch schon bei den Dichteprofilen, gesondert für jede Ringlänge auf. Für die einzelnen Paarkorrelationsfunktionen ermitteln wir jeweils den Abstand jedes Atoms zu den jeweiligen Atomen die zum gleichen Ring gehören:

$$g_{\alpha\beta}^n(r) = \mathcal{N}_{\alpha\beta} \left\langle \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \delta(r - |\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right\rangle, \quad (5.4)$$

wobei i und j jeweils Teilchen der Sorte α bzw. β in einem Ring der Länge n sind. Bei der Berechnung von $g_{\alpha\beta}^n(r)$ werden nur solche Atome berücksichtigt, die zu demselben Ring wie das Ausgangsatom i gehören. Da somit nicht jedes Atom, welches sich im Abstand r vom Ausgangsatom i befindet zu $g_{\alpha\beta}^n(r)$ beiträgt, wird bei der Bestimmung von $g_{\alpha\beta}^n(r)$ auf die Normierung mit $1/A$ ($A = 4\pi r^2$) verzichtet. Der Normierungsfaktor $\mathcal{N}_{\alpha\beta}$ ergibt sich direkt aus der Überlegung wieviele Nachbarn der Sorte β ein Atom der Sorte α in einem Ring der Länge n besitzt:

$$\mathcal{N}_{\alpha\beta} = \begin{cases} \frac{1}{n-1} & : \alpha = \beta \\ \frac{1}{n} & : \alpha \neq \beta \end{cases}. \quad (5.5)$$

Unabhängig von der Ringlänge und der betrachteten Paarkorrelationsfunktion ist somit $\int g_{\alpha\beta}^n(r) dr = 1$.

Bei der Betrachtung der einzelnen Paarkorrelationsfunktionen ($g_{\text{Si-O}}^n$, $g_{\text{O-O}}^n$ und $g_{\text{Si-Si}}^n$) sieht man sehr deutlich, daß das Verhalten dieser Größen und die Unterschiede zwischen den beiden Methoden sehr stark von den untersuchten Ringlängen n abhängen (siehe Abbildung 5.12-5.14). Bei der Analyse der Si-O-Paarkorrelationsfunktion, sieht man, daß unabhängig von der Temperatur und der Ringlänge die Positionen des ersten Peaks der CPMD-Kurven

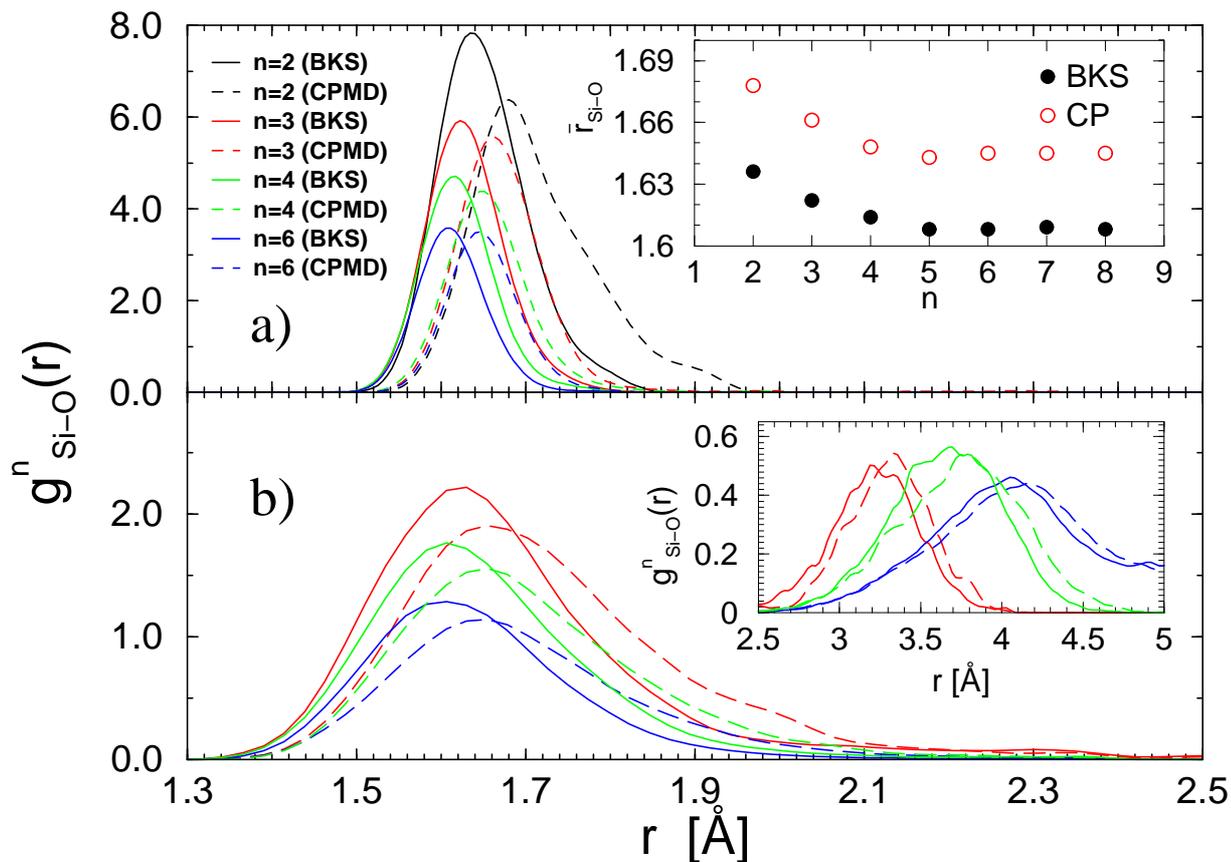


Abbildung 5.12: Si-O-Paarkorrelationsfunktion für Ringe der Länge n , a) $T = 300 \text{ K}$ (Inset: Werte für die Lage des ersten Maximums), b) $T = 3400 \text{ K}$ (Inset: $g^n_{\text{Si-O}}(r)$ für $r > 2.5 \text{ \AA}$).

im Vergleich zu den klassischen Resultaten um $\Delta\bar{r}_{\text{Si-O}} \approx 0.04 \text{ \AA}$ zu größeren Abständen verschoben sind (siehe Abbildung 5.12 a). Dieser Effekt wird noch deutlicher, wenn man die einzelnen Verläufe der ersten Maxima, wie schon in Kapitel 3, durch Gaußkurven anfittet und die somit erhaltenen Werte für $\bar{r}_{\text{Si-O}}$ in Abhängigkeit der Ringlänge n aufträgt (siehe Inset von Abbildung 5.12 a). Hierbei zeigt sich noch einmal sehr deutlich, daß sowohl bei den klassischen Resultaten wie auch bei der *ab-initio*-Simulation die mittlere Bindungslänge zwischen Atomen, die kleine Ringe bilden ($n < 5$) mit kleiner werdendem n zunimmt, wohingegen für große n die Bindungslänge nahezu konstant bleibt. Unabhängig von der betrachteten Ringlänge n erkennt man weiterhin, daß die Unterschiede der beiden so ermittelten mittleren Bindungslänge ebenfalls konstant sind. Auch die Breite der ersten Maxima beider Methoden stimmen im wesentlichen für alle Ringlängen von $n > 2$ gut überein. Lediglich bei einer Ringlänge von $n = 2$ erkennt man eine deutlich breitere Verteilung der CPMD-Kurven im Vergleich zu den klassischen Resultaten. Dies läßt darauf schließen, daß die 2er-Ring-Geometrie

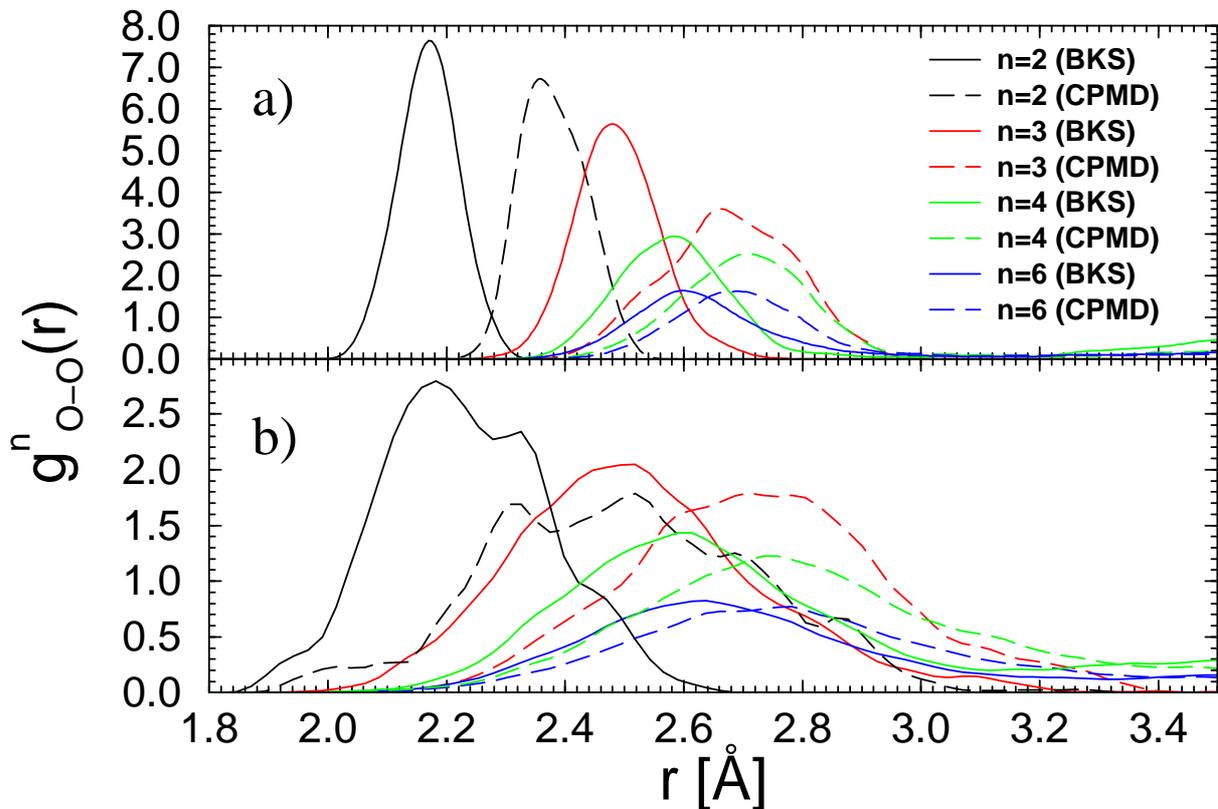


Abbildung 5.13: O-O-Paarkorrelationsfunktion für Ringe der Länge n , a) $T = 300$ K, b) $T = 3400$ K.

in einer *ab-initio*-Simulation kein so ausgeprägtes lokales Energieminimum besitzt wie bei der klassischen BKS-Simulation.

Vergleicht man anhand der Si-O-Paarkorrelationsfunktion den Abstand der übernächsten Nachbarn innerhalb eines Ringes, so wird deutlich, daß dieser Abstand viel stärker von der betrachteten Ringlänge n abhängt als dies bei der Bindungslänge der Fall war. Desweiteren ergibt sich, daß die Kurven der *ab-initio*-Simulation im Vergleich zu den klassischen Simulationen zu größeren Abständen verschoben sind. Allerdings ist diesmal die Größe der Verschiebung nicht mehr unabhängig von der untersuchten Ringlänge n (siehe Inset von Abbildung 5.12 b). Anhand dieses Verhaltens wird hier schon deutlich, daß bei dem Vergleich der beiden Simulationsarten nicht nur der Si-O-Abstand, sondern insbesondere auch die Geometrie der einzelnen Ringe durch die *ab-initio*-Simulation verändert wird.

Ein deutliches Indiz für die unterschiedlich starke Reorientierung der einzelnen Ringe ergibt sich aus der Betrachtung der O-O-Paarkorrelationsfunktion (siehe Abbildung 5.13). Im Gegensatz zur Si-O-Paarkorrelationsfunktion nimmt die Differenz in der Lage der Peak-Maxima

zwischen den BKS- und CPMD-Kurven mit kleiner werdender Ringlänge n zu. Dieser Effekt ist, wie man beim Vergleich zwischen Abbildung 5.13 oben und unten gut erkennen kann, temperaturunabhängig. Desweiteren zeigt sich, daß die Lage des ersten Peak-Maximums im Fall der CPMD-Kurven im wesentlichen nur bei einer Ringlänge von $n = 2$ von der Position der übrigen Ringlängen abweicht. Bei der reinen BKS-Simulation hingegen kommt es schon für Ringlängen mit $n < 4$ zu einer deutlichen Abnahme des O-O-Abstandes. Durch das Nachrelaxieren rein klassisch erzeugter Systeme mit Hilfe der CPMD-Methode, erfahren die Sauerstoffatome eine etwas stärkere Abstoßung untereinander. Diese Veränderung in der Stärke der Wechselwirkung hat besonders bei kleinen Ringen eine relativ große Auswirkung. Bei diesen Ringlängen ist es aus geometrischen Gründen nicht mehr möglich, daß sich alle Atomabstände (Si-O, O-O und Si-Si) in ihrem jeweiligen günstigsten Energiezustand befinden. Bei der Bildung von kleinen Ringen kommt es somit zu einer Deformation der beteiligten SiO_4 -Tetraeder. Da die Parameter des BKS-Potential jedoch anhand der Geometrie eines idealen SiO_4 -Tetraeders bestimmt wurden, beschreibt das BKS-Potential den Energiezustand der deformierten SiO_4 -Tetraeder von kleinen Ringen nicht exakt. In Kapitel 3 haben wir jedoch anhand von Dichteprofilen eindeutig aufgezeigt, daß kleine Ringe auch bei hohen Temperaturen im wesentlichen nur an der Oberfläche vorkommen, so daß diese Schwäche des BKS-Potentials bei reinen Bulksimulationen keine Auswirkungen auf die Struktur der Systeme hat.

Betrachtet man sich unter diesem Aspekt den Abstand, den zwei nächste Nachbarn von Siliziumatomen in unseren Systemen einnehmen (siehe Abbildung 5.14), so erkennt man, daß dieser Abstand bei $T = 3400$ K unabhängig von der Ringlänge ($n > 3$) zwischen den beiden Simulationstechniken (BKS und CPMD) gut übereinstimmt. Nur bei $n = 2$ kann man einen kleinen Unterschied erkennen (siehe Abbildung 5.14). Für $n = 2$ ist die genaue Analyse dieser Größe aufgrund der geringen Anzahl von 2er-Ringen in unseren Systemen und der damit verbundenen kleinen Anzahl von Messungen des Si-Si-Abstandes sehr schwierig. Betrachtet man jedoch $g_{\text{Si-Si}}^2(r)$ bei $T = 300$ K (siehe Abbildung 5.14 b), so zeigt sich, daß die Breite der Verteilung bei der CPMD-Kurve im Vergleich zu den rein klassischen Resultaten deutlich größer und zu etwas kleineren Abständen verschoben ist. Diese Unterschiede sind bereits, wenn auch viel schwächer, bei einer Ringlänge von $n = 3$ zu erkennen (siehe Abbildung 5.14 a). Bei $T = 3400$ K sind aufgrund der höheren kinetischen Energie der einzelnen Atome die Verteilungen deutlich breiter, so daß wegen der schlechten Statistik, die bei $T = 300$ K beschriebenen Unterschiede nicht klar zu erkennen sind. Auch die bei der CPMD-Simulation für $n = 2$ gemessene Doppelpeakstruktur ist wahrscheinlich auf die sehr geringe Anzahl von Messungen zurückzuführen. Die Verteilung des Si-Si-Abstandes ist jedoch für $n = 2$ bei der CPMD-Methode deutlich breiter als bei der rein klassischen Simulation. Einen ähnlichen Ef-

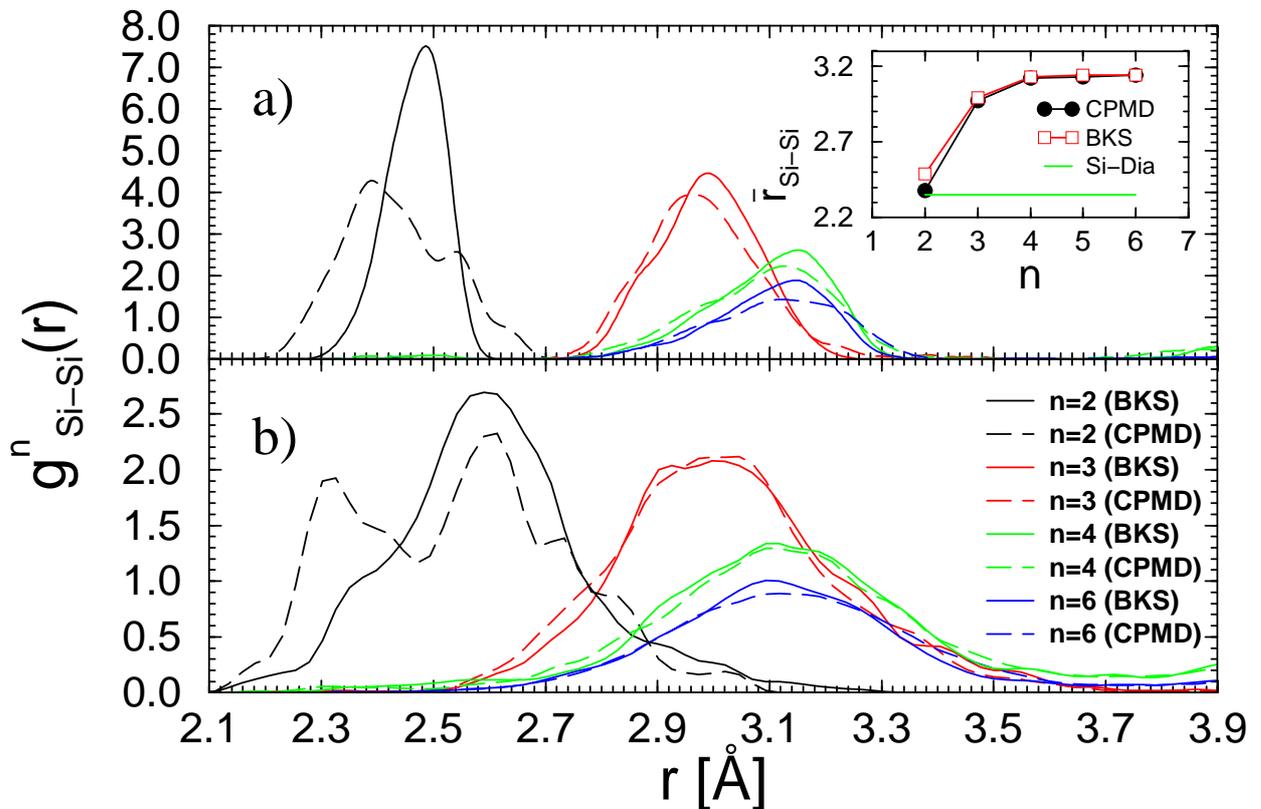


Abbildung 5.14: Si-Si-Paarkorrelationsfunktion für Ringe der Länge n , a) $T = 300 \text{ K}$ (Inset: Werte für die Lage des ersten Maximums), b) $T = 3400 \text{ K}$.

fekt haben wir auch schon bei der Analyse des Si-O-Abstandes für Ringe der Länge $n = 2$ festgestellt. Die Verbreiterung der Verteilung des Si-O-Abstandes für $n = 2$ haben wir dadurch versucht zu erklären, daß die 2er-Ring-Struktur bei der CPMD-Methode kein so ausgeprägtes Energieminimum wie bei der rein klassischen BKS-Simulation besitzt. Die nun beobachtete Verbreiterung des Verlaufs des ersten Maximums in der Si-Si-Paarkorrelationsfunktion für $n = 2$ scheint diese Vermutung zu untermauern.

Desweiteren haben wir anhand von $g^n_{\text{Si-Si}}(r)$ den mittleren Abstand zweier Siliziumatome in Abhängigkeit der untersuchten Ringlänge bestimmt (siehe Inset von Abbildung 5.14 a). Hierbei zeigt sich, daß dieser Abstand für $n \geq 4$ gleich bleibt, wohingegen er für $n \leq 3$ kleiner wird. Bei einer Ringlänge von $n = 2$ stellt sich dann bei der CPMD-Simulation nahezu der Abstand ein, den zwei Siliziumatome in einem reinen Siliziumkristall einnehmen (2.37 \AA). Anhand dieser Abbildung wird noch einmal deutlich, daß der Si-Si-Abstand unabhängig von der betrachteten Ringlänge zwischen beiden Methoden sehr gut übereinstimmt. Die Schwäche des BKS-Potentials scheint demnach weniger darin zu liegen, daß man für die Silizium-Silizium-

Wechselwirkung eine reine Coulombwechselwirkung annimmt, sondern ist vielmehr darauf zurückzuführen, daß die Parameter für die Si-O- und O-O-Wechselwirkung mit Hilfe eines Zentralpotentials eines idealen SiO_4 -Tetraeders bestimmt wurden. An diesem Punkt könnten auch mögliche Verbesserung des BKS-Potentials für Oberflächensysteme ansetzen. Eine Möglichkeit wäre z.B., daß man bei der Bestimmung der Parameter des BKS-Potentials versuchen könnte auch Defektgeometrien (kleine Ringe) zu berücksichtigen.

