

*Eine Aufgabe der theoretischen Physiker ist die Voraussage von Eigenschaften neu entworfener Materialien. An der Universität Duisburg-Essen werden Verfahren entwickelt, die diese Voraussagen zuverlässig treffen lassen.*

# Atomarchitektur à la Monte Carlo

Oberflächen aus dem atomaren  
Baukasten des theoretischen Physikers  
Von Peter Kratzer

Der technische Fortschritt des 20. Jahrhunderts war in vieler Hinsicht auf neuartige Materialien gegründet: Wir fliegen heute in Flugzeugen aus Kohlefaser-Materialien, fahren auf Fahrrädern aus Aluminium und telefonieren mit Handys, die Silizium-Germanium-Chips enthalten, alles Materialien, die im

19. Jahrhundert noch weitgehend unbekannt waren. Dabei sind es oft die Eigenschaften von Oberflächen, die darüber entscheiden, ob ein Material die gewünschten Funktionen erfüllt, ja sogar ob es überhaupt hergestellt werden kann. Die Oberfläche ist häufig das „Einfallstor“ für Prozesse der Korrosion, die Materi-

alien zerstören können (zum Beispiel Rost). In diesen Fall können dünne Beschichtungen Abhilfe schaffen, die die Oberfläche schützend bedecken. Die Oberfläche zeigt uns aber auch eine positive Seite: Viele Materialien, zum Beispiel manche Halbleiter, können nur als dünne Schichten auf einem anderen Material in der benö-



Peter Kratzer. Foto: Immo Bobert

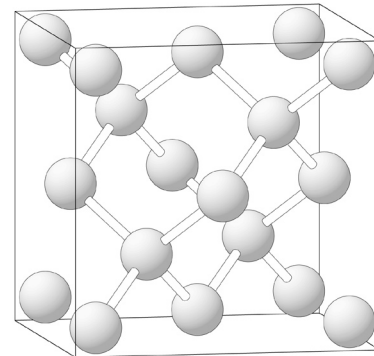
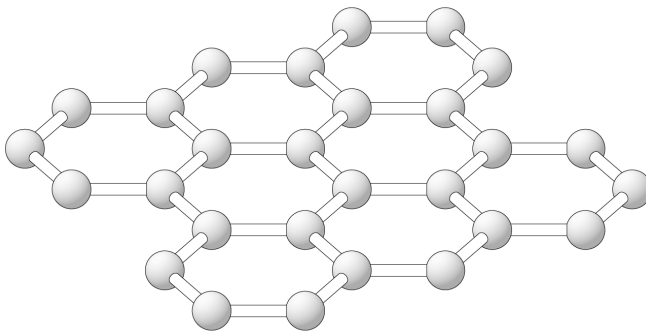
tigten Reinheit und Kristallqualität hergestellt werden. Dies wird zum Beispiel als Herstellungsverfahren für Halbleiter-Bauelemente (zum Beispiel für die erwähnten Silizium-Germanium-Chips im Handy) ausgenutzt.

Während neue Materialien bisher meistens durch geschicktes Ausprobieren im Labor entdeckt wurden, wird die weitere Entwicklung zu

oretische Physiker zum Architekten: Er greift sich aus dem „Baukasten“ der Atome die geeigneten „Bausteine“ und setzt sie zu einem neuen Material zusammen. Ganz so einfach ist die Aufgabe jedoch nicht: Während im Atom die Elektronen den Atomkern „umkreisen“, können sie sich in einem festen Stoff oder einer Flüssigkeit (je nach deren Charakter) über viele Atome hinweg, ja über

forderung dar. Man kann sich diese Gedanken am einfachsten Fall veranschaulichen, wenn unser Baukasten nur eine Sorte Atome enthält, am Beispiel der verschiedenen Erscheinungsformen des gleichen chemischen Elements.

So tritt das Element Kohlenstoff in der Natur sowohl als Diamant als auch in der Form des Graphit auf. Beide Materialien haben höchst



(1) Graphit ist eine Schichtstruktur, in der die Kohlenstoffatome in jeder Schicht wabenartig miteinander zu sechszähligen Ringen verbunden sind (links). Im Diamant sind die Kohlenstoffatome in allen drei Raumrichtungen vernetzt, wobei jedes Atom chemische Bindungen zu vier Nachbarn unterhält (rechts).

einer Herausforderung, in der zunehmend auch den theoretischen Physikern die Aufgabe zukommt, Eigenschaften neuer Materialien vorherzusagen. Gefragt sind ferner auch Aussagen darüber, auf welche Weise diese Materialien denn hergestellt werden könnten und welche Vorgänge (auf der Ebene der Atome) bei ihrer Herstellung ablaufen. Insbesondere bei diesen beiden Punkten kommen Kenntnisse über die Oberfläche der Materialien ins Spiel, da sie der Ort ist, wo sich weitere Atome an einen Kristall anlagern können.

