

Die atomare Struktur eines metallgestützten glasartigen dünnen Silikafilms**

Leonid Lichtenstein, Christin Büchner, Bing Yang, Shamil Shaikhutdinov, Markus Heyde,* Marek Sierka, Radosław Włodarczyk, Joachim Sauer und Hans-Joachim Freund

Silikatgläser wurden in der Vergangenheit bereits ausgiebig untersucht.^[1–6] Wir wissen allerdings wenig über ihre Struktur auf atomarer Skala. Im Jahre 1932 postulierte Zachariasen, dass glasartiges Silika aus einem kontinuierlichen zufälligen Netzwerk von eckenverknüpften SiO_4 -Tetraedern besteht.^[8,9] Er nahm an, dass die Art der Bindungs Kräfte zwischen den Atomen in einem Glas im Wesentlichen dieselbe ist wie in einem Kristall. Dies wurde noch nie mikroskopisch mit echter atomarer Auflösung nachgewiesen. Da es schwierig ist, Rastersondenmethoden auf ein dreidimensional (3D) amorphes Material anzuwenden, wird ein gleichwertiges zweidimensionales (2D) System benötigt, um solche Untersuchungen zu ermöglichen.

Dünne Oxidfilme auf Metallsubstraten haben sich als sehr nützliche Modellsysteme erwiesen.^[10,11] Des Weiteren können dünne Oxidfilme mithilfe von Standardoberflächenmethoden untersucht werden. Dünne kristalline Silikofilme wurden auf Mo(112)^[12,13] gebildet und bestehen in diesem Fall aus einer hochgeordneten wabenartigen Einzelschicht von eckenverknüpften SiO_4 -Tetraedern,^[14] die eine Zusammensetzung $\text{SiO}_{2.5}$ aufweist. Dickeres Schichtwachstum führte zu einer rauen und amorphen Oberfläche, höchstwahrscheinlich aufgrund von starken Si-O-Mo-Bindungen in der Zwischenlage, die bereits in der Einzellage vorhanden waren.^[15]

Um ein besseres Modellsystem zu erlangen, muss ein Film mit der korrekten SiO_2 -Zusammensetzung hergestellt werden. Kürzlich berichteten wir über eine kristalline zweilagige Silikaschicht, die auf Ru(0001) gebildet wurde.^[16] Dieses System entspricht der geforderten Zusammensetzung, weil es aus einer käfigartigen Struktur aufgebaut ist, die aus eckenverknüpften SiO_4 -Tetraedern besteht und eine geschlossene Struktur bildet, die nur schwach an das Metall angekoppelt ist.

Hier befassen wir uns mit der atomaren Struktur eines glasartigen zweilagigen Silikafilms, der auf Ru(0001) gebildet wurde. Dafür haben wir die Methode der Rastertunnelmikroskopie (STM) bei tiefen Temperaturen im Ultrahochvakuum (UHV) angewendet. Zum ersten Mal wurde die atomare Struktur eines Silikatglasses im Realraum aufgelöst. Die Untersuchung der lokalen atomaren Struktur eines amorphen oder glasartigen Silikafilms ermöglicht die Erforschung der Grundlagen von Gläsern.

Im Vergleich zu unserer vorhergehenden Veröffentlichung über die geordnete Silikadoppellege^[16] haben wir geringfügig angepasste Präparationsbedingungen verwendet (siehe Abschnitt „Experimentelles“).

Die hier vorgestellte Präparation führt dazu, dass das Ru-Substrat beinahe komplett (95 %) von einer flachen und amorphen Silikadoppellege bedeckt ist. Abbildung 1 stellt die komplexe atomare Anordnung des dünnen Films dar. Hoch-