5.3 Winkelverteilungen

Um sich ein genaueres Bild davon machen zu können, wie sich die Unterschiede zwischen den beiden Methoden betreffend der Abstände der Atome zueinander auf die Geometrie der Ringe auswirken, haben wir im folgenden Kapitel die in einem Ring auftretenden Winkel näher untersucht. Bei der Bestimmung von Winkeln in einem Ring ist es besonders wichtig, nach welchen Kriterien man Atome definiert, zwischen denen man einen Winkel mißt. Diese Definition ist im Falle des O-Si-O- und des Si-O-Si-Winkels nicht besonders schwer. Hier nimmt man einfach, wie schon in Kapitel 3 erwähnt, den Abstand, an dem die Si-O-Paarkorrelationsfunktion auf null abgefallen ist, als maximale Bindungslänge ($r_{\min}^{\text{Si-O}}$) und mißt den Winkel zwischen jeweils zwei Bindungen. Für die Messung des O-O-O- und Si-Si-Si-Winkels hingegen ist diese Definition nicht so ohne weiteres möglich, da die jeweiligen Paarkorrelationsfunktion (O-O und Si-Si) nicht auf null abfallen (siehe Abbildung 5.13 und 5.14). Bei der Betrachtung dieser Atompaaare kommt es demnach zu einer starken Überlagerung zwischen den Abständen nächster und übernächster Nachbarn (siehe Abbildung 5.15 c). Dieses Überlappen läßt sich am besten anhand von 4er-Ringen untersuchen, da es bei dieser Ringlänge aufgrund ihrer Geometrie eindeutig und sehr leicht möglich ist, zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn zu unterscheiden. In einem 4er-Ring gibt es zu jedem Sauerstoffatom zwei nächste Nachbarn, die durch jeweils ein gemeinsames Siliziumatom miteinander verbunden sind, und einen übernächsten Nachbarn, der dem betreffenden Sauerstoffatom gegenüberliegt (siehe Abbildung 5.15 a). Würde man, wie bei der Si-O-Paarkorrelationsfunktion, eine O-O-Bindungslänge im Minimum der O-O-Paarkorrelationsfunktion definieren ($r_{\min}^{\text{O-O}} \approx 3.2 \text{ \AA}$), so würde man auch Winkel zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn messen. Aus diesem Grund ist es bei der Messung von O-O-O- und Si-Si-Si-Winkeln nicht sinnvoll einen maximalen Abstand zu definieren, der eine Atombindung zwischen zwei Sauerstoff- bzw. Siliziumatomen beschreibt und die Winkel zwischen diesen Bindungen zu messen. Betrachtet man z.B. eine typische 4er-Ring Geometrie, so wird deutlich, daß es bei einer Definition einer O-O- und Si-Si-Bindung zu überzähligen Winkelmessungen kommt, die die eigentlichen Winkelverteilungen verfälschen. Anhand von Abbil-

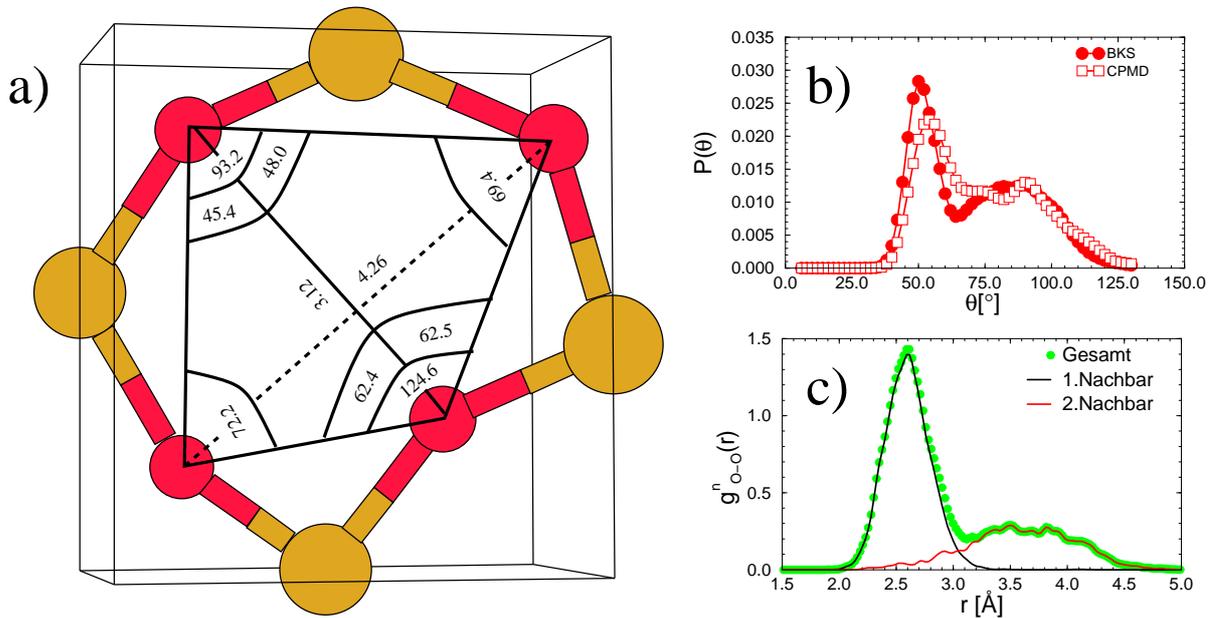


Abbildung 5.15: a) Schnappschuß einer typischen 4er-Ring Geometrie. b) Winkelverteilung bei Definition einer O-O-Bindungslänge von 3.2 Å. c) O-O-Paarkorrelationsfunktion für einen 4er-Ring.

Abbildung 5.15 b) erkennt man sowohl bei der rein klassischen wie auch bei der CPMD-Simulation eine ausgeprägte Zwei-Peak-Struktur, die jedoch nur auf die Messung von Winkeln zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn zurückzuführen ist. Der wesentliche Nachteil dieser Messung beruht darauf, daß die Unterschiede in den gemessenen Winkeln im wesentlichen nicht exakt analysiert werden können, da es zu einer Überlagerung der beiden auftretenden Peaks kommt. Aus diesem Grund haben wir uns bei allen nachfolgenden Untersuchungen der O-O-O- und Si-Si-Si-Winkel darauf festgelegt, Sauerstoff bzw. Siliziumatome als nächste Nachbarn zu definieren, wenn sie über zwei Si-O-Bindungen miteinander verbunden sind und dann die jeweiligen Winkel zu messen, den ein Atom mit seinen so definierten nächsten Nachbarn besitzt (siehe Abbildung 5.16).

Bei der Analyse des O-Si-O-Winkels kann man sowohl bei $T = 300$ K als auch bei $T = 3400$ K bei beiden Simulationsmethoden eine deutliche Abhängigkeit des mittleren Winkels

$$\bar{\theta}(n) = \frac{1}{n \cdot N_n} \sum_{i=1}^{N_n} \sum_{j=1}^n \theta_{ij} \quad , \quad N_n = \text{Anzahl der Ringe der Länge } n \quad (5.6)$$

von der Ringlänge erkennen (siehe Inset von Abbildung 5.17 a). Auffällig ist weiterhin, daß

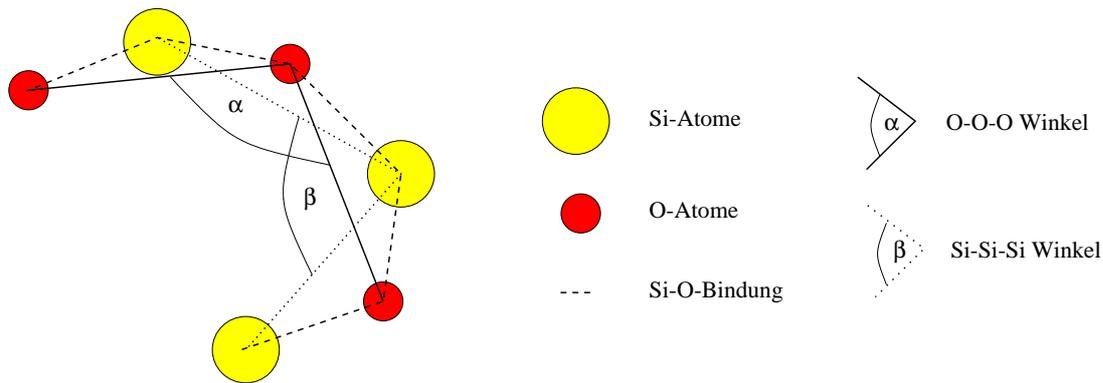


Abbildung 5.16: Definition der O-O-O- und Si-Si-Si-Winkel mit Hilfe der Si-O-Bindungen.

bei der CPMD-Methode der Abfall zu kleineren Winkeln bei Ringlängen von $n < 5$ deutlich schwächer ausfällt als dies bei der reinen BKS-Simulation der Fall ist. So stellt sich bei der CPMD-Methode auch bei einer Ringlänge von $n = 4$ noch der ideale Tetraederwinkel von $109,47^\circ$ ein, wohingegen bei der rein klassischen Simulation bei dieser Ringlänge schon ein deutliches Abweichen von der idealen Tetraederstruktur zu erkennen ist. Für Ringlängen von $n > 4$ mißt man unabhängig von der Simulationsmethode und der Temperatur einen mittleren O-Si-O-Winkel der mit dem idealen Tetraederwinkel sehr gut übereinstimmt. Da bei reinen Bulksystemen selbst bei sehr hohen Temperaturen ($T = 3400$ K) die Wahrscheinlichkeit von Ringen mit $n > 4$ bei ungefähr 85 % liegt, wurde bei früheren Untersuchungen kein Unterschied zwischen der O-Si-O-Winkelverteilung einer CPMD- und einer BKS-Simulation festgestellt [29]. Hierbei ist zu beachten, daß bei diesen Analysen keine Differenzierung der Winkelverteilungen für unterschiedliche Ringlängen stattgefunden hat.

Selbst bei einer Ringlänge von $n = 3$ entspricht der bei der CPMD-Methode gemessene mittlere O-Si-O-Winkel noch fast dem Wert des idealen Tetraeders. Der Unterschied zwischen diesen beiden Winkeln bei dieser Ringlänge ist kleiner als 4° und wird erst für $n = 2$ erheblich größer. Dies läßt darauf schließen, daß auch bei kleinen Ringlängen (insbesondere bei $n = 3$ und $n = 4$) bei der CPMD-Methode die ideale Tetraederstruktur noch sehr stark erhalten bleibt. Betrachtet man hingegen den Wert des mittleren O-Si-O-Winkels für $n = 3$ im Falle der rein klassischen Simulation, so stellt man fest, daß hier die Abweichung schon mehr als doppelt so groß ist wie bei der CPMD-Methode. Bei der rein klassischen Simulation weisen die SiO_4 -Tetraeder, die an der Bildung von kleinen Ringen beteiligt sind, demnach im Gegensatz zur CPMD-Methode deutliche Abweichungen im Vergleich zur idealen Tetraederstruktur auf. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß die Parameter des BKS-Potentials für reine Bulksysteme optimiert worden sind.

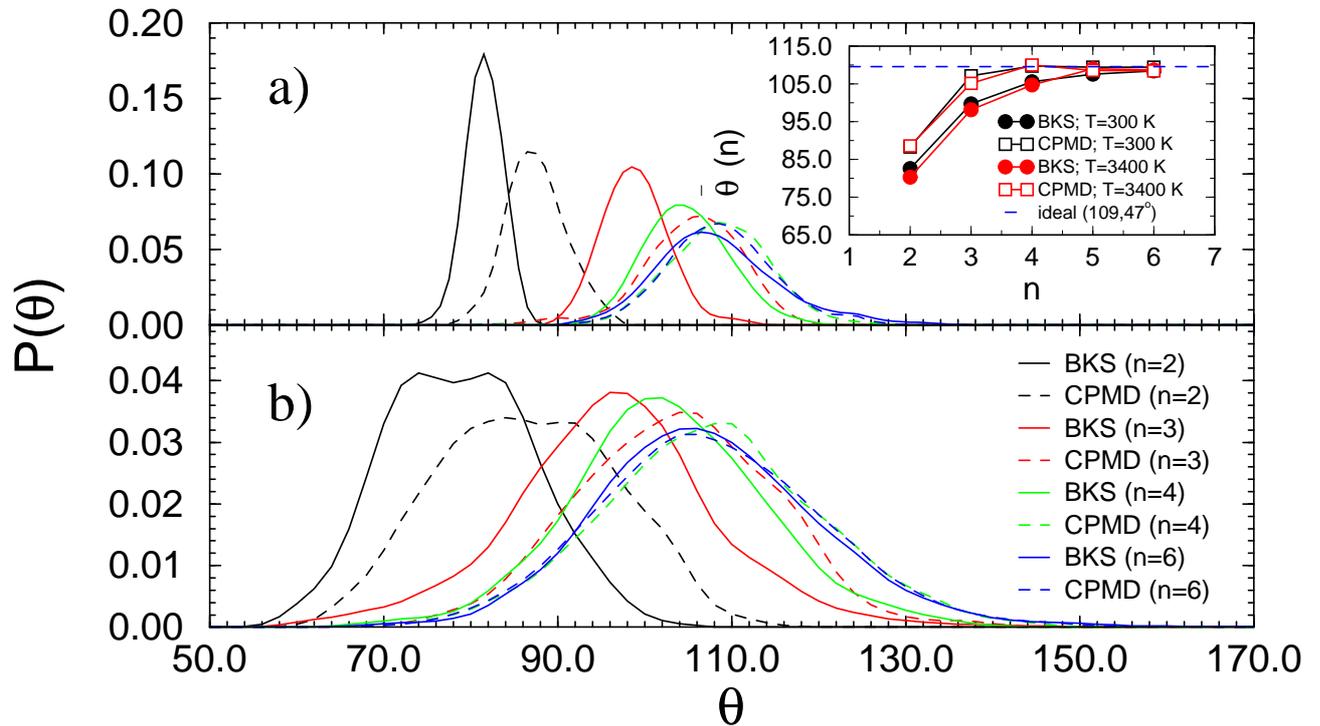


Abbildung 5.17: a) O-Si-O-Winkelverteilungen bei $T = 300$ und b) bei $T = 3400$ K für verschiedene Ringlängen n . Inset von a): mittlerer O-Si-O-Winkel in Abhängigkeit der Ringlänge.

Betrachtet man nun nochmal die Resultate der Analyse der Si-O- und der O-O-Paarkorrelationsfunktionen, so kann man diese in einen Zusammenhang mit den Ergebnissen zur O-Si-O-Winkelverteilung bringen. Die Unterschiede in den O-Si-O-Winkelverteilungen der einzelnen Ringlängen zwischen der BKS- und der CPMD-Simulation lassen sich nämlich eindeutig durch die beim Nachrelaxieren der Systeme (CPMD-Methode) auftretenden Veränderungen der Atomabstände erklären. Für große Ringlängen ($n > 4$) bleibt durch die Vergrößerung der Si-O-Bindungslänge und die gleichzeitig Ausdehnung des O-O-Abstandes der O-Si-O-Winkel bei beiden Methoden gleich groß (siehe Abbildung 5.18 a). Geht man nun aber zu kleineren Ringlängen über ($n < 4$), so bleibt auf der einen Seite die Veränderung des Si-O-Abstandes im Vergleich zu den größeren Ringlängen konstant, wohingegen sich der O-O-Abstand deutlich stärker beim Nachrelaxieren ausdehnt als das noch bei Ringlängen von $n > 4$ der Fall war. Dies hat, wie man aus Abbildung 5.18 b sehr gut erkennen kann, eine Vergrößerung des O-Si-O Winkels (vgl. Abbildung 5.17 a) zur Folge. Vergleicht man nun die mittleren O-Si-O-Winkel bei $T = 300$ K mit denen bei $T = 3400$ K, so ist im Rahmen der Statistik kaum eine Temperaturabhängigkeit zu erkennen. Lediglich bei kleinen Ringlängen

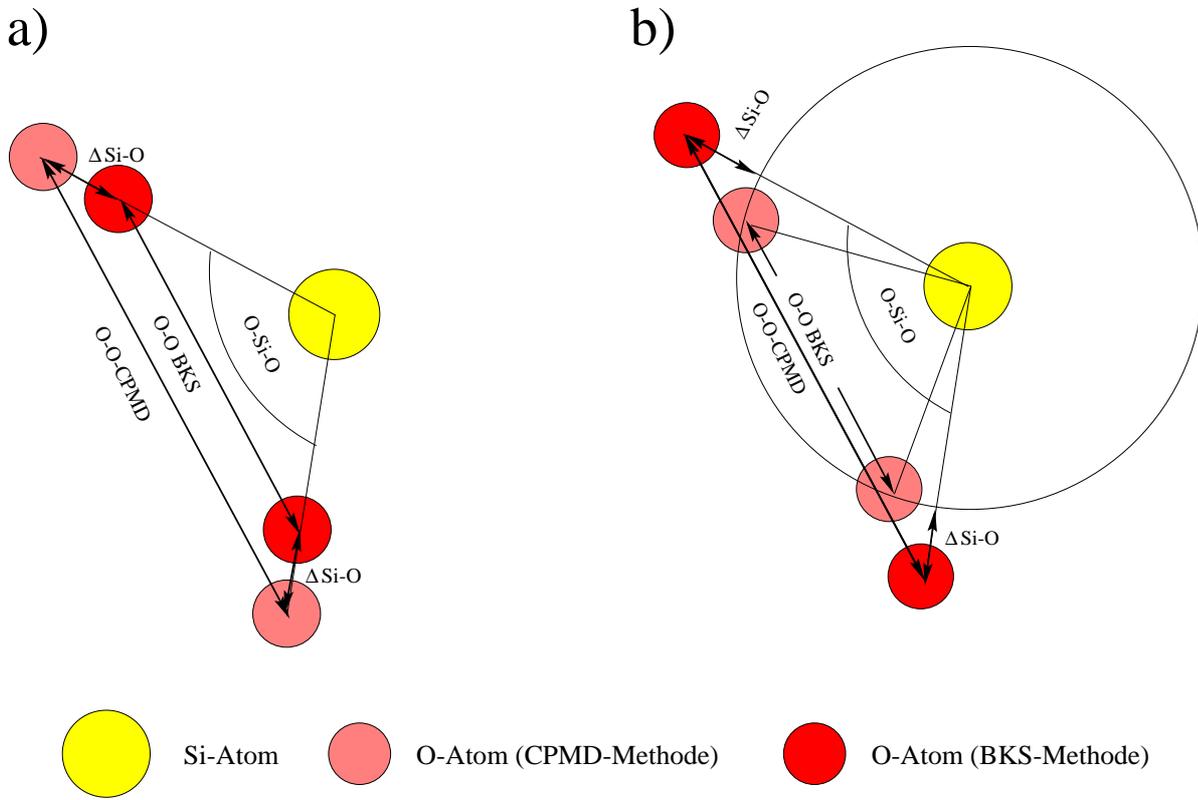


Abbildung 5.18: Zusammenhang zwischen O-O- und Si-O-Abständen und O-Si-O-Winkel: a) für große Ringlängen, b) für kleine Ringlängen (schematisch dargestellt).

scheinen die Winkel bei höheren Temperaturen eine systematische Tendenz zu etwas kleineren Winkeln aufzuweisen. Da der O-Si-O-Winkel für $n < 4$ eine starke Abhängigkeit von der Ringlänge aufweist (siehe Abbildung 5.17) und sich die Ringlängenverteilung beim Abkühlen der Systeme deutlich ändert (siehe Abbildung 5.6), ist die in früheren Simulationen [79] beobachtete deutlichere Temperaturabhängigkeit dieser Größe wohl darauf zurückzuführen, daß bei diesen Messungen nur eine Gesamtwinkelverteilung des O-Si-O-Winkels aufgenommen wurde und es keine Unterteilung der Winkelverteilung bezüglich der Ringlänge gab.

Für den Si-O-Si-Winkel ergibt sich, was die Unterschiede zwischen CPMD- und BKS-Resultaten betrifft, ein etwas anderes Bild. Wie aus Abbildung 5.19 deutlich ersichtlich wird, entsteht bei diesem Winkel durch das Nachrelaxieren mit der CPMD-Methode, unabhängig von der Ringlänge, eine relativ konstante Verschiebung von ungefähr 7° zu kleineren Werten hin. Aufgrund der Unabhängigkeit der Verschiebung des Winkels von der betrachteten Ringlänge konnte dieser Effekt auch schon bei reinen Bulksimulationen beobachtet werden [29]. Im Gegensatz zum O-Si-O-Winkel, der wie schon erwähnt, im wesentlichen die Form der ein-

zelen Tetraeder beschreibt, gibt der Si-O-Si-Winkel Aufschlüsse über die Orientierung der einzelnen Tetraeder zueinander. In diesem Fall fungiert das Sauerstoffatom als Verbindung zwischen zwei benachbarten Tetraedern. Die Geometrie eines Ringes wird demnach durch zwei unabhängige Strukturen, die Form der beteiligten Tetraedern und die Orientierung dieser Tetraeder zueinander, beeinflusst. Berechnet man auch für diesen Winkel den mittleren

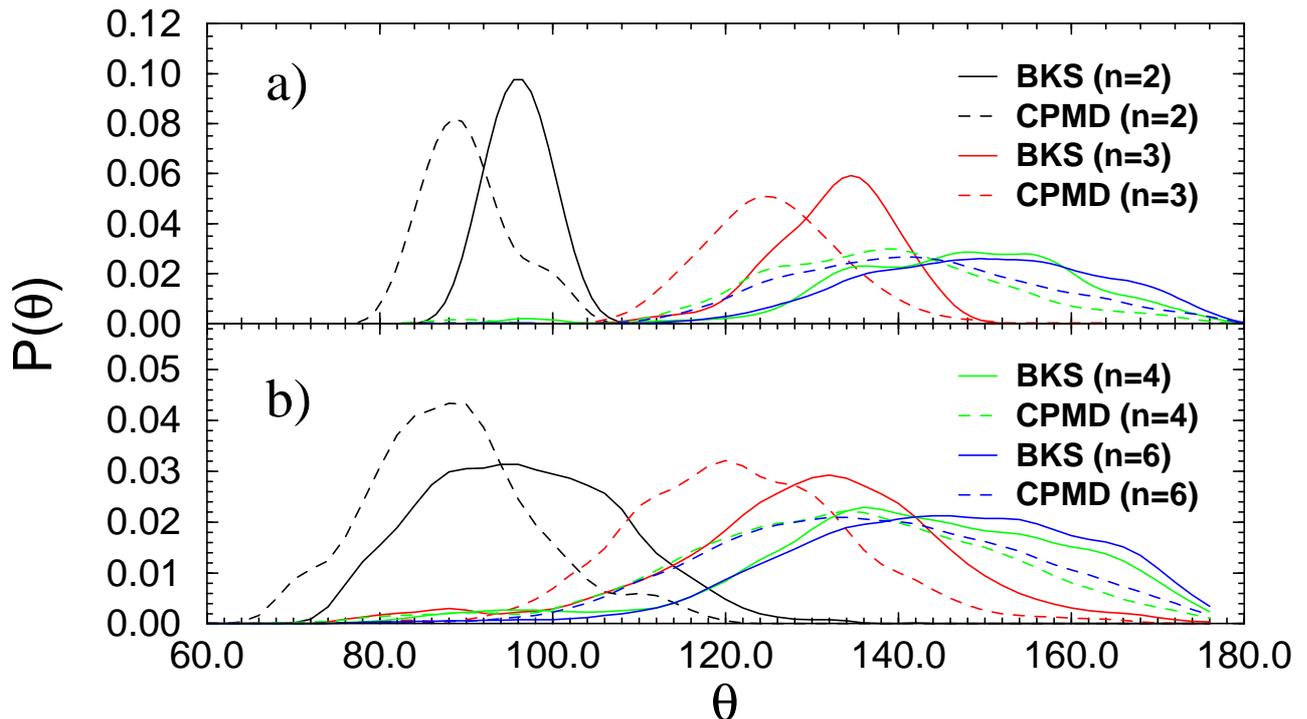


Abbildung 5.19: a) Si-O-Si-Winkelverteilungen bei $T = 300$ K und b) bei $T = 3400$ K für verschiedene Ringlängen n .