Oberflächlich betrachtet könnte man sich eine solche Voraussage als eine einfache Aufgabe vorstellen. Jede Atomsorte (jedes chemische Element) ist hinreichend charakterisiert durch seine Kernladungszahl (durch seine Stellung im Periodensystem). Mit einem genügend großen Computer ausgerüstet, wird der the-

den ganzen Festkörper „bewegen“. Die Materialeigenschaften ergeben sich nicht einfach aus bekannten Eigenschaften der Atome (sozusagen durch „Addition“), sondern in ihnen manifestiert sich ein ganzheitlicher Aspekt, hervorgebracht durch die Elektronen, auf einer neuen Stufe. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von der elektronischen Struktur des Materials. Diese wichtige Einsicht gehört zu den zentralen Aussagen der Quantentheorie, jener fundamentalen Theorie der modernen Physik, die in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts entwickelt wurde. Die Oberflächen von Materialien wiederum stellen eine weitere Stufe in der Hierarchie der Komplexität dar. Ihre elektronische Struktur ist im Allgemeinen von der des Festkörper-Innenen verschieden und erfordert eine eigene Behandlung. Sie stellt deshalb eine besondere Heraus-

unterschiedliche Eigenschaften: Diamant ist kristallin, äußerst hart, nicht elektrisch leitend, durchsichtig und funkelnd im Licht, Graphit dagegen weich, schwarz und ein mäßig guter Leiter für elektrischen Strom. Beide Materialien bestehen ausschließlich aus Kohlenstoffatomen, jedoch in verschiedener räumlicher Anordnung (Abb. 1) und, damit zusammenhängend, mit unterschiedlicher elektronischer Struktur. So erklärt die moderne Physik ihre höchst unterschiedlichen Eigenschaften. Im wichtigsten Material für die Halbleiter-Elektronik, Silizium, haben die Atome die gleiche geometrische Anordnung wie im Diamanten; Silizium besitzt die Diamantstruktur. Es ist auch sonst mit dem Kohlenstoff verwandt und steht im Periodensystem unter ihm. Leider sind seine Kristalle nicht funkelnd, sondern nur matt glän-

zend, und damit als Schmuck wenig attraktiv. Wir werden im Weiteren sehen, dass trotz mancher Ähnlichkeit spezifische Unterschiede an der Oberfläche des Kohlenstoff-Diamanten und des „Silizium-Diamanten“ auftreten.

### Quantentheorie: von Schrödinger zu Kohn

Die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten, die die elektronische Struktur eines Materials und damit den Großteil seiner Eigenschaften bestimmen, sind bereits seit der ersten Hälfte des 20. Jahrhundert bekannt, als Erwin Schrödinger, der Nobelpreisträger von 1933, 1926 die später nach ihm benannte Schrödinger-Gleichung aufstellte:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r_1, \dots, r_N) = \hat{H} \Psi(r_1, \dots, r_N) \quad (1)$$

Mit der Schrödinger-Gleichung haben wir, wenigstens im Prinzip, den Schlüssel zu der uns gestellten Aufgabe in der Hand: Ihre Lösung, die Vielteilchen-Wellenfunktion  $\Psi$ , enthält alle Information über die elektronische Struktur eines Materials. Sie hängt von  $N$  Variablen ab, den Orten der  $N$  Elektronen, die das betrachtete System enthält. Die chemische Identität der Atome, die das Material aufbauen, und ihre Positionen im Raum stecken in der Größe  $\hat{H}$ , dem Hamilton-Operator. Diese Situation hat, einer mündlichen Überlieferung zufolge, den Physiker Paul A. M. Dirac, zusammen mit Erwin Schrödinger Nobelpreisträger 1933, einen weiteren „Gründervater“ der Quantentheorie, zu seiner Äußerung verleitet, die die Chemie als obsolet erscheinen lässt.

*The fundamental laws necessary for the mathematical treatment of large parts of physics and the whole of chemistry are thus fully known, and the difficulty lies only in the fact that application of these laws leads to equations that are too complex to be solved.*

*attributed to Paul A. M. Dirac*

Man beachte jedoch den Nachsatz; in der Tat ist die Schrödinger-Gleichung für viele interessante Fragestellungen zu kompliziert, um sie auch mit den größten heute zur Verfügung stehenden Computern lösen zu können!

Seit Diracs Tagen hat die Theoretische Chemie, die sich der Lösung der Schrödinger-Gleichung verschrieben hat, beeindruckende Fortschritte erzielt: Atome und Moleküle mit wenigen Elektronen (ungefähr zehn, falls keine Symmetrien des Moleküls ausgenutzt werden), können exakt berechnet werden. Dem Physiker, der die Eigenschaften der Materie berechnen will, stellt die Schrödinger-Gleichung jedoch nach wie vor ein nahezu unlösbares Problem: Da ein Kristall eine unvorstellbar große Zahl von Elektronen enthält – ein Diamant von einem Karat enthält beispielsweise sechs mal  $10^{22}$  Elektronen – müsste man eine Funktion  $\Psi$  mit sechs mal  $10^{22}$  Variablen berechnen. Die Aufgabe scheitert schon allein an der riesigen in der Vielteilchen-Wellenfunktion enthaltenen Informationsmenge, ihrer Speicherung und Verarbeitung. Dies hat den Physiker John Hasbrouck Van Vleck, Nobelpreisträger von 1977, einer der Lehrer des weiter unten erwähnten Walter Kohn, zu der Aussage veranlasst, die Vielteilchen-Wellenfunktion sei kein legitimes physikalisches Konzept. Der Aufwand zu ihrer Berechnung steigt exponentiell mit der Größe des betrachteten Systems an; als Folge davon ist sie für die in der Materialphysik relevanten Systeme praktisch nicht berechenbar.

