

**Struktur, Bindung und Reaktivität  
von Kupferclustern**

Vom Fachbereich Chemie  
der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Chem. Bernd Zimmermann**

geboren am 31. Mai 1968

in Hannover

1999

Referent: Prof. Dr. K. Jug

Korreferent: Prof. Dr. J. A. Becker

Tag der Promotion: 21. Juli 1999

## Danksagungen

Mein erster Dank gilt meinen Eltern und meinen Freunden, die mich auf dem langen Weg meiner Ausbildung stets unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. K. Jug danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit anzufertigen, und für die wertvollen Anregungen und Diskussionen.

Herrn Dr. Andreas Köster danke ich für die Möglichkeit an der Entwicklung des Dichtefunktionalprogramm ALLCHEM mitarbeiten zu können und die exzellente Einführung in die Dichtefunktionaltheorie.

Meinen Kollegen Dr. Martin Leboeuf und Dr. Heiko Gerwens danke ich für das wunderbare Arbeitsklima in Raum 102 und für die vielen wertvollen Diskussionen und Hinweise.

Für die mühevollen Korrektur des Manuskripts danke ich Dr. Andreas Köster, Dr. Bernd Ahlswede, Dr. Daniel Wichmann und Frau Ingrid Zimmermann.

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die angenehme und freundschaftliche Atmosphäre sowie für die wertvollen Diskussionen und Hinweise.

Der Konrad-Adenauer-Stiftung danke ich für die Bewilligung eines Promotionsstipendiums über den Zeitraum von 3 Jahren.

Der Firma ping Netzwerksysteme GmbH aus Hannover danke ich für die finanzielle Unterstützung am Ende dieser Arbeit durch eine Dauerbeschäftigung und die unendliche Geduld, auf mich und die Fertigstellung dieser Arbeit zu warten.

Die zur Erstellung dieser Arbeit notwendigen Berechnungen wurden am Lehrgebiet für Theoretische Chemie an Workstations der Hersteller HP, IBM und Silicon Graphics, am Regionalen Rechenzentrum Niedersachsen in Hannover auf einem Siemens-Nixdorf Vektorrechner VPP 300 sowie auf Intel basierten Linux Workstations durchgeführt.

## Abstract

Es werden Dichtefunktionalrechnungen an Kupferclustern durchgeführt und ein Strukturkonzept für den Aufbau der Cluster entwickelt. In einer umfassenden Studie werden erstmalig globale Minimumstrukturen der neutralen, anionischen und kationischen Kupfercluster mit bis zu 10 Atomen berechnet. Das Strukturkonzept wird anhand der Analysen von Molekülorbitalen (MO) und kritischen Punkten des molekularen elektrostatischen Potentials (MESP) aufgebaut. Durch genaue Energieberechnungen der Cluster können für die Systeme Vergleiche mit experimentellen Ionisierungsenergien, Elektronenaffinitäten und Separationsenergien durchgeführt werden.

Die Dichtefunktionalrechnungen werden mit dem in dieser Zeit am Lehrgebiet entwickelten DFT-Programm ALLCHEM durchgeführt. Ein Teil der Entwicklungsarbeit an dem Programm wird im Rahmen dieser Arbeit geleistet. Es werden die bekannten Algorithmen zur Berechnung der Austauschkorrelationsenergie und des Austauschkorrelationspotentials neu implementiert. Dazu werden die Ausdrücke für Energie und Potential so umgeformt, daß eine Implementierung ohne die zeitaufwendige Berechnung der zweiten Ableitungen der Dichte möglich ist. In einem zweiten Schritt wird zur Optimierung der Strukturen ein vollständiges Optimierungsprogramm entwickelt und in ALLCHEM integriert. Dazu werden die bekannten Verfahren zur Strukturoptimierung analysiert, in einer neuen, effektiven Weise kombiniert und bestehende Optimierungsmethoden erweitert. Das Optimierungsprogramm ist in der Lage, sowohl Minimumstrukturen, als auch Übergangszustände zu finden.

Zum Test der eingebauten Funktionale werden Energieberechnungen an kleinen Molekülen der ersten und zweiten Reihe durchgeführt. Diese Moleküle stammen aus dem sogenannten G2-Satz des ab initio-Programms Gaussian. Für diese Moleküle werden Vergleiche mit experimentellen Atomisierungs- und Ionisierungsenergien sowie Elektronenaffinitäten für die unterschiedlichen Funktionale durchgeführt. Der Test für das Optimierungsprogramm wird an einem Satz unterschiedlich großer Moleküle der ersten und zweiten Reihe durchgeführt. Als konsistenter Ausgangspunkt für den Optimie-

rungstest werden Hartree-Geometrien verwendet. Ausgehend von diesem Startpunkt werden dann die unterschiedlichen Optimierungsverfahren getestet, indem unter Verwendung eines lokalen Funktionals die jeweilige Minimumstruktur gesucht wird. Die einzelnen Verfahren werden dann anhand eines Vergleichs der Zahl der benötigten Optimierungszyklen bewertet. Das Modul zur Übergangszustandssuche wird anhand eines kleinen Satzes von Molekülen mit Literaturdaten getestet. Anschließend wird für einen weiteren Satz von Molekülen Rotationsbarrieren berechnet und mit experimentellen Werten verglichen.

Anhand der kritischen Punkte des MESP können unmittelbar Aussagen über die Struktur der Cluster gemacht werden. Strukturelemente wie Bindungen, Ringe und Käfige spiegeln sich in Form genau definierter kritischer Punkte mit positivem Potential im MESP wieder. Die kritischen Punkte mit negativem Potential zeigen die Verteilung der Dichte um die Cluster. Die Regionen negativen Potentials können ebenfalls in Form genau definierter kritischer Punkt des MESP zugeordnet werden. Die Molekülorbitale der Kupfercluster zeigen die Verbindung zum Schalen-Modell der Metallcluster. Die MOs lassen sich unterscheiden in eine Gruppe von stark an den Kernen lokalisierten Orbitalen und eine Gruppe von über den ganzen Cluster ausgedehnten Orbitalen mit nur wenigen Knotenflächen. Diese ausgedehnten MOs werden als Clusterorbitale bezeichnet und lassen sich direkt mit den aus dem Schalen-Modell stammenden Clustersphären vergleichen. Die im Schalen-Modell vorhergesagten Stabilitäten aufgrund von Schalenabschlüssen kann man bei den untersuchten Kupferclustern wiederfinden. Anhand berechneter Separationsenergien von Kupferclusterkationen können die experimentell beobachteten Zerfallskanäle bestätigt werden.

**Schlagworte:** Dichtefunktionaltheorie

Kupfercluster

Strukturoptimierungen

## **Abstract**

Density functional calculations on copper clusters are presented and a structural concept for the growth of copper clusters will be evaluated. In an extensive study for the first time global minima for neutral, anionic and cationic copper clusters up to 10 atoms are calculated. The structural concept will be derived due to the analysis of the molecular orbitals (MO) and the critical points (CP) of the molecular electrostatic potential (MESP). Through energy calculations with high accuracy the systems can be compared with experimental ionization energies, electron affinities and dissociation energies.

The density functional calculations are performed with the DFT-Programm ALLCHEM, developed in this working group during the last 4 years. A part of the development on this program is done during this work. The well known algorithms on calculating the exchange correlation energy and potential are implemented. The expressions are transformed to avoid the time consuming calculation of second derivatives of the density. In a second step a complete program for structure optimization is developed and implemented in ALLCHEM. The known algorithms for structure optimizations are analyzed, extended and efficiently implemented. The structure optimization program is able to locate minima and transition states.

The test of the implemented functionals is done with energy calculations on small molecules from the so called G2-set of the ab-initio program Gaussian. For these molecules experimental dissociations and ionization energies are compared with the results of the energy calculations with different functionals. The test of the optimization program is done with a set of different molecules with first and second row atoms. As a consistent starting point for the optimizations, structures optimized on the hartree level are used. From this starting point different optimization procedures are tested, while searching the minimum with a local functional. The different procedures are compared concerning to the needed optimization steps. The program to locate transition states is tested with a small set of molecules and compared with data from the literature. For a third

set of molecules, the calculated energy barriers for internal rotation and inversion are compared with the experimental values.

With the knowledge of the critical points of the MESP one can immediately describe the structure of the molecule. Structural elements like bonds, rings and caves are represented through well defined critical points of the MESP with positive potential. Critical points with negative potential show the distribution of the electron density around the cluster. These regions with negative potential are also described through well defined critical point of the MESP. The molecular orbitals of the copper clusters show the connection to the spherical shell model of metal clusters. There are two types of MO. One group of MO is strongly located at the cluster atoms and another group of MO is delocalized all over the cluster. These delocalized MO are called cluster-orbitals and are directly comparable with the cluster shells from the shell model. The predicted stabilities according to the kind of occupation of the cluster shells can be found in the calculation of the copper clusters.

**Keywords:** density functional theory

copper cluster

structure optimization

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Die Schrödingergleichung . . . . .	3
2.1.1	Die Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	3
2.1.2	Die Wellenfunktion . . . . .	5
2.1.3	Die LCAO-Näherung . . . . .	6
2.2	Das SCF-Verfahren . . . . .	10
2.2.1	Das molekulare Hartree-Fock-Verfahren . . . . .	10
2.2.2	Die Kohn-Sham-Methode . . . . .	13
2.3	Austausch- und Korrelationswechselwirkung in der Kohn-Sham-Methode	18
2.3.1	Die Austauschkorrelationsenergie . . . . .	18
2.3.2	Das Austauschkorrelationspotential . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Strukturoptimierung mit Kohn-Sham-Methoden</b>	<b>29</b>
3.1	Die Strukturoptimierung . . . . .	29
3.1.1	Das Optimierungsverfahren . . . . .	29
3.1.2	Die Berechnung des Geometrieschrittes . . . . .	33
3.1.3	Die Korrektur der Hessematrix . . . . .	40
3.1.4	Das Verfahren zur Schrittkontrolle . . . . .	43
3.2	Beispiele von Strukturoptimierungen . . . . .	46
3.3	Die Suche von Übergangszuständen . . . . .	52
3.3.1	Das Eigenvektorfolgeverfahren . . . . .	52
3.3.2	Die Wahl der Starthessematrix . . . . .	53
3.4	Beispiele von Übergangszuständen . . . . .	55
3.4.1	Übergangszustände kleiner Moleküle . . . . .	55
3.4.2	Rotationsbarrieren . . . . .	57
3.5	Die Frequenzanalyse . . . . .	60



---

<b>4</b>	<b>Rechnungen mit dem Dichtefunktionalprogramm ALLCHEM</b>	<b>64</b>
4.1	Beschreibung von ALLCHEM . . . . .	64
4.2	Energieeigenschaften kleiner Moleküle . . . . .	68
4.3	Vorhersage von $pK_B$ -Werten substituierter Aniline . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Struktur, Bindung und Reaktivität von Kupferclustern</b>	<b>78</b>
5.1	Die Grundzustandsgeometrien der Cluster . . . . .	78
5.1.1	Neutrale Cluster . . . . .	79
5.1.2	Geladene Cluster . . . . .	99
5.2	Clusterenergetik . . . . .	109
5.2.1	Bindungsenergien . . . . .	109
5.2.2	Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten . . . . .	110
5.3	Das Aufbauprinzip neutraler Cluster . . . . .	114
5.3.1	Die Molekülorbitale der Cluster . . . . .	114
5.3.2	Topologie des molekularen elektrostatischen Potentials der Kupfercluster . . . . .	129
5.4	Separationsenergien und Fragmentationskanäle kationischer Cluster . . . . .	142
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>146</b>
<b>A</b>	<b>Austauschkorrelationsfunktionale für die Energie</b>	<b>149</b>
<b>B</b>	<b>Austauschkorrelationsfunktionale für das Potential</b>	<b>156</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>163</b>

## Tabellenverzeichnis

1	Grenzwerte für die Korrektur des Vertrauensradius . . . . .	45
2	Mittlere Optimierungszyklen kleiner Moleküle mit einheitlichem Verlauf	47
3	Optimierungszyklen kleiner Moleküle mit uneinheitlichem Verlauf . . .	48
4	Zahl der Optimierungszyklen für verschiedene substituierte Aniline . .	50
5	Übergangszustände kleiner Moleküle . . . . .	56
6	Inversionsbarriere von Ammoniak und Methylamin . . . . .	57
7	Rotationsbarrieren kleiner Moleküle . . . . .	58
8	Ionisierungsenergien von Atomen und Molekülen . . . . .	70
9	Atomisierungsenergien kleiner Moleküle . . . . .	71
10	Fortsetzung von Tabelle 9 . . . . .	72
11	pK <sub>B</sub> -Werte und Substituentenkonstanten der Aniline. . . . .	76
12	Strukturdaten der kleinen Kupfercluster . . . . .	80
13	Energiedaten der kleinen Kupfercluster . . . . .	81
14	Energiedaten der Cluster Cu <sub>6</sub> -Cu <sub>10</sub> . . . . .	82
15	Strukturdaten der Cu <sub>6</sub> -Cluster . . . . .	85
16	Strukturdaten der Cu <sub>7</sub> -Cluster . . . . .	88
17	Strukturdaten der Cu <sub>8</sub> -Cluster . . . . .	90
18	Strukturdaten der Cu <sub>9</sub> -Cluster . . . . .	93
19	Strukturdaten der Cu <sub>10</sub> -Cluster . . . . .	97
20	Strukturdaten der Kupferclusterkationen . . . . .	102
21	Strukturdaten der Kupferclusteranionen . . . . .	104
22	Energien der geladenen Kupfercluster . . . . .	106
23	Klassifizierung der kritischen Punkte . . . . .	129

## Abbildungsverzeichnis

1	Modell der Dichtenäherung im homogenen Elektronengas. . . . .	20
2	Flußdiagramm der Geometrieoptimierung. . . . .	30
3	Energieverhältnis bei der Korrektur des Vertrauensradius . . . . .	45
4	Beispiel einer ALLCHEM Eingabedatei für Wasser. . . . .	65
5	Zweierpotenzen zur Steuerung der Ausgabeoptionen von ALLCHEM. . .	66
6	Korrelation von $pK_B$ -Wert und MESP-Wert . . . . .	74
7	Optimierte Strukturen der kleinen Kupfercluster und Punktgruppen. .	79
8	Optimierte Strukturen der $Cu_6$ -Cluster . . . . .	84
9	Optimierte Strukturen der $Cu_7$ -Cluster . . . . .	87
10	Optimierte Strukturen der $Cu_8$ -Cluster . . . . .	89
11	Optimierte stabile Strukturen der $Cu_9$ -Cluster . . . . .	92
12	Optimierte Strukturen der $Cu_{10}$ -Cluster . . . . .	96
13	Strukturen der Kupferclusterkationen. . . . .	99
14	Strukturen der Kupferclusteranionen. . . . .	101
15	GGA-Bindungsenergie pro Atom für neutrale und kationische Cluster. .	109
16	Ionisierungsenergien der Kupfercluster. . . . .	111
17	Elektronenaffinität der Kupfercluster. . . . .	112
18	Molekülorbitale des $Cu_2$ -Clusters. . . . .	116
19	Molekülorbitale des $Cu_3$ -Clusters. . . . .	118
20	Molekülorbitale des $Cu_4$ -Clusters. . . . .	119
21	Molekülorbitale des $Cu_5$ -Clusters. . . . .	120
22	Molekülorbitale des $Cu_6$ -Clusters. . . . .	121
23	Molekülorbitale des $Cu_7$ -Clusters. . . . .	122
24	Molekülorbitale des $Cu_8$ -Clusters. . . . .	124
25	Molekülorbitale des $Cu_9$ -Clusters. . . . .	125
26	Molekülorbitale des $Cu_{10}$ -Clusters. . . . .	126
27	Kritische Punkte des $Cu_2$ -Clusters. . . . .	131