Winkel $\bar{\theta}(n)$ (siehe Abbildung 5.20), so stellt sich hier im Gegensatz zum O-Si-O-Winkel für Ringlängen von $n > 3$ sowohl bei den BKS- wie auch bei den CPMD-Resultaten eine deutliche Temperaturabhängigkeit ein. Für Ringe der Länge $n = 2$ hingegen ist bei beiden Simulationstechniken kein Unterschied zwischen der Größe der mittleren Winkeln bei $T = 300$ K und $T = 3400$ K zu erkennen. Aus diesen Beobachtungen läßt sich demnach folgern, daß die Form der einzelnen Tetraeder relativ unabhängig von der Temperatur ist, die Orientierung der Tetraeder zueinander sich jedoch mit Temperatur ändert. Bei Ringen mit $n = 2$ kann dieser Effekt nicht beobachtet werden, da aufgrund der relativ hohen Packungsdichte dieser Ringe nicht genügend Freiraum vorhanden ist, damit das System eine solche Veränderung beim Abkühlen vornehmen könnte. Der Grund für eine Zunahme des mittleren Si-O-Si-Winkels für Ringe mit $n > 3$ beim Abkühlen der Systeme kann entweder eine Vergrößerung des Si-Si-Abstandes oder

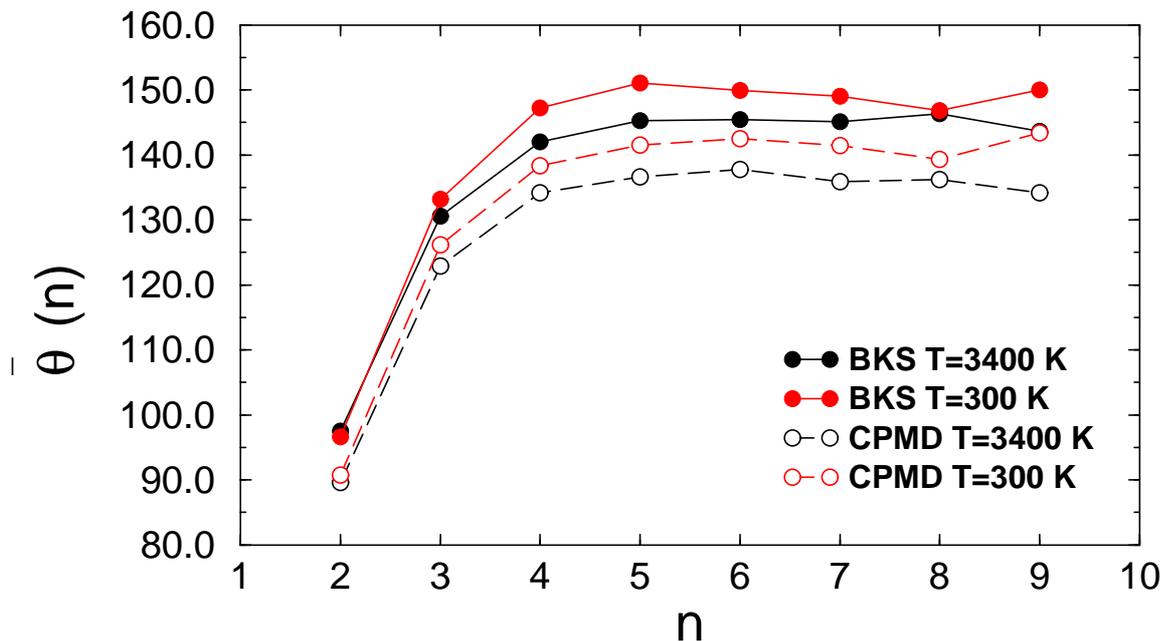


Abbildung 5.20: mittlerer Si-O-Si-Winkel bei $T = 300$ K und bei $T = 3400$ K.

eine Abhängigkeit der Si-O-Bindungslänge von der betrachteten Temperatur sein. Geht man davon aus, daß eine temperaturabhängige Si-O-Bindungslänge ebenfalls eine Änderung des O-Si-O-Winkels beim Abkühlen der Systeme hervorrufen würde und ein solches Verhalten nicht beobachtet werden konnte (siehe Abbildung 5.17), so ist die Veränderung des Si-O-Si-Winkels wohl gleichbedeutend mit einem temperaturabhängigen Si-Si-Abstand. Leider läßt sich aufgrund der nicht ausreichend guten Statistik eine solche Abhängigkeit in Abbildung 5.14 nicht vollends bestätigen. Nimmt man nun an, daß auch der O-O-Abstand keine Temperaturabhängigkeit aufweist (siehe Abbildung 5.13), so wäre dies gleichbedeutend damit, daß sich die Zentren der benachbarten SiO_4 -Tetraeder bei tieferen Temperaturen etwas weiter voneinander entfernen, während die Ecken dieser Tetraeder den gleichen Abstand beibehalten würden.

Konzentrieren wir uns nun noch einmal auf den Vergleich des Si-O-Si-Winkels zwischen der rein klassischen Simulation und den Ergebnissen der CPMD-Methode. Hierbei haben wir festgestellt, daß der gemessene Si-O-Si-Winkel im Fall der CPMD-Methode unabhängig von der betrachteten Temperatur für Ringe mit $n > 3$ zu kleineren Winkeln verschoben ist. Dieses Verhalten hat allerdings eine andere Ursache als die beobachtete Temperaturabhängigkeit dieses Winkels. Betrachten wir nämlich für die BKS- und die CPMD-Methode die jeweiligen Si-O- und Si-Si-Paarkorrelationsfunktionen (siehe Abbildung 5.12 und 5.14), so haben wir anhand dieser Funktionen festgestellt, daß der Si-O-Abstand bei der CPMD-Methode unabhängig von

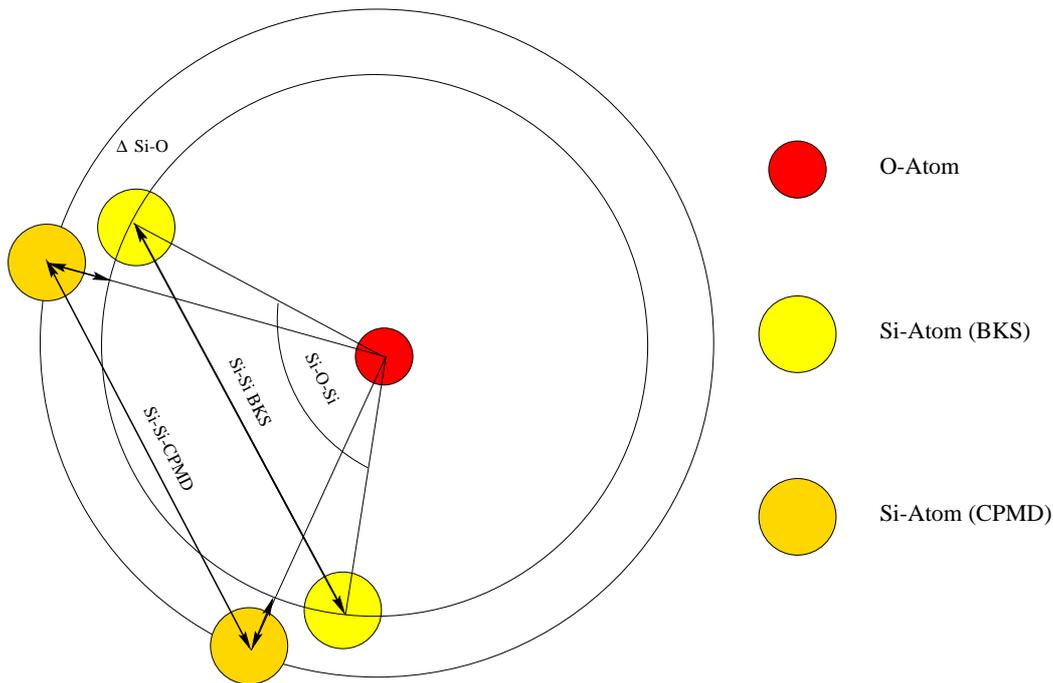


Abbildung 5.21: Zusammenhang zwischen Si-Si- und Si-O-Abständen und der Veränderung des Si-O-Si-Winkels (schematisch dargestellt).

der Ringlänge um ca. 0.04 \AA zu größeren Abständen verschoben ist, während die jeweiligen Si-Si-Paarkorrelationsfunktionen sehr gut übereinstimmen. Diese beiden Phänomene haben zur Folge, daß sich der Si-O-Si-Winkel beim Nachrelaxieren um ca. 7° verringert (siehe Abbildung 5.21), d.h., dieser Effekt kann nicht durch einen Temperaturshift zwischen den beiden unterschiedlichen Methoden erklärt werden. Vielmehr scheint diese Verschiebung des mittleren Si-O-Si-Winkels nur auf die unterschiedliche Annahme der mittleren Si-O-Bindungslänge zurückzuführen zu sein.

Um ein noch genaueres Bild der einzelnen Ringgeometrien, insbesondere auch auf größeren Längenskalen, zu erhalten, ist es wichtig, auch die Winkelverteilungen zwischen Atomen gleicher Sorte näher zu analysieren. Hierbei ist noch einmal auf die Definition dieser Winkel (siehe Abbildung 5.16) hinzuweisen. Wie man aus Abbildung 5.22 gut ersehen kann, stimmen die Winkel beider Methoden zwischen Atomen gleicher Sorte unabhängig von der Temperatur und der betrachteten Ringlänge im Rahmen der Statistik sehr gut überein. In Abbildung 5.22 wurden nur die Verteilungen für $n > 3$ aufgetragen, da in 2er-Ringen diese Winkel nicht auftreten können und in 3er-Ringen beide Winkel aus geometrischen Gründen im Mittel 60° sein müssen. Anhand der Winkelsummen kann man nun noch Aufschlüsse darüber erlangen,

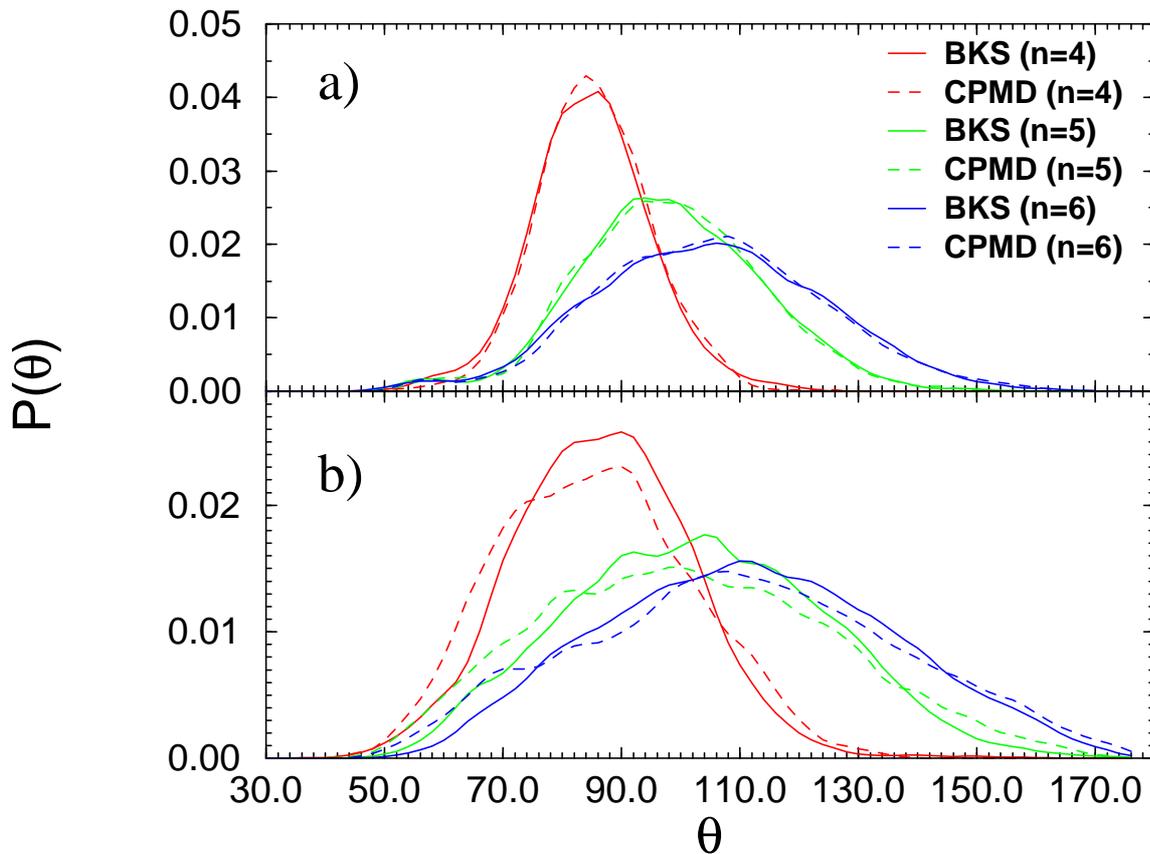


Abbildung 5.22: a) O-O-O- und b) Si-Si-Si-Winkelverteilungen bei $T = 300$ K.

inwieweit die Sauerstoff- bzw. die Siliziumatome in einer Ebene liegen. Hierzu berechnet man einfach die Winkelsumme in dem jeweiligen n -Eck ($n \equiv$ Ringlänge) und vergleicht diesen Wert mit dem theoretischen Wert eines n -Eckes. Bei diesem Vergleich zeigt sich, daß die Siliziumatome etwas planarer angeordnet sind als die Sauerstoffatome. Aber selbst die Sauerstoffatome sind noch relativ planar angeordnet, was sich dadurch bestätigt, daß selbst für einen 6er-Ring die Differenz in der Winkelsumme der planaren zur in unserem System beobachteten Geometrie im Mittel nur bei 14° liegt (siehe Tabelle 5.2).

	Winkelsumme O-O-O						Winkelsumme Si-Si-Si					
	$n = 4$	Δ/n	$n = 5$	Δ/n	$n = 6$	Δ/n	$n = 4$	Δ/n	$n = 5$	Δ/n	$n = 6$	Δ/n
BKS	342°	4.5°	480°	12.0°	633°	14.5°	348°	3.0°	498°	10.4°	652°	11.3°
CPMD	340°	5.0°	482°	11.6°	635°	14.2°	332°	7.0°	495°	9.0°	655°	10.8°

Tabelle 5.2: Winkelsummen für die n -Ecken, die durch Sauerstoff- bzw. Siliziumatome eines Ringes gebildet werden. Δ/n entspricht hierbei der Abweichung von der planaren Geometrie.

5.4 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Unterschiede in der Geometrie der Ringe zwischen BKS- und CPMD-Methode kann man im wesentlichen in drei Gruppen von Ringlängen unterteilen:

- 2er-Ringe

Bei dieser Ringlänge zeigt sich beim Nachrelaxieren mit der CPMD-Methode eine deutliche Abnahme der Anzahl der Ringe bei hohen Temperaturen ($T = 3400$ K). Desweiteren dehnt sich die Si-O-Bindung um ca. 0.04 \AA und der O-O-Abstand um ca. 0.18 \AA aus, wohingegen der Si-Si-Abstand konstant bleibt. Dies hat zur Folge, daß die Geometrie eines 2er-Ringes, die anhand der CPMD-Methode entsteht, fast einem idealen Quadrat entspricht, wohingegen bei der rein klassischen Simulation der 2er-Ring eher eine Trapezform aufweist (siehe Abbildung 5.23). In beiden Fällen entspricht der mittlere Si-Si-Abstand ungefähr dem Abstand, den zwei Siliziumatome in einem reinen Siliziumkristall annehmen. Dieser Abstand ist deutlich kleiner als der in einem idealen SiO_2 -Kristall. Die Unterschiede in den Si-O- und O-O-Abständen zwischen BKS- und CPMD-Methode haben zur Folge, daß bei der rein klassischen Simulation der O-Si-O-Winkel deutlich kleiner als bei der CPMD-Methode ist ($\overline{\theta}_{\text{O-Si-O}}^{\text{BKS}}(n=2) \approx 80^\circ$, $\overline{\theta}_{\text{O-Si-O}}^{\text{CPMD}}(n=2) \approx 90^\circ$). Der Si-O-Si-Winkel hingegen wird durch das Nachrelaxieren mit Hilfe der CPMD-Methode deutlich kleiner ($\overline{\theta}_{\text{Si-O-Si}}^{\text{BKS}}(n=2) \approx 98^\circ$, $\overline{\theta}_{\text{Si-O-Si}}^{\text{CPMD}}(n=2) \approx 90^\circ$). Vergleicht man die O-Si-O- mit den Si-O-Si-Winkeln, so wird weiterhin deutlich, daß die beiden Winkel bei der CPMD-Methode ungefähr gleich groß sind ($\overline{\theta}_{\text{O-Si-O}}^{\text{CPMD}}(n=2) \approx \overline{\theta}_{\text{Si-O-Si}}^{\text{CPMD}}(n=2) \approx 90^\circ$), wohingegen sich die beiden Winkel bei den BKS-Simulationen deutlich unterscheiden ($\overline{\theta}_{\text{O-Si-O}}^{\text{BKS}}(n=2) \approx 80^\circ$, $\overline{\theta}_{\text{Si-O-Si}}^{\text{BKS}}(n=2) \approx 98^\circ$). Einen ähnlichen Effekt hat das Nachrelaxieren auch auf die Si-Si- und O-O-Abstände in einem 2er-Ring. Auch bei diesen beiden Größen zeigt sich, daß bei der rein klassischen Simulation der mittlerer Abstand der beiden Siliziumatome ($d_{\text{Si-Si}}^{\text{BKS}} \approx 2.5 \text{ \AA}$) deutlich größer als der mittlere Abstand zweier Sauerstoffatome ($d_{\text{O-O}}^{\text{BKS}} \approx 2.2 \text{ \AA}$) ist und sich beide Werte wiederum durch das Umschalten von der rein klassischen Simulation zur CPMD-Methode deutlich annähern ($d_{\text{Si-Si}}^{\text{CPMD}} \approx d_{\text{O-O}}^{\text{CPMD}} \approx 2.4 \text{ \AA}$), wobei sich der Si-Si-Abstand jedoch deutlich weniger verändert als der Abstand der beiden Sauerstoffatome zueinander.

Diese Effekte unterstreichen nochmal, daß die realistische Geometrie eines 2er-Ringes die Bildung eines nahezu idealen Quadrates ist und diese Form durch die rein klassische Simulation mit Hilfe des BKS-Potentials nicht richtig reproduziert werden kann.

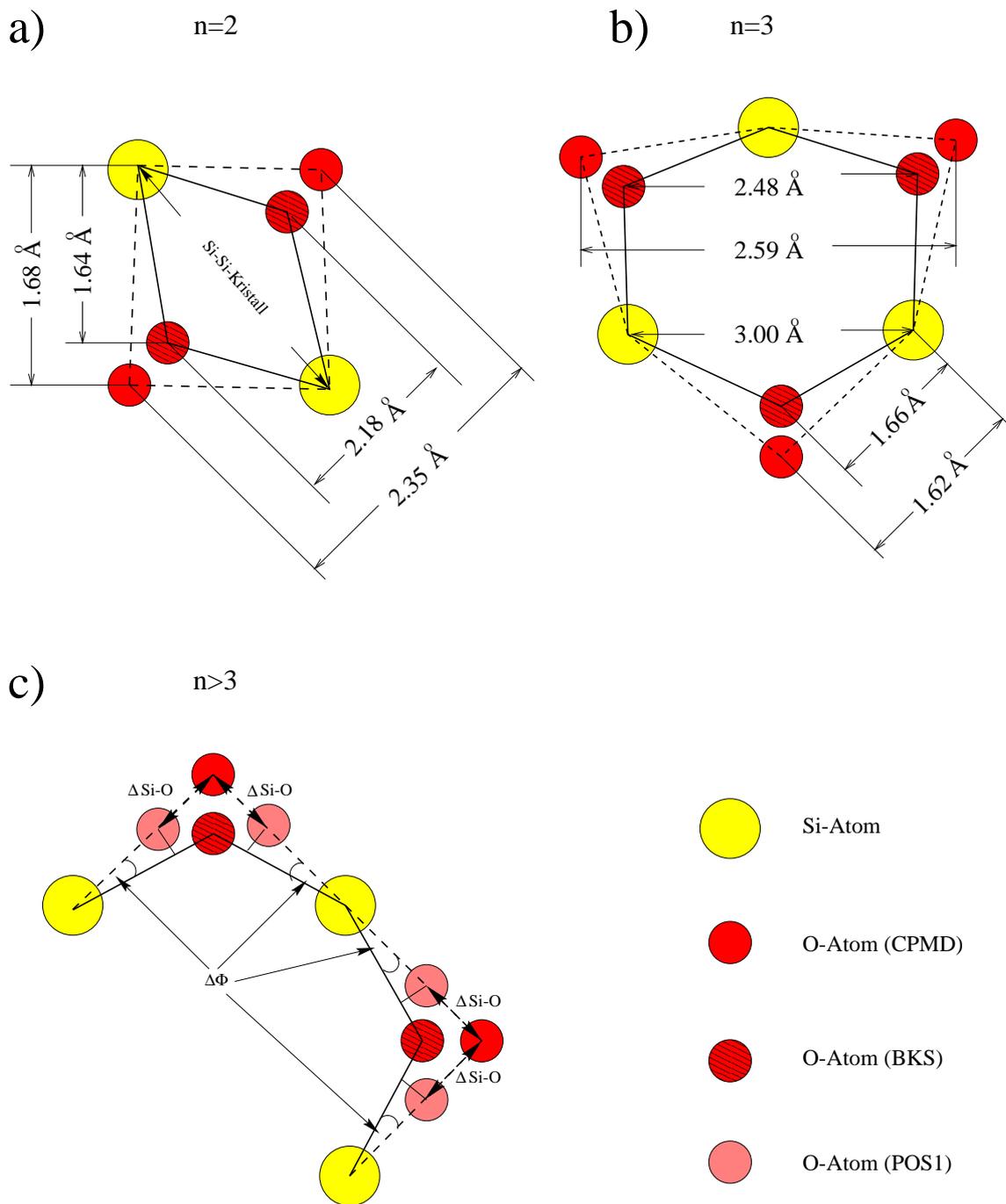


Abbildung 5.23: Veränderungen der Ringgeometrien zwischen BKS und CPMD (schematisch dargestellt): a) 2er-Ringe, b) 3er-Ringe, c) Ringe mit $n > 3$.

