

**Magnesiumoxidnanoröhrchen
in dynamischen elektrischen Feldern**
–Car-Parrinello-Molekulardynamik-Untersuchungen
an $(\text{MgO})_n$ - und $\text{Li}(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen–

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

von

Dipl. Chem. Hans Tobias Alznauer

[2016]

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Jörg August Becker
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Jens-Uwe Grabow
Tag der Promotion: 7.12.2015

Kurzzusammenfassung

Herkömmliche Lithiumionenakkumulatoren besitzen Elektroden, die auf atomarer Ebene Schichtstrukturen aufweisen, wie z. B. Graphit oder LiCoO_2 . Zwischen diesen Schichten können Lithiumatome oder -ionen aus einem Elektrolyten eingelagert werden und wieder an den Elektrolyten abgegeben werden. Effiziente Elektrodenmaterialien besitzen dabei eine hohe Kapazität für das Einlagern von Ionen und eine hohe Ein- und Auslagerungsrate für Ionen. Eine Alternative zu den Schichtstrukturen bilden nanostrukturierte Festelektroden, die aus Nanoröhrchen aufgebaut sind. Dabei können Ionen zwischen die und in die Nanoröhrchen eingelagert werden. Solche Elektroden sind nicht nur technisch interessant, sondern können auch aus theoretischer Sicht sehr gute Modellsysteme bilden. Der Transport durch solche Nanoröhrchen kann aufgrund der überschaubaren Anzahl an Atomen im System sehr gut mit Ab-initio-Molekulardynamik simuliert werden. Als Modellsystem wurden in der vorliegenden Arbeit dabei $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen, in die ein Lithiumatom eingelagert werden kann, gewählt. Zur quantenchemischen Beschreibung der Systeme wird die Car-Parrinello-Molekulardynamik, die um eine Methode zur Simulation zeitabhängiger elektrischer Felder erweitert wurde, verwendet. Vorbereitend wurden die Effekte solcher Felder auf die reinen $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen untersucht. Dabei zeigt sich, dass Schwingungsmoden angeregt und mit geeigneter Anregung auch Isomerisierungen induziert werden können. Der Transport von einem einzelnen Lithiumatom wurde in den drei Systemen $\text{Li}(\text{MgO})_{3 \cdot 6}$ -Nanoröhrchen, $\text{Li}(\text{MgO})_{4 \cdot 6}$ -Nanoröhrchen und $\text{Li}(\text{MgO})_{(3+2) \cdot 6}$ -Nanodoppelröhrchen untersucht. Dabei wurde insbesondere auch die Bewegung des Lithiumkations im Zusammenspiel mit dem Transport im Elektronensystem und mit der Anpassung des Nanoröhrchens studiert. Der feldinduzierte Ionentransport führt auch teilweise zur irreversiblen Isomerisierung.

Stichworte

Car-Parrinello-Molekulardynamik • $\text{Li}(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen • zeitabhängiges elektrisches Feld

Abstract

Conventional lithium ion accumulators possess electrodes, which exhibit layer structures on the atomic scale, e.g. graphite or LiCoO_2 . In between these layers lithium atoms or ions can be intercalated from and released back into an electrolyte. Efficient electrode materials own a high capacity for the intercalation of ions as well as high intercalation and release rates. An alternative to layer structures are nanostructured solid state electrodes consisting of nanotubes. Ions can thereby be located between or inside nanotubes and provide all the properties that are demanded. Moreover, such electrodes are not only of technical interest, but can also represent model systems from a theoretical point of view. Due to the limited number of atoms in the tube the transport within such nanotubes can be well simulated with ab-initio molecular dynamics. In this thesis the quantum chemical description of these systems by Car-Parrinello molecular dynamic, extended by a method for the simulation of time-dependent electric fields was used. A suitable model system are $(\text{MgO})_n$ nanotubes with the ability for lithium atom intercalation. In a first step the effect of such fields on pure $(\text{MgO})_n$ nanotubes has been investigated. Vibrational modes can be excited and isomerisation can be induced by choosing suitable excitation frequencies and amplitudes. The transport of a single lithium atom has been investigated in the $(\text{MgO})_{3.6}$ nanotube, the $(\text{MgO})_{4.6}$ nanotube and a $(\text{MgO})_{(3+2).6}$ pair of parallelly contacted nanotubes. In particular the interplay between the motion of the lithium cation and the electron transport as well as the deformation of the nanotubes has been studied. It is found that field induced ion transport can in some extent cause irreversible isomerisation.

Keywords

Car-Parrinello molecular dynamic • $\text{Li}(\text{MgO})_n$ nanotube • time-dependent electric field

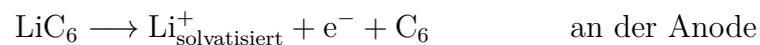
Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	3
Abstract	5
Inhaltsverzeichnis	7
1. Einführung	9
I. Theoretische Grundlagen der verwendeten Methode	15
2. Grundlagen der quantenchemischen Molekulardynamik	17
2.1. Schrödinger-Gleichung	17
3. Dichtefunktionaltheorie	25
3.1. Lokale Dichtenäherung (LDA)	26
3.2. Verwendetes Austauschkorrelationsfunktional	27
4. Molekulardynamik	29
4.1. Newtonsche Mechanik	29
4.2. Verlet- und Velocity-Verlet-Algorithmus	30
4.3. Lagrange-Mechanik	31
4.4. Hellmann-Feynman-Theorem	31
4.5. Ehrenfest-Molekulardynamik	32
4.6. Born-Oppenheimer-Molekulardynamik	33
4.7. Car-Parrinello-Molekulardynamik	33
5. Car-Parrinello-Molekulardynamik mit einem zeitabhängigen elektrischen Feld	35
II. Simulationen, Ergebnisse und Ausblick	37
6. Magnesiumoxidnanoröhrchen	39
6.1. Simulation im zeitlich veränderlichen externen Potential	39
6.1.1. Rechnerische Details	40
6.2. Schwingungsanregung	41
6.2.1. Beispiel einer Anregungsfrequenz für ein $(\text{MgO})_{3,6}$ -Nanoröhrchen	42

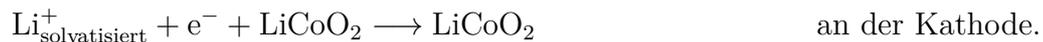
6.2.2. Einflüsse der Anregungsfrequenz	44
6.2.3. Einflüsse der Länge des $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchens	46
6.2.4. Resultate der Anregungssimulationen	47
6.3. Isomerisierung	49
6.3.1. Pseudorotation	50
7. Lithiumionen- und Elektronentransport in Magnesiumoxidnanoröhrchen	57
7.1. Interkaliertes Lithium in Magnesiumoxidnanoröhrchen	57
7.2. Feldinduzierter Ladungstransport	61
7.2.1. $\text{Li}(\text{MgO})_{3 \cdot 6}$ -Nanoröhrchen	61
7.2.2. $\text{Li}(\text{MgO})_{4 \cdot 6}$ -Nanoröhrchen	66
7.2.3. $\text{Li}(\text{MgO})_{(3+2) \cdot 6}$ -Nanodoppelröhrchen	69
7.3. $\text{LiF}(\text{MgO})_{3 \cdot 6}$ -Nanoröhrchen	72
8. Fazit und Ausblick	75
III. Anlagen	77
A. Anhang zum Kapitel 6	79
A.1. Anhang zum Abschnitt 6.3	108
B. Anhang zum Kapitel 7	111
C. Danksagung	135
D. Lebenslauf	137

1. Einführung

Akkumulatoren sind vereinfacht gesagt wiederaufladbare Spannungsquellen. Sie bestehen grundsätzlich aus zwei Elektroden, Anode und Kathode, welche durch einen mit Elektrolyt gefüllten Separator räumlich getrennt und über einen elektrischen Leiter kontaktiert werden. In Abbildung 1.1 ist ein idealisiertes Modell eines nanostrukturierten Lithiumionenakkumulators zu sehen.¹ Während des Entladeprozesses (Stromabgabe) werden Lithiumionen aus der Anode deinterkaliert und an der Kathode werden Lithiumionen aus dem Elektrolyten in das Aktivmaterial interkaliert. Bei der Stromabgabe werden Lithiumkationen von der Anode in den Elektrolyten und Elektronen an den Kollektor abgegeben und auf der Seite der Kathode werden Lithiumkationen aus dem Elektrolyten in die Elektrode eingelagert. Die formalen Reaktionsgleichungen hierfür am Beispiel eines Lithiumionenakkumulators mit einer Graphitanode und einer LiCoO₂-Kathode lauten



und



So werden Lithiumkationen aus der Anode entnommen und der Kathode zugeführt. Die zugehörige Freie Reaktionsenthalpie bestimmt dann die maximale elektrische Arbeit, die geleistet werden kann und somit die maximale Zellspannung. Beim Ladevorgang werden durch eine angelegte Spannung die Reaktionen umgekehrt. Entscheidend für die Qualität eines Akkumulators sind sowohl die Kapazität (maximal entnehmbare Ladung) als auch die Lebensdauer. Vor allem für mobile Anwendungen (z. B. Handys, elektrische Handwerkzeuge und elektrisch betriebene Automobile) ist auch die Energiedichte entscheidend. Für stationäre Energiespeicher (Speicher für die Stromnetze)

¹Eine schematische Darstellung der ersten kommerziellen Lithiumakkumulatoren von Sony [NISHI (2001)] und Kristallstrukturen von Elektrodenmaterialien sind bei ISLAM UND FISHER (2013) zu finden.

1. Einführung

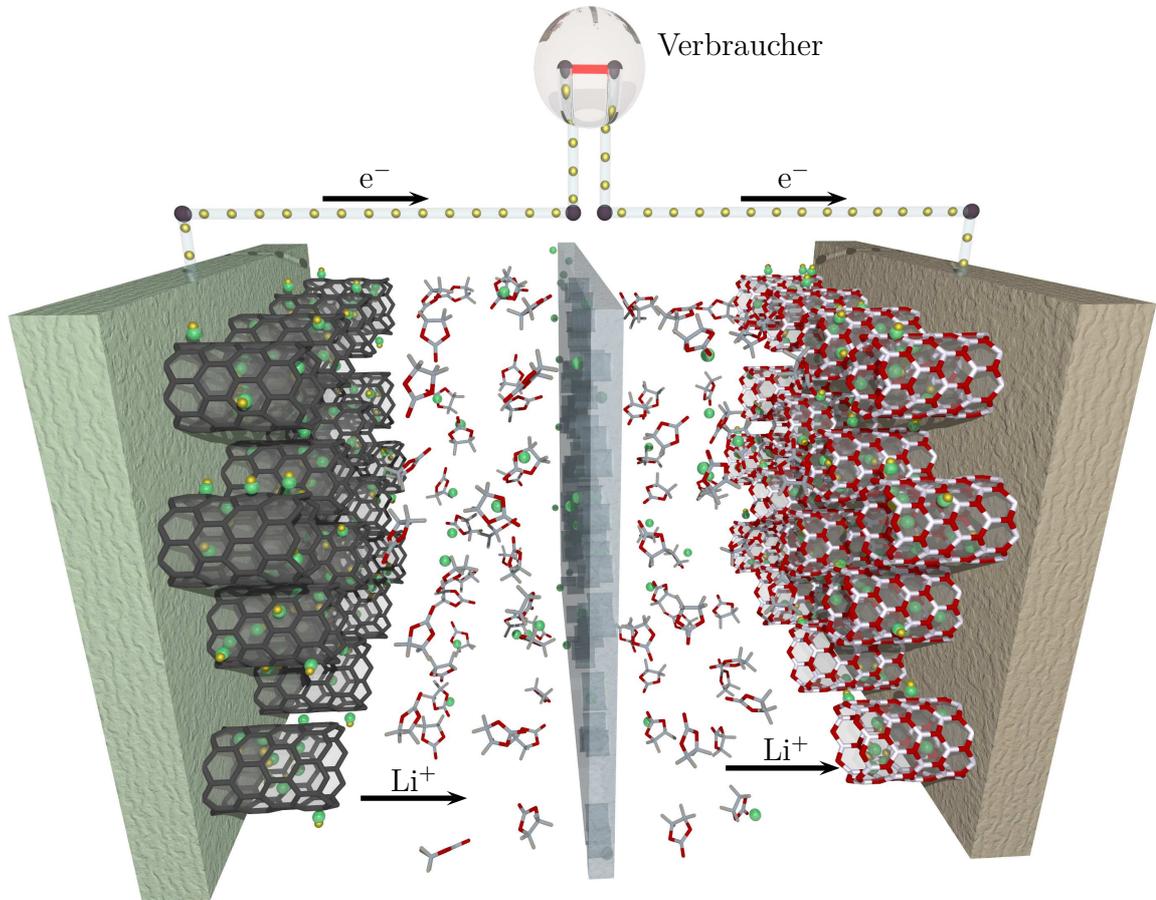


Abbildung 1.1.: Die Darstellung zeigt den Aufbau eines aus Nanoröhrchen aufgebauten Modellakkumulators in einem Stromkreis mit einem Glühlämpchen als Verbraucher. Die Elektroden bestehen aus einem Kollektor – ein Metallplättchen, das nur Elektronen für den elektrischen Stromkreis aufnimmt bzw. abgibt – und die auf dem Metall angebrachten Nanoröhrchen. Die schwarzen Nanoröhrchen stellen Carbonnanoröhrchen dar und bilden die Anode. Die rotweißen Nanoröhrchen bestehen aus einem Metalloxid und bilden die Kathode. Die graue Schicht in der Mitte ist eine Membran und nur für Lithiumkationen durchlässig. Die rotgrauen Moleküle sind Ethylencarbonate und bilden mit den PF_6^- -Anionen den Elektrolyten. Letztere sind der Übersichtlichkeit halber hier nicht dargestellt. Lithiumkationen sind grün und Elektronen goldfarben dargestellt. Jedes der Lithiumkationen in den Nanoröhrchen hat in der Darstellung ein Elektron an sich gebunden. Dieses Elektron kann natürlich in der Realität in gewissem Maße über das Nanoröhrchen delokalisiert sein.

spielt diese allerdings eine untergeordnete Rolle, hierbei ist der Preis ausschlaggebend. In diesem Bereich können Natriumionenakkumulatoren eine Alternative zu Lithiumionenakkumulatoren darstellen [HONG U. A. (2013)].

Um Kapazität und Lebensdauer von Akkumulatoren zu erhöhen, müssen neue Materialien entwickelt und synthetisiert werden. Ein alternativer Ansatz gegenüber einer vollständigen Neukonzeption und Synthese sind nanostrukturierte Materialien, die aufgrund ihrer offenen Strukturen viele Ionen leicht und schnell interkalieren können. Entscheidende Fragen sind dabei, wie die Ionen innerhalb der Nanostrukturen transportiert werden und wie der Austausch zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode stattfindet. Eine Verringerung der Lebensdauer eines Akkumulators wird zum Beispiel durch folgende Faktoren hervorgerufen: irreversible Interkalation der Ionen, unkontrollierte Zersetzung von Elektrolyt und Elektrode, Einlagerung vom Lösemittel in die Elektrode und die Umstrukturierung der Elektrode.

Experimentelle in-situ-Untersuchungen solcher Prozesse gestalten sich schwierig. Insbesondere ist die Messung der molekularen Strukturen und ihrer dynamischen Veränderungen in den Grenzflächen eine sehr schwierige Aufgabe. Eine der wenigen Methoden ist die Festkörper-NMR. CHANG U. A. (2015) untersuchen damit z. B. Lithiummetallstrukturen an der Grenzfläche Anode/Elektrolyt. ITKIS U. A. (2015) beschreiben als weitere Methoden wie z. B. die Röntgenphotoelektronenspektroskopie(XPS), da diese genau wie die Festkörper-NMR chemische Informationen über das Probenmaterial liefert.

Aufgrund dieser experimentellen Schwierigkeiten bietet es sich an, ergänzend quantenchemische Rechnungen zu Rate zu ziehen. Eine Übersicht über diese Methoden geben z. B. BHATT UND O'DWYER (2015), wobei allerdings umfangreiche statische Strukturrechnungen und gegebenenfalls das Studium von Übergangszuständen im Vordergrund stehen. Dahingegen sind nur wenige Versuche zur ab-initio-Molekulardynamik in der Literatur bekannt. So wurde z. B. die Ausbildung von Festkörper-/Elektrolyt-Grenzflächen mit ab-initio-Molekulardynamik an Graphitelektroden von LEUNG UND BUDZIEN (2010) mit VASP-Code simuliert. Natürlich bleiben solche Studien modellhaft und exemplarisch, es zeigt sich jedoch, dass wichtige Reaktionsschritte herausgearbeitet werden können. Mithilfe dieser kann ein verbessertes physikalisch-chemisches Verständnis der Elektrodenprozesse erzielt werden. Über analoge Rechnungen an oxidischen Elektrodenmaterialien ist in der Literatur wenig bekannt. Es bietet sich deshalb an, auch erste Versuche zum Ionentransport bzw. zu Ein- und Auslagerungsprozessen an oxidischen Nanostrukturen mit Hilfe der Molekulardynamik unter

1. Einführung

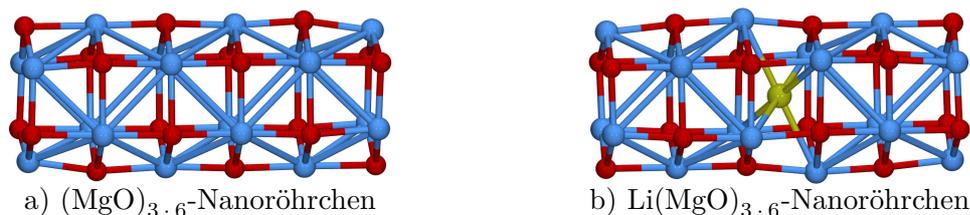


Abbildung 1.2.: Typische Ausgangsstrukturen. (Mg: blau, O: rot, Li: grün)

der Berücksichtigung eines elektrischen Feldes durchzuführen. Dazu ist es wichtig, ein geeignetes Modellsystem auszuwählen. Ein solches Modell sollte einerseits die entscheidenden Dynamiken abbildbar machen, jedoch darf es andererseits nicht zu komplex ausfallen, um einen zu hohen Rechenaufwand zu vermeiden.

Die in der Technik oft verwendeten Übergangsmetalloxide bringen genau hierbei Probleme mit sich, weil zur genauen Behandlung des d-Elektronensystems aufwändige Verfahren verwendet werden müssen, um die Elektronenkorrelationseffekte zu berücksichtigen. Eine geeignete Methode hierfür ist z. B. LDA+U, die auf einer Implementierung des Hubbard-Modells basiert. ANISIMOV U. A. (1997) geben einen Überblick über die Methode LDA+U, eine Anwendung auf Elektrodenmaterial kann bei ZHOU U. A. (2004) gefunden werden. Im ersten Schritt zu ab-initio-molekulardynamischen Simulationen bietet es sich an, zunächst Übergangsmetalle zu vermeiden und zur Entwicklung der Methode auf Hauptgruppenoxide, wie z. B. Magnesiumoxid, zurückzugreifen. Die Metallatome können dann in späteren Schritten partiell oder sogar komplett durch Übergangsmetalle ersetzt werden. Entsprechende Korrekturen mit LDA+U können dann in weiteren Schritten berücksichtigt werden. In der vorliegenden Arbeit werden deshalb $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen als Modellsystem für die Interkalation von Lithiumionen gewählt. Diese bilden, wie in Abbildung 1.2 erkenntlich, sehr einfache Strukturen aus und werden durch ein eingelagertes Lithiumatom kaum deformiert. Anhand dieses Modellsystems kann das Verhalten der Systeme im elektrischen Feld und auch das dynamische Verhalten bei Ein- und Ausschaltprozessen studiert werden. Dabei sollte hervorgehoben werden, dass sehr hohe Feldstärken im Übergangsbereich von Elektrode und Elektrolyt auftreten können. Die Feldstärken können sehr hoch werden, weil die elektrischen Potentiale über nur wenige nm um etwa 1 V abfallen. Die starken Felder können natürlich auch Elektrode und Elektrolyt chemisch verändern. Deshalb sind hier molekulardynamische Rechnungen besonders interessant.²

²Nicht nur im Bereich der Batterien sind elektrische Felder aus der Sicht der Chemie interessant, sondern auch z. B. bei Keramiken können durch das elektrische Feld Reaktionsgeschwindigkeiten und -produkte beeinflusst werden. Dieses trifft z. B. auf MgO-NiO_2 zu [ROPP (2013)]

Ziel der vorliegenden Arbeit ist deshalb das Studium solcher $(\text{MgO})_n$ - und $\text{Li}(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen in zeitabhängigen elektrischen Feldern. Dazu wird die Car-Parrinello-Molekulardynamik mit dem Programmpaket CPMD (2008) mit einer zusätzlich implementierten Routine von ALZNAUER UND FRANK (2013) verwendet. Im ersten Schritt wird die Dynamik vieler unterschiedlicher $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen im Feld studiert. Dabei können Schwingungsmoden angeregt werden. Bei hohen Feldern können auch Umlagerungen (Isomersierung) bewirkt werden. Im zweiten Abschnitt wird dann die Dynamik eines einzelnen Lithiumions und Elektrons im $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen simuliert.

Teil I.

Theoretische Grundlagen der verwendeten Methode

2. Grundlagen der quantenchemischen Molekulardynamik

Dieses Kapitel beinhaltet eine kurze Zusammenstellung der Grundlagen des hier verwendeten Molekulardynamik-Verfahrens. Bei dieser Methode werden die Elektronen eines Moleküls quantenmechanisch und die Kerne mittels der klassischen Newton-Gleichungen beschrieben. Für ein vertiefendes Studium wird für die einzelnen Abschnitte auf die Bücher von LEVINE (2000), PARR UND YANG (1989) und MARX UND HUTTER (2009) verwiesen.

2.1. Schrödinger-Gleichung

Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung [SCHRÖDINGER (1926)]

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\Psi}\rangle = \mathcal{H} |\tilde{\Psi}\rangle \quad (2.1)$$

bildet die Grundlage der nichtrelativistischen Quantenmechanik. Diese Gleichung ist eine Differentialgleichung erster Ordnung in der Zeit t und somit gibt es eine eindeutige Lösung für den zeitlichen Verlauf, wenn der Anfangszustand gegeben ist. In Gleichung 2.1 ist \hbar das reduzierte Planksche Wirkungsquantum und i die imaginäre Einheit. Der Hamilton-Operator \mathcal{H} ist ein Differentialoperator zweiter Ordnung, dessen Form für den Fall eines Vielteilchensystems weiter unten erläutert wird. Die Wellenfunktion $|\tilde{\Psi}\rangle$ ist im Allgemeinen von den Ortskoordinaten aller Teilchen und von der Zeit abhängig. Eine Vereinfachung ergibt sich, wenn der Hamilton-Operator keine explizit zeitabhängigen Terme enthält. In diesem Fall lässt sich zeigen, dass die Lösungen von Gleichung 2.1 die Form

$$|\tilde{\Psi}\rangle = e^{-\frac{iE}{\hbar}t} |\Psi\rangle \quad (2.2)$$

besitzen, wobei $|\Psi\rangle$ eine zeitunabhängige Wellenfunktion darstellt. Diese Wellenfunktion beschreibt den sogenannten stationären Zustand des Systems. Durch Einsetzen

2. Grundlagen der quantenchemischen Molekulardynamik

von 2.2 in 2.1 wird die zeitunabhängige Form der Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.3)$$

erhalten. Diese stellt eine Eigenwertgleichung dar, aus der die erlaubten Werte von E , d. h. die Energieeigenwerte E_n , und die zugehörigen Eigenfunktionen $|\Psi_n\rangle$ bestimmt werden, welche die möglichen Wellenfunktionen des zeitunabhängigen Systems sind. Die Lösungen für den allgemeineren Fall einer Schrödinger-Gleichung mit zeitabhängigem Hamilton-Operator können dann aus diesen Wellenfunktionen durch Linearkombination mit zeitabhängigen Koeffizienten gewonnen werden:

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} |\Psi_n\rangle. \quad (2.4)$$

Jeder physikalischen Größe O kann ein quantenmechanischer Operator \mathcal{O} zugewiesen werden. Der Erwartungswert $\langle O \rangle$ dieser physikalischen Größe ist gegeben durch

$$\langle O \rangle = \iint \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \mathcal{O} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{R} = \langle \Psi | \mathcal{O} | \Psi \rangle. \quad (2.5)$$

Hierbei wird über den gesamten Raum der Ortskoordinaten der N_e Elektronen ($\mathbf{r} = \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}$) und der N_K Kerne ($\mathbf{R} = \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}$) integriert. Insbesondere gilt für den Erwartungswert des Hamilton-Operators \mathcal{H} , wenn sich das System in einem Energieeigenzustand befindet:

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \langle \Psi_n | \mathcal{H} | \Psi_n \rangle = E_n. \quad (2.6)$$

Der Hamilton-Operator ist dabei gegeben durch

$$\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V} \quad (2.7)$$

und setzt sich aus dem Operator für die kinetische Energie von Elektronen und Kernen

$$\mathcal{T} = \sum_{i=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{I=1}^{N_K} -\frac{\hbar^2}{2m_I} \nabla_I^2 = \mathcal{T}_e + \mathcal{T}_K \quad (2.8)$$

und dem Operator für die potentielle Energie

$$\mathcal{V} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^{N_K} \sum_{J>I}^{N_K} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_K} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{r_{iI}} = \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}_{KK} + \mathcal{V}_{eK} \quad (2.9)$$

zusammen. Der Operator ∇^2 (gesprochen Nabla-Quadrat) steht für die Summe der zweiten partiellen Ableitungen nach den drei Ortskoordinaten des betrachteten Teilchens. Die Masse des Elektrons wurde mit m_e und die Massen der Kerne mit m_I bezeichnet. Im Operator für die potentielle Energie wird über alle Paare von Teilchen mit elektrostatischen Wechselwirkungen addiert. Die Summanden enthalten die elektrische Elementarladung e die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ϵ_0 , die Kernladungszahlen Z_I und die Reziprokwerte der Elektron-Elektron-, Kern-Kern- und Kern-Elektron-Abstände, welche wie folgt definiert sind:

$$r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|, \quad R_{IJ} = |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J| \quad \text{und} \quad r_{iI} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|. \quad (2.10)$$

Besteht das System aus nur einem Teilchen, z. B. einem Elektron, und wird zunächst der Spin des Teilchens zunächst nicht berücksichtigt, so kann dieses mit einer sogenannten Einteilchenortswellenfunktion ϕ beschrieben werden. Nach BORN (1926) wird

$$w = \int_B \phi(\mathbf{r}_1)^* \phi(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (2.11)$$

als Wahrscheinlichkeit dafür interpretiert, dass sich das Elektron im Raumbereich B befindet (Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Das Produkt $\phi(\mathbf{r}_1)^* \phi(\mathbf{r}_1)$ wird als Wahrscheinlichkeitsdichte bezeichnet. Bei der Integration über den gesamten Raum muss das Integral in Gleichung 2.11 gleich eins sein. Bei einer Mehrteilchenwellenfunktion entspricht das Integral

$$dw = \iint_B \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})^* \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{R} d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

in analoger Weise der Wahrscheinlichkeit, dass alle Teilchen sich in einem $3(N_e + N_K)$ -dimensionalen Raumbereich aufhalten.

Die wesentliche Schwierigkeit bei der Lösung der in 2.3 gegebenen Schrödinger-Gleichung mit dem in 2.7 bis 2.9 gegebenen Hamilton-Operator eines molekularen Systems besteht darin, dass die Bewegungen der Kerne und der Elektronen gekoppelt auftreten. Eine Entkopplung des Problems in eines für die Elektronbewegung und eines für die Kernbewegung ist im Rahmen der sogenannten Born-Oppenheimer-Näherung

2. Grundlagen der quantenchemischen Molekulardynamik

möglich. Diese beruht darauf, dass die Kerne um etwa drei Größenordnungen schwerer sind als die Elektronen und sich daher wesentlich langsamer bewegen. Daher lässt sich in meist recht guter Näherung die Kernbewegung bei der Lösung des elektronischen Problems vernachlässigen, d. h. die Bewegung der Elektronen wird im Feld ruhender Kerne mit einer bestimmten Geometrie betrachtet. Unter diesen Bedingungen lässt sich die Gesamtwellenfunktion des Moleküls als Produkt eines elektronischen Anteils und eines Kernanteils schreiben:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

Nach Einsetzen dieses Ansatzes in 2.3 kann das Gesamtproblem in zwei Gleichungen zerlegt werden: Die elektronische Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H}^{\text{el}}\psi(\mathbf{r}) = E_{\text{el}}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad \mathcal{H}^{\text{el}} = \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{eK} + \mathcal{V}_{ee} + \mathcal{V}_{KK}, \quad (2.14)$$

die parametrisch von den Kernkoordinaten abhängt, und die Gleichung für die Kernbewegung:

$$\mathcal{H}_{\text{nuc}}\chi(\mathbf{R}) = E_K\chi(\mathbf{R}) \quad \text{mit} \quad \mathcal{H}_{\text{nuc}} = \mathcal{T}_K + E_{\text{el}}(\mathbf{R}). \quad (2.15)$$

Die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung bei unterschiedlichen Anordnungen der Kerne liefert die Energie des Systems in Abhängigkeit von der Molekülgeometrie, d. h. die Potentialfläche, auf der sich die Kerne bewegen. Anschließend können aus der Schrödinger-Gleichung der Kerne die Energieeigenwerte und die Wellenfunktionen der Molekülschwingungen bestimmt werden.

Für physikalisch nicht unterscheidbare Teilchen (wie z. B. Elektronen) gilt, dass sich bei einer Vertauschung zweier Teilchen die Erwartungswerte von physikalischen Größen nicht ändern dürfen. Dies ist dann gewährleistet, wenn sich die Wellenfunktion unter Vertauschung zweier beliebiger Teilchen entweder symmetrisch oder antisymmetrisch verhält. Die Elektronen müssen, da sie Fermionen sind, eine antisymmetrische Wellenfunktion besitzen. Dies ist das Pauli-Antisymmetrieprinzip. Die Erfüllung dieses Prinzips wird nach SLATER (1929) dadurch garantiert, dass die elektronische Wellenfunktion eines Mehrelektronensystems als eine Determinante aus Einteilchenwellenfunktionen der Form

$$|\psi\rangle = \left| \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\Phi) \right\rangle \quad (2.16)$$

mit

$$\Phi = \begin{pmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_2(1) & \Phi_3(1) & \cdots & \Phi_N(1) \\ \Phi_1(2) & \Phi_2(2) & \Phi_3(2) & \cdots & \Phi_N(2) \\ \Phi_1(3) & \Phi_2(3) & \Phi_3(3) & \cdots & \Phi_N(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(N) & \Phi_2(N) & \Phi_3(N) & \cdots & \Phi_N(N) \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

oder als eine Linearkombination solcher Funktionen dargestellt wird. Im Allgemeinen kann die Wellenfunktion eines Moleküls nicht durch eine einzelne Slater-Determinante dargestellt werden. Oftmals ist aber eine sehr gute Näherung der tatsächlichen Wellenfunktion durch eine dieser Funktionen möglich, insbesondere bei Molekülen im elektronischen Grundzustand. Dies ist die sogenannte Hartree-Fock-Näherung.

Jede Einteilchenwellenfunktion in der Determinante ist ein Produkt aus der Ortswellenfunktion und einer formalen Spinfunktion σ . Wenn diese beiden orthonormiert gewählt werden, ist auch die Einteilchenwellenfunktion orthonormiert, d. h. es gilt¹:

$$\langle \Phi_a | \Phi_b \rangle = \langle \phi_{a'} | \phi_{b'} \rangle \langle \sigma_{a''} | \sigma_{b''} \rangle = \delta_{a'b'}^\phi \delta_{a''b''}^\sigma = \delta_{ab}. \quad (2.18)$$

Die sogenannten Kronecker-Symbole δ_{mn} sind wie folgt definiert:

$$\delta_{mn} \begin{cases} = 1 \text{ für } m = n \\ = 0 \text{ für } m \neq n. \end{cases} \quad (2.19)$$

Im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung wird nunmehr die Energie eines molekularen Systems ermittelt, indem zunächst der Erwartungswert der Energie unter Verwendung des elektronischen Hamilton-Operators 2.14 mit einer Wellenfunktion von der Form einer Slater-Determinante 2.16 bestimmt wird:

$$\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle = \frac{1}{N} \langle \det(\Phi) | \mathcal{H}^{\text{el}} | \det(\Phi) \rangle. \quad (2.20)$$

¹Nach PAULI (1925) bedeutet dies für die Wellenfunktionen von zwei Elektronen, dass zwei Elektronen, die die gleiche Ortswellenfunktion aufweisen, sich in der Spinfunktion unterscheiden müssen, damit insgesamt gilt:

$$\langle \Phi_a(1) | \Phi_b(2) \rangle = \langle \phi_{a'}(1) | \phi_{a'}(2) \rangle \langle \sigma_\alpha(1) | \sigma_\beta(2) \rangle = \delta_{a'a'} \delta_{\alpha\beta} = 1 \cdot 0$$

Das eine Elektron muss also einen α -Spin besitzen und das andere einen β -Spin.

2. Grundlagen der quantenchemischen Molekulardynamik

Dabei treten zum einen die Einteilchenintegrale

$$T_i = \left\langle \Phi_i(1) \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 \right| \Phi_i(1) \right\rangle \quad (2.21)$$

für die kinetische Energie und zum anderen Zweiteilchenintegrale für die potentielle Energie auf. Beim Betrachten dieser Zweiteilchenintegrale fällt auf, dass es zwei Arten von ihnen gibt: Die Integrale

$$J_{ab} = \left\langle \Phi_a(1)\Phi_b(2) \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_a(1)\Phi_b(2) \right\rangle \quad (2.22)$$

werden als Coulombintegrale bezeichnet. Diese Integrale beschreiben die Energie der Coulombwechselwirkung zwischen zwei Ladungsdichten. Es handelt sich dabei um Größen, die auch in der klassischen Beschreibung der Elektronenbewegung auftreten würden. Der andere Typ von Integralen

$$K_{ab} = \left\langle \Phi_a(2)\Phi_b(1) \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_a(1)\Phi_b(2) \right\rangle \quad (2.23)$$

wird als Austauschintegral bezeichnet. In diesen Integralen sind die Elektronen in den Wellenfunktionen auf der linken Seite des Operators gegenüber den Funktionen auf der rechten Seite formal gesehen vertauscht worden. Diese Integrale haben keine Entsprechung in der klassischen Physik. Die Austauschintegrale verschwinden, wenn die beiden Elektronen 1 und 2 unterschiedlichen Spin aufweisen.

Ausgehend von Gleichung 2.20 können die Form der Determinantenwellenfunktion $\det(\Phi)$ bzw. der in der Determinante enthaltenen Eielektronenwellenfunktionen Φ_1, Φ_2, \dots und der Eigenwert der Energie für den elektronischen Grundzustand bestimmt werden. Dazu wird sich des Variationsprinzips der Quantenchemie bedient, welches besagt, dass der Erwartungswert des Hamilton-Operators, oder mit anderen Worten der Erwartungswert der Energie, der mit einer beliebigen normierten Probewellenfunktion berechnet wird, stets größer oder gleich der wahren Grundzustandsenergie eines Systems ist. Daher lässt sich die beste Näherung für die Energie und die Wellenfunktion des Grundzustandes ermitteln, indem der in 2.20 gegebene Erwartungswert des Hamilton-Operators bei einer vorgegebenen Form der Mehrelektronenwellenfunktion minimiert wird. Durch Verwendung einer Wellenfunktion in Form einer Slater-Determinante (Hartree-Fock-Näherung) resultiert aus dieser Energie-Minimierung ein Satz von Differentialgleichungen, die nur die Koordinaten eines der Elektronen enthal-

ten, der sogenannten Hartree-Fock-Gleichungen:

$$\mathcal{F}\Phi_i(\mathbf{x}_p) = \epsilon_i\Phi_i(\mathbf{x}_p) \quad p = 1, 2, \dots \quad (2.24)$$

\mathbf{x}_p steht dabei für die drei Ortskoordinaten und die Spinkoordinate des p -ten Elektrons. Der Fock-Operator \mathcal{F} ist definiert gemäß:

$$\mathcal{F} = \mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{eK} + \mathcal{V}_{KK} + \mathcal{J} - \mathcal{K}. \quad (2.25)$$

Coulomb- und Austausch-Operator sind definiert gemäß:

$$\mathcal{J}\zeta(\mathbf{x}_1) = \sum_{i=1}^{N_e} \int \Phi_i^*(\mathbf{x}_2)\Phi_i(\mathbf{x}_2) \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \zeta(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2 \quad (2.26)$$

und

$$\mathcal{K}\zeta(\mathbf{x}_1) = \sum_{i=1}^{N_e} \int \Phi_i^*(\mathbf{x}_2)\zeta(\mathbf{x}_2) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \Phi_i(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2, \quad (2.27)$$

wobei ζ eine beliebige Einelektronenwellenfunktion ist. Die Lösung dieser Gleichungen liefert die Einelektronenwellenfunktionen $\Phi_1(\mathbf{x}), \Phi_2(\mathbf{x})$ etc., die sogenannten Molekülorbitale. Die Gesamtenergie des Moleküls im Grundzustand ergibt sich im Prinzip durch Summation der Orbitalenergien ϵ_i aller besetzten Molekülorbitale. Dabei werden jedoch die interelektronischen Wechselwirkungen doppelt gezählt. Die korrekte Formel zur Bestimmung der Energie lautet daher

$$E_0^{\text{HF}} = \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.28)$$

Im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung wird die exakte Elektron-Elektron-Wechselwirkung aus Gleichung 2.9 durch die Wechselwirkung des betrachteten Elektrons mit einer gemittelten Elektronendichte der übrigen Elektronen ersetzt. Dies führt zu einem sogenannten Korrelationsfehler. Die Korrelationsenergie kann mit einer Reihe weiterer zum Teil sehr aufwändigen Methoden, den sogenannten Post-Hartree-Fock-Methoden, bestimmt werden. Diese haben gemein, dass sie die Wellenfunktion des Systems durch eine Linearkombination mehrerer Slater-Determinanten darstellen.

Um den Fock-Operator eines Systems aufstellen zu können, müssen die Molekülorbitale des betrachteten Systems bereits bekannt sein. Andererseits werden diese Wellen-

2. Grundlagen der quantenchemischen Molekulardynamik

funktionen erst durch Lösen der Hartree-Fock-Gleichungen gewonnen, wozu wiederum die Kenntnis des Fock-Operators nötig ist. Eine Lösung dieses Problems kann nur iterativ erfolgen, indem zunächst Molekülorbitale auf einem niedrigeren theoretischen Niveau ermittelt werden, mit diesen dann der Fock-Operator aufgestellt wird und anschließend ein neuer Satz von Orbitalen durch Lösen der Hartree-Fock-Gleichungen gewonnen wird. Mit dem neuen Satz von Orbitalen wird dann ein neuer Fock-Operator ermittelt. Dieses Verfahren wird solange fortgesetzt, bis sich die Molekülorbitale und die daraus folgende Ladungsdichte und deren Feld innerhalb vorgegebener Konvergenzgrenzen nicht mehr verändern. Die gesamte Methode wird auch als Methode des selbstkonsistenten Feldes („self consistent field method“, SCF) bezeichnet.

3. Dichtefunktionaltheorie

Die Wellenfunktion der Elektronen beschreibt jedes der N_e -Elektronen mit eigenen Ortskoordinaten, so dass insgesamt die Wellenfunktion $3N_e$ Ortskoordinaten zur Beschreibung der Elektronen hat. Die Lösung des Problems ist daher für große Moleküle sehr schwierig und aufwändig. HOHENBERG UND KOHN (1964) zeigten, dass die Kenntnis der Wellenfunktion mit $3N_e$ Ortskoordinaten nicht nötig ist, sondern dass im Prinzip die Kenntnis der Elektronendichte ausreicht, den Grundzustand des Systems eindeutig zu beschreiben. Die Energie des Grundzustandes wird in der Dichtefunktionaltheorie durch das Energiefunktional

$$E[\rho_0] = \int v(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}' + G[\rho_0] \quad (3.1)$$

ermittelt. Damit ist die Energie ein Funktional der Grundzustandsdichte, das nur von drei Ortskoordinaten abhängt. In diesem Abschnitt und für den Rest des Kapitels werden, wie in der Literatur hierzu üblich, atomare Einheiten verwendet. Das erste Integral bestimmt die Energie der Coulombwechselwirkung zwischen den Kernen und der Elektronendichte. Das Doppelintegral bestimmt die Energie der Coulombwechselwirkung der Elektronendichte. Der dritte Summand ist das Funktional für die kinetische Energie und die Austauschwechselwirkung der Elektronen.¹ Nach HOHENBERG UND KOHN (1964) lassen sich zwei Theoreme formulieren:

1. Jedes Potential $v(\mathbf{r})$ führt zu genau einer Grundzustandsdichte $\rho_0(\mathbf{r})$ und diese wird nur von diesem Potential erzeugt.
2. Keine andere Elektronendichte kann für das Potential eine kleinere Energie als die Grundzustandselektronendichte liefern.

Für das Funktional $G[\rho_0]$ gibt es dabei keinen exakten Ausdruck, es lassen sich aber Näherungsausdrücke entwickeln. Dazu wird nach KOHN UND SHAM (1965) die Grund-

¹Da die Born-Oppenheimer-Näherung verwendet wird, gibt es keinen Beitrag aus kinetischer Energie der Kerne und ebenso wird die konstante potentielle Energie der Kern-Kern-Wechselwirkung hier weggelassen.

3. Dichtefunktionaltheorie

zustandsdichte

$$\rho_0 = \sum_i \phi_i^* \phi_i \quad (3.2)$$

als Summe über Betragsquadrate von Einteilchenortswellenfunktionen geschrieben. Das Integral über die Dichte

$$\int \sum_i \phi_i^* \phi_i \, d\mathbf{r} = \sum_i \langle \phi_i | \phi_i \rangle = N \quad (3.3)$$

ist gleich der Anzahl der Elektronen. Das Funktional $G[\rho_0]$ wird gemäß

$$G[\rho_0] = \sum_i \langle \phi_i | -\nabla_i^2 | \phi_i \rangle + E_{xc}[\rho_0] \quad (3.4)$$

in zwei Summanden zerlegt, wobei der erste Beitrag die kinetische Energie beschreibt und der zweite Anteil $E_{xc}[\rho_0]$ als Austauschkorrelationsfunktional bezeichnet wird. In den folgenden Abschnitten werden geeignete Näherungen für das Austauschkorrelationsfunktional vorgestellt. Analog dem Verfahren des selbstkonsistenten Feldes der Hartree-Fock-Theorie kann nach KOHN UND SHAM (1965) das Funktional 3.1 nach den Einteilchenortswellenfunktionen variiert werden, um die Dichte zu bestimmen. Die Einteilchenortswellenfunktionen werden in diesem Rahmen als Kohn-Sham-Orbitale bezeichnet.

3.1. Lokale Dichtenäherung (LDA)

Für das Austauschkorrelationsfunktional $G[\rho_0]$ müssen also geeignete Ausdrücke entwickelt werden. Dazu kann auf die Arbeiten von FERMI (1928) und THOMAS (1927) aus den zwanziger Jahren des letzten Jahrhunderts als Vorarbeiten zurückgegriffen werden. Sie beschrieben die kinetische Energiedichte eines freien Elektronengases als Näherung zur Berechnung von Elektronen in Atomen als eine Art „Elektronengas im Atom“. Die kinetische Energie ergibt sich dann gemäß

$$E^{\text{TF}}[\rho] \propto \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \quad (3.5)$$

Im Rahmen dieses Modells führten DIRAC (1930) und BLOCH (1929A) ein Austauschfunktional der Form

$$E_x^{\text{TFD}}[\rho] \propto \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (3.6)$$

3.2. Verwendetes Austauschkorrelationsfunktional

ein. Dieses Funktional ist heute als $E_x^{\text{LDA}}[\rho]$ in der Dichtefunktionaltheorie immer noch in Gebrauch. Mit diesem Funktional lassen sich für unendlich ausgedehnte Festkörper mit einer gleichmäßigen Verteilung von Elektronen, wie z. B. Metallen, die Elektronendichten in guter Näherung ermitteln. Für Moleküle, deren Elektronendichte stark variiert und im Unendlichen gegen Null streben muss, ist das Thomas-Fermi-Dirac-Modell so noch wenig geeignet. Es liefert bei Molekülen außerdem eine zu hohe Dichte nahe an den Kernen. Um die Dichte besser beschreiben zu können, führte WEIZSÄCKER (1935) ein Funktional der Form

$$E_c^{\text{W}}[\rho] \propto \int \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho} d\mathbf{r} \quad (3.7)$$

ein, bei dem auch der Gradient der Elektronendichte berücksichtigt wird. Dies verkleinert die berechnete Elektronendichte in Kernnähe und reduziert die Ausdehnung der Elektronendichte. Die weitere Entwicklung auf diesem Gebiet ist von LIEB (1981) dargestellt worden.

3.2. Verwendetes Austauschkorrelationsfunktional

In der vorliegenden Arbeit wird als Austauschkorrelationsfunktional das BLYP-Funktional verwendet. Es besitzt Dichtegradientenkorrekturen und wird aus dem B88-Austauschfunktional von BECKE (1988)

$$E_x^{\text{B88}}[\rho] = E_x^{\text{LSDA}}[\rho] - b \sum_{\omega} \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}} \chi_{\omega}^2}{1 + 6b\chi_{\omega} \sinh^{-1} \chi_{\omega}} d\mathbf{r} \quad (3.8)$$

mit

$$\chi_{\omega} = \frac{|\nabla\rho_{\omega}|}{\rho^{\frac{4}{3}}}, \quad b = 0.0042$$

und den LYP-Korrelationsfunktional von LEE U. A. (1988)

$$E_c^{\text{LYP}} = -a \int \frac{1}{1 + d\rho^{-\frac{1}{3}}} \left\{ \rho + b\rho^{-\frac{2}{3}} \left[C_{\text{F}}\rho^{-\frac{5}{3}} - 2t_{\text{W}} + \left(\frac{1}{9}t_{\text{W}} + \frac{1}{18}\nabla^2\rho \right) \right] e^{-c\rho^{-\frac{1}{3}}} \right\} d\mathbf{r} \quad (3.9)$$

mit

$$t_{\text{W}} = \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho} - \frac{1}{8} \nabla^2\rho \quad (3.10)$$

3. Dichtefunktionaltheorie

zusammengesetzt. Hierbei ist C_F der Proportionalitätsfaktor aus der Thomas-Fermi-Dirac-Gleichung 3.6. Da der Austausch für Elektronen, die nicht den gleichen Spin besitzen, verschwindet, muss hier mit zwei Dichten, eine für den α -Spin ($\omega = 1$) und eine für β -Spin ($\omega = 2$), gearbeitet werden. Um die Möglichkeiten, wie das Elektronensystem auf das elektrische Feld reagiert, nicht zu reduzieren, wird in der lokalen Spindichtenäherung (LSDA) gerechnet. Das $E_x^{\text{LSDA}}[\rho]$ -Funktional unterscheidet sich von dem $E_x^{\text{LDA}}[\rho]$ dadurch, dass es zwei räumlich unterschiedliche und nicht zwei gleiche Spindichten besitzt.

4. Molekulardynamik

Nach der Behandlung des Elektronensystems mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung oder im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie wird in diesem Abschnitt die Dynamik der Kerne behandelt. Bisher sind die Kerne durch Punktteilchen, deren Lage im Raum festgehalten wird, beschrieben worden. Das bedeutet formal gesehen, dass die Kernwellenfunktion $\chi(\mathbf{R}, t)$ durch Deltafunktionen dargestellt werden. Der einfachste Weg, um die Kerndynamik zu berücksichtigen, ist die Beschreibung der Kernbewegung als Newtonsche Punktteilchen in Kraftfeldern, die sich durch Differenzieren der Energie des Elektronensystems nach den Kernkoordinaten berechnen lassen.

4.1. Newtonsche Mechanik

In der Newtonschen Punktmechanik gilt bekanntermaßen erstens, dass sich ein Teilchen, auf das keine äußeren Einflüsse wirken, geradlinig und gleichförmig bewegt. Das bedeutet, dass sich die Geschwindigkeit $\mathbf{v}_I = \dot{\mathbf{R}}_I$ nicht ändert. Bei der Krafteinwirkung hängt die Beschleunigung $\mathbf{a}_I = \ddot{\mathbf{R}}_I$ des Teilchens mit der Kraft \mathbf{F}_I gemäß

$$\mathbf{F}_I = m_I \cdot \ddot{\mathbf{R}}_I \quad (4.1)$$

zusammen. Drittens gilt „actio = reactio“, das heißt, dass die Kraft, die von Teilchen a auf b wirkt

$$\mathbf{F}_{ab} = -\mathbf{F}_{ba} \quad (4.2)$$

vom Betrag gleich der Kraft, die von Teilchen b auf a wirkt, ist, ihr aber entgegen gerichtet ist. Darüber hinaus gilt das Superpositionsprinzip, gemäß dem die Gesamtkraft, die auf ein Teilchen a wirkt, sich aus der Summe über die einzelnen Kräfte berechnen lässt:

$$\mathbf{F}_a = \sum_b \mathbf{F}_{ab} \quad (4.3)$$

Um die Beschleunigungen der Kerne und ihre Trajektorie $\mathbf{R}(t)$ berechnen zu können, werden alle Kräfte \mathbf{F} benötigt, die auf die Kerne wirken. Einerseits wirken auf einen

4. Molekuldynamik

Kern die abstoßenden Coulombkräfte der anderen Kerne und andererseits bewirkt das Elektronensystem die chemische Bindung und somit eine weitere anziehende Kraft zwischen den Kernen. Unter der Annahme, dass die Kerne sich nicht so schnell bewegen, dass Anregungen im Elektronensystem zu berücksichtigen sind, sind beide Kräfte von konservativer Natur. Für konservative Kräfte gilt, dass die Kräfte als Ableitung eines skalaren Potentialfeldes $V(\mathbf{x})$

$$\mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{x}) \quad (4.4)$$

geschrieben werden können.

4.2. Verlet- und Velocity-Verlet-Algorithmus

Für ein System aus vielen Teilchen ist eine einfache analytische Integration der Bewegungsgleichungen selten möglich. Stattdessen werden mit einem Algorithmus die Gleichungen über Diskretisierung gelöst. Ein bekannter Algorithmus ist der Verlet-Algorithmus [VERLET (1967)], der die Taylor-Reihenentwicklungen für ein Zeitinkrement Δt und die Koordinaten $\mathbf{R}(t + \Delta t)$

$$\mathbf{R}(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(t - \Delta t) + \ddot{\mathbf{R}}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (4.5)$$

benutzt. Da der Fehler $O(\Delta t^4)$ mit der vierten Potenz eingeht, ist dieser bei kleinen Δt vernachlässigbar. Die Kenntnis der Orte \mathbf{R} und der Beschleunigungen $\ddot{\mathbf{R}}$, die aus den Kräften berechnet werden, ist ausreichend. Eine Weiterentwicklung mit

$$\mathbf{R}(t + \Delta t) = \mathbf{R}(t) + \dot{\mathbf{R}}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{R}}(t)\Delta t^2 \quad (4.6)$$

$$\dot{\mathbf{R}}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \dot{\mathbf{R}}(t) + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{R}}(t + \Delta t)\Delta t \quad (4.7)$$

$$\ddot{\mathbf{R}}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = -\frac{\nabla V(\mathbf{R}(t + \frac{1}{2}\Delta t))}{\mathbf{m}} \quad (4.8)$$

$$\dot{\mathbf{R}}(t + \Delta t) = \dot{\mathbf{R}}(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{R}}(t + \Delta t)\Delta t \quad (4.9)$$

wird als Velocity-Verlet-Algorithmus bezeichnet. Hierbei ist \mathbf{m} ein Vektor mit den Massen der Teilchen. Obwohl dieses Verfahren noch zusätzlich mit den Geschwindigkeiten $\dot{\mathbf{R}}$ rechnet, wird es häufig verwendet, da es die Berücksichtigung thermischer

Effekte in einfacher Weise erlaubt. Die Geschwindigkeiten werden gemäß

$$(3N - N_C) \frac{k_B T}{2} = \sum_{I=1}^{N_K} \frac{m_I}{2} \dot{\mathbf{R}}_I^2 \quad (4.10)$$

mit der Temperatur in Zusammenhang gebracht. Hierbei ist k_B die Boltzmannkonstante und $3N - N_C$ ist die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems für die Kernbewegung. Die Temperatur läßt sich skalieren, indem in einem numerischen Zwischenschritt $\dot{\mathbf{R}}$ mit einer Zahl ζ multipliziert wird. Ist $\zeta < 1$, bewirkt dieses effektiv eine Abkühlung und ist $\zeta > 1$ eine Erwärmung des Systems.

4.3. Lagrange-Mechanik

Für Probleme mit konservativen Kräften erweist es sich häufig als sehr vorteilhaft die Lagrangeschen Bewegungsgleichungen zu verwenden. Insbesondere lassen sich starre Nebenbedingungen sehr einfach in die Dynamik einbauen. Hierzu werden die Koordinaten \mathbf{r} und die Geschwindigkeiten $\dot{\mathbf{r}}$ durch generalisierte Koordinaten q und Geschwindigkeiten \dot{q} , die die mathematische Behandlung vereinfachen, ersetzt

$$L(q_1, \dots, q_s, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_s) = T(q_1, \dots, q_s, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_s) - V(q_1, \dots, q_s). \quad (4.11)$$

Die Euler-Lagrangeschen-Bewegungsgleichungen lauten

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial L}{\partial q_j} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, s. \quad (4.12)$$

Für die Lösung dieser s Differentialgleichungen zweiter Ordnung ist die Kenntnis von $2s$ Anfangsbedingungen nötig.