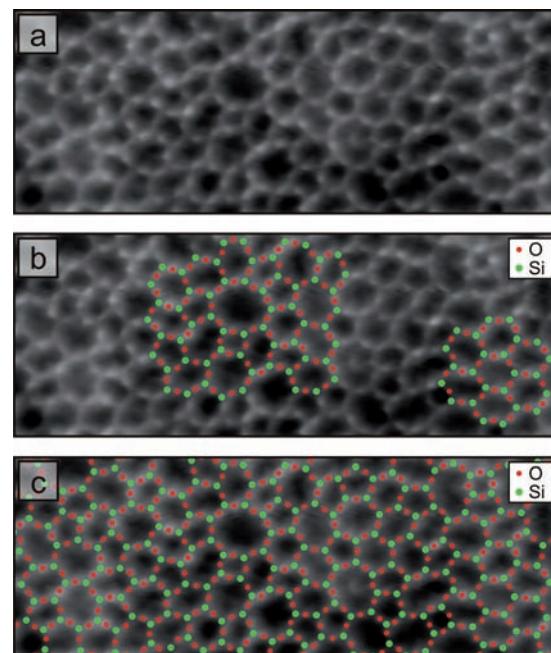


Abbildung 1. Atomar aufgelöstes STM-Bild eines glasartigen Silikafilms auf Ru(0001). a) STM-Bild, bei konstantem Tunnelstrom gemessen. Bildausschnitt $8.0 \times 3.0 \text{ nm}^2$, $V_s = 100 \text{ mV}$, $I_T = 100 \text{ pA}$. b) Dasselbe Bild wie in (a), teils mit einem Modell überlagert. Helle Erhöhungen werden den O-Atomen zugeordnet (rote Punkte). Die Si-Positionen (grüne Punkte) wurden mithilfe des Umkreismittelpunkts von jedem O-Dreieck berechnet. Geordnete (rechte Seite) und amorphe Bereiche (linke Seite) sind sichtbar. c) Das komplette Modell. Alle Atome sind in SiO_3 -Dreiecken angeordnet. Dies entspricht SiO_4 -Tetraedern in 3D.

[*] L. Lichtenstein, C. Büchner, Dr. B. Yang, Dr. S. Shaikhutdinov, Dr. M. Heyde, Prof. H.-J. Freund
Abteilung Chemische Physik
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: heyde@fhi-berlin.mpg.de
Homepage: <http://www.fhi-berlin.mpg.de/cp/>

Dr. M. Sierka, R. Włodarczyk, Prof. J. Sauer
Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung. Wir danken ebenfalls Piero Ugliengo (Turin) für die Übermittlung unveröffentlichter Energiewerte aus Lit. [7,8].

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201107097> zu finden.

aufgelöstes STM macht das polygonale 2D-Netzwerk deutlich (siehe Abbildung 1 a).

Das abgebildete Netzwerk aus Polygonen weist eine interne Korrugation von ca. 20 pm auf. Wir haben festgestellt, dass alle Erhöhungen in Dreiecken angeordnet sind. Aufgrund dieser Dreieckssymmetrie haben wir die Erhöhungen einer Seite einer tetraedrischen SiO_4 -Einheit zugeordnet. Infolgedessen sind die Erhöhungen Dreiecke von jeweils drei O-Atomen (rote Punkte). Eine Empfindlichkeit des STM auf die Si-Positionen würde zu einer anderen lokalen Struktur führen. Um die Position der Si-Atome zu finden, haben wir den Umkreis für jedes O-Dreieck konstruiert. Indem ein grüner Punkt, der einem Si-Atom entspricht, in den Umkreismittelpunkt platziert wurde, haben wir das 2D-Modell der obersten O- und Si-Lage fertiggestellt. Abbildung 1 b zeigt zwei Bereiche, die mit solch einem Modell bedeckt wurden. Auf der rechten Seite sieht man einen kristallinen Bereich, der aus mehreren Silikahexagonen besteht, die die gleiche Orientierung und Größe aufweisen wie in Lit. [16]. Auf der linken Seite besteht der Film allerdings aus unterschiedlich großen Ringen und weist keine kristalline Ordnung auf.

Die amorphe Struktur des dünnen Silikafilms ist mit einer schwachen Ankopplung an die Metallunterlage vereinbar. Die Orientierung der kristallinen Bereiche deckt sich mit den kristallographischen Richtungen des Ru-Substrats. Die amorphen Bereiche haben hingegen keine Anbindung an das Substrat. Folglich ist der Film strukturell von der Metallunterlage weitestgehend entkoppelt.