- 3er-Ringe

Für $n = 3$ dehnt sich, wie man auch schon für $n = 2$ beobachtet hat, die Si-O-Bindungslänge um ca. 0.04 \AA und der O-O-Abstand um ca. 0.16 \AA aus. Dies hat bei konstantem Si-Si-Abstand zur Folge, daß es zu Veränderungen in einzelnen Winkeln kommt. So vergrößert sich der mittlere O-Si-O-Winkel nachdem Umschalten von der reinen BKS- zur CPMD-Methode von $\theta_{\text{O-Si-O}}^{\text{BKS}}(n = 3) \approx 99^\circ$ zu $\theta_{\text{O-Si-O}}^{\text{CPMD}}(n = 3) \approx 107^\circ$ und erreicht damit annähernd den idealen Tetraederwinkel von 109.47° . Somit weisen die SiO_4 -Tetraeder, die an der Bildung von 3er-Ringen beteiligt sind, bei der CPMD-Methode im Gegensatz zur rein klassischen Simulation eine nahezu ideale Struktur auf. Außerdem kommt es zu einer Verringerung des mittleren Si-O-Si-Winkels um ca. 7° ($\theta_{\text{Si-O-Si}}^{\text{BKS}}(n = 3) \approx 133^\circ$, $\theta_{\text{Si-O-Si}}^{\text{CPMD}}(n = 3) \approx 126^\circ$). Die mit Hilfe der CPMD-Simulation berechneten O-Si-O- und Si-O-Si-Winkel stimmen hierbei sehr gut mit denen in früheren *ab-initio*-Simulationen von Pasquarello *et al.* gemessenen Winkeln (3er-Ringe) überein ($\theta_{\text{O-Si-O}}^{\text{Pasquarello}} = 106^\circ$, $\theta_{\text{Si-O-Si}}^{\text{Pasquarello}} = 128^\circ$) [26].

Bei den gleichatomigen Winkeln in einem 3er-Ring muß sich aus geometrischen Gründen unabhängig von der Atomsorte und der Simulationstechnik (die drei Atome der jeweils gleichen Sorte bilden ein gleichseitiges Dreieck) ein mittlerer Winkel von $\theta_{\text{Si-Si-Si}}^{\text{BKS}}(n = 3) = \theta_{\text{O-O-O}}^{\text{BKS}}(n = 3) = 60^\circ$ einstellen. Da das 6-Eck, welches ein 3er-Ring bildet, in beiden Methoden eine Winkelsumme von $\sum^{\text{BKS}}(n = 3) \approx \sum^{\text{CPMD}}(n = 3) \approx 700^\circ$ aufweist und diese nicht viel kleiner als die Winkelsumme eines planaren 6-Eckes ist (720°), kann man davon ausgehen, daß in beiden Fällen eine relativ stark planare Geometrie vorliegt. Durch die Vergrößerung des Si-O- und O-O-Abstandes kommt es somit beim Nachrelaxieren mit Hilfe der CPMD-Methode zu einem Ausdehnen des 3er-Ringes im Vergleich zur rein klassischen Betrachtung unseres Systems. Gerade anhand der Analyse der Geometrie eines 3er-Ringes wird deutlich, daß das Festhalten an der idealen Tetraederstruktur bei der CPMD-Methode auch bei kleinen Ringlängen stark ausgeprägt ist. Allerdings wird dadurch ein etwas größeres Volumen als bei der rein klassischen BKS-Simulation, die bei kleinen Ringen starke Abweichungen zur idealen Tetraederstruktur der SiO_4 -Gebilde aufweist, ausgefüllt. 3er-Ringe kommen, wie wir anhand von Dichteprofilen erkennen konnten, im wesentlichen nur an der Oberfläche vor, was aufgrund ihres größeren Platzbedarfes im Fall der CPMD-Methode sich in der Ausdehnung der Systeme in z -Richtung widerspiegelt. Desweiteren ist das Ausdehnen des gesamten Systems natürlich auch schon dadurch zu erklären, daß sich aufgrund der Vergrößerung der Si-O-Bindungslänge bei gleichzeitigem Festhalten an der idealen Tetraederstruktur das Volumen, welches jedes einzelne Tetraeder in Anspruch nimmt, anwächst. Ein Grund dafür, daß die reine BKS-Simulation gerade bei Dichteprofilen an Oberflächen

Abweichungen im Vergleich zu *ab-initio*-Simulationen aufweist, besteht darin, daß die Dichte von amorphen SiO_2 bei einem Druck von $p = 0$ mit Hilfe dieses Potentials nicht richtig wiedergegeben werden kann.

- Ringlängen mit $n > 3$

Bei der Analyse der Unterschiede der Geometrie der größeren Ringe zwischen der reinen BKS-Simulation und der CPMD-Methode ist der Relaxationsvorgang der Atome deutlich komplexer. Dies ist darauf zurückzuführen, daß diese Ringe nicht mehr ganz so stark planar ausgerichtet sind, wie dies bei den kleineren Ringen der Fall war. Bei den großen Ringen bleiben die Positionen der Siliziumatome lokal betrachtet unverändert. Die Si-O-Bindungsvektoren hingegen drehen sich jeweils um den Winkel $\Delta\Phi$ um die fixen Siliziumatome (siehe Abbildung 5.23 c O-Atom (POS1)). Gleichzeitig dehnen sich aber die Si-O-Bindungen, wie dies auch schon bei den kleineren Ringlängen der Fall war, um ca. 0.04 \AA aus. Durch diese Kombination von Drehen und Strecken der Si-O-Bindungen erreichen die Sauerstoffatome beim Nachrelaxieren ihre energetisch günstigste Lage im System (siehe Abbildung 5.23 c O-Atom (CPMD)). Hierbei muß man jedoch noch berücksichtigen, daß sich die Si-O-Bindungsvektoren auf der einen Seite in der Si-O-Si-Ebene um den Winkel $\Delta\Phi$ um die Siliziumatome drehen und sich auf der anderen Seite jedoch um den Winkel $\Delta\Phi$ aus der O-Si-O-Ebene herausdrehen. Diese Drehungen in Kombination mit der gleichzeitigen Verlängerung der Si-O-Bindungen haben zur Folge, daß der O-Si-O-Winkel durch das Nachrelaxieren nicht verändert wird und der Si-O-Si-Winkel um ca. 7° abnimmt. In einem amorphen SiO_2 -Bulksystem ist die Bildung von idealen SiO_4 -Tetraedern aus energetischer Sicht am günstigsten. Für Siliziumatome, die an großen Ringlängen beteiligt sind, bilden sich auch bei der reinen BKS-Simulation ideale Tetraederstrukturen mit einem O-Si-O-Winkel von ungefähr 109° , was nahezu dem idealen Tetraederwinkel von 109.47° entspricht, aus. Demnach gibt es aufgrund dieses Winkels keinen Grund für irgendwelche Relaxationsprozesse. Anhand der Untersuchungen der einzelnen Paarkorrelationsfunktionen zeigt sich jedoch, daß insbesondere der Abstand zweier benachbarter Sauerstoffatome bei der rein klassischen Simulationstechnik im Vergleich zur CPMD-Methode auch bei großen Ringlängen um ungefähr 0.1 \AA zu klein ist. Dieser Unterschied in Kombination mit dem geringen Ausdehnen der Si-O-Bindung und dem relativ konstanten Verhalten des Si-Si-Abstandes beim Nachrelaxieren, hat dann die eben aufgeführten Relaxationsprozesse und die damit verbundenen Veränderungen im Si-O-Si-Winkel zur Folge. Ein ähnliches Verhalten bei der reinen Betrachtung des Si-O-Si-Winkels wurde auch schon früher bei dem Vergleich eines reinen Bulksystems zwischen BKS- und

CPMD-Methode festgestellt [29]. Bei diesen Veränderungen handelt es sich, wie man schon aufgrund der großen Ringlängen vermuten konnte, um keine Effekte, die durch die Oberflächenstruktur hervorgerufen wurden.

Abschließend läßt sich feststellen, daß man selbst bei der rein klassischen Simulation mit Hilfe des BKS-Potentials auch für Oberflächensimulationen auf großen Längenskalen recht gute Ergebnisse erzielen kann, obwohl es für reine Bulksysteme optimiert worden ist. Viel entscheidender ist aber, daß sich anhand der Kombination von BKS- und CPMD-Methode gezeigt hat, daß sich die Endkonfigurationen der reinen BKS-Simulation sehr gut eignen, um diese als Startkonfigurationen einer nachfolgenden CPMD-Simulation zu nutzen. Insbesondere haben wir gesehen, daß sich die lokalen Relaxationen schon nach einer relativ kurzen CPMD-Simulation von ungefähr 0.1 ps vollzogen haben, was aufgrund des immensen Rechenzeitaufwandes der CPMD-Methode sehr wichtig ist. Die Schnelligkeit der Relaxationen unterstreicht nochmals, die gute Möglichkeit der Kombination von BKS- und CPMD-Simulation, um die doch vorhandenen Schwächen des BKS-Potentials für Oberflächensimulationen zu beheben und die lokalen Umstrukturierungen und die damit verbundenen genaueren Geometrien zu analysieren.

Kapitel 6

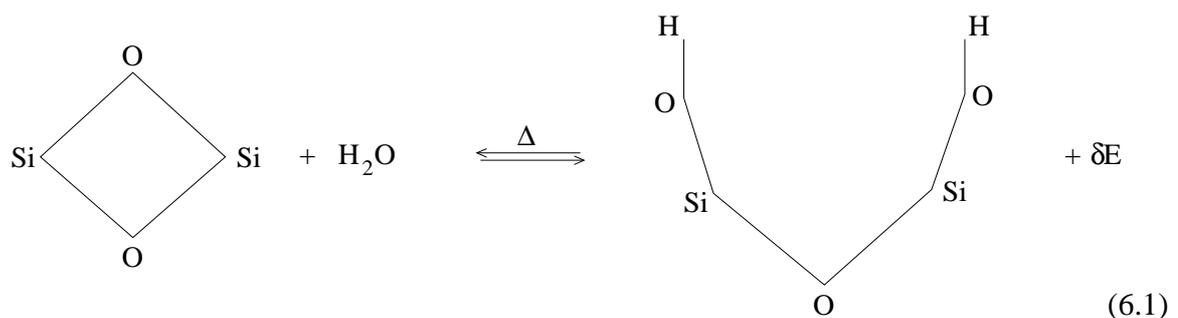
Wechselwirkung mit Wasser

Wie wir anhand der Untersuchungen in Kapitel 5 festgestellt haben, treten an SiO_2 -Oberflächen im Vergleich zum Bulk verschiedene Packungen von SiO_4 -Tetraedern verbunden mit einer Modifikation von deren Geometrie auf. Diese Abweichungen von der idealen SiO_2 -Struktur kommen insbesondere durch die Bildung von kleinen Ringen ($n < 5$) zustande. Im folgenden Kapitel wollen wir nun anhand einer CPMD-Simulation bei einer Temperatur von $T = 300$ K analysieren, wie sich die Struktur dieser kleinen Ringe ändert, wenn man nicht reines, amorphes SiO_2 betrachtet, sondern die freie Oberfläche der SiO_2 -Systeme mit Wassermolekülen in Kontakt bringt. Problematisch bei diesen Simulationen ist jedoch, daß aufgrund des enormen Rechenaufwandes der CPMD-Methode nur Systeme auf sehr kurzen Zeitskalen simuliert werden können. Dies hat zur Folge, daß die Wassermoleküle auf diesen Zeitskalen bei Temperaturen von ungefähr $T = 300$ K nicht über die gesamte SiO_2 -Oberfläche diffundieren können. Die Betrachtung der Wechselwirkung von amorphem SiO_2 mit Wasser ist jedoch für deutlich höhere Temperaturen nicht sinnvoll, da bei Temperaturen von $T > 600$ K die Wassermoleküle nicht mehr stabil bleiben. Aus diesen Gründen untersuchen wir im folgenden nur bestimmte Wechselwirkungen (mögliche Reaktionsmechanismen) zwischen der SiO_2 -Oberfläche und den Wassermolekülen. Dies hat den Vorteil, daß man die SiO_2 -Oberfläche nur mit einem einzigen Wassermolekül in Kontakt bringen muß und somit die Teilchenzahl im System und die damit verbundene Rechenzeit auf ein Minimum reduzieren kann.

6.1 Aufbrechen von 2er-Ringen

Aufgrund der in Kapitel 5 gewonnenen Einsicht in die Geometrie der kleinen Ringe haben wir festgestellt, daß die Unterschiede in der Struktur von 2er-Ringen im Vergleich zur Struktur eines idealen SiO_2 -Kristall am stärksten sind. Hierbei ist insbesondere die deutliche Deh-

nung der Si-O-Bindungslänge in Hinblick auf die Wechselwirkung mit einem Wassermolekül von Bedeutung. Ein möglicher Reaktionsmechanismus für die Wechselwirkung zwischen einer SiO_2 -Struktur und einem Wassermolekül besteht nämlich in dem Aufbrechen einer Si-O-Si-Struktur und der Bildung von zwei Silanol-Gruppen (SiOH). Hierzu muß jedoch eine vorhandene Si-O-Bindung aufgebrochen werden. Dieses ist natürlich aus energetischer Sicht am wahrscheinlichsten, wenn der Si-O-Abstand schon aufgrund anderer Zwangsbedingungen (Bildung eines 2er-Ringes) nicht mehr im energetisch günstigsten Zustand ist. Aufgrund dieser Vorüberlegungen, die durch experimentelle Beobachtungen sowie Ergebnissen von früheren Simulationen gestützt werden [14, 30–35, 38–44, 46, 97] (siehe auch 1), scheint die Energiebarriere Δ für das Aufbrechen eines 2er-Ringes mit Hilfe eines Wassermoleküls im Vergleich zum Aufbrechen von größeren Ringen am geringsten zu sein (siehe Gleichung (6.1)).



Aus diesen Gründen haben wir uns entschieden, diesen chemischen Vorgang als erste Möglichkeit der Wechselwirkung zwischen amorphen SiO_2 -Oberflächen und Wasser genauer zu untersuchen. Als Ausgangspunkt dienten uns zwei Konfigurationen, die wir anhand unserer Untersuchungen der Oberflächeneigenschaften mit Hilfe der CPMD-Methode bei $T = 300$ K erhalten hatten (siehe Kapitel 5). Das Kriterium für die Auswahl dieser beiden Konfigurationen war das Vorhandensein von genau einem 2er-Ring auf jeder Oberfläche.

Die Anfangsposition des Wassermoleküls auf der SiO_2 -Oberfläche wird hierbei so gewählt (siehe Abbildung 6.1), daß das Sauerstoffatom $\text{O}(3)$ des Wassermoleküls ungefähr im Abstand der idealen Si-O-Bindungslänge von ca. 1.6 \AA von einem der beiden Siliziumatome $\text{Si}(1)$ des aufzubrechenden 2er-Ringes entfernt positioniert wird. Die Lage der beiden Wasserstoffatome $\text{H}(1)$ und $\text{H}(2)$ wird daraufhin so bestimmt, daß sie jeweils ca. 1.0 \AA von dem Sauerstoffatom $\text{O}(3)$ des Wassermoleküls entfernt sind. Dieser Abstand entspricht ungefähr der idealen O-H-Bindungslänge. Desweiteren muß eines der beiden Wasserstoffatome $\text{H}(1)$ einen Abstand von ca. 1.0 \AA von einem der beiden Sauerstoffatome $\text{O}(1)$ des betreffenden 2er-Ringes aufweisen. Mit Hilfe dieser Präparation wird erreicht, daß das Wassermolekül die

für die in Gleichung (6.1) beschriebene Reaktion notwendige Energiebarriere Δ überwinden kann.

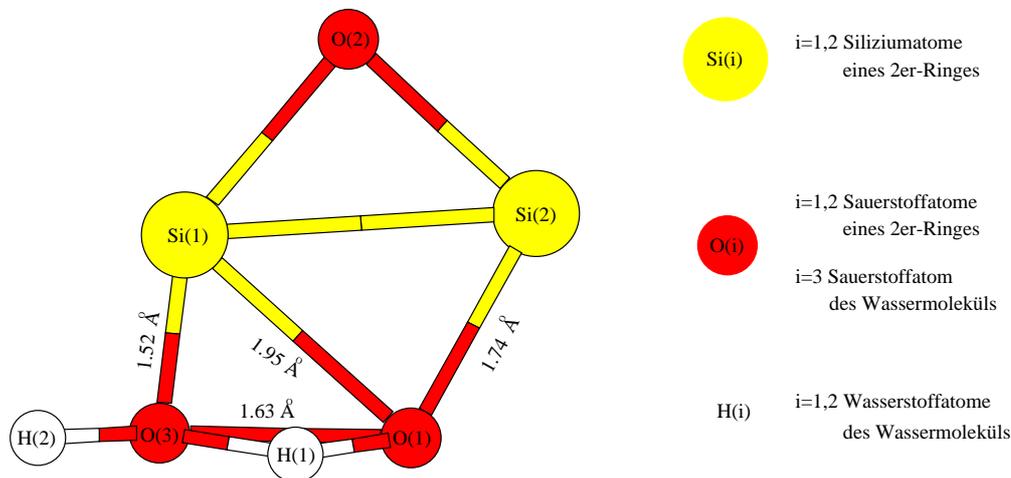


Abbildung 6.1: Schnappschuß zur Präparation des Wassermoleküls an einen 2er-Ring.

Allerdings ist durch diese Wahl der Startkonfiguration (2er Ring + H₂O) die potentielle Energie der Atome des 2er-Ringes sowie der Atome des Wassermoleküls sehr groß. Dieser Effekt ist jedoch ein reines Artefakt der Wahl der Anfangsposition der jeweiligen Wassermoleküle und läßt sich dadurch erklären, daß die Atome Si(1), O(1), O(3) und H(1) in Abbildung 6.1 durch die zusätzlich erzeugten Bindungen untereinander energetisch ungünstige Koordinationszahldefekte aufweisen. Um die dadurch entstehenden relativ großen Kräfte bzw. Geschwindigkeiten auf die jeweiligen Atome zu kontrollieren, haben wir, analog zu der Simulation in Kapitel 5, eine obere ($T = 380$ K) und untere ($T = 220$ K) Grenze der erlaubten mittleren Temperatur der Atome definiert. Ist die mittlere Temperatur der Atome nun oberhalb von $T = 380$ K bzw. unterhalb von $T = 220$ K, so werden die Geschwindigkeiten der Atome so reskaliert, daß die mittlere Temperatur der Atome $T = 300$ K beträgt. Damit wird erreicht, daß die Gesamttemperatur des Systems einen vorher eingestellten Temperaturbereich nicht verlassen kann und verhindert, daß es aufgrund der hohen potentiellen Energie der Startkonfiguration zu einer explosionsartigen Reaktion kommen kann.

Betrachtet man den Verlauf der Gesamtenergie des Systems (siehe Abbildung 6.2), so wird deutlich, daß die durch die Präparation des Systems erzeugte, relativ hohe potentielle Energie sehr schnell ($t < 0.06$ ps), mit Hilfe der Kopplung des Systems an das Wärmebad, abgebaut wird. Vergleicht man ferner den Energiezustand des Gesamtsystems zu unterschiedlichen Zeitpunkten t_i mit den dazugehörigen 2er-Ring + H₂O Konfigurationen (siehe Abbildung

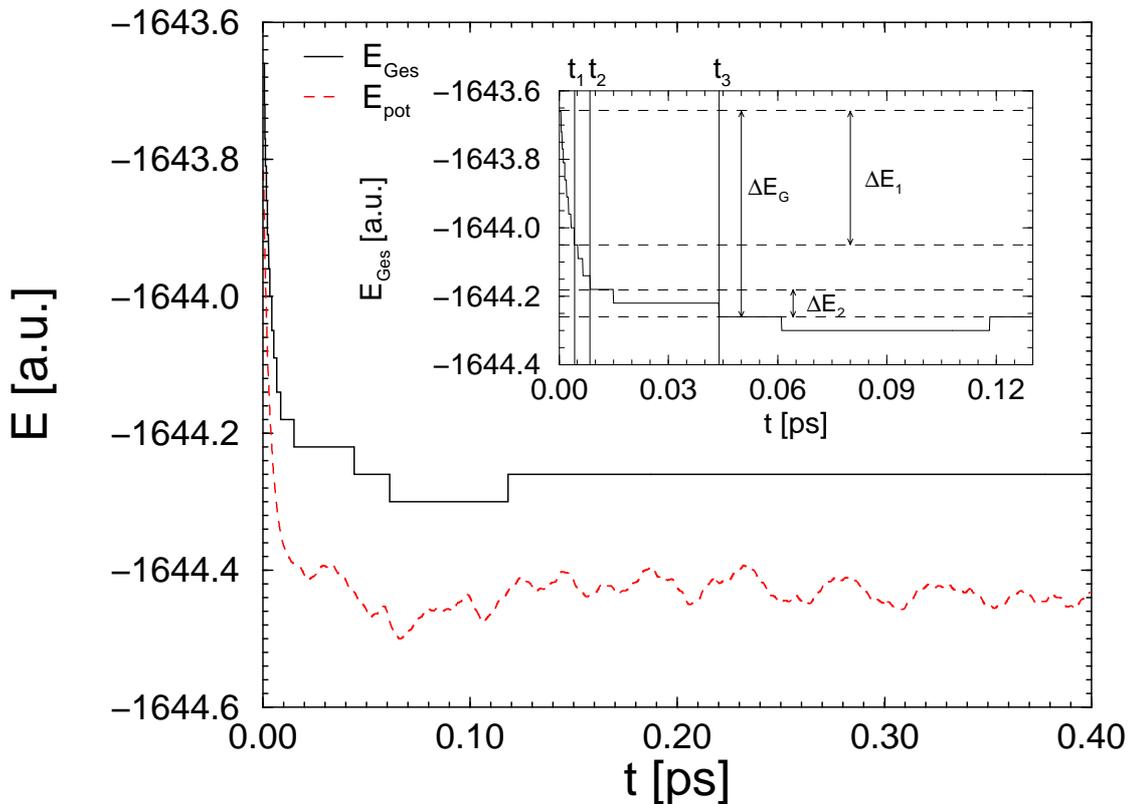


Abbildung 6.2: Energieverlauf der präparierten Systeme (SiO_2 -Oberfläche + H_2O), wobei die Zeitpunkte t_i den jeweiligen Schnappschüssen in Abbildung 6.3 entsprechen (1 a.u.=27.2 eV).