4.4. Hellmann-Feynman-Theorem

Zur Berechnung der Trajektorie $\mathbf{R}(t)$ werden die Kräfte auf die Kerne benötigt. In der Quantenmechanik können diese Kräfte nach HELLMANN (1937) und FEYNMAN (1939) durch die Ableitung des Erwartungswertes nach den Kernkoordinaten

$$\mathbf{F}_I = -\nabla_I \langle \psi | \mathcal{H}^{\text{el}} | \psi \rangle \quad (4.13)$$

4. Molekulardynamik

bestimmt werden. Ist $|\psi\rangle$ die exakte Wellenfunktion eines stationären elektronischen Zustandes, vereinfacht sich der Ausdruck für die Kraft nach dem Hellman-Feynman-Theorem auf

$$\mathbf{F}_I^{\text{HFT}} = -\langle \psi | \nabla_I \mathcal{H}^{\text{el}} | \psi \rangle. \quad (4.14)$$

Bei der Berechnung des Grundzustandes mit der Methode des selbstkonsistenten Feldes wird im allgemeinen nicht die exakte Wellenfunktion gefunden, so dass der elektronische Hamilton-Operator nicht exakt ist. Wenn eine unvollständige Basis aus atomzentrierten Funktionen verwendet wird, führt die Ableitung der Basisfunktionen nach den Ortskoordinaten zu zusätzlichen Kräften, den sogenannten Pulaykräften [PULAY (1969)]. Diese beiden Effekte müssen in ab-initio-Moleküldynamik durch Korrekturen der Kraft berücksichtigt werden. Da CPMD (2008) ebene Wellen als Basis benutzt und die Wellenfunktion nicht selbstkonsistent löst, entfallen diese Korrekturen und die Kraft ist mit Gleichung 4.14 konsistent für die Dynamik bestimmt.

4.5. Ehrenfest-Molekulardynamik

Bei der Ehrenfest-Molekulardynamik wie auch bei den weiteren hier beschriebenen Molekulardynamiken, wird keine quantenmechanische Beschreibung der Kernbewegung, sondern eine klassische Beschreibung verwendet. Das simultan zu lösende Gleichungssystem besteht für die Kerne aus

$$m_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I \langle \tilde{\psi} | \tilde{\mathcal{H}}^{\text{el}} | \tilde{\psi} \rangle \quad (4.15)$$

und für die Elektronen aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial t} = \tilde{\mathcal{H}}^{\text{el}} \tilde{\psi}. \quad (4.16)$$

Der Hamilton-Operator $\tilde{\mathcal{H}}^{\text{el}}$ unterscheidet sich von 2.14 dadurch, dass die Operatoren die potentielle Energie der Kern-Kern-Wechselwirkung und die potentielle Energie der Kern-Elektron-Wechselwirkung über $\mathbf{R}(t)$ zeitabhängig sind. Dieses Verfahren ist aufwendig und findet häufig bei der Untersuchung von Streuungs- und Kollisionprozessen mit wenigen Teilchen Anwendung [MARX UND HUTTER (2009)].

4.6. Born-Oppenheimer-Molekulardynamik

Bei der Born-Oppenheimer-Molekulardynamik wird die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für die Elektronen benutzt. Zur Bestimmung der Kraft auf die Kerne wird bei jedem Iterationsschritt die Grundzustandswellenfunktion ψ_0 selbstkonsistent bestimmt. Die Bewegungsgleichung für die Kerne lautet

$$m_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I \min_{\psi_0} \left\{ \langle \psi_0 | \mathcal{H}^{\text{el}} | \psi_0 \rangle \right\} \quad (4.17)$$

mit

$$E_0 \psi_0 = \mathcal{H}^{\text{el}} \psi_0. \quad (4.18)$$

Das selbstkonsistente Lösen der Schrödinger-Gleichung ist dabei rechenintensiv.

4.7. Car-Parrinello-Molekulardynamik

CAR UND PARRINELLO (1985) beschrieben eine Methode mit der die Dynamik der Elektronen durch Gleichungen simuliert werden, die im Rahmen der Lagrangemechanik formal ähnlich behandelt werden können wie die der Kernbewegung. Dies gelingt dadurch, dass auch die Elektronendynamik formal mit verallgemeinerten Koordinaten beschrieben wird. Wenn die Wellenfunktion

$$\psi_i = \sum_j c_{ij} \Phi_j \quad (4.19)$$

in der festgelegten Basis Φ_j geschrieben wird, so lassen sich die Entwicklungskoeffizienten als zeitabhängige Parameter des Systems auffassen und somit als verallgemeinerte Koordinaten behandeln. Im Rahmen des Lagrangeformalismus kann dies unabhängig von der Basis formuliert werden, in dem als Lagrangian

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \mu_e \sum_i \int |\dot{\psi}_i(\mathbf{r})|^2 \, \text{d}\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_I m_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E[\psi_i, \mathbf{R}] + \sum_i \sum_j \Lambda_{ij} \left(\int \Phi_i^*(\mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{r}) \, \text{d}\mathbf{r} - \delta_{ij} \right) \quad (4.20)$$

angesetzt wird, worin μ_e in klassischer Analogie dann eine formale Masse die sogenannte fiktive Masse der Elektronen darstellt. Die Forderung, dass die Wellenfunktion während der Dynamik weiterhin aus orthonormierten Einteilchenwellenfunktio-

4. Molekulardynamik

nen bestehen bleibt, ist einfach in die Lagrange-Mechanik einzubauen, in dem Gleichung 2.18 nach

$$\int \psi_i^* \psi_j d\mathbf{r} - \delta_{ij} = 0 \quad (4.21)$$

umgestellt wird. Die Kerne und Orbitale haben die gleiche Art an Bewegungsgleichungen, die vereinfacht in der Form

$$m_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \langle \Psi_0 | \mathcal{H}^{\text{el}} | \Psi_0 \rangle + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \text{Zwangsbedingung} \quad (4.22)$$

$$\mu_e \ddot{\psi}_i(t) = -\frac{\partial}{\partial \Phi_i^*} \langle \Psi_0 | \mathcal{H}^{\text{el}} | \Psi_0 \rangle + \frac{\partial}{\partial \Phi_i^*} \text{Zwangsbedingung} \quad (4.23)$$

geschrieben werden können. Die Wellenfunktion muss nur einmal zu Beginn selbst konsistent gefunden werden. Während der Dynamik wird die Wellenfunktion beim Lösen der Bewegungsgleichungen „en passant“ bestimmt. Mit dieser Methode lässt sich mit dem CPMD Programmpaket die Fragestellung dieser Arbeit gut bearbeiten. Es muss allerdings noch der Einfluss durch das externe elektrische Feld beschrieben werden.

5. Car-Parrinello-Molekulardynamik mit einem zeitabhängigen elektrischen Feld

Das Programm CPMD (2008) hat zwei Varianten, um mit externen Feldern zu arbeiten. In beiden Fällen ist das Feld statisch. Deshalb wird die Implementierung eines zeitabhängigen externen Potentials [ALZNAUER (2009); ALZNAUER UND FRANK (2013)] vorgestellt.

Da CPMD ebene Wellen als Basis und im Regelfall periodische Randbedingungen benutzt, ist darauf zu achten, dass das Potential über den periodisch fortgesetzten Raum stetig ist. Deshalb wird ein sinusförmiges externes elektrisches Modellpotential

$$\phi_{\text{sin}}^{\text{ext}}(z, t) = (\tilde{a}(t) + \tilde{A}) \cdot \sin\left(2\pi \frac{z}{l_z} + b(t) + B\right) \quad (5.1)$$

mit der Bedingung gewählt, dass die Länge der Zelle l_z ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Die Amplituden $\tilde{a}(t)$ und \tilde{A} und die Phasen $b(t)$ und B sind konstant im Ort. Das elektrische Feld

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi_{\text{sin}}^{\text{ext}} \quad (5.2)$$

lässt sich als negativer Gradient des Potentials berechnen, solange die dynamischen Magnetfeldeffekte vernachlässigbar sind. In Abbildung 5.1 ist das elektrische Feld in einer Superzelle dargestellt. Das elektrische Feld zeigt in der Mitte der Superzelle in die positive z -Richtung und bei $z = 0 \text{ \AA}$ bzw. $z = 40 \text{ \AA}$ in die negative Richtung.

Die Implementierung kann mit einem Trick durchgeführt werden. Auch externe Potentiale lassen sich über eine Quelldichte analog dem Coulombpotential im Code behandeln. Hierzu werden zum Energiefunktional $E[\psi_i, \mathbf{R}]$ ohne externes Feld gemäß

$$E_t[\psi_i, \mathbf{R}] = E[\psi_i, \mathbf{R}] - \sum_I \int \frac{Z_I \nu_{\text{sin}}^{\text{ext}}(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \iint \frac{\nu_{\text{sin}}^{\text{ext}}(\mathbf{r}', t) \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad (5.3)$$

zwei Terme hinzugefügt. Der erste berücksichtigt die Wechselwirkung der Kerne mit der externen Quelldichte $\nu_{\text{sin}}^{\text{ext}}$ und der zweite die Wechselwirkung der Elektronendichte ρ mit der externen Quelldichte $\nu_{\text{sin}}^{\text{ext}}$. Die Quelldichte lässt sich mit Hilfe der Poisson-

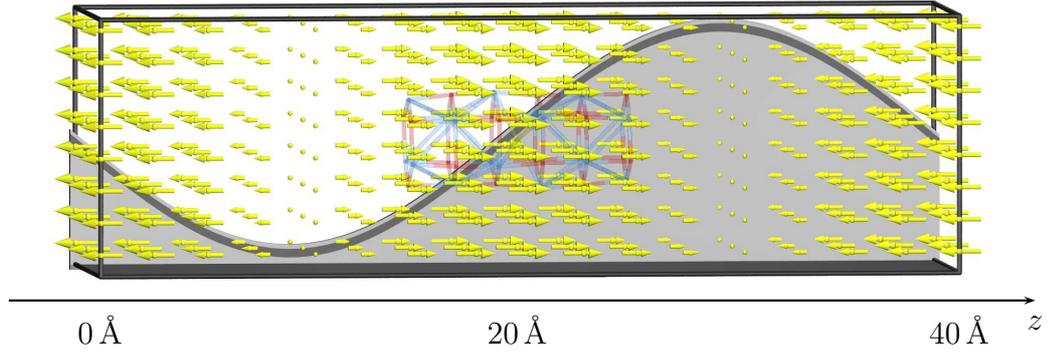


Abbildung 5.1.: Das Bild zeigt ein für diese Arbeit typisches externes elektrisches Feld mit einer um π verschobenen Sinusfunktion. Die lange Seite der periodisch fortgesetzten Zelle hat eine Länge von $l_z = 40 \text{ \AA}$. Die graue Sinusfunktion im Hintergrund gibt den Funktionswert für die xy -Ebene der Quelldichte an. Das $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen ist in der Mitte der Zelle positioniert, so dass das elektrische Feld (grüne Pfeile) über die gesamte Ausdehnung des MgO-Nanoröhrchen in die gleiche Richtung wirkt. Die Magnesiumatome sind blau und die Sauerstoffatome rot dargestellt.

Gleichung im cgs-System

$$\nu_{\sin}^{\text{ext}} = -\frac{1}{4\pi} \nabla^2 \phi_{\sin}^{\text{ext}} \quad (5.4)$$

aus dem externen Modellpotential $\phi_{\sin}^{\text{ext}}(z, t)$ berechnen. Durch Einsetzen von 5.1 in 5.4 wird die Quelldichte

$$\nu_{\sin}^{\text{ext}} = \frac{\pi}{l_z^2} (\tilde{a}(t) + \tilde{A}) \sin\left(2\pi \frac{z}{l_z} + b(t)\right) = (a(t) + A) \sin\left(2\pi \frac{z}{l_z} + b(t)\right) \quad (5.5)$$

mit $a(t) = \pi l_z^{-2} \tilde{a}(t)$ und $A = \pi l_z^{-2} \tilde{A}$ ermittelt. Die Quelldichte hängt also wie das externe Potential sinusförmig von der z -Koordinate ab. In Abbildung 5.1, wie in den weiteren Abbildungen, ist die Quelldichte in Form einer grauen Sinusfunktion zu sehen.

Teil II.

Simulationen, Ergebnisse und Ausblick

6. Magnesiumoxidnanoröhrchen

In diesem Kapitel werden Simulationen mit reinen $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen beschrieben. Zunächst wird im Abschnitt 6.1 beschrieben, wie die Systeme für die Simulationen mit einem zeitabhängigen elektrischen Feld vorbereitet werden. Im Abschnitt 6.1.1 werden die weiteren rechnerischen Details für CPMD (2008) aufgelistet. Diese beiden Abschnitte sind auch für die Simulationen gültig, die erst im Kapitel 7 behandelt werden. Im Abschnitt 6.2 werden die Auswirkungen von unterschiedlich oszillierenden Feldern auf $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen untersucht. Die Möglichkeit weitere Isomere mit Hilfe des oszillierenden Feldes und eines Simulated-Annealing-Verfahrens zu finden, wird im Abschnitt 6.3 beschrieben.

6.1. Simulation im zeitlich veränderlichen externen Potential

Die „Präparation“ des Systems erfolgt für die reinen $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen und die $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen, in denen Lithium- und eventuell Fluoratome interkaliert sind, gleich. Um die Einflüsse des zeitabhängigen elektrischen Feldes bestimmen zu können, werden die Systeme in einem kalten d. h. wenig schwingenden Zustand und einem elektronischen Zustand vorbereitet, der möglichst nahe am Grundzustand ist. Ein $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen wird, wie in Abbildung 5.1 zu sehen, mittig in der Superzelle positioniert, so dass eine Knotenebene des oszillierenden Feldes mit dem Mittelpunkt des Nanoröhrchens zusammenfällt.

Die Zeit in der Simulation wird in Zeitschritten (ZS) angegeben. Die Einheit ZS entspricht 0,096 76 fs. Um die Auswirkungen der Clustergröße, Feldstärke und Frequenz auf die Systeme verstehen zu können, sind die Simulationen wie folgt standardisiert: Die $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen werden über 5000 ZS auf 50 K temperiert, indem das System beim Erreichen eines Schwellenwertes von 150 K auf 50 K zurückgesetzt wird.¹ Anschließend wird das System für 100 fs sich selbst überlassen. Während dieser

¹Die fiktive kinetische Energie wird auf 0,0001 a.u. mit einem Schwellwert von 0,0005 a.u. temperiert.

1000 ZS ist das Kohn-Sham-Funktional zeitunabhängig und somit handelt es sich um ein abgeschlossenes System, dessen Hamiltonsche Energie konstant sein muss. Da es sich bei der Molekulardynamik um ein iteratives Verfahren handelt, schwankt der Wert aufgrund der numerischen Fehler leicht. Als Nullpunkt für die Energie wird der Mittelwert der Hamiltonschen Energie über diese 1000 ZS gewählt. In allen Energiediagrammen in der weiteren Arbeit sind die relativen Energien aufgetragen, wodurch der Energieeintrag in das System durch das elektrische Feld direkt ablesbar ist. Nachdem der Nullpunkt der Energie bestimmt ist, wird die Quelldichte des externen Potentials über 100 fs sinusförmig hochgefahren. Wenn nicht anders angegeben, ist die negative Quelldichte mit einer um π verschobenen Sinusfunktion erzeugt worden. Die Darstellungen der Quelldichte in den Molekülbildern und die Amplitudendarstellungen in den Diagrammen sind qualitative Angaben für die einzelnen Simulationen. Da die in dieser Arbeit verwendeten Feldstärken von $0,76 \cdot 10^9$ V/m bis $7,56 \cdot 10^9$ V/m reichen, sind die Darstellungen der Feldstärke nicht mit einer einheitlichen Skala möglich. Der Zeitpunkt, an dem das elektrische Feld das erste Mal maximale Amplitude erreicht, wird als 0 fs definiert.

6.1.1. Rechnerische Details

CPMD (2008) benutzt ebene Wellen und Pseudopotentiale im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie. In dieser Arbeit werden die Kerne und die Rumpfelektronen durch Trouiller-Martins-Pseudo-Potentiale [TROULLIER UND MARTINS (1991)] beschrieben. Der Cutoff für die ebenen Wellen beträgt 70 Rydberg. Es wird in der lokalen Spindichtnäherung gerechnet. Als Austauschkorrelationsfunktional wird BLYP [BECKE (1988); LEE U. A. (1988)] verwendet. Die Größe der Superzelle beträgt meistens $12 \times 12 \times 40 \text{ \AA}^3$. Beim Studium der Isomerierungen ist die Superzelle $12 \times 12 \times 50 \text{ \AA}^3$ und beim Studium der $(\text{MgO})_{(3+2) \cdot 6^-}$ -Nanodoppelröhrchen im Abschnitt 7.2.3 $12 \times 16 \times 40 \text{ \AA}^3$ groß. Der Zeitschritt beträgt 4 a.u. (0,096 76 fs). Für die fiktive Elektronenmasse wird 400 a.u. gewählt. Das Annealing im Abschnitt 6.3 wird mit einem Faktor ζ von 0.9995 für die Geschwindigkeiten der Kerne und die fiktiven Geschwindigkeiten des Elektronensystems betrieben.

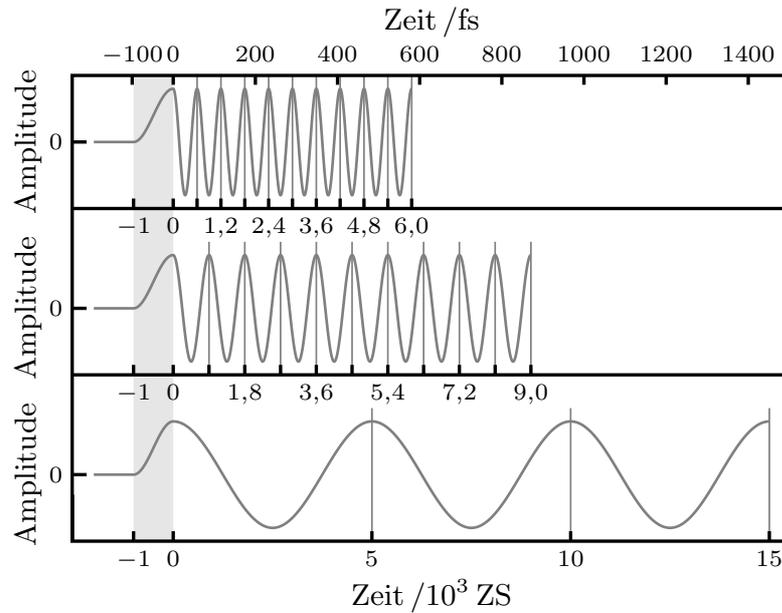


Abbildung 6.1.: Anregungsmoden mit drei Frequenzen 17,2 THz, 11,5 THz und 2 THz sind dargestellt. Aus Platzgründen und da der qualitative Verlauf der Amplitude ausreicht, wird in dieser und in allen weiteren Diagrammen auf eine Skalierung verzichtet. Nach 100 fs wird das Feld über 100 fs eingeschaltet (grau hinterlegt). Ab dem Zeitpunkt 0 fs oszillieren die Felder mit Periodendauern von 600 ZS, 900 ZS und 5000 ZS zehn Mal. Für die Periodendauer 5000 ZS sind nur drei Perioden gezeigt.

6.2. Schwingungsanregung

Um die numerische Stabilität der Rechnungen und die Stabilität der $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen auf der simulierbaren Zeitskala zu verstehen, wird zunächst der Einfluß der zeitabhängigen Felder untersucht. Da sowohl die Größe der Nanoröhrchen als auch die Periodendauer Einfluss auf die Simulationszeit haben, wird sich hier auf $(\text{MgO})_{3 \cdot n}$ -Nanoröhrchen mit $n = 2 - 6$ und auf Periodendauern zwischen 500 ZS und 5000 ZS beschränkt. Die Periodendauern entsprechen Frequenzen von 2 THz bis 20,7 THz. Es werden Feldstärken von $0,76 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ bis $7,56 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ angelegt.

Die Systeme werden wie im Abschnitt 6.1 beschrieben vorbereitet. Anschließend werden die $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen mit zehn Oszillationen des externen Potentials mit unterschiedlichen Frequenzen angeregt. Der Amplitudenverlauf des Potentials für drei Anregungsfrequenzen ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

6. Magnesiumoxidnanoröhrchen

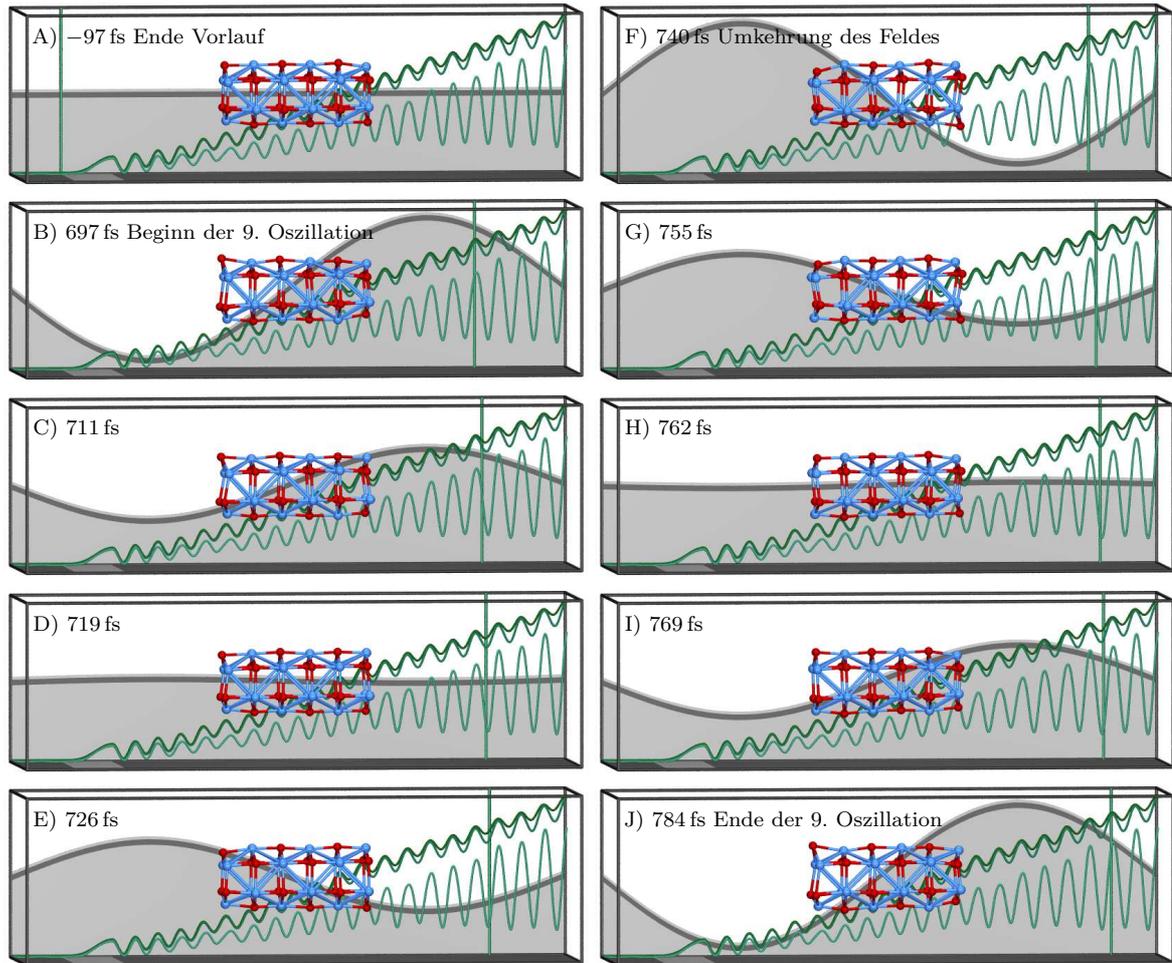
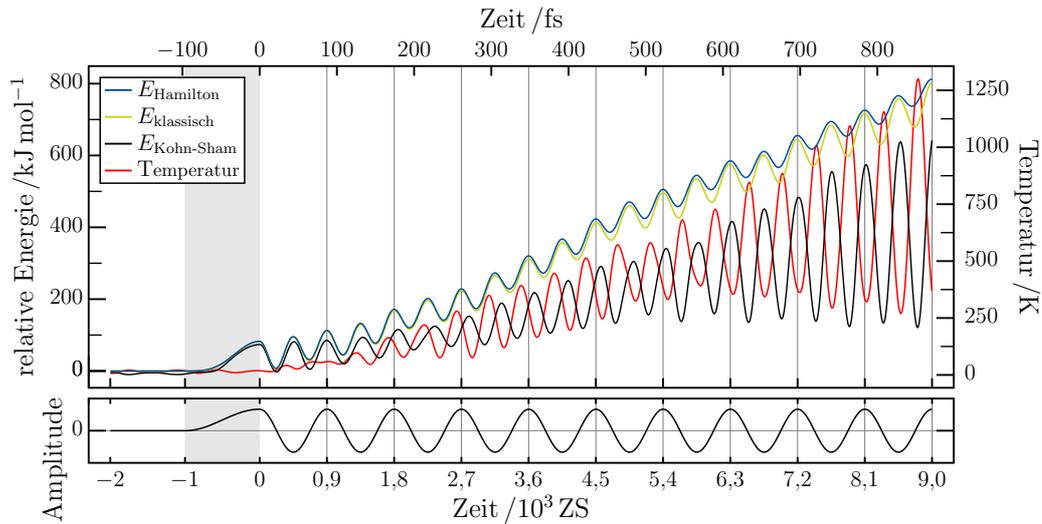


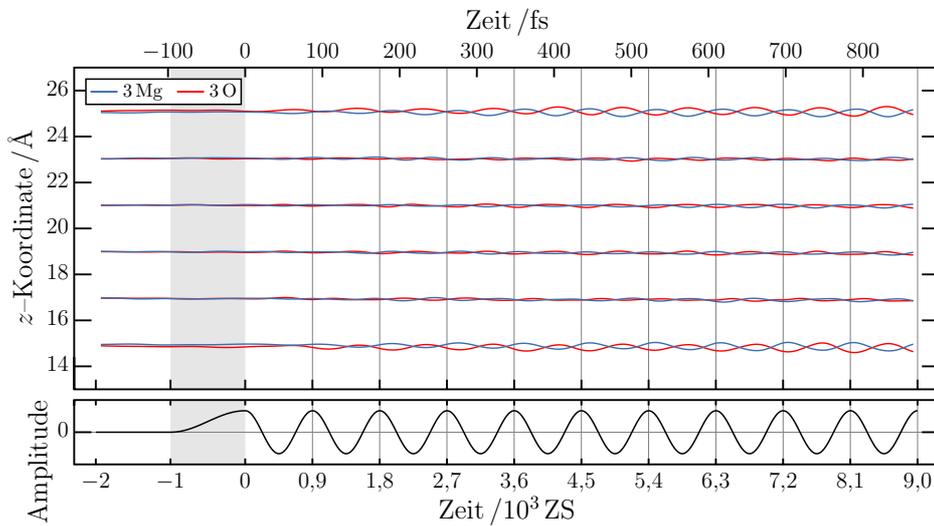
Abbildung 6.2.: Diese Abbildung zeigt einige Bilder einer Simulation mit einer Feldstärke von $3,78 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ und einer Anregungsfrequenz von $11,5 \text{ THz}$. Die Supercelle hat eine Größe von $12 \times 12 \times 40 \text{ \AA}^3$ und ist mit einem grauen Rahmen gekennzeichnet. Die graue Fläche im Hintergrund stellt die Quelldichte dar. Die grünen Kurven stellen von oben nach unten die E_{Hamilton} , $E_{\text{klassisch}}$ und $E_{\text{Kohn-Sham}}$ dar. Eine genauere Darstellung ist in Abbildung 6.3 a) zu finden. Die vertikale grüne Linie markiert den Funktionswert zum Zeitpunkt des Bildes. Das hellgraue Rechteck markiert den Bereich, in dem das Feld hochgefahren wurde. Die Bilder B) bis J) zeigen die neunte Oszillation des elektrischen Feldes. (Mg: blau, O: rot)

6.2.1. Beispiel einer Anregungsfrequenz für ein $(\text{MgO})_{3,6}$ -Nanoröhrchen

Als Beispiel für eine Simulation wird eine Rechnung eines $(\text{MgO})_{3,6}$ -Nanoröhrchens in einem elektrischen Feld mit einer Feldstärke von $3,78 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ und einer Periodendauer von 900 ZS bzw. einer Frequenz von $11,5 \text{ THz}$ vorgestellt. Relative En-



a) Energie- und Temperaturdiagramm



b) Bewegungsdiagramm

Abbildung 6.3.: Die Diagramme beschreiben eine Simulation mit einer Anregungsfrequenz von 11,5 THz und einer Feldstärke von $3,78 \cdot 10^9 \text{ V/m}$.

a) Die Energien der Simulation sind als Funktion der Zeit dargestellt. Die Hamiltonsche Energie hat während einer Periode zwei Maxima. Die Temperatur ist während der zehnten Periode auf durchschnittlich 746 K gestiegen. Die fiktive kinetische Energie der Elektronen ($E_{\text{Hamilton}} - E_{\text{klassisch}}$) wird größer und oszilliert mit der Geschwindigkeit der Ionen (Temperatur).

b) Im Diagramm ist der Mittelwert der z -Koordinate der drei Sauerstoff- und der drei Magnesiumatome pro Ring als Funktion der Zeit dargestellt. Nur die äußeren Ringe werden deutlich zum Schwingen angeregt. Bei dieser Schwingungsmode bewegen sich die Sauerstoffatome und die Magnesiumatome gegeneinander.

6. Magnesiumoxidnanoröhrchen

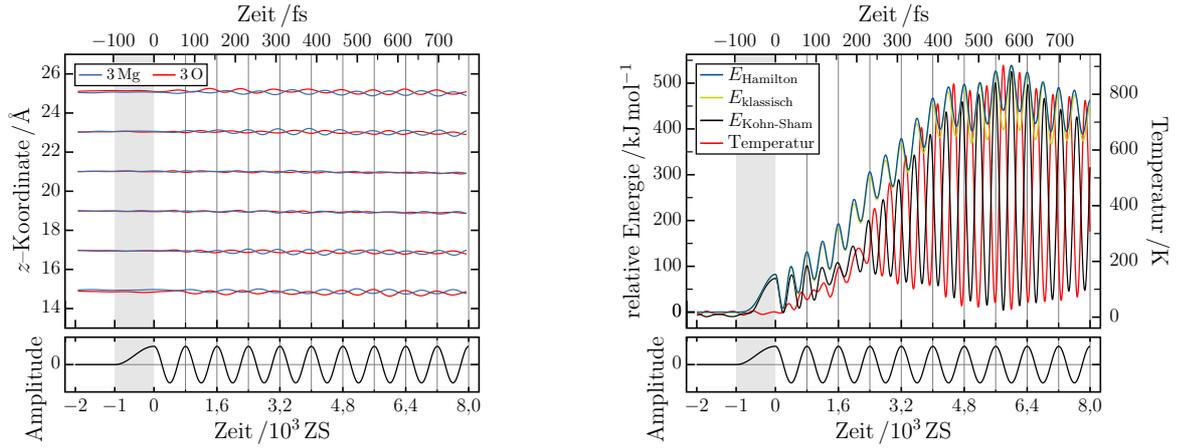
ergien und Temperatur sind als Funktion der Zeit in Abbildung 6.3 a) dargestellt. Die Kohn-Sham-Energie ist die Energie, die mittels des Kohn-Sham-Funktional aus der Elektronendichte und den Pseudopotentialen berechnet wird. Die Differenz der Kohn-Sham-Energie und der klassischen Energie ist die kinetische Energie der Bewegung der Ionen und somit proportional zur Temperatur.¹ Die Hamiltonsche Energie beinhaltet noch zusätzlich die fiktive Energie des Elektronensystems. Wenn das Kohn-Sham-Funktional nicht zeitabhängig ist, muss die Hamiltonsche Energie konstant sein. Die Hamiltonsche Energie oszilliert mit der doppelten Frequenz der Anregungsfrequenz. Die Energien und Temperaturen steigen im Mittel über eine Oszillation des elektrischen Feldes an. Die mittlere Temperatur während der zehnten Oszillation des elektrischen Feldes beträgt 746,3 K und die maximale Temperatur 1300 K. Die fiktive kinetische Energie, die sich aus der Differenz der Hamiltonschen Energie und der klassischen Energie aus der Abbildung ablesen lässt, steigt ein wenig an und oszilliert. Diese Oszillation kommt daher, dass die Elektronen sich der Geschwindigkeit der Ionen, also der Temperatur anpassen müssen, um bei den Ionen nahe dem Grundzustand zu verbleiben.

In Abbildung 6.2 ist eine Sequenz von Bildern aus der Simulation während der neunten Oszillation zu sehen. Im Hintergrund ist die Quelldichte und die Energie zum jeweiligen Zeitpunkt dargestellt. Der linke äußere Ring schwingt von einer Sesselkonformation in die andere und zurück. Wie bei einer Schwingung nicht anders zu erwarten, ist die kinetische Energie der Ionen an den Wendepunkten der Bewegung am kleinsten und bei „Nulldurchgängen“, den planaren Übergangszuständen, am höchsten. Die Mittelwerte der z -Koordinate der drei Sauerstoff- und der drei Magnesiumatome sind für die einzelnen Ringe in Abbildung 6.3 b) dargestellt. Die inneren Ringe schwingen wenig, während die äußeren eine deutliche Amplitude haben. Der starke Energieeintrag und die große Amplitude der Schwingung der äußeren Ringe zeigen, dass die Anregungsfrequenz von 11,5 THz und die Eigenfrequenz dieser Schwingungsmode nicht weit voneinander entfernt sind.

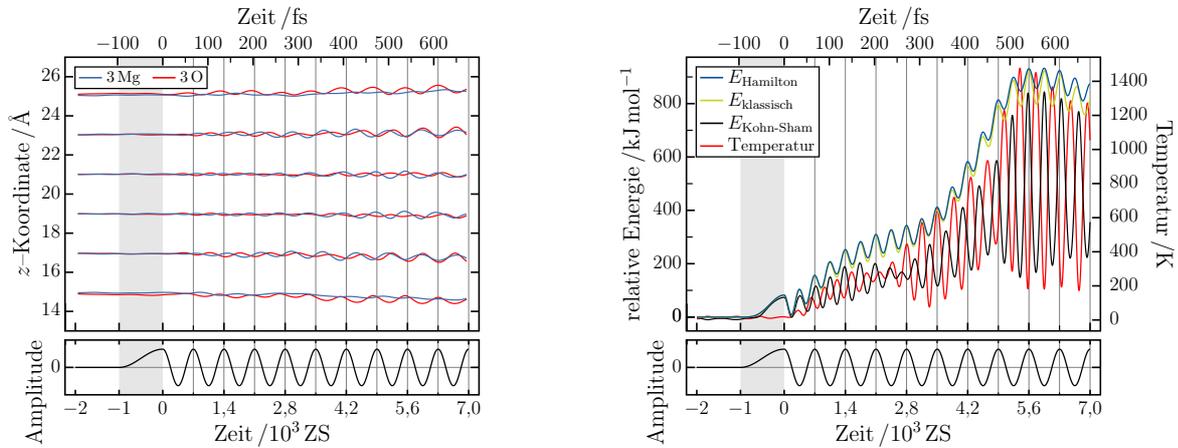
6.2.2. Einflüsse der Anregungsfrequenz

In Abbildung 6.4 sind drei weitere Anregungen des $(\text{MgO})_3 \cdot 6$ -Nanoröhrchens mit einer Feldstärke von $3,78 \cdot 10^9$ V/m und den Frequenzen 12,9 THz, 14,8 THz und 17,2 THz in Form ihrer Bewegungs- und Energiediagramme dargestellt. Die Simulation mit der

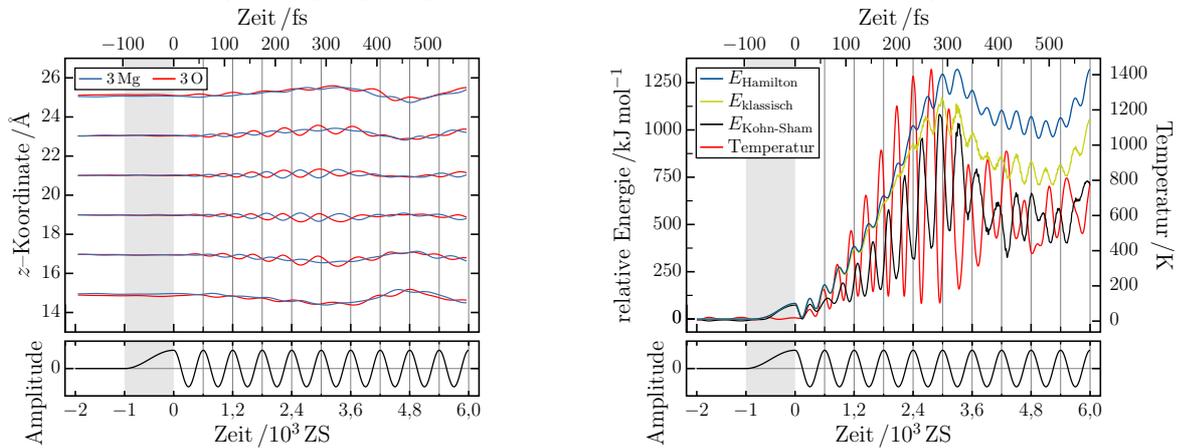
¹Der genaue Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie der Kerne und der Temperatur ist mit der Gleichung 4.10 gegeben.



a) Anregungsfrequenz: 12,9 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 14,8 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



c) Anregungsfrequenz: 17,2 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

Abbildung 6.4.: $(\text{MgO})_{3 \cdot 6}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 12,9 THz, 14,8 THz und 17,2 THz

6. Magnesiumoxidnanoröhrchen

Anregungsfrequenz von 12,9 THz ist in Abbildung 6.4 a) dargestellt. Bei dieser Frequenz fangen auf beiden Seiten die beiden äußeren Ringe an zu schwingen. Es wird bis zur achten Oszillation des anregenden Feldes Energie in das System eingetragen. Anschließend oszillieren Energie und Temperatur auf hohem Niveau weiter. Obwohl vier Ringe deutlich schwingen, findet ein deutlich geringerer Energieeintrag als bei der Simulation mit der Frequenz 11,5 THz statt. Im Bewegungsdiagramm 6.4 b) ist die Simulation mit einer Anregungsfrequenz von 14,8 THz zu sehen. Bei dieser Anregungsfrequenz schwingen bei den äußeren Ringen quasi nur die Sauerstoffatome. Beim zweiten und vierten Ring schwingen beide Atomsorten, aber mit unterschiedlichen Frequenzen. Die Frequenzen ändern sich und dabei wird der Phasenunterschied verändert. Ab Mitte der achten Anregungsozillation schwingen die beiden Ringe als planarer Ring gegenüber den andern Ringen. Zu dieser Zeit ist Energie und Temperatur maximal und verbleibt anschließend auf hohem Niveau.

Bei der großen Frequenz von 17,2 THz werden über die ersten fünf Oszillationen die inneren Ringe angeregt. Im Bewegungsdiagramm 6.4 c) ist zu erkennen, dass sich die Phase der angeregten Schwingung gegenüber der Anregung verschiebt. Am Ende der dritten Anregungsozillation (1800 ZS) ist ein Nulldurchgang bzw. die Magnesiumkoordinate größer als die des Sauerstoffs. Am Ende der fünften Anregungsozillation (3000 ZS) ist die Phase um ca. 90° verschoben und die Sauerstoffkoordinate hat ihr Maximum. Zu diesem Zeitpunkt ist die Energie im System maximal. Anschließend nehmen die Amplituden der Schwingungen stark ab und die Temperatur sinkt dem entsprechend. Die fiktive kinetische Energie der Elektronendichte nimmt stark zu. Während der ersten fünf Anregungsozillationen ist die Elektronendichte nahe dem Grundzustand, anschließend wird die Elektronendichte angeregt. Bei dieser Frequenz und der Feldstärke koppelt nach fünf Oszillationen die fiktive Kinetik des Elektronensystems mit der Bewegungen der Kerne, so dass eine physikalisch sinnvolle Interpretation nicht möglich ist.

6.2.3. Einflüsse der Länge des $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchens

In Abbildung 6.5 sind für drei weitere $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen mit einer Ringanzahl von drei bis fünf die Bewegungs- und Energiediagramme für eine Anregungsfrequenz von 11,5 THz dargestellt. Die Bewegungsmuster ähneln dem des $(\text{MgO})_{3-6}$ -Nanoröhrchens, nur dass hier die fiktive kinetische Energie des Elektronensystems nur wenig nach der fünften Oszillation zunimmt. Bei gerader Ringanzahl schwingen die beiden inneren Ringe und bei ungerader nur der innerste.

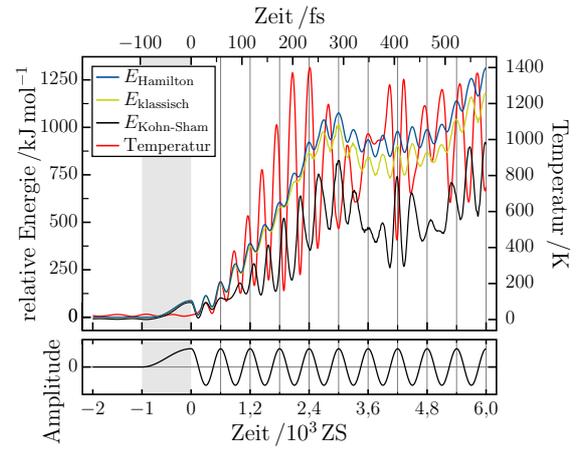
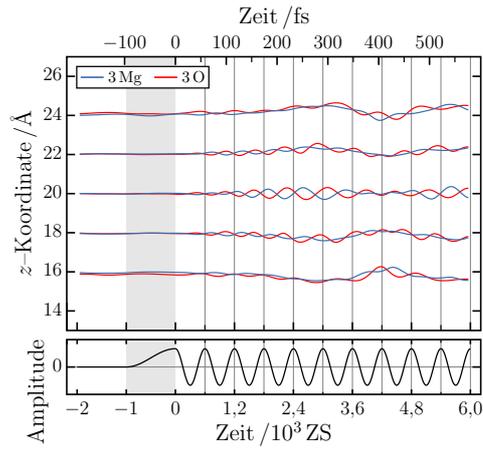
Bisher wurde nicht näher die Ausdehnung der $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen in den Simulationen diskutiert. In der Simulation aus dem vorherigen Abschnitt 6.2.1 ändern sich die Ringabstände kaum, bei der Simulation mit der Frequenz von 14,8 THz fängt das Nanoröhrchen gegen Ende an sich zu dehnen. Bei der Frequenz 11,5 THz ist bei den drei Nanoröhrchen eine deutliche Streckung zu sehen. Durch die Schwingungen der inneren Ringe werden die Nanoröhrchen gestreckt. Nachdem die maximale Ausdehnung erreicht wurde, werden die Nanoröhrchen gestaucht. Dabei wird ein Teil der Bewegungsenergie in Bewegungen senkrecht zur z -Achse umgewandelt und das Schwingen der inneren Ringe fängt erneut an.

6.2.4. Resultate der Anregungssimulationen

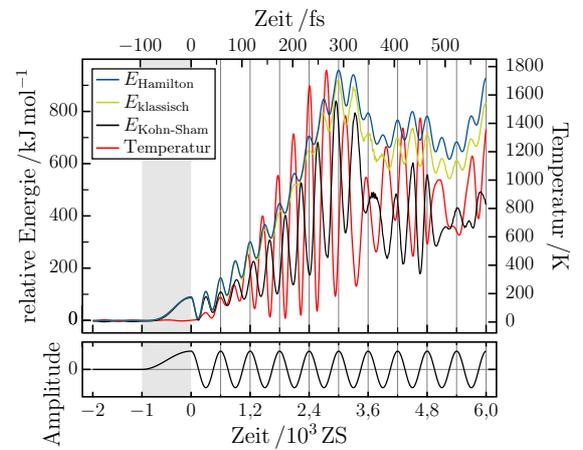
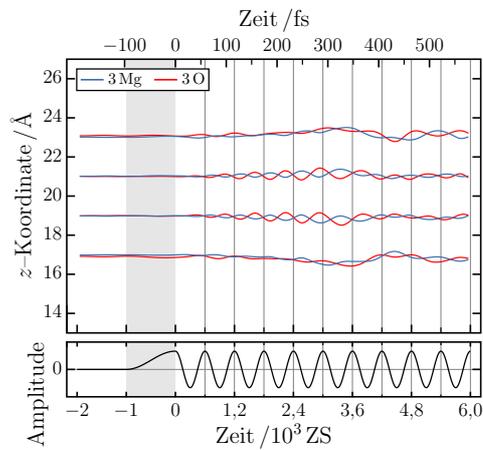
Im Anhang A sind weitere Bewegungs- und Energiediagramme zusammengestellt. In den Abbildungen A.1 bis A.16 sind für die $(\text{MgO})_{3 \cdot 2}$ - bis $(\text{MgO})_{3 \cdot 5}$ -Nanoröhrchen die Simulationen mit einer Feldstärke von $3,78 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ zusammengefasst. In den Abbildungen A.17 bis A.28 sind für das $(\text{MgO})_{3 \cdot 6}$ -Nanoröhrchen die Simulationen mit den Feldstärken $0,76 \cdot 10^9 \text{ V/m}$, $3,78 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ und $7,56 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ dargestellt.

Wie hier und im Anhang A gezeigt ist, können unterschiedliche Schwingungsmoden angeregt werden. Durch geeignete Wahl der Feldstärke, Frequenzen und Pulsdauern können große Mengen Energie in einzelne Schwingungsmoden eingebracht werden. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, wie die durch das oszillierende elektrische Feld eingebrachte Bewegungsenergie zu Isomerisierungen führt. HAERTEL U. A. (2012) verglichen experimentelle IR-Spektren von MgO-Clustern in der Gasphase mit quantenchemisch berechneten Spektren unter anderem von $(\text{MgO})_{3 \cdot n}$ -Nanoröhrchen mit $n = 1 - 5$. Diese zeigen im gleichen Bereich von 200 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} bzw. 21 THz bis 6 THz ihre Absorptionsbanden bzw. Absorptionspeaks, so dass die hier vorgestellten Simulationen mit dem zeitabhängigen elektrischen Feld im Prinzip als eine Art Multiphotonenanregung aufgefasst werden können. Das entscheidende Resultat für diese Arbeit ist allerdings, dass einerseits die Simulationen keine rechnerischen Probleme erzeugen und stabil verlaufen und andererseits die $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen bei den simulierbaren Feldstärken und über die simulierbare Zeit stabil sind.

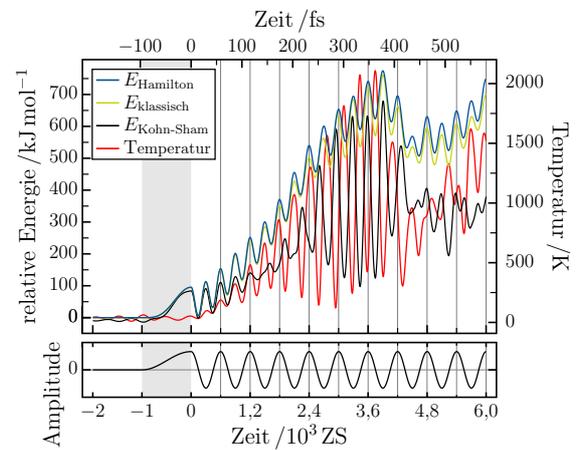
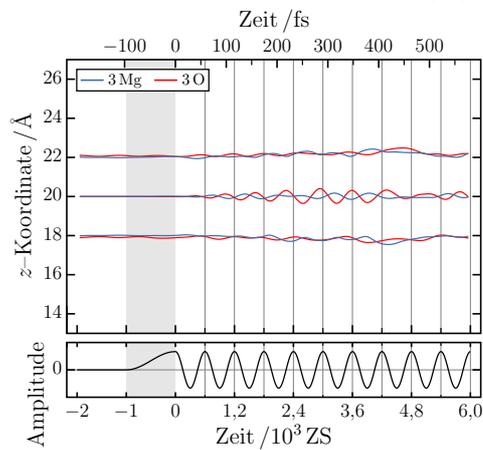
6. Magnesiumoxidnanoröhrchen



a) (MgO)_{3.5}-Nanoröhrchen



b) (MgO)_{3.4}-Nanoröhrchen



c) (MgO)_{3.3}-Nanoröhrchen

Abbildung 6.5.: (MgO)_{3.5}⁻, (MgO)_{3.4}⁻, (MgO)_{3.3}⁻-Nanoröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenz: 17,2 THz

6.3. Isomerisierung

Nachdem im letzten Abschnitt gezeigt wurde, wie $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen mit Hilfe des zeitabhängigen elektrischen Feldes zum Schwingen gebracht werden, wird in diesem Abschnitt gezeigt, wie durch längeres Einwirken des Feldes Umlagerungen in den $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen, d. h. neue Isomerenstrukturen erzeugt werden können. Nach der Isomerisierung wird der Cluster abgekühlt. Dieses Vorgehen unterscheidet sich von der Isomerensuche mit Hilfe der simulated Annealing-Methode [KIRKPATRICK U. A. (1983)], bei der die Energie thermisch hinzugefügt wird, dadurch, dass hier die Energie gezielt über das elektrische Feld eingetragen wird und die selektive Anregung von bestimmten Schwingungsmodentypen erlaubt.

Hierzu wird ein $(\text{MgO})_{3 \cdot 6}$ -Nanoröhrchen in einer Superzelle der Größe $12 \times 12 \times 50 \text{ \AA}^3$ einem Anregungspuls zwischen 10 und 16,5 Oszillationen mit einer Frequenz von 11,5 THz und einer Feldstärke von $5,67 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ ausgesetzt. In dem Bereich zwischen 10 und 16,5 Oszillationen gibt es 14 unterschiedliche Anregungspulse. Die ganzzahligen Anregungspulse sind mit A bis G und die halbzahligen Anregungspulse mit a bis g bezeichnet. Nach dem Puls wird das Feld über 1000 ZS ausgeschaltet oder für die restliche Simulation konstant gehalten. Diese beiden Möglichkeiten führen zu 28 unterschiedlichen Simulationen. Simulationen mit eingeschaltetem elektrischen Feld werden zusätzlich mit 1 oder 2 und die mit ausgeschaltetem elektrischen Feld werden mit 3 oder 4 bezeichnet. Nach diesem Zeitintervall wird das System über 5000 ZS (ungerade Nummern) und 10 000 ZS (gerade Nummern) sich selbst überlassen, bevor das Annealing beginnt. Durch diese beiden Zeitintervalle gibt es insgesamt 56 Rechnungen, die von einer gemeinsamen Temperierung ausgehen. Die unterschiedliche Pulsdauer wird benutzt, um unterschiedliche Ausgangszustände für das Annealing zu bekommen. Die Ausgangszustände unterscheiden sich aufgrund des unterschiedlichen Energieeintrags auch in der Temperatur. Die über die letzte halbe Periode gemittelte Temperatur beträgt zwischen 1831 K bis 3054 K (s. auch Tabelle 6.2). In Abbildung 6.7 ist eine Reihe von acht Strukturen nach dem Annealing zu sehen. Zu erkennen ist, dass es zu unterschiedlichen Ergebnissen kommt, je nachdem ob das Annealing mit oder ohne elektrisches Feld betrieben oder ob mit dem Annealing nach 5000 ZS oder 10 000 ZS angefangen wird. Falls es eine Regel für die Wahrscheinlichkeiten gibt, welche Endstruktur gefunden wird, ist diese aufgrund der hohen Temperaturschwankungen und der insgesamt geringen Datenmenge nicht zu finden. Alle Endstrukturen sind in den Abbildungen A.29 und A.30 im Anhang aufgeführt. Die Tabelle 6.1 fasst die Ergeb-

nisse zusammen. Mit der Methode sind sechs unterschiedliche Isomere erzeugt worden. Für die Isomere, die noch keine Beispielabbildung in 6.7 haben, sind in Abbildung 6.8 Beispiele zu finden. Im unteren Diagramm aus Abbildung 6.6 sind große Oszillationen der äußeren Ringe zu sehen, die auch eine Weile nach der Anregung erhalten bleiben, bis diese in eine ungeordnete Bewegung übergehen. Dieser Vorgang ähnelt einer Stauchung des Nanoröhrchens, da hier das ursprüngliche Nanoröhrchen durch ein Auseinanderziehen des erhaltenen Isomers ohne Bindungsbruch wieder hergestellt werden könnte. Die Schwingung der äußeren Ringe wird so stark, dass das Röhrchen zusammengestaucht wird und in dieser Form bleibt. Natürlich erfolgen diese Prozesse unter starker Fluktuation der weiteren Atome, aber im Mittel liefert dies eine gute Vorstellung für die Isomerisierung. In Abbildung A.31 im Anhang befindet sich eine Reihe von Simulationen eines temperierten $(\text{MgO})_{3 \cdot 6}$ -Nanoröhrchen, das mit hohen unterschiedlichen Temperaturen neu gestartet wurde. Dieses führt auch zu Isomerenstrukturen, die nur durch das Brechen und Neuknüpfen von Bindungen zurück zum ursprünglichen Nanoröhrchen überführt werden können.

CHEN U. A. (2014) und ZHANG U. A. (2014) untersuchen ebenfalls MgO-Cluster. Sie benutzen unter anderem einen genetischen Algorithmus gefolgt von einer quantenchemischen Geometrieoptimierung, um unterschiedliche Isomere zu finden. Die $(\text{MgO})_{3 \cdot n}$ -Nanoröhrchen mit $n = 1 - 5$ sind jeweils die stabilsten Isomere mit der Stöchiometrie. Bei $(\text{MgO})_{18}$ -Nanoröhrchen gibt es ein Isomer mit Festkörperstruktur, das stabiler als das $(\text{MgO})_{3 \cdot 6}$ -Nanoröhrchen ist. Sie fanden ebenfalls Kugel/Nanoröhrchen (beide Kugelpositionen) und Nanoröhrchen/Nanoröhrchen (T-förmig) und weitere Strukturen.