---

28	Kritische Punkte des $\text{Cu}_3$ -Clusters. . . . .	132
29	Kritische Punkte des $\text{Cu}_4$ -Clusters. . . . .	133
30	Kritische Punkte des $\text{Cu}_5$ -Clusters. . . . .	134
31	Kritische Punkte des $\text{Cu}_6$ -Clusters. . . . .	135
32	Kritische Punkte des $\text{Cu}_7$ -Clusters. . . . .	136
33	Kritische Punkte des $\text{Cu}_8$ -Clusters. . . . .	137
34	Kritische Punkte des $\text{Cu}_9$ -Clusters. . . . .	138
35	Kritische Punkte des $\text{Cu}_{10}$ -Clusters. . . . .	139
36	Separationsengieen der Cluster für Monomer- und Dimerabspaltung. . .	143

# 1 Einleitung

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) hat mittlerweile eine große Bedeutung bei der Berechnung molekularer Eigenschaften erlangt. Dies ist nicht zuletzt den Entwicklungen der letzten 10 Jahre zu verdanken, in denen es möglich war, mittels moderner Algorithmen effiziente DFT-Programme zu entwickeln [1]. Ein neues Programm auf dem Gebiet der Dichtefunktionaltheorie ist das an der Universität Hannover entwickelte Programm ALLCHEM [2]. Es baut auf neuen effizient programmierten Algorithmen zur Integralberechnung und Energiekonvergenz auf [3]. Ziel dieser Arbeit ist es, einen Teil der Entwicklungsarbeit an diesem Programm zu dokumentieren und Strukturen und Eigenschaften von Kupferclustern mit bis zu 10 Atomen zu berechnen. Dazu wurden die bekannten Algorithmen zur Berechnung der Austauschkorrelationsenergie neu implementiert und die bekannten Verfahren zur Strukturoptimierung analysiert und in einer neuen und effektiven Art und Weise zu einem Optimierungsprogramm für ALLCHEM kombiniert. Ergänzend wurde an einer Erweiterung des bestehenden GDIIS [4] Optimierungsverfahrens gearbeitet und ebenfalls implementiert. Mit dem so entstandenen Programm konnten dann die Anwendungen auf dem Gebiet der Kupfercluster gerechnet werden.

Die Arbeit gliedert sich in drei Teile. Zunächst werden die theoretischen Grundlagen dargestellt, ausgehend von der Näherung der Schrödingergleichung über die unterschiedliche Betrachtung des SCF-Verfahrens bei Hartree-Fock- und Kohn-Sham-Methoden bis hin zur Beschreibung der für Dichtefunktionalmethoden wesentlichen Behandlung von Austausch- und Korrelationswechselwirkung. Der nächste Abschnitt widmet sich dem entwickelten Optimierungsmodul in ALLCHEM und zeigt einige Anwendungs- und Testbeispiele für die implementierten Verfahren. Im nächsten Kapitel werden weitere Testrechnungen mit dem Programm vorgestellt. Zunächst wird anhand einer Beispieleingabedatei beschrieben, welche Möglichkeiten ALLCHEM dem Anwender bietet. Danach folgt ein Energievergleich kleiner Moleküle für die unterschiedlichen Funktionale und mit ab initio-Rechnungen. Als weiterer Test wird eine Untersuchung

---

zur Interpretationsfähigkeit des Zahlenwertes des molekularen elektrostatischen Potentials (MESP) am kritischen Punkt durchgeführt. Diese Untersuchung wird anhand von substituierten Anilinen durchgeführt. Den Abschluß bildet der Abschnitt über die Rechnungen an den Kupferclustern. Zunächst werden die Grundzustandsgeometrien der neutralen und geladenen Cluster vorgestellt. Es wird ein Überblick über die untersuchten Strukturen, ihre Energien und Strukturparameter gegeben und anschließend die Bindungsenergien, Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten der Cluster untersucht. Anhand dieser Ergebnisse wird zusammen mit der Analyse der Cluster-molekülorbitale und der kritischen Punkte des MESP ein Aufbauprinzip für die Cluster abgeleitet. Im letzten Teil der Anwendungen wird der Vergleich von berechneten und experimentellen Separationsenergien [5,6] geladener Kupfercluster durchgeführt. Es handelt sich dabei im Experimente an geladenen Clustern, die nach Stoßanregung unter Abgabe eines Monomers oder Dimers zerfallen. Die dabei freiwerdende Energie wird auch als Separationsenergie bezeichnet.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Die Schrödingergleichung

#### 2.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Die Quantenmechanik ermöglicht es, die Gesamtenergie eines Moleküls durch die zeitunabhängige Schrödingergleichung (2.1) zu beschreiben:

$$\hat{H}\Psi = (\hat{T} + \hat{V})\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

$\hat{H}$  ist der Hamiltonoperator,  $\hat{T}$  und  $\hat{V}$  die Operatoren der kinetischen und potentiellen Energie und  $E$  ist die Gesamtenergie. Zum Hamiltonoperator  $\hat{H}$  ist die Wellenfunktion  $\Psi$  Eigenfunktion mit dem zugehörigen Eigenwert  $E$ . Der nichtrelativistische Hamiltonoperator setzt sich aus den Anteilen der kinetischen Energie der Kerne  $\hat{T}_K$ , der kinetischen Energie der Elektronen  $\hat{T}_E$ , der Kern-Kern-Abstoßung  $\hat{V}_K$ , der Kern-Elektron-Anziehung  $\hat{V}_{KE}$  und der Elektron-Elektron-Abstoßung  $\hat{V}_E$  additiv zusammen. Er besitzt in atomaren Einheiten die Form:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_K + \hat{T}_E + \hat{V}_{KE} + \hat{V}_{EE} + \hat{V}_{KK} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_A^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_A^N \sum_i^n \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_A^N \sum_{B \neq A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

$N$  ist die Anzahl der Kerne,  $n$  die Anzahl der Elektronen.  $M_A$  ist die atomare Masse,  $R_{AB}$  der Abstand zweier Atomkerne,  $r_{Ai}$  der Abstand des Elektrons  $i$  zum Atom  $A$  und  $r_{ij}$  ist der Abstand zweier Elektronen voneinander. Mit diesem Operator läßt sich das Eigenwertproblem aber in der Regel nicht exakt lösen. Eine Vereinfachung erfolgt durch die Born-Oppenheimer-(BO)-Näherung [7]. Sie stellt die Separation von Kern- und Elektronenbewegung dar. Die viel geringere Ruhemasse der Elektronen im Vergleich zur Kernmasse hat eine erheblich schnellere Bewegung der Elektronen zur Folge. Die kinetische Energie der Kerne ist daher klein gegenüber der kinetischen Energie der Elektronen. Deshalb wird die kinetische Energie in der BO-Näherung vernachlässigt.

$$\hat{H}^{\text{BO}} = \hat{T}_E + \hat{V}_{KE} + \hat{V}_{EE} + \hat{V}_{KK} \quad (2.3)$$

Die Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q})$  ist eine Funktion der Elektronenkoordinaten  $\mathbf{q}$  und der Kernkoordinaten  $\mathbf{Q}$ . Als Ansatz für die Wellenfunktion wird ein Produkt aus einer Kernwellenfunktion  $\Theta$  und einer Elektronenwellenfunktion  $\Psi_Q$  gewählt.

$$\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{Q}) = \Psi_Q(\mathbf{q})\Theta(\mathbf{Q}) \quad (2.4)$$

Die Elektronenwellenfunktion  $\Psi_Q(\mathbf{q})$  ist eine Funktion von  $\mathbf{q}$  und hängt parametrisch von den Kernkoordinaten  $\mathbf{Q}$  ab. Die Schrödingergleichung lautet mit dem Hamiltonoperator aus Gleichung (2.3) und dem Wellenfunktionsansatz (2.4):

$$\hat{H}^{\text{BO}}\Psi_Q(\mathbf{q})\Theta(\mathbf{Q}) = E\Psi_Q(\mathbf{q})\Theta(\mathbf{Q}) \quad (2.5)$$

Der Operator enthält keine Ableitungen nach den Kernkoordinaten, man darf also die Kernwellenfunktion auf beiden Seiten der Gleichung eliminieren. Der Operator der Kern-Kern-Abstoßung  $\hat{V}_K$  wirkt multiplikativ auf die Elektronenwellenfunktion. Durch Separation dieses Operators erhält man die elektronische Schrödingergleichung:

$$\hat{H}_{\text{el}}\Psi_Q(\mathbf{q}) = E_{\text{el}}(\mathbf{Q})\Psi_Q(\mathbf{q}) \quad (2.6)$$

mit

$$\hat{H}_{\text{el}} = \hat{T}_E + \hat{V}_{KE} + \hat{V}_{EE} \quad (2.7)$$

Die Lösung dieser Gleichung liefert die elektronische Energie des Systems. Sie ist eine Funktion der Kernkoordinaten  $\mathbf{Q}$  und stellt die potentielle Energie des Moleküls bezüglich der Kernkoordinaten dar.

Die elektronische Energie bildet zusammen mit der Kern-Kern-Abstoßung die potentielle Energie für die Kernbewegung. Sie wirkt zusammen mit dem Operator der kinetischen Energie der Kerne auf die Kernwellenfunktion. Die Lösung dieses Eigenwertproblems liefert schließlich die Gesamtenergie des Systems. Vernachlässigt man die Terme der Kopplung von Kern- und Elektronenbewegung [8], so lautet die Gleichung für die Gesamtenergie:

$$(\hat{T}_K + \hat{V}_{KK} + E_{\text{el}}(\mathbf{Q}))\Theta(\mathbf{Q}) = E\Theta(\mathbf{Q}) \quad (2.8)$$

Die Kerne mit der kinetischen Energie  $\hat{T}_K$  bewegen sich in einem Feld, das von den übrigen Kernen und den Elektronen der jeweiligen Kernanordnung  $\mathbf{Q}$  aufgebaut wird.



### 2.1.2 Die Wellenfunktion

Die elektronische Energie eines Systems erhält man als Erwartungswert des elektronischen Hamiltonoperators.

$$E_{\text{el}} = \frac{\langle \Psi_{\text{el}} | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi_{\text{el}} \rangle}{\langle \Psi_{\text{el}} | \Psi_{\text{el}} \rangle} \quad (2.9)$$

Um eine physikalisch sinnvolle Lösung zu erhalten, muß die Wellenfunktion stetig und quadratisch integrierbar sein. Der Ansatz von Hartree [9] behandelt die Elektronen als System unabhängiger Teilchen. Jedem Elektron wird eine quadratisch integrierbare Einelektronenfunktion  $\psi(\mathbf{r})$  zugeordnet, wobei  $\mathbf{r}$  der Ortsvektor des jeweiligen Elektrons ist. Diese Einelektronenfunktionen werden nach Mulliken als Orbitale bezeichnet [11].

Die Zustandsfunktion eines Elektrons ist jedoch nicht ausschließlich von der Ortskoordinate abhängig. Elektronen sind Fermionen, also Teilchen mit halbzahligen Spin. Deshalb muß der Spin  $\sigma$  der Elektronen mit berücksichtigt werden. Elektronen besitzen entweder den Spin  $\frac{1}{2}$  oder  $-\frac{1}{2}$ . Ein Spinorbital  $\phi$  wird daher als Produkt einer Ortsfunktion und einer Spinfunktion angesetzt:

$$\phi(\mathbf{r}, \sigma) = \psi(\mathbf{r})\omega(\sigma)$$

Für den Spinanteil  $\omega(\sigma)$  als Funktion des Spins  $\sigma$  gilt:

$$\omega\left(\frac{1}{2}\right) = \alpha \quad \text{und} \quad \omega\left(-\frac{1}{2}\right) = \beta$$

Das Pauli-Prinzip fordert, daß zwei Elektronen nicht den gleichen Einelektronenzustand, das gleiche Spinorbital besetzen. Dies ist gleichbedeutend damit, daß die Elektronen nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen. Die Wellenfunktion muß deshalb antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen sein. Für ein System mit zwei Elektronen sei z.B. folgende Wellenfunktion gegeben:

$$\Psi_{\text{el}}(1, 2) = \psi_1(1)\alpha(1)\psi_2(2)\beta(2) - \psi_1(2)\alpha(2)\psi_2(1)\beta(1) \quad (2.10)$$

Die Vertauschung zweier Elektronen durch den Permutationsoperator  $\hat{P}_{12}$  liefert:

$$\begin{aligned}\hat{P}_{12}\Psi_{\text{el}}(1, 2) &= \psi_1(2)\alpha(2)\psi_2(1)\beta(1) - \psi_1(1)\alpha(1)\psi_2(2)\beta(2) \\ \hat{P}_{12}\Psi_{\text{el}}(1, 2) &= -\Psi_{\text{el}}(1, 2)\end{aligned}\quad (2.11)$$

In Determinantenschreibweise lautet Gleichung (2.10):

$$\Psi_{\text{el}}(1, 2) = \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

Den allgemeinen antisymmetrischen Ansatz für die Wellenfunktion liefert die Slaterdeterminante [12].

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2; \dots; \mathbf{r}_n, \sigma_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_n, \sigma_n) & \phi_2(\mathbf{r}_n, \sigma_n) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_n, \sigma_n) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

Die Orbitale einer physikalisch sinnvollen Slaterdeterminante müssen linear unabhängig sein, da sonst der Wert der Determinante null wird. Die Slaterdeterminante wird aus  $n$  orthonormierten Orbitalen gebildet, durch den Vorfaktor  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$  wird die Slaterdeterminante auf eins normiert. Bei offenen Schalen müssen i.a. Linearkombinationen von Slaterdeterminanten verwendet werden.