6.3), so zeigt sich, daß das System zum Zeitpunkt t_1 schon mehr als die Hälfte seines Gesamtenergieverlustes ($\Delta E_1 > 2\Delta E_G$), der während des Aufbrechens des 2er-Ringes zustande kommt, an das Wärmebad abgegeben hat (siehe Abbildung 6.2), und daß t_1 genau der Zeitdauer entspricht, die das System benötigt, um gerade die erzwungene Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung (O(1)-O(3)) und eine der zwei Sauerstoff-Wasserstoff-Bindungen des Wasserstoffatoms H(1) aufzubrechen. Somit wird deutlich, daß insbesondere der geringe Abstand der beiden Sauerstoffatome O(1) und O(3) sowie die Bindung des Wasserstoffatoms H(1) sowohl mit dem Sauerstoffatom O(1) wie auch mit dem Sauerstoffatom O(3) (siehe Abbildung 6.1) den größten Anteil an der relativ hohen potentiellen Anfangsenergie der präparierten Systeme besitzt. Die Wechselwirkung des Wassermoleküls mit dem 2er-Ring hat im weiteren Verlauf der Reaktion zur Folge, daß nach der Zeit $t_2 \approx 0.009$ ps die Bindung zwischen dem Siliziumatom Si(1) und dem Sauerstoffatom O(1) aufgebrochen wird. Hierbei ist an das Siliziumatom Si(1) nun eine OH-Gruppe angelagert, und das Sauerstoffatom O(1) ist mit dem Wasserstoffatom H(1) gebunden. Auch die Dauer dieses Teilmechanismus ist im Vergleich zur Gesamtzeit ($t \approx 0.06$ ps), die benötigt wird, bis das System einen metastabilen Zustand

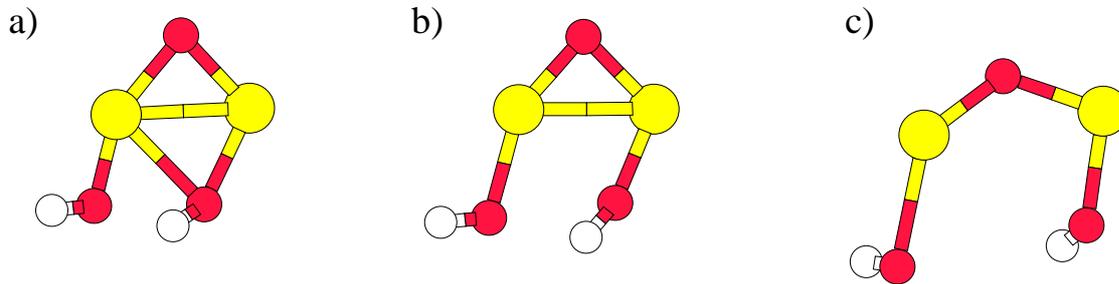


Abbildung 6.3: Schnappschüsse der 2er-Ring + H₂O Konfigurationen zur Zeit (a) t_1 , (b) t_2 und (c) t_3 .

erreicht hat, sehr kurz. Betrachtet man nun noch einmal den Energieverlauf (siehe Abbildung 6.2), so erkennt man deutlich, daß zum Zeitpunkt t_2 der Energieunterschied dieses Zustandes im Vergleich zur metastabilen Endkonfiguration ($t > 0.06$ ps) nur noch sehr gering ist ($\Delta E_G \approx 0.61$ a.u. $\gg \Delta E_2 \approx 0.09$ a.u.). Für $t > t_2$ versucht das System nur noch die jeweils optimalen Bindungslängen und Winkel einzustellen. Diese stark lokale Relaxation nimmt mit Abstand am meisten Zeit in Anspruch und wird im wesentlichen durch das Aufbrechen der für 2er-Ringe typischen Si-Si-Bindung charakterisiert (siehe Abbildungen 6.2 und 6.3 c jeweils zum Zeitpunkt t_3). Hierbei wird von einem Aufbrechen einer Si-Si-Bindung eines 2er-Ringes gesprochen, wenn der Abstand der zwei Siliziumatome des 2er-Ringes größer ist als der maximale Abstand, den zwei Siliziumatome in einem 2er-Ring bei $T = 300$ K einnehmen ($r_{\max}^{\text{Si-Si}} \approx 2.7$ Å, siehe $g_{\text{Si-Si}}^2$ in Abbildung 5.14). Während dieser Phase des Relaxationsprozesses vergrößert sich somit auch der betreffende Si-O-Si-Winkel, der, wie wir anhand der Untersuchungen in Kapitel 5 festgestellt haben, gerade bei Ringen mit $n < 4$ im Vergleich zu den typischen Ringlängen von $n = 5$ und $n = 6$ deutlich kleiner ist. Durch die Bildung der zwei Silanolgruppen (SiOH) wird dem System somit der Grund (2er-Ring-Geometrie) für die Bildung von kleinen Si-O-Si-Winkel entzogen und es kann sich, wie wir später noch zeigen werden, der typische Si-O-Si-Winkel von $\approx 140^\circ$ einstellen (siehe Abbildung 6.13). Wie man anhand der Analyse des Energieverlaufes der Wechselwirkung zwischen einem 2er-Ring und einem Wassermolekül erkennen konnte, ist für die Höhe der Energiebarriere Δ im wesentlichen die Position des Wassermoleküls verantwortlich.

Zur energetischen Optimierung der Position und Orientierung des H₂O-Moleküls haben wir, ausgehend von der Startkonfiguration (siehe Abbildung 6.1), das gesamte SiO₂-System eingefroren ($T = 0$ K) und die Atome des Wassermoleküls bei einer Temperatur von $T = 30$ K

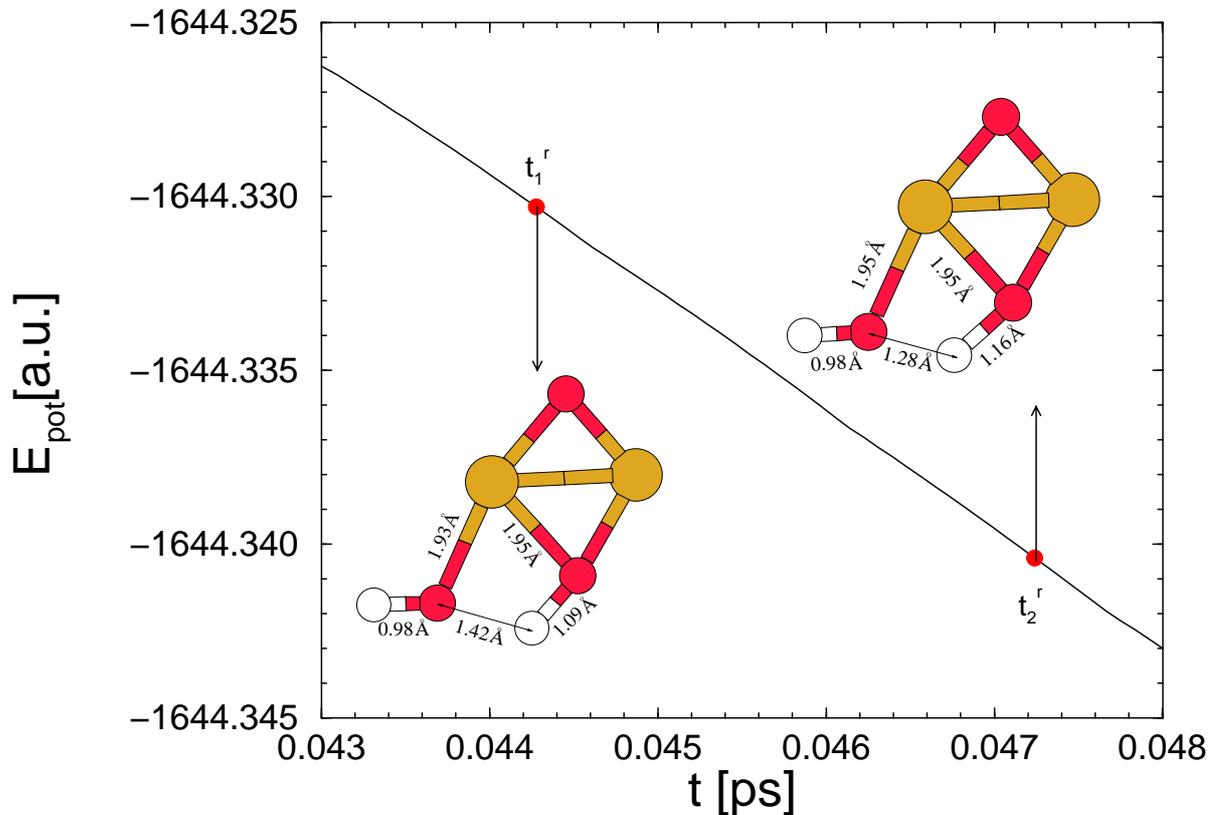


Abbildung 6.4: Verlauf der potentiellen Energie während der Simulation bei $T = 30$ K. Desweiteren sind die Konfigurationen zum Zeitpunkt t_1^r (SK₁) und t_2^r (SK₂) abgebildet (1 a.u.=27.2 eV).

im Feld des eingefrorenen SiO₂-Systems relaxieren lassen. Dadurch soll erreicht werden, daß das Wassermolekül entlang seiner minimalen potentiellen Energieoberfläche von dem betreffenden 2er-Ring abdampft und das System sich somit am Ende dieser Simulation aus einer reinen SiO₂-Oberfläche und einem isolierten H₂O-Molekül zusammensetzt. Nun werden zu verschiedenen Zeitpunkten t_i^r Konfigurationen aus dieser Simulation und damit unterschiedliche Positionen der Atome des Wassermoleküls als Startkonfigurationen für eine weitere Simulation ausgewählt. Ausgehend von diesen Startkonfigurationen werden dann die einzelnen Systeme relaxiert, indem man das gesamte System wieder an ein Wärmebad koppelt, so daß die mittlere Temperatur aller Atome $T = 300$ K beträgt. Mit Hilfe dieser Simulationen kann man analysieren, für welche Startkonfigurationen t_i^r und die damit verbundenen energetischen Zustände $E(t_i^r)$ ein Aufbrechen des 2er-Ringes noch zu beobachten ist (siehe Abbildung 6.4).

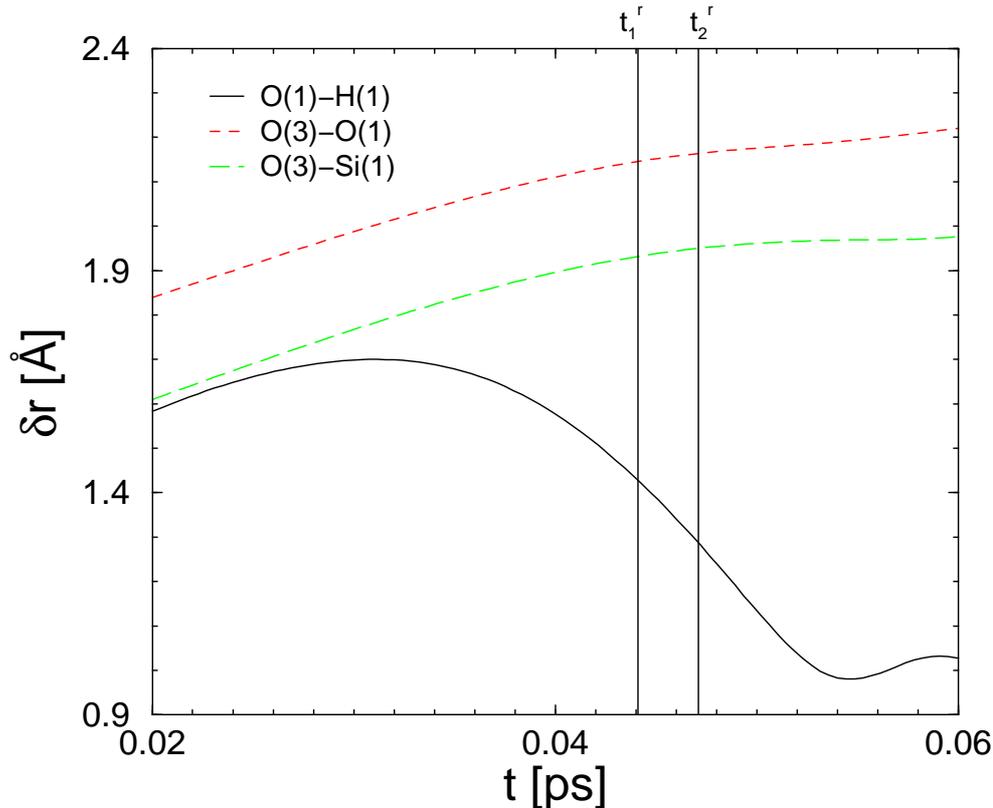


Abbildung 6.5: Veränderung der Abstände O(1)-H(1), O(3)-H(1) und O(3)-Si(1), die durch das langsame Abdampfen des Wassermoleküls ($T = 30$ K) von der eingefrorenen SiO_2 -Oberfläche ($T = 0$ K) auftreten.

Hierbei wird gerade durch die beiden Startkonfigurationen SK_1 und SK_2 in Abbildung 6.4 die Position des Wassermoleküls beschrieben, für die es bei der nachfolgenden Simulation auf der einen Seite zum Aufbrechen des 2er-Ringes (SK_1) und auf der anderen Seite zum Abdampfen des Wassermoleküls (SK_2) kommt. Vergleicht man nun diese beiden Konfigurationen, so unterscheiden sie sich im wesentlichen nur im Abstand des Sauerstoffatoms O(1) und des Wasserstoffatoms H(1) (siehe Abbildung 6.4 und 6.5).

Demnach wird die minimale Höhe der Energiebarriere Δ , die für die Reaktion in Gleichung 6.1 überwunden werden muß, durch den Abstand δr zwischen dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls (O(1)) und einem seiner beiden Wasserstoffatome (H(1)) bestimmt. Hierbei nimmt die potentielle Energie des Systems mit wachsendem δr zu und erreicht bei einem Abstand von $\delta r \approx 1.4 \text{ \AA}$ den Energiezustand, den das System benötigt, um die Energiebarriere für den Aufbruchmechanismus zu überwinden.

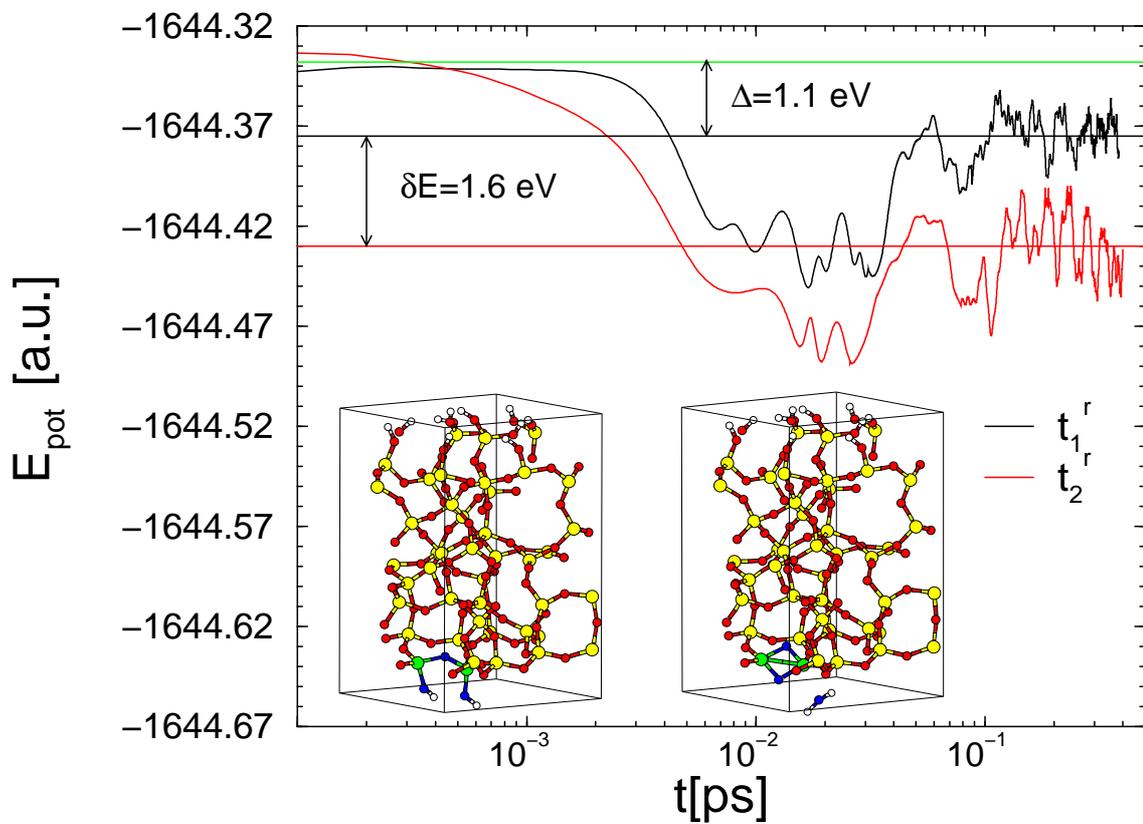


Abbildung 6.6: Verlauf der potentiellen Energie während der Simulationen bei $T = 300$ K mit den Startkonfigurationen SK_1 und SK_2 . Zusätzlich sind Schnappschüsse der Endkonfiguration der der Simulation mit SK_1 (linkes Bild) und der Endkonfiguration der Simulation mit SK_2 (rechtes Bild) abgebildet. Hierbei sind die an der Reaktion direkt beteiligten Sauerstoffatome blau und die Siliziumatome grün gekennzeichnet (1 a.u.=27.2 eV).

Die Bestimmung der Potentialbarriere Δ und der Energieunterschiede δE der Systeme mit aufgebrochenem 2er-Ring (siehe Abbildung 6.6 linker Schnappschuß) und abgedampftem Wassermolekül (siehe Abbildung 6.6 rechter Schnappschuß) ergibt sich dann direkt aus den Verläufen der potentiellen Energie der beiden Simulationen mit den Startkonfigurationen SK_1 und SK_2 (siehe Abbildung 6.6). Die Fehler in den Einzelenergien haben wir hierbei direkt

	Δ	$\delta E = E(\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}) - E(2\text{SiOH})$
2er-Ring	$1.1 \pm 0.2 \text{ eV}$	$1.6 \pm 0.4 \text{ eV}$

Tabelle 6.1: Bestimmung der einzelnen Energien für die Reaktion in Gleichung 6.1 im Falle einer 2er-Ring Geometrie.

anhand der Standardabweichung der beiden Energieverläufe für den Bereich $t > 0.1 \text{ ps}$ berechnet.

Die Energiebarriere Δ setzt sich bei dieser Reaktion im wesentlichen aus zwei Komponenten zusammen. Auf der einen Seite muß die HO-H-Bindung und auf der anderen Seite eine Si-O-Bindung des 2er-Ringes aufgebrochen werden. In einem reinen Quarzkristall benötigt man hierbei zum Aufbrechen einer Si-O-Bindung $\approx 6 \text{ eV}$ [94–96]. In früheren Simulationen, in denen die Wechselwirkung eines 2er-Ringes mit einem H_2 -Molekül untersucht wurde [97], zeigte sich, daß die zum Aufbrechen einer 2er-Ring-Si-O-Bindung benötigte Energie aufgrund der Abweichung der 2er-Ring-Geometrie von der idealen Tetraeder- und Netzwerkstruktur (Vergrößerung der Si-O-Bindungslänge, Verringerung der jeweiligen O-Si-O- bzw. Si-O-Si-Winkel) deutlich unterhalb von 6 eV liegt. Bei diesen Simulationen wurden jedoch nur einzelne Ringstrukturen $((\text{SiO})_2(\text{OH})_4)$ und nicht wie in unserem Fall ein amorphes System untersucht. Vergleicht man trotzdem die berechneten Energien unserer Simulation (siehe Tabelle 6.1) mit denen von Lopez *et al.* ($\Delta = 2.05 \text{ eV}$, $\delta E = 0.02 \text{ eV}$) [97], so zeigt sich in beiden Fällen, daß das Aufbrechen eines 2er-Ringes eine exotherme Reaktion ist. Die absoluten Werte kann man jedoch nicht mit unseren Resultaten vergleichen, da der Reaktionsmechanismus und der Endzustand beider Reaktionen unterschiedlich ist.

6.2 Statische Veränderungen

Nachdem wir im letzten Abschnitt den Reaktionsmechanismus (siehe Gleichung (6.1)) und die damit verbundenen Energiezustände analysiert haben, wollen wir nun untersuchen, inwieweit das Aufbrechen des 2er-Ringes und die damit verbundene Entstehung von zwei Silanolgruppen die statischen Eigenschaften der Systeme beeinflusst. Hierbei muß man beach-

ten, daß das Aufbrechen eines 2er-Ringes und die damit verbundene Relaxation des Systems $t \approx 0.06$ ps dauert. Aus diesem Grund haben wir zur Berechnung von statischen Größen lediglich Konfigurationen mit $t > 0.06$ ps analysiert.