In Abbildung 1c ist das STM-Bild komplett mit dem Strukturmodell überlagert. Alle O-Atome sind in Dreiecken angeordnet. In 3D entspricht diese Struktur einem Netzwerk aus eckenverknüpften SiO_4 -Tetraedern. Während der Film in der xy-Ebene amorph ist (Substratebene), ist er hochgeordnet in z-Richtung. Die SiO_4 -Tetraeder der ersten Lage sind über O-Brückenatome mit den SiO_4 -Einheiten der zweiten Lage mit einem Si-O-Si-Winkel von 180° verknüpft. Die O-Brückenatome bilden eine Reflexionsebene. Dieses charakteristische Strukturelement führt zu einem flachen 2D-Film. Die Filmstruktur besteht aus viergliedrigen Ringen, die aufrecht stehen und in zufälliger Anordnung miteinander zu einem 2D-Ringnetzwerk verbunden sind.

Die Dichte des glasartigen Silikafilms wurde anhand des auf Abbildung 1c basierten Doppelagenmodells berechnet. Die 2D-Gesamtdichte beträgt $16.8 \text{ SiO}_2 \text{ nm}^{-2}$. Demzufolge ist der glasartige Silikofilm dichter gepackt als der kristalline, dessen 2D-Dichte $15.9 \text{ SiO}_2 \text{ nm}^{-2}$ beträgt.^[16]

Es ist zu beachten, dass wir im Folgenden – für die in Abbildung 2 und Abbildung 3 dargestellte statistische Auswertung – nur die vom STM-Bild abgeleiteten obersten O- und Si-Positionen verwenden. Um das Fehlen von Information über die dritte Dimension auszugleichen, haben wir als Höhendifferenz der obersten Si- und O-Atome den mithilfe von Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechneten Wert für die kristalline Doppelage angenommen (52 pm).^[16]

Eine statistische Analyse der Ringgrößen und zweier charakteristischer Winkel wird in Abbildung 2 präsentiert. Abbildung 2a veranschaulicht Silikapolygone unterschiedlicher Größe. Es ist zu beachten, dass nur Si-Atome in diesem

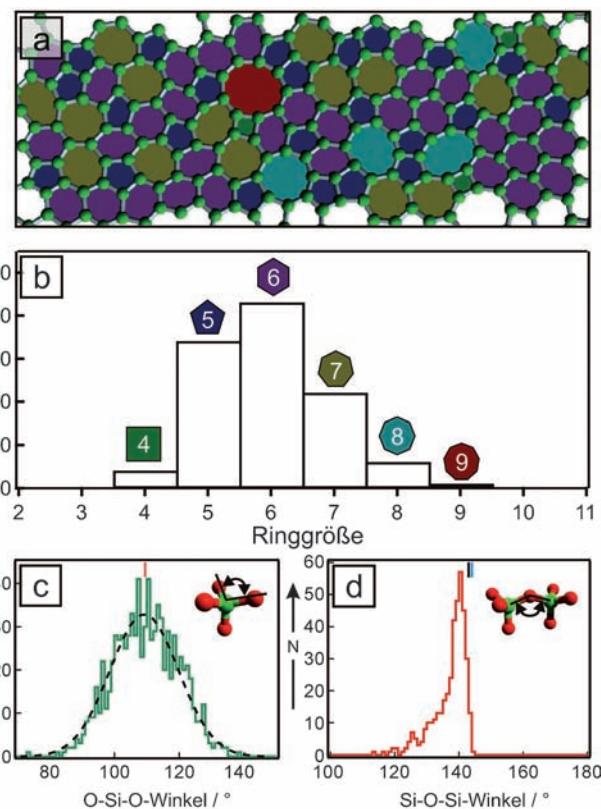


Abbildung 2. Strukturstatistik. a) Ein schematisches Modell, das auf dem STM-Bild in Abbildung 1a basiert. Nur Si-Atome sind dargestellt (grüne Kugeln). Ringe gleicher Größe sind mit gleichen Farben gekennzeichnet. b) Histogramm der unterschiedlichen Ringgrößen. c) Histogramm des O-Si-O-Winkels. Der rote Balken zeigt den regulären Tetraederwinkel von 119.5° an. d) Histogramm des Si-O-Si-Winkels. Die Balken zeigen Durchschnittswerte einer ^{29}Si -MAS-NMR-Studie (schwarz)^[17] und einer Röntgenbeugungsstudie (blau)^[17] an, beides gemessen auf glasartigem Silika.