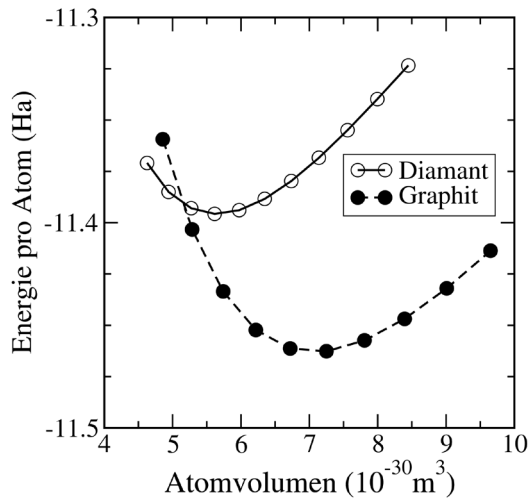
Diese unbefriedigende Situation änderte sich wesentlich erst in den sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts, als der Physiker Walter Kohn, inspiriert durch frühere Arbeiten von Llewellyn Hillel Thomas und Enrico Fermi (Nobelpreisträger 1938), die theoretischen Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie legte<sup>1</sup>. Er konnte zeigen, dass die Vielteilchen-Wellenfunktion  $\Psi$  bereits eindeutig durch die elektronische

Ladungsdichte  $n(r)$ , also durch die mittlere räumliche Verteilung aller Elektronen, bestimmt ist. Sie ist ein Funktional der Funktion  $n(r)$ , in mathematischer Notation  $\Psi[n]$ , daher die Bezeichnung Dichtefunktionaltheorie. Die Funktion  $n(r)$  hängt nur von einer Variablen  $r$  ab, sie ist damit viel einfacher zu berechnen als  $\Psi$  selbst. Für den Material-Physiker kommt der Vorteil hinzu, dass in einem idealen Kristall  $n(r)$  eine periodische Funktion ist; es genügt, diese Funktion in *einer* der Elementarzellen zu kennen, aus deren periodischer Wiederholung der Kristall aufgebaut ist. Walter Kohn konnte ferner zeigen, dass die gesamte Energie  $E$  aller Elektronen ebenfalls ein Funktional der Dichte ist, und ein Jahr später, zusammen mit Lu Sham, auch eine konkrete Berechnungsvorschrift für diese Energie angeben:

$$E[n] = E_{kin}^0[n] + E_{Hartree}[n] + E_{ion}[n] + E_{XC}[n] \quad (2)$$

Für die ersten drei (zahlenmäßig großen) Energiebeiträge lassen sich explizite Ausdrücke angeben, während der vierte Term, die Austausch-Korrelationsenergie  $E_{XC}$ , nicht durch eine einfache Formel auszudrücken ist. In der Praxis sind wir für diesen (zahlenmäßig kleineren) Beitrag auf Näherungsannahmen angewiesen. Die Leistung Walter Kohns bei der Entwicklung der Dichtefunktionaltheorie ist vor allem im mathematischen Existenzbeweis für die oben angegebenen Funktionale zu sehen; der Beweis ist zwar exakt, jedoch nicht vollständig konstruktiv, das heißt er versorgt uns nicht mit einem auswertbaren Ausdruck für das Funktional  $E_{XC}[n]$ . Vom Standpunkt der Informationstheorie könnte man sagen: Die Vielfalt der Information in der Vielteilchen-Wellenfunktion  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  scheint weiterhin auf in der äußerst komplexen Weise, in der das Funktional  $E_{XC}[n]$  von der Dichte  $n(r)$  abhängt.

In den vergangenen vier Jahrzehnten erzielte die Dichtefunktionaltheorie bedeutende Erfolge, an denen die Entwicklung einerseits



(2) Vergleich der Stabilität der Diamant- und der Graphit-Kristallstruktur für die beiden Materialien Kohlenstoff (links) und Silizium (rechts), als Funktion des pro Atom zur Verfügung stehenden Volumens. Während für Kohlenstoff der Graphit die niedrigste Energie und damit die größte Stabilität aufweist, bevorzugt Silizium eine diamantartige Kristallstruktur.

praktikabler und andererseits recht genauer Näherungen des Funktionals  $E_{xc}$  einen großen Anteil hatte. So können wir beispielsweise die Stabilität des Diamanten und des Graphit berechnen und vergleichen, indem wir die Gesamt-Energie für beide Strukturen, Gleichung (2), numerisch mit Hilfe des Computers auswerten. Die Ergebnisse sind in Abbildung (2) als Funktion des Volumens pro Atom dargestellt. Man entnimmt der Abbildung, dass für Kohlenstoff der Graphit die niedrigere Energie besitzt und stabil ist, während der Diamant eine energetisch höherliegende, metastabile Modifikation des Kohlenstoffs darstellt. Dieses Ergebnis stimmt mit der experimentellen Erfahrung überein. Der Slogan "diamonds are forever" stimmt also nicht; Diamant könnte im Prinzip in die stabilere Form des Kohlenstoffs, den Graphit, übergehen. Sie können jedoch unbesorgt sein, was Ihren Schmuck angeht – eine möglich Umwandlung würde so langsam ablaufen, dass sie außerhalb menschlich überschaubarer Zeitspannen liegt. Andererseits lehrt uns Abbildung (2) auch, dass bei kleinem Volumen, das heißt bei hohem Druck, der Diamant gegenüber dem Graphit zur stabileren

Form des Kohlenstoffs wird – ein Hinweis auf die mögliche Herstellung künstlicher Diamanten durch Druckeinwirkung, ein Verfahren, das tatsächlich durchführbar, wenn auch sehr teuer ist.

Für seine bahnbrechenden Arbeiten von 1964 und 1965 wurde Walter Kohn im Jahre 1998 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet – über 30 Jahre nach der Geburtsstunde der Dichtefunktionaltheorie hatten seine Arbeiten so viele Früchte getragen, dass das Nobel-Komitee ihm gemeinsam mit dem theoretischen Chemiker John Pople diese hohe Auszeichnung zuerkannte.