Bei einer genaueren Betrachtung der Kugel/Nanoröhrchen (K. links) F-2) und F-4) aus Abbildung 6.7 fällt auf, dass es sich um ein Enantiomerenpaar handelt. Diese Eigenschaft wird in Abbildung 6.9 näher beschrieben. BAEI U. A. (2015) untersuchten die Adsorption von Formaldehyd auf $(\text{MgO})_{3 \cdot 6}$ -Nanoröhrchen quantenchemisch und schlugen vor $(\text{MgO})_{3 \cdot 6}$ -Nanoröhrchen als Gasphasensensor für Formaldehyd zu verwenden. Wenn die Kugel/Nanoröhrchen (K. seitlich) enantiomerenrein hergestellt werden kann, könnte über die Verwendung als enantioselektiver Gasphasensensor spekuliert werden.

6.3.1. Pseudorotation

Bei der Betrachtung der Simulation des $(\text{MgO})_{3 \cdot 2}$ -Nanoröhrchen mit einer Anregungsfrequenz von 12,9 THz und einer Feldstärke von $3,78 \cdot 10^9$ V/m ist das starke Schwingen des Nanoröhrchens aufgefallen. Nachdem ein simulated Annealing vorgenommen

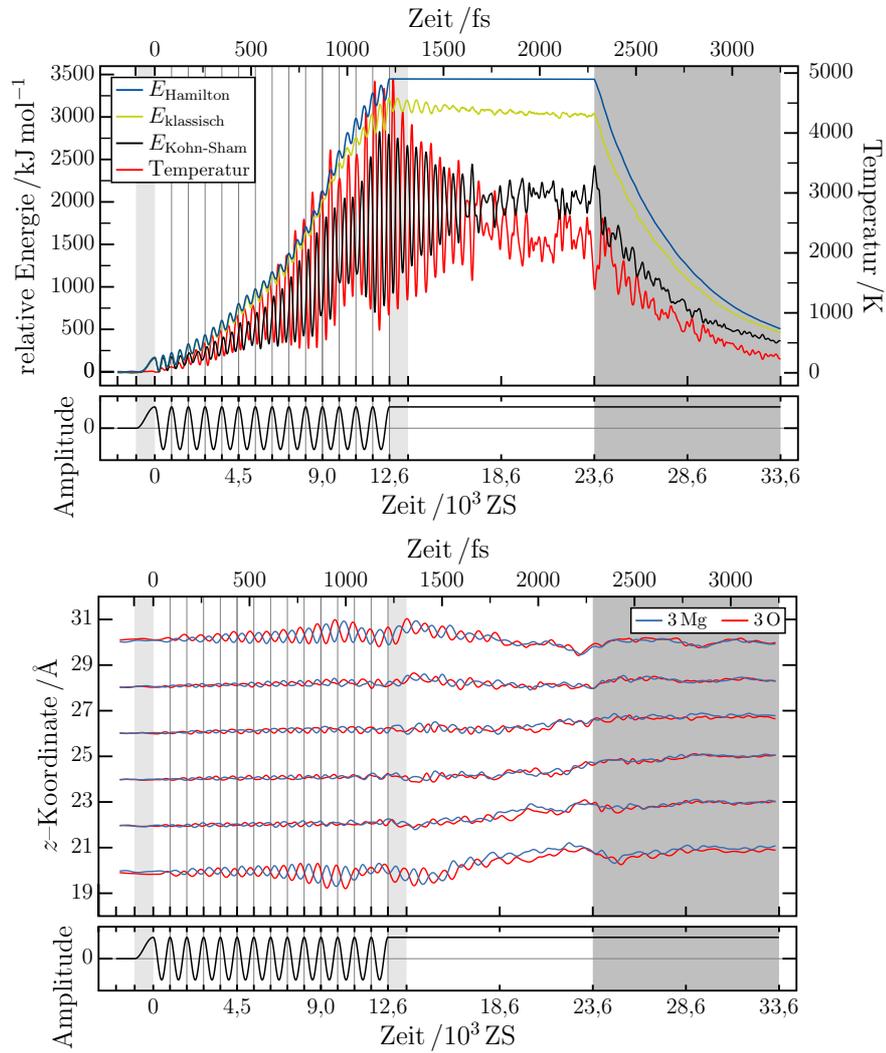


Abbildung 6.6.: Das obere Diagramm zeigt die Energien und die Temperatur als Funktion der Zeit. Im unteren Diagramm sind die Mittelwerte der z -Koordinate der drei Magnesium- und der drei Sauerstoffatome der einzelnen Ringe als Funktion der Zeit aufgetragen. Die hellgrauen Bereiche kennzeichnen Zeitabschnitte, in denen das Feld ein- und eventuell ausgeschaltet wird, und der dunkelgraue den Abschnitt des simulated Annealings. In diesem Fall wurde das elektrische Feld eingeschaltet gelassen.

6. Magnesiumoxidnanoröhrchen

Tabelle 6.1.: Die Ergebnisse der 56 Simulationen sind zusammengefasst. Es sind neben den Nanoröhrchen sechs weitere Strukturen aufgetreten.

	A-G				a-g				Summe
	1	2	3	4	1	2	3	4	
Nanoröhrchen	6	2	4	2	3	2	3	3	25
Kugel/Nanoröhrchen (K. rechts)	1	2	1	–	1	1	2	3	11
Kugel/Nanoröhrchen (K. links)	–	1	–	2	2	3	–	–	8
Kugel/Nanoröhrchen (K. mittig)	–	1	1	1	1	–	–	–	4
kleiner Käfig	–	–	–	–	–	–	1	1	2
großer Käfig	–	–	–	1	1	–	–	–	2
Volumenstruktur/Nanoröhrchen (T-förmig)	–	1	–	–	–	–	–	–	1
Nanoröhrchen/Nanoröhrchen (T-förmig)	–	–	–	–	–	–	1	–	1
Summe	7	7	6	6	7	7	7	7	54 [†]

[†] Einmal hat sich das Nanoröhrchen quer zur Superzelle gedreht und mit sich selber wechselgewirkt, so dass zwei Ergebnisse fehlen.

Tabelle 6.2.: Für die einzelnen Rechnungen werden die Temperaturen der jeweiligen letzten halben Periode betrachtet. Von dieser halben Periode sind jeweils die durchschnittliche, maximale und minimale Temperatur (\bar{T} , T_{\max} , T_{\min}) angegeben.

	\bar{T} /K	T_{\max} /K	T_{\min} /K	Anzahl der Oszillationen
A	1831,5	3017,9	425,2	10
a	2048,6	3714,4	553,4	10,5
B	2153,0	3635,6	795,0	11
b	2230,7	3390,9	1115,9	11,5
C	2543,4	3627,7	1277,9	12
c	2497,0	3641,7	1305,2	12,5
D	2621,3	4342,6	1066,0	13
d	2731,7	4858,4	713,8	13,5
E	2963,6	4741,3	968,8	14
e	2951,5	4814,0	1108,0	14,5
F	3054,0	4419,5	1156,1	15
f	2712,1	4150,7	1220,7	15,5
G	2698,6	4017,9	1313,1	16
g	2380,0	3653,0	1137,8	16,5

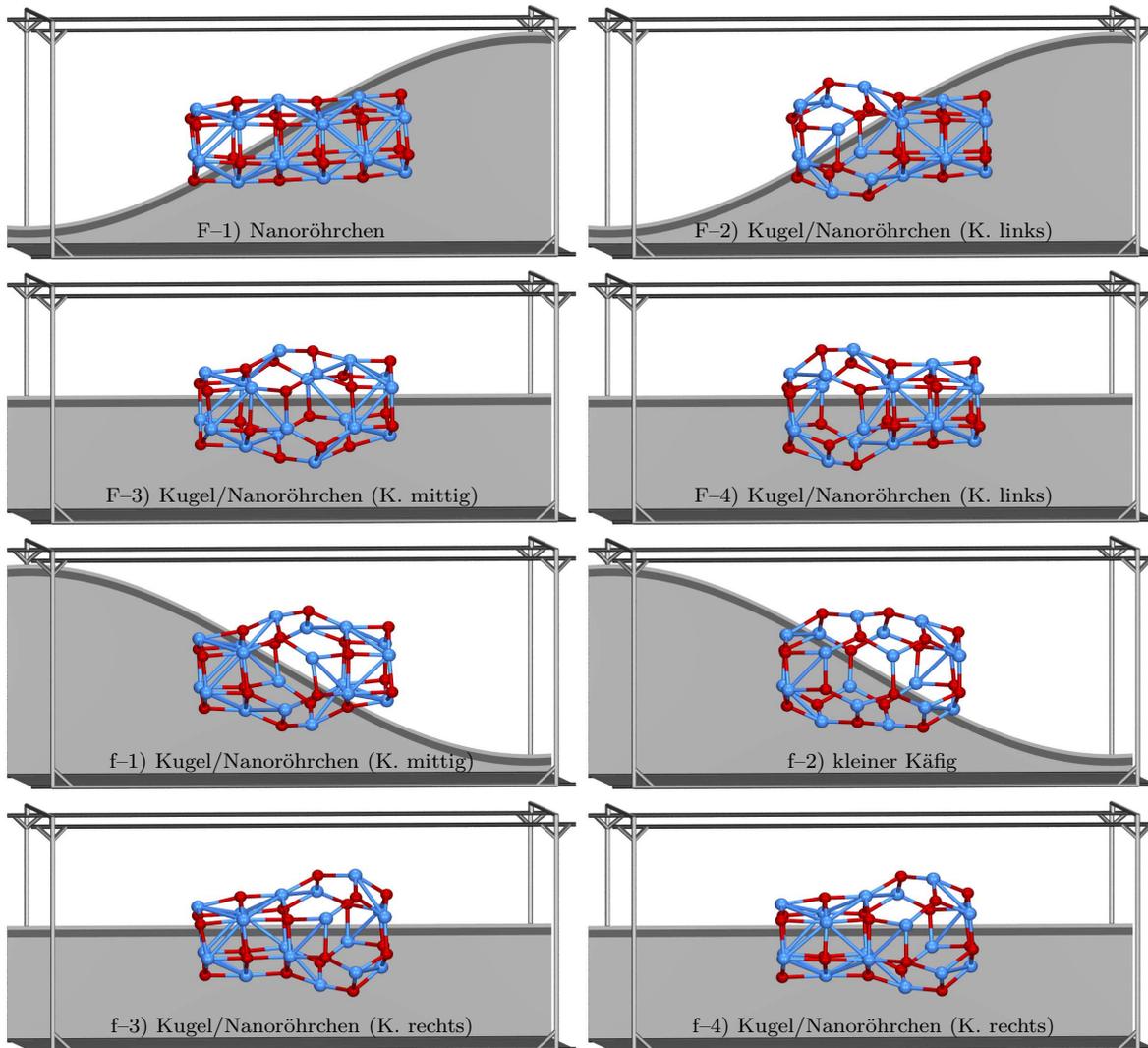


Abbildung 6.7.: Die Bilder F-1)-4) und f-1)-4) zeigen die Endstrukturen nach dem Aufheizen mit 15 und 15,5 Oszillationen und einem Annealing über 10 000 ZS. Bei den ungeraden Nummern kann das Nanoröhrchen über insgesamt 6000 ZS und bei den geraden 11 000 ZS vor sich hinschwingen. Bei 3) und 4) wird das Feld während der ersten 1000 ZS abgeschaltet.

6. Magnesiumoxidnanoröhrchen

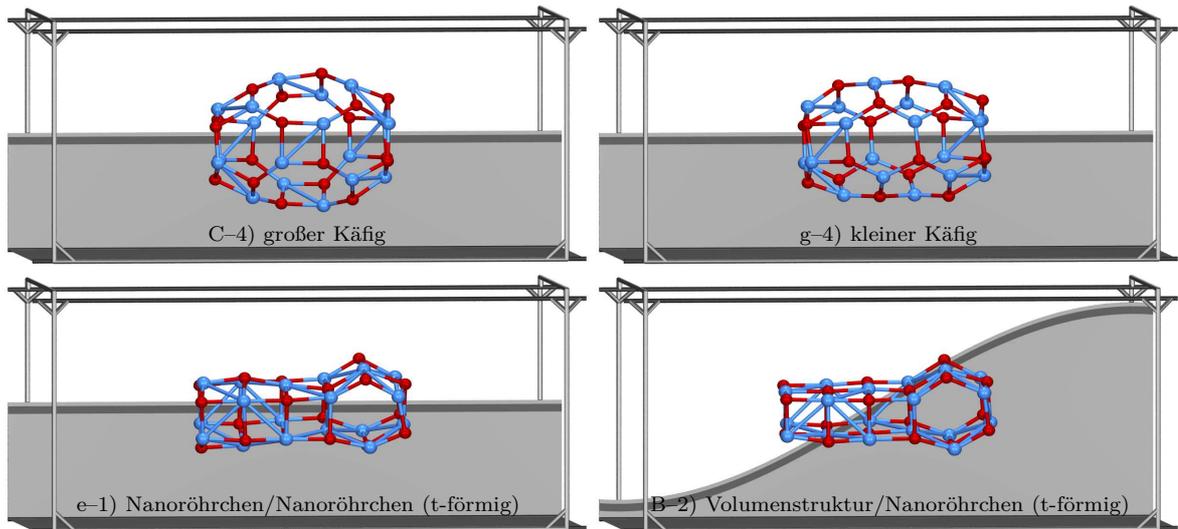


Abbildung 6.8.: Es sind Beispiele für die weiteren Endstrukturen gezeigt. C-4) und g-4) werden als Käfige bezeichnet. C-4) bekommt auf Grund des achtgliedrigen Ringes den Zusatz groß und g-4) den Zusatz klein. Die Strukturen e-1) und B-2) sind die einzigen in der die dreizählige Drehachse nicht mehr vorhanden ist. Es sind jeweils zwei $(\text{MgO})_{3 \cdot 3}$ -Nanoröhrchen, die senkrecht aufeinander stehen. Bei B-2) liegt eines der beiden $(\text{MgO})_{3 \cdot 3}$ -Nanoröhrchen in der Festkörperstruktur vor.

worden ist, wurde ein Nanoröhrchen, das sich anscheinend um 90° gedreht hat, gefunden. Es handelt sich aber um zwei unterschiedliche Isomere, die durch Umklappen von Ecken ineinander überführt werden können. Hierbei handelt es sich um eine Pseudorotation. Die beiden Isomere sind in Abbildung 6.10 zu sehen.

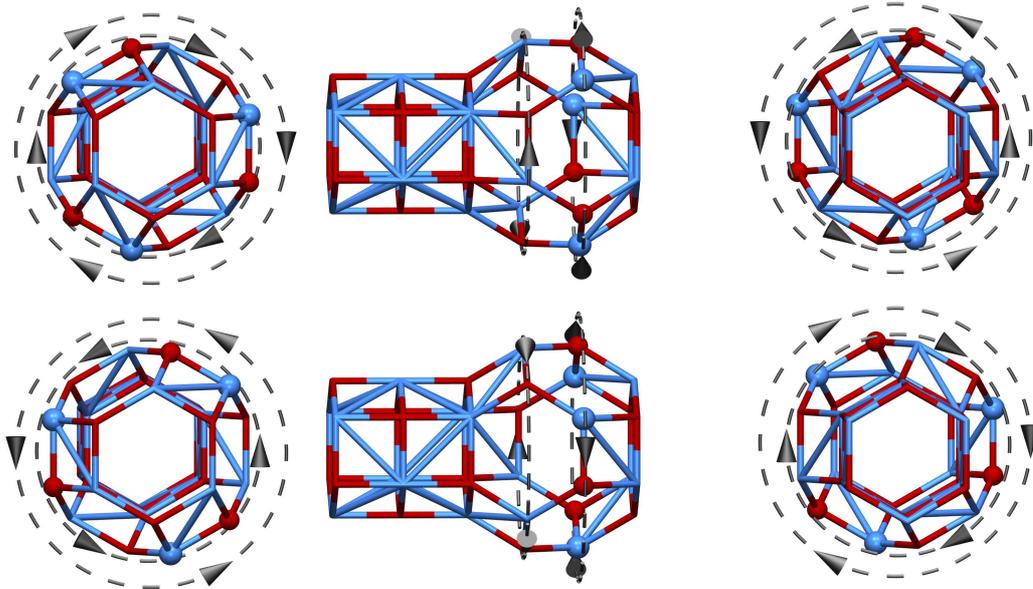


Abbildung 6.9.: Die Bilder zeigen die beiden Kugel/Nanoröhrchen-Enantiomere. Die Kugeln bestehen aus sechs Viereckflächen und aus acht Sechseckflächen, von denen zwei unveränderte Sechsringe der Nanoröhrchen sind. Die verbleibenden Flächen sind abwechselnd in zwei Bändern angeordnet. Von der Stirnseite der Kugel aus betrachtet, sind die Mg- und die O-Atome der Viereckflächen (als Kugeln dargestellt) im Uhrzeigersinn und im unteren gegen den Uhrzeigersinn angeordnet. Dies lässt sich an den Pfeilen des äußeren gestrichelten Ringes ablesen. Der innere gestrichelte Ring gibt die Richtung für die Vierecke im zweiten Band vor. Von der anderen Seite des Nanoröhrchens aus betrachtet (rechte Bilder) ist die Anordnung entgegengesetzt, so dass, wenn die Kugel in der Mitte vorliegen würde, es quasi in der meso-Form vorliegt.

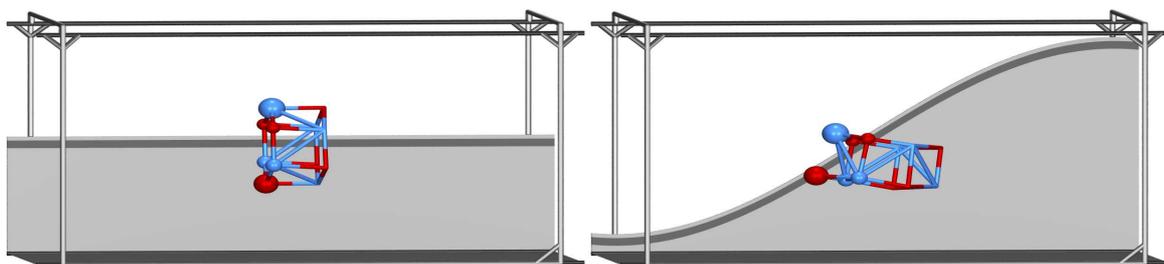


Abbildung 6.10.: Das linke Bild zeigt die Ausgangsstruktur. Die Atome des rechten Ringes sind nicht als Kugeln dargestellt. Das rechte Bild zeigt ein anderes Isomer nach dem Annealing. Die selben Atome wie in der linken Abbildung sind nicht mit Kugeln dargestellt. Es existieren nach dem Annealing nur gemischte Ringe.

7. Lithiumionen- und Elektronentransport in Magnesiumoxidnanoröhrchen

Nach den vorherigen Studien an den reinen $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen wird nun untersucht, wie mit Hilfe des zeitlich veränderlichen elektrischen Feldes Lithiumkationen- und Elektronentransport induziert werden können. Es werden dabei drei unterschiedliche Arten von $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen als Ionenleiter vorgestellt – als erstes das aus dem letzten Kapitel bekannte $(\text{MgO})_{3 \cdot 6}$ -Nanoröhrchen, als zweites ein $(\text{MgO})_{4 \cdot 6}$ -Nanoröhrchen und schließlich ein $(\text{MgO})_{(3+2) \cdot 6}$ -Nanodoppelröhrchen. Diese Nanoröhrchen haben ausschließlich gepaarte Elektronen. Als Ausgangspunkt für die Simulationen wird jeweils eine Struktur mit einem Lithiumatom in der Mitte der Nanoröhrchen gewählt. Das Lithiumatom bringt ein einzelnes Valenzelektron in die Struktur mit. Es zeigt sich, dass im System zwei relativ frei bewegliche Ladungsarten auftreten – ein einfach positiv geladenes Lithiumkation, das mit Hilfe eines starren Pseudopotentials modelliert wird, und ein Elektron, dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit hier mit Hilfe eines Wannierorbitals beschrieben wird. Da die Nanoröhrchen die Bewegungsrichtung der Ladungen vorgeben, wird effektiv ein eindimensionaler Ladungstransport erwartet.

Die negative Ladung, die das Lithiumkation kompensiert, kann auch in Form eines Anion eingebracht werden. Diese Anionen könnten z. B. aus Zersetzungsprodukten des Elektrolyten LiPF_6 stammen. Daher wird zusätzlich studiert, wie sich das Ionenpaar Lithiumfluorid unter dem Einfluss des dynamischen elektrischen Feldes verhält.

7.1. Interkaliertes Lithium in Magnesiumoxidnanoröhrchen

Bei CPMD wird die Elektronendichte ρ mit Hilfe von Kohn-Sham-Orbitalen beschrieben, die in der Basis von Ebenenwellen ausgedrückt sind. Für die Rumpfelektronen und die Kerne wird ein gemeinsames Pseudopotential verwendet. Durch das Einlagern eines Lithiumatoms werden also ein weiteres Potentialminimum einer positiven Ladung und ein Elektron in das System eingebracht. Um die Frage zu beantworten, wie sich diese

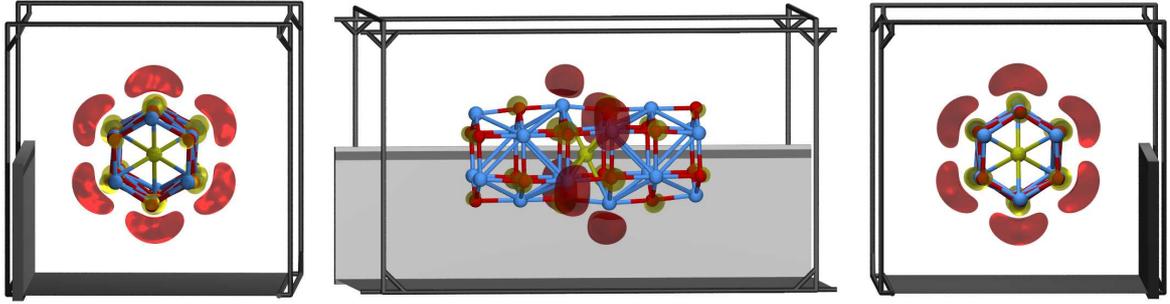


Abbildung 7.1.: Die Bilder zeigen ein $\text{Li}(\text{MgO})_{3.6}$ -Nanoröhren und das Wannierorbital des ungepaarten Elektrons, das sich in der Mitte eines Nanoröhrens befindet, bevor das Feld eingeschaltet wird. Bei den drei Darstellungen ist der Blickwinkel je um 90° gedreht. Das Zentrum des Orbitals fällt mit der Position des Lithiumkations zusammen. Die Abbildungen in diesem Abschnitt zeigen nur einen Ausschnitt der Superzelle. (Mg: blau, O: rot, Li: grün)

beiden Ladungen und die Nanoröhren gegenseitig beeinflussen, ist es hilfreich, aus der Dichte, die durch ebene Wellen beschrieben wird, lokalisierte Orbitale zu bilden. Die ebenen Wellen lassen sich als Blochorbitale [BLOCH (1929B)] auffassen, die mit einer unitären Transformation in lokalisierte Wannierorbitale [WANNIER (1937)] umgewandelt werden können. Diese Transformation ist allerdings nicht eindeutig. MARZARI UND VANDERBILT (1997) zeigten, dass aus Blochorbitalen eindeutig sogenannte maximal lokalisierte Wannierorbitale erzeugt werden können. Solche maximal lokalisierten Wannierorbitale werden auch hier verwendet und im Weiteren einfach als Wannierorbitale bezeichnet. Im Übersichtsartikel geben MARZARI U. A. (2012) einen Einblick in Theorie und Anwendung von lokalisierten Wannierorbitalen.

In den Abbildungen 7.1, 7.2 und 7.3 sind die $(\text{MgO})_{3.6}$ -, $(\text{MgO})_{4.6}$ -Nanoröhren und $(\text{MgO})_{(3+2).6}$ -Nanodoppelröhren mit einem in der Mitte eingelagerten Lithiumatom und das Wannierorbital des ungepaarten Elektrons dargestellt. Das System befindet sich jeweils in der temperierten Phase, bevor das elektrische Feld eingeschaltet wurde. Die Struktur der $(\text{MgO})_{4.6}$ -Nanoröhren aus der Abbildung 7.2 unterscheidet sich von den bisher untersuchten $(\text{MgO})_{3.n}$ -Nanoröhren dadurch, dass die zugrundeliegende Ringeinheit aus vier MgO-Einheiten besteht, die ein Achteck bilden. Dadurch ist der Ringdurchmesser größer als bei den anderen hier untersuchten Nanoröhren. Das in Abbildung 7.3 dargestellte $(\text{MgO})_{(3+2).6}$ -Nanodoppelröhren besteht aus zwei $(\text{MgO})_{3.6}$ -Nanoröhren, die sich eine Seite des Sechsecks teilen, dessen Wandung vom Lithiumkation nicht durchquert werden kann.

Aus den Abbildungen 7.1 und 7.2 wird deutlich, dass das System annähernd punkt-

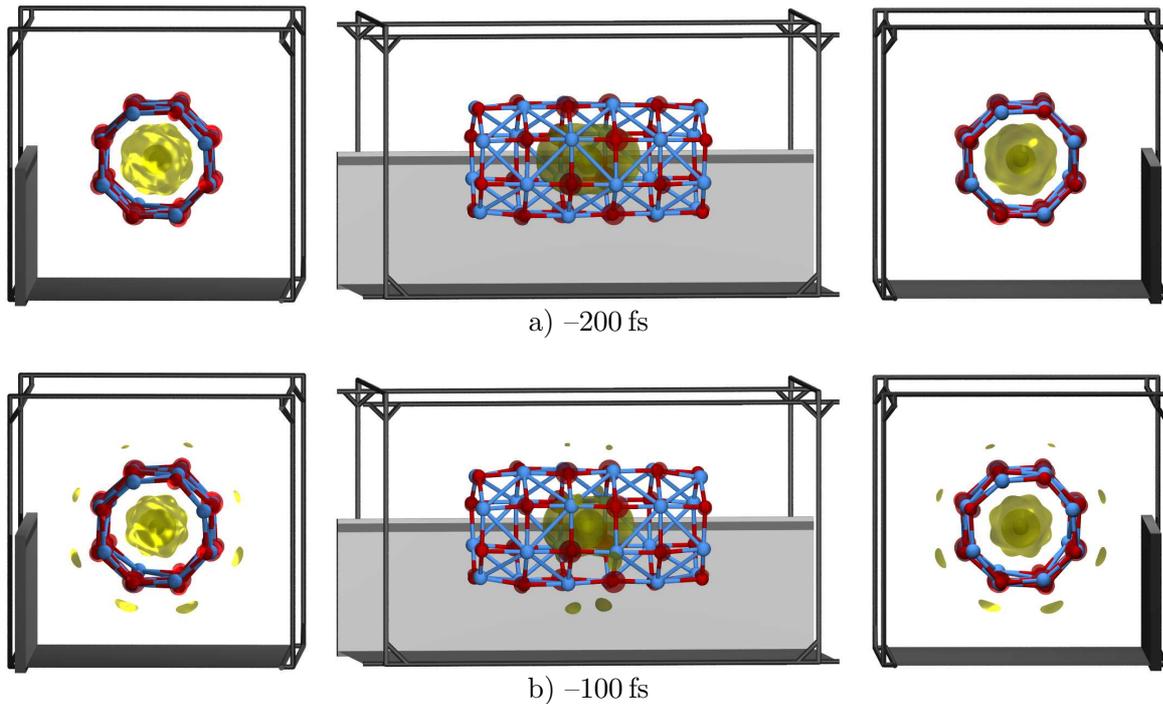


Abbildung 7.2.: Die Bildreihen zeigen ein $\text{Li}(\text{MgO})_{4,6}$ -Nanoröhrchen und das Wannierorbital des ungepaarten Elektrons zu zwei Zeitpunkten (-2000 ZS und -1000 ZS) bevor das Feld angelegt wird. Im Gegensatz zum Orbital aus der Abbildung 7.1 ist es in der Mitte des Nanoröhrchens lokalisiert.

symmetrisch bezüglich des Lithiums ist, so dass auch die Wannierorbitale punktsymmetrisch sind. Beim kleineren Röhrendurchmesser ist die Elektronendichte quasi komplett auf das Nanoröhrchen abgegeben, während sich beim größeren Durchmesser das Elektron in einem verzerrten $2s$ -artigen Orbital befindet. In Abbildung 7.2 ist das Wannierorbital zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten dargestellt, um zu unterstreichen, dass das Wannierorbital nicht starr ist und sich dynamisch den Veränderungen des Röhrchens anpasst. In diesen beiden Fällen befinden sich das Zentrum des Wannierorbitals und der Lithiumkern am gleichen Ort. In Abbildung 7.4 ist eine Momentaufnahme des Wannierorbitals und dessen Zentrum direkt nach dem Anschalten des Feldes zu sehen. Das leichte Elektron wird direkt beim Einschalten verschoben, während das sehr viel schwerere Lithiumkation noch in der Ausgangslage verbleibt, wodurch das System stark polarisiert ist. Da es aufwendig ist, die Wannierorbitale darzustellen, wird die Dynamik des Transports über das Zentrum des Wannierorbitals dargestellt. Die Abbildung 7.4 zeigt, dass die Ausdehnung des Wannierorbitals anhand des Zentrums nicht abgeschätzt werden kann.

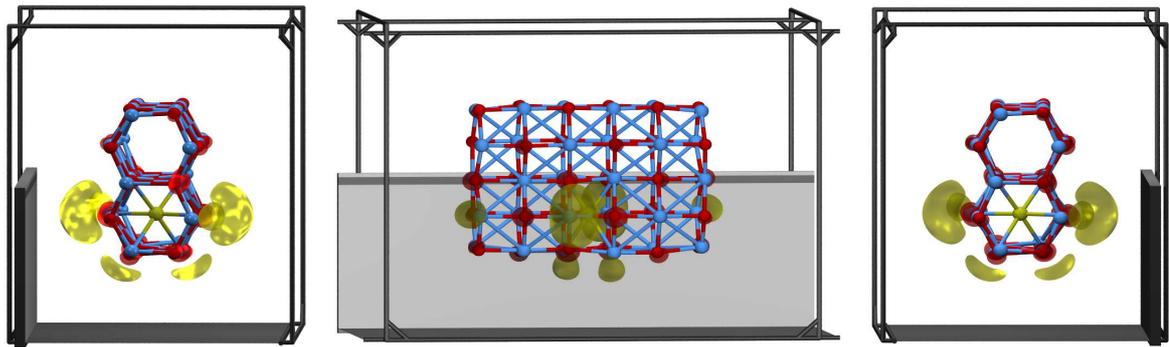


Abbildung 7.3.: Die Bilder zeigen das Wannierorbital des ungepaarten Elektrons, bevor das elektrische Feld hochgefahren wird. Das Lithiumkation befindet sich im unteren Nanoröhrchen. Das Orbital ist über die Außenfläche des unteren Nanoröhrens delokalisiert. Dies führt dazu, dass das Zentrum des Wannierorbitals sich leicht unterhalb der Position des Lithiumkations befindet.

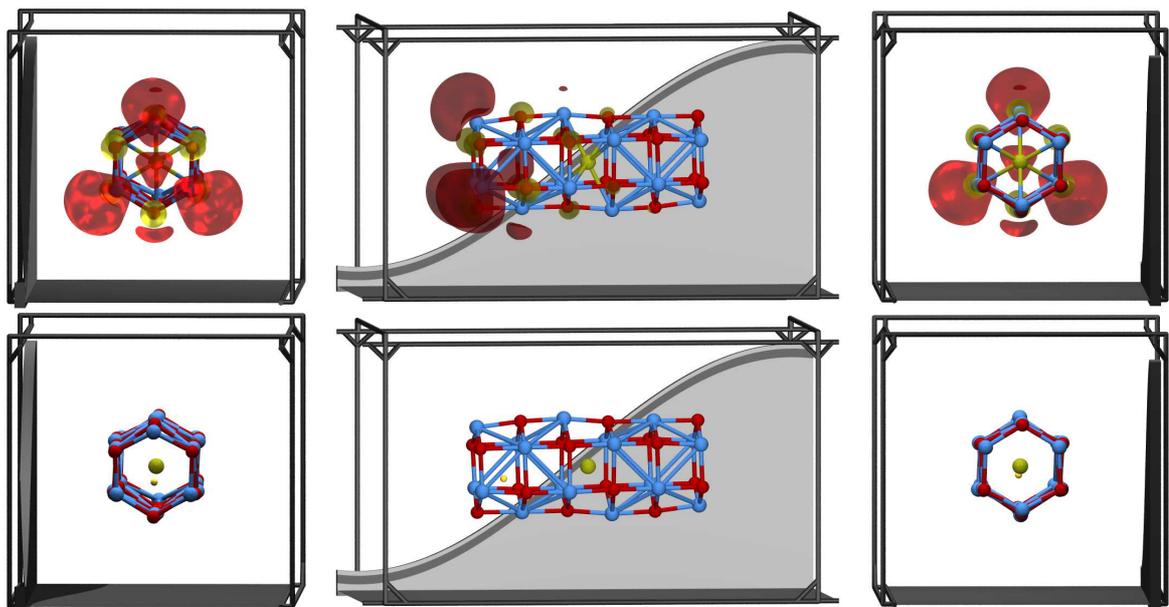


Abbildung 7.4.: Die obere Bildreihe zeigt das Wannierorbital aus der Abbildung 7.1 direkt nachdem ein elektrisches Feld von $3,78 \cdot 10^9$ V/m eingeschaltet wurde. In der unteren Bildreihe wird das Zentrum dieses Orbitals durch einen kleinen goldfarbenen Punkt gekennzeichnet. Bei der Orbitaldarstellung handelt es sich um Flächen gleicher Elektronendichte, so dass sich keine direkte Aussage machen lässt, wieviel Elektronendichte sich in den einzelnen eingeschlossenen Bereichen befindet. (Mg: blau, O: rot, Li: grün, Zentrum: goldfarben)

Da das $(\text{MgO})_{(3+2)\cdot 6}$ -Nanodoppelröhrchen größer ist, wird eine Superzelle mit der Größe $12 \times 16 \times 40 \text{ \AA}^3$ verwendet. Wie in Abbildung 7.3 zu sehen ist, befindet sich das Lithiumatom beim $(\text{MgO})_{(3+2)\cdot 6}$ -Nanodoppelröhrchen im Gegensatz zu den einzelnen Nanoröhrchen nicht mehr auf einer Drehachse entlang des Nanoröhrchens, so dass das Wannierorbital sich nicht rotationssymmetrisch um das Lithium anordnen kann. Die Wandung und das zweite Nanoröhrchen tragen kaum Elektronendichte des ungepaarten Elektrons.

7.2. Feldinduzierter Ladungstransport

Der feldinduzierte Transport der Ladung wird nacheinander für die einzelnen Systeme $\text{Li}(\text{MgO})_{3\cdot 6}$ -Nanoröhrchen, $\text{Li}(\text{MgO})_{4\cdot 6}$ -Nanoröhrchen und $\text{Li}(\text{MgO})_{(3+2)\cdot 6}$ -Nanodoppelröhrchen dargestellt. Die Systeme werden drei unterschiedlichen Feldstärken von $0,76 \cdot 10^9 \text{ V/m}$, $3,78 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ und $7,56 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ ausgesetzt, dazu werden sie, wie im Abschnitt 6.1.1 erläutert, temperiert. Das Feld wird ebenfalls über $0,1 \text{ ps}$ hochgefahren und anschließend verbleiben die $\text{Li}(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen über 1 ps in dem angelegten elektrischen Feld.

7.2.1. $\text{Li}(\text{MgO})_{3\cdot 6}$ -Nanoröhrchen

In Abbildung 7.5 sind die z -Komponenten der Bewegungen des ungepaarten Elektrons, des Lithiumkations und jeweils der Mittelwert der drei Magnesium- und der drei Sauerstoffatome im $(\text{MgO})_3$ -Ring bei den angelegten Feldstärken von $0,76 \cdot 10^9 \text{ V/m}$, $3,78 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ und $7,56 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ dargestellt. Die Energien und die Temperatur als Funktion der Zeit sind für die Simulation mit der Feldstärke von $7,56 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ in Abbildung 7.5 b) dargestellt.¹ Während der Einschaltphase trennt sich das Zentrum des Elektrons von der Position des Lithiumkations, so dass ein Dipol erzeugt wird. Die zurückgelegte Entfernung hängt von der Feldstärke ab. Anschließend wird das Feld über 1 ps konstant gehalten. Das Lithiumkation beginnt langsam in die entgegengesetzte Richtung zu wandern. Es lassen sich drei unterschiedliche Bewegungsmuster erkennen. Bei der hohen Feldstärke in der Abbildung 7.5 a) ist das Elektron direkt nach dem Einschalten des Feldes an einem Ende des Nanoröhrchens angelangt, während das Lithiumkation im Anschluss zum anderen Ende wandert. Dort angekommen verlässt

¹Für die anderen beiden Simulationen sind die Energiediagramme in Abbildung B.1 im Anhang B dargestellt.

7. Lithiumionen- und Elektronentransport in Magnesiumoxidnanoröhren

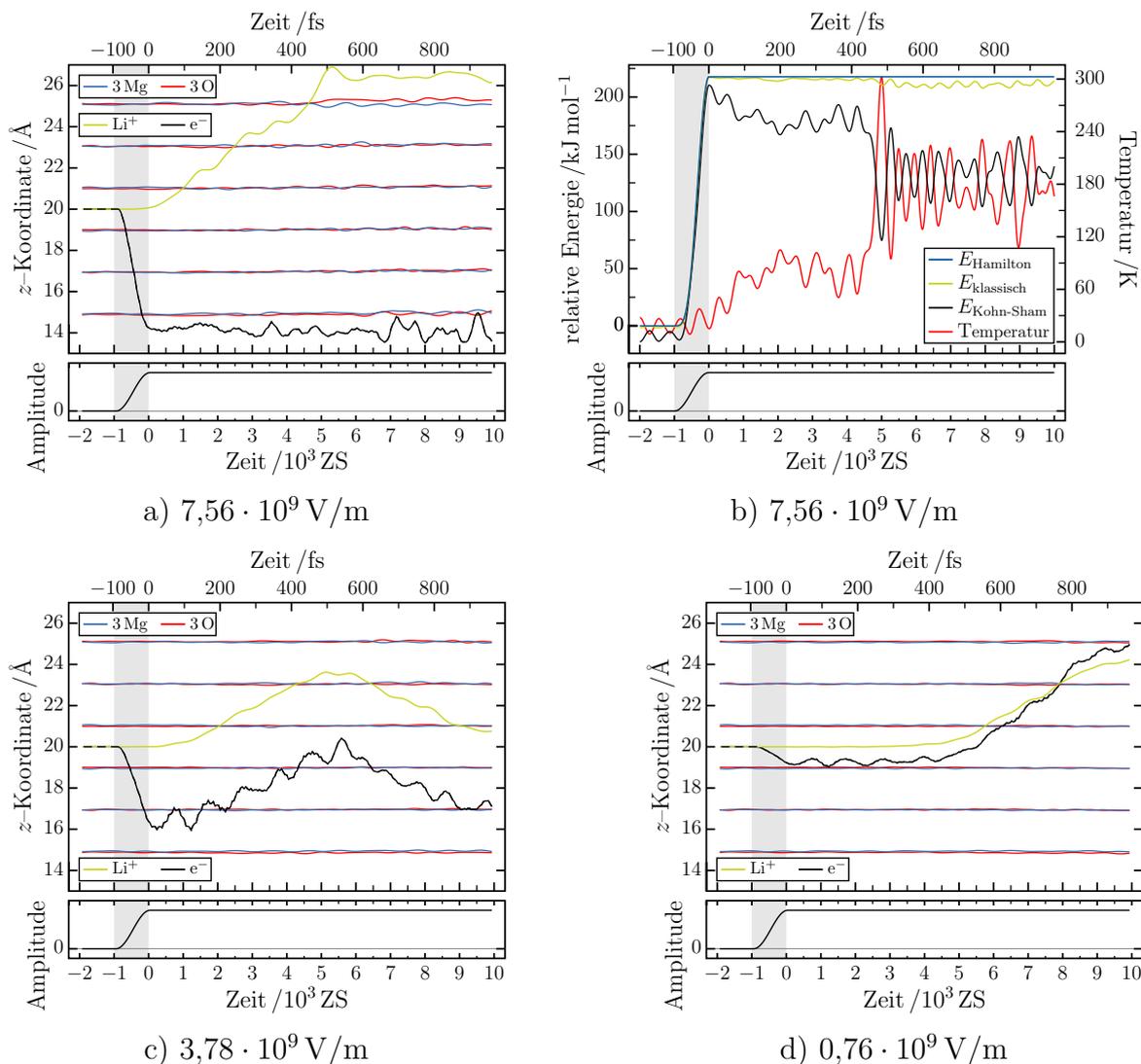


Abbildung 7.5.: Die Diagramme a), c) und d) sind Bewegungsdiagramme für Simulationen mit Feldstärken von $7,56 \cdot 10^9 \text{ V/m}$, $3,78 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ und $0,76 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ und das Diagramm b) zeigt die Energieverläufe und den Temperaturverlauf für die Simulation mit der Feldstärke von $7,56 \cdot 10^9 \text{ V/m}$. In den Diagrammen ist jeweils ein qualitativer Amplitudenverlauf des elektrischen Feldes dargestellt und der Bereich des Einschaltens des Feldes ist durch einen grauen Balken gekennzeichnet. Bei den Bewegungsdiagrammen handelt es sich um die Darstellung der Änderung der z -Koordinate des Lithiumkations und des ungepaarten Elektrons gegen die Simulationsdauer. Die Daten für die Atome sind zu jedem zehnten Zeitschritt bestimmt. Aufgrund des zusätzlichen Rechenaufwandes zur Bestimmung der Wannierorbitale stehen für deren z -Koordinate nur ein Fünftel der Messpunkte (insgesamt 240) zur Verfügung, was zu einem numerischen Rauschen führt. Als Orientierung sind jeweils die gemittelten z -Koordinaten der drei Magnesium- und der drei Sauerstoffatome eines Ringes dargestellt.

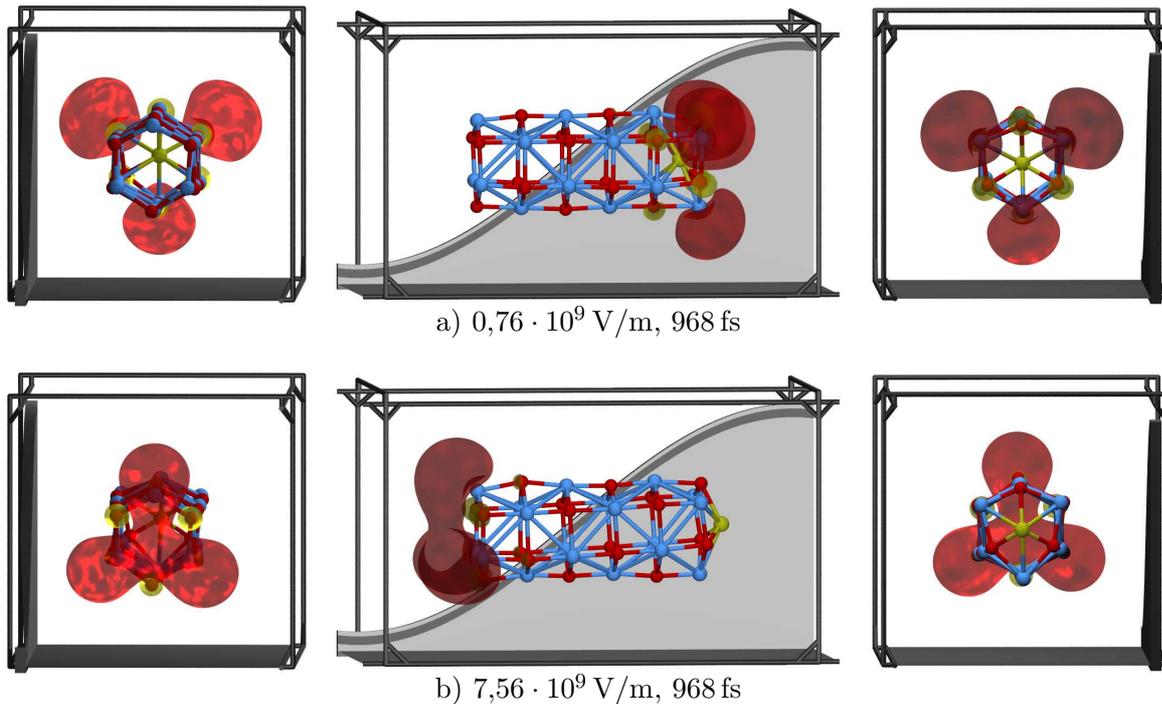


Abbildung 7.6.: Die Bilder zeigen jeweils das Wannierorbital am Ende der Simulation. Die obere Reihe zeigt das Orbital vor der Ende der Simulation nach 1 ps aus der Abbildung 7.5 a) mit einer Feldstärke von $0,76 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ und die untere Reihe zeigt das Orbital aus Abbildung 7.5 d) mit einer Feldstärke $7,56 \cdot 10^9 \text{ V/m}$.

es das Nanoröhren und verbleibt an der Öffnung. Die Bewegung der beiden Ladungen ist durch das Feld entkoppelt. Das Energiediagramm in Abbildung 7.5 b) zeigt beim Austritt (450 fs) einen plötzlichen Abfall in der Kohn-Sham-Energie und einen Sprung in der Temperatur, d. h. der Zustand an der Öffnung ist für das Lithiumkation energetisch deutlich günstiger.

Die Abbildungen 7.5 c) und d) zeigen die Bewegungsmuster bei der mittleren und der kleinen Feldstärke. Bei der kleinen Feldstärke von $0,76 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ folgt das Elektron dem Lithiumkation in einem geringen Abstand. Ähnlich verhält es sich bei der mittleren Feldstärke von $3,78 \cdot 10^9 \text{ V/m}$, wobei der Abstand zwischen Elektron und Lithiumkation größer ist. Dabei ist zu beachten, dass das elektrische Feld nicht exakt homogen ist, weshalb auf die Ladung je nach Ort eine leicht unterschiedliche Kraft wirkt. Die Kraft ist bei $z = 20 \text{ \AA}$ maximal. Dadurch wirkt auf die Elektronendichte, wenn sich diese zum größten Teil an dieser Stelle lokalisiert hat, eine größere Kraft als auf das weiter entfernte Lithiumkation. Dies führt dazu, dass sich die Bewegungsrichtung der beiden Ladungen umkehrt.

7. Lithiumionen- und Elektronentransport in Magnesiumoxidnanoröhren

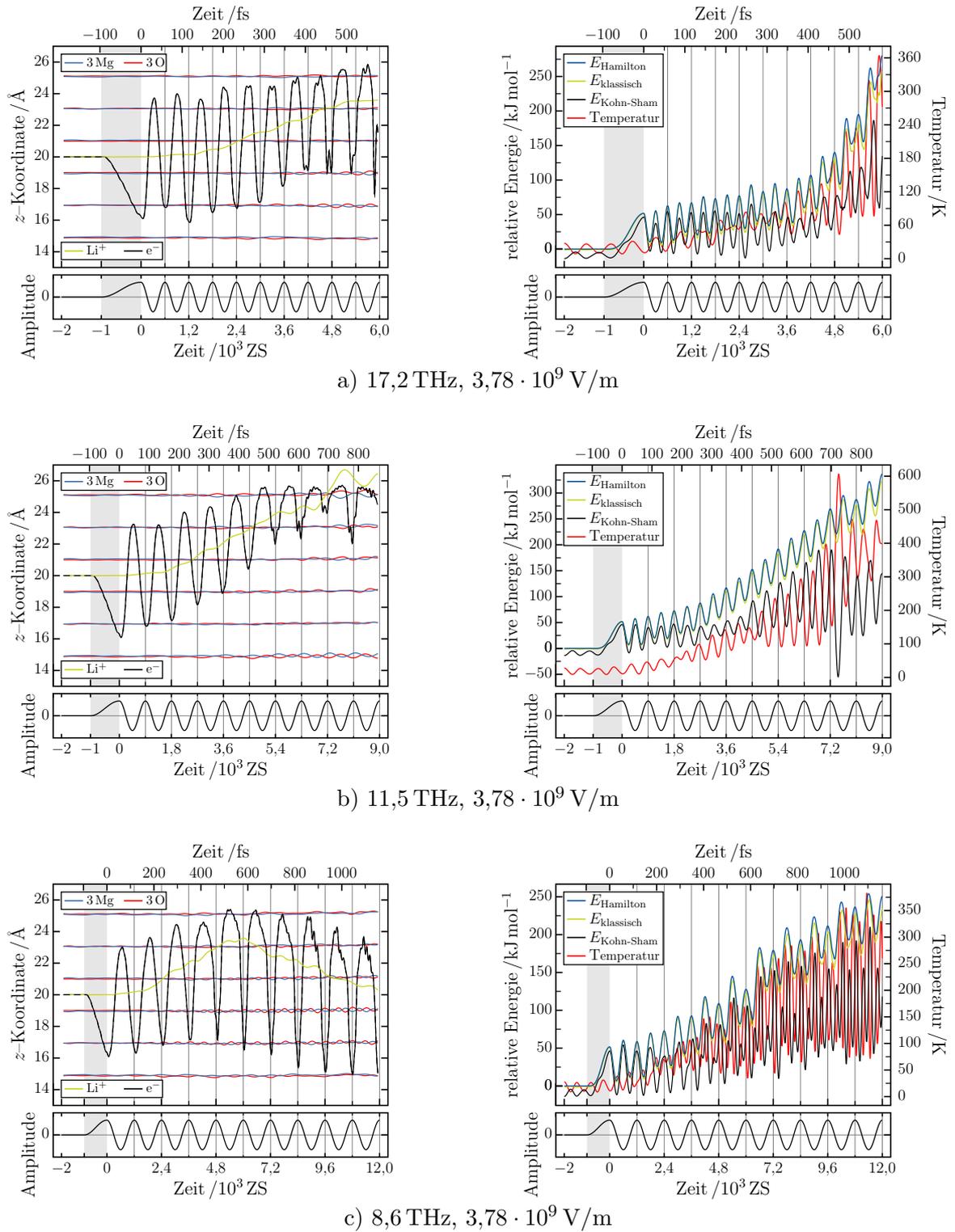


Abbildung 7.7.: Die Bewegungs- und die Energiediagramme zeigen drei Simulationen mit einem oszillierenden Feld der Feldstärke $3,78 \cdot 10^9 \text{ V/m}$. Die Periodendauern betragen 17,2 THz, 11,5 THz und 8,6 THz.

In Abbildung 7.6 sind die Wannierorbitale nach 1 ps am Ende der Simulation mit den Feldstärken $7,56 \cdot 10^9$ V/m und $0,76 \cdot 10^9$ V/m dargestellt. Die Elektronen befinden sich, wie gerade beschrieben, an den entgegengesetzten Enden des $(\text{MgO})_{3 \cdot 6}$ -Nanoröhrchens. Beim kleinen Feld ist das Zentrum zum abgebildeten Zeitpunkt an einem Ende des Nanoröhrchens und das Orbital erstreckt sich hauptsächlich auf drei Orbitallappen der Magnesiumatome. Beim starken Feld befindet sich das Zentrum des Wannierorbitals außerhalb des Nanoröhrchens und die Orbitallappen berühren sich oberhalb der Mitte des Nanoröhrchens. Beim Laden eines Akkumulators müssen Lithiumkationen in das Elektrodeninnere transportiert werden und gleichzeitig müssen sich je ein Elektron in deren Nähe aufhalten. Dies bedeutet, dass besonders die Simulation mit der kleinen Feldstärke für solche Prozesse interessant ist.

Es wird ebenfalls getestet, wie das $\text{Li}(\text{MgO})_{3 \cdot 6}$ -Nanoröhrchen auf Anregung durch Oszillation des elektrischen Feldes reagiert. Die Untersuchung wird mit drei Frequenzen 17,2 THz, 11,5 THz und 8,6 THz und einer Feldstärke von $3,78 \cdot 10^9$ V/m wie bei den reinen $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.7 dargestellt. Bei der mittleren Frequenz wandert das Lithiumkation durch das Nanoröhrchen an den Ort der negativen Quelledichte des elektrischen Feldes und bei beiden anderen Frequenzen scheint es zu oszillieren. Es ist mit den drei Simulationen kein Trend festzustellen. Der Vergleich der Simulationen mit und ohne Lithiumatom zeigt, dass mit den beiden zusätzlichen Ladungsträgern jeweils weniger Energie eingetragen wird, wodurch die Schwingungsmoden auch weniger angeregt werden. Dies liegt daran, dass das ungepaarte Elektron schnell dem anregenden elektrischen Feld folgt, so dass die auf die Kerne wirkende Kraft, die aus der Quelledichte des elektrischen Feldes und der Elektronendichte resultiert, kleiner ist.

7.2.2. $\text{Li}(\text{MgO})_{4.6}$ -Nanoröhrchen

Die Trajektorie des Lithiumkations und des Zentrums des Wannierorbitals bei unterschiedlichen Feldstärken von $0,76 \cdot 10^9 \text{ V/m}$, $3,78 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ und $7,55 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ sind in den Abbildungen 7.8 dargestellt. Es bewegt sich erst das Elektron durch das Nanoröhrchen und etwas später, noch während des Hochfahrens des elektrischen Feldes, wandert das Lithiumkation. Dieses bewegt sich aber nur in die Mitte des benachbarten Achtecks. Dort wird das Lithium von zwei gegenüberliegenden Sauerstoffatomen koordiniert. Hierbei verformt sich das Nanoröhrchen und es bildet sich eine rechteckige Grundfläche. Das Nanoröhrchen ähnelt jetzt einem $3 \times 3 \times 6$ -Ausschnitt aus einer MgO-Festkörperstruktur, in dem die mittlere Atomreihe durch vier Leerstellen und zwei Fehlstellen – ein Elektron und ein Lithiumkation – ersetzt wurden.