### 2.1.3 Die LCAO-Näherung

Die Raumfunktionen  $\psi_i$  werden im LCAO-Ansatz (linear combination of atomic orbitals) als Linearkombinationen von Atomorbitalen  $\chi_\mu$  angesetzt:

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2.14)$$

Jedem Atom des Moleküles wird ein endlicher Satz von Atomorbitalen zugeordnet. Diese Atomorbitale sind in der Regel atomzentriert und können auf verschiedene Art durch analytische Funktionen dargestellt werden.

- Slaterorbitale (Slater type orbitals, STOs)

$$\chi^S(\mathbf{r}, n, l, m, \zeta) = Nr^{n-1}e^{-\zeta n r}Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.15)$$

- Kartesische Gaußfunktionen (Gaussian type orbitals, GTOs)

$$\chi^G(\mathbf{r}, u, v, w, \alpha) = Nx^u y^v z^w e^{-\alpha r^2} \quad (2.16)$$

Dabei ist  $N$  der zum jeweiligen Orbitaltyp gehörende Normierungsfaktor. Der Orbitalexponent  $\zeta$  kann z.B. nach den Slater-Regeln bestimmt werden. Er wird dann Slaterexponent genannt. Die  $Y_{l,m}$  sind die Kugelflächenfunktionen, sie beschreiben den winkelabhängigen Teil der Atomfunktion und sind abhängig von den Quantenzahlen  $l$  und  $m$ . Die GTOs enthalten ebenfalls einen radial abhängigen Exponentialteil, der jedoch im Unterschied zu den STOs und zu den echten Wasserstoffatomfunktionen für wachsendes  $r$  zu schnell abfällt. Die  $x$ ,  $y$  und  $z$  sind bei GTOs die kartesischen Elektronenkoordinaten. Der winkelabhängige Anteil wird durch die Exponenten  $u$ ,  $v$  und  $w$  bestimmt, die positive ganze Zahlen sind. Für  $u = v = w = 0$  erhält man eine s-Funktion und für  $u + v + w = 1$  eine p-Funktion. Eine  $p_z$ -Funktion bildet man somit aus  $u = 0$ ,  $v = 0$  und  $w = 1$ . Bei d-Funktionen erhält man bei kartesischen GTOs dann entsprechend der binären Produkte der kartesischen Koordinaten ( $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ ) sechs Funktionen, die durch Linearkombination in die bekannten 5 Funktionen mit d-Symmetrie umgewandelt werden können. Die sechste Linearkombination aus d-Funktionen besitzt s-Symmetrie.

Der Unterschied zwischen den Funktionstypen besteht im radialabhängigen Teil. Slaterfunktionen beschreiben den Verlauf der Atomorbitale besser, da sie das korrekte Abklingverhalten für wachsendes  $r$  besitzen. Der theoretische Vorteil der Slaterfunktionen wird aber bei der Berechnung von Integralen zum Nachteil. Effektive analytische Lösungen für Drei- und Vierzentrenintegrale existieren nur im Falle der Gaußfunktionen. Das liegt daran, daß das Produkt zweier Gaußfunktionen wieder eine Gaußfunktion ergibt, womit sich ein Vierzentrenintegral zu einem Einzentrenintegral reduzieren läßt. Entsprechende Integrale über Slaterfunktionen können nur numerisch gelöst werden.

Ein Mittelweg besteht darin, die physikalisch sinnvolleren Slaterfunktionen durch einen endlichen Satz von Gaußfunktionen zu nähern:

$$\chi^S = \sum_{\nu=1}^L d_{\nu} \chi_{\nu}^G \quad (2.17)$$

Man bezeichnet  $\chi^S$  auch als kontrahierte Gaußfunktion, die  $d_{\nu}$  sind die sogenannten Kontraktionskoeffizienten und  $L$  ist die Länge der Kontraktion. Jede primitive Gaußfunktion  $\chi^G$  besitzt einen eigenen Orbitalexponenten  $\alpha$ . Die kontrahierten Gaußfunktionen bilden den Basissatz. Er wird beschrieben durch die Angabe der Orbitalexponenten und der Kontraktionskoeffizienten.

Die wichtigsten Basissätze sind bei Verwendung von Slaterfunktionen:

- Minimaler Basissatz : Ein Slaterorbital beschreibt ein Atomorbital
- Doppel-Zeta-Basissatz : Zwei Slaterorbitale beschreiben ein Atomorbital

Bei Gaußfunktionen werden häufig die folgenden Basissätze verwendet:

- STO-3G-Basissatz : Dies ist ein minimaler Basissatz, bei dem ein Slaterorbital durch 3 Gaußfunktionen genähert wird.
- 4-31G-Basissatz : Innere Atomschalen werden durch einen minimalen Basissatz dargestellt, bei dem 4 primitive Gaußfunktionen verwendet werden. Die Valenzschale wird ähnlich wie bei einem Doppel-Zeta-Basissatz modelliert, wobei hier die s-Funktionen dreifach kontrahiert sind, und die p-Funktionen aus primitiven Funktionen bestehen.
- 6-31G\*-Basissatz : Hier werden zusätzlich Polarisationsfunktionen verwendet, jedoch nicht für das Wasserstoffatom.

Bei Dichtefunktionalrechnungen hat sich eine weitere Bezeichnungsform für Basissätze etabliert. Sie geht auf die Huzinaga-Schreibweise zurück [10], die früher auch schon bei ab initio-Rechnungen verwendet wurde. Huzinaga beschreibt die Anzahl der Kontraktionen für jeden Orbitaltyp in Blöcken. Der DZVP-Basissatz (double zeta valence plus

polarisation), der bei Dichtefunktionalrechnungen mittlerweile eine weite Verbreitung gefunden hat, lautet in dieser Schreibweise z.B. für das Kohlenstoffatom: (621/41/1\*). Dabei beschreibt der Zahlenblock vor dem ersten Querstrich alle s-Orbitale, der zweite Block alle p-Orbitale und der dritte Block die d-Orbitale, die hier Polarisationsfunktionen sind. Das 1s-Orbital wird aus 6 primitiven Funktionen gebildet, das 2s-Orbital wird aus zwei und das 3s-Orbital aus einer primitiven Gaußfunktion gebildet. Dementsprechend bilden 4 primitive GTOs die 2p-Orbitale und ein primitives GTO nähert die 3p-Funktion. Die 3d-Polarisationsorbitale werden ebenfalls aus einem GTO aufgebaut.

## 2.2 Das SCF-Verfahren

Quantenmechanische Vielteilchenprobleme können nur mit Näherungsverfahren gelöst werden. Das bekannteste Verfahren beruht auf effektiven Wechselwirkungen [13]. Bei diesem Verfahren wird eine Zweiteilchenwechselwirkung durch ein globales Feld ersetzt. Dieses Feld kann nur iterativ bestimmt werden. Die Iteration wird so lange durchgeführt, bis sich die Ergebnisse innerhalb der gewünschten Genauigkeit nicht mehr ändern. Man spricht dabei auch von einem selbstkonsistenten Verfahren, und nennt die Methode daher das SCF-Verfahren (self consistent field).

### 2.2.1 Das molekulare Hartree-Fock-Verfahren

Hartree und Fock [9,14] führten das Modell der effektiven elektrostatischen Elektronenwechselwirkung in Atomen und Molekülen ein. Verwendet man in diesem sogenannten Hartree-Fock-(HF)-Verfahren genau eine Slaterdeterminante als Ansatz für die Wellenfunktion, so erhält man die energetisch beste Eindeterminanten-Näherung für den Grundzustand eines  $n$ -Elektronen-Systems. Das HF-Verfahren vernachlässigt die Elektronenkorrelation. Die Korrelationsenergie ist definiert als Differenz der exakten Energie und der Hartree-Fock-Energie des Systems.

$$E = E^{\text{HF}} + E^{\text{kor}}$$

Die Korrelationsenergie ist eine negative Energiegröße und bezeichnet den Fehler, den man macht, wenn man im Modell der unabhängigen Teilchen arbeitet. Die Elektronen bewegen sich in der Realität nicht unabhängig voneinander im Feld aller übrigen Elektronen, sondern ihre Bewegung ist „korreliert“ zueinander.

Im HF-Verfahren wird die elektronische Schrödingergleichung durch die Berechnung des Energieerwartungswertes des elektronischen Hamiltonoperators gelöst.

$$E_{\text{el}} = \langle \Psi_{\text{el}} | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi_{\text{el}} \rangle \quad (2.18)$$

Im Operator  $\hat{H}_{\text{el}}$  aus Gleichung (2.7) für ein System mit  $n$  Elektronen und  $N$  Ker-

nen wird die kinetische Energie der Elektronen  $\hat{T}_E$  und die Kern-Elektronenanziehung  $\hat{V}_{KE}$  im elektronischen Rumpfhilmonoperator  $\hat{H}_{el}^{core}$  zusammengefaßt. Damit wird die Bewegung des Elektrons  $i$  im Feld aller Kerne beschrieben. Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander wird durch den Operator  $\hat{V}_E$  beschrieben. Er beschreibt ein Elektron  $i$  mit einem effektiven Potential, das durch die Summe der Wechselwirkungen mit allen übrigen Elektronen  $j$  gegeben ist.

$$\begin{aligned}\hat{H}_{el} &= \sum_i^n \hat{H}_{el}^{core}(i) + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \hat{V}_E(i, j) \\ \hat{H}_{el}^{core}(i) &= -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \\ \hat{V}_E(i, j) &= \frac{1}{r_{ij}}\end{aligned}\quad (2.19)$$

Der Rumpfoperator ist ein Einteilchenoperator und  $\hat{V}_E(i, j)$  ist ein Zweiteilchenoperator. Für die Wellenfunktion wird eine Slaterdeterminante angesetzt. Die Slaterdeterminante eines Systems mit geschlossenen Schalen (closed-shell), bei dem  $n$  Orbitale mit  $2n$  Elektronen besetzt sind, lautet:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(2)\beta(1) & \cdots & \psi_n(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \cdots & \psi_n(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(2n)\alpha(2n) & \psi_1(2n)\beta(2n) & \cdots & \psi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix} \quad (2.20)$$

Für die elektronische Energie des Systems folgt somit:

$$\begin{aligned}E_{el} &= \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle \\ &= 2 \sum_i^n H_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij})\end{aligned}\quad (2.21)$$

mit den Matrixelementen

$$H_{ii} = \int \psi_i^*(1) \hat{H}_{el}^{core} \psi_i(1) d\tau_1 \quad (2.22)$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 = (ii|jj) \quad (2.23)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \psi_j(1) \psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 = (ij|ji) \quad (2.24)$$

Der Term  $H_{ii}$  beschreibt die sogenannten Eielektronenintegrale. Er beinhaltet die kinetische und potentielle Energie eines Elektrons im Orbital  $\psi_i$  im Feld aller Kerne. Das Coulombintegral  $J_{ij}$  beschreibt die Coulombabstoßung zwischen zwei Elektronen in den Orbitalen  $\psi_i$  und  $\psi_j$ . Das Austauschintegral  $K_{ij}$  besitzt kein klassisches Analogon. Es tritt auf wegen der Antisymmetrie der Zustandsfunktion  $\Psi$ .  $K_{ij}$  enthält die durch die Antisymmetrieforderung bedingte Vertauschung der Elektronenzuordnung. Für die Integrale  $J_{ij}$  und  $K_{ij}$  verwendet man auch die Mulliken-Schreibweise  $(ii|jj)$  bzw.  $(ij|ij)$ . Der Fock-Operator  $\hat{F}$  ist ein effektiver Eielektronenoperator. Für ein System mit geschlossenen Schalen lautet er:

$$\hat{F} = \hat{H}_{\text{el}}^{\text{core}}(1) + \sum_j^n (2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \quad (2.25)$$

mit  $\hat{J}_j(1)\psi_i(1) = \left[ \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2 \right] \psi_i(1)$

$\hat{K}_j(1)\psi_i(1) = \left[ \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) d\tau_2 \right] \psi_j(1)$

und  $\hat{J}_j(1)\psi_j(1) = \hat{K}_j(1)\psi_j(1)$

Analog zur Integralschreibweise nennt man  $\hat{J}$  auch den Coulomboperator und  $\hat{K}$  den Austauschoperator. Die HF-Eigenwertgleichung lautet damit:

$$\hat{F}\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (2.26)$$

Die HF-Eigenwerte  $\epsilon_i$  sind die Energien der Eielektronenorbitale  $\psi_i$ :

$$\epsilon_i = H_{ii} + \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.27)$$

Entfernt man ein Elektron aus dem Orbital  $\psi_i$  und nimmt dabei an, daß die restlichen Elektronen davon unbeeinflusst bleiben, d.h. es zu keiner neuen Elektronenverteilung kommt, so kann man  $-\epsilon_i$  nach Koopmans als Ionisierungsenergie eines Elektrons im Orbital  $\psi_i$  ansehen.

Die LCAO-Näherung entwickelt die Orbitalfunktionen  $\psi_i$ , d.h. die Molekülorbitale (MOs) als Linearkombinationen von Atomfunktionen  $\chi_\mu$ .

$$\psi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \chi_\mu \quad (2.28)$$



Unter Verwendung der Matrixschreibweise lauten die Integralausdrücke  $H_{ii}$ ,  $J_{ij}$  und  $K_{ij}$  damit:

$$H_{ii} = \sum_{\mu,\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \langle \chi_\mu | \hat{H}_{\text{el}}^{\text{core}} | \chi_\nu \rangle \quad (2.29)$$

$$= \sum_{\mu,\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} H_{\mu\nu}$$

$$J_{ij} = \sum_{\mu,\nu} \sum_{\rho,\sigma} c_{\mu i}^* c_{\rho j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} (\mu\nu | \rho\sigma) \quad (2.30)$$

$$K_{ij} = \sum_{\mu,\nu} \sum_{\rho,\sigma} c_{\mu i}^* c_{\rho j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} (\mu\sigma | \rho\nu) \quad (2.31)$$

Die Elemente der Dichtematrix  $\mathbf{P}$  sind über die MO-Koeffizienten der besetzten Orbitale definiert:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{\text{bes}} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad (2.32)$$

Damit lautet der Fock-Operator in Matrixdarstellung für den Fall geschlossener Schalen:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\rho,\sigma}^n P_{\rho\sigma} \left[ (\mu\nu | \rho\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \rho\nu) \right] \quad (2.33)$$

und für die elektronische Energie folgt:

$$E_{\text{el}} = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} \sum_{\rho,\sigma} P_{\mu\nu} P_{\rho\sigma} \left[ (\mu\nu | \rho\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \rho\nu) \right] \quad (2.34)$$

Dieses Verfahren wurde von Roothaan [15] systematisch dargestellt und läuft auf die Bestimmung optimaler MO-Koeffizienten hinaus. Da ein Satz von MO-Koeffizienten zur Bildung der Startdichte zu Beginn erforderlich ist, erfolgt eine iterative Lösung. Erst wenn sich die Dichte und damit Energie innerhalb der vorgegebenen Genauigkeit nicht mehr ändert, sind die optimalen MO-Koeffizienten bestimmt. Andernfalls muß aus den errechneten MO-Koeffizienten eine neue Dichtematrix erzeugt und daraus ein neuer Fockoperator aufgebaut werden. Der neue Fockoperator liefert neue MO-Koeffizienten, somit eine neue Dichtematrix und eine neue elektronische Energie, der Prozeß beginnt von vorn.

