

Publications

- *Ab Initio Molecular Simulations with Numeric Atom-Centered Orbitals: FHI-aims*, Volker Blum, **Ralf Gehrke**, Felix Hanke, Paula Havu, Ville Havu, Xinguo Ren, Karsten Reuter and Matthias Scheffler, Comp. Phys. Commun. (*accepted*); <http://www.fhi-berlin.mpg.de/aims>.
- *Nature of Ar bonding to small Co_n^+ clusters and its effect on the structure determination by far-infrared absorption spectroscopy*, **Ralf Gehrke**, Philipp Gruene, André Fielicke, Gerard Meijer and Karsten Reuter, J. Chem. Phys. **130**, 034306 (2009)
- *Assessing the efficiency of first-principles basin-hopping sampling*, **Ralf Gehrke** and Karsten Reuter, Phys. Rev. B **79**, 085412 (2009)

Kurzfassung

Die Motivation dieser Arbeit war die Entwicklung und Analyse eines Dichtefunktional-Theorie (DFT) basierten Basin-Hopping Algorithmus zur Strukturbestimmung atomarer Cluster. Diese methodische Arbeit wurde zur Interpretation von Multiphotonenabsorptionsspektren im nahen Infrarotbereich kleiner Co_n^+Ar_m ($n=4-8$) Cluster angewendet, die in der Gruppe von Prof. Gerard Meijer in der Abteilung für Molekülphysik des FHI gemessen wurden. Hierbei wurde zunächst durch gleichförmiges Abtasten des Konfigurationsraumes ein Datensatz von Isomeren generiert, der unter anderem verschiedene Jahn-Teller verzerrte Versionen desselben strukturellen Motivs besaß, die demnach im Falle des üblichen Ansatzes, Motive aufgrund chemischer Intuition zu wählen, nicht gefunden worden wären. Für die identifizierten Isomere wurden dann die Infrarotspektren berechnet und mit den gemessenen Daten verglichen. Diese Methode des Abgleichs schwingungsspektroskopischer Fingerabdrücke basiert dabei auf der Annahme, dass unterschiedliche Isomere charakteristische Spektren besitzen, die eindeutig zuzuordnen sind. In dieser Arbeit besaßen jedoch viele Isomere, insbesondere die verschiedenen Jahn-Teller Verzerrungen, qualitativ ähnliche Fingerabdrücke, was somit diese Methode limitierte. Nur in einigen Fällen war hier eine eindeutige Strukturzuordnung möglich. Zur eindeutigeren Eingrenzung ist es daher ratsam, zusätzliche, unabhängige spektroskopische Daten in Betracht zu ziehen, wie beispielsweise Photoelektronenspektren.