In Abbildung 7.9 sind die Wannierorbitale nach 1 ps abgebildet. Bei der kleinen Feldstärke von $0,76 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ ist ein merklicher Anteil der Elektronendichte an das Nanoröhrchen abgegeben. Bei der mittleren Feldstärke von $3,78 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ ähnelt das Wannierorbital einem 1s-artigen Orbital und befindet sich fast vollständig in der Röhrenmitte. Bei der hohen Feldstärke ähnelt das Wannierorbital dem Wannierorbital beim $(\text{MgO})_{3.6}$ -Nanoröhrchen. Es hat allerdings eine vierzählige Drehsymmetrie und ein größerer Anteil befindet sich im Zentrum der Öffnung. Es wurde ebenfalls mit oszillierenden Feldern mit den Frequenzen 17,2 THz, 11,5 THz und 8,6 THz versucht, das Lithiumkation zu transportieren. Die Bewegungs- und Energiediagramme sind im Anhang in der Abbildung B.4 zu sehen. Auch bei diesen Simulationen bewegt sich das Lithiumkation in die Mitte des benachbarten Ringes und verbleibt dort. Wenn es gelingen könnte in diese Nanoröhrchen ein Lithiumatom einzulagern, dann würde es irreversibel gebunden. Es zeigt sich, dass das Nanoröhrchen dabei nicht zu flexibel sein darf, da sonst die Koordination des Lithium zu stark sein kann.

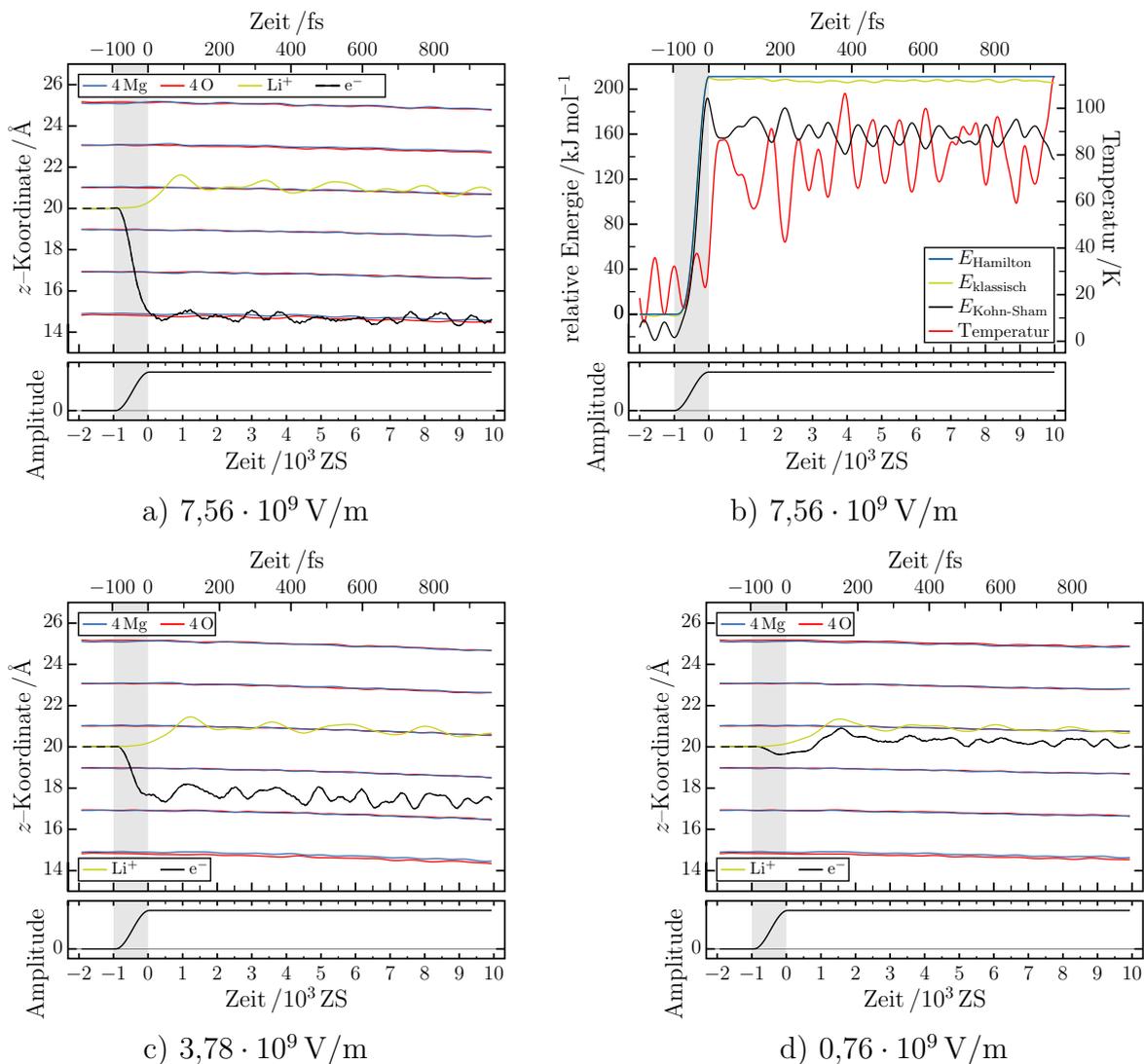


Abbildung 7.8.: Die Diagramme a), c) und d) sind Bewegungsdiagramme für die Simulation eines $\text{Li(MgO)}_{4.6}$ -Nanoröhrchen im elektrischen Feld mit den Feldstärken von $7,56 \cdot 10^9 \text{ V/m}$, $3,78 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ und $0,76 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ und das Diagramm b) ist ein Energiediagramm für die Simulation mit einer Feldstärke von $7,56 \cdot 10^9 \text{ V/m}$.

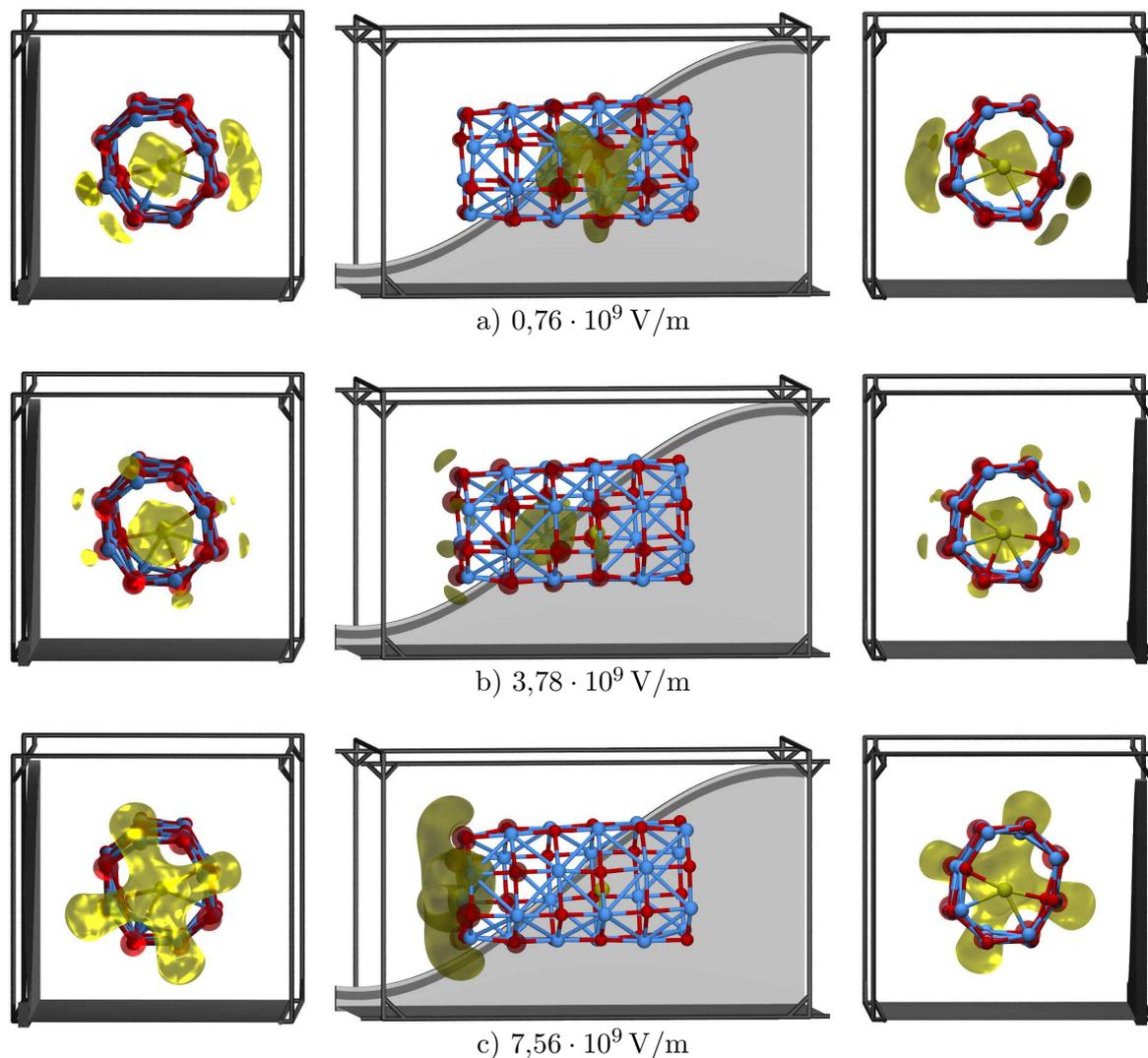


Abbildung 7.9.: Die einzelnen Reihen zeigen das Wannierorbital bei den drei unterschiedlichen Feldstärken aus Abbildung 7.8 am Ende der Simulation. Bei der mittleren Feldstärke ist das Wannierorbital immer noch hauptsächlich im Röhreninneren lokalisiert. Das Orbital hat einen großen 1s-artigen Anteil im Zentrum eines Achtringes. Das Wannierorbital bei der kleinen Feldstärke hat einen deutlichen Anteil der Elektronendichte auf dem Röhren und nicht nur im Inneren um das Kation. Bei der hohen Feldstärke bildet das Wannierorbital ein Kreuz in den Potentialen der vier Magnesiumkationen und dem Inneren des Röhrens. Der entscheidende Unterschied zum Verhalten des Lithiumkations im $(\text{MgO})_{3,6}$ -Nanoröhren ist, dass sich hier das Röhren stark verformt. Zu Beginn der Rechnung (siehe Abbildung 7.2) ist das Röhren annähernd zylindrisch gewesen. Das Lithiumkation zieht zwei gegenüberliegende Sauerstoffatome stark an, so dass sich das zunächst achtkantige Nanoröhren in eine eher quaderförmige Struktur deformiert.

7.2.3. $\text{Li}(\text{MgO})_{(3+2)\cdot 6^-}$ -Nanodoppelröhrchen

Der Transport eines Lithiumkations und eines Elektrons in einem $\text{Li}(\text{MgO})_{(3+2)\cdot 6^-}$ -Nanodoppelröhrchen durch ein elektrisches Feld mit den Feldstärken $0,76 \cdot 10^9 \text{ V/m}$, $3,78 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ und $7,56 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ ist in der Abbildung 7.10 dargestellt. Bei hohen Feldstärken von $7,56 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ ist die Simulation sehr ähnlich der des $(\text{MgO})_{3\cdot 6^-}$ -Nanoröhrchens bei gleicher Feldstärke. Wieder wandert das Elektron beim Einschalten des Feldes an das Ende des Nanoröhrchens und das Lithiumkation wandert später an das andere Ende und gelangt dort wieder in ein Potentialminimum. In den Abbildungen 7.11 a) und b) sind die Wannierorbitale nach dem Hochfahren des starken Feldes und nach 1 ps zu sehen. Um den Abstand der positiven und der negativen Ladung zu vergrößern, fängt das Doppelröhrchen an sich zu drehen, hierzu verschiebt sich das Wannierorbital auf die obere Röhre.

In den Abbildung 7.10 c) und d) sind die Bewegungen der Zentren bei Feldstärken von $3,78 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ und $0,76 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ zu sehen. Beim mittleren Feld kommt es wieder zur Oszillation des Elektrons und des Lithiumkations im $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhrchen. Anders als beim $(\text{MgO})_{3\cdot 6^-}$ -Nanoröhrchen folgt beim kleinen Feld das Lithiumkation dem Wannierorbital, bis es das Nanodoppelröhrchen auf der Seite der positiven Quelldichte des elektrischen Feldes verlässt. Das Wannierorbital am Ende der Simulation ist in Abbildung 7.11 c) dargestellt. Das Verhalten in den Nanodoppelröhrchen unterscheidet sich von dem der einfachen Nanoröhrchen. Dies kann eventuell an der Abschirmung durch die stärker lokalisierten Elektronen liegen.

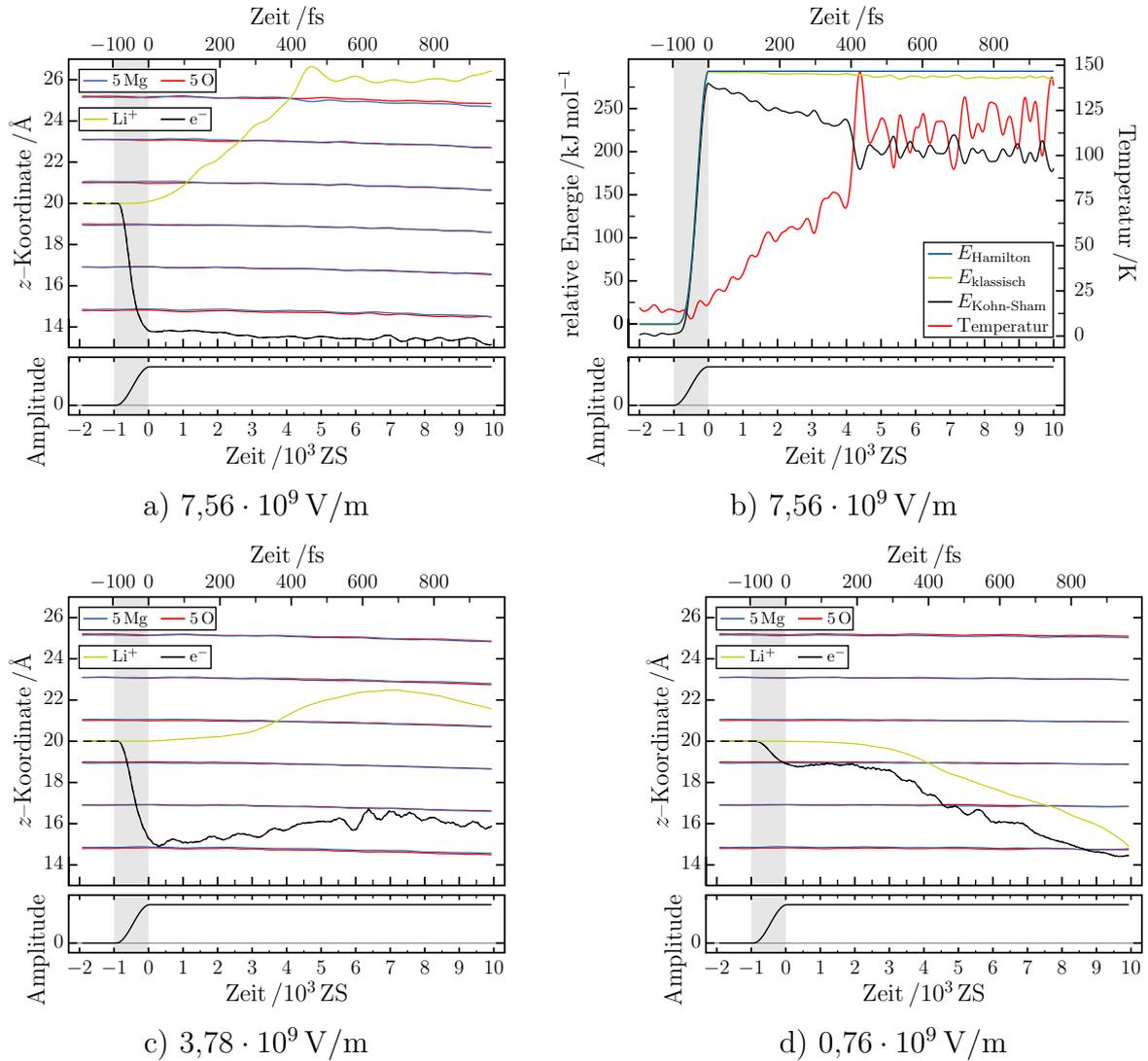


Abbildung 7.10.: Die Diagramme a), c) und d) sind Bewegungsdiagramme für die Simulation eines $\text{Li}(\text{MgO})_{(3+2) \cdot 6}$ -Nanodoppelröhren im elektrischen Feld mit den Feldstärken von $7,56 \cdot 10^9$ V/m, $3,78 \cdot 10^9$ V/m und $0,76 \cdot 10^9$ V/m und das Diagramm b) ist ein Energiediagramm für die Simulation mit einer Feldstärke von $7,56 \cdot 10^9$ V/m.

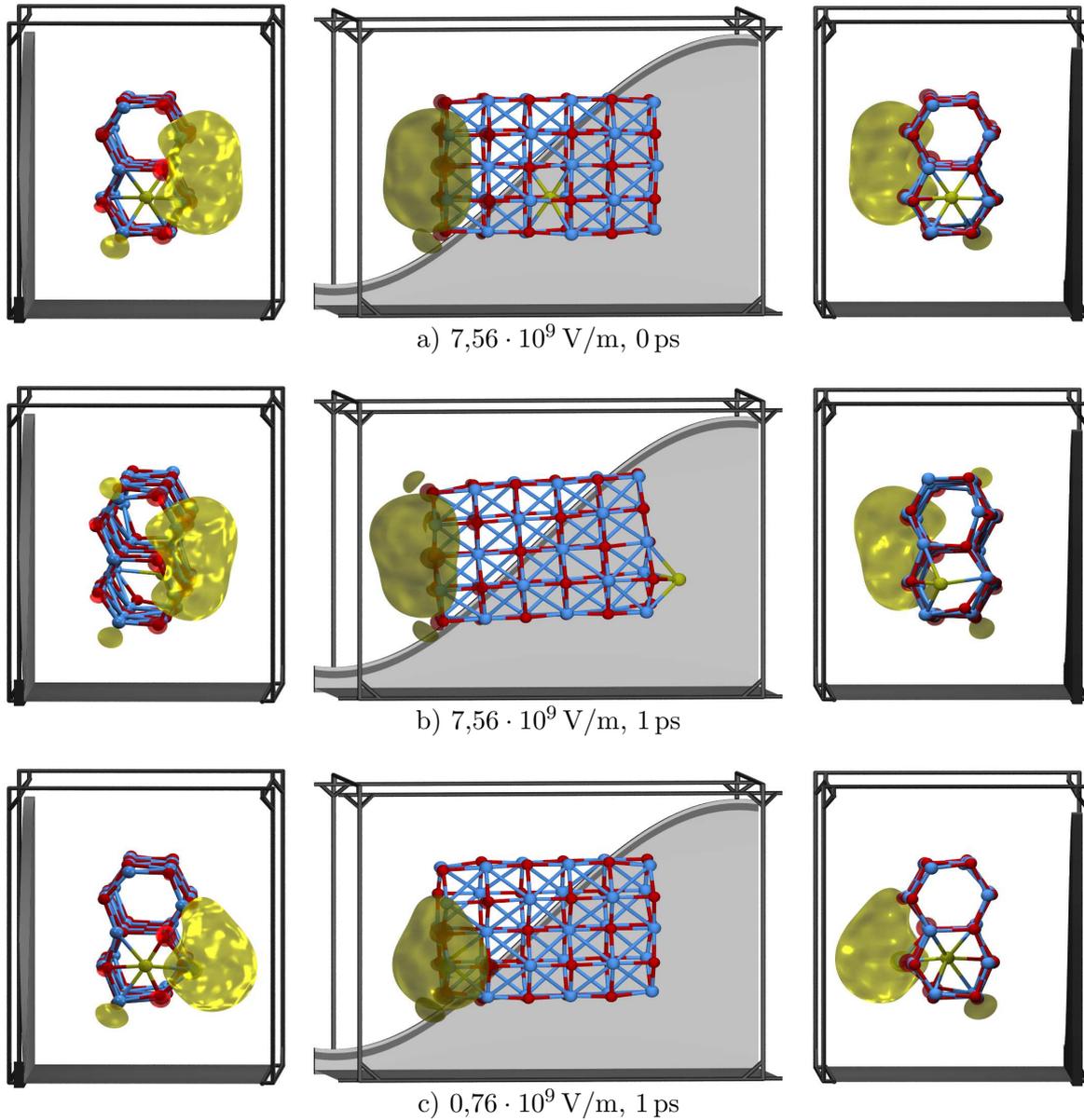


Abbildung 7.11.: Die obere Reihe zeigt das Wannierorbital zum Zeitpunkt 0 ps und die unteren Reihe bei 1 ps bei einem angelegten elektrischen Feld von $7,56 \cdot 10^9 \text{ V/m}$. Die Elektronendichte befindet sich jeweils am Ende des Nanodoppelröhrchens auf der Seite, an der sich die zwei Magnesiumatome an die Wandung anschließen. Bei der unteren Reihe hat sich das Wannierorbital leicht auf das obere Röhrchen verschoben und das Nanodoppelröhrchen hat sich leicht gedreht, so dass sich der Abstand der Ladungen vergrößert hat. Die Bilder zeigen das Wannierorbital nach 1 ps bei mit dem angelegten elektrischen Feld mit einer Feldstärke von $0,76 \cdot 10^9 \text{ V/m}$. Das Wannierorbital ist durch das Lithiumkation dichter an der unteren Röhrchen positioniert.

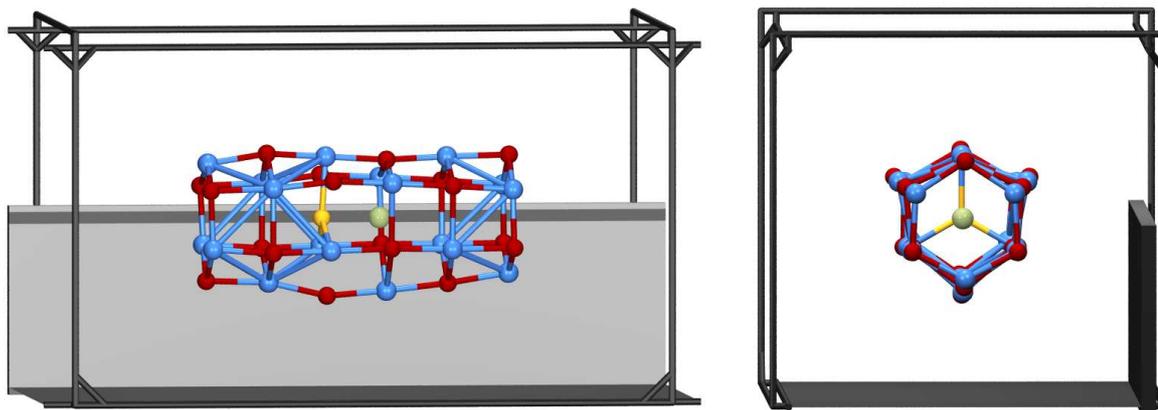


Abbildung 7.12.: Die Bilder zeigen die Anordnung des Lithium- und des Fluoratoms im $(\text{MgO})_{3.6}$ -Nanoröhren. Das Nanoröhren ist deutlich deformiert. (Mg: blau, O: rot, Li: grün, F: gelb)

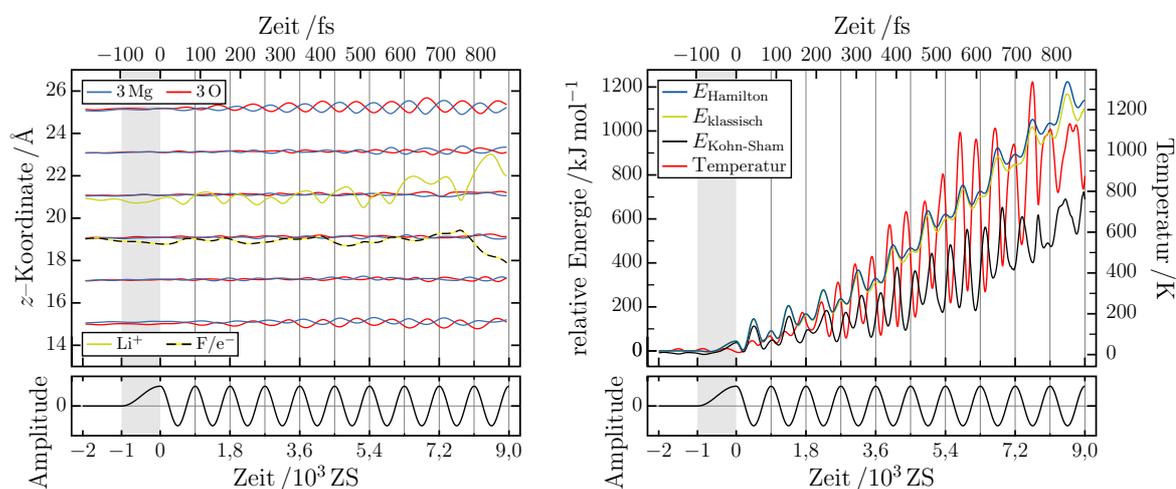
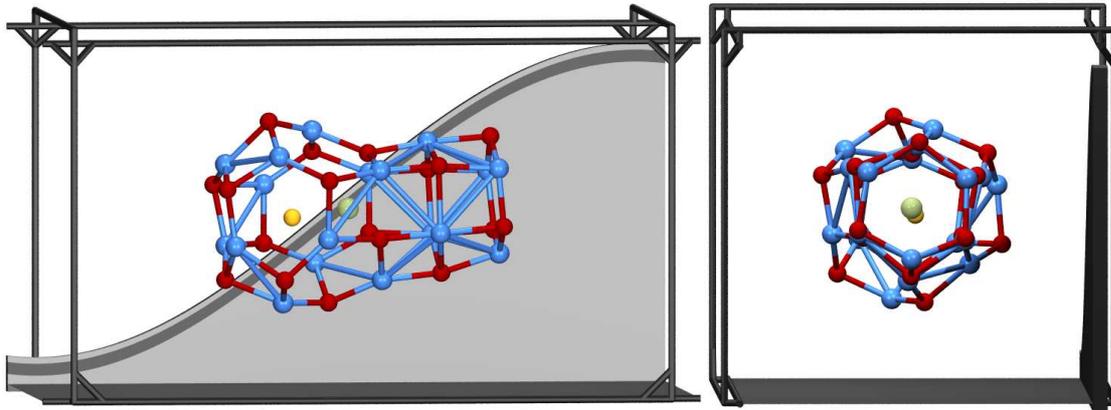


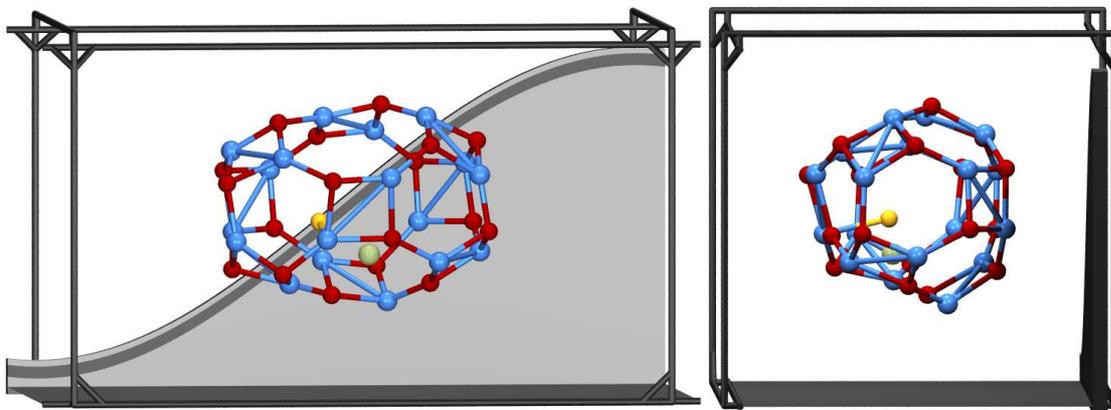
Abbildung 7.13.: Die Abbildung zeigt das Bewegungs- und das Energiediagramm von $\text{LiF}(\text{MgO})_{3.6}$ -Nanoröhren mit einer Anregungsfrequenz von 11,5 THz und einer Feldstärke von $3,78 \cdot 10^9 \text{ V/m}$.

7.3. $\text{LiF}(\text{MgO})_{3.6}$ -Nanoröhren

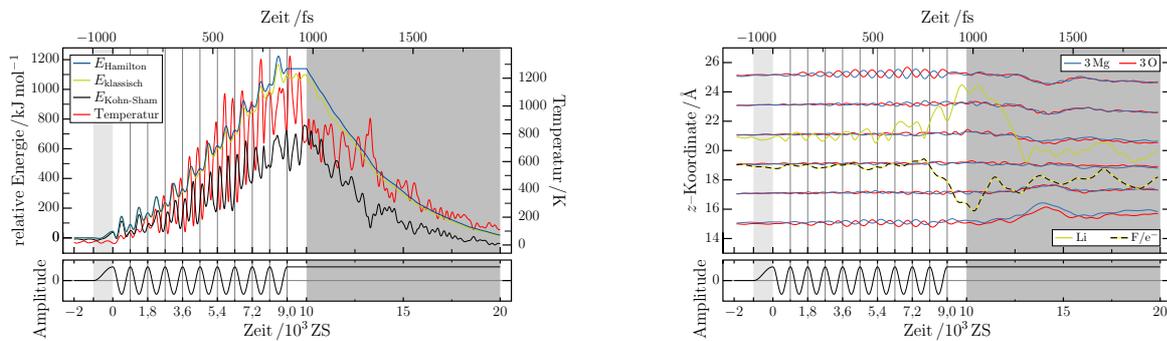
Ergänzend wurde ein Lithiumfluorid-Ionenpaar in einem $(\text{MgO})_{3.6}$ -Nanoröhren untersucht. Das durch das Fluoridanion deformierte $(\text{MgO})_{3.6}$ -Nanoröhren ist in Abbildung 7.12 dargestellt. Da zwei unterschiedliche Ionen in der Superzelle sind, ist es möglich, dass die Orientierung des elektrischen Feldes einen Einfluss auf die Ergebnisse hat. Die Ergebnisse der bisher verwendeten Orientierung sind in Abbildung B.16 im Anhang dargestellt. Hierbei befindet sich das Fluoridanion auf der positiven Seite



a) 10 Anregungszillationen, Kugel/Nanoröhrchen



b) 20 Anregungszillationen, großer Käfig



c) Energiediagramm und Bewegungsdiagramm (zehn Anregungszillationen)

Abbildung 7.14.: Die Endstrukturen von zwei Isomerisierungen mit zehn und zwanzig Anregungszillationen sind dargestellt. Die Feldstärke beträgt jeweils $3,78 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ und die Anregungsfrequenz jeweils $11,5 \text{ THz}$.

7. Lithiumionen- und Elektronentransport in Magnesiumoxidnanoröhren

der Quelldichte. Die Simulationen mit einer nicht um π verschobenen Quelldichte mit dem Lithiumkation auf der positiven Seite der Quelldichte ist in B.17 dargestellt. Im statischen Feld lassen sich die Ionenpaare nicht merklich verschieben.

Die Auswirkungen von dynamischen Feldern werden zur besseren Vergleichbarkeit mit den gleichen Parameter ($3,78 \cdot 10^9$ V/m, 11,5 THz) wie im Abschnitt 6.2.1 untersucht. In Abbildung 7.13 sind die Energien, die Temperatur und die z -Koordinate als Funktion der Zeit aufgetragen. Die äußeren Ringe werden wie beim reinen Nanoröhren bei dieser Anregungsfrequenz zum Schwingen gebracht. Das Fluoridanion bewegt sich lange Zeit kaum, während das Lithiumkation schwingt. Das Schwingen des Lithiumkations führt dazu, dass die Bewegungsenergie moduliert wird, wodurch unterschiedliche Maxima der Hamiltonschen Energie während einer Oszillation des anregenden Feldes beobachtet werden können. Bei der zehnten Oszillation ist soviel kinetische Energie in dem Nanoröhren enthalten, dass auch das Fluoratom anfängt sich zu bewegen. Zwei weitere Beispiele mit den Anregungsfrequenzen von 17,2 THz und 8,6 THz sind in Abbildung B.18 im Anhang zu sehen.

Analog zum reinen $(\text{MgO})_n$ -Nanoröhren im Abschnitt 6.3 können auch beim $\text{LiF}(\text{MgO})_{3 \cdot 6}$ -Nanoröhren Isomerisierungen induziert werden. Es wird hier ebenfalls mit einer Frequenz von 11,5 THz und einer Feldstärke von $3,78 \cdot 10^9$ V/m simuliert. Die Anzahl der Oszillationen des Anregungspulses betragen zehn und zwanzig. In Abbildung 7.13 sind die Strukturen nach dem Annealing und für den kürzen Anregungspuls die Energie und die z -Koordinaten als Funktion der Zeit dargestellt. Nachdem Annealing sind zwei bekannte Isomere das Kugel/Nanoröhren und der große Käfig entstanden. Die beiden Ionen sitzen im Kugel/Nanoröhren-Isomer in der Mitte der Kugel und im großen Käfig-Isomer im Inneren oberhalb eines Achtringes.

8. Fazit und Ausblick

Mit Hilfe der in dieser Arbeit vorgestellten Methode des dynamischen elektrischen Feldes im Rahmen der Car-Parrinello-Molekulardynamik wurden in einem ersten Schritt Magnesiumoxidnanoröhrchen $(\text{MgO})_{3.6}$ -Nanoröhrchen, $(\text{MgO})_{4.6}$ -Nanoröhrchen und $(\text{MgO})_{(3+2).6}$ -Nanodoppelröhrchen untersucht. Dabei können durch die Wahl geeigneter Anregungsfrequenzen und einem elektrischen Feldvektor entlang der Rotationsachse des Nanoröhrchens gezielt Schwingungsmoden angeregt werden, die das Nanoröhrchen entlang seiner Rotationsachse periodisch strecken und stauchen. Bei hinreichend hohen Feldamplituden können diese Stauchungen zu irreversibler Deformation der Nanoröhrchen führen, d. h. das auf feldinduziertem Wege bestimmte Klassen von Isomerstrukturen erzeugt werden, die durch rein thermischen Eintrag von Energie nicht ohne weiteres gebildet werden können. Werden diese kritischen Anregungsamplituden nicht überschritten, so bleiben die Nanoröhrchen im untersuchten Zeitbereich stabil. Dies gilt auch noch, wenn in einem zweiten Schritt einzelne Lithiumatome in die Nanoröhrchen interkaliert werden und so zu den Nanoröhrchen vom Typ $\text{Li}(\text{MgO})_{3.6}$, $\text{Li}(\text{MgO})_{4.6}$ und $\text{Li}(\text{MgO})_{(3+2).6}$ werden. Diese Systeme erlauben es, feldinduzierten Lithiumionentransport entlang der Röhrchenachse zu simulieren und dabei auch gleichzeitig den Elektronentransport zu beobachten. Dieser Elektronentransport kann mit Hilfe von Wannierorbitalen und der Bewegung ihrer Zentren dargestellt werden. Die Simulationen illustrieren das komplexe Zusammenspiel von Ionen und Elektronentransport in nanostrukturierten Systemen.

In der Anwendung in Akkumulatoren sind Nanoröhrchen von Übergangsmetalloxiden von besonderem Interesse. Um die in der vorliegenden Arbeit entwickelten Methoden auch auf solche Systeme anwenden zu können, bietet es sich in Zukunft an, schrittweise Magnesiumatome durch Cobalt- oder Nickelatome zu ersetzen und so Nanoröhrchen zu erzeugen, in denen offene d-Schalen vorhanden sind. Es ist bekannt, dass diese teilweise gefüllten d-Schalen eine besondere Rolle in der Elektrodenentwicklung spielen. Um eine realistische Simulation solcher Systeme zu erzielen, müssen allerdings auch die Elektronenkorrelationseffekte in diesen d-Systemen auf geeignete Weise berücksichtigt werden. Dies kann z. B. durch den Einsatz der LDA+U Methode erfolgen, die

8. *Fazit und Ausblick*

ein Hubbardmodell für die Elektronenkorrelation in die Dichtefunktionalrechnung implementiert. Im jetzigen CPMD-Programm ist diese Möglichkeit noch nicht gegeben. Die Implementation der LDA+U-Methode in Kombination mit den dynamischen elektrischen Feldsimulationsroutinen wäre ein aufwendiger, aber lohnenswerter Schritt, um der Anwendung von molekulardynamischen ab-initio Methoden auf die Dynamik und den Transport in nanostrukturierten Elektroden noch einen Schritt näher zu kommen.

Teil III.

Anlagen

A. Anhang zum Kapitel 6

Liste der Anlagen zum Abschnitt 6.2.1

Nanoröhrchen [3 · 2]-Nanoröhrchen

- A.1 $3,78 \cdot 10^9$ V/m 20,7 THz, 17,2 THz und 14,8 THz
A.2 $3,78 \cdot 10^9$ V/m 12,9 THz, 11,5 THz und 10,3 THz
A.3 $3,78 \cdot 10^9$ V/m 8,7 THz, 5,7 THz und 5,2 THz
A.4 $3,78 \cdot 10^9$ V/m 2,6 THz und 2,0 THz

Nanoröhrchen [3 · 3]-Nanoröhrchen

- A.5 $3,78 \cdot 10^9$ V/m 20,7 THz, 17,2 THz und 14,8 THz
A.6 $3,78 \cdot 10^9$ V/m 12,9 THz, 11,5 THz und 10,3 THz
A.7 $3,78 \cdot 10^9$ V/m 8,7 THz, 5,7 THz und 5,2 THz
A.8 $3,78 \cdot 10^9$ V/m 2,6 THz und 2,0 THz

Nanoröhrchen [3 · 4]-Nanoröhrchen

- A.9 $3,78 \cdot 10^9$ V/m 20,7 THz, 17,2 THz und 14,8 THz
A.10 $3,78 \cdot 10^9$ V/m 12,9 THz, 11,5 THz und 10,3 THz
A.11 $3,78 \cdot 10^9$ V/m 8,7 THz, 5,7 THz und 5,2 THz
A.12 $3,78 \cdot 10^9$ V/m 2,6 THz und 2,0 THz

Nanoröhrchen [3 · 5]-Nanoröhrchen

- A.13 $3,78 \cdot 10^9$ V/m 20,7 THz, 17,2 THz und 14,8 THz
A.14 $3,78 \cdot 10^9$ V/m 12,9 THz, 11,5 THz und 10,3 THz
A.15 $3,78 \cdot 10^9$ V/m 8,7 THz, 5,7 THz und 5,2 THz
A.16 $3,78 \cdot 10^9$ V/m 2,6 THz und 2,0 THz

Nanoröhrchen [3 · 6]-Nanoröhrchen

- A.17 $0,76 \cdot 10^9$ V/m 20,7 THz, 17,2 THz und 14,8 THz
A.18 $0,76 \cdot 10^9$ V/m 12,9 THz, 11,5 THz und 10,3 THz
A.19 $0,76 \cdot 10^9$ V/m 8,7 THz, 5,7 THz und 5,2 THz
A.20 $0,76 \cdot 10^9$ V/m 2,6 THz und 2,0 THz
A.21 $3,78 \cdot 10^9$ V/m 20,7 THz, 17,2 THz und 14,8 THz
A.22 $3,78 \cdot 10^9$ V/m 12,9 THz, 11,5 THz und 10,3 THz
A.23 $3,78 \cdot 10^9$ V/m 8,7 THz, 5,7 THz und 5,2 THz
A.24 $3,78 \cdot 10^9$ V/m 2,6 THz und 2,0 THz
A.25 $7,56 \cdot 10^9$ V/m 20,7 THz, 17,2 THz und 14,8 THz
A.26 $7,56 \cdot 10^9$ V/m 12,9 THz, 11,5 THz und 10,3 THz
A.27 $7,56 \cdot 10^9$ V/m 8,7 THz, 5,7 THz und 5,2 THz
A.28 $7,56 \cdot 10^9$ V/m 2,6 THz und 2,0 THz

A. Anhang zum Kapitel 6

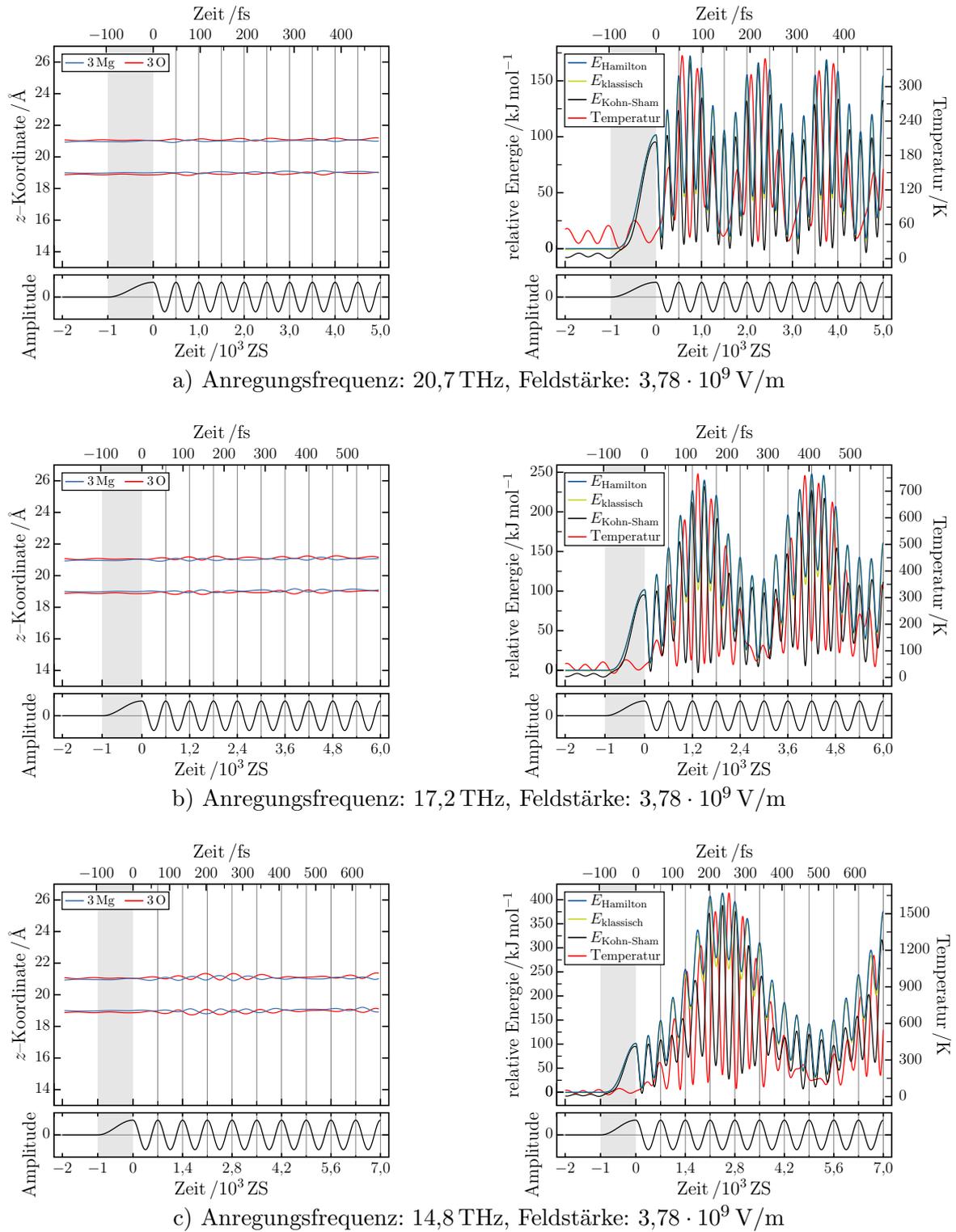
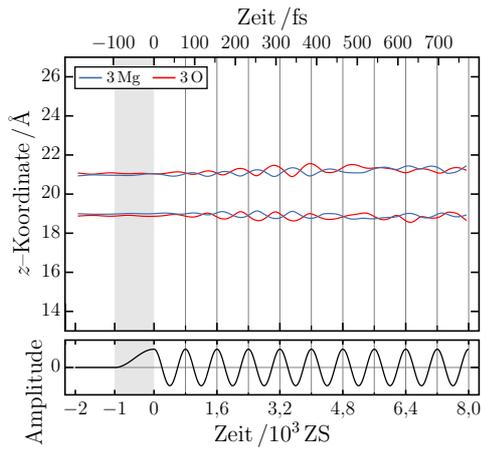
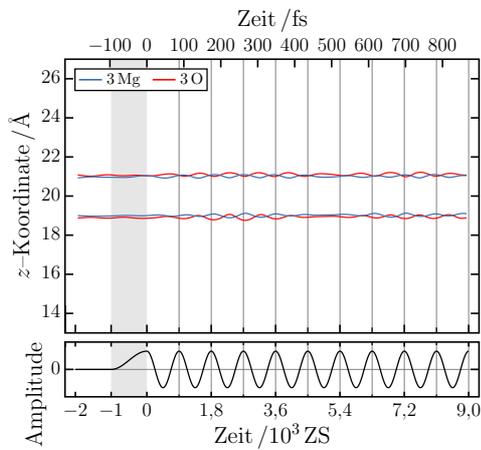
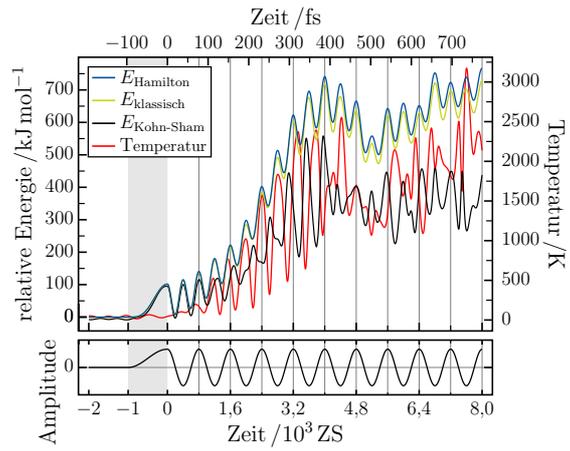


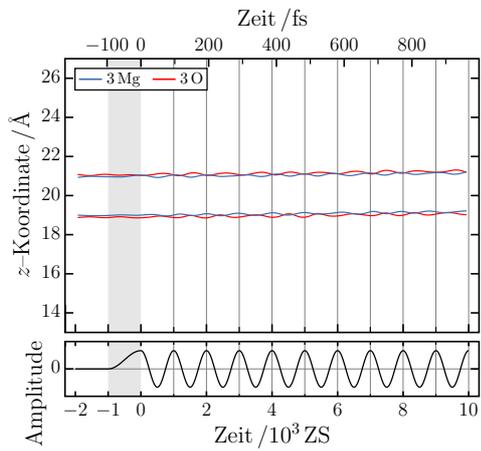
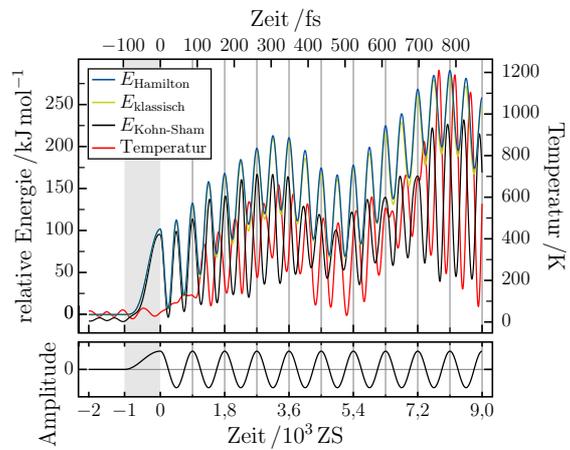
Abbildung A.1.: $(\text{MgO})_{3.2}$ -Nanoröhrchen,
 Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
 Anregungsfrequenzen: 20,7 THz, 17,2 THz und 14,8 THz



a) Anregungsfrequenz: 12,9 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 11,5 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



c) Anregungsfrequenz: 10,3 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

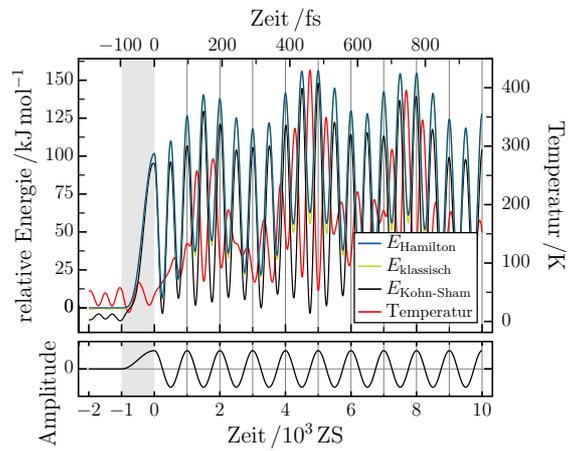
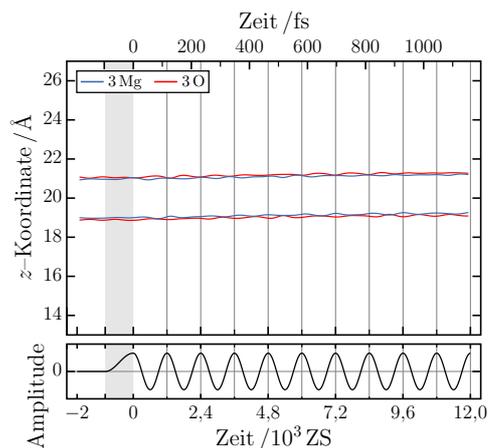
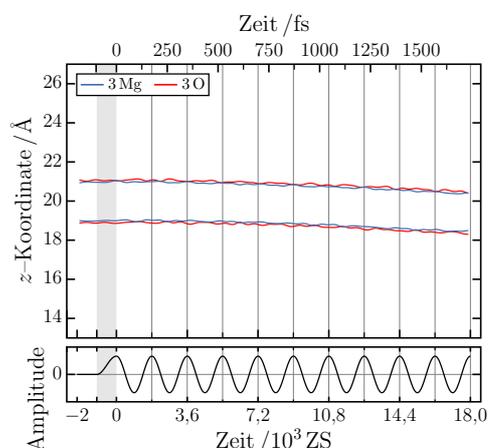
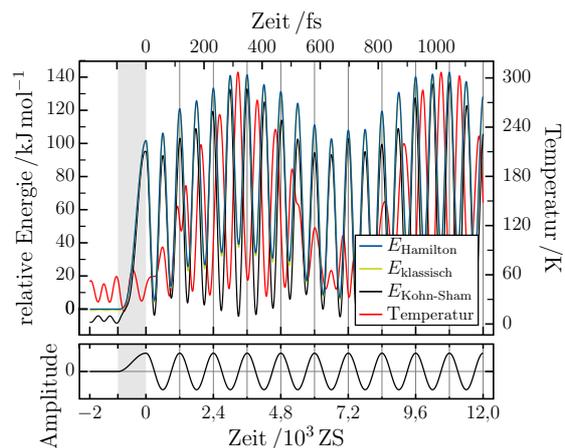


Abbildung A.2.: $(\text{MgO})_{3 \cdot 2}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 20,7 THz, 17,2 THz und 14,8 THz

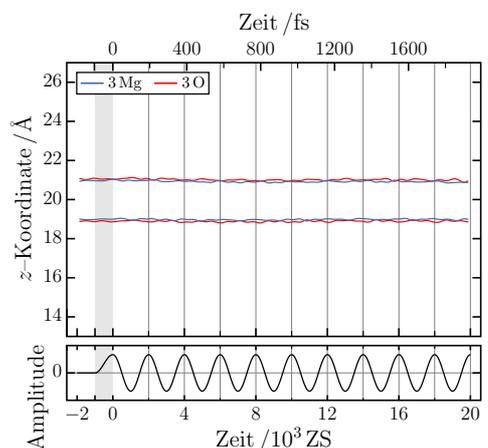
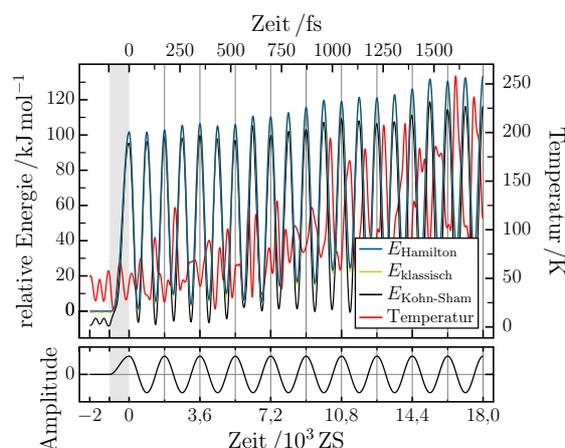
A. Anhang zum Kapitel 6



a) Anregungsfrequenz: 8,7 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 5,7 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



c) Anregungsfrequenz: 5,2 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

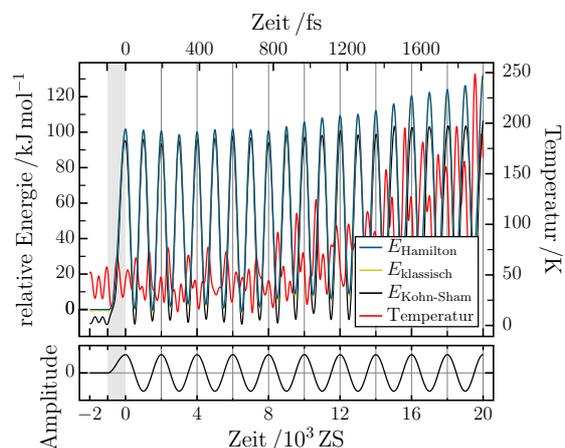
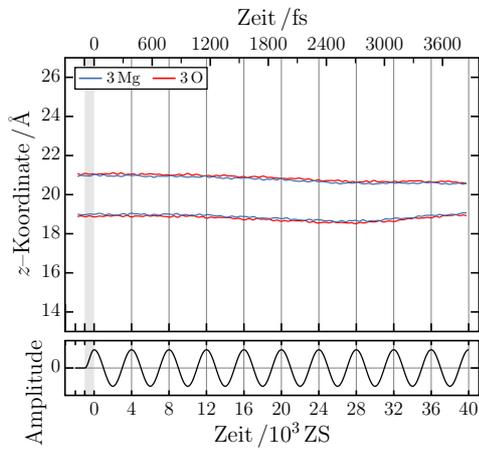
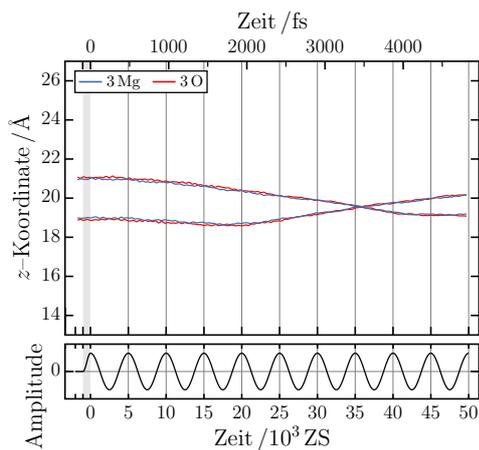
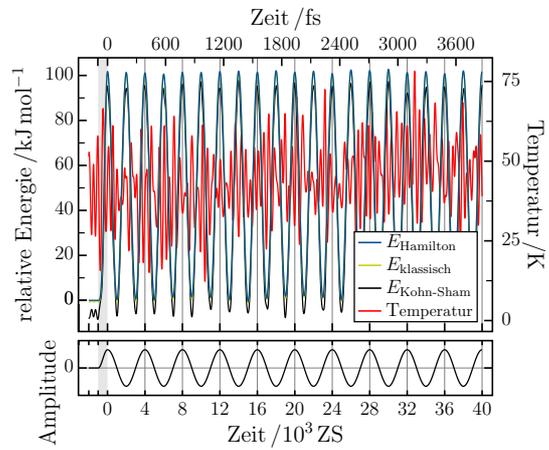


Abbildung A.3.: $(\text{MgO})_{3 \cdot 2}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 8,7 THz, 5,7 THz und 5,2 THz



a) Anregungsfrequenz: 2,6 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 2,0 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

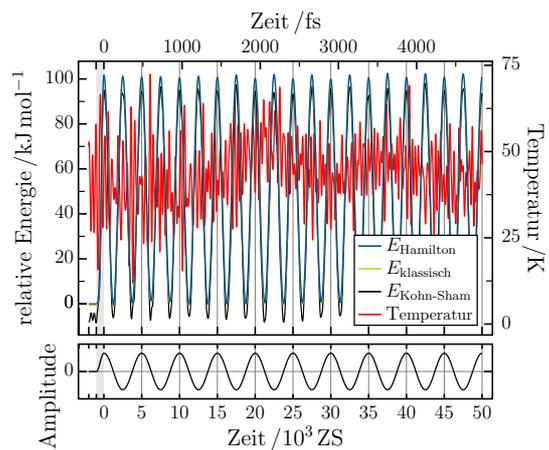
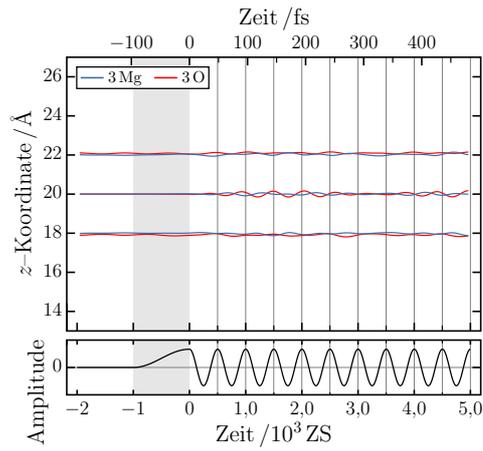
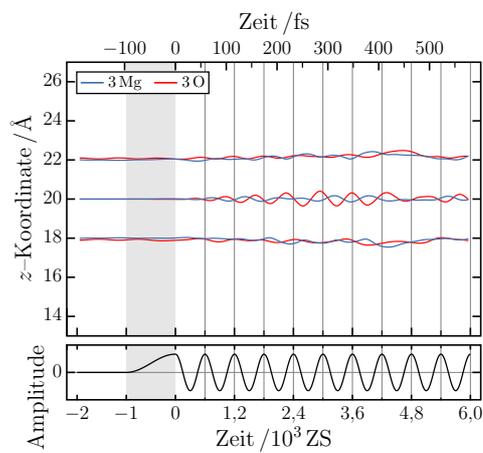
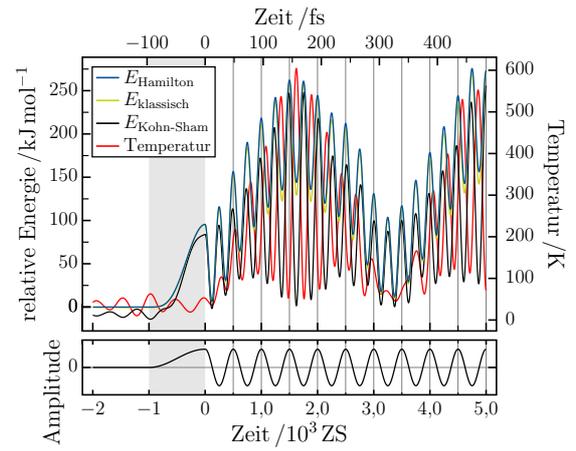


Abbildung A.4.: $(\text{MgO})_{3 \cdot 2}$ -Nanoröhrchen,
 Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
 Anregungsfrequenzen: 2,6 THz und 2,0 THz
 Das Schneiden der Graphen in b) resultiert aus einer Drehung des
 Nanoröhrchens.