Schema dargestellt sind (grüne Kugeln). Es fällt auf, dass die Umgebung eines Rings von seiner Größe abhängt. Ringe mit mehr als sechs Si-Atomen sind typischerweise umgeben von kleineren Ringen. Die Ringanordnung wird durch die möglichen Winkel innerhalb eines SiO_4 -Tetraeders und dem Winkel zwischen zwei Tetraedern bestimmt.

Ein Histogramm der Ringgrößen ist in Abbildung 2b wiedergegeben. Für die Histogramme wurde ein geringfügig größerer Bildausschnitt ($10 \times 4 \text{ nm}^2$) ausgewertet, als in Abbildung 1 gezeigt ist. Die kleinsten Ringe im STM-Bild bestehen aus vier Si-Atomen und die größten aus neun Si-Atomen. Der am häufigsten vorkommende Ring hat sechs Si-Atome. Die Verteilung ist asymmetrisch bezüglich des Maximums.

Des Weiteren haben wir alle O-Si-O-Winkel im Modell berechnet (siehe Histogramm in Abbildung 2c). Der Winkel innerhalb eines Tetraeders zeigte eine symmetrische Verteilung mit einem Mittelwert von 110° und einer Standardabweichung von 10° . Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem regulären Tetraederwinkel von 109.5° .

Das Histogramm des Si-O-Si-Winkels ist in Abbildung 2d dargestellt. Wir beobachten einen Peak bei 141° . Dieser Wert

ist in Übereinstimmung mit dem mittleren Winkel von 143° aus einer ^{29}Si -Magic-Angle-Spinning(MAS)-NMR-Studie^[17] und einem Winkel von 144° aus einer Röntgenbeugungsstudie,^[4] beides auf glasartigem Silika. Außerdem haben wir eine scharfe Kante im Histogramm der Si-O-Si-Winkel bei 145° beobachtet. Diese scharfe Grenze unterstreicht den 2D-Charakter des doppellagigen Silikafilms.

Die Berechnung der Paarkorrelationsfunktion (PKF) ist ein nützliches Verfahren, um die atomare Ordnung eines Materials zu charakterisieren. Der große Vorteil dieser Methode ist der direkte Vergleich mit PKFs, die von Beugungsexperimenten mithilfe einer Fourier-Transformation abgeleitet wurden. Wir haben die PKF für unser Modell berechnet und mit Literaturdaten verglichen (siehe Abbildung 3).

Abbildung 3a zeigt Histogramme des Paarabstandes im STM-Modell für Si-O (blau), O-O (rot) und Si-Si (grün). Die ersten Peaks in den drei Verteilungen entsprechen jeweils den Abständen zum nächsten Nachbaratom. Der erste Si-O-Peak liegt bei 156 ± 14 pm. Berücksichtigt man, dass wir den Si-O-Abstand in jedem O-Dreieck fixiert haben, bedeutet der scharfe Peak, dass die Schwankung des Si-O-Abstandes, über das gesamte Bild gesehen, klein ist. Der erste O-O-Peak befindet sich bei 258 ± 32 pm. Die große Standardabweichung

kann dadurch erklärt werden, dass es experimentell schwierig ist, die exakte O-Position zu bestimmen. Der erste Si-Si-Peak liegt bei 296 ± 14 pm. Die kleinere Standardabweichung ist durch die Berechnungsprozedur der Si-Positionen begründet. Die amorphe Natur des Films spiegelt sich in der Verbreiterung der Peaks bei größeren Radialabständen wider.