### Oberflächen sind anders

Was können uns solche Berechnungen über die Eigenschaften der Oberflächen von Diamant und Silizium lehren? Eine wichtige Größe, die wir quantitativ aus den Berechnungen erhalten können (die aber experimentell nur schwierig zu messen ist), ist die Oberflächenenergie. Es kostet Energie, neue Oberflächen zu erzeugen, zum Beispiel indem wir einen Kristall spalten. Das ist im Computer sehr viel einfacher als in der Realität (Abb. 3):

Chemische Bindungen zwischen den Atomen müssen gebrochen werden. Diamantschleifer wissen das: Die traditionellen Schriffe der Diamanten sind daran orientiert, welche Richtungen im Kristall zu niedrigen Oberflächenenergien gehören; nur diese lassen sich durch geschicktes Ansetzen des Schleifrades freilegen. Für Silizium sind die Oberflächenenergien insgesamt niedriger: mit der Diamantsäge kann man einen Kristall in Stücke mit nahezu beliebig orientierten Oberflächen zersägen. Es gibt aber auch bei Silizium energetisch bevorzugte, besonders stabile Oberflächen.

Die in Abbildung (3) und (4) dargestellte Oberfläche wird als (001)-Oberfläche bezeichnet: sie ist zum Beispiel wichtig als Ausgangspunkt für die Herstellung von Halbleiter-Chips aus Silizium. Charakteristisch für diese Oberfläche ist, dass sich zwei Atome an der Oberfläche zusammenschließen, indem sie eine neue chemische Bindung eingehen, in einer Richtung (hier: parallel zur Oberfläche), die im Kristallinneren nicht vorkommt. Man spricht von einem Oberflächen-Dimer (C-Dimer oder Si-Dimer). Durch die neu geknüpften Bindung wird die ungünstige Energiebilanz

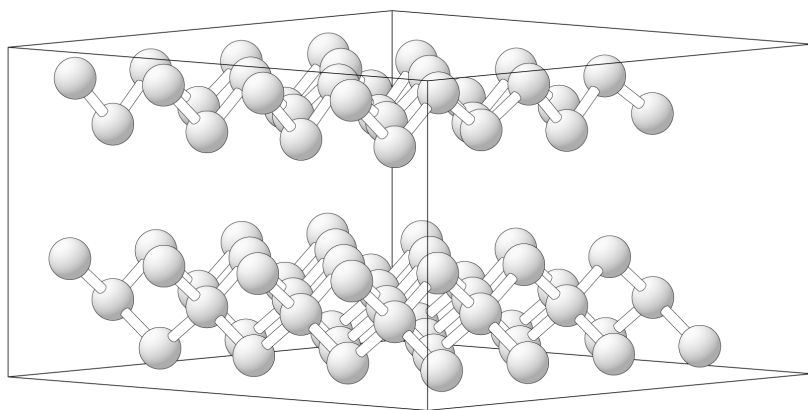
beim Spalten des Kristalls etwas verbessert: Es muss netto eine Bindung weniger gebrochen werden (pro Flächeneinheit), als wenn man die ideale Kristallstruktur einfach in Gedanken durchschneiden würde, wie in Abbildung (3) dargestellt. Soweit sind die Verhältnisse an der Oberfläche durch anschauliche Argumente verständlich. Nun gibt es Hinweise aus dem Experiment, dass die Oberflächen-Dimere nicht notwendigerweise immer parallel zur Oberfläche sind. Vielmehr sind die Si-Dimer unsymmetrisch nach einer Seite gekippt, während dies bei der Diamant-(001)-Oberfläche nicht beobachtet wird. Bei der Aufklärung dieses Phänomens hat das Zusammenspiel zwischen Berechnungen und Messungen eine wichtige Rolle gespielt: Die Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie zeigen, dass bei Silizium die Oberflächenenergie mit gekippten Si-Dimeren um ein Geringes niedriger ist als bei hori-

immer vorhandene Wärmebewegung der Atome ausreicht, um die Dimere rasch hin- und herkippen zu lassen. Mit einer trägen Messsonde ist die gekippte Stellung der Si-Dimere deshalb erst beobachtbar, wenn man die Probe zu hinreichend tiefen Temperaturen abkühlt.

Etwas vereinfachend lässt sich das Phänomen im Lichte der Berechnungen so deuten: An jedem der Oberflächenatome (egal, ob C oder Si) ist eine seiner maximal vier möglichen Bindungen gebrochen, und jedes Atom hat ein Elektron zur freien Verfügung. Nach chemisch-physikalischen Grundsätzen kann eine gebrochene Bindung „Raum“ für zwei Elektronen bieten. Die Elektronen, die ja keine klassischen Objekte sind, sind „ihrem“ Atom nicht fest zugeordnet, sondern bewegen sich. Da sie gleichnamige elektrische Ladungen tragen, stoßen sie sich ab, und sind daher bestrebt auf Distanz zu bleiben. Beim C-Dimer

nen in der Mittelebene zwischen den beiden C-Atomen, sowohl etwas oberhalb wie auch etwas unterhalb der Verbindungsachse, siehe Abbildung (5) links. (Chemiker sprechen hier von einer  $\pi$ -Bindung). An der Silizium-Oberfläche haben sich die Elektronen für eine andere Alternative „entschieden“: Sie versammeln sich mehrheitlich auf einer Seite, bei dem „höherliegenden“ Atom, siehe Abbildung (5) rechts. Dafür müssen sie zwar vermehrte elektrostatische Abstoßung in Kauf nehmen, der Aufenthalt am „höheren“ Atom ist aber aus anderen Gründen (aufgrund der veränderten Orbital-Symmetrie) energetisch günstiger und entschädigt für den Preis der elektrostatischen Abstoßung. Die beim Kohlenstoff verwirklichte Möglichkeit, die  $\pi$ -Bindung, wäre für die Elektronen am Silizium weniger attraktiv: Der Abstand zwischen den Silizium-Atomen ist zu groß für eine wirksame  $\pi$ -Bindung. Dies stimmt mit der chemischen Erfahrung überein, dass Silizium einfache chemische Bindungen gegenüber Doppelbindungen (die eine  $\pi$ -Bindung beinhalten) bevorzugt. Für Kohlenstoff hingegen sind chemische Doppelbindungen eine häufige Erscheinung.