Ein weiterer Aspekt dieser Studie betraf die Rolle des involvierten Ar Sondenatoms. Nach der bisherigen Vermutung, die sich auf frühere Arbeiten zu kationischen Vanadium, Niob und Tantal Clustern stützt, ist der Einfluss des Edelgasatoms auf das Infrarotspektrum vernachlässigbar, sodass das gemessene Absorptionsspektrum als das des reinen Übergangsmetallclusters betrachtet werden kann. Im Falle der Cobalt Cluster konnte jedoch erstmals eine starke Abhängigkeit der Spektren von der Zahl der gebundenen Ar Atome beobachtet werden, die insbesondere für die kleineren Cluster stärker ausgeprägt war. Dies veranlasste uns, näher auf die Natur der Co-Ar Bindung einzugehen. Die Annahme, dass das Ar Atom rein elektrostatisch an den geladenen Cobalt Cluster gebunden ist, konnte hierbei durch ein elektrostatisches Modell bestätigt werden. Vereinfacht ausgedrückt ist demnach die positive Ladung des Clusters auf dessen Oberfläche verschmiert und erzeugt dadurch lokale Dipolmomente, die auf den Atomen lokalisiert und radial bzgl. des Clusterzentrums orientiert sind. Das Ar Atom bindet durch induzierte Dipol-Dipol Wechselwirkung auf einem Top-Platz, wobei das Dipolfeld des direkt koordinierten Co Atoms bindet, während die Dipolfelder aller anderen Co Atome repulsiv wirken. Im Rahmen dieses Modells konnte damit die Variation der Bindungsenergien und -abstände für unterschiedliche Clustergrößen und Isomere ebenfalls auf diese rein elektrostatischen Effekte zurückgeführt werden und somit Rückschlüsse auf das unterschiedliche Verhalten des Ar Atoms in den früheren Studien gezogen werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde der methodische Aspekt des Abtastens des Konfigurationsraumes näher untersucht. Aufgrund des exponentiellen Wachstums der Anzahl der lokalen Minima mit der Systemgröße sind die Grenzen heutiger Rechenkapazitäten schnell erreicht, insbesondere im Zusammenhang mit einer rechenintensiven *ab initio* Energetik wie DFT. Anhand kleiner Silizium und Kupfer Cluster als Benchmarksysteme wurde daher der Einfluss der unterschiedlichen technischen Parameter auf die Effizienz des Abtastens untersucht, um mögliche Strategien für Optimierungen herauszuarbeiten. Hierbei stellte das Messen von Effizienz bereits in sich eine Herausforderung dar, da zum einen eine Maßzahl für Effizienz eingeführt werden musste und zum anderen statistisch signifikante Mittelwerte eine hohe Zahl an Abtastzyklen erforderlich machte. Dieses wurde durch das eingeführte Konzept einer "Hopping Matrix" vereinfacht, die die Übergangswahrscheinlichkeiten verschiedener Isomere zusammenfasst und statistisch signifikante Mittelwerte dann ohne weitere *ab initio* Rechnungen liefert. Die Analyse fokussierte sich auf den wesentlichen technischen Aspekt für diese Systemgröße, die Generierung neuer Zufallsstrukturen. Das Basin-Hopping Verfahren erwies sich hierbei als relativ robust bzgl. der technischen Parameter, wobei ungünstige Einstellungen zudem über ein einfaches adaptives Verfahren vermieden werden können. Die Bandbreite, über die die Effizienz bei den untersuchten kleinen Clustergrößen variiert, lässt jedoch nicht auf signifikante Effizienzsteigerungen hoffen, ohne den Anspruch aufzugeben, gleichförmig und ohne jegliche chemische Intuition abzutasten. Stattdessen empfiehlt es sich, den Fokus nicht auf das Abtasten des Konfigurationsraumes selbst, sondern auf die Auswertung der Energieoberfläche zu richten, um Alternativen für die numerisch intensiven *ab initio* Rechnungen zu finden.

Curriculum vitae

For reasons of dataprotection,
the curriculum vitae is not included in the online version.

Acknowledgements

Finally, I would like to appreciate all the help I obtained from many people along my way. First of all, I would like to thank my supervisor Karsten Reuter for giving me the chance to work on such a challenging project in a friendly and stimulating environment, for his support at any time and for the many opportunities to get in contact with different people at many conferences. A special thanks goes to Volker Blum for the exciting work on FHI-aims, from which I gained precious insights into the heart of a DFT code, and for valuable discussions about literally everything. In that sense, I am indebted to the whole FHI-aims team, in particular to Ville Havu, Paula Havu and Felix Hanke.

A special thanks goes to my present office mate Michael Rieger for the support in case of any kind of little problem as well as to Jörg Meyer for permanently being helpful in case of any kind of computer accident.

I further appreciate the discussions with all present and past members of the Theory Department, in particular Jörg Behler, John Kitchin and Patrick Rinke, and all other people that are too many to mention here.

Computational physics becomes much more lively when things that are calculated really happen. In that sense, special thanks goes to Philipp Gruene, André Fielicke and Gerard Meijer for the stimulating and fruitful cooperation, and not least for their patience.

For not being alone in the huge configurational space, I would like to thank Vladimir Froltsov. Special thanks goes also to Matthias Gramzow for all open-minded discussions along my tedious way towards self-consistency.

For the friendly welcome and kind introduction, I would like to thank my former office mate Jutta Rogal.

Additionally, I would like to thank my second supervisor Eberhard Gross for his time to read my thesis and his kind invitations to his seminars.

For the nice time, also outside the institute, I thank Sami Amira, Laura Cano-Cortes, Erik McNellis, Hakim Meskine and all other present and past members of the Junior Research Group.

Finally, my biggest thanks goes to my family and friends for their permanent support and showing me what it is worth working for.