Wir haben gute Übereinstimmung zwischen der PKF des glasartigen Silikafilms und den PKFs, die in Beugungsstudien an glasartigem Silika erhalten wurden, festgestellt. Die Gesamtpaarkorrelationsfunktion des experimentell abgeleiteten Strukturmodells, $T_{\text{STM}}(r)$, wurde mithilfe der Röntgen- und Neutronenstreufaktoren von Si und O gemäß den Formeln in Lit. [19, 20] berechnet. $T_{\text{STM}}(r)$ wurde zusätzlich mit r^{-1} normiert, um die 2D-Struktur des dünnen Films zu berücksichtigen. Abbildung 3b vergleicht $T_{\text{STM}}(r)$ mit der Röntgenbeugungs-PKF, die bis zu einem maximalen Radialabstand von 0.7 nm gemessen wurde.^[4] In Abbildung 3c stellen wir $T_{\text{STM}}(r)$ Neutronenbeugungsmessungen gegenüber.^[18] Die wichtigsten Peakpositionen der $T_{\text{STM}}(r)$ -Kurve und ihr relativer Betrag stimmen gut mit den Röntgen- und Neutronenstreuungspkfs überein. Die kleinen Abweichungen können dadurch erklärt werden, dass die Silikadoppellage im Unterschied zum 3D-Silikatglas, das in Beugungsexperimenten untersucht wurde, flach ist.

Um die Energie abzuschätzen, die benötigt wird, damit sich der amorphe Film ausbildet, haben wir DFT-Rechnungen durchgeführt. Dazu haben wir das einfachste Modell eines amorphen Films, bestehend aus zwei fünf- und siebengliedrigen Ringen, die in eine 5×3 -Oberflächenelementarzelle eingebettet sind, betrachtet (Abbildung 4a). Diese Struktur kann durch eine Drehung einer $(\text{SiO}_2)_4$ -Einheit erhalten werden (Abbildung 4b). Unsere Abschätzung ergibt, dass die Energie des amorphen Films pro Elementarzelle 177 kJ mol^{-1} höher liegt als die des geordneten Films. Im Einklang mit dem Experiment weist die Gleichgewichtsstruktur des Films mit Defekt eine geringfügig höhere Oberflächendichte auf als der geordnete Film (16.6 im Vergleich zu $16.4 \text{ SiO}_2 \text{ nm}^{-2}$). Wir haben einige zusätzliche Modelle erstellt, die Ringe unterschiedlicher Größe enthalten und in ihrer Energie zwischen 250 und 310 kJ mol^{-1} pro Elementarzelle über dem geordneten Film liegen (Abbildung 4c, Seitenansicht in Abbildung 4e). Folglich ist der Energieunterschied zwischen den einzelnen amorphen Strukturen kleiner als die Energiedifferenz zwischen der amorphen und kristallinen Struktur. Da mindestens 32 SiO_2 -Einheiten am in Abbildung 4b gezeigten Übergang beteiligt sind, liegen die in Abbildung 4a und c dargestellten Strukturen pro SiO_2 -Einheit energetisch 5.5 – 9.6 kJ mol^{-1} höher als der geordnete Film. Für die Festkörperstruktur von Silika wurden sogar größere Unterschiede festgestellt. Ein Modell für glasartiges Silika^[7] liegt pro SiO_2 -Einheit energetisch um 21.1 kJ mol^{-1} höher als α -Quarz.^[8, 21] Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass die amorphe Struktur eine metastabile Phase ist. In der Tat ist die abgeschätzte Energieschwelle für den Übergang zum geordneten Film (der in Abbildung 4b veranschaulichte Prozess) hoch: 338 kJ mol^{-1} pro beteiligte Si-O-Bindung (2704 kJ mol^{-1} für alle acht Si-O-Bindungen). Die Entstehung solcher metastabilen Phasen wird durch kinetische Prozesse bestimmt. Im vorliegenden Fall könnte der Aufbau bei isolierten Silika-