Zusammenfassend kann man sagen: Die elektronische Struktur der Oberfläche kann durch ein delikates Gleichgewicht verschiedener Effekte bestimmt sein. Wenn wir zum Beispiel voraussagen möchten, wie weit man die Siliziumoberfläche abkühlen muss, um die Kippung der Si-Dimere sicher zu beobachten, sind sehr genaue Berechnungen erforderlich. Ferner haben wir gesehen, dass selbst chemische Elemente in der gleichen Kristallstruktur sich an der Oberfläche verschieden verhalten. Es empfiehlt sich daher, unser Verständnis, das wir aus Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie gewonnen haben, zu überprüfen anhand von theoretischen Methoden, die nicht nur prinzipiell, sondern auch in der praktischen Durchführung ohne unkontrollierte Näherungen auskommen.



(3) Wenn wir die Kristallstruktur des Diamanten entlang einer (001)-Ebene „durchschneiden“, erhalten wir eine Oberfläche, in der die Atome nur noch zwei der sonst üblichen vier chemischen Bindungen aufrecht erhalten können.

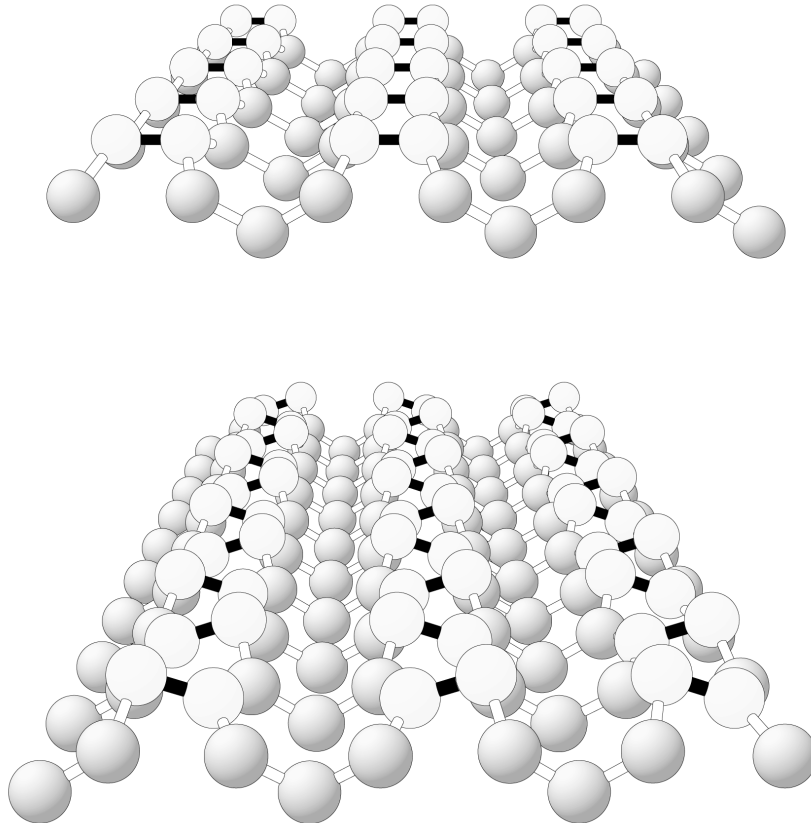
zontalen Si-Dimeren, während man bei Diamant das gegenteilige Ergebnis erhält: Der horizontale C-Dimer hat die niedrigere Oberflächenenergie und ist damit stabiler. Selbst bei Silizium ist der energetische Vorteil der gekippten Si-Dimere so gering, dass die bei Zimmertemperatur

lösen die Elektronen die Aufgabe so, dass jedes Elektron sich sowohl beim linken wie beim rechten Atom gleich häufig aufhalten kann (jedoch nicht beide gleichzeitig bei demselben Atom). Daraus ergibt sich insgesamt eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Elektro-

### back to the roots – mit einem Umweg über Monte Carlo

Trotz der beeindruckenden Erfolge der Dichtefunktionaltheorie ist es manchmal doch wünschenswert, ein exaktes Verfahren zur Berechnung der elektronischen Struktur zur Hand zu haben, um

auflösbar, da wir eigentlich nicht  $\Psi$ , sondern die Energie berechnen wollen, die durch ein Integral über  $\Psi$  ausgedrückt werden kann. Allerdings handelt es sich dabei nicht um ein einfaches Integral, sondern um die Integration in einem hochdimensionalen Raum über alle  $N$  Variablen von  $\Psi$ , die wir der Einfachheit halber



(4) Die instabile Situation wird aufgelöst, indem sich die Oberflächenatome zu Paaren (Dimeren, fett eingezeichnete Bindung) zusammen schließen. Die Diamant-Oberfläche bevorzugt die Ausrichtung dieser Dimere parallel zur Oberfläche (oben), während auf der Silizium-Oberfläche gekippte Si-Dimere stabiler sind (unten).