Um eine Vorstellung davon zu bekommen, wie stark sich das Aufbrechen des 2er-Ringes auf alle Atome des Systems auswirkt, betrachten wir als erstes die relative Verschiebung der mittleren Positionen jedes einzelnen Atoms. Zur Berechnung dieser Größe setzt man in Gleichung (5.3) diesmal die mittleren Positionen des Systems mit aufgebrochenem 2er-Ring ($\bar{r}_{i,j}^{\text{SiOH}}$) und die des reinen SiO_2 -Systems ($\bar{r}_{i,j}^{\text{SiO}_2}$) ein. Wie man anhand der beiden Schnappschüsse in Abbildung 6.7 erkennen kann, verändern im wesentlichen die Atome des ursprünglichen 2er-Ringe durch das Aufbrechen dieses Ringes ihre Position im System. Dieses Verhalten wird noch deutlicher, wenn man die Verschiebungen

$$\Delta \bar{r}_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sqrt{\left(\bar{r}_{i,j}^{\text{SiOH}} - \bar{r}_{i,j}^{\text{SiO}_2} \right)^2} \quad j = x, y, z \quad (\text{siehe Gleichung (5.2)})$$

und

$$\Delta \tilde{r}_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\bar{r}_{i,j}^{\text{SiOH}} - \bar{r}_{i,j}^{\text{SiO}_2} \right) \quad j = x, y, z \quad (\text{siehe Gleichung (5.3)})$$

in Abhängigkeit vom Abstand

$$\delta r_i = \left| \bar{r}_{\text{O}(1)}(t=0) - \bar{r}_i(t=0) \right|, \quad i = 1, \dots, N \quad (6.2)$$

berechnet. Hierbei bezeichnet $\bar{r}_{\text{O}(1)}(t=0)$ die mittlere Position des Sauerstoffatoms des 2er-Ringes, welches sich im Vergleich zum zweiten Sauerstoffatom desselben Ringes zu Beginn der Reaktion ($\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) in z -Richtung weiter außen befindet (siehe Abbildung 6.7, linker Schnappschuß, blau markiertes Sauerstoffatom) und analog dazu $\bar{r}_i(t=0)$ die mittlere Position des i -ten Atoms. Die Bestimmung von $\bar{r}_{i,j}^{\text{SiOH}}$, $\bar{r}_{i,j}^{\text{SiO}_2}$, $\bar{r}_{\text{O}(1)}(t=0)$ und $\bar{r}_i(t=0)$ erfolgte hierbei, analog zu der Vorgehensweise in Kapitel 5, durch die Berechnung der Mittelwerte der jeweiligen Atompositionen über einen Zeitraum von $t = 0.2$ ps. Die so erhaltenen Kurven (siehe Abbildung 6.7) der parallelen ($j = xy$) sowie der senkrechten Verschiebung ($j = z$) der Atome haben im wesentlichen drei ausgezeichnete Abstände r_1 , r_2 und r_3 , für die man im Vergleich zu allen übrigen Abständen δr eine viel größere Verschiebung beobachten kann. Betrachtet man diese Abstände etwas genauer, so entspricht der Wert bei $r_1 = 0.25 \text{ \AA}$ genau der Positionsänderung, die das blau markierte Sauerstoffatom während der Reaktion vornimmt. Nach Gleichung

(6.2)

müßte natürlich in diesem Fall $r_1 = 0 \text{ \AA}$ sein, jedoch haben wir bei der Auftragung in

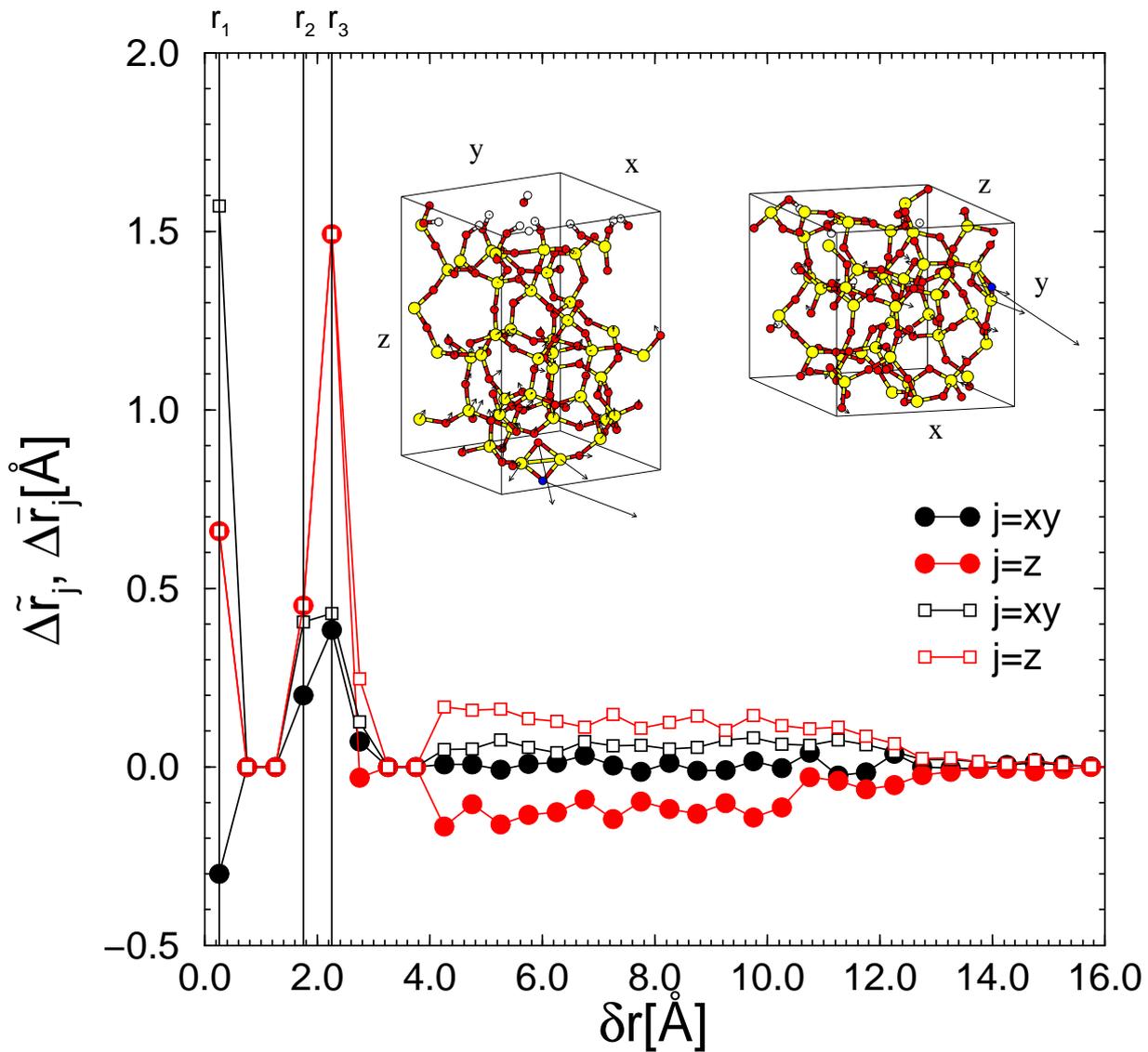


Abbildung 6.7: Verschiebungen der mittleren Position der Atome, die diese durch das Aufbrechen des 2er-Ringes erfahren, in Abhängigkeit vom Abstand δr , den jedes Atom zu dem im linken Schnappschuß blau markierten Sauerstoffatom zur Zeit $t = 0$ hatte. Der Verlauf von $\Delta \bar{r}_j$ ist hierbei durch die Quadrate, der von $\Delta \tilde{r}_j$ durch die Kreise gekennzeichnet. Die beiden Schnappschüsse zeigen die Konfigurationen zur Zeit $t = 0$ (ohne Wassermolekül), wobei die Pfeile die Richtung und Länge der Verschiebung der jeweiligen Atome angeben (zur Verdeutlichung sind die Pfeile um einen Faktor drei vergrößert dargestellt).

Abbildung 6.7 die Abstände δr in Binning-Boxen der Breite 0.5 \AA unterteilt, wodurch ein Abstand von $r_1 = 0 \text{ \AA}$ in die Binning-Box $0 \leq \delta r < 0.5 \text{ \AA}$ mit $\overline{\delta r} = 0.25 \text{ \AA}$ fällt. Ähnlich wie für den Abstand r_1 lassen sich auch zu den beiden anderen ausgezeichneten Abständen r_2 und r_3 eindeutig gewisse Atome zuordnen. Der Abstand $r_2 = 1.75 \text{ \AA}$ befindet sich demnach im Intervall $1.50 \leq \delta r < 2.0 \text{ \AA}$ und ist damit charakteristisch für die zwei Siliziumatome, die mit dem Sauerstoffatom O(1) gebunden sind. Die Zuordnung des Abstandes $r_3 = 2.25 \text{ \AA}$ läßt sich mit Hilfe der in Kapitel 5 gemachten Analyse des O-O-Abstandes in Abhängigkeit der Ringlänge n durchführen. Anhand dieser Untersuchung haben wir festgestellt, daß im wesentlichen nur zwei Sauerstoffatome, die zu demselben 2er-Ring gehören, Abstände von $r_{\text{O-O}} \leq 2.3 \text{ \AA}$ aufweisen (siehe Abbildung 5.13). Da wir uns zur Bestimmung von δr auf die jeweiligen mittleren Positionen der Atome bezogen haben, brauchen wir die Ausläufer der einzelnen Paarkorrelationsfunktionen nicht zu berücksichtigen. Damit charakterisiert der Abstand $r_3 = 2.25 \text{ \AA}$ genau das andere Sauerstoffatom O(2) des 2er-Ringes. Anhand dieser Zuordnung der Abstände r_1 , r_2 und r_3 und den dazugehörigen Verschiebungen $\Delta\tilde{r}_j$ und $\Delta\bar{r}_j$ kann man nun eine genaue Analyse der Positionsänderungen der Atome, die ursprünglich zu dem 2er-Ring gehörten, durchführen. Betrachten wir hierzu zuerst, wie sich die Positionen der beiden Siliziumatome (r_2) verändern. Aus Abbildung 6.7 geht hervor, daß die Beträge der Verschiebungen parallel und senkrecht zur Oberfläche (Quadrate) für den Abstand $\delta r = r_2$ im Rahmen der Statistik etwa gleich groß sind, wohingegen parallel zur Oberfläche keine Richtung der Verschiebung der Atome ausgezeichnet ist ($\Delta\tilde{r}_{xy} < \Delta\bar{r}_{xy}$) und sich die Atome senkrecht zur Oberfläche jedoch eindeutig zu größeren z -Positionen hin verschieben ($\Delta\tilde{r}_z \approx \Delta\bar{r}_z$). Hierbei ist zu beachten, daß man eigentlich nur dann davon sprechen kann, daß keine Richtung ausgezeichnet ist, wenn $\Delta\tilde{r}_{ij} = 0$ ist. Da wir im Falle des Abstandes $\delta r = r_2$ aber lediglich über die Verschiebung von vier Siliziumatomen (zwei 2er-Ring-Konfigurationen) mitteln können, kann man an dieser Stelle auch schon für den beobachteten Unterschied von $\Delta\tilde{r}_{xy}$ und $\Delta\bar{r}_{xy}$ die Vermutung aufstellen, daß keine Richtung in der xy -Ebene ausgezeichnet ist. Die beiden Siliziumatome wandern also durch den Aufbrechmechanismus in z -Richtung etwas weiter nach außen und vergrößern dabei gleichzeitig ihren Abstand zueinander. Das Sauerstoffatom O(1) (r_1) kann sich durch das Aufbrechen der Bindung zwischen ihm und dem Siliziumatom Si(2) relativ frei im Feld des Siliziumatoms Si(1) bewegen, was dazu führt, daß auch dieses Atom sich weiter außen im System anordnet ($\Delta\tilde{r}_z > 0$). Desweiteren sieht man anhand des Vergleiches von $\Delta\tilde{r}_z(r_1)$ mit $\Delta\tilde{r}_z(r_2)$, daß sich das Sauerstoffatom O(1) relativ zum Siliziumatom Si(1) gesehen in z -Richtung um ca. 0.2 \AA weiter entfernt, was bei einer angenommenen mittleren Bindungslänge zwischen den beiden Atomen von ungefähr 1.7 \AA zur Folge hat, daß sich der Winkel zwischen dieser Bindung und der Oberfläche von 45° (2er-Ring steht exakt senkrecht zur Oberfläche) auf 60° ändert, d.h., die O(1)-Si(1) Bindung orientiert sich durch das

Aufbrechen der O(1)-Si(2) Bindung stark senkrecht zur Oberfläche. Das Sauerstoffatom O(2) wird aufgrund der eben beschriebenen Verschiebungen der beiden Siliziumatome Si(1) und Si(2) und des Sauerstoffatoms O(1) in z -Richtung stark nach außen gezogen ($\Delta\tilde{r}_z \approx \Delta\bar{r}_z \approx 1.5 \text{ \AA}$), was, wie wir später noch zeigen werden, zur Folge hat, daß sich der Si(1)-O(2)-Si(2) Winkel vergrößert und damit seinen idealen Wert von 140° einstellen kann. Obwohl auch $\Delta\tilde{r}_{xy}(r_2) \approx \Delta\bar{r}_{xy}(r_2)$ ist, scheint es keinen Grund dafür zu geben, warum für die Verschiebung dieses Atoms in der xy -Ebene eine Richtung ausgezeichnet sein sollte. Die ungefähre Übereinstimmung von $\Delta\tilde{r}_{xy}(r_2)$ und $\Delta\bar{r}_{xy}(r_2)$ ist wahrscheinlich alleine auf die Orientierung der beiden analysierten 2er-Ring Geometrien in der xy -Ebene zurückzuführen, was zur Folge hätte, daß bei einer genügend großen Anzahl von untersuchten unabhängigen 2er-Ring Geometrien $\Delta\tilde{r}_{xy}(r_2) \approx 0$ werden müßte. Für einen Abstand von $\delta r > 4.0 \text{ \AA}$ zeigt sich, daß alle Atome annähernd gleich stark durch das Aufbrechen des 2er-Ringes an der Oberfläche des Systems beeinflußt werden, wobei selbst bei diesen relativ großen Entfernungen die Verschiebungen der Atome senkrecht zur Oberfläche, im Gegensatz zu denen parallel dazu, eine eindeutige Richtung aufweisen ($|\Delta\tilde{r}_z(\delta r > 0.4 \text{ \AA})| \approx \Delta\bar{r}_z(\delta r > 0.4 \text{ \AA})$). Im Unterschied zu den Atomen des ursprünglichen 2er-Ringes jedoch orientieren sich die Atome mit $\delta r > 0.4 \text{ \AA}$ in z -Richtung weiter nach innen ($\Delta\tilde{r}_z(\delta r > 0.4 \text{ \AA}) < 0$). Dies kann im wesentlichen nur aufgrund der Ringstruktur von amorphen SiO_2 -Systemen erklärt werden.

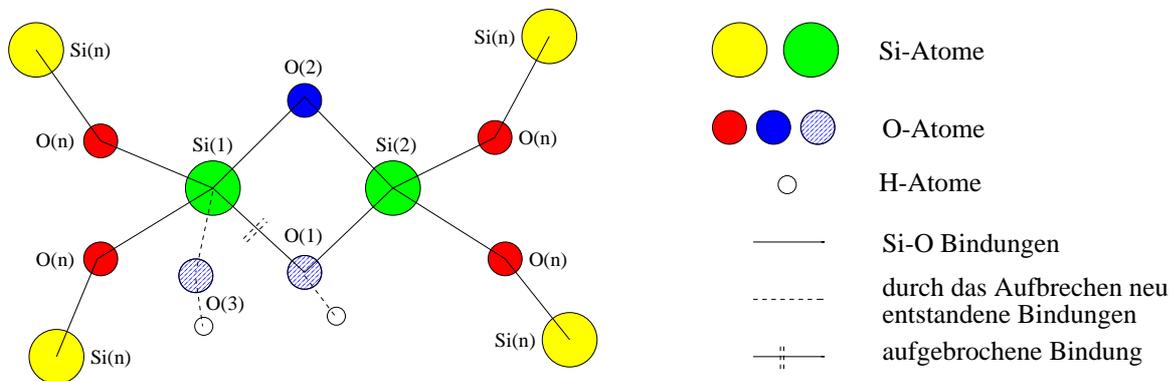


Abbildung 6.8: Schema zur Klassifizierung der verschiedenen Typen von O-Si-O- und Si-O-Si-Winkeln und den dazugehörigen Atomabständen.

Ein möglicher Ansatz für die unterschiedliche Verschiebung der Atome in z -Richtung besteht in der Analyse der Änderungen der Winkel und Abstände der Atome, die mindestens zu einem der beiden SiO_4 -Tetraeder gehören, die an der Bildung des 2er-Ringes beteiligt sind. Mit Hilfe einer schematische Abbildung einer 2er-Ring Struktur mit den dazugehörigen Nachbaratomen (siehe Abbildung 6.8) kann man nun die zu analysierenden Winkel und Atomabstände in unterschiedliche Typen einteilen. Hierbei unterscheidet man die Atome im wesentlichen dadurch, ob sie an der direkten Bildung des 2er-Ringes beteiligt oder nur mit diesen Atomen verbunden sind, und ob sie nach dem Aufbrechen des 2er-Ringes eine OH-Gruppe bilden. Mit Hilfe dieser Unterscheidungskriterien ergeben sich folgende Kategorien:

1. Si-O-Bindungen

- Typ A: Si(grün)-O(blau) (Si(1,2)-O(2))
→ Beide Atome gehören zum ursprünglichen 2er-Ring.
- Typ B: Si(grün)-O(blaugestreift) (Si(1,2)-O(1,3))
→ Beide Atome gehören zum ursprünglichen 2er-Ring, wobei das Sauerstoffatom nach dem Aufbrechen des 2er-Ringes eine OH-Gruppe bildet.
- Typ C: Si(grün)-O(rot) (Si(1,2)-O(n))
→ Nur das Siliziumatom ist an der Bildung des 2er-Ringes beteiligt.
- Typ D: Si(gelb)-O(rot) (Si(n)-O(n))
→ Kein Atom ist an der Bildung des 2er-Ringes beteiligt.

2. O-O-Abstände

- Typ AB: O(blau)-O(blaugestreift) (O(2)-O(1,3))
→ Beide Atome sind an der Bildung des 2er-Ringes beteiligt.
- Typ AC: O(blau)-O(rot) (O(2)-O(n))
→ Nur ein Atom ist an der Bildung des 2er-Ringes beteiligt.
- Typ BC: O(blaugestreift)-O(rot) (O(1,3)-O(n))
→ Nur ein Atom ist an der Bildung des 2er-Ringes beteiligt und bildet nach dem Aufbrechen der 2er-Ring-Struktur eine OH-Gruppe.
- Typ CC: O(rot)-O(rot) (O(n)-O(n))
→ Kein Atom ist an der Bildung des 2er-Ringes beteiligt.

3. Si-Si-Abstände

- Typ AA: Si(grün)-Si(grün) (Si(1,2)-Si(1,2))
→ Beide Atome sind an der Bildung des 2er-Ringes beteiligt.
- Typ CD: Si(grün)-Si(gelb) (Si(1,2)-Si(n))
→ Nur ein Atom ist an der Bildung des 2er-Ringes beteiligt.

4. O-Si-O-Winkel

- Typ AB: O(blau)-Si(grün)-O(blaugestreift) (O(2)-Si(1,2)-O(1,3))
→ Alle Atome gehören zum ursprünglichen 2er-Ring
- Typ AC: O(rot)-Si(grün)-O(blau)
→ Ein Sauerstoff- und das Siliziumatom sind an der Bildung des 2er-Ringes beteiligt.
- Typ BC: O(rot)-Si(grün)-O(blaugestreift) (O(n)-Si(1,2)-O(1,3))
→ Ein Sauerstoff- und das Siliziumatom sind an der Bildung des 2er-Ringes beteiligt, wobei zusätzlich ein Sauerstoffatom nach dem Aufbrechen der 2er-Ring Geometrie eine OH-Gruppe bildet.
- Typ CC: O(rot)-Si(grün)-O(rot) (O(n)-Si(1,2)-O(n))
→ Nur das Siliziumatom gehört zum ursprünglichen 2er-Ring.

5. Si-O-Si-Winkel

- Typ AA: Si(grün)-O(blau)-Si(grün) (Si(1,2)-O(2)-Si(1,2))
→ Alle Atome gehören zum ursprünglichen 2er-Ring.
- Typ CD: Si(grün)-O(blau)-Si(gelb) (Si(1,2)-O(2)-Si(n))
→ Das zweite Siliziumatom gehört nicht zum ursprünglichen 2er-Ring.

Vergleicht man zunächst die O-Si-O-Winkelverteilung unabhängig von den oben angegebenen Typen (AB, AC, BC und CC) (siehe Abbildung 6.9), so erkennt man, daß durch die Bildung der zwei Silanolgruppen der Peak bei ungefähr 88° verschwindet und die Verteilung der Winkel zu etwas kleineren Werten hin verschoben ist. Hierbei stimmt die Winkelverteilung der Silanolstruktur (SiOH) im Rahmen der Statistik sehr gut mit der Verteilung für Ringe der Länge $n > 4$ überein. Unterteilt man nun die Winkelverteilung in die einzelnen Typen, so wird deutlich, daß das Verschwinden des kleinen Peaks bei 88° ausschließlich auf die Winkel des Typs AB zurückzuführen ist. Die Verschiebung der Gesamtwinkelverteilung zwischen der

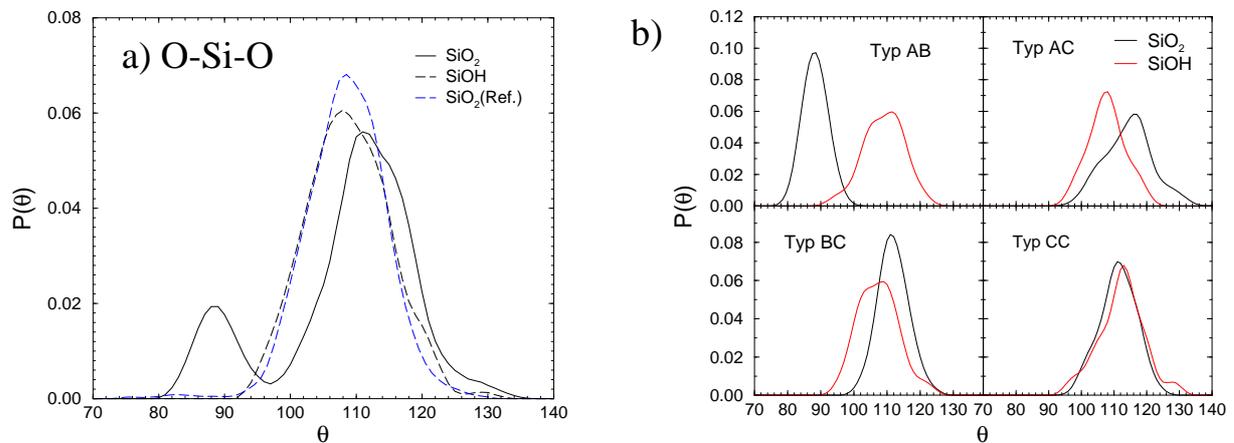


Abbildung 6.9: Vergleich der O-Si-O-Winkelverteilung zwischen der reinen 2er-Ring Geometrie (SiO_2) und dem System mit zwei Silanolgruppen (SiOH). a) Gesamtfunktion für die Typ AB-CC und b) die Typen AB-CC einzeln. Als Referenzverteilung ist in Abbildung a) noch die Kurve für Ringe mit $n > 4$ eingezeichnet ($\text{SiO}_2(\text{Ref.})$).

Silanolstruktur (SiOH) und der 2er-Ring Struktur (SiO_2) hingegen kommt durch die Relaxation der O-Si-O-Winkel der Typen BC und AC zustande. Der Relaxationsprozeß des O-Si-O-Winkels läßt sich hierbei am einfachsten durch die Analyse der entsprechenden Si-O- und O-O-Paarkorrelationsfunktionen erklären. Wie man anhand dieser Funktionen erkennen kann (siehe Abbildung 6.10 und 6.11), kommt es beim Aufbrechen der 2er-Ring Struktur auf der einen Seite zu einer Vergrößerung des O-O-Abstandes des Typs AB und zur Verkleinerung der dazugehörigen Si-O-Bindungslängen der Typen A und B und auf der anderen Seite zur Verkleinerung des O-O-Abstandes der Typen AC und BC, wobei die entsprechenden Si-O-Bindungslängen des Typs C relativ konstant bleiben. Desweiteren wird deutlich, daß die O-O-Paarkorrelationsfunktion der Silanolstruktur der Typen AB, AC und BC im wesentlichen mit der für Ringe mit $n > 4$ gut übereinstimmen (siehe Abbildung 6.11 a). Durch das Aufbrechen der 2er-Ring Struktur können demnach die beiden SiO_4 -Tetraeder, die an der Bildung des 2er-Ringes beteiligt und dadurch stark deformiert waren, annähernd die für eine SiO_4 -Geometrie ideale Struktur annehmen (siehe Abbildung 6.12).