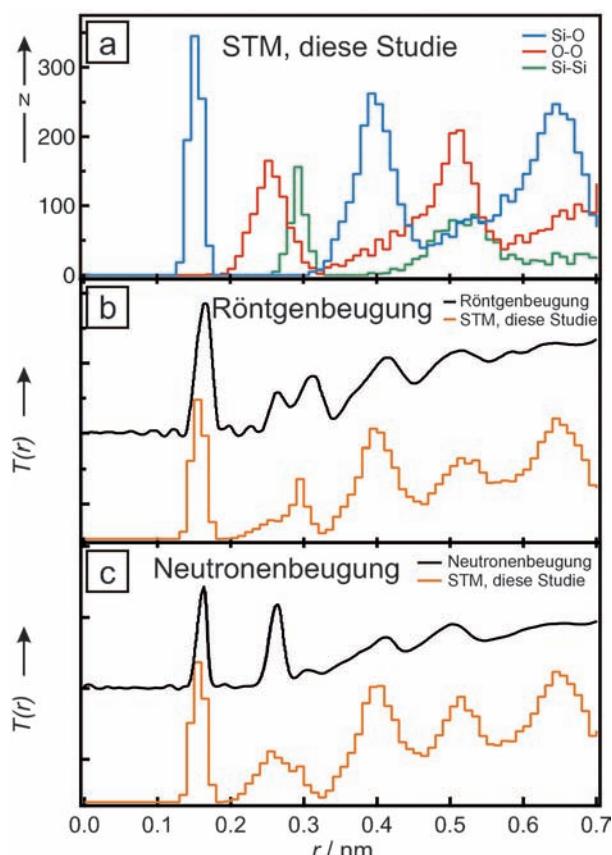


Abbildung 3. Paarkorrelationsfunktion. a) Die Histogramme der Paarabstände für Si-O (blau), O-O (rot) und Si-Si (grün). b) Vergleich der Gesamtpaarkorrelationsfunktion, $T_{\text{STM}}(r)$ (orangefarbene Kurve), mit der PKF aus Röntgenbeugungsmessungen auf glasartigem Silika (schwarze Kurve).^[4] c) Vergleich von $T_{\text{STM}}(r)$ (orangefarbene Kurve) mit Ergebnissen einer Neutronenbeugungsstudie auf glasartigem Silika.^[18]