### 2.2.2 Die Kohn-Sham-Methode

Chemisch relevante  $n$ -Elektronensysteme besitzen einen Hamiltonoperator, der aus Summen von Ein- und Zweiteilchenoperatoren besteht. Die Dichtefunktionaltheorie

(DFT) nutzt die Tatsache, daß alle Elektronenobservablen aus diesen Operatoren erzeugt werden können. Die DFT-Energie  $E[\rho(\mathbf{r})]$  ist eine Funktion der Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$ . Die Dichte hängt nur von den Ortskoordinaten  $\mathbf{r}$  im Raum ab. Das Thomas-Fermi-Modell [16,17] baut bereits auf dieser Idee auf, hat sich jedoch nicht durchsetzen können, da es große Defizite bei der Beschreibung der chemischen Bindung aufweist [18]. Das später entwickelte Hohenberg-Kohn-Theorem [19] beweist indirekt, daß es tatsächlich ein Energiefunktional  $E[\rho(\mathbf{r})]$  gibt und daß das Variationsprinzip auch für dieses Funktional gilt:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v_{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.35)$$

Das Funktional  $F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]$  ist das universelle Hohenberg-Kohn-Funktional. Das externe Potential  $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  wird im einfachsten Fall durch das Kerngerüst vorgegeben.

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = - \sum_A^N \sum_i^n \frac{Z_A}{r_{Ai}} \quad (2.36)$$

Hohenberg und Kohn haben gezeigt, daß für nichtentartete Grundzustände die Dichte  $\rho(\mathbf{r})$  eindeutig einem externen Potential zugeordnet ist.

Das Hohenberg-Kohn Theorem sagt jedoch nichts über das Aussehen von  $F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]$  aus. Stellt man das Energiefunktional nun in der folgenden Form dar, so kann man davon ausgehend die Kohn-Sham-Methode ableiten:

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] &= T[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{EE}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{NE}}[\rho(\mathbf{r})] \\ F[\rho(\mathbf{r})] &= T[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{EE}}[\rho(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (2.37)$$

Dieses Funktional enthält die kinetische Energie  $T$ , die Kern-Elektronenwechselwirkung  $V_{\text{NE}}$  und die Elektronen-Elektronenwechselwirkung  $V_{\text{EE}}$ . Der Term  $V_{\text{EE}}$  enthält neben der klassischen Coulombwechselwirkung auch alle nichtklassischen Anteile.

Im Thomas-Fermi Modell wird der Ausdruck für die kinetische Energie direkt aus der Dichte berechnet. Das ist der entscheidende Schwachpunkt, denn es konnte bisher kein kinetisches Energiefunktional gefunden werden, mit dem eine zufriedenstellende Beschreibung der chemischen Bindung möglich ist.

Die Arbeiten von Kohn und Sham [20] zeigen, daß die Einführung einer Orbitalbasis zur Darstellung der Dichte bei der Berechnung der kinetischen Energie, den Hartree-Fock-Gleichungen analoge Gleichungen liefert. Diese werden als Kohn-Sham-Gleichungen bezeichnet. Dies ist die Grundlage für die Entwicklung der modernen Dichtefunktionaltheorie. Die Methode wird nach den Autoren auch Kohn-Sham-Methode (KS-Methode) genannt.

Für Wellenfunktionen, die  $n$  nicht wechselwirkende Elektronen beschreiben, wird die kinetische Energie über einen Orbitalansatz beschrieben:

$$T_{\text{KS}}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^n \langle \psi_i(\mathbf{r}) | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle \quad (2.38)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.39)$$

Basis dafür ist ein fiktives Referenzsystem, bei dem die Dichte dieses Systems weiterhin der Dichte des realen Systems entsprechen soll. Damit diese Forderung erfüllt ist, muß dafür das externe Potential modifiziert werden. Die Verwendung der Eindeterminantennäherung und die Definition eines effektiven Operators liefert:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right]\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (2.40)$$

Die kinetische Energie im KS-Ansatz und die exakte kinetische Energie sind über folgenden Ausdruck verknüpft:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{EE}}[\rho(\mathbf{r})] = T_{\text{KS}}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.41)$$

Die Elektron-Elektronwechselwirkung wird aufgeteilt in den Anteil der Coulombwechselwirkung  $J[\rho(\mathbf{r})]$  und den Ausdruck  $E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]$ , die sogenannte Austauschkorrelationsenergie. Mit Gleichung (2.37) folgt:

$$E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] - T_{\text{KS}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{EE}}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.42)$$

$E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]$  enthält die Differenz der kinetischen Energie zwischen exaktem und KS-Ansatz und den nichtklassischen Anteil der Elektron-Elektronwechselwirkung ( $V_{\text{EE}} - J$ ). Über diesen Ausdruck wird ebenfalls die bei der Einführung der Orbitalbasis

erwähnte Modifikation des externen Potentials beschrieben. Somit ist es theoretisch möglich, bei Verwendung eines exakten Ausdrucks für die Austauschkorrelationsenergie auch die exakte Energie des Systems zu erhalten.

Das effektive KS-Potential  $v_{\text{eff}}$  erhält man durch die Variation des Energiefunktional:

$$\begin{aligned} v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) &= v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.43)$$

Es enthält das externe Potential der Kern-Elektronenwechselwirkung, das Coulombpotential der Elektronen und das aus der Variation der Austauschkorrelationsenergie resultierende Austauschkorrelationspotential  $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ .

In der Kohn-Sham-Methode läßt sich ein dem Fock-Operator analoger Kohn-Sham-Operator formulieren. In Matrixdarstellung lautet er:

$$F_{\mu\nu}^{\text{KS}} = H_{\mu\nu} + \sum_{\rho,\sigma}^n P_{\rho\sigma}(\mu\nu|\rho\sigma) + \langle \mu | v_{\text{xc}} | \nu \rangle \quad (2.44)$$

Er besteht analog zum Fock-Operator aus einem Einteilchen-Rumpfoperator und einem Anteil der Coulombwechselwirkung. Der dritte Term ist der für DFT-Methoden typische Anteil der Austauschkorrelationswechselwirkung. Die ersten beiden Terme stellen einen Hartree-ähnlichen Operator dar. Im Unterschied zur Hartree-Fock-Methode enthält er keinen Austauschanteil. Die Beschreibung des nichtklassischen Austausches und der Elektronenkorrelation erfolgt durch die Hinzunahme des Austauschkorrelationspotentials  $v_{\text{xc}}$ . Der Energieausdruck lautet in Matrixschreibweise:

$$E^{\text{KS}} = \sum_{\rho,\sigma}^n P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu}^n \sum_{\rho,\sigma}^n P_{\mu\nu} P_{\rho\sigma}(\mu\nu|\rho\sigma) + E_{\text{xc}} \quad (2.45)$$

und ist bis auf die Austauschkorrelationsenergie  $E_{\text{xc}}$  identisch mit den entsprechenden Termen der Hartree-Fock-Energie.

Die in dieser Schreibweise auffallenden Ähnlichkeiten zur Hartree-Fock-Methode lassen jedoch nicht den Schluß zu, die Hartree-Fock-Theorie sei ein Spezialfall der Dichtefunktionaltheorie. Die KS-Gleichungen enthalten ein generelles lokales Potential, wohingegen durch den Austauschanteil in den HF-Gleichungen ein nichtlokales Poten-

tial erscheint. KS- und HF-Methoden behandeln Mehrelektronensysteme über Ein-Elektronengleichungen. Der HF-Theorie fehlt der Korrelationsanteil, die KS-Methode behandelt Austausch- und Korrelationswechselwirkung durch den Term  $E_{xc}$ .

In modernen Dichtefunktionalmethoden werden die Vierzentrenintegrale  $(\mu\nu|\rho\sigma)$  aus dem Coulombteil genähert. Die Berechnung der Vierzentrencoulombintegrale wurde von Dunlap [21] vereinfacht. Dazu wurde neben der Orbitalbasis eine sogenannte Hilfsfunktionsbasis  $h$  aus primitiven Gaußfunktionen eingeführt. Die Hilfsbasis der Dimension  $m$  dient dazu, eine Ladungsverteilung  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  zu erzeugen, über die die Integrale berechnet werden.

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_k^m a_k h_k \quad (2.46)$$

Die Näherung über die Hilfsbasis bedeutet, daß der Coulombanteil im KS-Operator jetzt nicht mehr exakt ist:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{\mu}^n \sum_{\nu}^n \sum_{\rho}^n \sum_{\sigma}^n P_{\mu\nu} P_{\rho\sigma} (\mu\nu|\rho\sigma) &\geq \sum_{\mu}^n \sum_{\nu}^n \sum_k^m P_{\mu\nu} (\mu\nu|h_k) \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_k^m \sum_l^m a_k a_l (h_k|h_l) \end{aligned} \quad (2.47)$$

Der genäherte Teil ist immer kleiner oder gleich dem über Vierzentrenintegrale berechneten Coulombanteil. Daraus folgt, daß die exakte Hartree-Energie eine obere Schranke für die konvergierte Hartree-Energie darstellt. Die Entwicklungskoeffizienten  $a_k$  der Hilfsbasis müssen im SCF-Verfahren simultan zu den MO-Koeffizienten ermittelt werden. Die Erhaltung der Elektronenzahl  $N$  ist Randbedingung für die Hilfsbasis:

$$N = \sum_k^m a_k \int h_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.48)$$

Bei Hinzunahme der Austausch-Korrelationswechselwirkung verschwimmen die Energien jedoch, was häufig zu extremen Konvergenzproblemen bei DFT-SCF-Rechnungen führt. Eine Analyse dieser Problematik hat zu einer neuen Variante des SCF-Verfahrens geführt, bei dem durch die simultane Minimierung der SCF-Energie bezüglich der MO-Koeffizienten und Maximierung bezüglich der Hilfsfunktionskoeffizienten ein wesentlich schneller konvergierendes SCF-Verfahren entwickelt werden konnte [3].

## 2.3 Austausch- und Korrelationswechselwirkung in der Kohn-Sham-Methode

Zur selbstkonsistenten Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.49)$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (2.50)$$

benötigt man das effektive Kohn-Sham Potential  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ . Es enthält die Kernanziehung  $v(\mathbf{r})$ , die Coulombwechselwirkung der Elektronen und das Austauschkorrelationspotential  $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ . Die Potentiale sind Funktionen der Elektronendichte  $\rho$  am Punkt  $\mathbf{r}$ . Das Austauschkorrelationspotential wird dabei vom nichtklassischen Anteil der Elektronenwechselwirkung dominiert. Das Austauschkorrelationspotential ist über die Austauschkorrelationsenergie definiert.

$$v_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.51)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] &= \int f(\mathbf{r}, \rho, \rho^{(1)}, \dots, \rho^{(n)}) d\mathbf{r} \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \rho, \rho^{(1)}, \dots, \rho^{(n)}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.52)$$

Die Austauschkorrelationsenergie  $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$  erhält man über die Austauschkorrelationsenergiedichte pro Teilchen  $\epsilon_{\text{xc}}$ . Sie ist eine Funktion der Elektronendichte  $\rho$  und ihrer Ableitungen  $\rho^{(i)}$  am Ort  $\mathbf{r}$ .

$$\rho^{(i)} = \nabla^i \rho(\mathbf{r}) \quad (2.53)$$

Sie beschreibt somit den Austauschkorrelationsenergieanteil eines Elektrons am jeweiligen Ort. In den folgenden Kapiteln wird zur Vereinfachung der Schreibweise stets die Ortsabhängigkeit der Dichte weggelassen.

### 2.3.1 Die Austauschkorrelationsenergie

Die richtige Wahl des Ausdruckes für die Austauschkorrelationsenergie (XC-Energie) entscheidet letzten Endes nicht nur darüber, wie gut die erhaltene Energie ist, sondern

auch, wie gut molekulare Eigenschaften aus der zugehörigen Wellenfunktion berechnet werden können. Die XC-Energie wird zunächst in einen Austausch- (X) und einen Korrelationsanteil (C) aufgeteilt.

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (2.54)$$

Im Ansatz der lokalen Dichteanäherung (LDA) [22] versucht man nun eine Näherung der Austauschenergie durch die Betrachtung des homogenen Elektronengases durchzuführen. Zur Beschreibung der Austauschwechselwirkung geht man vom Hartree-Fock Austauschfunktional für geschlossene Schalen  $K[\rho]$  [23] aus.

$$K[\rho] = \frac{1}{4} \int \int \frac{1}{r_{12}} |\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.55)$$

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 2 \sum_i^{n/2} \psi_i(\mathbf{r}_1) \psi_i^*(\mathbf{r}_2) \quad (2.56)$$

Hier geht die sogenannte Einteilchendichte  $\rho_1$  ein [24]. Die Diagonalelemente der Einteilchendichte bilden die Dichte  $\rho$ .

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) \quad (2.57)$$

In das HF-Austauschfunktional gehen aber die Außerdiagonalelemente der Einteilchendichte ein. Anhand des homogenen Elektronengases wird versucht, eine Näherung für  $K[\rho]$  als Funktion der Elektronendichte  $\rho$  zu finden. Abbildung 1 erläutert diese Idee. Im homogenen Elektronengas geht man von einer gleichmäßigen Verteilung der Elektronen und damit der Dichte aus. Aus diesem Grund teilt man die Dichte in beliebig kleine dreidimensionale Kastenverteilungen auf. Für jedes dieser Kästchen kann man nun die Zustände eines Teilchens im 3D-Kasten betrachten.

$$\begin{aligned} \psi(k_x, k_y, k_z) &= \frac{1}{l^{\frac{3}{2}}} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \\ &= \frac{1}{V^{\frac{1}{2}}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (2.58)$$

Die  $(k_x, k_y, k_z)$  sind die Komponenten des Wellenvektors  $\mathbf{k}$ , der die Zustände im Kasten mit dem Volumen  $V$ , bzw. der Kantenlänge  $l$  beschreibt.

$$k_x = \frac{2\pi}{l} n_x \quad , \quad k_y = \frac{2\pi}{l} n_y \quad , \quad k_z = \frac{2\pi}{l} n_z \quad (2.59)$$

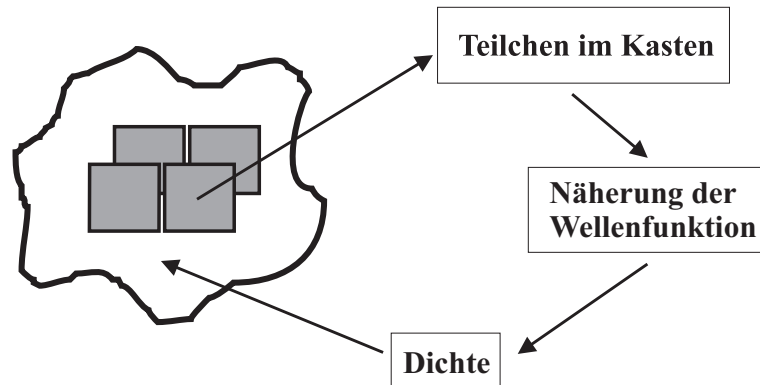


Abbildung 1: Modell der Dichtenäherung im homogenen Elektronengas.