Bei der Analyse der Si-O-Si-Winkel erkennt man, daß es im Falle der reinen SiO_2 -Geometrie zu einer Aufspaltung zwischen den Si-O-Si-Winkel des Typs AA und CD kommt, wobei die Winkel, die ausschließlich durch Atome des 2er-Ringes gebildet werden (Typ AA) deutlich kleiner sind (siehe Abbildung 6.13). Desweiteren wird deutlich, daß bei der SiOH -Struktur keine Aufspaltung mehr zu erkennen ist und

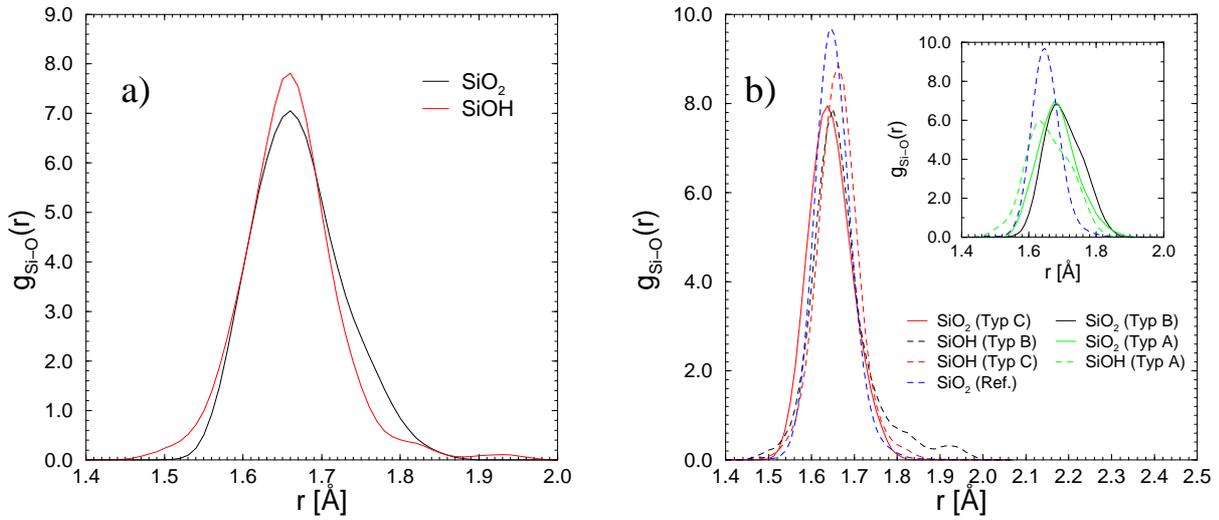


Abbildung 6.10: Vergleich der Si-O-Paarkorrelationsfunktionen zwischen der reinen 2er-Ring Geometrie (SiO_2) und dem System mit zwei Silanolgruppen (SiOH). a) Gesamtfunktion für die Typen A bis C und b) die Typen A bis C einzeln. Im Inset von Abbildung b) sind die Typen A und B für das reine SiO_2 -System und der Typ A für das SiOH -System eingezeichnet. Desweiteren ist als Referenzverteilung in Abbildung b) noch die Kurve für Ringe mit $n > 4$ eingezeichnet ($\text{SiO}_2(\text{Ref.})$).

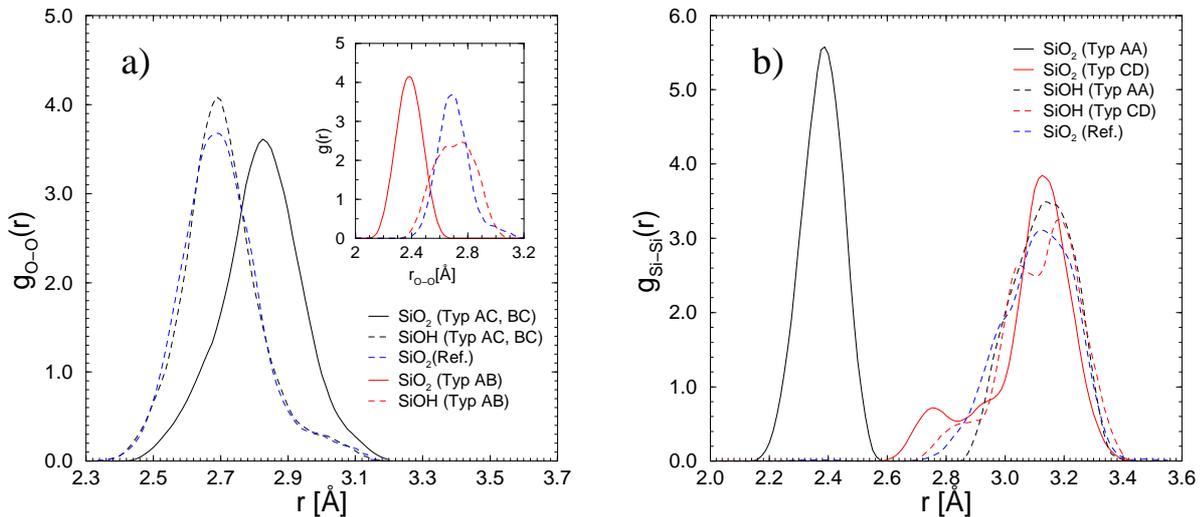


Abbildung 6.11: Vergleich der O-O- (a) und der Si-Si-Paarkorrelationsfunktionen (b) zwischen der reinen 2er-Ring Geometrie (SiO_2) und dem System mit zwei Silanolgruppen (SiOH). Im Inset der Abbildung a) sind die Verteilungen des Typ AB eingezeichnet. Als Referenzverteilung ist in Abbildung a) und b) noch die Kurve für Ringe mit $n > 4$ eingezeichnet ($\text{SiO}_2(\text{Ref.})$).

alle Si-O-Si-Winkelverteilungen im Rahmen der Statistik einigermaßen gut mit der Verteilung, die bei großen Ringen (Referenzverteilung) auftritt, übereinstimmt (siehe Abbildung 6.13). Die kleine Abweichung der Si-O-Si-Winkelverteilung des Typs AA der Silanolstruktur von der Referenzverteilung läßt sich aufgrund der geringen Anzahl von Messungen dieses Winkels (ein Winkel pro untersuchtem System) und der beobachteten relativ breiten Verteilung des Si-O-Abstandes des Typs A (siehe Abbildung 6.10) erklären. Durch die Bildung von zwei Silanolgruppen an zwei benachbarten SiO_4 -Tetraedern scheint die Orientierung der beiden Tetraeder zueinander und die Position des Sauerstoffatoms, welches diese beiden Tetraeder miteinander verbindet, nicht mehr so starr festgelegt zu sein, wie dies im Falle von geschlossenen SiO_2 -Ringen der Fall ist.

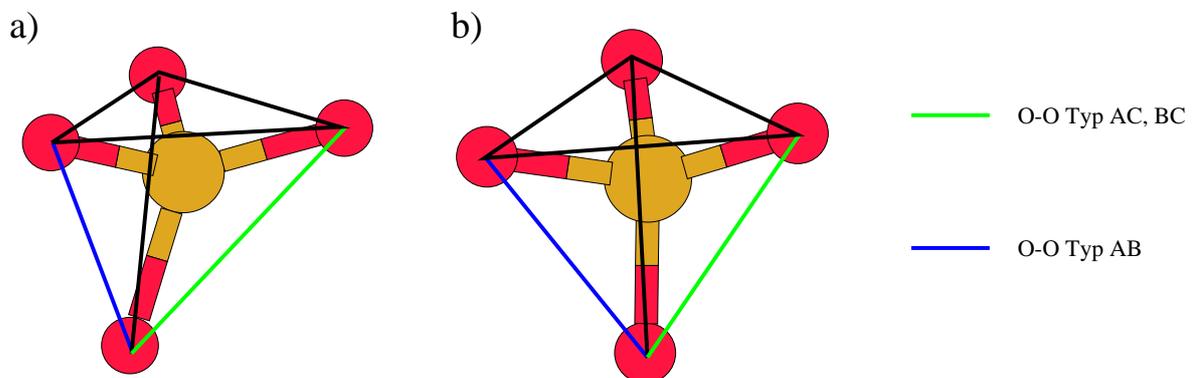


Abbildung 6.12: Schema der deformierten Tetraederstruktur der 2er-Ring Geometrie (a) und der relativ idealen Form der Silanolstruktur (b).

Faßt man nun abschließend die Ergebnisse der Verschiebungen, der Winkelverteilungen und Atomabstände zusammen, so erhält man ein relativ komplexes Bild des Relaxationsprozesses der betreffenden SiO_4 -Tetraeder. Wir hatten anhand von Abbildung 6.7 festgestellt, daß sich die beiden Sauerstoffatome O(1) und O(2) und die Siliziumatome Si(1) und Si(2), die den ursprünglichen 2er-Ring bilden, nach dem Aufbrechen dieses Ringes weiter außen befinden, wobei sich jedoch die Größe der Verschiebung in z -Richtung der beiden Sauerstoffatome (r_1 und r_3) deutlich unterscheiden. Desweiteren ergab sich bei der Analyse des Si-O-Si-Winkels und des Si-Si-Abstandes jeweils des Typs AA, daß sowohl der betrachtete Winkel wie auch der Abstand der beiden Siliziumatome durch die Aufspaltung des 2er-Ringes deutlich größer wird. Aufgrund dieser drei Beobachtungen kann man nun zu dem Schluß kommen, daß die Relaxation der Orientierung der beiden SiO_4 -Tetraeder zueinander im wesentlichen einer Drehung um die Normale des 2er-Ringes, die durch das Sauerstoffatom O(2) (siehe Abbildung

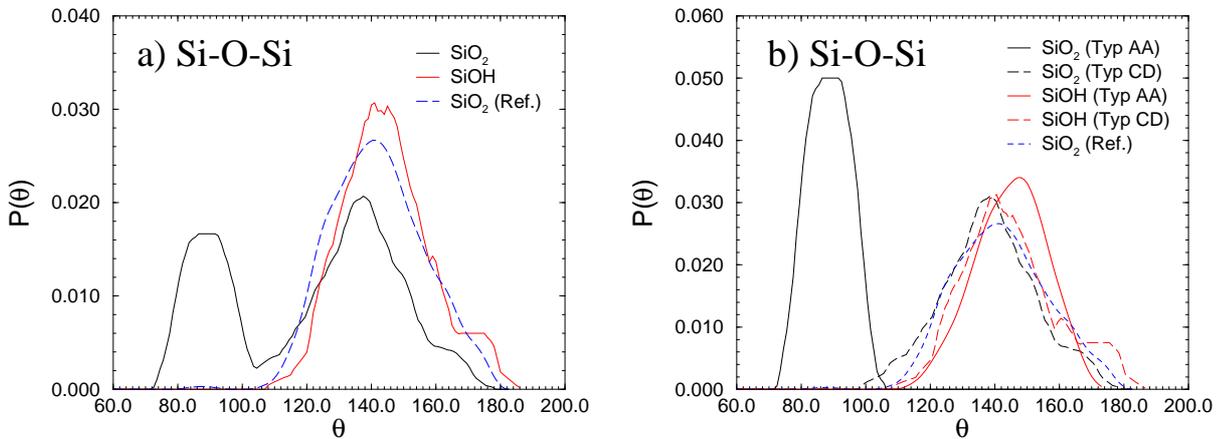


Abbildung 6.13: Vergleich der Si-O-Si-Winkelverteilung zwischen der reinen 2er-Ring Geometrie (SiO_2) und dem System mit zwei Silanolgruppen (SiOH). a) Gesamtfunktion (Typ AA und CD), b) Typen AA und CD einzeln.

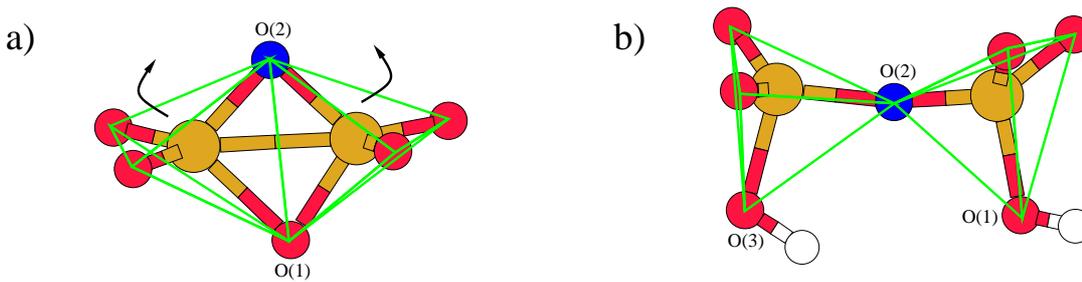


Abbildung 6.14: Schema des Drehprozesses der beiden Tetraeder die an der Bildung des 2er-Ringes beteiligt sind. a) 2er-Ring Geometrie, b) SiOH-Struktur

6.14 blau markiertes O-Atom) geht, entspricht. Dieser Prozeß hat dann wiederum zur Folge, daß sich die Sauerstoffatome, die nicht zu dem 2er-Ring gehören, aber ebenfalls mit den Siliziumatomen $\text{Si}(1)$ oder $\text{Si}(2)$ gebunden sind, weiter nach innen in die Systeme hineindrehten. Dieser Drehprozeß wäre demnach auch eine mögliche Erklärung für die beobachteten z -Verschiebungen für Atome mit $\delta r > 4.0 \text{ \AA}$ (siehe Abbildung 6.7).

6.3 3er-Ring + H_2O

Bei der Untersuchung der Wechselwirkung von 3er-Ringen mit Wassermolekülen konnten wir lediglich ein Aufbrechen dieser Ringstruktur erzeugen, indem wir das Sauerstoffatom $\text{O}(3)$ des Wassermoleküls genau in Richtung des Sauerstoffatoms $\text{O}(1)$ des 3er-Ringes positionier-

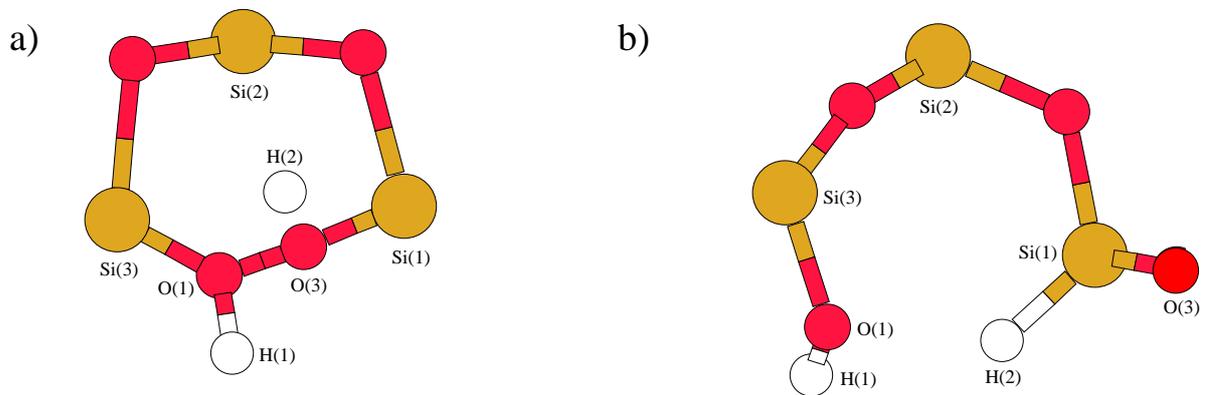


Abbildung 6.15: Schnappschüsse des Aufbrechmechanismus eines 3er-Ringes: a) Startkonfiguration, b) Struktur des aufgebrochenen 3er-Ringes

ten (siehe Abbildung 6.15 a). Diese Konfiguration ist natürlich insbesondere aufgrund des sehr kleinen Abstandes zwischen den beiden Sauerstoffatomen O(1) und O(3) energetisch sehr ungünstig. Mit einer energetisch günstigeren Startkonfiguration, wie z.B. bei der Reaktion eines 2er-Ringes mit einem Wassermolekül, konnte ein Aufbrechen der 3er-Ring-Struktur nicht beobachtet werden. Anhand dieser Beobachtung wird deutlich, daß die 3er-Ring Geometrie im Vergleich zu 2er-Ringen viel stabiler ist. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß die an der Bildung von 3er-Ringen beteiligten SiO₄-Tetraeder im Gegensatz zu denen der 2er-Ringen kaum Deformationen aufweisen (siehe Kapitel 5). Anhand der Analyse der Energieverläufe (siehe Abbildung 6.16) eines Systems mit aufgebrochenem 3er-Ring (siehe Abbildung 6.15 b) und einem System, welches sich aus einer reinen SiO₂-Oberfläche und einem abgedampften Wassermolekül zusammensetzt, sieht man deutlich, daß das Aufbrechen eines 3er-Ringes durch die Wechselwirkung mit einem Wassermolekül eine stark endotherme Reaktion ist ($\delta E = E(\text{Aufgebrochen}) - E(\text{Abgedampft}) \approx -4.9 \text{ eV}$). Hierbei muß man jedoch beachten, daß die Endkonfiguration (siehe Abbildung 6.15 b), die wir nach dem Aufbrechen des 3er-Ringes erhalten haben, nicht der energetisch günstigste Fall zu sein scheint. Diese Vermutung beruht darauf, daß das Sauerstoffatom O(3) bei dieser Konfiguration nur einfach koordiniert ist und nicht, wie wir aufgrund unserer Untersuchungen des Aufbrechmechanismus eines 2er-Ringes erwarten würden, mit dem Siliziumatom Si(1) und dem Wasserstoffatom H(2) eine Silanolgruppe bildet. An dieser Stelle können wir nicht ausschließen, daß die Struktur des aufgebrochenen 3er-Ringes ein Artefakt der von uns gewählten, sehr unrealistischen Anfangskonfiguration ist. Leider war es uns im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich dieses Problem näher zu untersuchen.

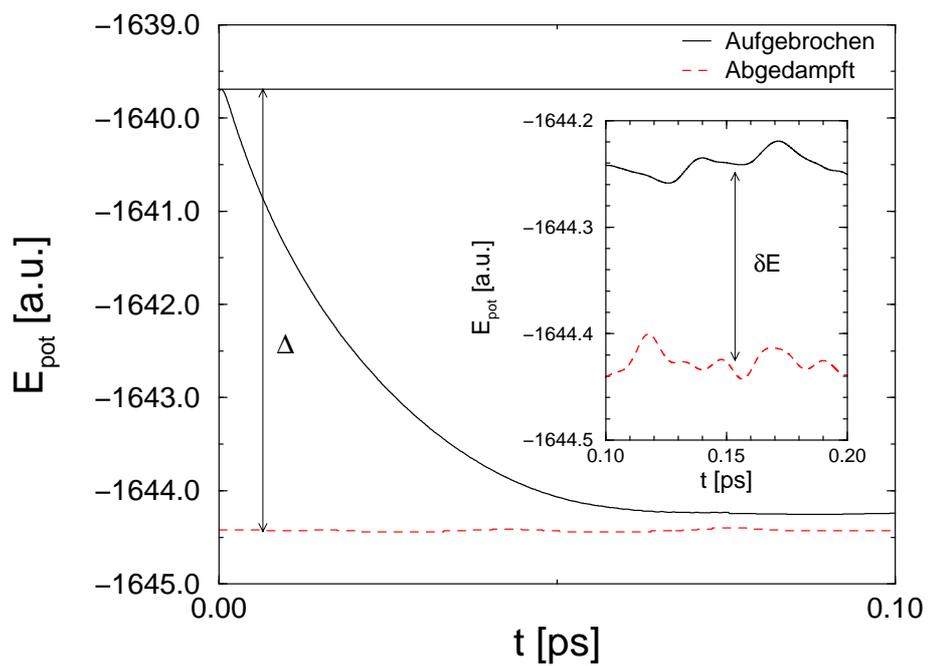


Abbildung 6.16: Energieverlauf des Aufbrechmechanismus (Aufgebrochen). Zusätzlich ist der Energieverlauf einer reinen SiO_2 -Oberfläche mit einem abgedampften Wassermolekül eingezeichnet (Abgedampft). Δ entspricht hierbei der Energiebarriere. Desweiteren gibt δE den Energieunterschied der beiden Systeme wieder (Abgedampft - Aufgebrochen) (1 a.u.=27.2 eV).

Kapitel 7

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Struktur von amorphen Siliziumdioxidoberflächen mit Hilfe von Computersimulationen untersucht. Als Simulationsmethoden haben wir eine klassische Molekulardynamik und eine *ab-initio*-Methode (Car-Parrinello-Molekulardynamik) verwendet. Aufgrund des enormen Rechenzeitaufwands können mit der Car-Parrinello-Methode (CPMD) nur sehr kleine Systeme auf kurzen Zeitskalen simuliert werden. Aus diesem Grund haben wir bei unseren Simulationen eine Kombination aus klassischer und CPMD-Methode gewählt, d.h. wir haben die Systeme mit Hilfe einer klassischen MD-Simulation äquilibriert und die so erzeugten Systeme anhand einer CPMD-Methode nachrelaxiert.

Da wir neben den Eigenschaften der Oberfläche auch die des Inneren der Systeme analysieren wollten, jedoch die Anzahl der Teilchen in den zu simulierenden Systemen nicht zu groß sein sollte, haben wir die Geometrie der Systeme folgendermaßen vereinfacht. Zuerst haben wir bei reinen Bulksystemen einen Schnitt entlang der xy -Ebene durch das System vorgenommen. Hierbei wurden lediglich O-Si-Bindungen durchtrennt, so daß an der Schnittfläche ungesättigte Sauerstoffatome zurückblieben. Diese wurden, um die Ladungsneutralität der Systeme zu gewährleisten, durch Wasserstoffatome abgesättigt. Ausgehend von der Schnittfläche wurde das System daraufhin in einer gewissen Breite ($\approx 4.5 \text{ \AA}$) eingefroren. Dieser Bereich stellte somit eine zeitlich konstante „Bulkzone“ dar. Mit Hilfe dieses Verfahrens wurden von uns SiO_2 -Systeme mit 43 Si-, 91 O- und 10 H-Atomen erzeugt. Mit periodischen Randbedingungen (PRB) in x - und y -Richtung ist es somit trotz einer relativ kleinen Ausdehnung der Systeme in z -Richtung ($\approx 18.0 \text{ \AA}$) möglich ein System mit freier Oberfläche zu untersuchen (siehe Kapitel 3).