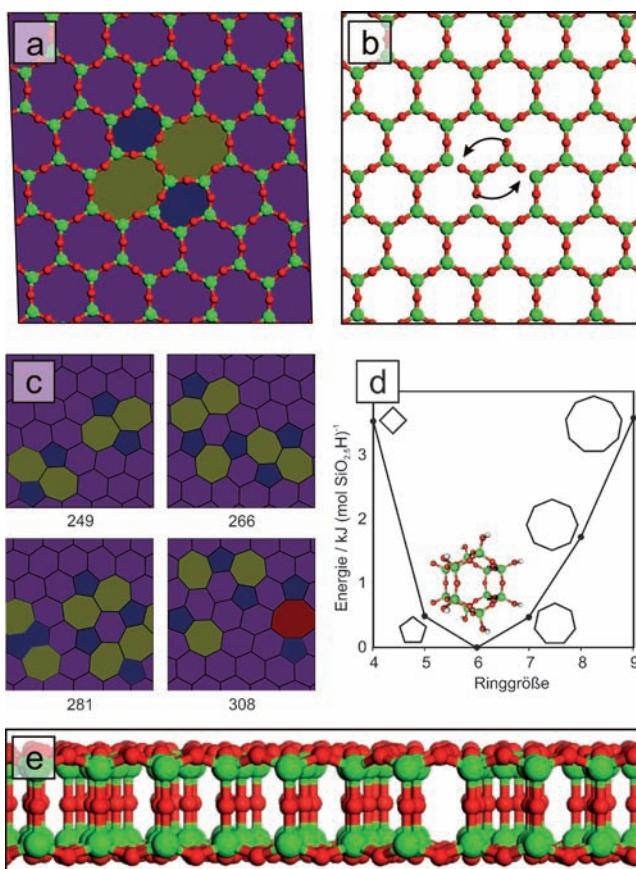


Abbildung 4. a) Das einfachste Modell eines amorphen Films, bestehend aus zwei fünf- und siebengliedrigen Ringen, die in eine 5×3 -Oberflächenelementzelle eingebettet sind. b) Die Drehung einer $(\text{SiO}_4)_4$ -Einheit, die zum Modell in (a) führt. c) Unterschiedliche Modelle eines amorphen Films und ihre relativen Energien (kJ mol^{-1}) bezüglich des geordneten Films. Eine Seitenansicht des linken unteren Modells ist in (e) dargestellt. d) Relative Energien von isolierten hydroxylierten Silikadoppelringen mit der Zusammensetzung $(\text{SiO}_{2.5}\text{H})_n$, wobei n die Ringgröße ist. Die atomare Struktur des sechsgliedrigen Rings ist gezeigt. (Si grün, O rot, H grau).

einzel- und -doppelringen anfangen, deren Energie wenig schwankt für Ringgrößen zwischen vier und acht.^[22,23] Die vorliegenden DFT-Rechnungen bestätigen, dass die isolierten Silikadoppelringe, Modelle für Kristallisierungszentren des amorphen Films, in einem engen Energiebereich liegen (Abbildung 4d).

Wir haben hier die Präparation eines atomar flachen und großflächigen glasartigen dünnen Silikafilms auf Ru(0001) beschrieben. Mithilfe der Rastertunnelmikroskopie konnten wir die atomare Struktur des dünnen Films auflösen, die aus eckenverknüpften SiO_4 -Einheiten besteht. Diese Silikabausteine bilden ein komplexes Netzwerk, das keine Fernordnung und keine Anbindung an das Substrat besitzt. Die Entkopplung könnte eine entscheidende Rolle bei der Untersuchung von in die Käfigstruktur eingebetteten Einzelatomen spielen. Durch den Aufbau eines Modells der obersten Si- und O-Atome, das vom STM-Bild abgeleitet wurde, haben wir eine statistische Analyse der Struktur durchgeführt. Histogramme der Ringgrößen und Winkel wurden

diskutiert. Die PKF unseres experimentellen Modells wurde mit PKFs verglichen, die in Beugungsexperimenten an glasartigem Silika erhalten wurden. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend. DFT-Rechnungen weisen darauf hin, dass der amorphe Film eine metastabile Phase ist. Das glasartige Silikamodellsystem, das mit gängigen Oberflächenmethoden untersucht werden kann, bietet die einzige Möglichkeit, Glas und den Glasübergang mit atomarer Realraumauflösung zu erforschen.

Experimentelles

Um die atomare Struktur zu untersuchen, haben wir gleichzeitig STM und die Methode der frequenzmodulierten dynamischen Kraftmikroskopie (FM-DFM; auch bekannt als Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskopie, NC-AFM) verwendet. Der Sensor besteht aus einer kleinen Quarzstimmungabel und einer daran befestigten PtIr-Spitze. Alle Experimente wurden bei tiefen Temperaturen (5 K) im UHV durchgeführt. Der glasartige Silikadoppelagensfilm wurde mithilfe einer Methode präpariert, die ähnlich der in Lit. [16] beschriebenen Präparation ist. Vor der Filmherstellung haben wir die Ru(0001)-Probe mit wiederholtem Ar⁺-Beschuss und Temperiern bei 1300°C gereinigt. Die Sauberkeit der Metalloberfläche wurde mithilfe von Beugung niederenergetischer Elektronen, Auger-Elektronenspektroskopie und STM überprüft. Der Film wurde durch das Aufdampfen von Si auf eine mit der (2×2) -3O-Phase vorbedeckten Ru(0001)-Probe in einer O₂-Atmosphäre von 2×10^{-7} mbar und anschließendem zehnminütigem Temperiern bei 950°C in 5×10^{-6} mbar O₂ hergestellt. Die Abkühlrate nach dem Temperiern war einer der kritischen Parameter für die Entstehung der amorphen Struktur. Im Allgemeinen werden amorphe Materialien durch schnelles Abkühlen nach dem Heizschritt hergestellt.^[24] Auf diese Weise wird der Kristallisierungsprozess umgangen.