Die Summation über all diese Zustände in allen Kästchen liefert schließlich die Dichteverteilung:

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{bes.}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \quad (2.60)$$

Überführt man die Summation in eine Integration, so gilt:

$$dn = \left(\frac{l}{2\pi}\right)^3 d\mathbf{k} = \left(\frac{V}{8\pi^3}\right) d\mathbf{k} \quad (2.61)$$

Der Ausdruck für die Einteilchendichte lautet damit:

$$\begin{aligned} \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{4\pi^3} \int e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d\mathbf{k} \\ &= \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} k^2 dk \iint e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{12}} \sin\theta \, d\theta \, d\phi \end{aligned} \quad (2.62)$$

Mit (2.57) erhält man einen Ausdruck für die Dichte, bzw. nach Umformung für die Integrationsgrenze  $k_F$ :

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad \text{oder} \quad k_F(\mathbf{r}) = \left(3\pi^2 \rho(\mathbf{r})\right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.63)$$

Die Verwendung von mittleren Elektronenkoordinaten:

$$\mathbf{r} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \quad , \quad \mathbf{s} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad (2.64)$$



unter der Annahme, daß  $\mathbf{s}$  entlang der  $k_z$ -Achse liegt und der Substitution von  $t = k_F(\mathbf{r})s$ , liefert den folgenden Ausdruck für die Einteilchendichte:

$$\begin{aligned}\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} k^2 dk \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta e^{ikr_{12} \cos \theta} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= 3\rho(\mathbf{r}) \left[ \frac{\sin t - t \cos t}{t^3} \right] = \rho_1(\mathbf{r}, s)\end{aligned}\quad (2.65)$$

In diesen Ausdruck geht von  $\mathbf{s}$  nur die Länge  $s$  ein. Setzt man diesen Ausdruck in den Ausdruck für die HF-Austauschenergie ein, so erhält man die Dirac-Austauschenergie  $K_D$  als Funktion der Elektronendichte:

$$K_D[\rho] = \frac{1}{4} \iint \frac{|\rho_1(\mathbf{r}, s)|^2}{s} d\mathbf{r} ds \quad (2.66)$$

$$= 9\pi \int \rho^2(\mathbf{r}) \frac{1}{k_F^2} d\mathbf{r} \left[ \int_0^\infty \frac{(\sin t - t \cos t)^2}{t^5} dt \right] \quad (2.67)$$

Das rechte Integral wird durch die Substitution mittels  $q = (\sin t/t)$  gelöst. Mit:

$$\begin{aligned}\frac{dq}{dt} &= - \left[ \frac{\sin t - t \cos t}{t^2} \right] \\ \frac{d^2q}{dt^2} &= - \frac{2}{t} \frac{dq}{dt} - q\end{aligned}\quad (2.68)$$

erhält man:

$$\begin{aligned}\int_0^\infty \frac{(\sin t - t \cos t)^2}{t^5} dt &= \int_0^\infty \left( \frac{dq}{dt} \right) \left( \frac{1}{t} \frac{dq}{dt} \right) dt \\ &= \int_0^\infty \left( \frac{dq}{dt} \right) \left( -\frac{1}{2}q - \frac{1}{2} \frac{d^2q}{dt^2} \right) dt \\ &= -\frac{1}{4} \int_0^\infty \frac{d}{dt} \left[ q^2 + \left( \frac{dq}{dt} \right)^2 \right] dt = \frac{1}{4}\end{aligned}\quad (2.69)$$

Der endgültige Ausdruck für die Dirac-Austauschenergie lautet:

$$K_D[\rho] = C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad ; \quad C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.70)$$

Im  $X_\alpha$ -Ansatz wird ein Parameter  $\alpha$  eingeführt, mit dem versucht werden soll, diesen aus dem homogenen Elektronengas stammenden Ausdruck den realen inhomogenen

Verhältnissen in Molekülen anzupassen [25]. Für geschlossene Schalen gilt:

$$E_{x\alpha}[\rho] = -\frac{3}{2}\alpha K_D[\rho] \quad (2.71)$$

$$= -\frac{9}{8}\alpha \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d\mathbf{r} \quad (2.72)$$

Diese Näherungen sind durch die Annahme, daß nur ein Faktor zur Beschreibung der Inhomogenität ausreicht, mit einem sehr großen Fehler behaftet.

Ein Merkmal vieler Systeme ist u.a. das Vorhandensein von Bereichen mit unterschiedlicher Spinpolarisation. Es gibt Bereiche, in denen dominieren Elektronen mit  $\alpha$ -Spin und Bereiche mit überwiegend  $\beta$ -Spin. Die Spinpolarisation ist über die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und die Gesamtdichte definiert:

$$\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho} \quad (2.73)$$

Ein System mit gleichem Anteil an  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spindichte besitzt eine Spinpolarisation von  $\zeta = 0$  und stellt den paramagnetischen Grenzfall dar. Für  $\zeta = \pm 1$  liegt dann der ferromagnetische Grenzfall vor, es existiert ausschließlich  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Spindichte. Die XC-Energie muß nun auch als eine Funktion von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dichte formuliert werden. Einem Ansatz von Oliver und Perdew [26] zufolge kann man dies durch die Verwendung der spinfreien Ausdrücke von  $E_x$  erreichen.

$$E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \frac{1}{2}E_x[2\rho^\alpha] + \frac{1}{2}E_x[2\rho^\beta] \quad (2.74)$$

Hierbei wird in den spinfreien Funktionalausdrücken die  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Spindichte als Argument verwendet und durch Kombination erhält man den Gesamtausdruck.

Bei dem bisher diskutierten Ansatz geht die Dichte an jedem Punkt im Raum in das Funktional ein. Deshalb spricht man auch von lokalen Funktionalen. Gemeint ist damit die Tatsache, daß nur die direkt am betrachteten Punkt lokalisierte Information in den Funktionalausdruck eingeht. Die dafür gebräuchliche Abkürzung lautet lokaler Spindichteansatz (LSD) oder auch lokale Dichteanäherung (LDA). Die Austauschenergie lautet in der lokalen Dichteanäherung:

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = 2^{1/3}C_x \int [(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] d\mathbf{r} \quad (2.75)$$

und unter Verwendung der Spinpolarisation als Funktion der Gesamtdichte:

$$\begin{aligned} E_x^{\text{LDA}}[\rho] &= \frac{1}{2} C_x \int \rho^{4/3} [(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3}] d\mathbf{r} \\ &= \int \epsilon_x(\rho, \zeta) \rho d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.76)$$

Die Austauschenergiedichte pro Teilchen  $\epsilon_x$  kann man wie folgt formulieren:

$$\epsilon_x(\rho, \zeta) = \epsilon_x^0(\rho) + [\epsilon_x^1(\rho) - \epsilon_x^0(\rho)] f(\zeta) \quad (2.77)$$

$$f(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)} \quad (2.78)$$

$$\epsilon_x^0(\rho) = C_x \rho^{1/3} \quad \text{paramagnetischer Grenzfall} \quad (2.79)$$

$$\epsilon_x^1(\rho) = 2^{1/3} C_x \rho^{1/3} \quad \text{ferromagnetischer Grenzfall}$$

Die Funktion  $f(\zeta)$  ist also eine Wichtungsfunktion, die abhängig von der Spinpolarisation einen dynamischen Übergang zwischen den beiden magnetischen Grenzfällen herstellt. Im Falle eines Systems geschlossener Schalen mit  $\rho^\alpha = \rho^\beta = \frac{1}{2}\rho$  geht  $E_x^{\text{LDA}}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$  in den ursprünglichen Ausdruck  $E_x^{\text{LDA}}[\rho]$  über. Auf diese Weise wird für viele Systeme eine bessere Beschreibung der Austauschwechselwirkung erreicht.

Der analoge Ausdruck für die Korrelationsenergie im LDA-Ansatz lautet:

$$E_c^{\text{LDA}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \epsilon_c(\rho, \zeta) \rho d\mathbf{r} \quad (2.80)$$

Leider gibt es keinen analytisch exakten Ausdruck für die Korrelationsenergiedichte pro Teilchen  $\epsilon_c$ , wie sie für  $\epsilon_x$  existiert. Bekannt sind nur die Energiewerte für die magnetischen Grenzfälle im homogenen Elektronengas. Barth und Hedin [27] formulierten die Grenzfälle in Abhängigkeit eines effektiven Elektronenradius  $r_s$ :

$$\epsilon_c(\rho, \zeta) = \epsilon_c^0(r_s) + [\epsilon_c^1(r_s) - \epsilon_c^0(r_s)] f(\zeta) \quad (2.81)$$

$$r_s[\rho] = \left[ \frac{3}{4\pi\rho} \right]^{1/3} \quad (2.82)$$

1980 wurde dieser Ansatz von Vosko, Wilk und Nusair [28] (VWN) aufgegriffen. Sie haben darauf aufbauend eine analytische Approximation der Ausdrücke für  $\epsilon_c^1(r_s)$  und  $\epsilon_c^0(r_s)$  abgeleitet und eine der Spinpolarisation besser gerecht werdende Anpassung

vorgenommen:

$$\epsilon_c[\rho] = \epsilon_c^P(r_s[\rho]) + \Delta\epsilon_c(r_s[\rho], \zeta) \quad (2.83)$$

Die genauen Ausdrücke, insbesondere die Parameter der Approximationen für die einzelnen Grenzfälle, sind in Anhang A beschrieben.

Bei dem VWN-Funktional in Verbindung mit dem spinmodifizierten Austauschfunktional handelt es sich um das derzeit beste lokale Austauschkorrelationsfunktional, das ausschließlich von der Dichte abhängt. Sogenannte nichtlokale XC-Funktionale versuchen, über die Dichtableitungen zusätzlich Information über die Umgebung des Raumpunktes in das Funktional mit aufzunehmen. Diese Funktionale nennt man daher auch gradientenkorrigierte Funktionale.

Die allgemeine Reihenentwicklung der Austauschenergie als Funktion der Dichte und ihrer Ableitungen („gradient expansion approximation“, GEA) lautet:

$$E_x^{\text{GEA}}[\rho] = A_x \int \rho^{4/3} d\mathbf{r} + B_x \int \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^{4/3}} d\mathbf{r} + \dots \quad (2.84)$$

Dieser Ansatz liefert aber keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Der von Perdew vorgeschlagene Ansatz eines gradientenkorrigierten Austauschfunktionals basiert auf einer Modifikation des GEA-Modells und wird auch als „generalized gradient approximation“ (GGA) bezeichnet [29].

$$E_x^{\text{GGA}}[\rho] = E_x^{\text{LDA}} + a \int \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho^{4/3}} F[\rho, \nabla\rho] d\mathbf{r} \quad (2.85)$$

Das GGA-Funktional setzt sich aus einem aus dem LDA-Ansatz stammenden Anteil ( $E_x^{\text{LDA}}$ ) und der Gradientenkorrektur zusammen. Der Korrekturterm wird aber nicht wie im GEA-Ansatz (2.85) mit nur einem Parameter gewichtet, sondern mit einer ebenfalls von Dichte und Dichtegradienten abhängigen Funktion  $F[\rho, \nabla\rho]$ .

Im Anhang A sind alle in dieser Arbeit verwendeten Austausch- und Korrelationsfunktionale beschrieben, unter anderem auch das Korrelationsfunktional nach Lee, Yang und Parr (LYP) [30]. In diesem Energiefunktional werden neben den Dichtegradienten auch die zweiten Ableitungen der Dichte verwendet, also noch mehr Informationen über den Raumpunkt in den Funktionalausdruck einbezogen.

### 2.3.2 Das Austauschkorrelationspotential

Zur Berechnung des Austauschkorrelationspotentials benötigt man die Variation der Austauschkorrelationsenergie. Da es sich hierbei um einen funktionalen Ausdruck handelt, müssen die Regeln zur Variation von Funktionalen beachtet werden. Die Energie ist ein Funktional der Elektronenkoordinaten, der Dichte und der Dichtegradienten:

$$E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r}), \rho^{(1)}(\mathbf{r}), \dots, \rho^{(n)}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.86)$$

Die Dichte ist eine Funktion des Ortes:

$$\mathbf{r} = (x, y, z) \quad (2.87)$$

Im dreidimensionalen Fall lauten die Gradienten der Dichte:

$$\rho^{(i)} = \nabla^i \rho \quad (2.88)$$

Die Ortsabhängigkeit der Dichte wird zur besseren Lesbarkeit im weiteren weggelassen.