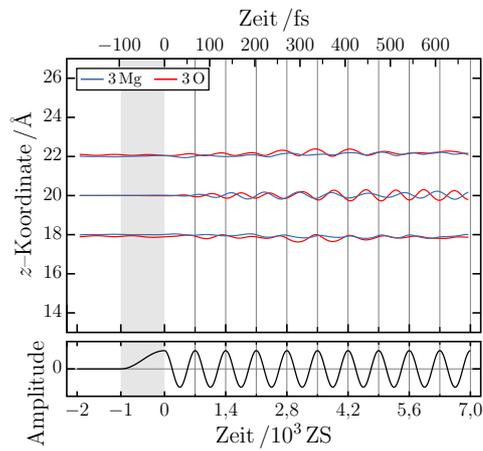
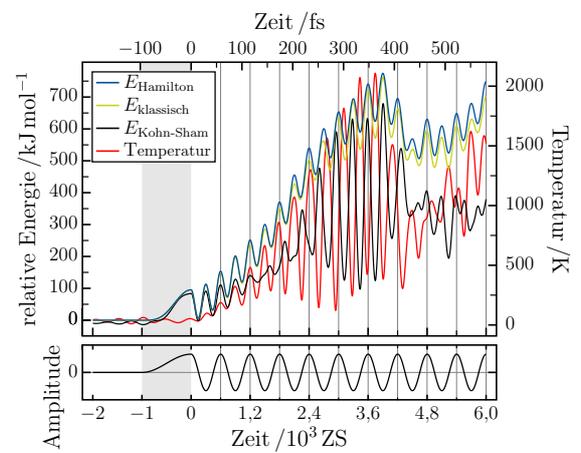
A. Anhang zum Kapitel 6



a) Anregungsfrequenz: 20,7 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 17,2 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



c) Anregungsfrequenz: 14,8 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

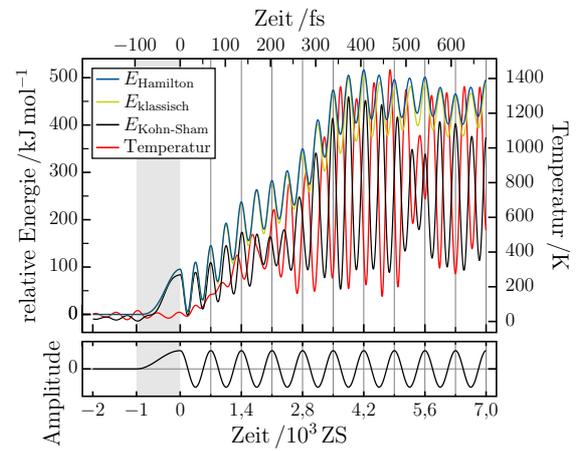
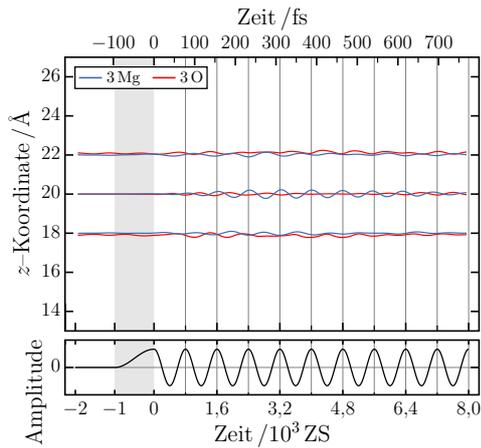
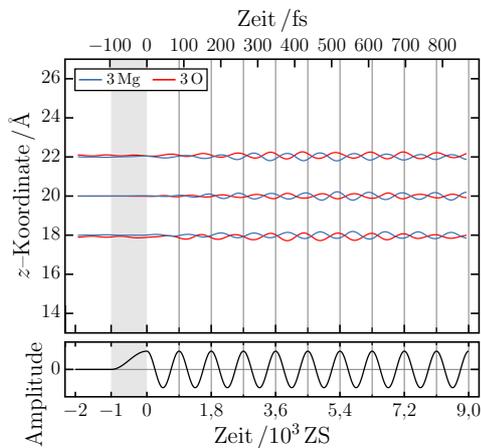
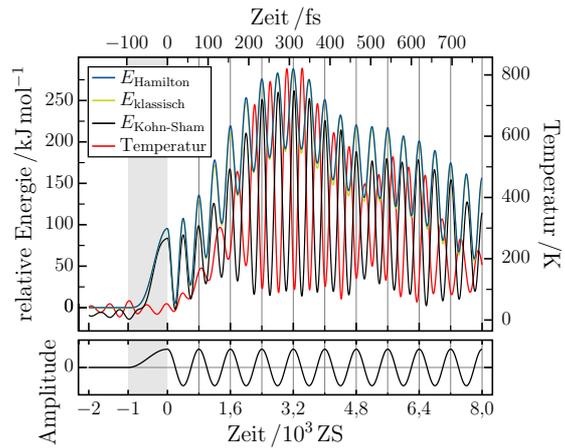


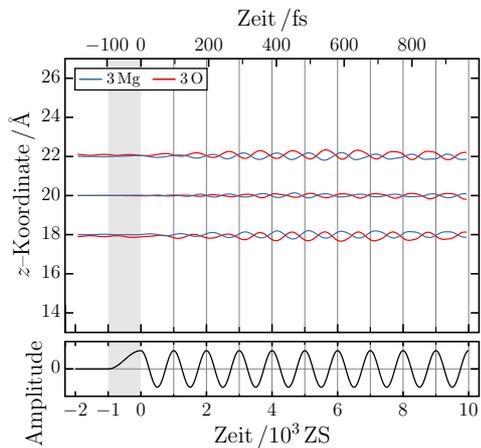
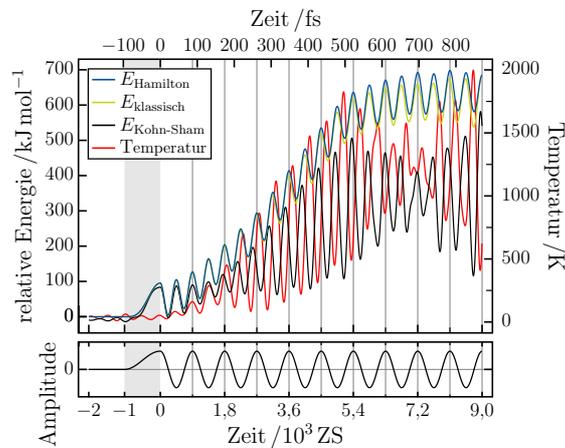
Abbildung A.5.: $(\text{MgO})_{3 \cdot 3}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 20,7 THz, 17,2 THz und 14,8 THz



a) Anregungsfrequenz: 12,9 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 11,5 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



c) Anregungsfrequenz: 10,3 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

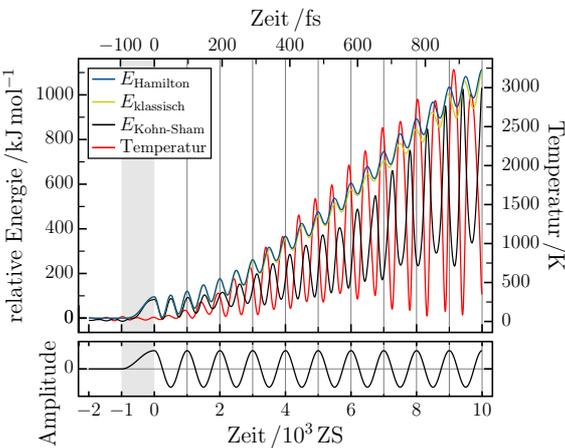
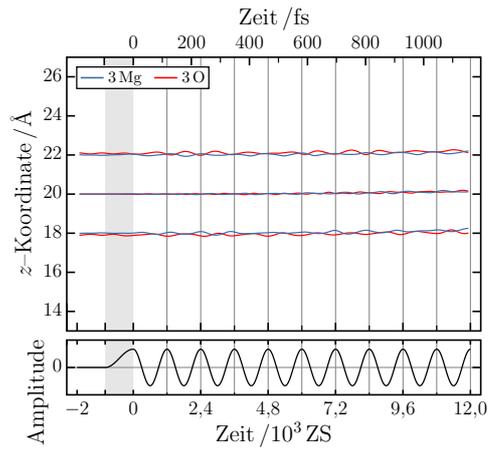
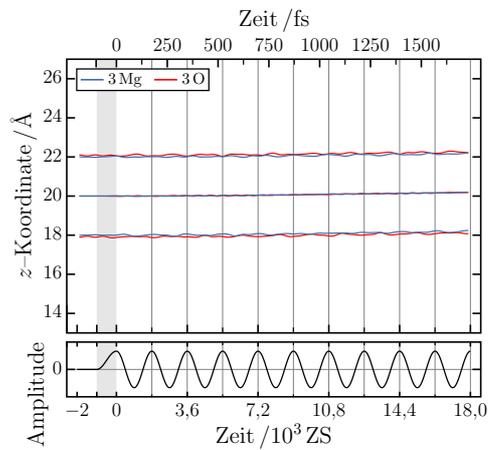
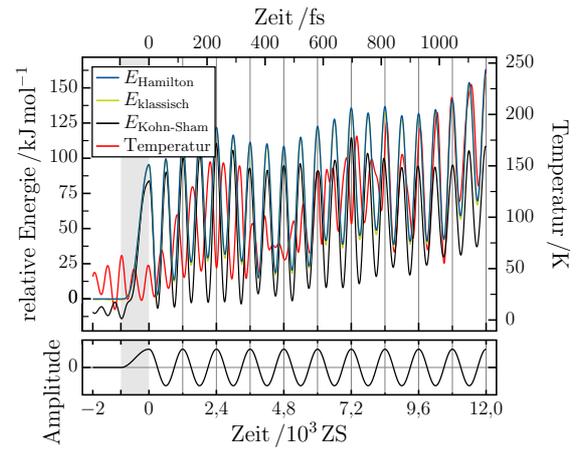


Abbildung A.6.: $(\text{MgO})_{3 \cdot 3}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 12,9 THz, 11,5 THz und 10,3 THz

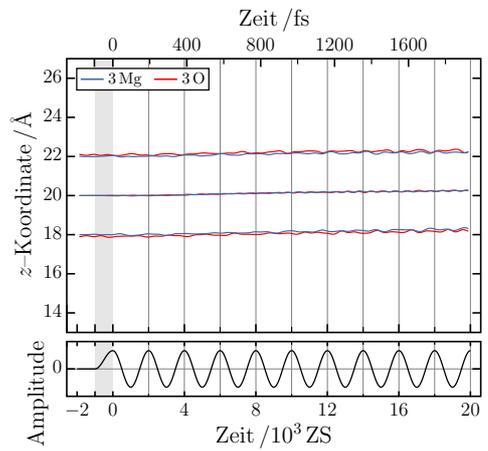
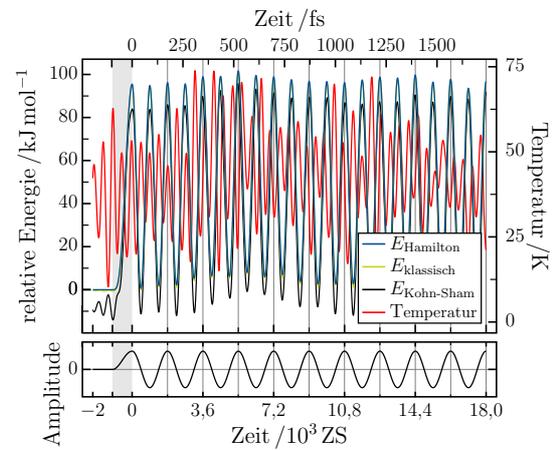
A. Anhang zum Kapitel 6



a) Anregungsfrequenz: 8,7 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 5,7 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



c) Anregungsfrequenz: 5,2 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

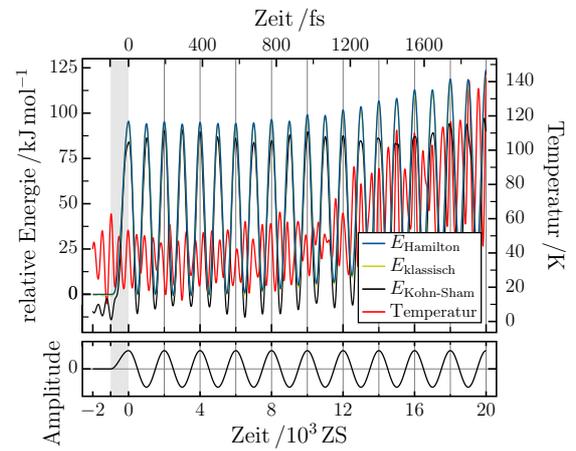
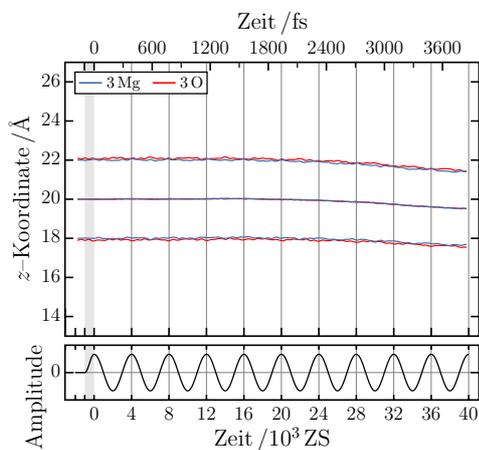
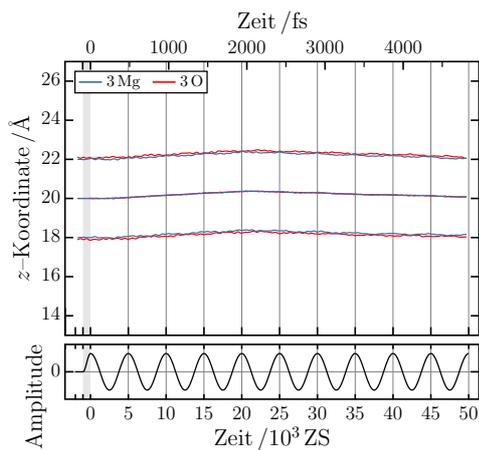
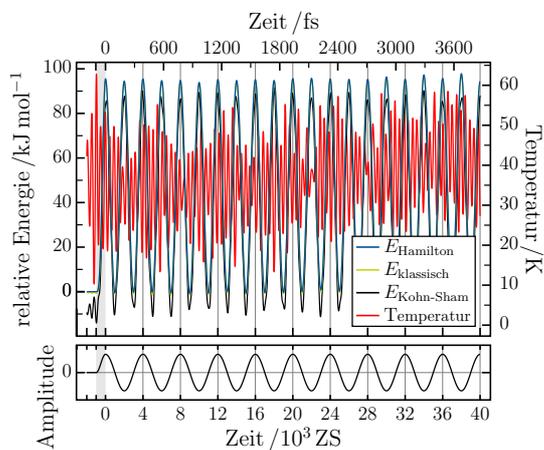


Abbildung A.7.: (MgO)_{3.3}-Nanoröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 8,7 THz, 5,7 THz und 5,2 THz



a) Anregungsfrequenz: 2,6 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 2,0 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

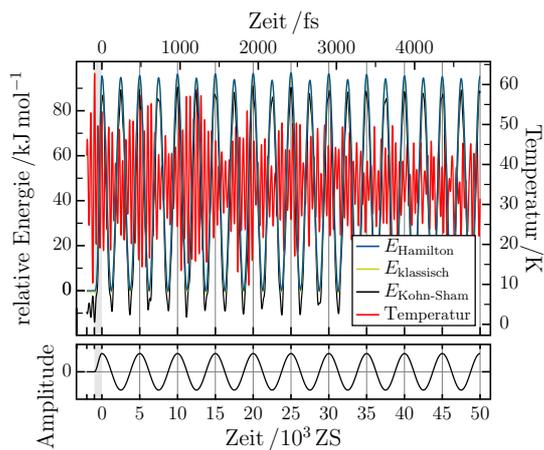


Abbildung A.8.: $(\text{MgO})_3 \cdot 3$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 2,6 THz und 2,0 THz

A. Anhang zum Kapitel 6

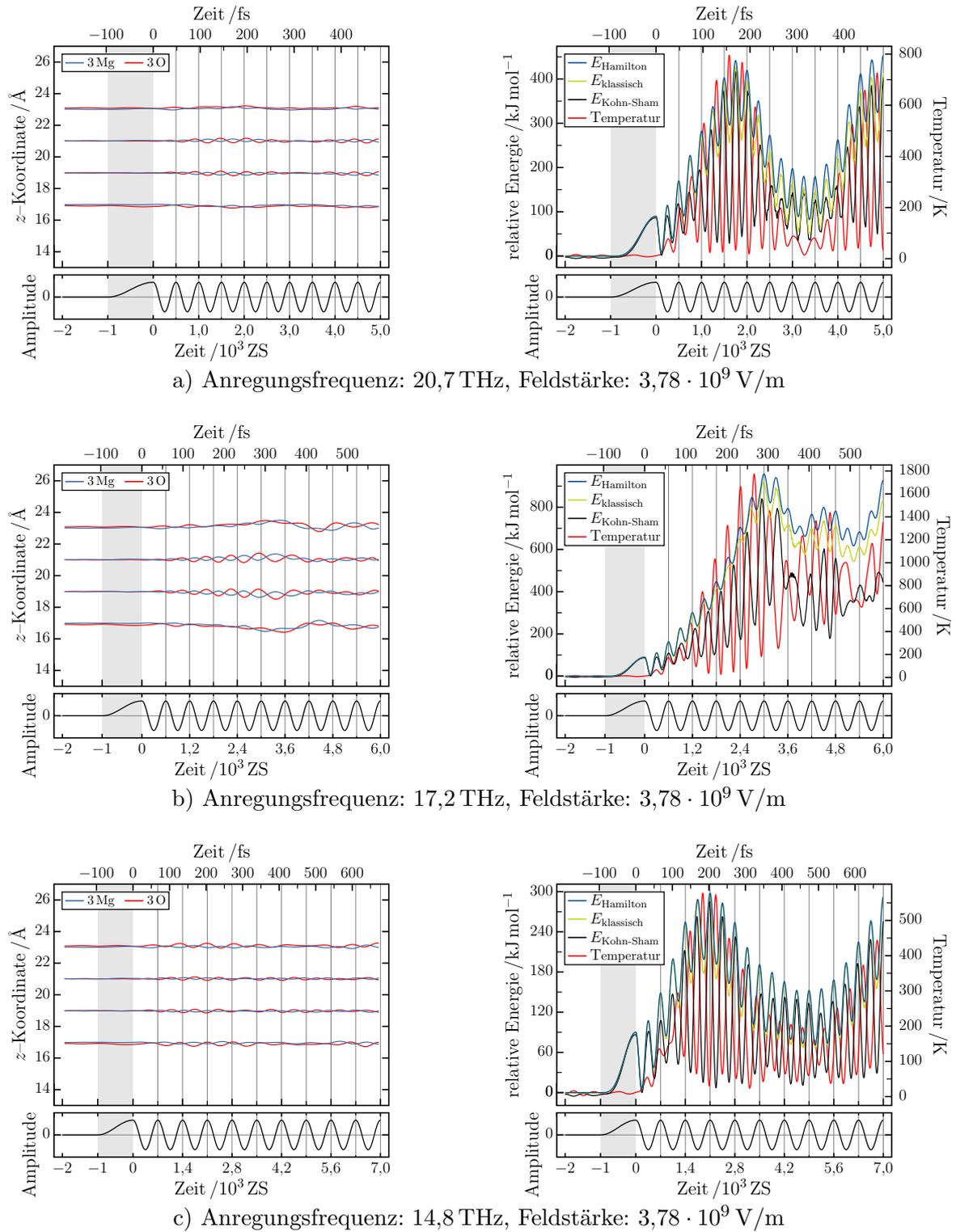
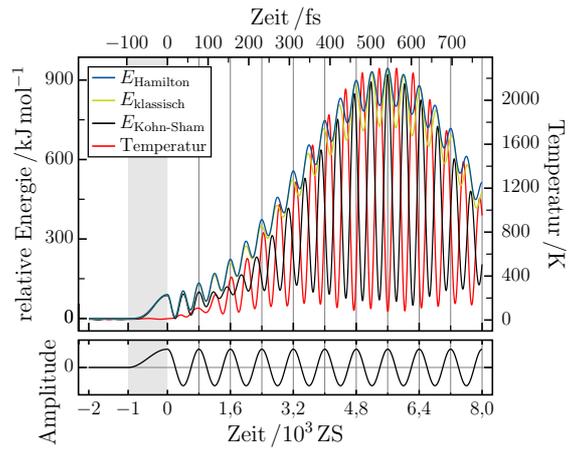
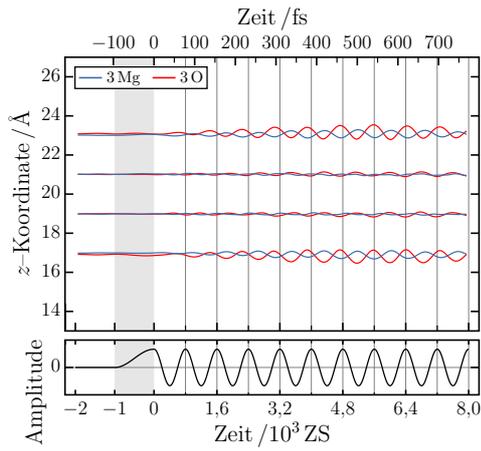
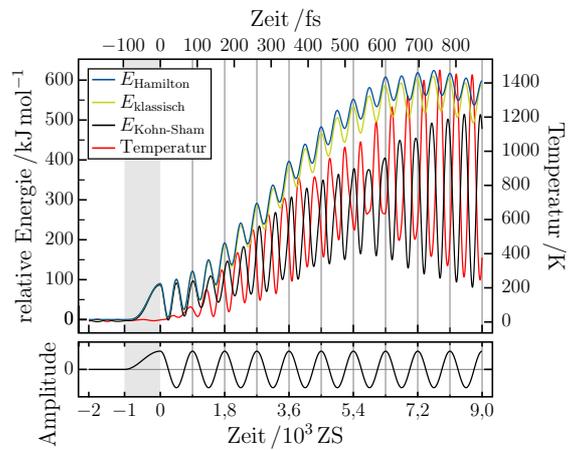
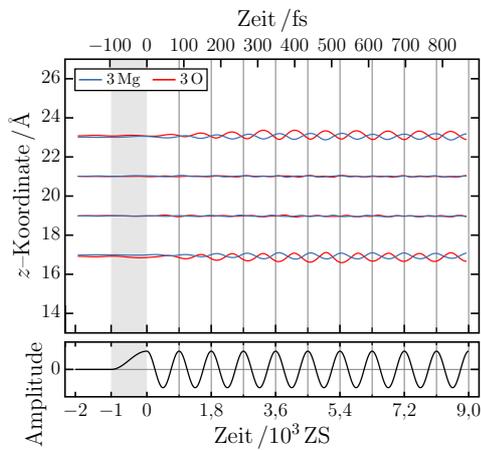


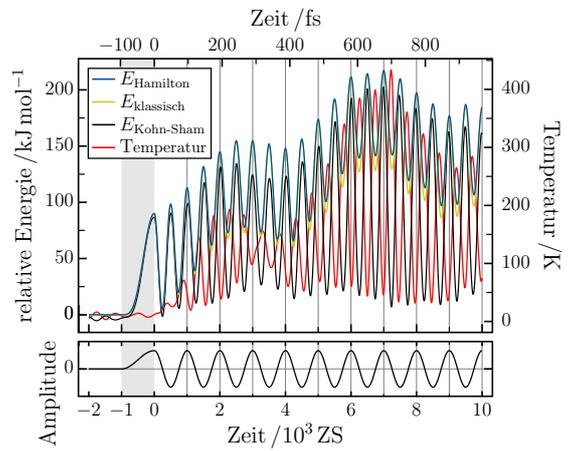
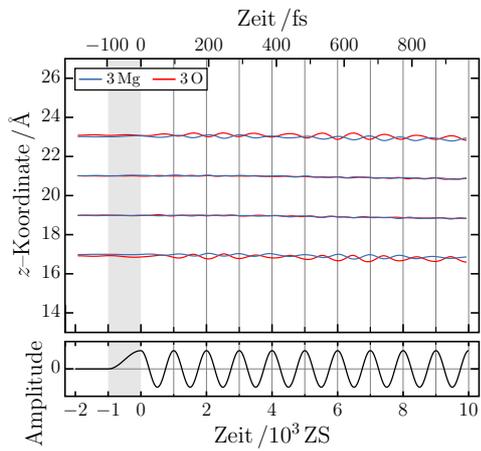
Abbildung A.9.: $(\text{MgO})_{3.4}$ -Nanoröhrchen,
 Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
 Anregungsfrequenzen: 20,7 THz, 17,2 THz und 14,8 THz



a) Anregungsfrequenz: 12,9 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 11,5 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



c) Anregungsfrequenz: 10,3 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

Abbildung A.10.: $(\text{MgO})_{3 \cdot 4}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 12,9 THz, 11,5 THz und 10,3 THz

A. Anhang zum Kapitel 6

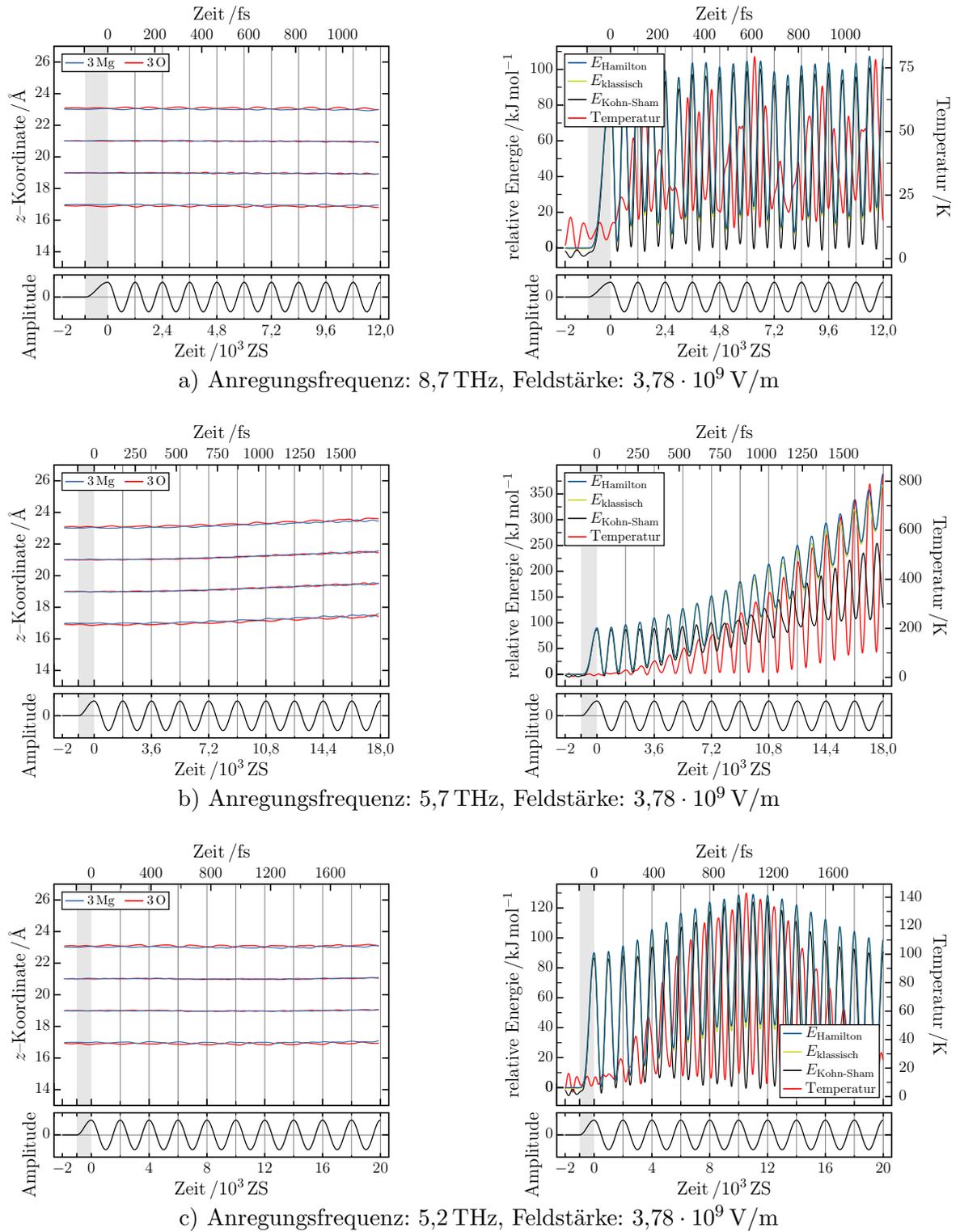
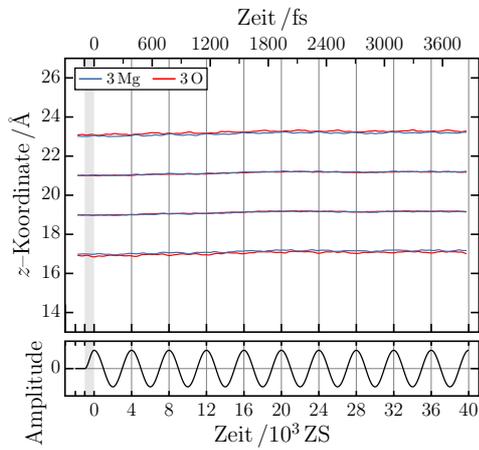
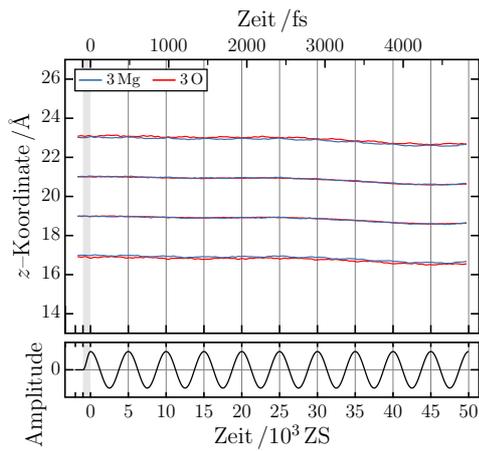
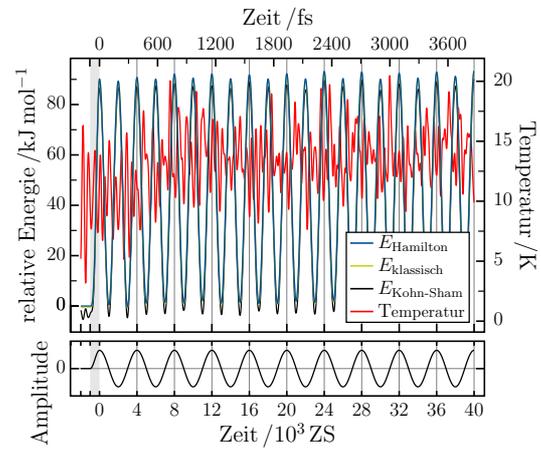


Abbildung A.11.: $(\text{MgO})_{3.4}$ -Nanoröhrchen,
 Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
 Anregungsfrequenzen: 8,7 THz, 5,7 THz und 5,2 THz



a) Anregungsfrequenz: 2,6 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 2,0 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

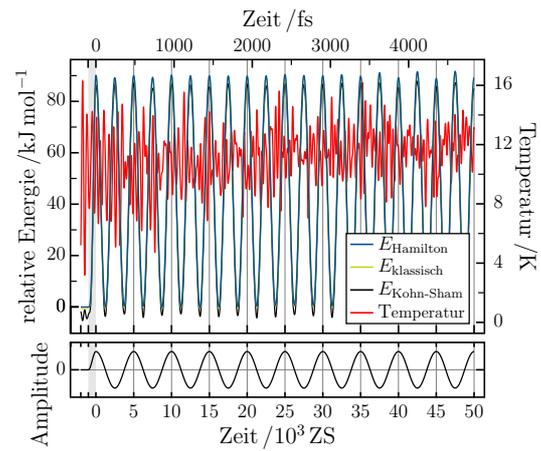


Abbildung A.12.: $(\text{MgO})_{3,4}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 2,6 THz und 2,0 THz

A. Anhang zum Kapitel 6

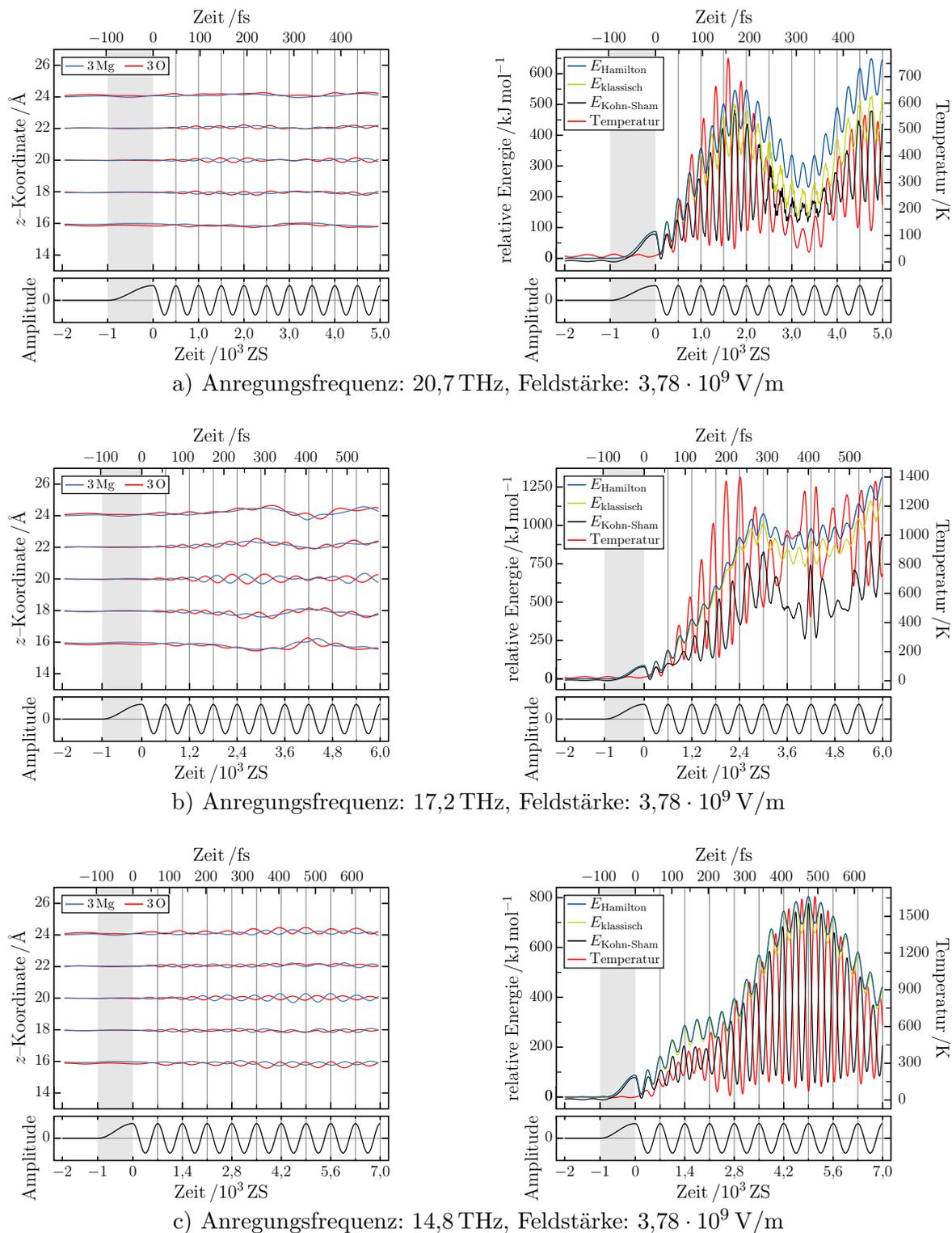
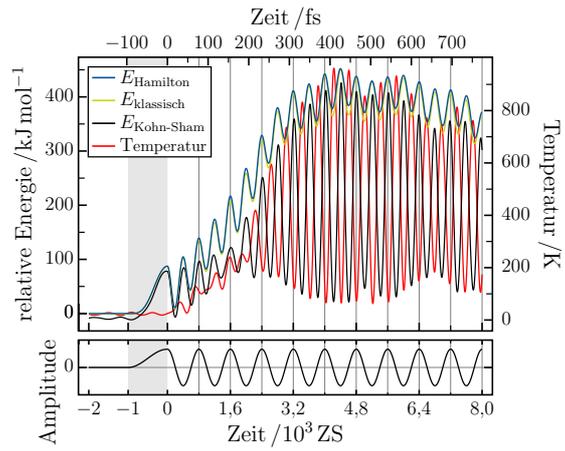
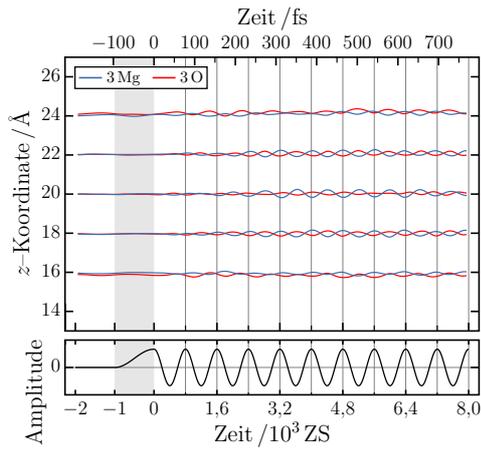
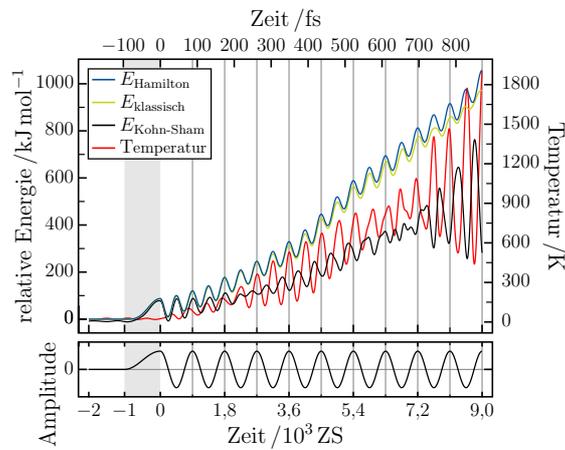
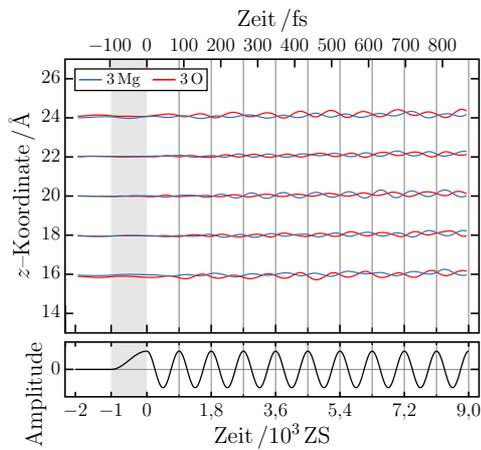


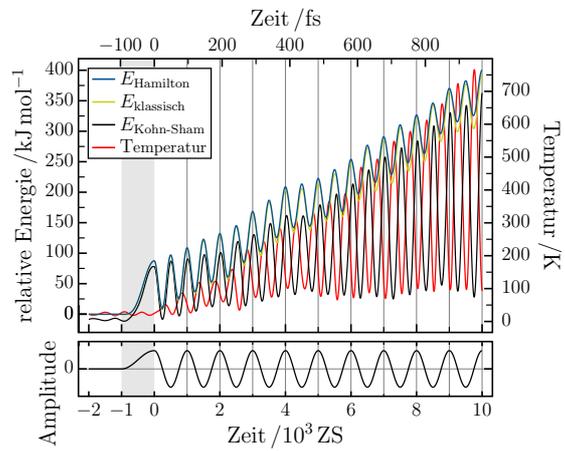
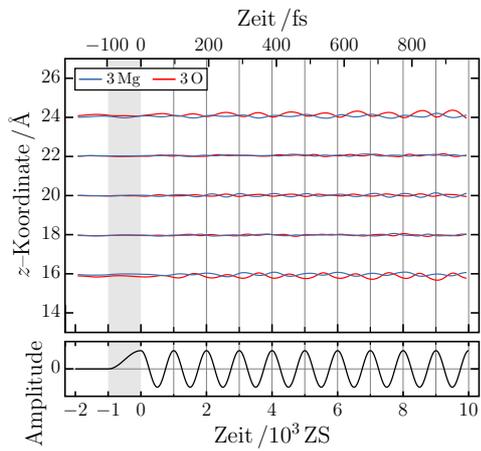
Abbildung A.13.: $(\text{MgO})_{3.5}$ -Nanoröhrchen,
 Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
 Anregungsfrequenzen: 20,7 THz, 17,2 THz und 14,8 THz



a) Anregungsfrequenz: 12,9 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 11,5 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



c) Anregungsfrequenz: 10,3 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

Abbildung A.14.: $(\text{MgO})_{3 \cdot 5}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 12,9 THz, 11,5 THz und 10,3 THz

A. Anhang zum Kapitel 6

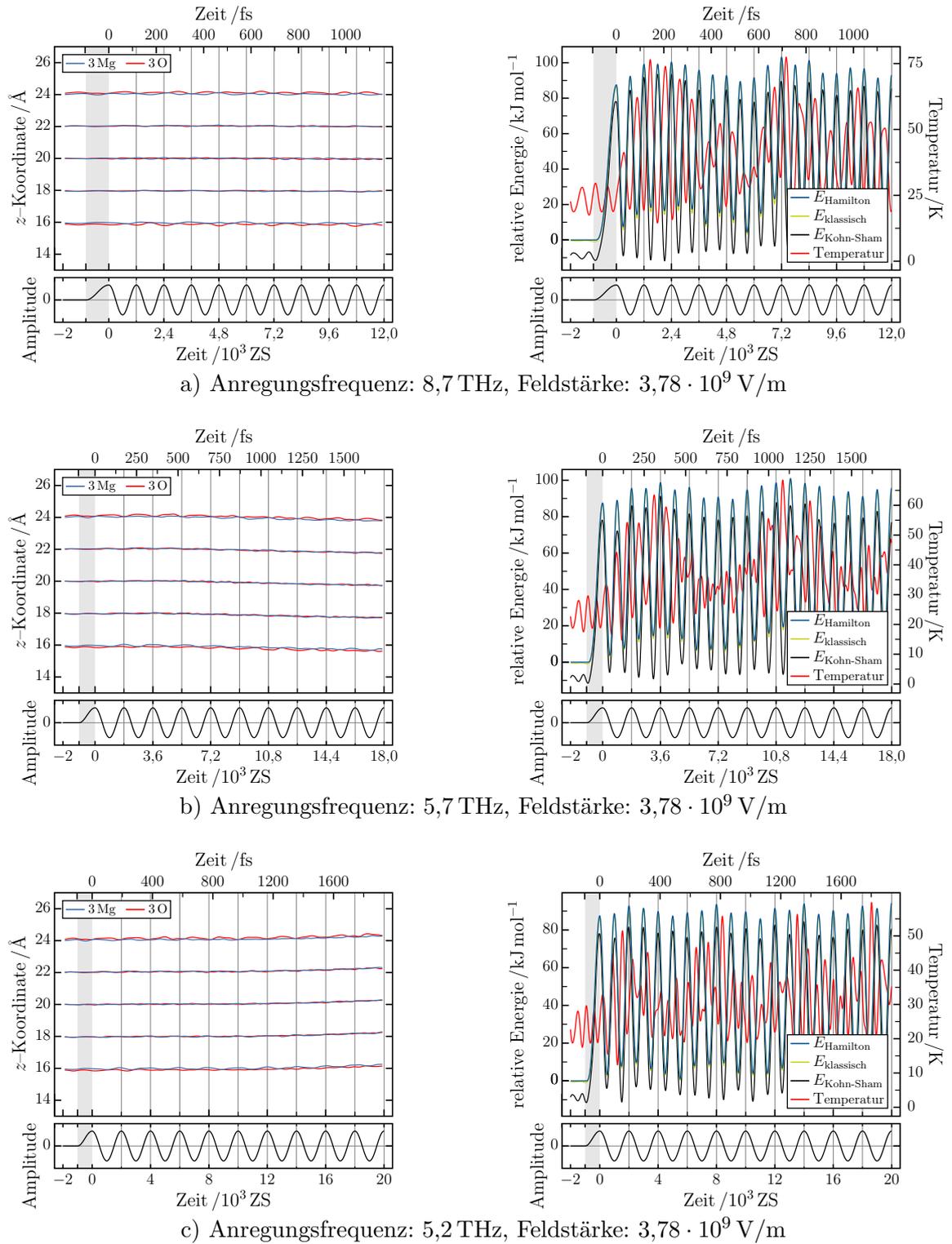
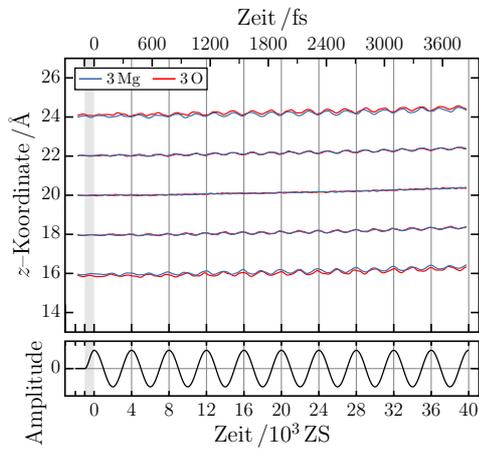
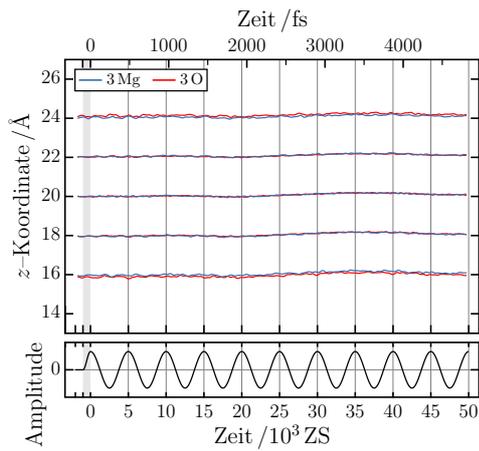
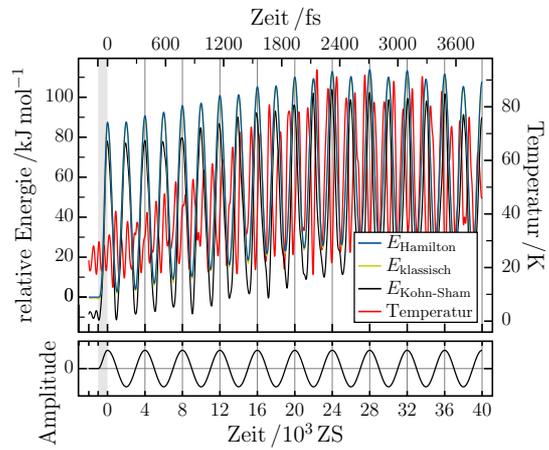


Abbildung A.15.: $(\text{MgO})_{3.5}$ -Nanoröhrchen,
 Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
 Anregungsfrequenzen: 8,7 THz, 5,7 THz und 5,2 THz



a) Anregungsfrequenz: 2,6 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 2,0 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