DFT-Rechnungen mit periodischen Randbedingungen wurden mittels des Vienna-Ab-Initio-Simulationspakets (VASP)^[25] unter Verwendung des Perdew-Burke-Ernzerhof-Austauschkorrelationsfunktionalen (PBE)^[26] durchgeführt. Die Elektron-Ionen-Wechselwirkung wurde mithilfe der Projector-Augmented-Wave-Methode (PAW) beschrieben, die von Blöchl^[27] entwickelt und von Kresse und Joubert^[28] angepasst wurde. DFT-Rechnungen der molekularen Modelle wurden mittels des TURBOMOLE-Programmpakets^[29–31] unter Verwendung des B3-LYP-Hybrid-Austauschkorrelationsfunktionalen^[32,33] und der Triple-Zeta-Valenz-Plus-Polarisations-Basis (TZVP)^[34] ausgeführt. Um die DFT-Rechnungen zu beschleunigen, verwenden wir die Multipole-Accelerated-Resolution-Of-Identity-Methode (MARI-J)^[35] in Kombination mit der TZVP-Hilfsbasis.^[36,37]

Eingegangen am 6. Oktober 2011
 Online veröffentlicht am 24. November 2011

Stichwörter: Amorphe Strukturen · Dünne Filme · Glas · Rastertunnelmikroskopie · Silika

- [1] B. E. Warren, J. Biscce, *J. Am. Ceram. Soc.* **1938**, *21*, 49.
- [2] D. L. Evans, S. V. King, *Nature* **1966**, *212*, 1353.
- [3] R. J. Bell, P. Dean, *Nature* **1966**, *212*, 1354.
- [4] R. L. Mozzi, B. E. Warren, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 164.
- [5] A. C. Wright, *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, *179*, 84.
- [6] W. Raberg, A. H. Ostadrahimi, T. Kayser, K. Wandelt, *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, *351*, 1089.
- [7] M. Corno, A. Pedone, R. Dovesi, P. Ugliengo, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5610.
- [8] F. Musso, M. Sodipe, M. Corno, P. Ugliengo, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17876.

- [9] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3841.
[10] H.-J. Freund, *Catal. Today* **2005**, *100*, 3.
[11] H.-J. Freund, G. Pacchioni, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2224.
[12] X. Xu, D. W. Goodman, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 774.
[13] T. Schroeder, M. Adelt, B. Richter, M. Naschitzki, M. Bäumer, H.-J. Freund, *Surf. Rev. Lett.* **2000**, *7*, 7.
[14] J. Weissenrieder, S. Kaya, J.-L. Lu, H.-J. Gao, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, M. Sierka, T. K. Todorova, J. Sauer, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 076103.
[15] D. J. Stacchiola, M. Baron, S. Kaya, J. Weissenrieder, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 011911.
[16] D. Löffler, J. J. Uhlrich, M. Baron, B. Yang, X. Yu, L. Lichtenstein, L. Heinke, C. Büchner, M. Heyde, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, R. Włodarczyk, M. Sierka, J. Sauer, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 146104.
[17] L. F. Gladden, T. A. Carpenter, S. R. Elliott, *Philos. Mag. B* **1986**, *53*, 81.
[18] D. I. Grimley, A. C. Wright, R. N. Sinclair, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *119*, 49.
[19] R. J. Bell, P. Dean, *Philos. Mag.* **1972**, *25*, 1381.
[20] L. F. Gladden, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *119*, 318.
[21] P. Ugliengo, persönliche Mitteilung.
[22] J.-R. Hill, J. Sauer, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 1238.
[23] V. Moravetski, J.-R. Hill, U. Eichler, A. K. Cheetham, J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13015.
[24] R. Zallen in *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley, New York, **1983**, S. 5.
[25] a) G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15; b) G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
[26] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865; J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
[27] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.
[28] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.
[29] TURBOMOLE V5.9 2008, eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und der Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, **1989–2007**, TURBOMOLE GmbH, seit 2007; erhältlich auf <http://www.turbomole.com>.
[30] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
[31] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346.
[32] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
[33] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
[34] a) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829; b) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
[35] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136.
[36] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
[37] Siehe Hintergrundinformationen für weitere Berechnungs-detaile.