Für die erste Variation eines Funktionals gilt im eindimensionalen Fall [31,32]:

$$\delta E_{\text{xc}}[\rho] = \int \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dx \quad (2.89)$$

$$\frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho} = \sum_{i=0}^n (-1)^i \frac{d^i}{dx^i} \left( \frac{\partial f}{\partial \rho^{(i)}} \right) \quad (2.90)$$

Die Summe in (2.90) läuft in Abhängigkeit des Grades der im Funktional verwendeten Gradienten der Dichte. Die Dichte selbst wird als Gradient vom Grade Null betrachtet. Der erste Term dieser Summe enthält somit die Ableitung des Funktionalausdrucks nach der Dichte, der zweite Term enthält die Ableitung nach der ersten Dichteableitung. Diese Ableitung erhält man, indem man im Funktionalausdruck den Ausdruck  $\rho^{(1)}$  als Variable betrachtet und den Ausdruck formal nach dieser Variablen ableitet. Ein kleines Beispiel soll dies erläutern. Es wird eine Funktion  $f$  verwendet, die von den Variablen  $x, y$  und  $y'$  abhängig ist.  $y$  ist eine Funktion von  $x$  und  $y'$  ist die Ableitung von  $y$  nach  $x$ .

$$f(x, y, y') = y^2(1 - y')^2 \quad (2.91)$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = 2y(1 - y')^2 \quad \text{und} \quad \frac{\partial f}{\partial y'} = -2y^2(1 - y') \quad (2.92)$$

Dies kann man nun direkt auf die Dichtefunktionale übertragen. Im eindimensionalen Fall ist  $x$  die Ortskoordinate,  $y$  entspricht der Dichte  $\rho$  und  $y'$  entspricht dann der Dichteableitung  $\rho^{(1)}$ . Ein Beispiel wäre für den eindimensionalen Fall:

$$f(x, \rho, \rho^{(1)}) = \rho^2(1 - \rho^{(1)})^2 \quad (2.93)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \rho} = 2\rho(1 - \rho^{(1)})^2 \quad \text{und} \quad \frac{\partial f}{\partial \rho^{(1)}} = -2\rho(1 - \rho^{(1)}) \quad (2.94)$$

Im dreidimensionalen Fall lautet nun der Ausdruck für die Austauschkorrelationsenergie als Funktion von Dichte und Dichtegradient:

$$\delta E_{xc}[\rho] = \int \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho \, d\mathbf{r} \quad (2.95)$$

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\partial f}{\partial \rho} - \left[ \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right] \cdot \left[ \frac{\partial f}{\partial \rho^{(1)}} \right] \quad (2.96)$$

Der erste Term in (2.96) ist somit die partielle Ableitung des Funktionalausdrucks nach der Dichte. Der zweite Term hinter dem Minuszeichen in (2.96) ist ein Skalarprodukt. In den linken eckigen Klammern stehen die partiellen Ableitungen nach den Ortskoordinaten. Dieser Term kann im dreidimensionalen Fall auch durch den Nabla-Operator  $\nabla$  dargestellt werden. Der Funktionalausdruck ist aber auch von den Gradienten der Dichte abhängig. Deshalb steht in den rechten eckigen Klammern die partielle Ableitung des Funktionalausdrucks nach dem Dichtegradienten  $\rho^{(1)}$ . Diese Ableitung ist im dreidimensionalen Fall ein Vektor, so daß die skalare Verknüpfung mit dem Nabla-Operator wieder ein Skalar liefert. Da der letzte Term als Anleitung zur Durchführung der partiellen Ableitung zu verstehen ist, haben Kobayashi et al. [33] auch folgende Schreibweise verwendet:

$$\frac{\partial f}{\partial \rho^{(1)}} = \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \quad (2.97)$$

Diese Schreibweise bedeutet ebenfalls, daß die Funktionalausdrücke in der oben beschriebenen Art und Weise abzuleiten sind. Die entsprechenden Ableitungsterme für die im Programm verwendeten Austauschkorrelationsfunktionale sind im Anhang B aufgeführt. Aufgrund dieser Schreibweise folgt für die Variation der Austauschkorrela-

tionsenergie als Funktion von Dichte und Dichtegradient:

$$v_{\text{xc}}[\rho] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\partial f}{\partial \rho} - \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \right) \quad (2.98)$$

Dies ist der Standardausdruck für die Variation der Austauschkorrelationsenergie. Über den zweiten Term kommen bei der Variation des Funktionals die zweiten Ableitungen der Dichte zustande, sofern es von der Dichte  $\rho$  und dem Dichtegradienten  $\nabla \rho$  abhängt. Setzt man in Gleichung (2.95) die Gleichung (2.98) ein, erhält man:

$$\delta E_{\text{xc}}[\rho] = \int \frac{\partial f}{\partial \rho} \delta \rho \, d\mathbf{r} - \int \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \right) \delta \rho \, d\mathbf{r} \quad (2.99)$$

Man kann das zweite Integral in (2.99) jedoch durch eine partielle Integration wie folgt entwickeln:

$$\int \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \right) \delta \rho \, d\mathbf{r} = \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \delta \rho \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \nabla \delta \rho \, d\mathbf{r} \quad (2.100)$$

Die Dichte beschreibt die Elektronenverteilung des Systems. Durch Integration über den Raum erhält man die Elektronenzahl des Systems. Die Elektronenzahl ist konstant, so daß die Variation der Dichte über den gesamten Raum null ist und man erhält:

$$\int \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \right) \delta \rho \, d\mathbf{r} = - \int \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \nabla \delta \rho \, d\mathbf{r} \quad (2.101)$$

Damit folgt für die Variation der Austauschkorrelationsenergie:

$$\delta E_{\text{xc}}[\rho] = \int \left[ \frac{\partial f}{\partial \rho} + \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \nabla \right] \delta \rho \, d\mathbf{r} \quad (2.102)$$

Vergleicht man den Integranden von (2.102) mit dem Integranden von (2.99), so erhält man damit für das Potential als Funktion von Dichte und Dichtegradient:

$$v_{\text{xc}}[\rho] = \left( \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho} \right) = \frac{\partial f}{\partial \rho} + \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \nabla \quad (2.103)$$

Analog zum Hartree-Fock-Verfahren wird auch hier eine Operatormatrix aufgebaut, die sich additiv aus den entsprechenden Potentialmatrizen zusammensetzt.  $F^{\text{XC}}$  ist die Austauschkorrelationspotentialmatrix. Der Ausdruck für die Elemente der Austauschkorrelationspotentialmatrix in SCF-Rechnungen lautet:

$$F_{nk}^{\text{XC}} = \int \left( \chi_n \left( \frac{\partial f}{\partial \rho} \right) \chi_k + \left( \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \right) \nabla [\chi_n \chi_k] \right) d\tau \quad (2.104)$$

Dieser Ausdruck enthält nun keine zweiten Ableitungen der Dichte mehr. Die Ableitung der Funktion  $f$  nach dem Dichtegradienten  $(\partial f / \partial \nabla \rho)$  ist, wie oben erwähnt, ein Vektor. Er wird in dieser Darstellung mit dem Gradienten des Produkts der Molekülorbitale multipliziert, so daß ein Skalar resultiert. Dieser Ableitungsvektor läßt sich je nach Art des Funktionals in einen skalaren und einen vektoriellen Anteil aufspalten. Dies hat für die Programmierung große Bedeutung, da auf diese Weise die Berechnung der Ableitung nach der Dichte und die Berechnung des skalaren Teils des obigen Vektors in eine separate Programmfunktion ausgelagert werden kann und so die Effizienz und Übersichtlichkeit des Programms erhöht wird. In Anhang B ist diese spezielle Art der Aufteilung beschrieben.

Im Fall offener Schalen werden die Austauschkorrelationsmatrizen für die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Leiter getrennt berechnet. Für die Matrixelemente der spinabhängigen Potentialmatrizen gilt:

$$F_{nk}^{XC,\alpha} = \int \chi_n \left( \frac{\partial f}{\partial \rho_\alpha} \right) \chi_k + \left( \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho_\alpha} \right) \nabla [\chi_n \chi_k] d\tau \quad (2.105)$$

$$F_{nk}^{XC,\beta} = \int \chi_n \left( \frac{\partial f}{\partial \rho_\beta} \right) \chi_k + \left( \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho_\beta} \right) \nabla [\chi_n \chi_k] d\tau \quad (2.106)$$

Für Systeme mit geschlossenen Schalen werden im Programm die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Potentialmatrix ebenfalls getrennt berechnet, jedoch zur Berechnung der Fock-Matrix addiert. Es werden für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dichte und ihre Gradienten jeweils die halbe Dichte bzw. die halben Gradienten bei geschlossenen Schalen angesetzt.



## 3 Strukturoptimierung mit Kohn-Sham-Methoden

### 3.1 Die Strukturoptimierung

Die Bestimmung von Molekülstrukturen ist von zentraler Bedeutung in der Chemie. Mit modernen quantenchemischen Methoden ist eine Optimierung der Molekülstruktur möglich, so daß verlässliche Strukturbestimmungen ohne experimentelle Daten durchgeführt werden können. Die quantenchemische Strukturbestimmung basiert auf der Suche von Minima auf der Potentialenergiehyperfläche (PEHF) eines Moleküls. Für eine effiziente Suche muß es möglich sein, in einem automatisierten Verfahren diejenige Struktur zu finden, die dem Grundzustand der Energie eines Moleküls entspricht.

Aus diesem Grunde wurde ein neues Programmmodul zur Strukturoptimierung konzipiert, das besonders den neueren Entwicklungen bei der Suche von Minima und Übergangszuständen auf der PEHF Rechnung trägt. Als Basis zur Energieberechnung dient das an unserem Lehrgebiet entwickelte Programm ALLCHEM [2]. Genau wie deMon [1] handelt es sich um ein auf dem Kohn-Sham-Formalismus basierendes Dichtefunktionalprogramm. Der Vorteil gegenüber deMon beruht jedoch auf der wesentlich schnelleren Integralberechnung [34], einem verbesserten Punktgitter zur numerischen Integration [35] des implementierten Verfahrens zur Berechnung des Austauschkorrelationspotentials (vgl. Abschnitt 2.3) und einem effizienten Minmax-Verfahren zur selbstkonsistenten Energieberechnung [36].

#### 3.1.1 Das Optimierungsverfahren

Das entwickelte Verfahren der Geometrieoptimierung sei am Flußdiagramm in Abbildung 2 erläutert. Die Struktur in jedem einzelnen Schritt der Optimierung wird durch  $\mathbf{s}^{(l)}$  bezeichnet. Ausgangspunkt bildet die eingegebene Struktur  $\mathbf{s}^{(0)}$  und ihre berechnete Energie. Die Struktur kann dabei sowohl in kartesischer Form, als auch in sogenannten internen Koordinaten  $\mathbf{q}$  vorliegen. Bei Verwendung interner Koordinaten wird das Molekül über Bindungslängen, -winkel und Diederwinkel definiert. Nach einem Initia-

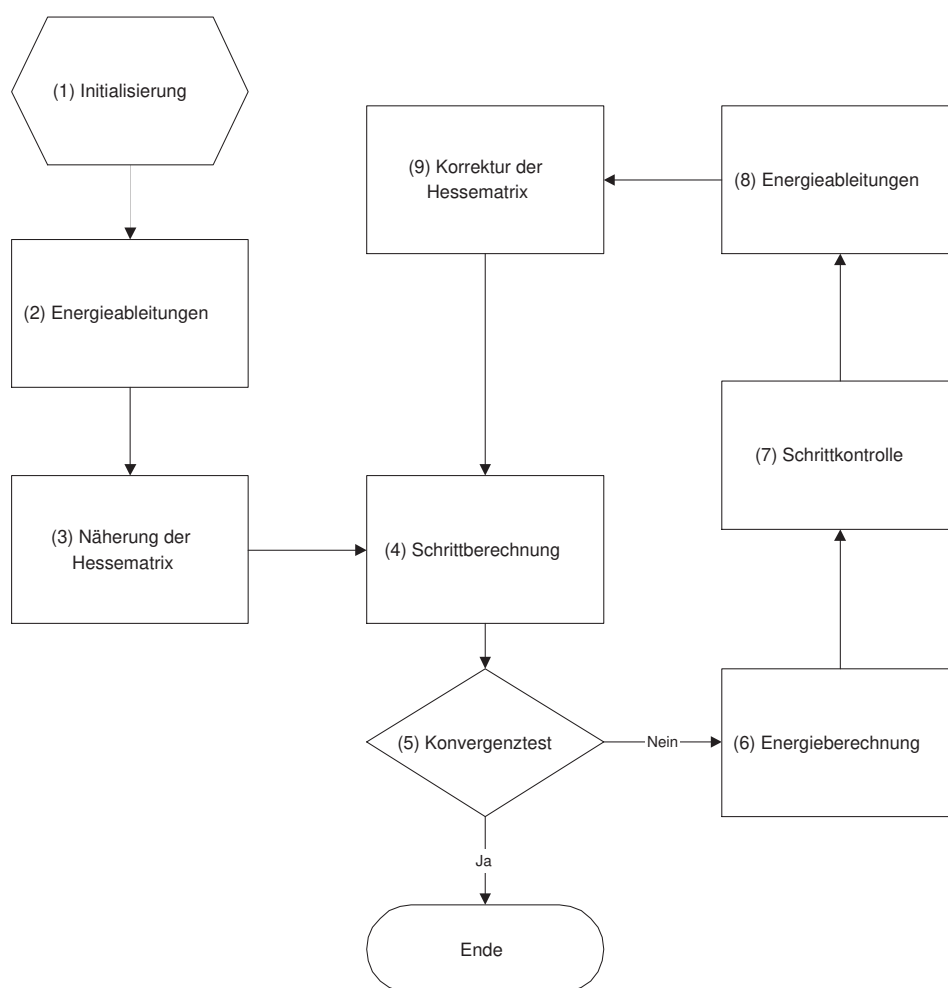


Abbildung 2: Flußdiagramm der Geometrieoptimierung.

lisierungsblock (1), in dem alle programmrelevanten Angaben gesetzt werden, werden die Energieableitungen  $\mathbf{g}^{(I)}$  des Moleküls in Abhängigkeit von den Koordinaten berechnet (2). Für die effiziente Berechnung der Energieableitungen (analytische Gradienten) müssen kartesische Koordinaten benutzt werden. Daher liegen die Ableitungen zuerst in kartesischen Koordinaten vor. Für eine kartesische Strukturoptimierung können diese Energieableitungen direkt verwendet werden. Um aber den Vorteil interner Koordinaten zu nutzen, müssen die Energieableitungen anhand der Eingabedefinition in die interne Koordinatenbasis transformiert werden.

$$\frac{\partial E}{\partial q_i} = \sum_j \frac{\partial E}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial q_i} + \frac{\partial E}{\partial y_j} \frac{\partial y_j}{\partial q_i} + \frac{\partial E}{\partial z_j} \frac{\partial z_j}{\partial q_i} \quad q_i: \text{interne Koordinate} \quad (3.1)$$

Dazu müssen die Ableitungen der kartesischen Koordinaten nach den internen Koordinaten berechnet werden, was aufgrund der erfolgten Eingabe von internen Koordinaten möglich ist.

Anhand dieser Energieableitungen kann jetzt schon eine neue Struktur  $\mathbf{s}^{(I+1)}$  vorhergesagt werden, indem die Koordinaten des Moleküls in Richtung des stärksten Abfalles der Ableitungen ausgelenkt werden (steepest descent step). Der so ermittelte Schritt  $\mathbf{x}^{(I+1)}$  wird zu den aktuellen Strukturkoordinaten hinzuaddiert.

$$\mathbf{x}^{(I+1)} = -\alpha \mathbf{g}^{(I)} \quad (3.2)$$

$$\mathbf{s}^{(I+1)} = \mathbf{s}^{(I)} + \mathbf{x}^{(I+1)} \quad (3.3)$$

Der Faktor  $\alpha$  skaliert die Gradienten, damit der Schritt nicht zu groß wird. Dies ist aber nur eine sehr grobe Näherung. Eine bessere Möglichkeit stellt das Newton-Raphson Verfahren [37] zur Berechnung der nächsten Molekülstruktur dar (vgl. Unterabschnitt 3.1.2). Dieses Verfahren benötigt jedoch die zweiten Ableitungen der Energie nach den Koordinaten, die in der Hessematrix  $\mathbf{H}$  zusammengefaßt werden. Die Elemente der Hessematrix lauten:

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \quad (3.4)$$

Die Berechnung der Hessematrix ist aber zu aufwendig, als daß sie in jedem Schritt einer Strukturoptimierung durchgeführt werden könnte. Außerdem ist es zur Zeit nicht möglich, mangels entsprechender Implementierung analytische zweite Ableitungen zu verwenden. In der Strukturoptimierung wird daher ein Verfahren verwendet, daß ausgehend von einer Näherung der Hessematrix in jedem Schritt eine Korrektur (Update) vornimmt, und somit versucht, die exakte Hessematrix zu nähern. Im nächsten Programmschritt wird die Näherung der Hessematrix (3) durchgeführt, im einfachsten Fall in Form der Einheitsmatrix. Falls gewünscht, wird die Berechnung der Hessematrix mit zweiten Ableitungen durchgeführt, die durch numerische Auslenkung der analytischen ersten Ableitungen erhalten werden.