zum Beispiel die in der praktischen Anwendung der Dichtefunktionaltheorie unumgängliche Näherung für  $E_{XC}$  überprüfen zu können. Dies heißt aber, dass wir den Weg zurück zur Schrödinger-Gleichung (1) beschreiten und die Vielteilchen-Wellenfunktion  $\Psi$  berechnen müssten – eine Funktion, von der wir doch eben sagten, sie sei praktisch unberechenbar. Der Widerspruch ist

zu einem mathematischen Objekt,  $\mathbf{R} := (r_1, r_2, \dots, r_N)$ , zusammenfassen:

$$E = \int d\mathbf{R} \Psi^*(\mathbf{R}) \hat{H}(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{R}) \quad (3)$$

Wir können dieses Integral berechnen, indem wir  $\Psi(\mathbf{R})$  *nacheinander* an vielen „Punkten“  $\mathbf{R}$  auswerten (die allerdings im  $3N$ -dimensionalen Raum liegen statt im üblichen dreidimensionalen Raum).

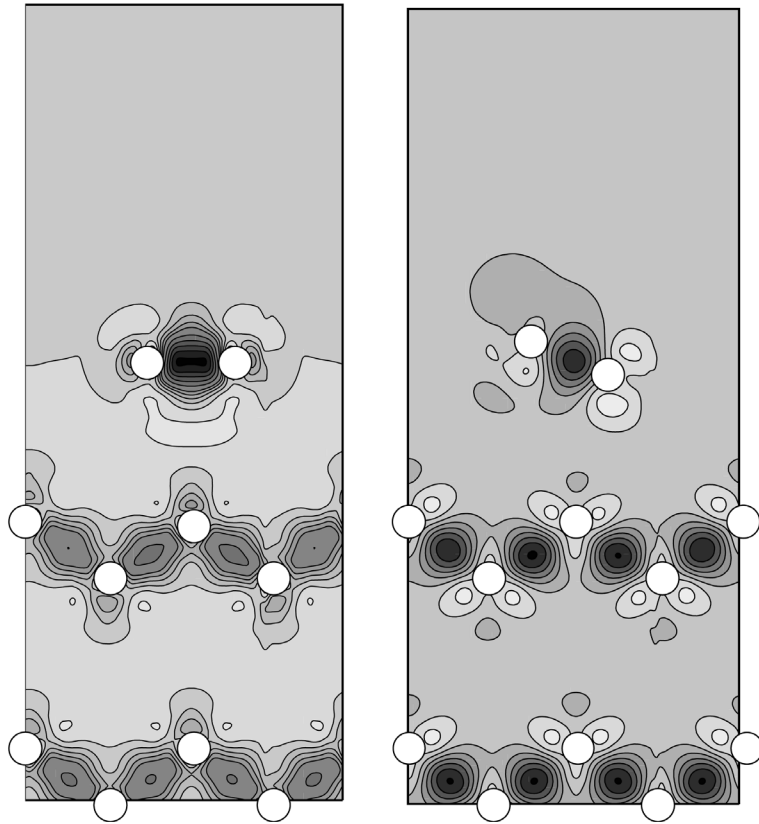
Diese Art der Auswertung erspart es uns, die große in  $\Psi$  enthaltene Informationsmenge gleichzeitig vorzuhalten – sie würde in keinen Computer der Welt hineinpassen. Ein einzelner Zahlenwert  $\Psi(\mathbf{R})$  kann hingegen problemlos berechnet und gespeichert werden. Die Punkte  $\mathbf{R}$  werden zufällig ausgewählt, wie die Gewinnzahlen beim Roulette – aus diesem Grunde hat sich die Bezeichnung „Quanten-Monte-Carlo-Methode“ für dieses Verfahren eingebürgert<sup>2</sup>. Es hat seinen Ursprung in der Statistischen Physik, und ist statistischen Verfahren in anderen Wissenschaftsdisziplinen durchaus vergleichbar: Ohne die Wellenfunktion als Ganzes zu kennen, „befragen“ wir  $\Psi$  gewissermaßen an vielen Stellen  $\mathbf{R}$ , ähnlich wie ein Wahlforscher die Wähler befragt. Ein solches Vorgehen bringt zwar statistische Schwankungen mit sich; es kann jedoch – im Prinzip unbeeinflusst von Näherungsannahmen – beliebig genau sein, wenn wir nur beliebig viele Punkte  $\mathbf{R}$  in die Bildung des statistischen Mittelwertes mit einbeziehen. Wir brauchen dazu die Werte  $\Psi(\mathbf{R})$  nicht alle zu speichern, sondern nur die jeweils aktuelle Abschätzung für den Mittelwert der Energie.

Bis hierher waren wir immer noch auf angebbare mathematische Formeln für  $\Psi$  angewiesen, die zwar sehr elaboriert aber immer noch nicht flexibel genug zur Beschreibung der vollen, in  $\Psi$  enthaltenen Information sind. Das Quanten-Monte-Carlo-Verfahren erlaubt es uns nun, mit einem noch überschaubaren Ansatz für  $\Psi(\mathbf{R})$  zu beginnen, der durch eingebaute Charakteristika dieser Methode immer weiter verbessert wird. Das sei im Folgenden kurz erläutert.