Ein weiteres Problem bei der Simulation von SiO_2 -Oberflächen besteht in der Berechnung der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung. Aufgrund der Symmetriebrechung in einer Raumrichtung ist diese Berechnung für normale Oberflächensysteme (PRB in zwei Raum-

richtungen) deutlich aufwendiger als für Bulksysteme (PRB in drei Raumrichtungen). Um den Rechenzeitaufwand insbesondere der *ab-initio*-Simulation zu minimieren, haben wir für die Analyse der Oberflächeneigenschaften von amorphen SiO_2 eine sogenannte „Sandwich-Geometrie“ verwendet. Bei dieser Geometrie verwendet man Systeme mit PRB in drei Raumrichtungen, fügt jedoch in einer Raumrichtung (im folgenden die z -Richtung) einen beliebig großen Leerraum Δz an das eigentliche System hinzu. Wählt man den Leerraum Δz groß genug, so wird erreicht, daß die Wechselwirkungen der Atome mit den periodischen Bildern in z -Richtung keinen Einfluß auf die strukturellen Eigenschaften der Systeme haben. Da sich bei der *ab-initio*-CPMD-Methode die Anzahl der ebenen Wellen proportional zum Volumen verhält, ist es bei dieser Methode besonders wichtig den Leerraum Δz und damit das Volumen der Systeme im Rahmen der Genauigkeit der Simulation zu minimieren. Aus diesem Grund haben wir in Kapitel 4 anhand einer klassischen MD-Simulation bei einer Temperatur von $T = 3400$ K analysiert, inwieweit die strukturellen Eigenschaften der Systeme vom verwendeten Leerraum Δz abhängen. Hierbei haben wir festgestellt, daß bei einem Leerraum von $\Delta z \gtrsim 6.0$ Å die Oberflächeneigenschaften der Systeme im Rahmen der Statistik gut mit denen einer Oberflächensimulation anhand von Systemen mit PRB in zwei Raumrichtungen übereinstimmen.

Aufgrund dieser Ergebnisse haben wir für die weiteren Untersuchungen der Oberflächeneigenschaften eine Sandwich-Geometrie von Systemen mit 144 Teilchen und einem Leerraum von ≈ 6 Å verwendet. Leider ist der Rechenaufwand der CPMD-Methode selbst für so kleine Systeme so groß, daß man auf Parallelrechnern (CRAY T3E) für eine Simulation von 0.2 ps ungefähr 3.000 CPU-Stunden benötigt. Dies läßt deutlich werden, daß wir CPMD-Simulationen nur für eine sehr geringe Anzahl von unabhängigen Systemen durchführen konnten. Um die Ergebnisse der rein klassischen BKS-Simulation mit denen einer CPMD-Methode trotzdem vergleichen zu können, haben wir zuerst Systeme mit Hilfe einer rein klassischen Simulation bei $T = 3400$ K äquilibriert. Daraufhin wurden anhand von speziellen Oberflächeneigenschaften (Koordinationszahldefekte) sechs unabhängige Konfigurationen ausgewählt, die als Ausgangspunkt für jeweils eine BKS- und eine CPMD-Simulation bei $T = 3400$ K dienten. Zusätzlich haben wir diese sechs Ausgangskonfigurationen mit Hilfe einer BKS-Simulation auf $T = 300$ K abgekühlt. Diese so erhaltenen Konfigurationen waren wiederum Startpunkt für jeweils eine BKS- und eine CPMD-Simulation bei $T = 300$ K. Von besonderem Interesse bei allen durchgeführten Simulationen war, inwieweit sich die Struktur der mit Hilfe von BKS-Simulationen erzeugten Systeme aufgrund des Nachrelaxierens mit der CPMD-Methode ändert. Um diese möglichen Veränderungen in der Struktur analysieren zu können, wurden sowohl die Paarkorrelationsfunktionen wie auch die Winkelverteilungen in Abhängigkeit der Ringlänge gemessen.

Die Ergebnisse dieser Simulationen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Analyse der **Dichteprofile** ergab, daß die Ausdehnung der Systeme in z -Richtung bei der CPMD-Methode etwas größer als bei der BKS-Methode ist. Dieser Effekt ist unabhängig von der betrachteten Ringlänge n und ist bei $T = 300$ K deutlich weniger stark ausgeprägt als bei $T = 3400$ K. Desweiteren konnten wir feststellen, daß unabhängig von der Simulationsmethode an der Oberfläche der Systeme ein Überschwinger im Gesamtdichteprofil auftritt. Die Höhe dieses Überschwinger war jedoch bei der CPMD-Methode im Vergleich zur BKS-Simulation bei $T = 3400$ K nicht so stark ausgeprägt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Wahrscheinlichkeit der Bildung von 2er-Ringen bei der CPMD-Methode bei $T = 3400$ K etwas geringer ist. Diesen Effekt konnten wir bei $T = 300$ K nicht mehr beobachten. Hierbei muß man jedoch beachten, daß sich die Systeme bei $T = 300$ K im Glaszustand befinden und somit die Möglichkeiten der Relaxationsprozesse der Systeme stark eingeschränkt sind.
- Bei der Analyse von **2er-Ringen** zeigte sich, daß die Struktur dieser Ringe zwischen beiden Methoden deutliche Unterschiede aufweist. Insbesondere ist der O-O-Abstand bei der CPMD-Methode deutlich größer als bei der rein klassischen Simulation. Dies hat zur Folge, daß der 2er-Ring im Falle der BKS-Methode die Form eines Trapezes aufweist, wohingegen bei der CPMD-Methode der 2er-Ring ein nahezu ideales Quadrat bildet. Diese Änderung in der Geometrie der 2er-Ringe hat zur Folge, daß sich auf der einen Seite der O-Si-O-Winkel bei der CPMD-Methode um ca. 8° verkleinert und auf der anderen Seite der Si-O-Si-Winkel um ca. 10° größer wird. Anhand der Analyse des O-Si-O-Winkels zeigte sich ferner, daß sich die an der Bildung eines 2er-Ringes beteiligten SiO_4 -Tetraeder im Falle der BKS-Simulation deutlich stärker als bei der CPMD-Methode deformieren.
- Die Untersuchung der Geometrie von **3er-Ringen** ergab, daß auch bei dieser Ringlänge deutliche Unterschiede zwischen den Ergebnissen der BKS- und der CPMD-Methode auftraten. Ähnlich wie bei den 2er-Ringen, bilden sich auch in den 3er-Ringen bei der BKS-Simulation im Vergleich zur CPMD-Methode auf der einen Seite kleinere Si-O-Si- und auf der anderen Seite größere O-Si-O-Winkel aus. Von besonderer Bedeutung hierbei ist, daß die SiO_4 -Tetraeder, die an der Bildung von 3er-Ringen beteiligt sind, bei der BKS-Simulation noch relativ starke Deformationen aufweisen, wohingegen bei der realistischeren CPMD-Methode so gut wie keine Deformationen dieser Tetraeder zu erkennen sind.
- Für **Ringe mit** $n > 3$ zeigte sich anhand unserer Simulationen, daß sich bei beiden

Methoden für den O-Si-O-Winkel nahezu der ideale Tetraederwinkel von 109.47° einstellt. Allerdings ist auch bei diesen für Bulksysteme typischen Ringlängen der Si-O-Si-Winkel bei der BKS-Simulation im Vergleich zur CPMD-Methode etwa um 7° kleiner. Dieses Verhalten zeigte sich auch schon bei einem Vergleich beider Simulationsmethoden von reinen Bulksystemen [29] und ist somit nicht auf Oberflächeneffekte zurückzuführen.

- **Unabhängig von der Ringlänge** konnten wir beim Nachrelaxieren mit der CPMD-Methode eine Vergrößerung der Si-O-Bindungslänge um ca. 0.04 \AA feststellen. Weiterhin zeigte sich, daß die Si-Si-Abstände beider Methoden gut übereinstimmen. Diese beiden Effekte führen automatisch dazu, daß sich die Orientierung zwischen zwei miteinander verbundenen SiO_4 -Tetraedern durch das Nachrelaxieren mit Hilfe der CPMD-Methode ändert (Verkleinerung der jeweiligen Si-O-Si-Winkel). Bei den O-O-O- und Si-Si-Si-Winkelverteilungen zwischen BKS- und CPMD-Simulation konnte jedoch eine gute Übereinstimmung beobachtet werden. Dies bedeutet, daß zwischen den beiden Methoden im wesentlichen nur Unterschiede in der Struktur auf kurzen Längenskalen beobachtet werden konnten.

Anhand dieser Vergleiche konnte gezeigt werden, daß die Ergebnisse, die mit Hilfe einer klassischen MD-Simulation (BKS-Potential) erzeugt wurden an der Oberfläche der Systeme nicht mit denen der *ab-initio*-Methode übereinstimmen. Insbesondere kommt es bei der Geometrie von kleinen Ringen bei der BKS-Simulation zu deutlichen Abweichungen im Vergleich zur CPMD-Methode. Allerdings zeigte sich, daß die Änderungen in der Struktur der Systeme, die durch das Nachrelaxieren mit Hilfe einer CPMD-Simulation entstehen, innerhalb von ca. 0.08 ps realisiert werden. Dies macht deutlich, daß eine Kombination aus BKS- und CPMD-Simulation sehr gut geeignet ist, um die Eigenschaften von SiO_2 -Oberflächen zu untersuchen. Eine weitere Möglichkeit die Eigenschaften von SiO_2 -Oberflächen zu bestimmen, besteht in der Analyse der Wechselwirkung der Oberfläche mit Wassermolekülen. Da kleine Ringe (insbesondere Ringe mit $n = 2$) als sehr reaktiv gelten, haben wir im letzten Teil der Arbeit anhand von CPMD-Simulationen bei einer Temperatur von $T = 300 \text{ K}$ untersucht, wie sich 2er-Ringstrukturen verändern, wenn sie mit Wasser in Kontakt gebracht werden. Bei diesen Untersuchungen kamen wir zu folgenden Ergebnissen:

- Durch die Wechselwirkung einer 2er-Ring Geometrie mit Wassermolekülen kann es zum Aufbrechen der 2er-Ringstruktur und zur damit verbundenen Entstehung von benachbarten Silanolgruppen kommen. Aufgrund der Berechnung der Energien der Zustände dieser Reaktion, konnten wir feststellen, daß die Reaktion exotherm ist ($\delta E \approx 1.6 \text{ eV}$), jedoch eine Energiebarriere von $\Delta \approx 1.1 \text{ eV}$ überwunden werden muß.

- Die beiden an der Bildung des 2er-Ringes beteiligten relativ stark deformierten SiO_4 -Tetraeder können durch das Aufbrechen der 2er-Ringstruktur und der Bildung von zwei Silanolgruppen nahezu die ideale Tetraederstruktur annehmen. Diese Änderung in der Tetraederstruktur zeigte sich hierbei insbesondere dadurch, daß die O-Si-O-Winkel der Silanolgruppen einen Wert von ca. 108° aufweisen. Ferner konnten wir feststellen, daß die O-O- und Si-O-Abstände der beiden Tetraeder, die an der Bildung des 2er-Ringes beteiligt waren, nach dem Aufbrechen dieses Ringes sehr gut mit den Abständen übereinstimmen, die in großen Ringen auftreten.
- Anhand der Untersuchung der **mittleren Atompositionen** konnte gezeigt werden, daß durch das Aufbrechen der 2er-Ring-Geometrie die Atome dieses Ringes ihre Position stark verändern. Bei allen übrigen Atomen kommt es durch diese Reaktion zu keiner Änderung der mittleren Position in der xy -Ebene. In z -Richtung erfahren allerdings auch die Atome, die nicht an der Bildung des 2er-Ringes beteiligt sind, eine Positionsänderung. Dieser Effekt konnte dadurch erklärt werden, daß es durch das Aufbrechen der 2er-Ring-Geometrie zu einer Drehung der beiden an der Bildung dieses Ringes beteiligten SiO_4 -Tetraeder kommt.

Anhand der vorliegenden Resultate konnten die strukturellen Eigenschaften einer SiO_2 -Oberfläche charakterisiert werden [98, 99]. Desweiteren wurden erste Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus der SiO_2 -Oberfläche mit Wassermolekülen gewonnen. Diese Ergebnisse liefern wichtige Anhaltspunkte für Untersuchungen der Wechselwirkungen anderer Substanzen mit SiO_2 -Oberflächen. Mit Hilfe einer Kombination aus klassischer und *ab-initio*-Methode könnte man z.B. um weitere Vergleiche mit Experimenten durchführen zu können, die Wechselwirkung von Ammoniak und Methanol mit einer SiO_2 -Oberfläche analysieren. Desweiteren würde sich mit einem ähnlichen Verfahren auch die Untersuchung der flächeneigenschaften von Alkalisilikaten anbieten.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Kauzmann, Chem.Rev. **43**, 219 (1948)
- [2] C.A. Angell and W. Sichina, Ann. NY Acad. Sci. **279**, 53 (1976)
- [3] H.N. Ritland, J. Am. Ceram. Soc. **37**, 370 (1954)
- [4] C.Y. Yang, D.E. Sayers, and M.A. Paesler, Phys. Rev. B **36**, 8122 (1987)
- [5] R. Brünig and K. Samwer, Phys. Rev. B **46**, 11318 (1992)
- [6] R. Brünig and M. Sutton, Phys. Rev. B **49**, 3124 (1994)
- [7] H. Bach and D. Krause, *Thin Films on Glass* (Springer, Berlin, 1997)
- [8] H. Bach and N. Neuroth, *The Properties of Optical Glass* (Springer, Berlin, 1995)
- [9] R.B. Laughlin *et al.*, Phys. Rev. Lett **40**, 461 (1978)
- [10] M.L. Hair, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry* (M.Dekker, New York, 1967)
- [11] S.H. Garofalini, J. Chem. Phys. **78**, 2069 (1983)
- [12] S.H. Garofalini, J. Non-Cryst. Solids **63**, 337 (1984)
- [13] S.M. Levine and S.H. Garofalini, J. Chem. Phys. **86**, 2997 (1987)
- [14] V.A. Bakaev, Phys. Rev. B **60**, 10723 (1999)
- [15] A. Roder, W. Kob, and K. Binder, J. Chem. Phys. **114**, 7602 (2001)
- [16] M. Rarivomanantsoa, P. Jund, and R. Jullien to be published
- [17] A.P. Legrand, *the Surface Properties of Silica* (Wiley, New York, 1998)
- [18] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica* (Wiley, New York, 1979)

- [19] C.R. Helms and B.D. Deal, *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface* (Plenum, New York, 1993)
- [20] R.H. Stolen, J.T. Krause, and C.R. Kurkjian, *Discuss. Faraday Soc.* **50**, 103 (1970)
- [21] F.L. Galeener and J.C. Mikkelsen, *J. Phys. Rev. B* **23**, 5527 (1981)
- [22] J.C. Philipps, *Solid State Phys.* **37**, 93 (1982)
- [23] S.W. de Leeuw, H. He, and M.F. Thorpe, *Solid State Commun.* **56**, 343 (1985)
- [24] C.A.M. Mulder and A.A.J.M. Damen, *J. Non-Cryst. Solids* **93**, 387 (1987)
- [25] B. Humbert, A. Burneau, J.P. Gallas, and J.C. Lavalley, *J. Non-Cryst. Solids* **143**, 75 (1992)
- [26] A. Pasquarello and R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5145 (1998)
- [27] B.W.H. van Beest, G.J. Kramer, and R.A. van Santen, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1955 (1990)
- [28] R. Car, and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985)
- [29] M. Benoit, S. Ispas, P. Jund, and R. Jullien, *Eur. Phys. J. B* **13**, 631 (2000)
- [30] A. Pelenschikov, H. Strandh, L.G.M. Pettersson, and J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. B* **104**, 5779 (2000)
- [31] V.I. Bogillo, L.S. Pirnach, and A. Dabrowski, *Langumir* **13**, 928 (1997)
- [32] D.R. Kinney, I.-S. Chunag, and G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6786 (1993)
- [33] D.W. Sindorf, and G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1487 (1983)
- [34] B.A. Morrow, and A.J. McFarlan, *J. Non-Cryst. Solids* **120**, 61 (1990)
- [35] T. Bakos, S.N. Rashkeev, and S.T. Pantelides *Phys. Rev. Lett.* **88**, 055508 (2002)
- [36] T. Uchino, Y. Tokuda, and T. Yoko, *Phys. Rev. B* **58**, 5322 (1998)
- [37] M. O'Keeffe, and G.V. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **81**, 876 (1984)
- [38] I.-S. Chuang, D.R. Kinney, and G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8695 (1993)
- [39] I.-S. Chuang, and G.E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 401 (1996)

- [40] T.A. Michalske, B.C. Bunker, J. Appl. Phys. **56**, 2686 (1984)
- [41] L.H. Dubois, and B.R. Zegarski, J. Am. Chem. Soc. **115**, 1190 (1993)
- [42] L.H. Dubois, and B.R. Zegarski, J. Phys. Chem. **97**, 1665 (1993)
- [43] A. Grabbe, T.A. Michalske, and W.L. Smith, J. Phys. Chem. **99**, 4648 (1995)
- [44] B.C. Bunker, D.M. Haaland, K.J. Ward, T.A. Michalske, W.L. Smith, J.S. Binkley, C.F. Melius, and C.A. Balfe, Surface Science **210**, 406 (1989)
- [45] B.A. Morrow and I.A. Cody, J. Phys. Chem. **80**, 1995 (1976)
- [46] B.C. Bunker, D.M. Haaland, T.A. Michalske, and W.L. Smith, Surface Science **222**, 95 (1989)
- [47] D. Ceresoli, M. Bernasconi, S. Iarlori, M. Parrinello, and E. Tosatti, Phys. Rev. Lett. **84**, 3887 (2000)
- [48] S.H. Garofalini, J. Non-Cryst. Solids **120**, 1 (1990)
- [49] B.P. Feuston, and S.H. Garofalini, J. Chem. Phys. **91**, 564 (1989)
- [50] B.P. Feuston, and S.H. Garofalini, J. Appl. Phys. **68**, 4830 (1990)
- [51] V.A. Bakaev, and W.A. Steele, J. Chem. Phys. **111**, 9803 (1999)
- [52] P. Masini, and M. Bernasconi, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 4133 (2002)
- [53] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, San Diego, 1996)
- [54] M.P. Allen, and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1987)
- [55] J.C. Tully, in *Modern Methods for Multidimensional Dynamics in Chemistry* ed. D.L. Thompson (World Scientific, Singapore, 1998)
- [56] J.C. Tully, in *Classical and quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* Kapitel 21, Seite 489, eds. B.J. Berne, G.Ciccotti and D.F. Coker (World Scientific, Singapore, 1998)
- [57] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. **26**, 376 (1930)

- [58] J. Linderberg, and Y. Ohrn, *Propagators in Quantum Chemistry* (Academic Press, New York, 1972)
- [59] J.J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, New York, 1994)
- [60] A. Messiah *Quantum mechanics* Vol. II, Seite 222-228 (John Wiley, New York, 1962)
- [61] H. Goldstein *Classical Mechanics* Seite 273-317 (Addison-Wesley, New York, 1950)
- [62] G. Pastore, E. Smargiassi, and F. Buda, *Phys. Rev. A* **44**, 6334 (1991)
- [63] D. Marx, and J. Hutter in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry* Seite 301-449 Vol. 1 ed. J. Grotendorst (NIC Series, Forschungszentrum Jülich, 2000)
- [64] R. Haberlandt, S. Fritzsche, G. Peinel, and K. Heinzinger, *Molekulardynamik-Grundlagen und Anwendungen* (Vieweg Verlag, Braunschweig, 1995)
- [65] R. Car, and M. Parrinello in *Simple Molecular Systems and Very High Density* eds. A. Polian, and P. Loubeyre, Seite 455 (Plenum, New York, 1989)
- [66] R.G. Parr, and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1989)
- [67] M. Parrinello, *Solid State Commun.* **102**, 107 (1997)
- [68] G. Galli, and A. Pasquarello in *Computer Simulation in Chemical Physics* Seite 261-313 eds. M.P. Allen, and D.J. Tildesley (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1993)
- [69] P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964)
- [70] W.Kohn, and L.J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965)
- [71] B.H. Bransden, and C.J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules* (Longman Scientific & Technical, Essex, 1983)
- [72] A.R. Williams, and U. von Barth *Theory Of The Inhomogeneous Electron Gas* Kapitel 4 eds. S. Lundquist, and N.H. March (Plenum Press, New York, 1983)
- [73] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982)
- [74] W.E. Pickett, *Comput. Phys. Rep.* **9**, 115 (1989)
- [75] M. Tuckerman, B.J. Berne, and G.J. Martyna, *J. Chem. Phys.* **97**, 1990 (1992)

- [76] S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki, and Y. Matsui, Phys. Rev. Lett. **61**, 869 (1988)
- [77] K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder, Phys. Rev. B **54**, 15808 (1996)
- [78] P.P. Ewald, Annalen der Physik **64**, 253 (1921)
- [79] A. Roder *Molekular-dynamik-Simulationen zu Oberflächeneigenschaften von Siliziumdioxid-Schmelzen* (Dissertation, Mainz, 2000)
- [80] J. Horbach *Molekular-dynamik-Simulationen zum Glasübergang von Silikatschmelzen* (Dissertation, Mainz, 1998)
- [81] D.M. Heyes, Phys. Rev. B **49**, 755 (1994)
- [82] A. Arnold, J. de Joannis, and C. Holm, cond-mat/0202399
- [83] J. de Joannis, A. Arnold, and C. Holm, cond-mat/0202400
- [84] J. Horbach, and W. Kob, Phys. Rev. B **60**, 3169 (1999)
- [85] R.L. Mozzi, and B.E. Warren, J. Appl. Cryst. **2**, 164 (1969)
- [86] P.G. Coombs *et al.*, Phil. mag. **51**, L39 (1985)
- [87] J.R.G. DaSilva, D.G. Pinatti, C.E. Anderson, and M.L. Rudee, Phi. Mag. **31**, 713 (1975)
- [88] R.G. Della Valle, and H.C. Andersen, J. Chem. Phys. **97**, 2682 (1992)
- [89] D.I. Grimley, A.C. Wright, and R.N. Sinclair, J. Non-Cryst. Solids **199**, 49 (1990)
- [90] R.A. Devine, R. Dupree, I. Fanan, and J.J. Capponi, Phys. rev. B **35**, 3053 (1993)
- [91] F.L. Galeener, Solid State Commun. **44**, 1037 (1982)
- [92] J.P. Rino, I. Ebbsjö, R.K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, Phys. Rev. B **47**, 3053 (1993)
- [93] T. Kreer, M.H. Müser, and K. Binder *to be published in* Comp. Phys. Commun.
- [94] M. Vitiello, N. Lopez, and F. Illas, J. Phys. Chem. A. **104**, 4674 (2000)
- [95] N. Lopez, F. Illas, G. Pacchioni, J. Am. Chem. Soc. **121**, 813 (1999)
- [96] G. Pacchioni, G. Ierano, Phys. Rev. B **56**, 7304 (1997)

- [97] N. Lopez, M. Vitiello, F. Illas, and G. Pacchioni, *J. Non-Cryst. Solids* **271**, 56 (2001)
- [98] J. Horbach, C. Mischler, W. Kob, K. Binder, *Multiscale Computer Simulations in Physics, Chemistry, and Biology: The Example of Silica*, Invited paper at the NATO ARW, Kiev, Ukraine, September 9–12, 2001, *Frontiers in Molecular-Scale Science and Technology of Nanocarbon, NanoSilicon and Biopolymer Multifunctional Nanosystems* (E. Buzaneva, P. Scharff, eds.), Kluwer Academic Press, Dordrecht, 2001, p. 1–15.
- [99] C. Mischler, W. Kob, and K. Binder *to be published in Comp. Phys. Commun.*