Jetzt erst werden aus dieser Hessematrix und den Energieableitungen die Auslenkungen für die Molekülkoordinaten ermittelt (4). Der Newton-Raphson Schritt funktioniert im

Grunde genommen nur unter der Annahme, daß die PEHF einen quadratischen Verlauf aufweist. Dies ist jedoch häufig nicht der Fall, so daß der Schritt nicht direkt zum Minimum führt. Hier setzen nun zwei Verfahren an, die dieses Problem beheben sollen. Beide Verfahren manipulieren den Schritt der Strukturänderung. Das erste Verfahren beeinflusst die Berechnung des Schrittes, das zweite Verfahren skaliert den so ermittelten Schritt, indem eine Region vorgegeben wird, in der dieser Schritt mit Sicherheit ausgeführt werden kann.

Ist die Änderung der Molekülstruktur ermittelt, wird geprüft, ob das Energieminimum erreicht ist. Dies erfolgt über die Beurteilung der Energieableitungen und des ermittelten Schrittes. Die Norm der Energieableitungen muß unter eine bestimmte Schranke fallen, da an einem Minimum alle Ableitungen Null sind. Gleichzeitig muß auch die größte Komponente der Energieableitungen unter eine bestimmte Schranke fallen. Befindet sich ein Molekül nahe seiner Minimumstruktur, so sind die Gradienten klein. Der berechnete Schritt wird also ebenfalls klein sein. Der Schritt wird ebenfalls auf seine Norm und seine größte Komponente geprüft, die beide unter einem vorgegebenen Toleranzwert liegen müssen. Erst wenn alle vier Bedingungen (Norm des Ableitungsvektors, größte Komponente der Ableitungen, Norm des Schrittes, größte Komponente des Schrittes) erfüllt sind, wird das Verfahren beendet (5).

Als nächstes wird der Schritt *ausgeführt*, d.h. die Molekülkoordinaten werden neu gesetzt, und die Energie für die neu erhaltene Struktur wird berechnet (6). Anhand der berechneten Energie und einer möglichen Energievorhersage aus Schritt und Hessematrix wird geprüft, wie gut der Schritt war. Führt er in die richtige Richtung, wird die Region, in der sich ein Schritt bewegen darf, vergrößert. Ist die Energieänderung über- oder unterschätzt worden, wird diese Region verkleinert (7). Danach werden neue Energienableitungen berechnet (8), die Hessematrix mittels eines gewählten Verfahrens korrigiert (9) und ein neuer Schritt berechnet (4). Dies wird solange wiederholt, bis das Verfahren zur Konvergenz gekommen ist, Ableitungen und Schritt also sehr klein sind oder abgebrochen, wenn eine bestimmte Anzahl von Schritten unternommen worden

ist, aber noch kein Minimum erreicht wurde.

Abschließend wird erneut die Wellenfunktion des Moleküls berechnet. Ist die Struktur erfolgreich optimiert worden, können mit dieser Wellenfunktion in anderen Programmteilen weitere Moleküleigenschaften berechnet werden.

### 3.1.2 Die Berechnung des Geometrieschrittes

Grundlage der gängigen Optimierungsverfahren ist das sogenannte Quasi-Newton-Verfahren [37]. Man geht davon aus, daß die Energie quadratisch von den zu optimierenden Molekülkoordinaten abhängt. Das ermöglicht, einen einfachen Zusammenhang zwischen den Energien zweier Optimierungszyklen herzustellen. Dazu wird die Energie in eine Taylorreihe entwickelt und nach dem quadratischen Term abgebrochen.

$$E^{(I+1)} = E^{(I)} + \tilde{\mathbf{g}}^{(I)} \mathbf{x}^{(I+1)} + \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{x}}^{(I+1)} \mathbf{H}^{(I)} \mathbf{x}^{(I+1)} + \dots \quad (3.5)$$

Die Energie des neuen Zyklus  $E^{(I+1)}$  setzt sich zusammen aus der Energie des alten Zyklus  $E^{(I)}$ , plus einem genäherten Anteil aus den Energiegradienten des alten Zyklus  $\mathbf{g}^{(I)}$  und dem Geometrieschritt  $\mathbf{x}^{(I+1)}$  in erster Näherung, plus einem Anteil aus den zweiten Energieableitungen, der korrigierten Hessematrix  $\mathbf{H}^{(I)}$ , und dem aktuellen Geometrieschritt in zweiter Näherung.

#### Der Newton-Raphson-Schritt

Im Newton-Raphson-Verfahren wird mit diesem Ansatz der wirklich auszuführende Geometrieschritt ermittelt [37]. Es handelt sich dabei um ein Iterationsverfahren. Wenn das Verfahren das Minimum erreicht hat, hat sich der berechnete Geometrieschritt dem Wert Null genähert. Ebenso ändert sich die Energie nicht mehr. Die Energiegleichung wird umformuliert:

$$\Delta E = \frac{1}{2} [\tilde{\mathbf{x}}^{(I+1)} \mathbf{1}] \begin{bmatrix} \mathbf{H}^{(I)} & \mathbf{g}^{(I)} \\ \mathbf{g}^{(I)} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{x}^{(I+1)} \\ 1 \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

Unter der Voraussetzung, daß  $\frac{d\Delta E}{d\mathbf{x}} = 0$  folgt:

$$0 = \begin{bmatrix} \mathbf{H}^{(I)} & \mathbf{g}^{(I)} \\ \tilde{\mathbf{g}}^{(I)} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{x}^{(I+1)} \\ 1 \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

Dies führt zu einem Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^{(I)}\mathbf{x}^{(I+1)} + \mathbf{g}^{(I)} &= 0 \\ \tilde{\mathbf{g}}^{(I)}\mathbf{x}^{(I+1)} &= 0 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Aus der ersten Gleichung kann man die Strukturauslenkung ermitteln, die zweite Gleichung ist erfüllt, wenn man sich am Minimum befindet, denn dann sind Energiegradienten und Schritt gleich null. Die Strukturauslenkung im Newton-Raphson-Verfahren erhält man durch die Multiplikation der inversen Hessematrix mit den Gradienten:

$$\mathbf{G} = \mathbf{H}^{-1} \quad (3.9)$$

$$\mathbf{x}^{(I+1)} = -\mathbf{G}^{(I)}\mathbf{g}^{(I)} \quad (3.10)$$

Die inverse Hessematrix  $\mathbf{G}$  läßt sich auch durch die Eigenwerte und Eigenvektoren der Hessematrix ausdrücken.

Für die Diagonalisierung der Hessematrix gilt:

$$\mathbf{H}\mathbf{U} = \mathbf{U}\mathbf{H}_D \quad (3.11)$$

$\mathbf{H}_D$  ist eine Diagonalmatrix:

$$\mathbf{H}_D = \begin{pmatrix} b_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & b_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & b_n \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

und enthält die Eigenwerte  $b_j$  von  $\mathbf{H}$ . Die orthogonale Transformationsmatrix  $\mathbf{U}$  lautet:

$$\mathbf{U} = (\mathbf{u}_1\mathbf{u}_2\cdots\mathbf{u}_n) \quad (3.13)$$

und enthält die Eigenvektoren  $\mathbf{u}_j$  in Spaltendarstellung.

Die inverse Hessematrix erhält man nach:

$$\mathbf{G} = \mathbf{H}^{-1} = \mathbf{U} \mathbf{H}_D^{-1} \tilde{\mathbf{U}} \quad \text{mit} \quad \mathbf{U} \tilde{\mathbf{U}} = \mathbf{E} \quad (3.14)$$

Ausgedrückt durch die Eigenwerte  $b_j$  und dem äußeren Produkt der Eigenvektoren  $\mathbf{u}_j$  der Hessematrix folgt:

$$\mathbf{G} = \sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{u}_j \tilde{\mathbf{u}}_j}{b_j} \quad (3.15)$$

In dieser Schreibweise lautet die Strukturauslenkung im Newton-Raphson-Verfahren:

$$\mathbf{x}^{(I+1)} = -\mathbf{G}^{(I)} \mathbf{g}^{(I)} = -\sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{u}_j^{(I)} \tilde{\mathbf{u}}_j^{(I)}}{b_j} \mathbf{g}^{(I)} \quad (3.16)$$

### Der RFO-Schritt

Eine Möglichkeit zur Schrittkontrolle besteht in der Einführung eines Verschiebungsfaktors  $\lambda$ . Damit werden die Eigenwerte bei der Berechnung des Schrittes modifiziert. Im Laufe der Strukturoptimierung nähert sich dieser Faktor dem Wert Null und damit dem Newton-Raphson Schritt an. Gleichzeitig läßt sich hiermit zeigen, daß nicht jede Hyperfläche wirklich die quadratische Näherung erfüllt, denn je nach System ist dieser Wert am Ende mehr oder weniger von Null verschieden. Dieses Verfahren wird auch als RFO-Verfahren (rational functional optimization) bezeichnet [38].

Ausgangspunkt für das RFO-Verfahren ist eine Modifikation von Gleichung (3.6):

$$\Delta E = \frac{1}{2} \frac{[\tilde{\mathbf{x}}^{(I+1)}]_1 \begin{bmatrix} \mathbf{H}^{(I)} & \mathbf{g}^{(I)} \\ \mathbf{g}^{(I)} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{x}^{(I+1)} \\ 1 \end{bmatrix}}{[\tilde{\mathbf{x}}^{(I+1)}]_1 \begin{bmatrix} \mathbf{S} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{x}^{(I+1)} \\ 1 \end{bmatrix}} \quad (3.17)$$

Setzt man für die Matrix  $\mathbf{S}$  die Einheitsmatrix  $\mathbf{E}$ , so verschwindet die Modifikation der Gleichung für kleine Schritte. Daraus erhält man mit  $\frac{d\Delta E}{d\mathbf{x}} = 0$ :

$$0 = \begin{bmatrix} \mathbf{H}^{(I)} & \mathbf{g}^{(I)} \\ \tilde{\mathbf{g}}^{(I)} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{x}^{(I+1)} \\ 1 \end{bmatrix} - 2\Delta E \begin{bmatrix} \mathbf{S} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{x}^{(I+1)} \\ 1 \end{bmatrix} \quad (3.18)$$

Nun ersetzt man mit  $\lambda = 2\Delta E$  und erhält als Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} (\mathbf{H}^{(I)} - \lambda \mathbf{S}) \mathbf{x}^{(I+1)} + \mathbf{g}^{(I)} &= 0 \\ \tilde{\mathbf{g}}^{(I)} \mathbf{x}^{(I+1)} &= \lambda \end{aligned} \quad (3.19)$$

Mit  $\mathbf{S} = \mathbf{E}$  und Gl. 3.15, die die inverse Hessematrix in Form ihrer Eigenvektoren und Eigenwerte ausdrückt, folgt:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}^{(I+1)} &= - \sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{u}_j^{(I)} \tilde{\mathbf{u}}_j^{(I)}}{b_j - \lambda} \mathbf{g}^{(I)} \\ \tilde{\mathbf{g}}^{(I)} \mathbf{x}^{(I+1)} &= \lambda \end{aligned} \quad (3.20)$$

Daraus erhält man nun eine Iterationsvorschrift zur Berechnung von  $\lambda$ :

$$\lambda^{(k+1)} = \sum_{j=1}^n \frac{(\tilde{\mathbf{u}}_j^{(I)} \mathbf{g}^{(I)})^2}{b_j - \lambda^{(k)}} \quad (3.21)$$

Das RFO-Verfahren eignet sich auch zur Schrittberechnung bei der Suche von Übergangszuständen. In Abschnitt 3.3 wird das Eigenvektorfolgeverfahren beschrieben, bei dem eine Modifikation des RFO-Verfahrens vorgenommen wird.

### Der GDIIS-Schritt

Das Verfahren zur Beschleunigung der SCF Konvergenz von Pulay (direct inversion of the iterative subspace, DIIS) [39] kann auch in der Strukturoptimierung verwendet werden und wird in der Literatur als GDIIS-Verfahren bezeichnet [4]. Dem Verfahren nach Pulay liegt der NR-Schritt zugrunde. Da das DIIS-Verfahren letztendlich nur einen Fehler minimiert, war die Übertragung auf Strukturoptimierungsprobleme möglich. Der Auslenkungsschritt wird während einer Optimierung immer kleiner und geht gegen null. Dies ist der zu minimierende Fehler. Für jeden bisher ausgeführten Geometrieschritt läßt sich ein Fehlervektor definieren:

$$\mathbf{e}^{(i)} = -\mathbf{G} \mathbf{g}^{(I)} \quad (3.22)$$

Das Skalarprodukt der Fehlervektoren wird nun im Raum der zugrunde liegenden Strukturen  $\mathbf{s}^{(I)}$  minimiert. Die Lagrangefunktion dazu lautet:

$$L = \sum_{i,j} c_i c_j (\mathbf{e}^{(i)} \mathbf{e}^{(j)}) - \lambda \left( \sum_i c_i - 1 \right) \quad (3.23)$$



Die  $c_i$  sind die Entwicklungskoeffizienten der zugrundeliegenden Fehlervektoren. Es gilt:

$$\mathbf{c} = (c_1, c_2, \dots, c_i) \quad (3.24)$$

$$\sum_i c_i \mathbf{e}^{(i)} = 0 \quad (3.25)$$

$$\sum_i c_i = 1 \quad (3.26)$$

Als Randbedingung geht die Forderung ein, daß die Entwicklungskoeffizienten in der Summe eins ergeben müssen, denn mit ihnen wird im Raum der vorliegenden Geometrien eine neuen Geometrie genähert.