Es macht eine der Stärken der Theoretischen Physik aus, dass uns manchmal mathematische Analogien gestatten, neue, auf anderem Wege nicht erhältliche Einsichten zu gewinnen. Die Schrödinger-Gleichung (1) bekommt plötzlich eine andere Bedeutung, sie wird zu einer Diffusionsgleichung, wenn wir den

Faktor „ $\hbar$ “ ganz links weglassen. Diffusion ist ein wohlbekanntes Phänomen, das aber von Fragen der elektronischen Struktur, die wir bisher diskutierten, völlig verschieden ist. Diffusion kann vollständig klassisch beschrieben werden, benötigt also nicht einmal Kenntnisse der Quantentheorie. Sie beschreibt zum Beispiel die Ausbreitung der Moleküle eines Stoffes (man denke an ein Parfum) durch deren zufällige Bewegung in einem Medium, beispielsweise der Luft. Die gefundene mathematische Analogie können wir nun ausnutzen, um einen genaueren Wert des Energiemittels, Gleichung (3), zu erhalten: Wir lassen dazu die Stützpunkte  $R$  eine quasi-zufällige Diffusionsbewegung (im  $N$ -dimensionalen Raum) ausführen; wie unentschlossene „Spaziergänger“ sondieren sie gewissermaßen die Vielteilchen-Wellenfunktion an vielen verschiedenen Stellen, wobei sie sich an Stellen mit großem  $\Psi$  ansammeln und die Stellen mit kleinen Werten von  $\Psi$  meiden. Letztlich erhalten wir aus der Zufallsbewegung der „Spaziergänger“ ein implizites Bild der Wellenfunktion: ihre mittlere räumliche und zeitliche Verteilung repräsentiert das tatsächliche  $\Psi$  besser als der Ansatz, von dem wir ausgegangen sind.

Nun werden Sie vielleicht sagen, die „richtige“ Wellenfunktion muss doch von der Art des Materials abhängen, dessen Eigenschaften wir vorhersagen möchten – wie gehen denn die Sorte und Anordnung der Atome in dieses zufällige Spiel ein? Tatsächlich handelt es sich bei der Bewegung der „Spaziergänger“ um einen durch Regeln gesteuerten Zufall; in diese Regeln geht auch die Größe  $\hbar$  in der Schrödinger-Gleichung ein, die die Information über die Art des betrachteten Materials enthält. Im Gegensatz zum „blinden“ Zufall, der zu einer strukturlosen Verteilung der Stützpunkte  $R$  führen würde, können durch regelgesteuerten Zufall durchaus informationstragende Gebilde entstehen, deren Struktur von der Art der ein-



(5) Ladungsdichte der Elektronen in einer Ebene senkrecht zur Oberfläche, berechnet für die Diamant-Oberfläche (links), bzw. der Silizium-Oberfläche (rechts). Dargestellt ist die Differenz zwischen der tatsächlichen Ladungsdichte und der Summe der Beiträge einzelner Atome für sich. Die Positionen der Atome sind durch weiße Kreise markiert. Die chemische Bindung ist mit einer Erhöhung der Ladungsdichte entlang der Bindung, zwischen den Atomen, verbunden. Die ausgeprägte Ladungsanhäufung im linken Bild entspricht der Doppelbindung im C-Dimer.

gehenden Regeln abhängt.

Die geschilderte Quanten-Monte-Carlo-Methode wurde von uns eingesetzt, um die Voraussagen der Dichtefunktionaltheorie bezüglich der Si(001)-Oberfläche zu überprüfen<sup>3</sup>. Wir berechneten den Energieunterschied zwischen gerader und gekippter Stellung des Silizium-Dimers und kamen zu dem Schluss, dass die Verwendung eines approximativen Dichtefunktionals diese Energie-Differenz etwas überschätzt. Grundsätzlich bleibt jedoch die energetische Bevorzugung gekippter Si-Dimere auch bei Verwendung der genaueren Quanten-Monte-Carlo-Methode bestehen. Die Fähigkeit, diesen kleinen, auf subtilen Effekten der elektronischen Struktur beruhenden Unterschied nachzuweisen,

ist ein beachtenswerter Erfolg für dieses im Wesentlichen näherungs-freie Berechnungsverfahren. Gleichzeitig ist das Ergebnis im Einklang mit einer Vielzahl von experimentellen Untersuchungen der technologisch wichtigen Si(001)-Oberfläche. Vereinzelt abweichende Beobachtungen, die symmetrische Si-Dimere zeigten, konnten ausgesondert werden, unter anderem auch dank der genauen Berechnungen: Sie mussten auf störende apparative Einflüsse bei der Abbildung der Oberfläche zurückgeführt werden.

Kürzlich ist uns mit Hilfe dieses Verfahrens ein weiterer Schritt vorwärts gelungen: Wir konnten die energetischen Verhältnisse bei der Bindung von Wasserstoff an die Si(001)-Oberfläche mit Hilfe der



Quanten-Monte-Carlo-Methode berechnen<sup>4</sup>. Hier finden wir quantitative Unterschiede zu den Ergebnissen der Dichtefunktionaltheorie (in ihren verschiedenen Näherungsvarianten), die in diesem Falle auch in qualitative Differenzen umschlagen. Daneben sind die Ergebnisse relevant für Anwendungen in der Halbleitertechnik, und zwar aus folgendem Grunde: Wasserstoffbedeckte Si-Oberflächen werden in der Technik gereinigt durch Aufheizen auf hohe Temperaturen, wodurch der Wasserstoff gasförmig entweicht. Dazu ist es hilfreich, den chemischen Reaktionsmechanismus zu kennen, durch den die entweichenden Wasserstoff-Moleküle entstehen. Der Rückschluss auf den Reaktionsmechanismus muss jedoch im Allgemeinen indirekt erfolgen, durch die Interpretation von Messkurven im Lichte konkurrierender theoretischer Modelle. Unsere Berechnungen legen nahe, dass sich nicht einfach zwei Wasserstoff-Atome auf *einem* Si-Dimer zum H<sub>2</sub>-Molekül verbinden, sondern dass vielmehr die H-Atome an benachbarten Si-Dimeren sich leichter zum Molekül zusammenschließen können, insbesondere wenn die Oberfläche vollständig mit Wasserstoff bedeckt ist. In ähnlicher Weise können Stufen auf der Oberfläche die Bildung der H<sub>2</sub>-Moleküle begünstigen.