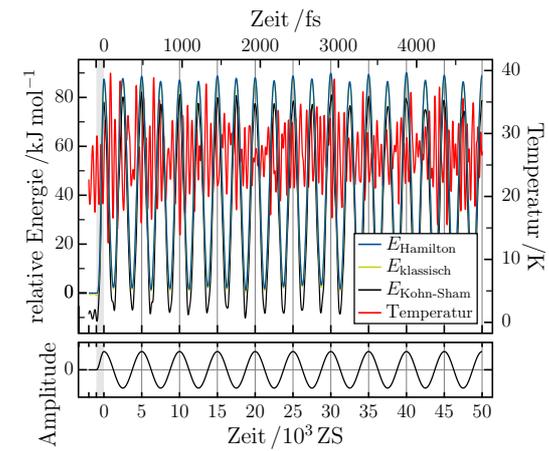


Abbildung A.16.: $(\text{MgO})_{3 \cdot 5}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 2,6 THz und 2,0 THz

A. Anhang zum Kapitel 6

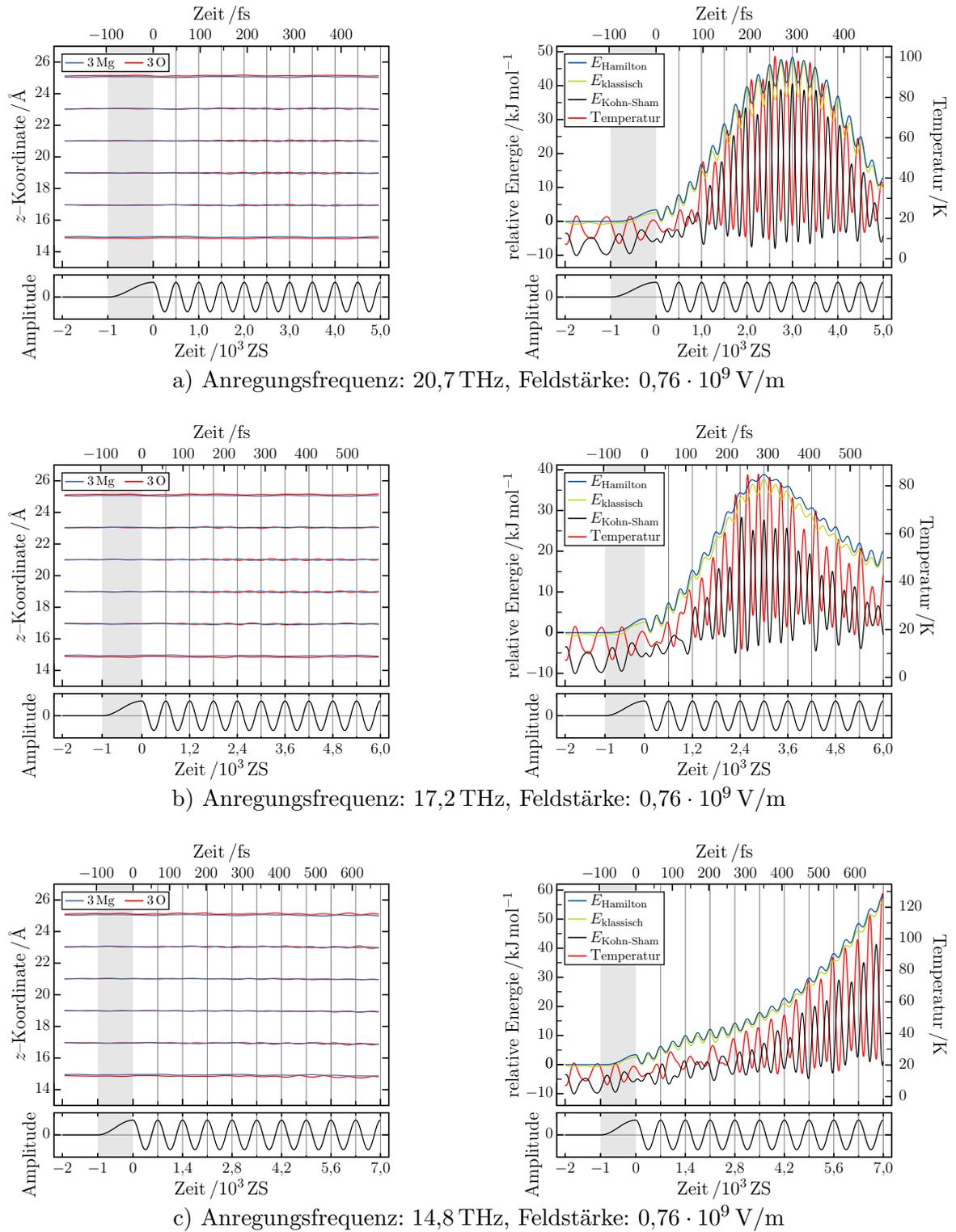
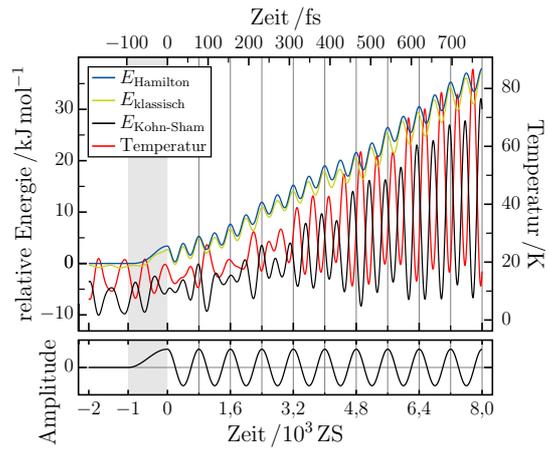
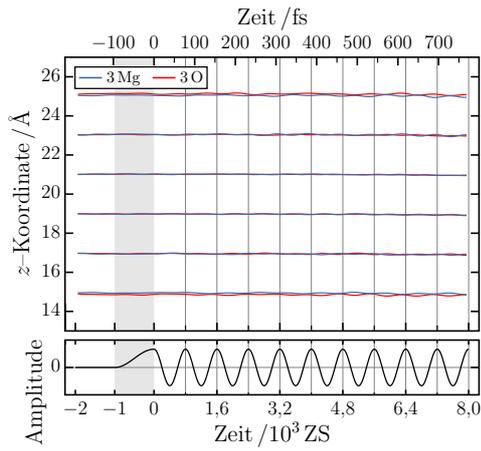
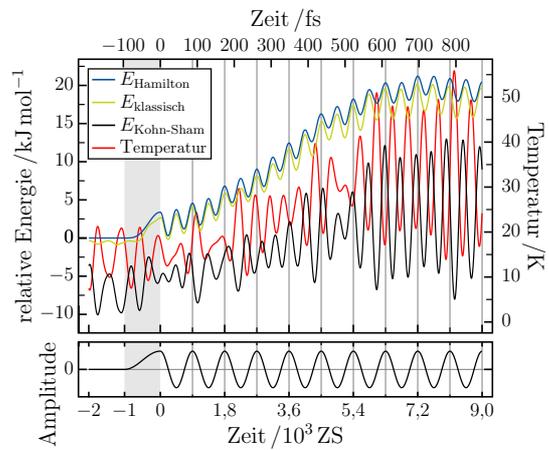
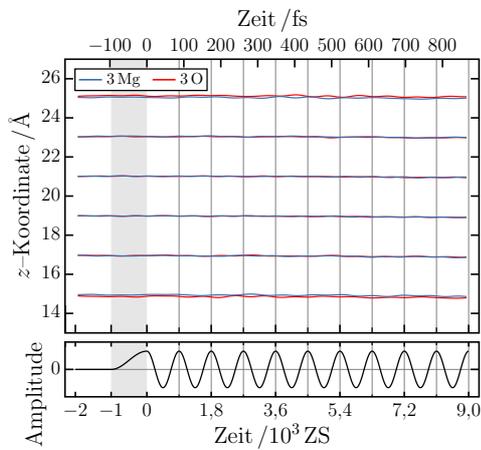


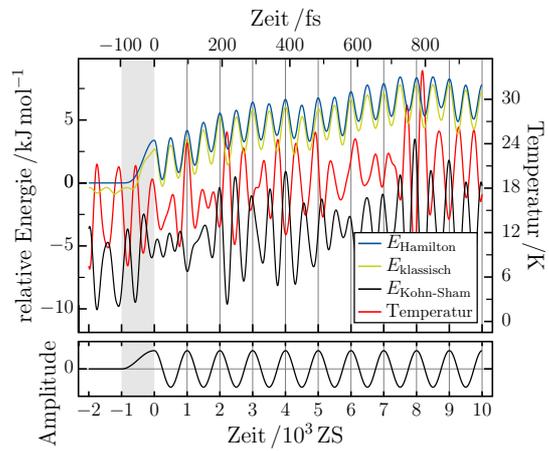
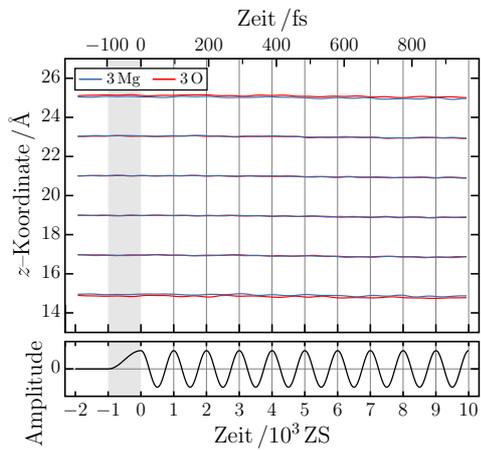
Abbildung A.17.: $(\text{MgO})_{3.6}$ -Nanoröhrchen,
 Feldstärke: $0,76 \cdot 10^9$ V/m,
 Anregungsfrequenzen: 20,7 THz, 17,2 THz und 14,8 THz



a) Anregungsfrequenz: 12,9 THz, Feldstärke: $0,76 \cdot 10^9$ V/m



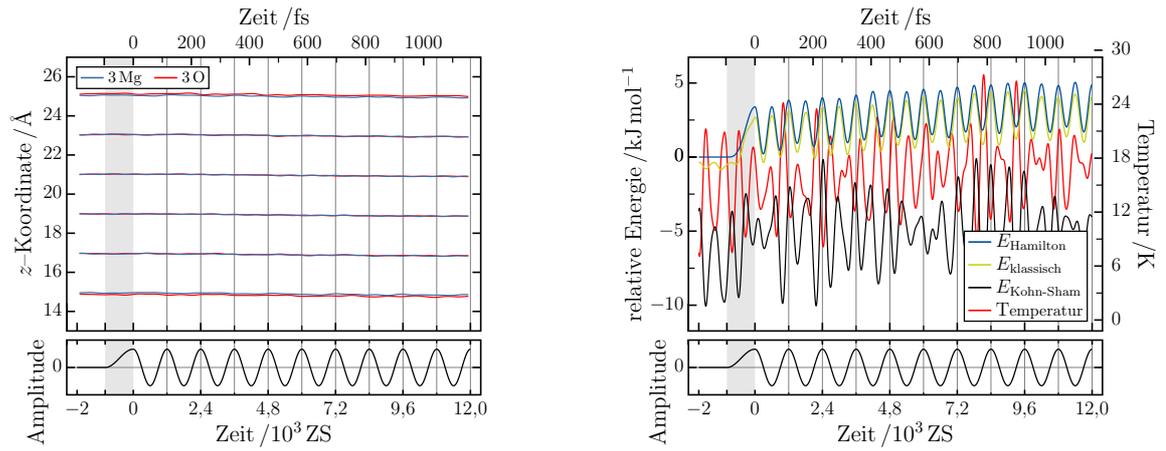
b) Anregungsfrequenz: 11,5 THz, Feldstärke: $0,76 \cdot 10^9$ V/m



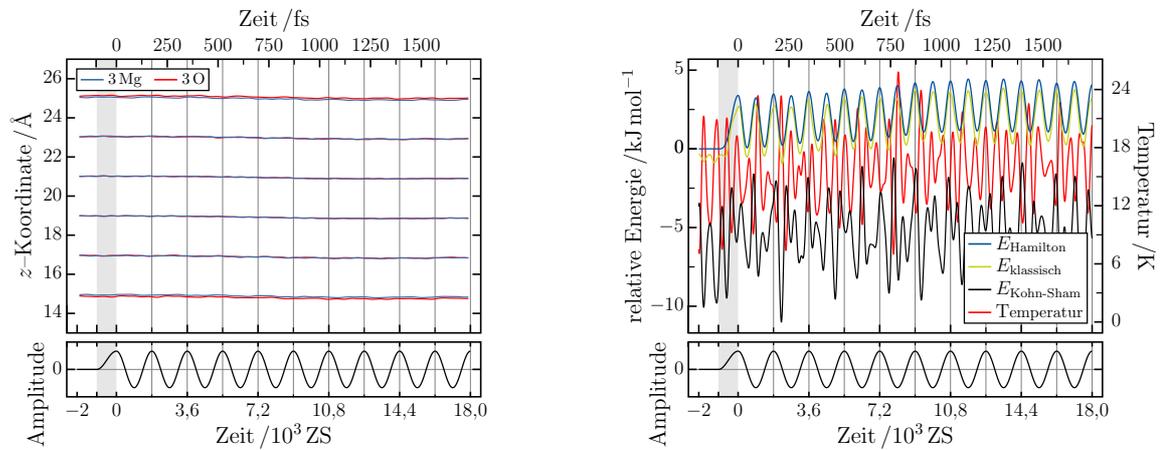
c) Anregungsfrequenz: 10,3 THz, Feldstärke: $0,76 \cdot 10^9$ V/m

Abbildung A.18.: $(\text{MgO})_{3 \cdot 6}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $0,76 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 12,9 THz, 11,5 THz und 10,3 THz

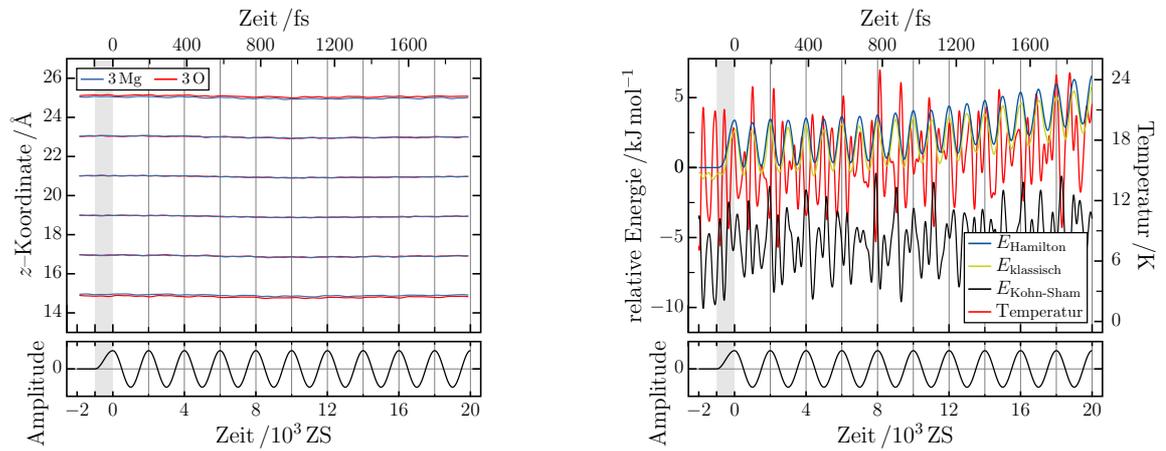
A. Anhang zum Kapitel 6



a) Anregungsfrequenz: 8,7 THz, Feldstärke: $0,76 \cdot 10^9$ V/m

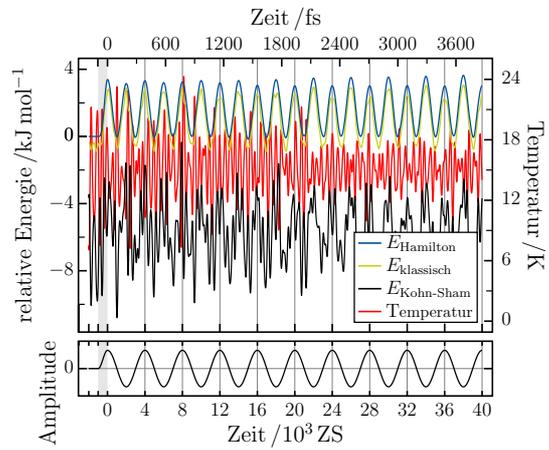
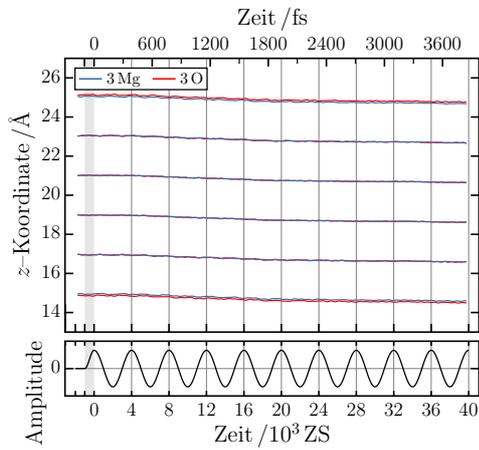


b) Anregungsfrequenz: 5,7 THz, Feldstärke: $0,76 \cdot 10^9$ V/m

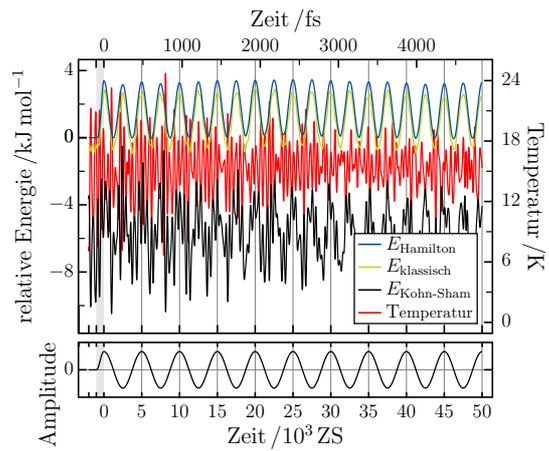
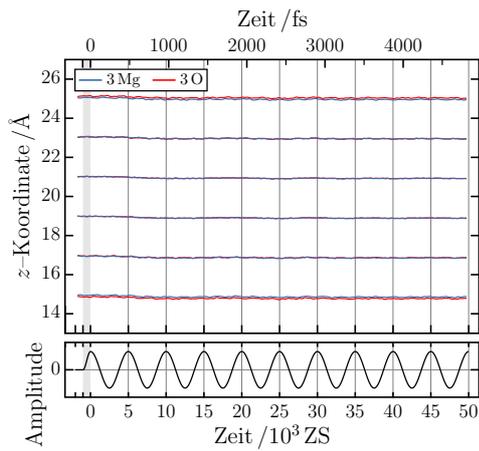


c) Anregungsfrequenz: 5,2 THz, Feldstärke: $0,76 \cdot 10^9$ V/m

Abbildung A.19.: $(\text{MgO})_{3 \cdot 6}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $0,76 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 8,7 THz, 5,7 THz und 5,2 THz



a) Anregungsfrequenz: 2,6 THz, Feldstärke: $0,76 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 2,0 THz, Feldstärke: $0,76 \cdot 10^9$ V/m

Abbildung A.20.: $(\text{MgO})_{3,6}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $0,76 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 2,6 THz und 2,0 THz

A. Anhang zum Kapitel 6

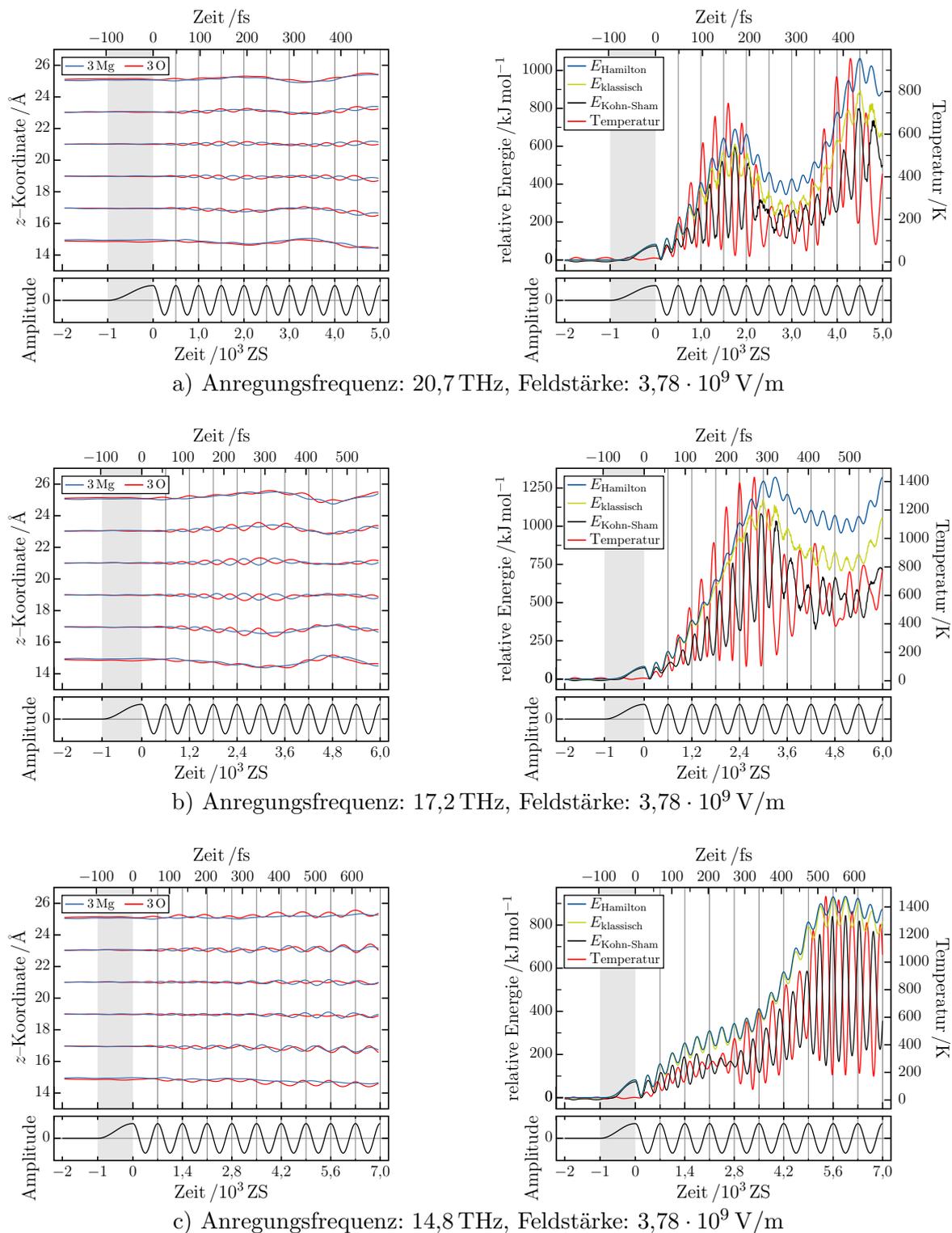
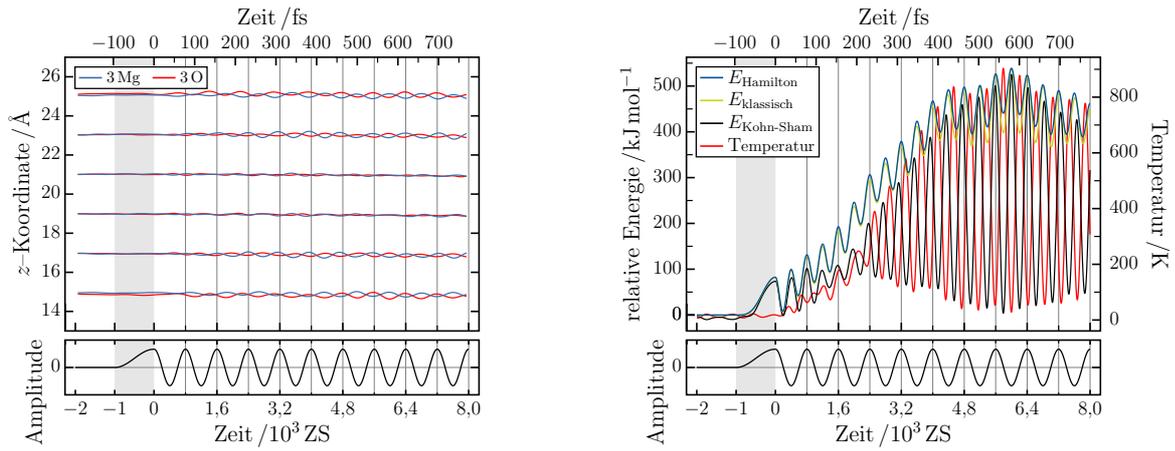
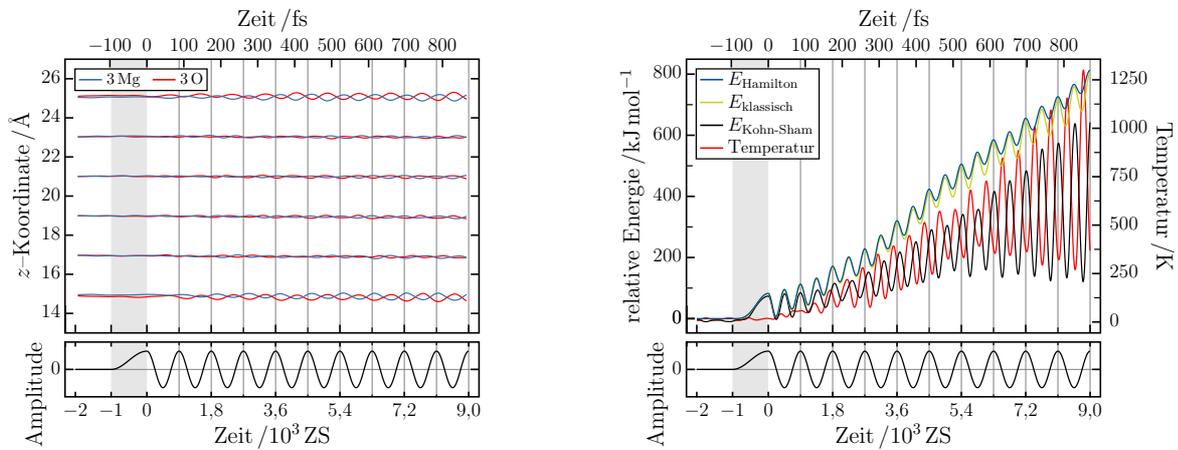


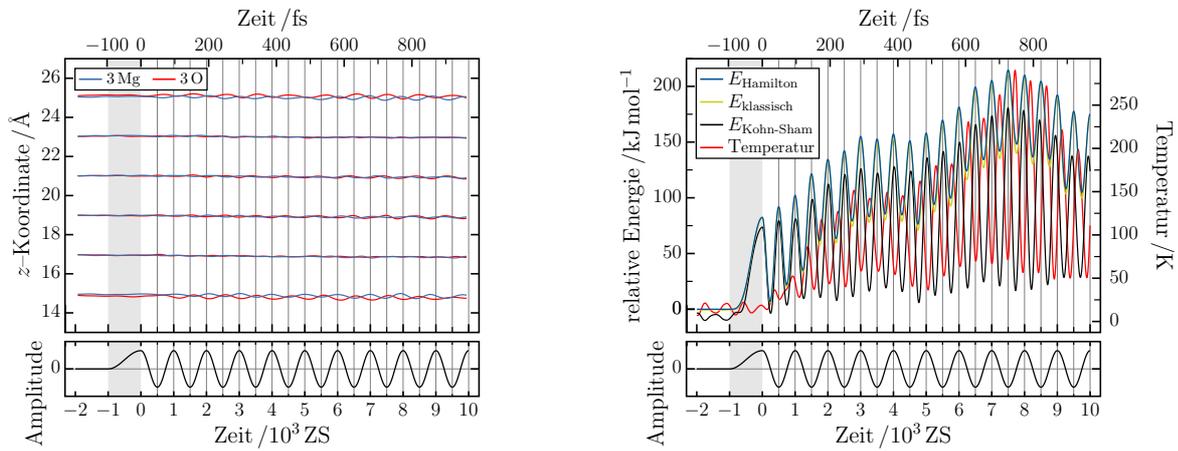
Abbildung A.21.: $(\text{MgO})_{3.6}$ -Nanoröhrchen,
 Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
 Anregungsfrequenzen: 20,7 THz, 17,2 THz und 14,8 THz



a) Anregungsfrequenz: 12,9 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



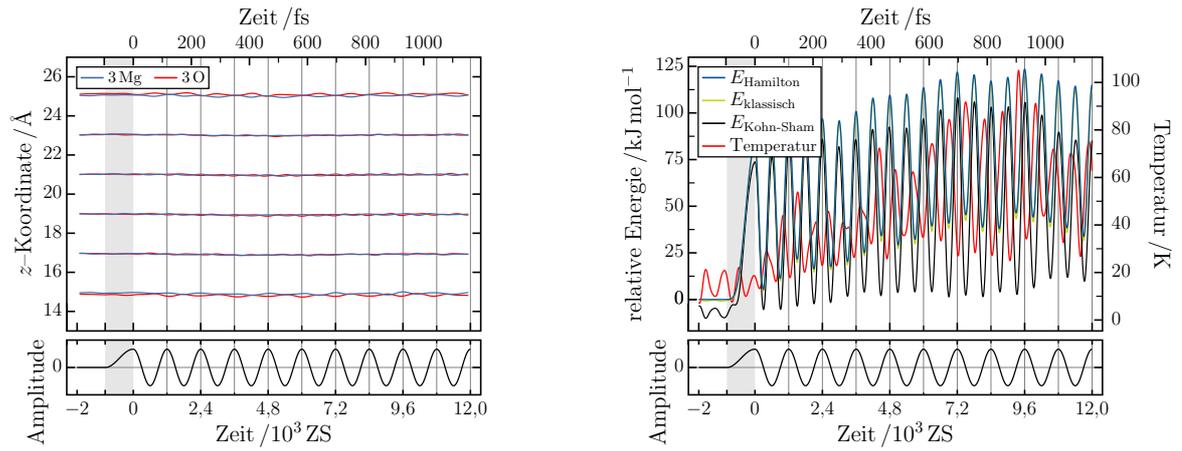
b) Anregungsfrequenz: 11,5 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



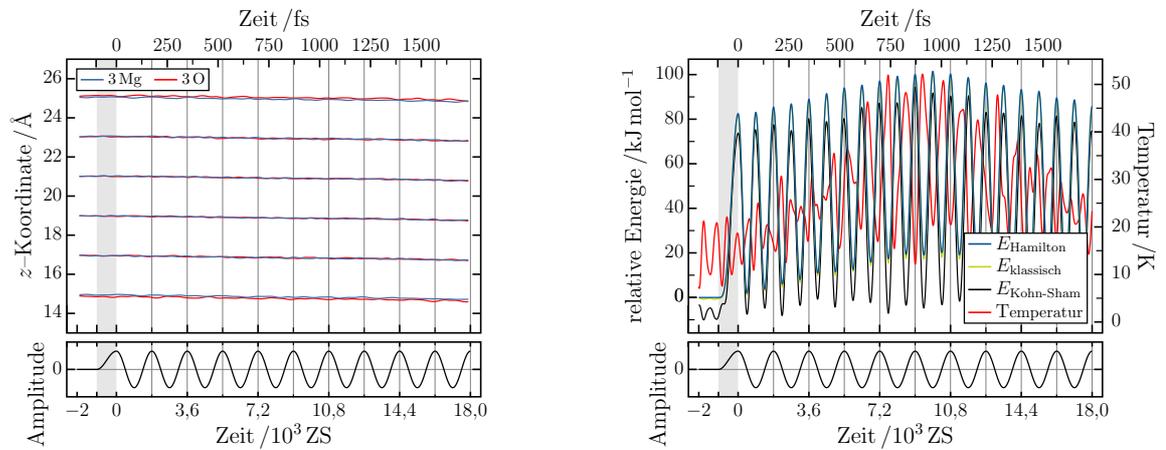
c) Anregungsfrequenz: 10,3 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

Abbildung A.22.: $(\text{MgO})_{3 \cdot 6}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 12,9 THz, 11,5 THz und 10,3 THz

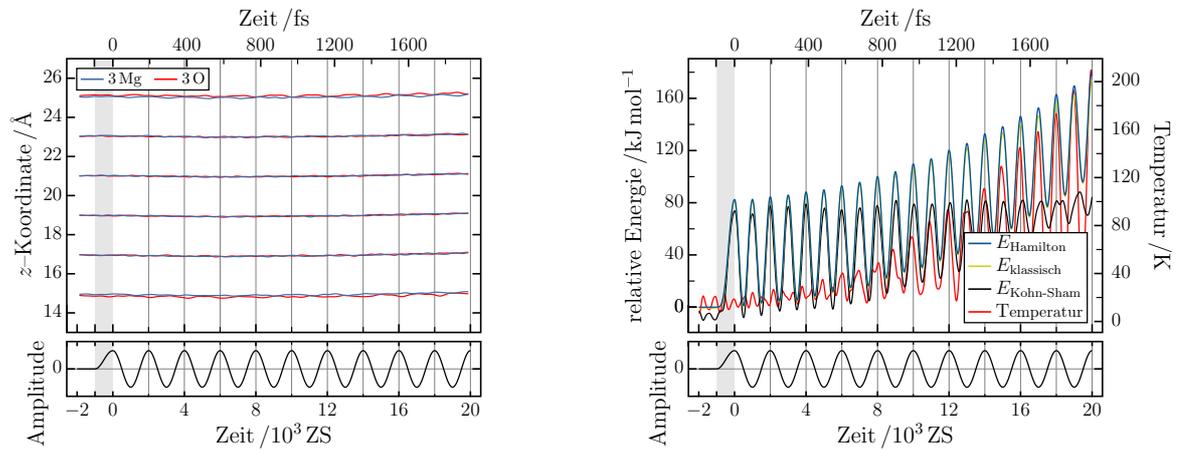
A. Anhang zum Kapitel 6



a) Anregungsfrequenz: 8,7 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

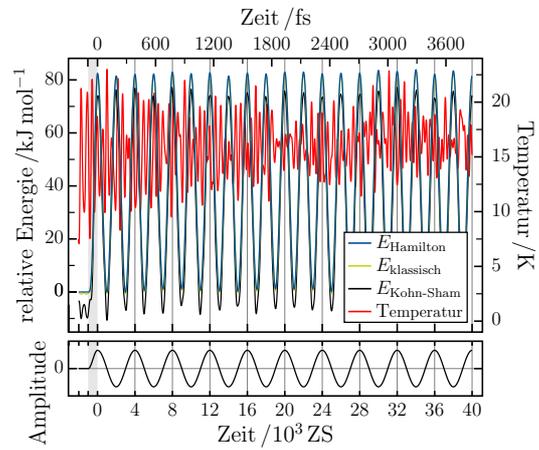
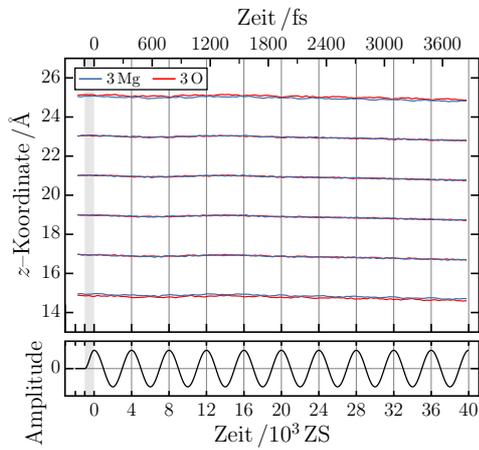


b) Anregungsfrequenz: 5,7 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

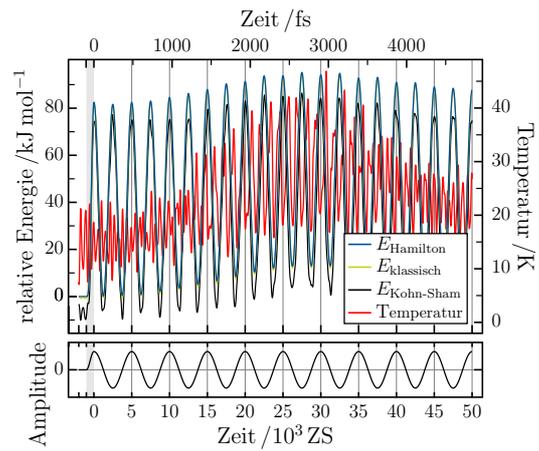
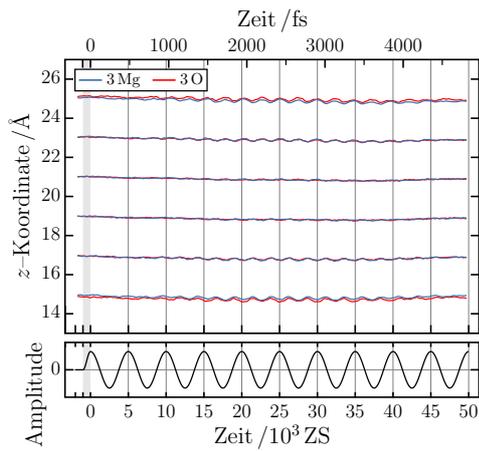


c) Anregungsfrequenz: 5,2 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

Abbildung A.23.: $(\text{MgO})_{3.6}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 8,7 THz, 5,7 THz und 5,2 THz



a) Anregungsfrequenz: 2,6 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 2,0 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

Abbildung A.24.: $(\text{MgO})_{3,6}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 2,6 THz und 2,0 THz

A. Anhang zum Kapitel 6

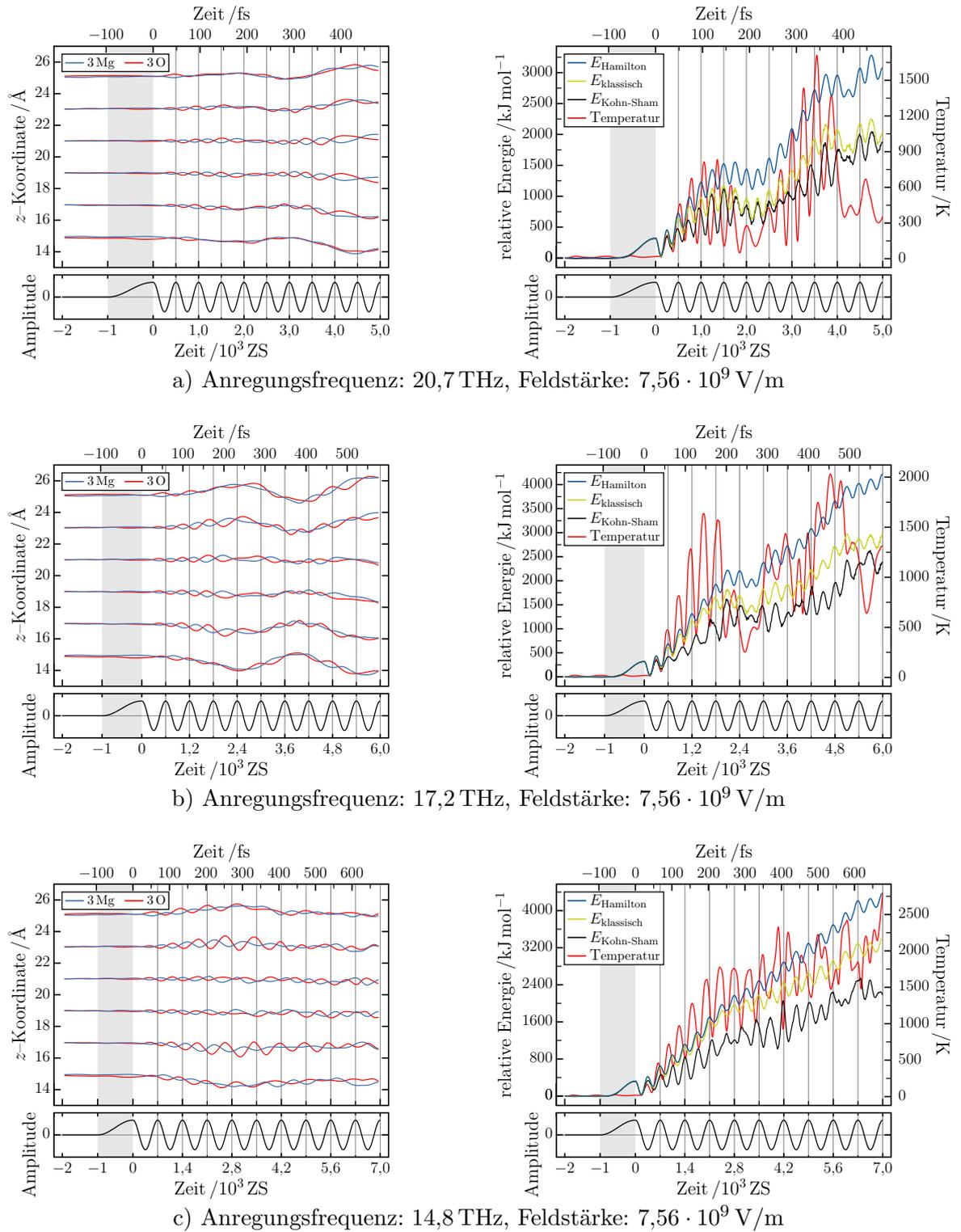
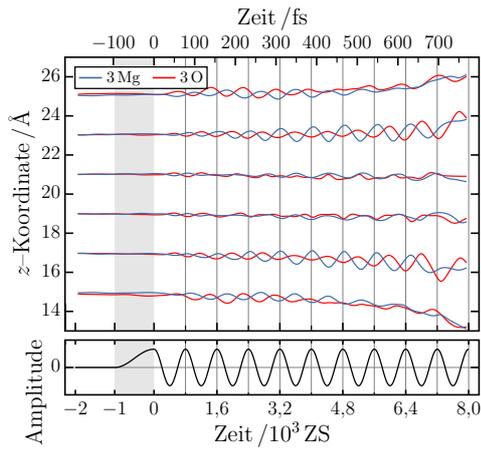
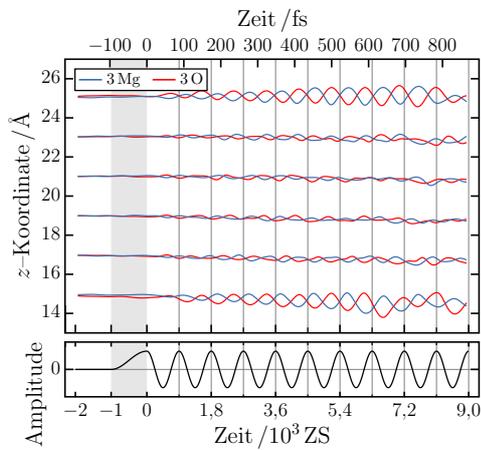
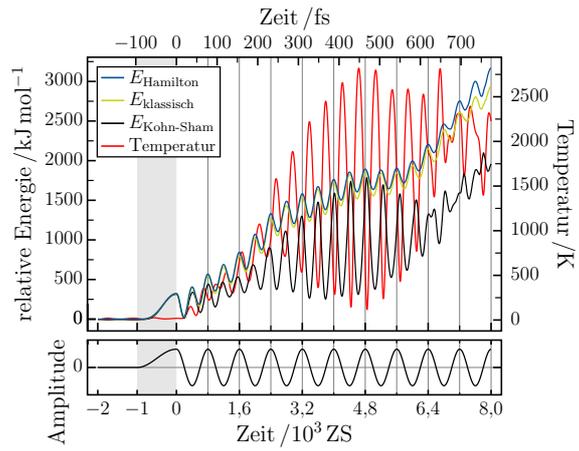


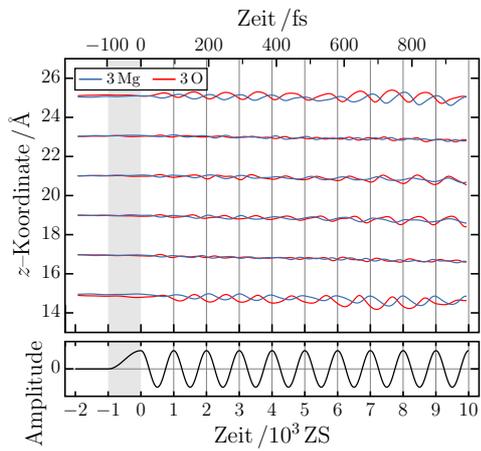
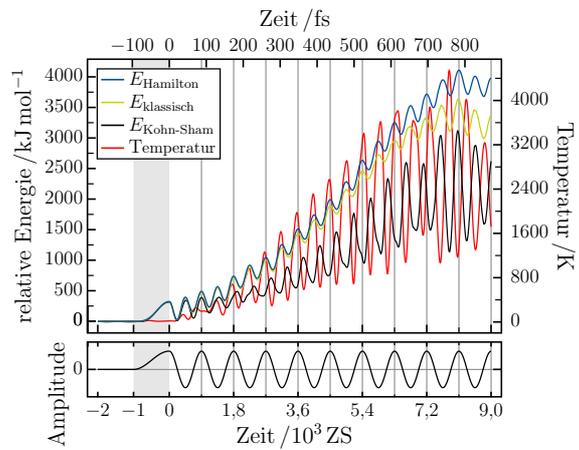
Abbildung A.25.: $(\text{MgO})_{3.6}$ -Nanoröhrchen,
 Feldstärke: $7,56 \cdot 10^9$ V/m,
 Anregungsfrequenzen: 20,7 THz, 17,2 THz und 14,8 THz



a) Anregungsfrequenz: 12,9 THz, Feldstärke: $7,56 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 11,5 THz, Feldstärke: $7,56 \cdot 10^9$ V/m



c) Anregungsfrequenz: 10,3 THz, Feldstärke: $7,56 \cdot 10^9$ V/m

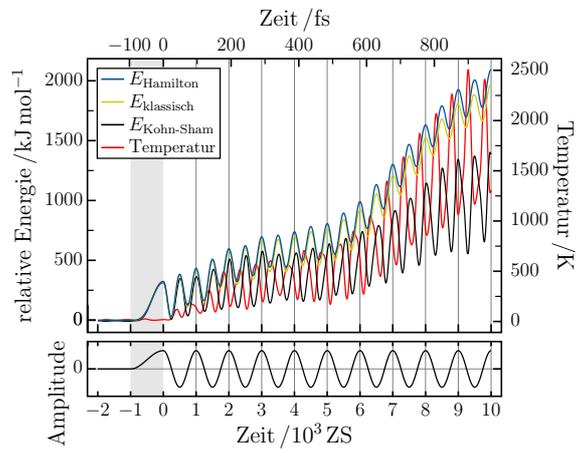


Abbildung A.26.: (MgO)_{3,6}-Nanoröhrchen,
Feldstärke: $7,56 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 12,9 THz, 11,5 THz und 10,3 THz

A. Anhang zum Kapitel 6

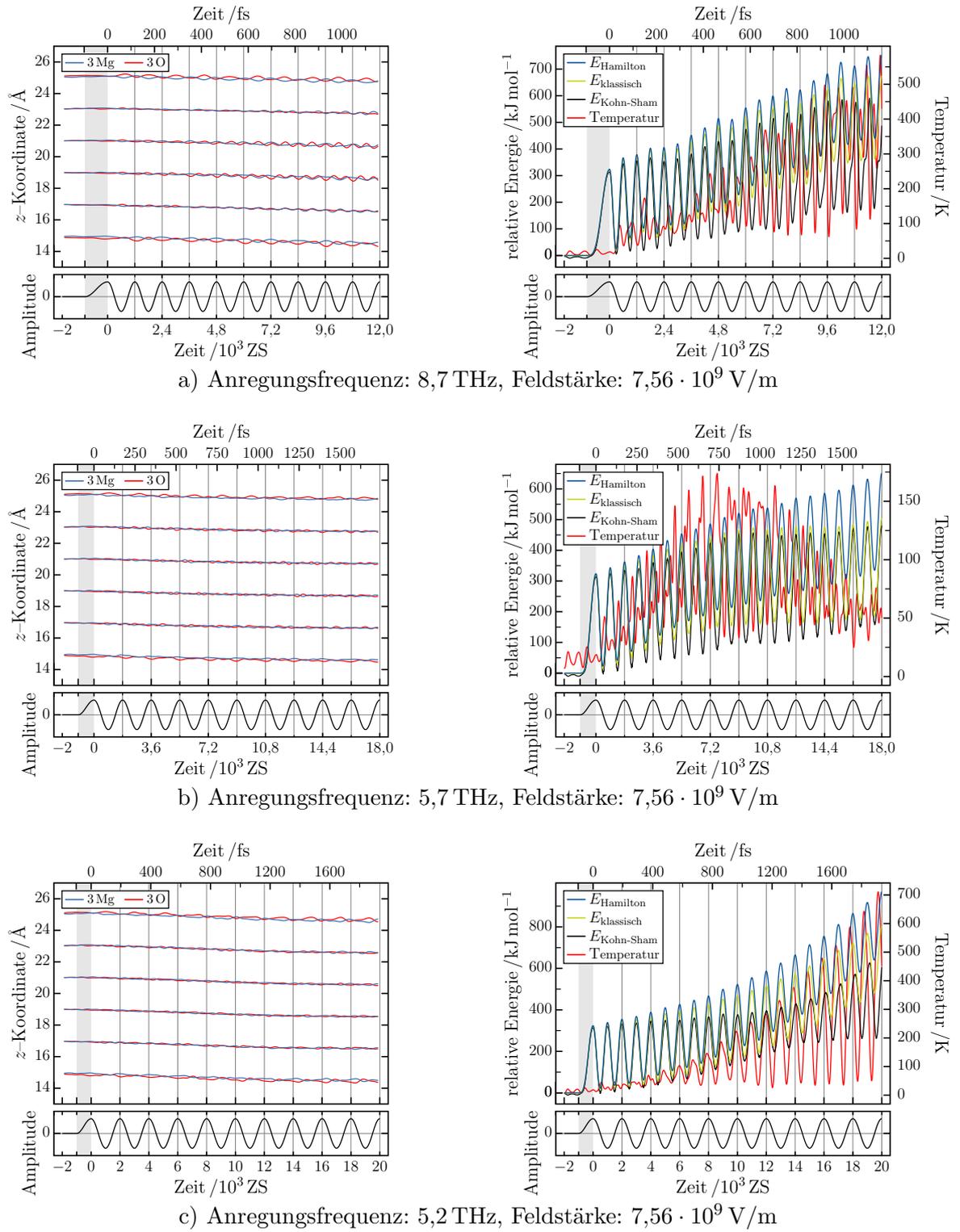
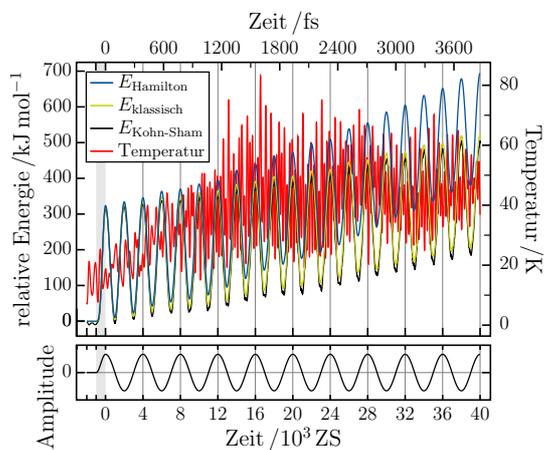
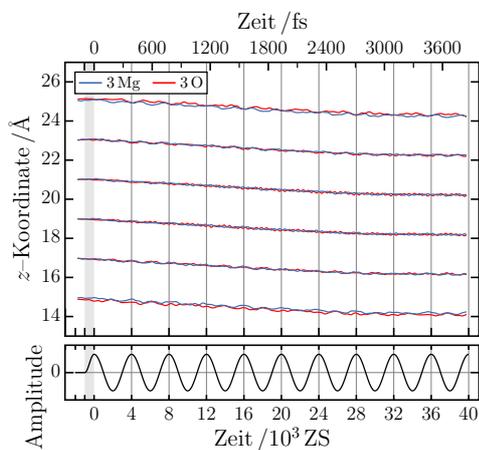
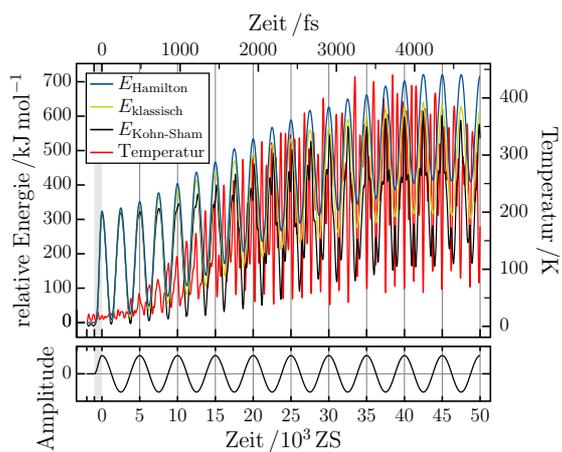
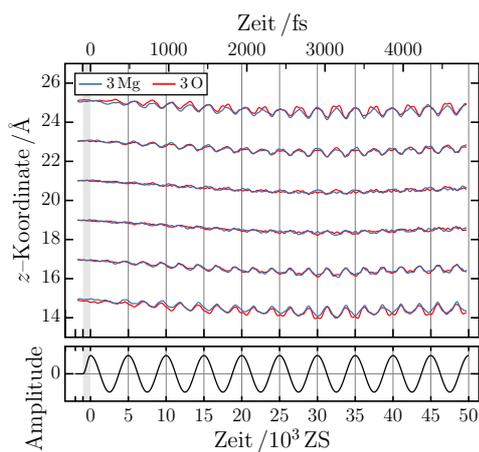


Abbildung A.27.: $(\text{MgO})_{3.6}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $7,56 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 8,7 THz, 5,7 THz und 5,2 THz



a) Anregungsfrequenz: 2,6 THz, Feldstärke: $7,56 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 2,0 THz, Feldstärke: $7,56 \cdot 10^9$ V/m

Abbildung A.28.: $(\text{MgO})_{3,6}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $7,56 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 2,6 THz und 2,0 THz

A.1. Anhang zum Abschnitt 6.3

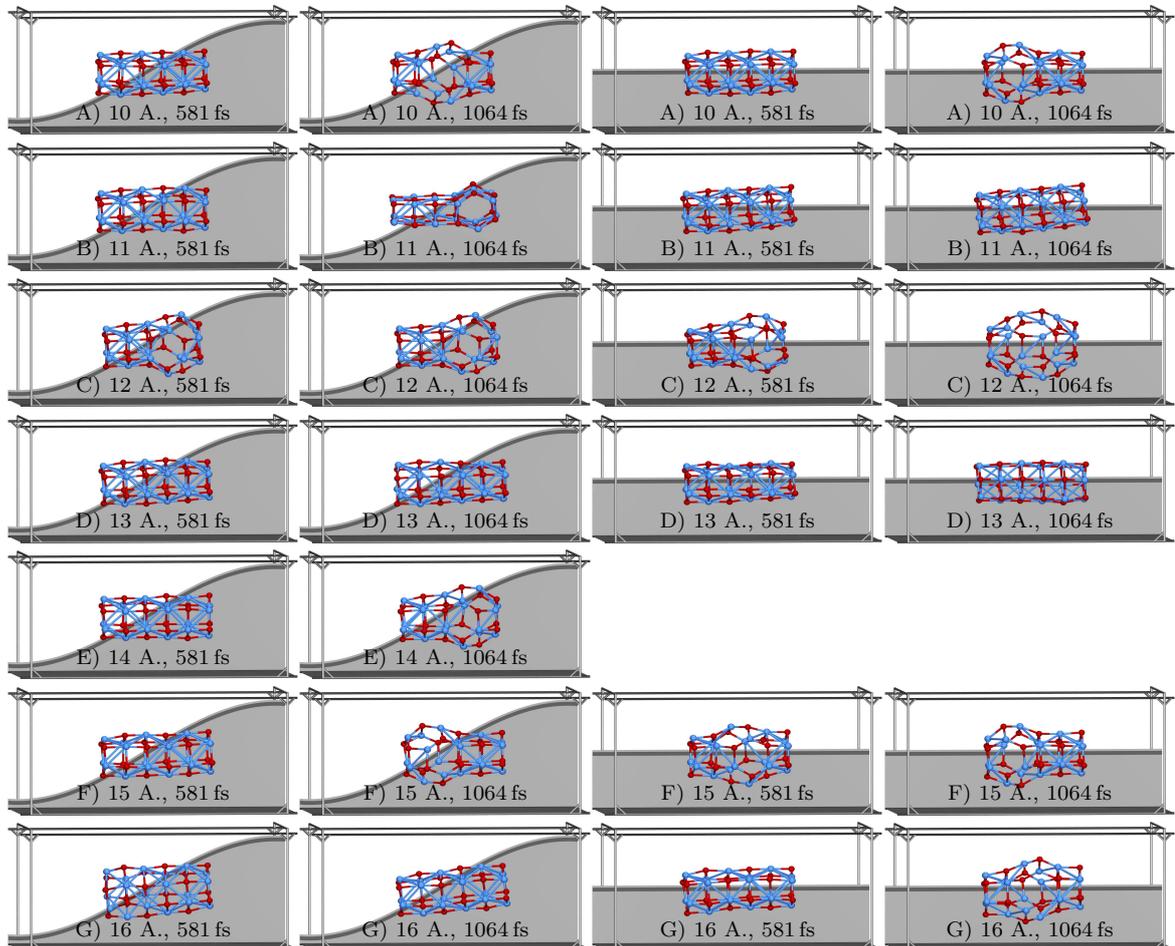


Abbildung A.29.: In den Bildern sind die Ergebnisse des simulated annealing Verfahrens, bei dem die Anregung durch das zeitlich veränderliche elektrische Feld geschieht und das im Abschnitt 6.3 vorgestellt wurde, dargestellt. Das $(\text{MgO})_{3.6}$ -Nanoröhrchen ist mit einer Anzahl zwischen 10 und 16 Anregungszillation (A.) mit einer Anregungsfrequenz von 11,5 THz und einer Feldstärke von $3,78 \cdot 10^9$ V/m erhitzt worden. Vor dem Annealing wurde das System 581 fs bzw. 1064 fs mit eingeschaltetem oder ausgeschaltetem elektrischen Feld sich überlassen. Die Simulation E mit ausgeschaltetem elektrischem Feld sind nicht dargestellt, da das Nanoröhrchen mit sich selber wechselwirkt. (Mg: blau, O: rot, graue Fläche im Hintergrund: Quelldichte)

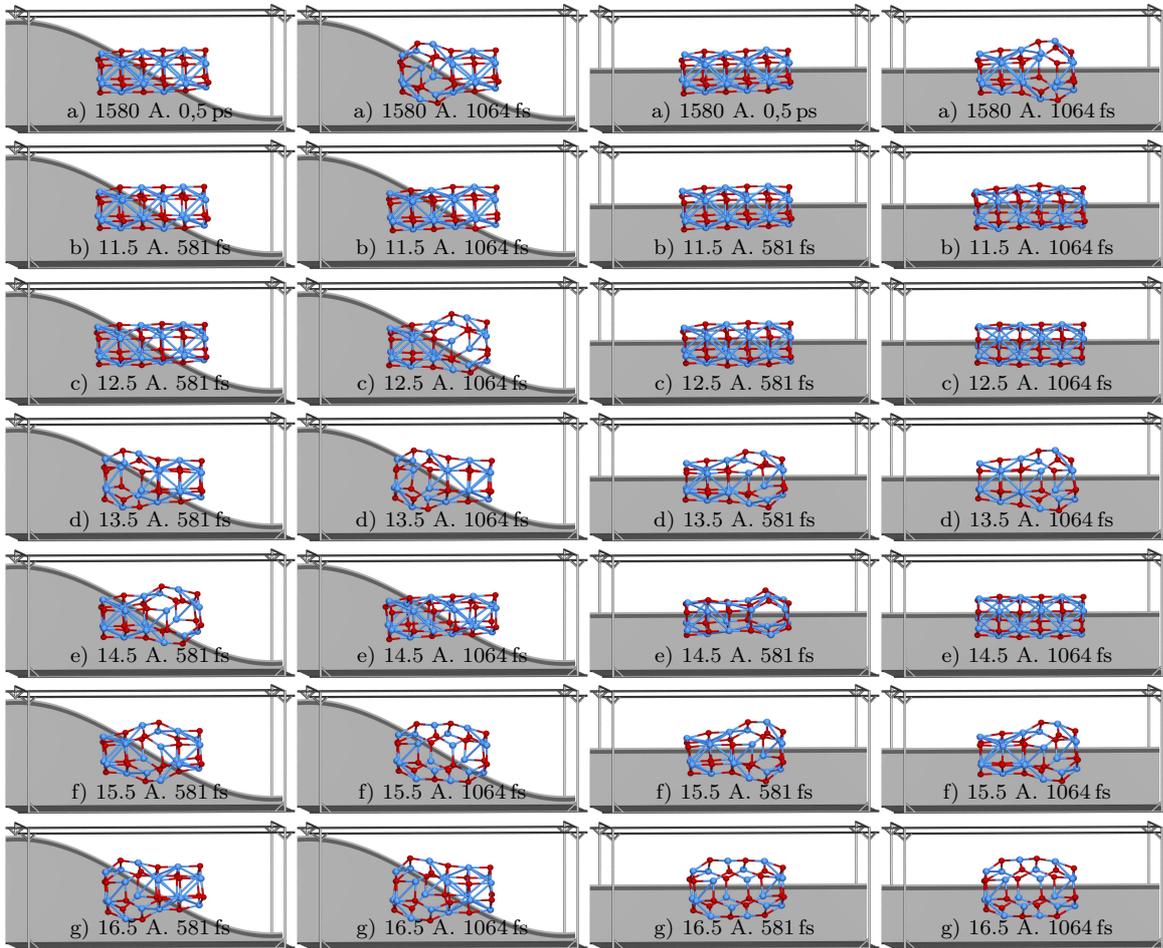


Abbildung A.30.: Für die allgemeine Erläuterung siehe A.29. Nur hier ist die Anzahl der Anregungszillation halbzahlig und die höchste Anzahl ist 16.5. Dies führt dazu, dass das elektrische Feld in die andere Richtung zeigt.

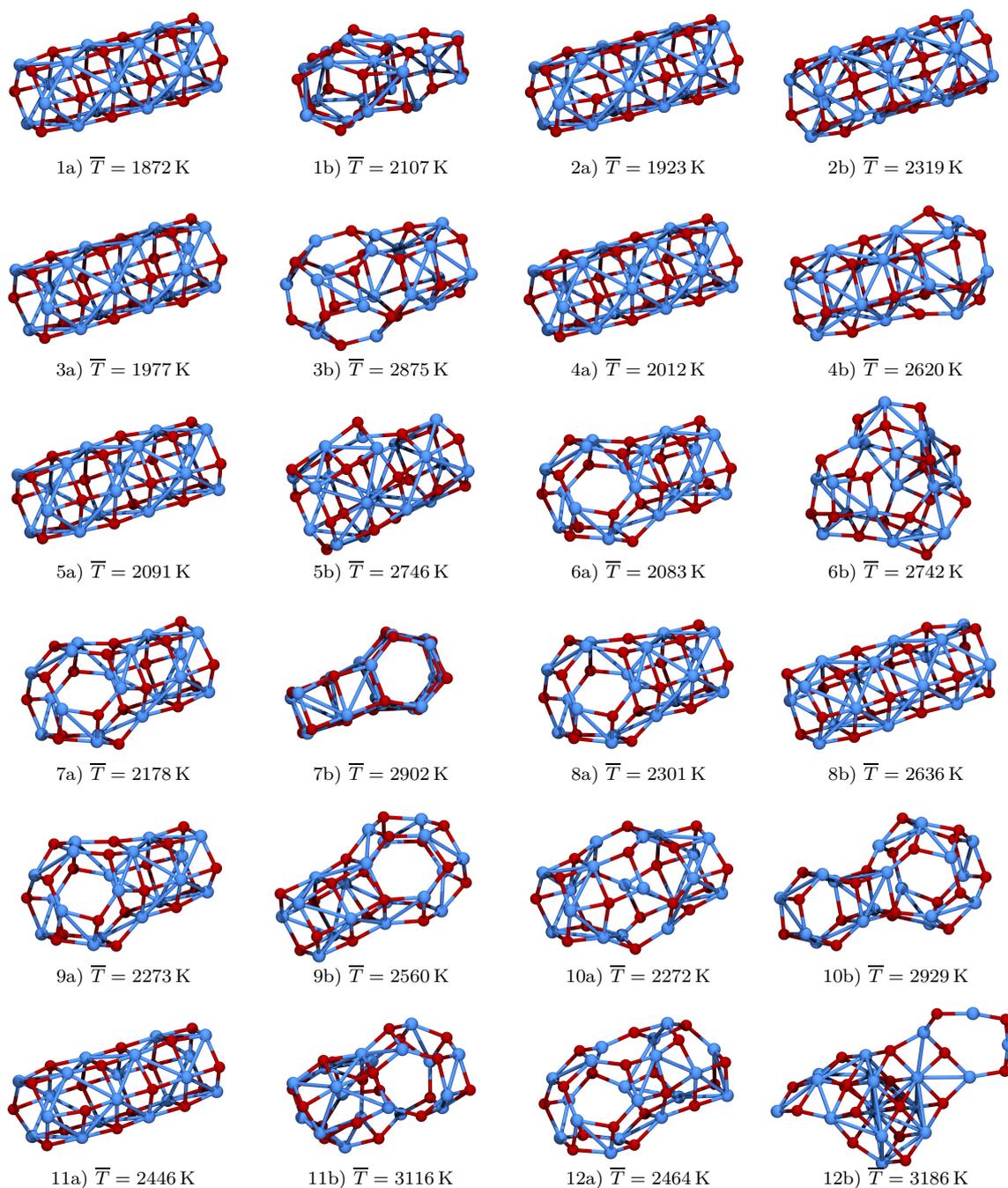


Abbildung A.31.: Die Bilder zeigen die Ergebnisse von simulated-annealing Simulationen. Es wurden durch Neustarten mit einer neuen Temperatur unterschiedliche Ausgangszustände erreicht.

B. Anhang zum Kapitel 7

Liste der Anlage zu den Abschnitten 7.2.1–7.3

Anlage zum Abschnitt 7.2.1 [Li(MgO)_{3,6}-Nanoröhrchen]

B.1	Li(MgO) _{3,6}	0,76 · 10 ⁹ V/m, 3,78 · 10 ⁹ V/m, 7,56 · 10 ⁹ V/m
B.2	Li(MgO) _{3,6}	1,52 · 10 ⁹ V/m, 2,27 · 10 ⁹ V/m, 3,02 · 10 ⁹ V/m

Anlage zum 7.2.2 [Li(MgO)_{4,6}-Nanoröhrchen]

B.3	Li(MgO) _{3,6}	0,76 · 10 ⁹ V/m, 3,78 · 10 ⁹ V/m, 7,56 · 10 ⁹ V/m
B.4	Li(MgO) _{3,6}	17,2 THz, 11,5 THz, 8,6 THz
B.5	(MgO) _{3,6}	17,2 THz und 14,8 THz
B.6	(MgO) _{3,6}	12,9 THz, 11,5 THz und 10,3 THz
B.7	(MgO) _{3,6}	8,7 THz, 5,7 THz und 5,2 THz
B.8	(MgO) _{3,6}	2,6 THz und 2,0 THz

Anlage zum Abschnitt 7.2.3 [Li(MgO)_{(3+2)·6}-Nanodoppelröhrchen]

B.9	Li(MgO) _{(3+2)·6}	0,76 · 10 ⁹ V/m, 3,78 · 10 ⁹ V/m, 7,56 · 10 ⁹ V/m
B.10	Li(MgO) _{(3+2)·6}	1,52 · 10 ⁹ V/m, 2,27 · 10 ⁹ V/m, 3,02 · 10 ⁹ V/m
B.11	Li(MgO) _{(3+2)·6}	0,38 · 10 ⁹ V/m, 1,51 · 10 ⁹ V/m, 0,76 · 10 ⁹ V/m [†]
B.12	(MgO) _{(3+2)·6}	17,2 THz und 14,8 THz
B.13	(MgO) _{(3+2)·6}	12,9 THz, 11,5 THz und 10,3 THz
B.14	(MgO) _{(3+2)·6}	8,7 THz, 5,7 THz und 5,2 THz
B.15	(MgO) _{(3+2)·6}	2,6 THz und 2,0 THz

Anlage zum Abschnitt 7.3 [LiF(MgO)_{3,6}-Nanoröhrchen]

B.16	LiF(MgO) _{3,6}	0,76 · 10 ⁹ V/m, 3,78 · 10 ⁹ V/m, 7,56 · 10 ⁹ V/m
B.17	LiF(MgO) _{3,6}	0,76 · 10 ⁹ V/m [†] , 3,78 · 10 ⁹ V/m [†] , 7,56 · 10 ⁹ V/m [†]
B.18	LiF(MgO) _{3,6}	17,2 THz, 11,5 THz, 8,6 THz

[†] Die Quelldichte des elektrischen Feldes ist nicht um 180° verschoben.

B. Anhang zum Kapitel 7

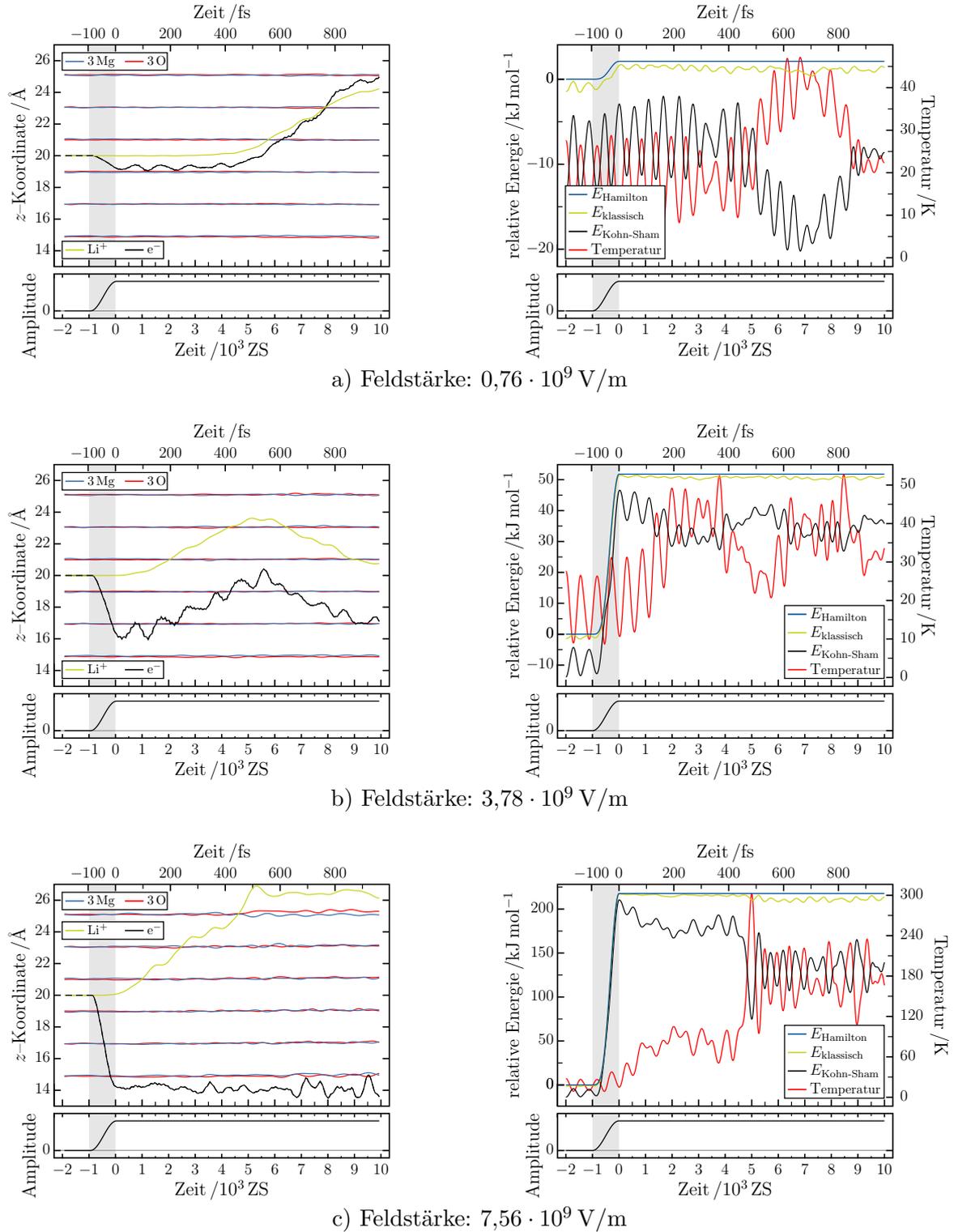
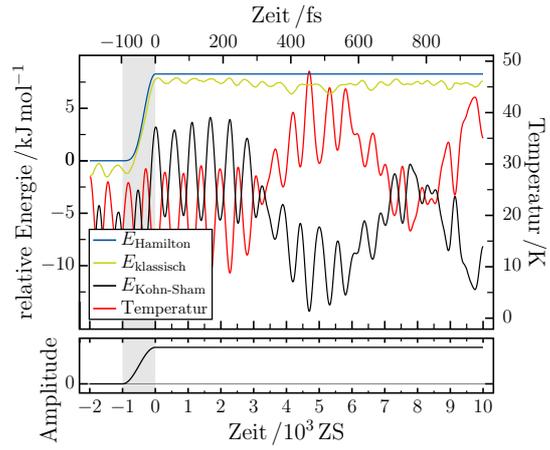
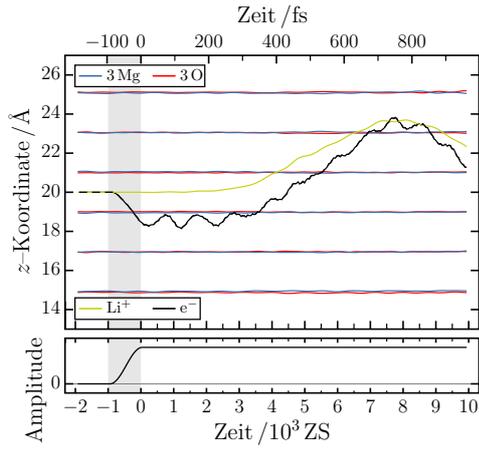
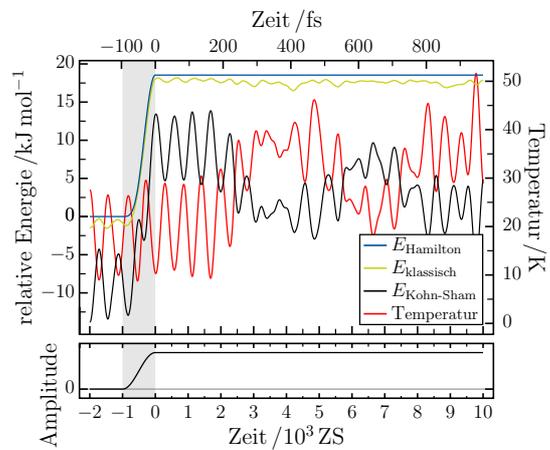
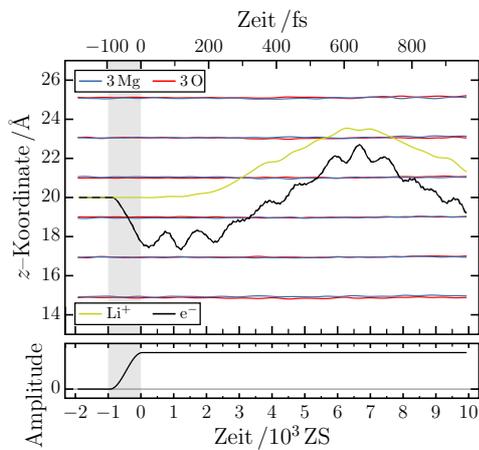


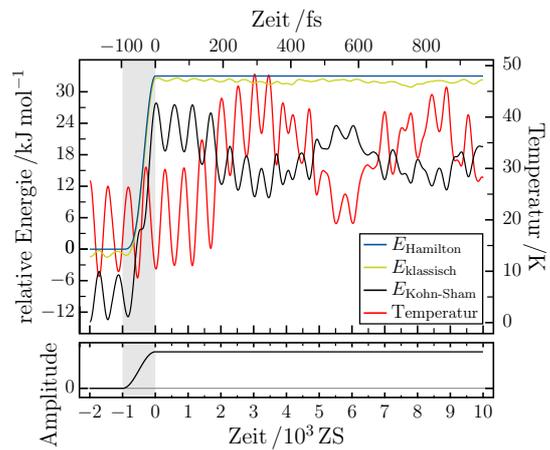
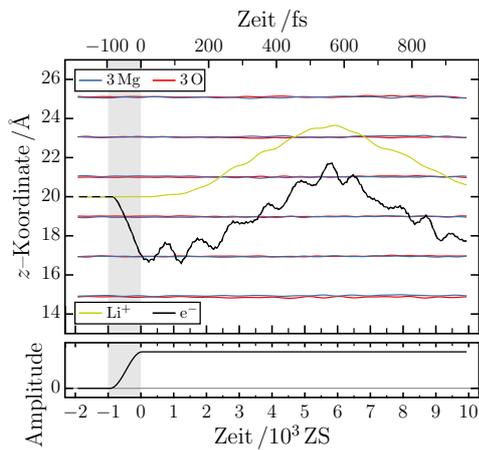
Abbildung B.1.: $\text{Li}(\text{MgO})_{3.6}$
 Feldstärken: $0,76 \cdot 10^9$ V/m, $3,78 \cdot 10^9$ V/m, $7,56 \cdot 10^9$ V/m



a) Feldstärke: $1,52 \cdot 10^9$ V/m



b) Feldstärke: $2,27 \cdot 10^9$ V/m



c) Feldstärke: $3,02 \cdot 10^9$ V/m

Abbildung B.2.: $\text{Li}(\text{MgO})_{3.6}$

Feldstärken: $1,52 \cdot 10^9$ V/m, $2,27 \cdot 10^9$ V/m, $3,02 \cdot 10^9$ V/m

B. Anhang zum Kapitel 7

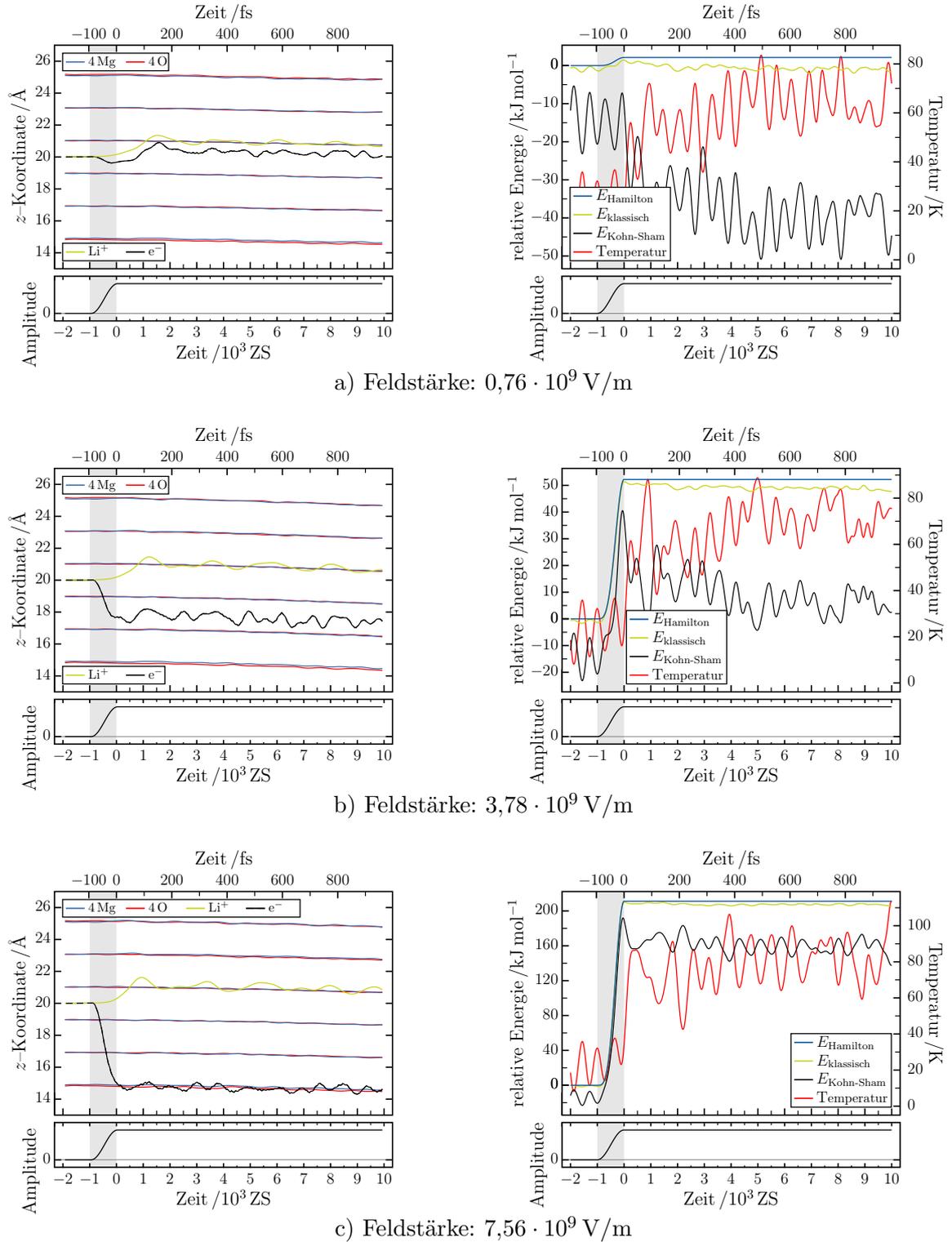
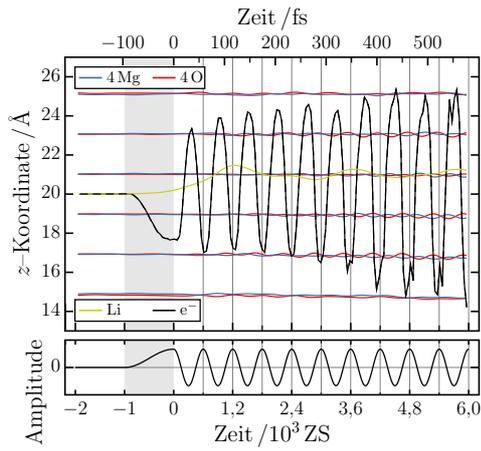
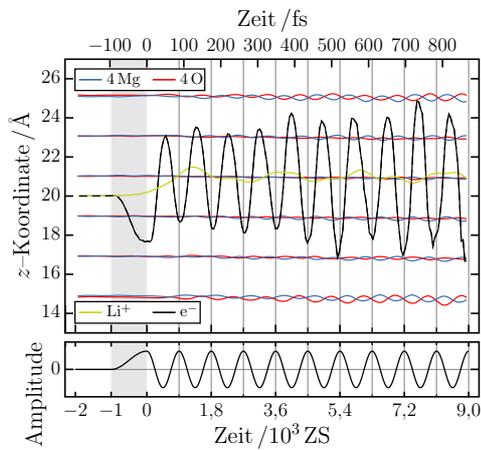
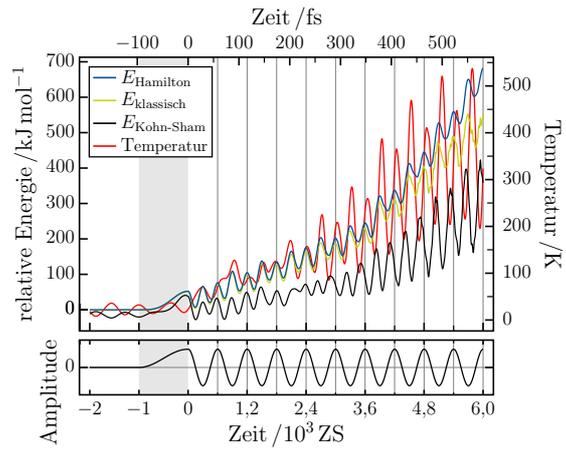


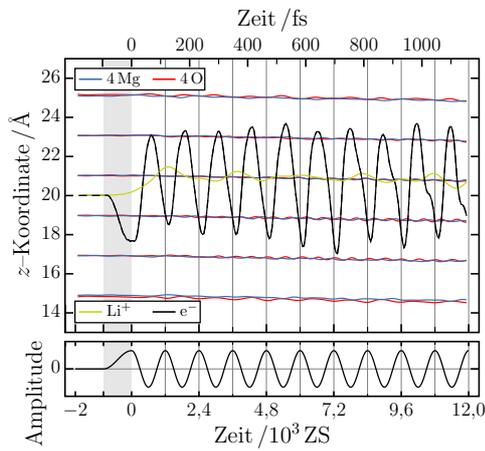
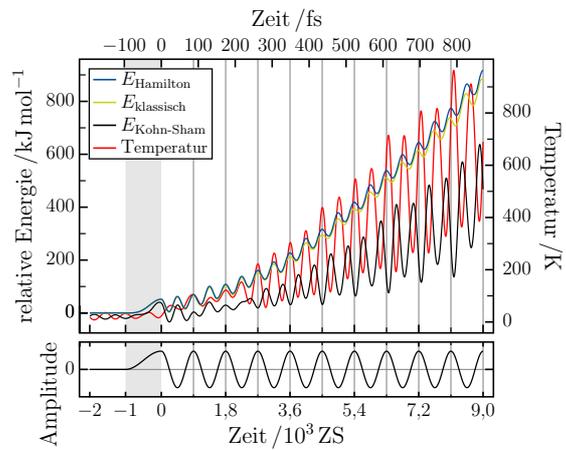
Abbildung B.3.: $\text{Li}(\text{MgO})_{4.6}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $0,76 \cdot 10^9 \text{ V/m}$, $3,78 \cdot 10^9 \text{ V/m}$, $7,56 \cdot 10^9 \text{ V/m}$



a) Anregungsfrequenz: 17,2 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 11,5 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



c) Anregungsfrequenz: 8,6 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

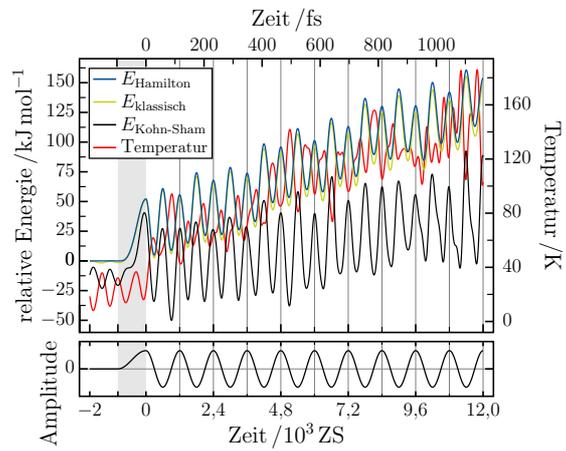
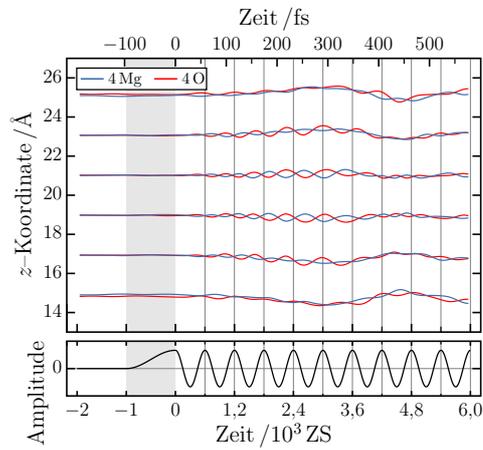
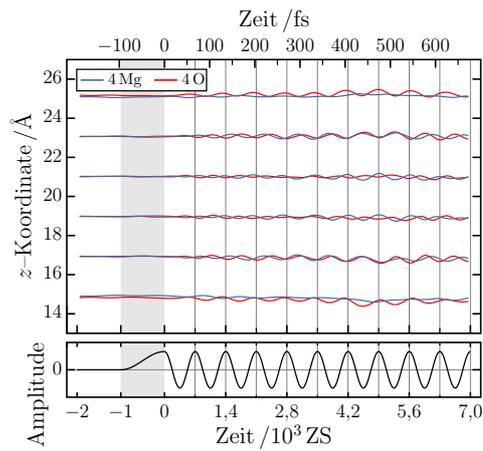
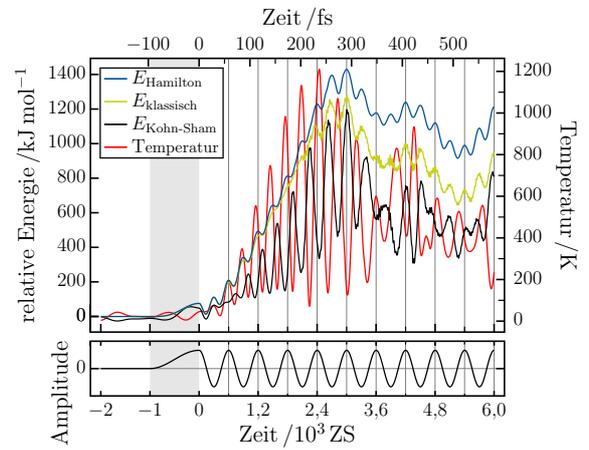


Abbildung B.4.: $\text{Li}(\text{MgO})_{4.6}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: 10^9 V/m
Anregungsfrequenzen: 17,2 THz, 11,5 THz, 8,6 THz



a) Anregungsfrequenz: 17,2 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 14,8 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

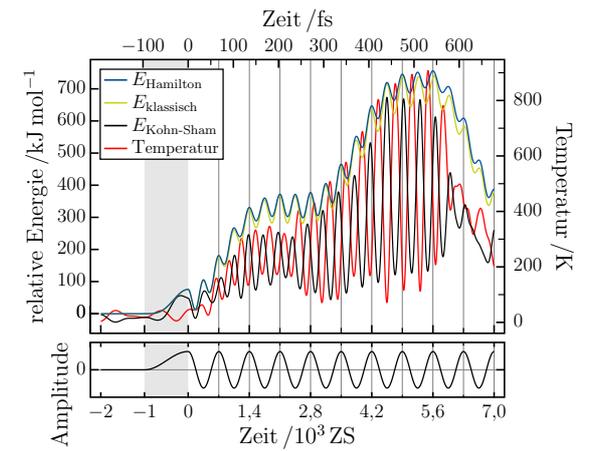
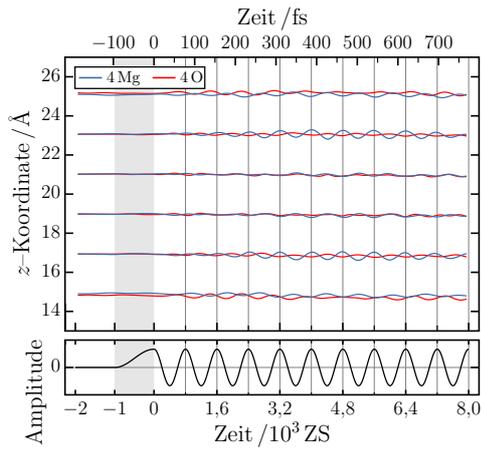
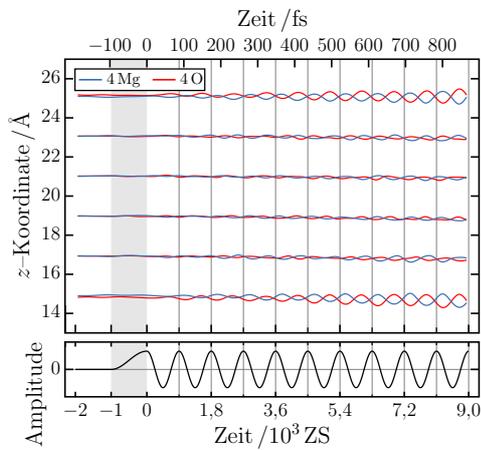
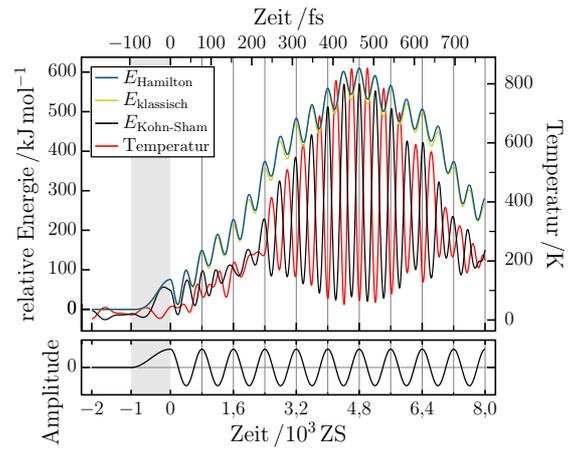


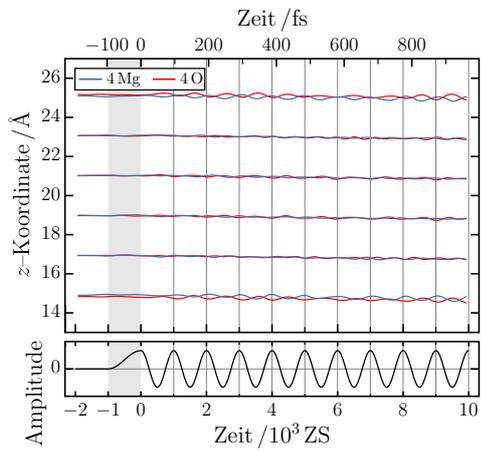
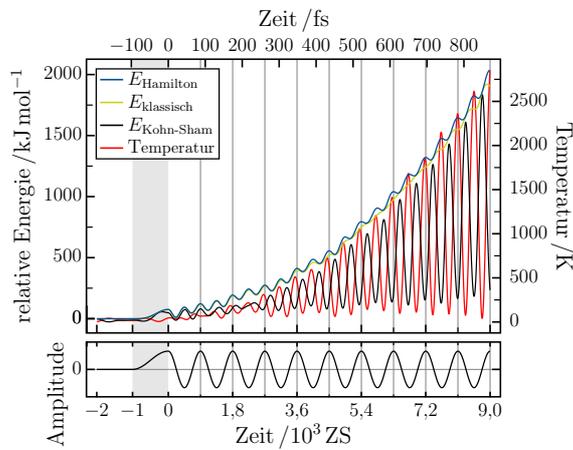
Abbildung B.5.: (MgO)_{4.6}-Nanoröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 11,5 THz, 8,6 THz



a) Anregungsfrequenz: 12,9 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 11,5 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



c) Anregungsfrequenz: 10,3 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

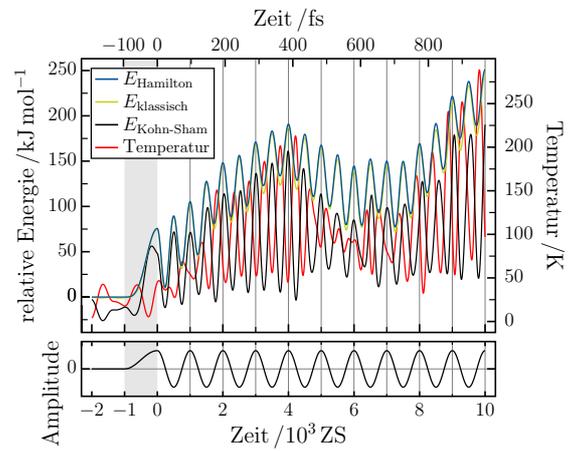


Abbildung B.6.: $(\text{MgO})_{4 \cdot 6}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 12,9 THz, 11,5 THz und 10,3 THz

B. Anhang zum Kapitel 7

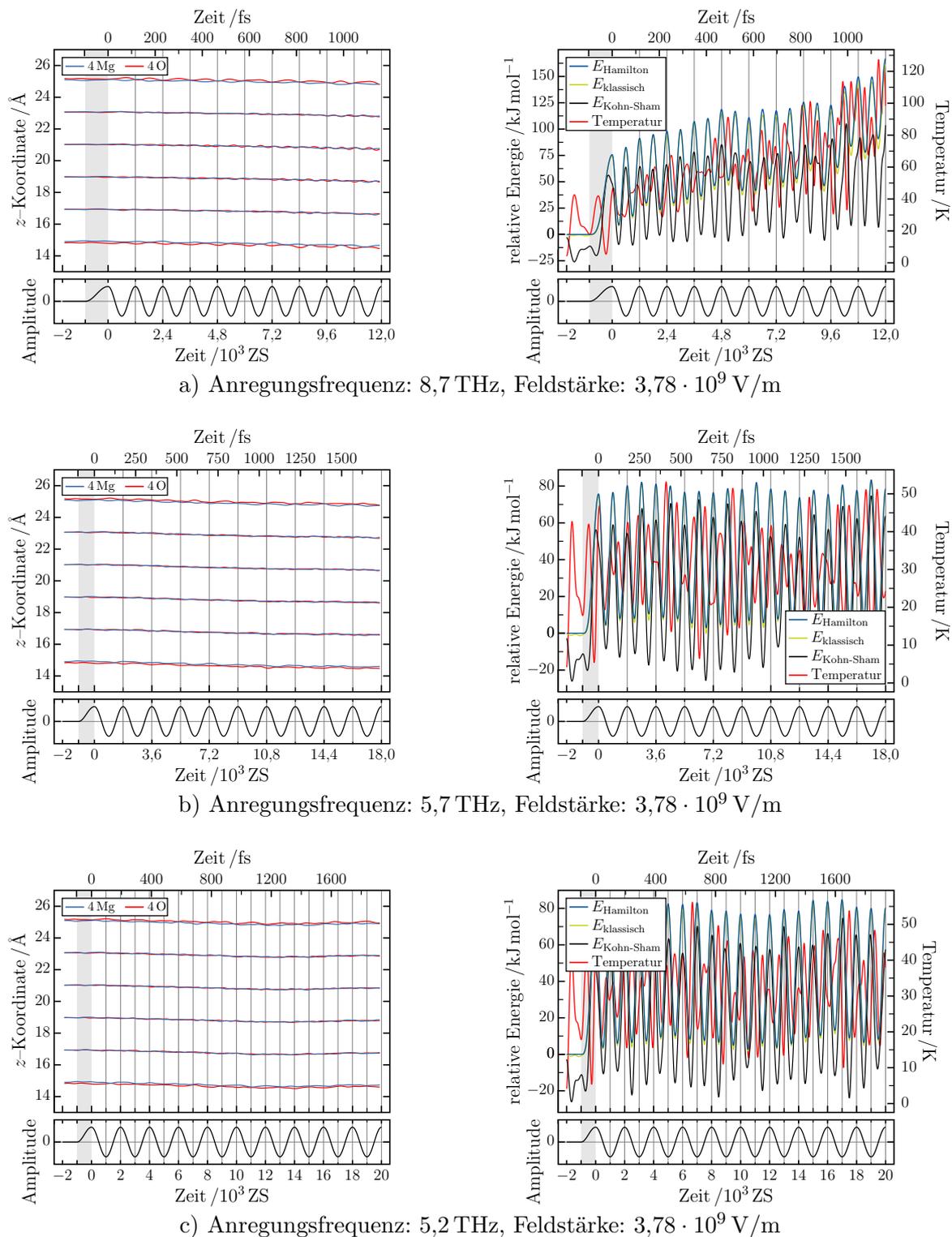
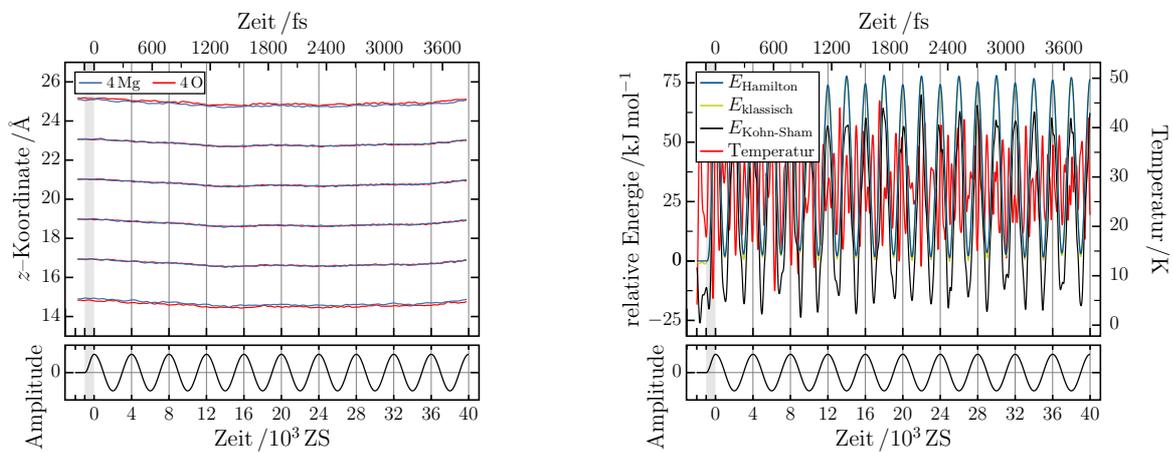
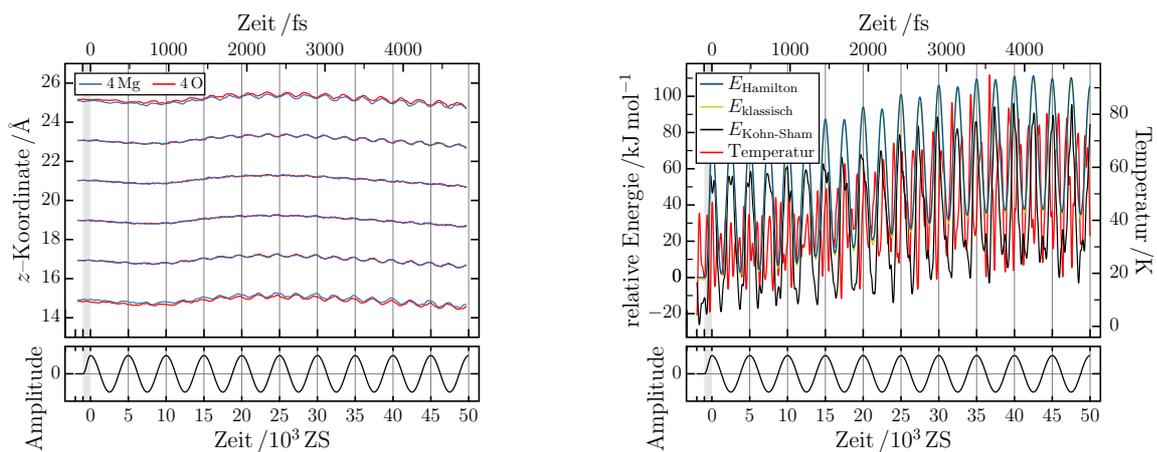


Abbildung B.7.: $(\text{MgO})_{4.6}$ -Nanoröhrchen,
 Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
 Anregungsfrequenzen: 8,7 THz, 5,7 THz und 5,2 THz



a) Anregungsfrequenz: 2,6 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 2,0 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

Abbildung B.8.: $(\text{MgO})_{4 \cdot 6}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 2,6 THz und 2,0 THz

B. Anhang zum Kapitel 7

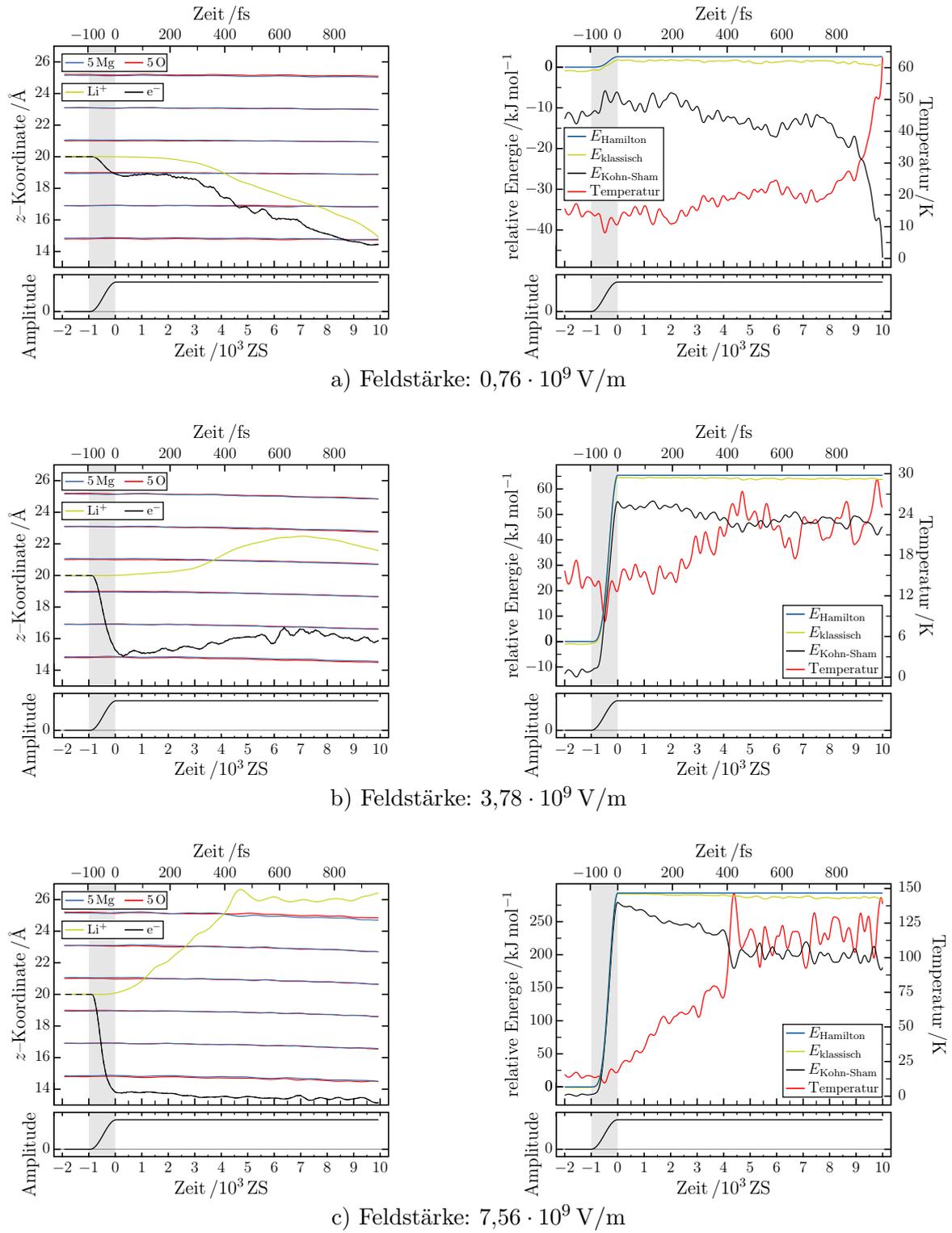
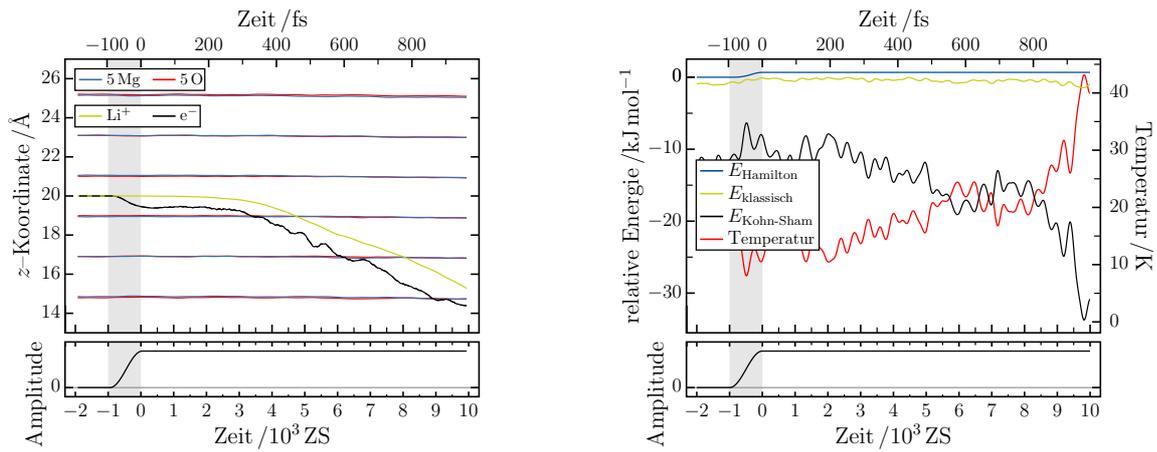
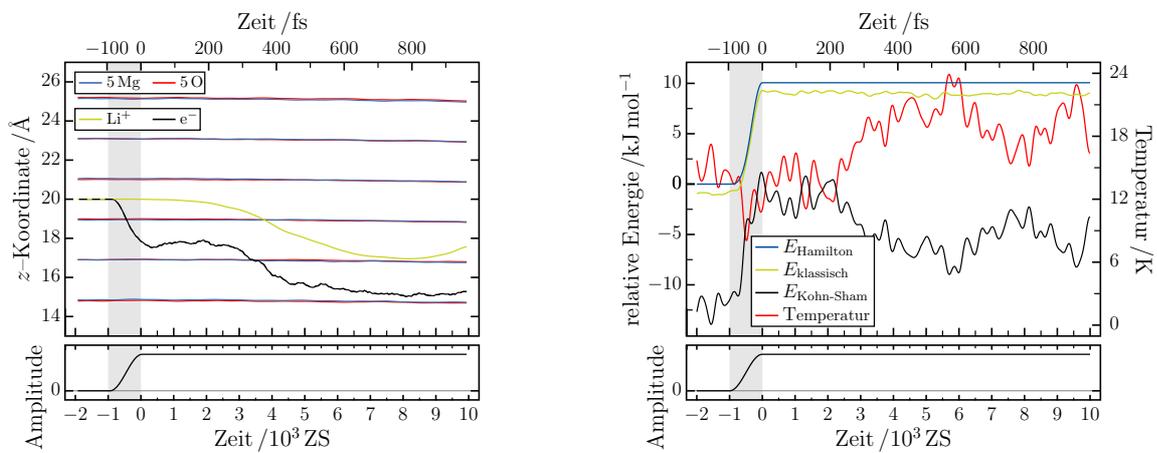