Wird durch die Quanten-Monte-Carlo-Methode die Vielteilchen-Wellenfunktion nun ein legitimes physikalisches Konzept? John Hasbrouck Van Vleck wäre wohl nicht überzeugt – die verbesserte Kenntnis, die wir durch dieses Verfahren von der Wellenfunktion bekommen, bewegt sich doch noch in einem begrenzten Raum von Möglichkeiten, der durch den eingegebenen Ansatz abgesteckt wird, anders wäre das Verfahren numerisch nicht zu bewältigen. Für viele Anwendungen reicht dies allerdings aus. Außerdem hat das Quanten-Monte-Carlo-Verfahren ein erhebliches Potenzial für die Zukunft: Es lässt sich auf verblüffend einfache Weise

von vielen Computern gleichzeitig parallel ausführen. Der Fortschritt der Rechentechnik wird derzeit und in Zukunft praktisch ausschließlich durch immer größere Parallelrechner vorangetrieben. Es bestehen also gute Aussichten, dass wir immer komplexere Oberflächen theoretisch ins Visier nehmen können.

---

### Summary

Surfaces are at the cutting edge of materials science. Molecules of environmental gas or liquid come in contact with a material at its surface. To understand how materials function, and how to produce and enhance them, we must understand surfaces. This article focuses on the methodologies used to calculate the electronic structure of crystalline solids and their surfaces from a theoretical physicist's point of view. Theorists are challenged to predict the atomic structure of a material from first principles, i.e. by using only the atomic number of each chemical element (its position in the periodic table of elements) and the fundamental laws of quantum mechanics as input. The intricacies of this task are illustrated by a discussion of the crystal structure of carbon and silicon, two elements from the same column of the periodic table of chemical elements that prefer to crystallize in the graphite and in the diamond structure respectively.

Density functional theory has become the main workhorse for dealing with complex surface structure. Dating back to seminal achievements of Walter Kohn and collaborators in the mid sixties of the last century, its great popularity is based on Kohn's famous theorem; stating that 'the electronic density determines everything'. This implies that all intricacies of a quantum-mechanical many-particle system can be reproduced from the density alone, a quantity that is moderately sized

even for systems of many atoms, and can be handled with affordable effort on present-day computers. This approach is exact in principle, but becomes tractable only by (barely controllable) approximations concerning the quantum mechanical many-body interactions between the electrons. This is contrasted with alternative methodologies; in particular, the Quantum Monte Carlo method, for calculating directly the many-particle electron wave function, an object whose information complexity far exceeds that of the electron density. While this method uses an analogy to statistical physics and thus produces results only within a statistical error bar, it allows for systematic improvements of these results to (almost) any desired precision.

The capabilities of both the density functional and the Quantum Monte Carlo method are exemplified by calculations of the surface structure of carbon and silicon surfaces, and by recent calculations of hydrogen adsorption on the silicon surface. While density functional theory reproduces the experimentally observed 'buckling' of the silicon surface, the Quantum Monte Carlo method additionally yields chemical binding energies and energy barriers in better agreement with experiment. Based on this knowledge, an improved understanding of, for example, the mechanisms of chemical reactions at surfaces can be achieved.

---

### Anmerkungen/Literatur

- 1) Walter Kohn: Electronic Structure of Matter – Wave Functions and Density Functionals. Rev. Mod. Phys. 71/1998, 1253.
- 2) W. Matthew C. Foulkes, Lubos Mitas, Richard J. Needs und G. Rajagopal: Quantum Monte Carlo simulations of solids. Rev. Mod. Phys. 73, 33, (2001).
- 3) Sorcha B. Healy, Claudia Filippi, Peter Kratzer, Evgeni Penev und Matthias Scheffler: Role of Electronic Correlation in the Si(001) Reconstruction: A Quantum Monte Carlo Study. Phys. Rev. Lett. 87, 016105 (2001).

4) Claudia Filippi, SORCHA B. HEALY, Peter Kratzer, Eckhart Pehlke und Matthias Scheffler: Quantum Monte Carlo calculations of  $H_2$  dissociation on Si(001). Phys. Rev. Lett. 89 166102, (2002).

### *Der Autor*

Peter Kratzer, Jahrgang 1962, promovierte 1993 nach dem Studium der Physik an der TU München. Danach war er bis 1997 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fach Physik an der TU München, wo er sich auch 1998 für das Fach „Theoretische Physik“ habilitierte. Erfahrungen im Ausland sammelte Peter Kratzer von 1993 bis 1995 am „Center for Atomic-Scale Materials Physics“ in Lyngby, Dänemark und 1998 bei einem Gastaufenthalt im Semiconductor Materials Interdisciplinary Research Centre am Imperial College in London. Von 1997 bis 2006 arbeitete Kratzer in der Abteilung „Theorie“ des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin. Seit 2006 hat er eine Professur für Theoretische Physik am Fachbereich Physik der Universität Duisburg-Essen inne.

# DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online



*Offen im Denken*



Dieser Text wird über DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt. Die hier veröffentlichte Version der E-Publikation kann von einer eventuell ebenfalls veröffentlichten Verlagsversion abweichen.

**DOI:** 10.17185/duepublico/73816

**URN:** urn:nbn:de:hbz:464-20210203-174023-6

Alle Rechte vorbehalten.