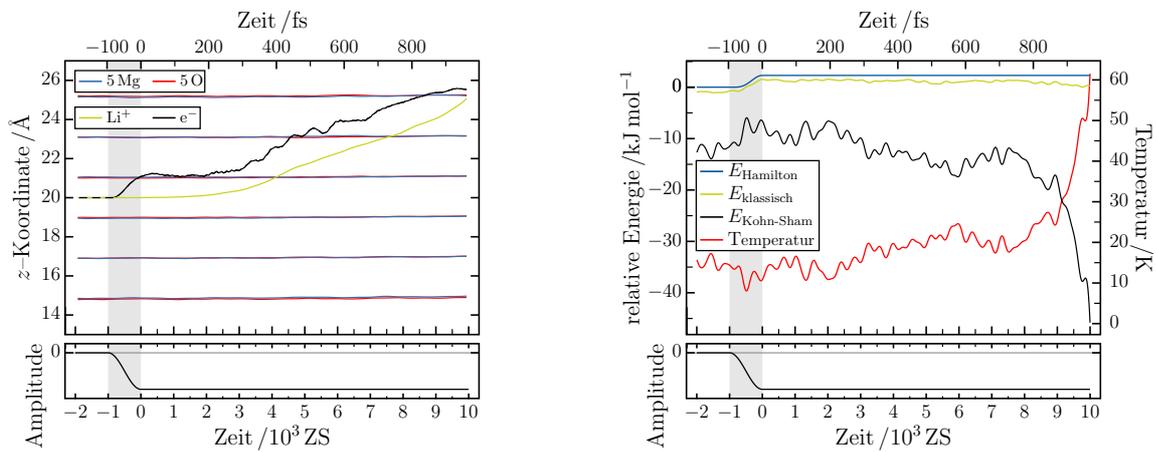
Abbildung B.9.: Li(MgO)_{(3+2)·6}-Nanodoppelröhrchen,
Feldstärken: $0,76 \cdot 10^9$ V/m, $3,78 \cdot 10^9$ V/m, $7,56 \cdot 10^9$ V/m



a) Feldstärke: $0,38 \cdot 10^9$ V/m



b) Feldstärke: $1,51 \cdot 10^9$ V/m



c) Feldstärke: $0,76 \cdot 10^9$ V/m

Abbildung B.10.: $\text{Li}(\text{MgO})_{(3+2) \cdot 6}$ -Nanodoppelröhrchen,
Feldstärken: $0,38 \cdot 10^9$ V/m, $1,51 \cdot 10^9$ V/m, $0,76 \cdot 10^9$ V/m

B. Anhang zum Kapitel 7

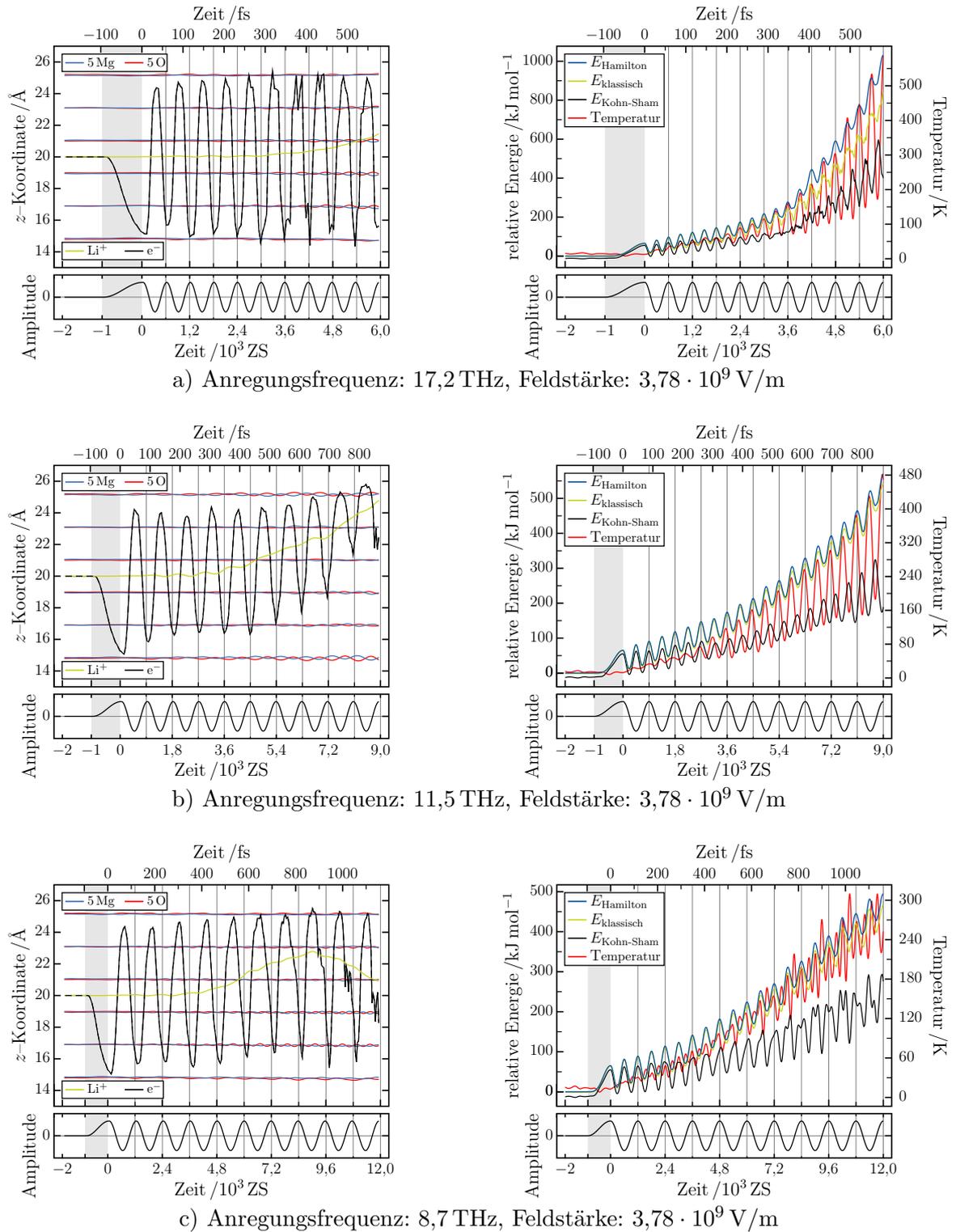
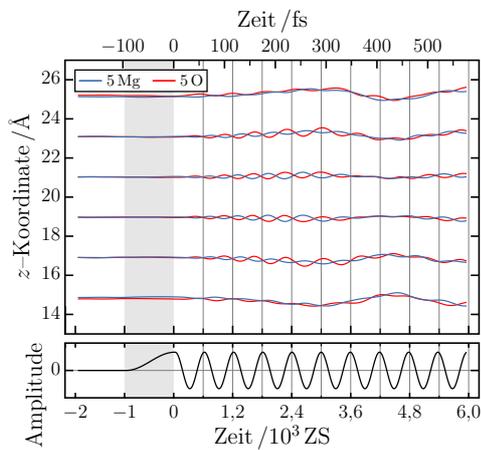
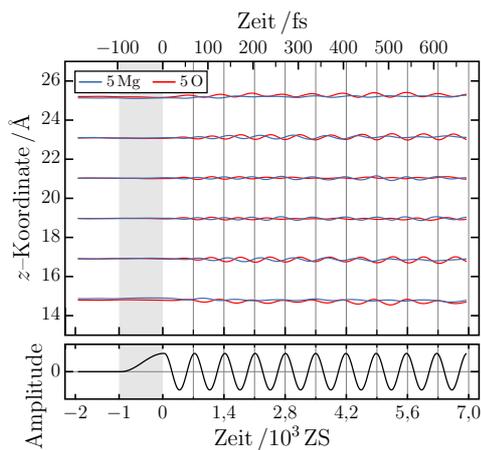
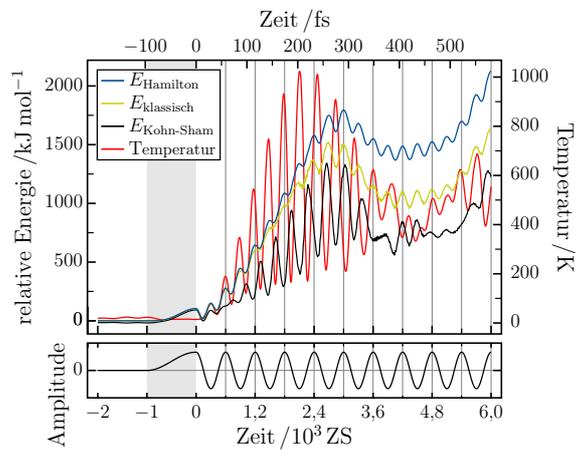


Abbildung B.11.: $\text{Li}(\text{MgO})_{(3+2)\cdot 6}$ -Nanodoppelröhrchen,
 Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
 Anregungsfrequenzen: 17,2 THz, 11,5 THz, 8,7 THz



a) Anregungsfrequenz: 17,2 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 14,8 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

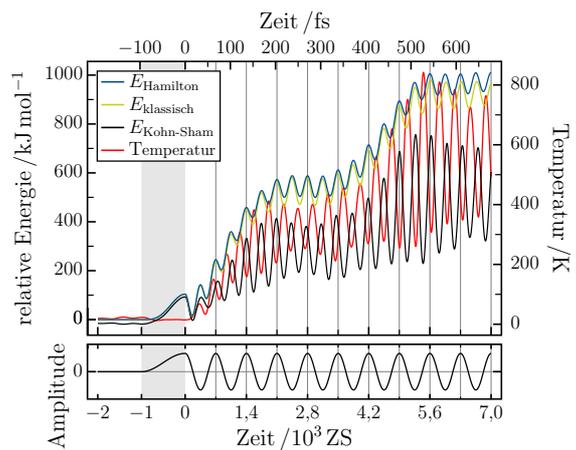


Abbildung B.12.: $(\text{MgO})_{(3+2) \cdot 6}$ -Nanodoppelröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 20,7 THz, 17,2 THz und 14,8 THz

B. Anhang zum Kapitel 7

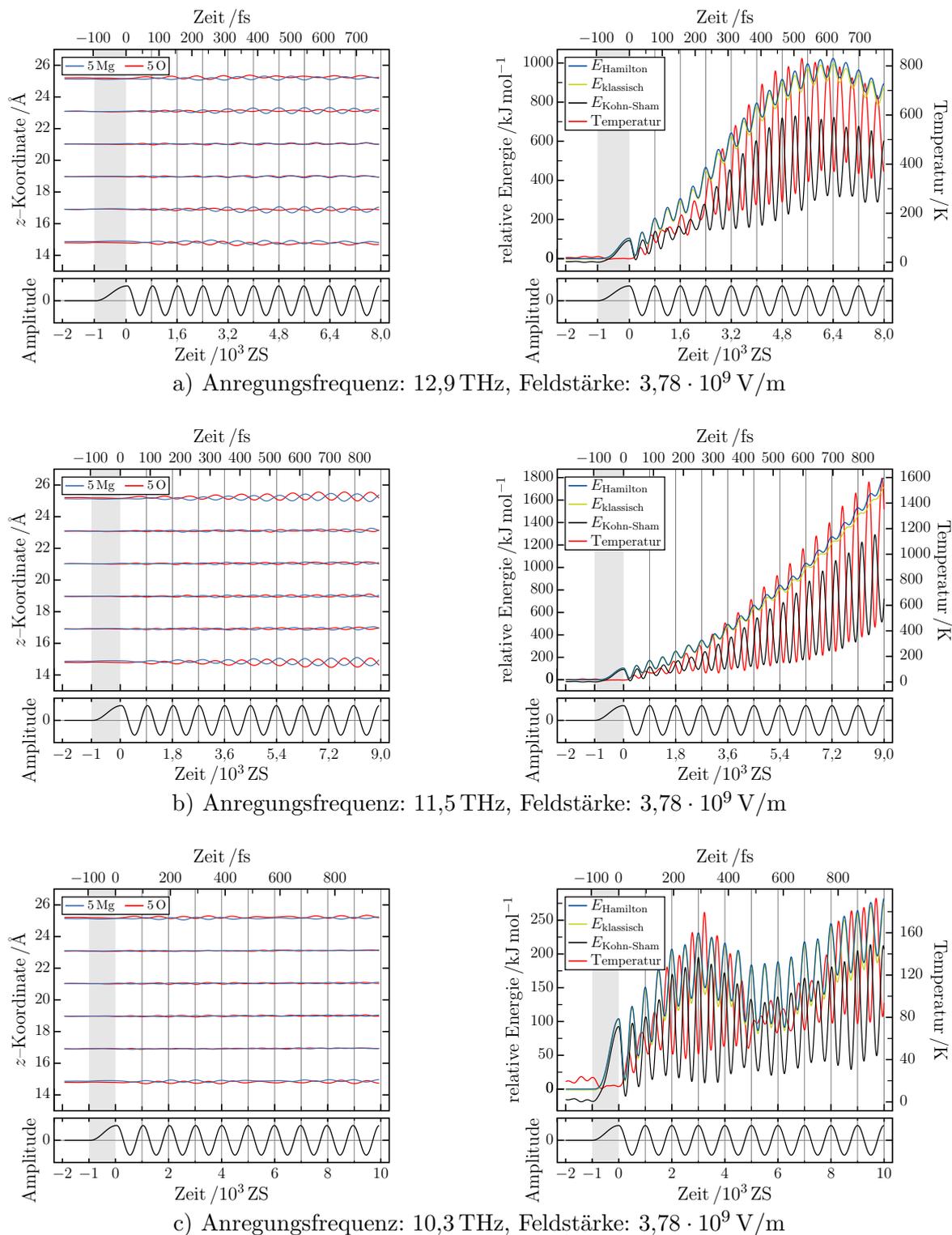
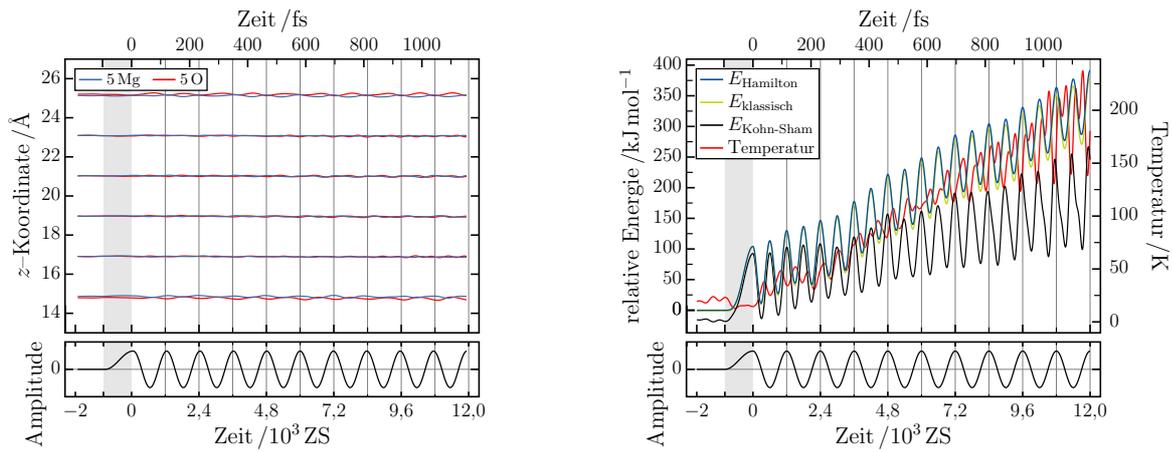
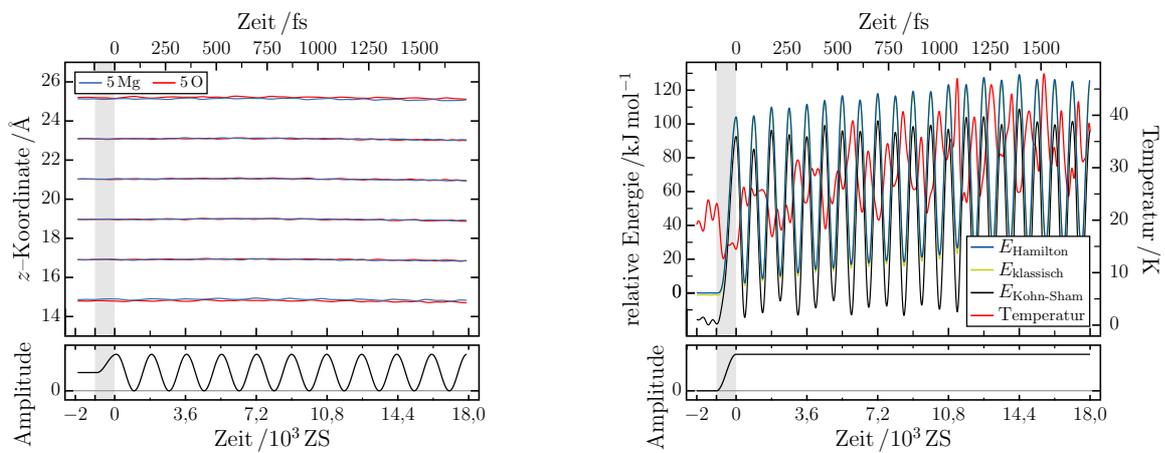


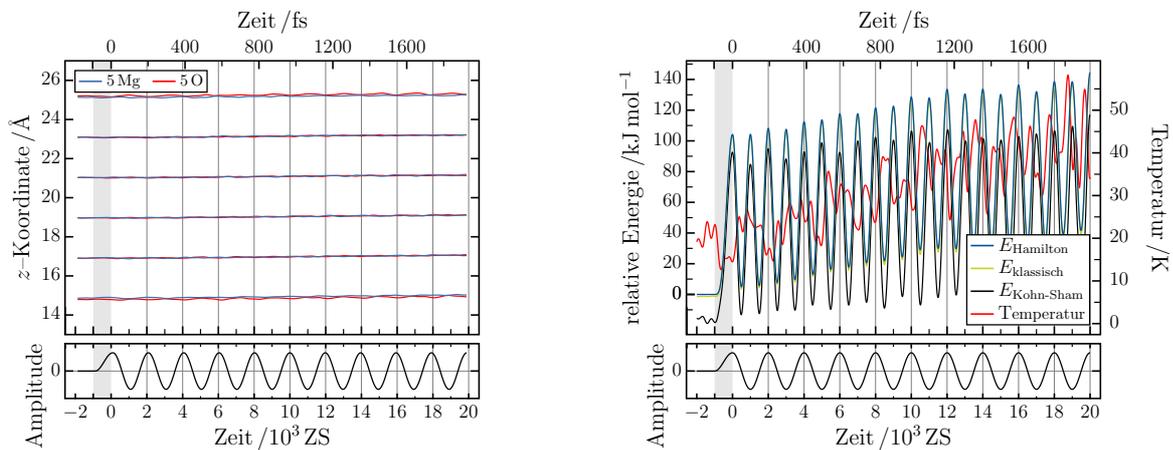
Abbildung B.13.: $(\text{MgO})_{(3+2) \cdot 6}$ -Nanodoppelröhrchen,
 Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
 Anregungsfrequenzen: 12,9 THz, 11,5 THz und 10,3 THz



a) Anregungsfrequenz: 8,7 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

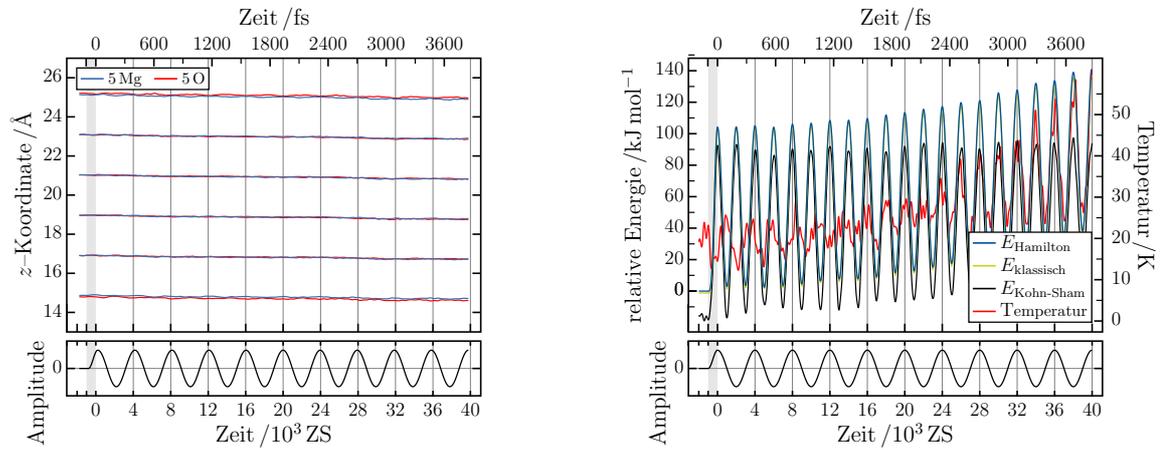


b) Anregungsfrequenz: 5,7 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

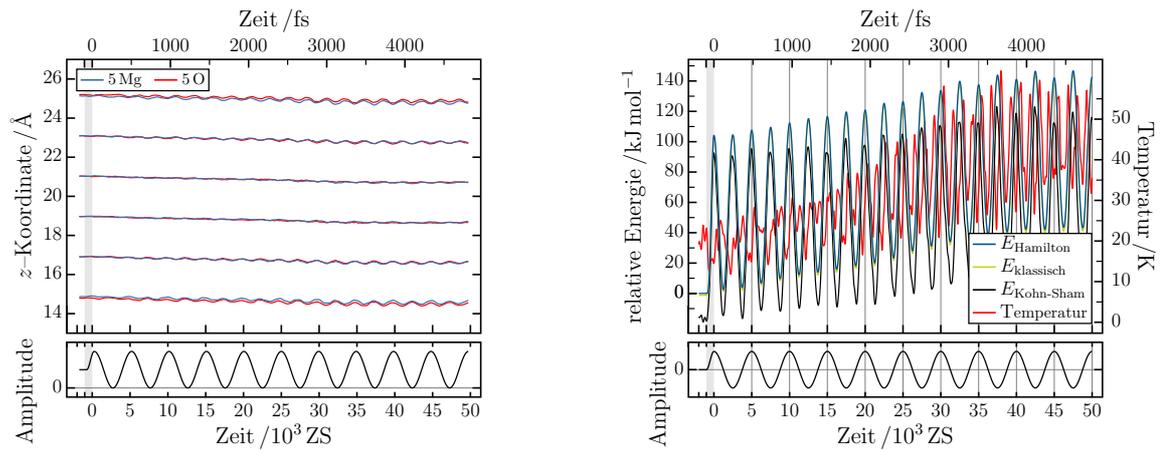


c) Anregungsfrequenz: 5,2 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

Abbildung B.14.: $(\text{MgO})_{(3+2) \cdot 6}$ -Nanodoppelröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 8,7 THz, 5,7 THz und 5,2 THz

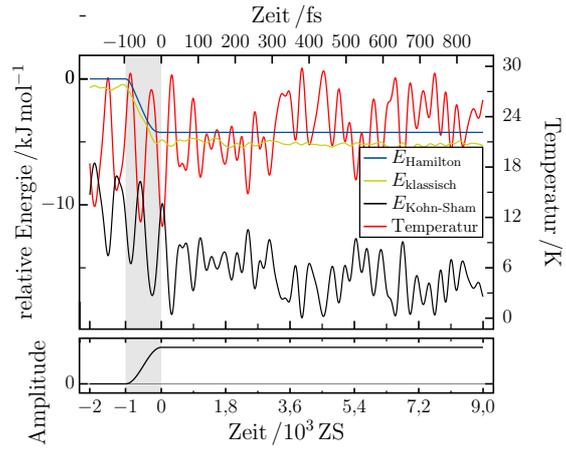
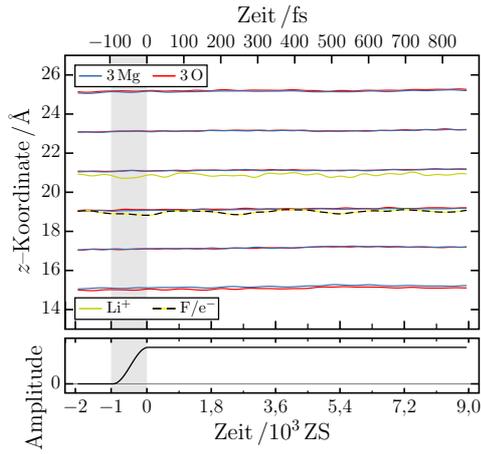


a) Anregungsfrequenz: 2,6 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

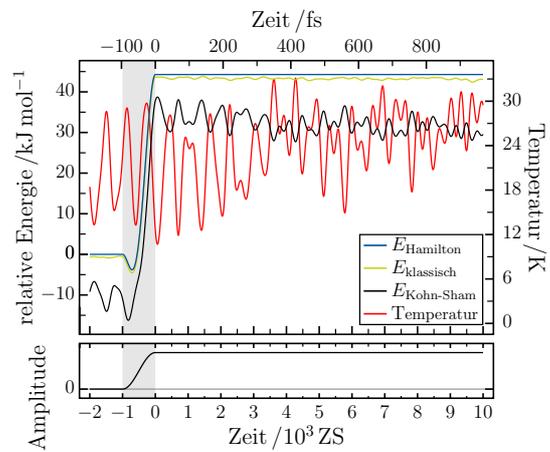
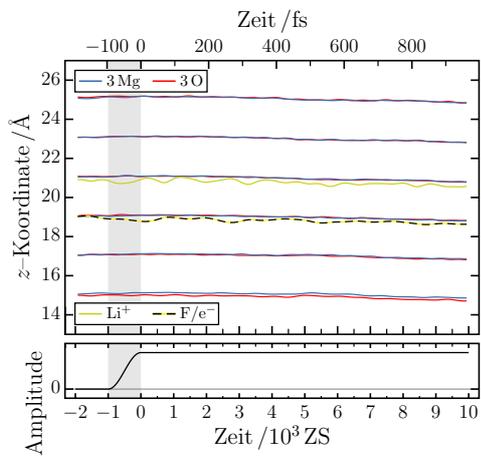


b) Anregungsfrequenz: 2,0 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

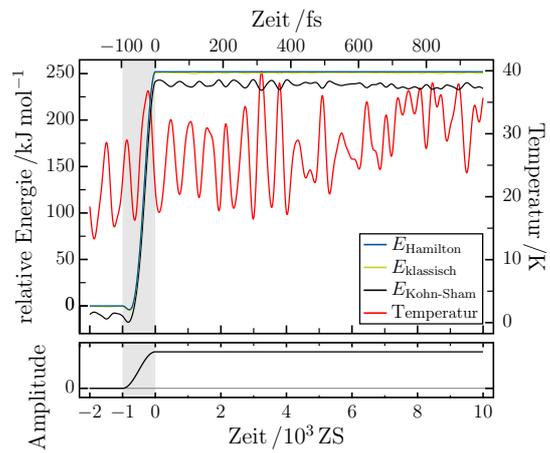
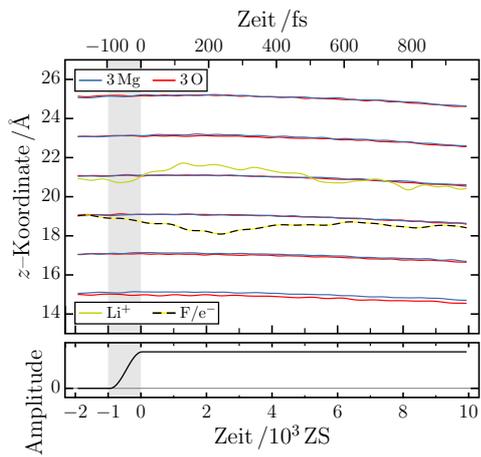
Abbildung B.15.: $(\text{MgO})_{(3+2) \cdot 6}$ -Nanodoppelröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 2,6 THz und 2,0 THz



a) Feldstärke: $0,76 \cdot 10^9$ V/m



b) Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



c) Feldstärke: $7,56 \cdot 10^9$ V/m

Abbildung B.16.: LiF(MgO)_{3·6}-Nanoröhrchen

Feldstärken: $0,76 \cdot 10^9$ V/m, $3,78 \cdot 10^9$ V/m, $7,56 \cdot 10^9$ V/m

B. Anhang zum Kapitel 7

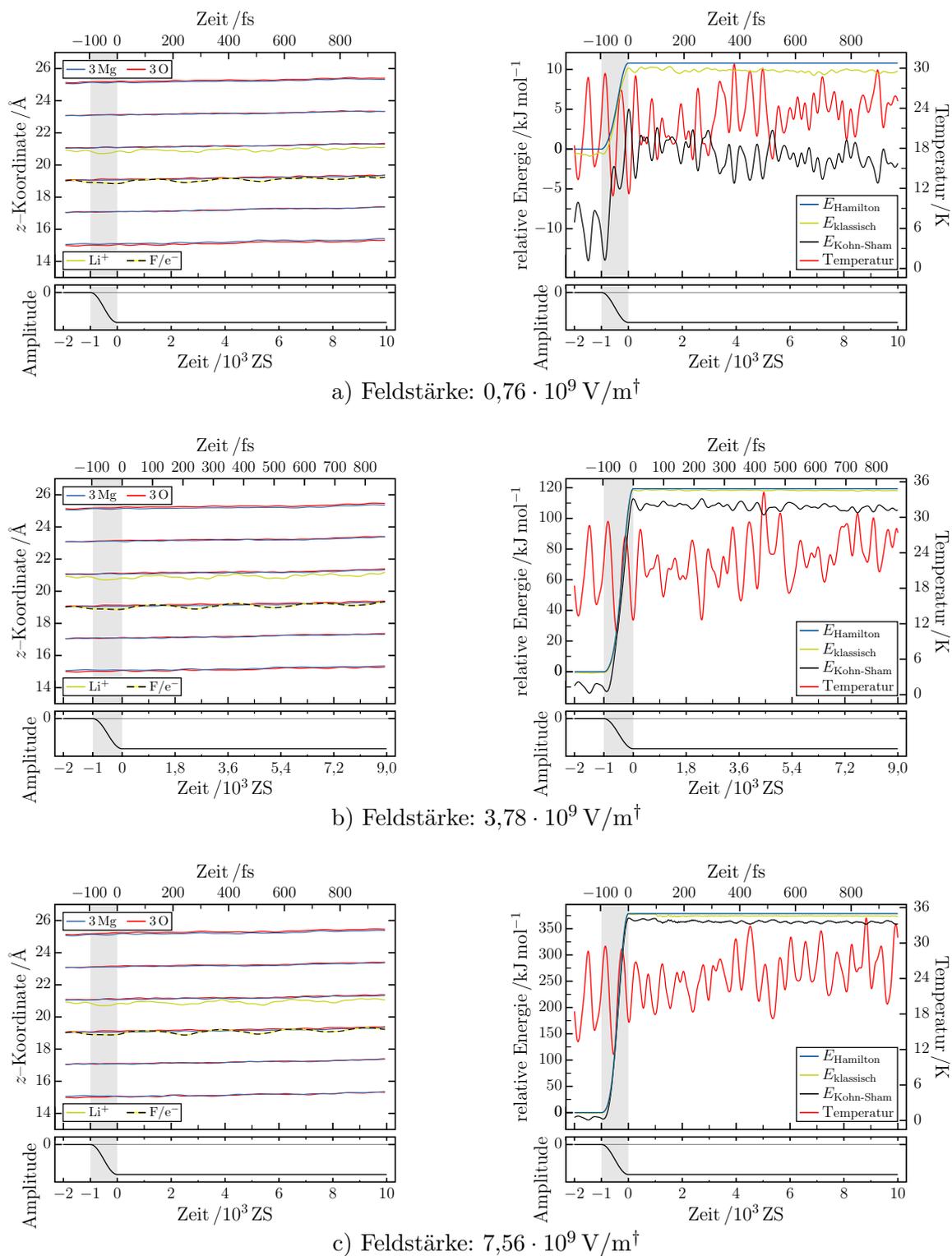
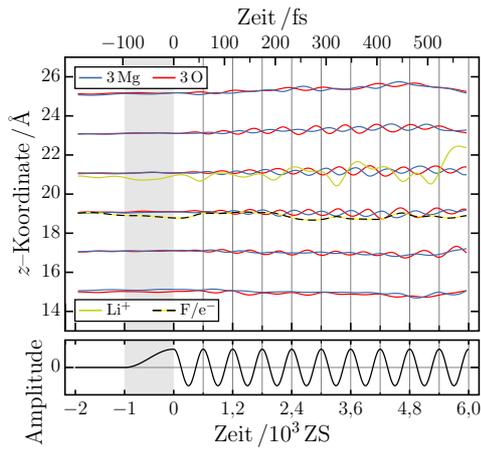


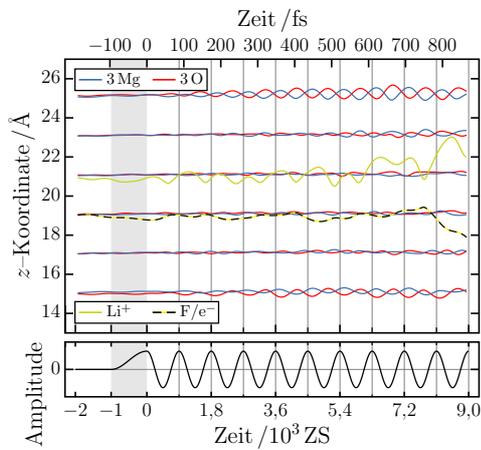
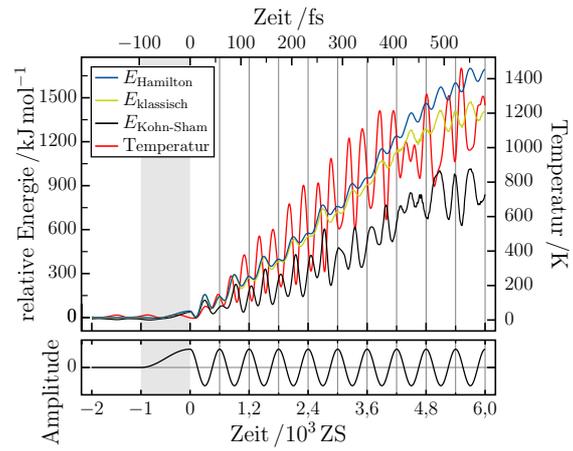
Abbildung B.17.: LiF(MgO)_{3.6}-Nanoröhrchen

Feldstärken: $0,76 \cdot 10^9 \text{ V/m}^\dagger$, $3,78 \cdot 10^9 \text{ V/m}^\dagger$, $7,56 \cdot 10^9 \text{ V/m}^\dagger$

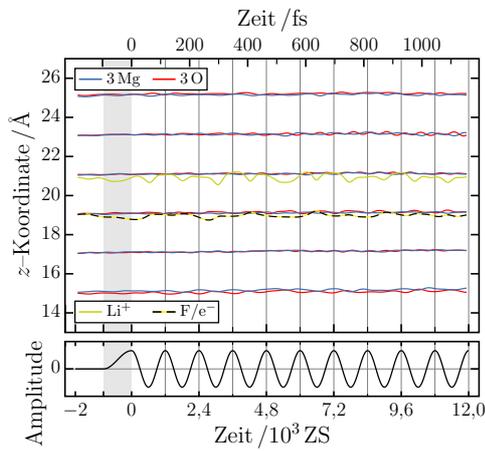
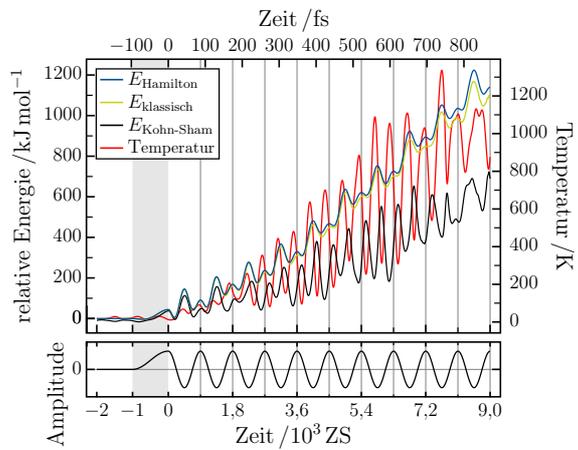
[†]Die Queldichte des elektrischen Feldes ist nicht um 180° verschoben.



a) Anregungsfrequenz: 17,2 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



b) Anregungsfrequenz: 11,5 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m



c) Anregungsfrequenz: 8,6 THz, Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m

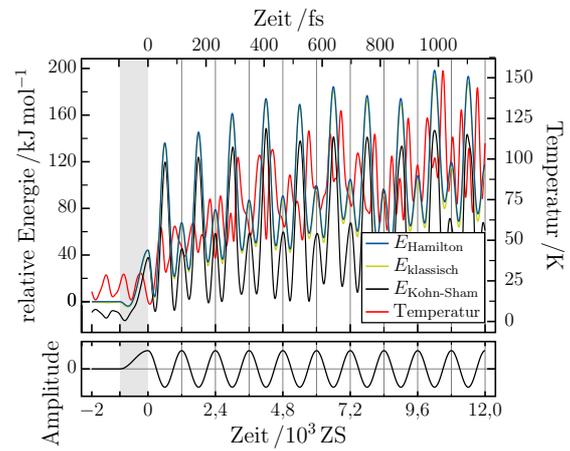


Abbildung B.18.: $\text{LiF}(\text{MgO})_{3 \cdot 6}$ -Nanoröhrchen,
Feldstärke: $3,78 \cdot 10^9$ V/m,
Anregungsfrequenzen: 17,2 THz, 11,5 THz, 8,6 THz

Literaturverzeichnis

- [Alznauer 2009] ALZNAUER, H.T.: *Manipulation von Nanosystemen: Moleküldynamiksimulation*. Germany, Leibniz Universität Hannover, Diplomarbeit, November 2009
- [Alznauer und Frank 2013] ALZNAUER, H.T. ; FRANK, I.: Car-Parrinello Molecular Dynamics With A Sinusoidal Time-Dependent Potential Field. In: *arXiv [physics.chem-ph]* (2013), S. 1208.4976v2
- [Anisimov u. a. 1997] ANISIMOV, Vladimir I. ; ARYASETIAWAN, F. ; LICHTENSTEIN, A. I.: First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 9 (1997), Januar, Nr. 4, S. 767. – 02208. – ISSN 0953-8984
- [Baei u. a. 2015] BAEI, Mohammad T. ; HASHEMIAN, Saeedeh ; TORABI, Parviz ; GHAREHBAGHI, Akram: Single-Walled Magnesium Oxide Nanotube (6,0) as a Potential Efficient Gas Sensor for HCHO Detection. In: *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 23 (2015), Februar, Nr. 2, S. 170–174. – ISSN 1536-383X, 1536-4046
- [Becke 1988] BECKE, A.D.: Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. In: *Phys. Rev. A* 38 (1988), Nr. 6, S. 3098–3100
- [Bhatt und O’Dwyer 2015] BHATT, Mahesh D. ; O’DWYER, Colm: Recent progress in theoretical and computational investigations of Li-ion battery materials and electrolytes. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015), Nr. 7, S. 4799–4844. – ISSN 1463-9076, 1463-9084
- [Bloch 1929a] BLOCH, F.: Bemerkung zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus und der elektrischen Leitfähigkeit. In: *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 57 (1929), Nr. 7, S. 545–555
- [Bloch 1929b] BLOCH, F.: Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. In: *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 52 (1929), Nr. 7, S. 555–600
- [Born 1926] BORN, M.: Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge. In: *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 37 (1926), Nr. 12, S. 863–867
- [Car und Parrinello 1985] CAR, R. ; PARRINELLO, M.: Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. In: *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), Nr. 22, S. 2471–2474

- [Chang u. a. 2015] CHANG, Hee J. ; TREASE, Nicole M. ; ILOTT, Andrew J. ; ZENG, Dongli ; DU, Lin-Shu ; JERSCHOW, Alexej ; GREY, Clare P.: Investigating Li Microstructure Formation on Li Anodes for Lithium Batteries by in Situ $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ NMR and SEM. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015), Juli, Nr. 29, S. 16443–16451. – ISSN 1932-7447, 1932-7455
- [Chen u. a. 2014] CHEN, Mingyang ; FELMY, Andrew R. ; DIXON, David A.: Structures and Stabilities of $(\text{MgO})_n$ Nanoclusters. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 118 (2014), Mai, Nr. 17, S. 3136–3146. – ISSN 1089-5639, 1520-5215
- [CPMD 2008] CPMD Version 3.13.2. 2008. – Copyright IBM Corp. 1990-2008, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001. <http://www.cpmd.org>
- [Dirac 1930] DIRAC, P.A.M.: Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 26 (1930), Nr. 03, S. 376–385
- [Fermi 1928] FERMI, E.: Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. In: *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 48 (1928), Nr. 1, S. 73–79
- [Feynman 1939] FEYNMAN, R.P.: Forces in Molecules. In: *Phys. Rev.* 56 (1939), Nr. 4, S. 340–343
- [Haertelt u. a. 2012] HAERTELT, Marko ; FIELICKE, André ; MEIJER, Gerard ; KWAPIEN, Karolina ; SIERKA, Marek ; SAUER, Joachim: Structure determination of neutral MgO clusters—hexagonal nanotubes and cages. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012), Februar, Nr. 8, S. 2849–2856. – 00024. – ISSN 1463-9084
- [Hellmann 1937] HELLMANN, Hans: *Einführung in die Quantenchemie*. Leipzig Wien : Deuticke, 1937
- [Hohenberg und Kohn 1964] HOHENBERG, P. ; KOHN, W.: Inhomogeneous Electron Gas. In: *Phys. Rev.* 136 (1964), Nr. 3B, S. B864–B871
- [Hong u. a. 2013] HONG, Sung Y. ; KIM, Youngjin ; PARK, Yuwon ; CHOI, Aram ; CHOI, Nam-Soon ; LEE, Kyu T.: Charge carriers in rechargeable batteries: Na ions vs. Li ions. In: *Energy & Environmental Science* 6 (2013), Nr. 7, S. 2067. – ISSN 1754-5692, 1754-5706
- [Islam und Fisher 2013] ISLAM, M. S. ; FISHER, Craig A. J.: Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties. In: *Chemical Society Reviews* 43 (2013), Dezember, Nr. 1, S. 185–204. – ISSN 1460-4744

- [Itkis u. a. 2015] ITKIS, Daniil M. ; VELASCO-VELEZ, Juan J. ; KNOP-GERICKE, Axel ; VYALIKH, Anastasia ; AVDEEV, Mikhail V. ; YASHINA, Lada V.: Probing Operating Electrochemical Interfaces by Photons and Neutrons. In: *ChemElectroChem* (2015), September, S. 1427–1445. – ISSN 21960216
- [Kirkpatrick u. a. 1983] KIRKPATRICK, S. ; GELATT, C. D. ; VECCHI, M. P.: Optimization by Simulated Annealing. In: *Science* 220 (1983), Mai, Nr. 4598, S. 671–680. – ISSN 0036-8075, 1095-9203
- [Kohn und Sham 1965] KOHN, W. ; SHAM, L.J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Phys. Rev.* 140 (1965), Nr. 4A, S. A1133–A1138
- [Lee u. a. 1988] LEE, C. ; YANG, W. ; PARR, R.G.: Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. In: *Phys. Rev. B* 37 (1988), Nr. 2, S. 785–789
- [Levine 2000] LEVINE, I.N.: *Quantum Chemistry*. 5. New Jersey : Prentice Hall, 2000
- [Lieb 1981] LIEB, Elliott H.: Thomas-fermi and related theories of atoms and molecules. In: *Reviews of Modern Physics* 53 (1981), Oktober, Nr. 4, S. 603–641. – 00611. – ISSN 0034-6861
- [Marx und Hutter 2009] MARX, Dominik ; HUTTER, Jörg: *Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods*. Cambridge ; New York : Cambridge University Press, 2009. – ISBN 978-0-521-89863-8
- [Marzari u. a. 2012] MARZARI, Nicola ; MOSTOFI, Arash A. ; YATES, Jonathan R. ; SOUZA, Ivo ; VANDERBILT, David: Maximally localized Wannier functions: Theory and applications. In: *Reviews of Modern Physics* 84 (2012), Oktober, Nr. 4, S. 1419–1475. – ISSN 0034-6861, 1539-0756
- [Marzari und Vanderbilt 1997] MARZARI, Nicola ; VANDERBILT, David: Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands. In: *Physical Review B* 56 (1997), November, Nr. 20, S. 12847–12865. – ISSN 0163-1829, 1095-3795
- [Leung und Budzien 2010] LEUNG, Kevin ; BUDZIEN, Joanne L.: Ab initio molecular dynamics simulations of the initial stages of solid-electrolyte interphase formation on lithium ion battery graphitic anodes. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010), Nr. 25, S. 6583. – ISSN 1463-9076, 1463-9084
- [Nishi 2001] NISHI, Yoshio: The development of lithium ion secondary batteries. In: *The Chemical Record* 1 (2001), Nr. 5, S. 406–413. – ISSN 1527-8999, 1528-0691
- [Parr und Yang 1989] PARR, R.G. ; YANG, W.: *Densityfunctional theory of atoms and molecules*. New York : Oxford University Press, 1989

- [Pauli 1925] PAULI, W.: Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. In: *Zeitschrift für Physik* 31 (1925), Februar, Nr. 1, S. 765–783. – ISSN 0044-3328
- [Pulay 1969] PULAY, P.: *Ab initio* calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules: I. Theory. In: *Molecular Physics* 17 (1969), Januar, Nr. 2, S. 197–204. – ISSN 0026-8976, 1362-3028
- [Ropp 2013] ROPP, R.C.: Group 10 (Ni, Pd and Pt) Alkaline Earth Compounds. In: *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*. Elsevier, 2013, S. 1005–1048. – ISBN 978-0-444-59550-8
- [Schrödinger 1926] SCHRÖDINGER, E.: Quantisierung als Eigenwertproblem. In: *Annalen der Physik* 386 (1926), Nr. 18, S. 109–139
- [Slater 1929] SLATER, J.C.: The Theory of Complex Spectra. In: *Phys. Rev.* 34 (1929), Nr. 10, S. 1293–1322
- [Thomas 1927] THOMAS, L.H.: The calculation of atomic fields. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 23 (1927), Nr. 05, S. 542–548
- [Troullier und Martins 1991] TROULLIER, N. ; MARTINS, J.L.: Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. In: *Phys. Rev. B* 43 (1991), Nr. 3, S. 1993–2006
- [Verlet 1967] VERLET, L.: Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. In: *Phys. Rev.* 159 (1967), Nr. 1, S. 98
- [Wannier 1937] WANNIER, Gregory H.: The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals. In: *Physical Review* 52 (1937), August, Nr. 3, S. 191–197. – 01652. – ISSN 0031-899X
- [Weizsäcker 1935] WEIZSÄCKER, C. F. v.: Zur Theorie der Kernmassen. In: *Zeitschrift für Physik* 96 (1935), Juli, Nr. 7-8, S. 431–458. – 00000. – ISSN 1434-6001, 1434-601X
- [Zhang u. a. 2014] ZHANG, Y. ; CHEN, H. S. ; YIN, Y. H. ; SONG, Y.: Structures and bonding characters of $(\text{MgO})_{3n}$ ($n = 2-8$) clusters. In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 47 (2014), Nr. 2, S. 025102. – ISSN 0953-4075
- [Zhou u. a. 2004] ZHOU, F. ; COCCIONI, M. ; MARIANETTI, C. A. ; MORGAN, D. ; CEDER, G.: First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with LDA+U. In: *Physical Review B* 70 (2004), Dezember, Nr. 23. – ISSN 1098-0121, 1550-235X

C. Danksagung

Ich möchte erst einmal allen danken, die mich in den letzten Jahren bei meiner Doktorarbeit unterstützt haben und das Institut zu einem lebenswerten Arbeitsplatz gemacht haben, und die ich in der namentlichen Aufzählung sträflicherweise vergesse. Ich danke,

- Herrn Prof. Dr. J.A. Becker – für die spontane Übernahme der Betreuung dieser Arbeit und den Enthusiasmus, mit dem er sich mir und den Fragestellungen dieser Arbeit gewidmet hat;
- Herrn Prof. Dr. J.-U. Grabow – für die Übernahme des Korreferats und die anregenden Gespräche im Institut und seiner Küche;
- Herrn Prof. Dr. F. Renz – für die Leitung der Disputation;
- Herrn Dr. D. Bremm – für die Diskussion der Grundlagen der Quantenchemie zu weilen bis tief in die Nacht;
- Dina Damianos, Jana Friedrichs, Florian Hofbauer, Marius Schulte, Lukas Alpei, Dave Dewald, Michaela Jahn, Kai Volgman, Dennis Wachsmuth, Tim Smolinsky, Nicki Bösebeck, Mathias Homann, Vanessa Werth, Tim Gebensleben – für vielseitige Unterstützung alltäglichen Forscherdaseins und bei der Fertigstellung dieser Arbeit;
- Marius Schulte – für den hilfreichsten Tipp, mit dem die Implementierung des zeitabhängigen Feldes zum Durchbruch kam;
- Tim Smolinsky – für das Sorgen, das Reden, das Dönern;
- Kerstin und Verena – für unzählige kleine und große Taten, die den Arbeitskreis am laufen halten und nicht zuletzt für die ausgedehnten Telefonate, die mir die nötige innere und äußere Ruhe brachten, um mich mit dieser Arbeit zu beschäftigen;

C. Danksagung

- Willi, Peter und Marcus – für den kollegialen, freundschaftlichen Zuspruch auch in schwierigen Zeiten;
- meiner Bachelorandin Vnoe – für einen unvergesslichen Bachelorvortrag;
- meinen Praktikanten und meiner Praktikantin Florian, Henrike, Sven, Torben, Sascha, Jan – für das Testen der Möglichkeiten der Implementierung des elektrischen Feldes;
- Florian – für die Möglichkeit die Wannierorbitale mit der Quelldichte darzustellen;
- Daniel und Uwe – für das fleißige Korrekturlesen;
- dem Mann vom Wachdienst – für die Freude, die er stets ausstrahlte, wenn er mich nachts antraf;
- den Entwicklern von L^AT_EX, PStricks, Povray, Molden und Vim – für die Freude, die ihre Produkte beim Erstellen dieser Arbeit machten.

Hannover, im Oktober 2015.

D. Lebenslauf

Name Hans Tobias Alznauer
Geburtsdatum 12.11.1976
Geburtsort Hannover
Familienstand ledig

Ersatzdienst

seit 1997 Bundesanstalt Technisches Hilfswerk (abgeleistet)

Bildung

1996 Abitur am Kurt Schwitters Gymnasium Misburg
1996–2009 Studium der Chemie an der Leibniz Universität Hannover
2009 Diplomarbeit bei Fr. Prof. Dr. I. Frank
„Manipulation von Nanosystemen: Moleküldynamiksimulation“
2010–2015 Promotion am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Leibniz Universität Hannover