Die Variation der Lagrangefunktion führt zu einem Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} B_{11} & \cdots & B_{1j} & 1 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ B_{i1} & \cdots & B_{ij} & 1 \\ 1 & \cdots & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_i \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

Die zu bestimmenden Elemente der sogenannten B-Matrix, sind die Skalarprodukte der Fehlervektoren:

$$B_{ij} = (\mathbf{e}^{(i)} \mathbf{e}^{(j)}) \quad (3.28)$$

In Matrixschreibweise lautet das Gleichungssystem:

$$\mathbf{B}\mathbf{c} = \mathbf{a} \quad (3.29)$$

Die Invertierung der B-Matrix liefert die gesuchten Entwicklungskoeffizienten:

$$\mathbf{c} = \mathbf{B}^{-1}\mathbf{a} \quad (3.30)$$

Daraus werden nun eine neue Struktur  $\mathbf{s}'$  und dazugehörige Gradienten  $\mathbf{g}'$  genähert:

$$\mathbf{s}' = \sum_i c_i \mathbf{s}^{(i)} \quad (3.31)$$

$$\mathbf{g}' = \sum_i c_i \mathbf{g}^{(i)} \quad (3.32)$$

Die endgültige Struktur für den nächsten Zyklus wird nun aus genäherter Struktur und genäherten Gradienten bestimmt:

$$\mathbf{s}^{(I+1)} = \mathbf{s}' - \mathbf{G}\mathbf{g}' \quad (3.33)$$

Es ist möglich, das DIIS-Verfahren auf jede andere Art von Schrittberechnung anzuwenden. Das GDIIS-Verfahren wurde erweitert und an den (P)-RFO-Schritt angepasst. Zur Unterscheidung der zugrundeliegenden Verfahren zur Schrittbestimmung wird das bisherige, auf dem NR-Schritt basierende Verfahren im folgenden mit NG-DIIS (Newton-GDIIS) bezeichnet, und die neue Anwendung auf den (P)-RFO-Schritt wird mit PGDIIS bezeichnet. Bei diesem Verfahren wird analog vorgegangen, lediglich die Definition des Fehlers ändert sich:

$$\mathbf{e}^{(i)} = - \sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{u}_j^{(I)} \tilde{\mathbf{u}}_j^{(I)}}{b_j - \lambda} \mathbf{g}^{(I)} \quad (3.34)$$

Die Entwicklungskoeffizienten werden analog bestimmt, bei der Berechnung der neuen Geometrie wird dann aus den genäherten Gradienten und der genäherten Struktur die Berechnung wie im RFO-Verfahren durchgeführt:

$$\mathbf{s}^{(I+1)} = \mathbf{s}' - \sum_{j=1}^n \frac{\mathbf{u}_j^{(I)} \tilde{\mathbf{u}}_j^{(I)}}{b_j - \lambda} \mathbf{g}' \quad (3.35)$$

### Der G2-DIIS Schritt

Da es für das SCF-DIIS-Verfahren bereits eine Erweiterung gibt [40], liegt es nahe, diese Erweiterung ebenfalls auf Strukturoptimierungsprobleme anzuwenden. Die Erweiterung des SCF-DIIS wird auch als C2DIIS-Verfahren bezeichnet. Für Strukturoptimierungen soll das Verfahren G2DIIS-Verfahren genannt werden. Die Modifikation besteht darin, in der Lagrangefunktion als Randbedingung nicht die Erhaltung der Summe der Entwicklungskoeffizienten zu eins zu fordern, sondern lediglich die Summe der Quadrate der Koeffizienten:

$$\sum_i c_i^2 = 1 \quad (3.36)$$

$$L = \sum_{i,j} c_i c_j (\mathbf{e}^{(i)} \mathbf{e}^{(j)}) - \lambda \left( \sum_i c_i^2 - 1 \right) \quad (3.37)$$

Die Variation der Lagrangefunktion führt nun zu einem Eigenwertproblem:

$$\mathbf{B}\mathbf{q}^j = \lambda^j \mathbf{q}^j \quad (3.38)$$

$$\mathbf{q}^j = (q_1^j, q_2^j, \dots, q_i^j, 1) \quad (3.39)$$

Die Entwicklungskoeffizienten sind hier Sätze möglicher Lösungen  $\mathbf{q}$ . Wie im C2DIIS-Verfahren muß aus dem Satz möglicher Lösungsvektoren ausgewählt werden. Zusätzlich muß der Lösungsvektor renormiert werden, damit die Bedingung  $\sum_i c_i = 1$  erfüllt wird. Die renormierten Lösungsvektoren  $\mathbf{c}^j$  werden aus den Lösungsvektoren  $\mathbf{q}^j$  mit den Elementen  $q_i^j$  berechnet:

$$N^j = \sum_i q_i^j \quad (3.40)$$

$$\mathbf{c}^j = \frac{\mathbf{q}^j}{N^j} \quad (3.41)$$

Im GDIIS-Verfahren hat es sich als praktisch erwiesen, zur Vermeidung linearer Abhängigkeiten, die die Invertierung der  $\mathbf{B}$ -Matrix unmöglich machen, nur eine bestimmte Anzahl vorhergegangener Geometrieschritte und Gradienten zur Berechnung der Koeffizienten heranzuziehen. Die genaue Zahl ist willkürlich festgelegt und ergibt sich aus rein praktischer Erprobung. Im G2DIIS-Verfahren bewirken lineare Anhängigkeiten, daß die Diagonalisierung der  $\mathbf{B}$ -Matrix Eigenwerte mit dem Wert null ergibt. Die dazu gehörenden Lösungsvektoren scheiden somit als möglicher Lösungssatz für die Entwicklungskoeffizienten auf natürliche Weise aus. Im Prinzip ist es möglich, über den gesamten Optimierungszeitraum die  $\mathbf{B}$ -Matrix mit jedem Zyklus um eine Dimension wachsen zu lassen. Aus numerischen Gründen ist das aber nicht praktikierbar. Der gesuchte Lösungsvektor ist derjenige, dessen Eigenwert möglichst klein, aber nicht null ist. Ein unbeschränktes Wachstum der Matrixdimension verkompliziert die Diagonalisierung, zum anderen kann es vorkommen, daß der Lösungseigenwert sehr klein wird und er in den Raum der linearen Abhängigkeiten gerät und damit von diesen nicht mehr aufgrund seines Zahlenwertes unterschieden werden kann. Aus diesem Grund wird auch in diesem Verfahren, sobald eine lineare Abhängigkeit auftritt, die Dimension der Matrix um eins reduziert. Dabei wird derjenige Fehlervektor herausgenommen, der den

größten Fehler besitzt. Damit befinden sich in dem zu optimierenden Unterraum stets die Fehlervektoren mit den kleinsten Fehlerwerten. Zur Ermittlung des Lösungsvektors wird derjenige mit dem kleinsten Eigenwert herangezogen, der über einem bestimmten unteren Grenzwert (z.Zt.  $10^{-11}$  a.u.) liegt.

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der möglichen dynamischen Anpassung der Dimension der  $\mathbf{B}$ -Matrix, also des Raumes der betrachteten Fehlervektoren. Es wird nicht wie im GDIIS-Verfahren aus praktischer Erwägung eine feste Dimension vorgegeben. Die Folge ist, daß bei komplizierten Optimierungen mit vielen Koordinaten sichergestellt ist, immer in einem optimalen Raum von Fehlervektoren zu arbeiten. Ein Vergleich der beschriebenen Verfahren anhand eines Satzes von Testmolekülen ist in Abschnitt 3.2 beschrieben.

### 3.1.3 Die Korrektur der Hessematrix

Die Hessematrix zur Ermittlung der Strukturauslenkung stellt nur eine Näherung dar. Im einfachsten Fall handelt es sich um eine Einheitsmatrix. Der resultierende Schritt ist somit ein Schritt in Richtung des stärksten Abfalles der Gradienten. Die Hessematrix muß also korrigiert werden.

$$\mathbf{H}^{(I+1)} = \mathbf{H}^{(I)} + \Delta\mathbf{H} \quad (3.42)$$

In jedem Optimierungszyklus wird aus den letzten Schritten und den letzten Gradienten eine Korrektur  $\Delta\mathbf{H}$  ermittelt. Je nach Aufgabenstellung haben sich hier verschiedene mathematische Verfahren für das spezielle Problem der Optimierung von Molekülstrukturen als erfolgreich erwiesen.

### Das Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno-(BFGS)-Verfahren

In das BFGS-Verfahren gehen die Strukturen und die Gradienten der letzten beiden Optimierungszyklen ein.

$$\boldsymbol{\gamma} = \mathbf{g}^{(I)} - \mathbf{g}^{(I-1)} \quad (\text{Gradienten}) \quad (3.43)$$

$$\boldsymbol{\delta} = \mathbf{s}^{(I)} - \mathbf{s}^{(I-1)} \quad (\text{Schritte}) \quad (3.44)$$

Das BFGS Verfahren [41–44] hat den Vorteil, daß unter der Annahme einer quadratischen Näherung der Potentialenergiehyperfläche (PEHF) die Schritt- und Gradientendifferenz von Zyklus zu Zyklus immer kleiner wird. Dadurch wird durch die Korrektur das Eigenwertspektrum der Hessematrix nicht verändert. Wird also von einer positiv definiten Hessematrix ausgegangen, so bleibt die Hessematrix positiv definit, der resultierende Schritt wird immer in Richtung eines Minimums verlaufen.

$$\Delta \mathbf{H}_{\text{BFGS}} = \frac{\gamma \tilde{\gamma}}{\tilde{\gamma} \delta} - \frac{\mathbf{H}^{(l)} \delta \tilde{\delta} \mathbf{H}^{(l)}}{\tilde{\delta} \mathbf{H}^{(l)} \delta} \quad (3.45)$$

Der Nachteil in diesem Verfahren ist, daß bei gängigen Optimierungsproblemen, bedingt durch die nur als quadratisch angenommene Energiehyperfläche, das Verfahren sehr langsam ist und unter Umständen viele Schritte braucht.

### Das Korrekturverfahren von Schlegel (Bergy)

Das BFGS-Verfahren betrachtet immer nur die aktuelle und die letzte Molekülstruktur. Das Bergy-Verfahren [45] sammelt die Informationen von allen vorhergehenden Strukturen. Strukturen, die dabei zu weit vom aktuellen Punkt entfernt sind, oder Strukturen, die zur aktuellen Struktur zu ähnlich sind, werden nicht berücksichtigt. Aus diesen Informationen wird nun eine Korrektur der Hessematrix aufgebaut. Die Korrektur wird in einem reduzierten Vektorraum, der durch die bisherigen Optimierungsschritte aufgespannt wird, durchgeführt. Im  $k$ -ten Optimierungsschritt gilt für die Schrittdifferenzen  $\delta$  und die Gradientendifferenzen  $\gamma$ :

$$\delta^{(l)} = \mathbf{s}^{(l)} - \mathbf{s}^{(k)} \quad (3.46)$$

$$\gamma^{(l)} = \mathbf{g}^{(l)} - \mathbf{g}^{(k)} \quad (3.47)$$

Es entstehen somit Differenzvektoren zwischen der letzten Struktur und allen vorhergehenden Strukturen. Dieser Satz wird nach der Gram-Schmidt-Methode orthogonalisiert, und dabei anhand der Längen entschieden, ob ein Schritt berücksichtigt wird oder nicht:

$$\mathbf{p}^{(i)} = \delta^{(i)} - \sum_{m=1}^{i-1} (\tilde{\delta}^{(i)} \mathbf{p}^{(i)}) \mathbf{p}^{(m)} \quad (3.48)$$

$$\mathbf{d}^{(i)} = \frac{\mathbf{p}^{(i)}}{|\mathbf{p}^{(i)}|} \quad (3.49)$$

Die Elemente der Hessematrix im reduzierten Raum der Vektoren  $\mathbf{d}$  lauten:

$$h_{ij} = \frac{\tilde{\gamma}^{(i)} \mathbf{d}^{(j)} - \sum_{m=1}^{i-1} h_{mj} (\tilde{\delta}^{(i)} \mathbf{d}^{(m)})}{\tilde{\delta}^{(i)} \mathbf{d}^{(i)}} \quad (3.50)$$

Daraus wird schließlich die Korrektur der vollständigen Hessematrix ermittelt, indem in den vollen Koordinatenraum transformiert wird.

$$\Delta \mathbf{H}_{Benny} = \sum_{i \leq j}^{k-1} [b_{ij} - \tilde{\mathbf{d}}^{(i)} \mathbf{H}^{(k-1)} \mathbf{d}^{(j)}] [\mathbf{d}^{(i)} \tilde{\mathbf{d}}^{(j)} + (1 - \delta_{ij}) \mathbf{d}^{(j)} \tilde{\mathbf{d}}^{(i)}] \quad (3.51)$$

Dieses Verfahren führt wesentlich schneller zur Konvergenz, da durch die Kumulation von Schritten und Gradienten mehr Informationen über die Struktur der Hyperfläche eingehen.

### Das Korrekturverfahren von Powell

Das Korrekturverfahren von Powell [46] besitzt nicht die Fähigkeit, das Eigenwertspektrum der Hessematrix zu erhalten. Sofern aber ein Übergangszustand gesucht wird und die Hessematrix beim Start keinen negativen Eigenwert besitzt, ist dies gerade der gewünschte Effekt.

$$\boldsymbol{\xi} = (\boldsymbol{\gamma} - \mathbf{H}^{(l)} \boldsymbol{\delta}) \quad (3.52)$$

$$\Delta \mathbf{H}_{\text{Powell}} = \frac{1}{\tilde{\delta} \boldsymbol{\delta}} \left[ \boldsymbol{\xi} \tilde{\boldsymbol{\delta}} + \boldsymbol{\delta} \tilde{\boldsymbol{\xi}} - \frac{(\tilde{\boldsymbol{\delta}} \boldsymbol{\xi})}{\tilde{\delta} \boldsymbol{\delta}} (\boldsymbol{\delta} \tilde{\boldsymbol{\delta}}) \right] \quad (3.53)$$

### Das Hybridverfahren nach Bofill

Die einfachen Korrekturverfahren, wie das von Powell oder Murtagh-Sargent [47] führen häufig nicht zum Ziel. J. M. Bofill hat ein Hybridverfahren beider Methoden (MSP) vorgeschlagen [48].

$$\Delta \mathbf{H}_{\text{MSP}} = (\phi - 1) \Delta \mathbf{H}_{\text{MS}} + \phi \Delta \mathbf{H}_{\text{Powell}} \quad (3.54)$$

Die Korrektur im Murtagh-Sargent Verfahren lautet:

$$\Delta \mathbf{H}_{\text{MS}} = \frac{1}{\tilde{\delta} \boldsymbol{\xi}} \boldsymbol{\xi} \tilde{\boldsymbol{\xi}} \quad (3.55)$$

Die Powell-Korrektur entspricht obiger Gleichung (3.53).

Der Mischungsfaktor  $\phi$  mit  $0 \leq \phi \leq 1$  ermöglicht eine dynamische Anpassung der Korrektur zwischen den beiden Verfahren.

$$\phi = 1 - \frac{(\tilde{\delta}\xi)^2}{(\tilde{\delta}\delta)(\tilde{\xi}\xi)} \quad (3.56)$$

Bei der Suche nach Übergangszuständen wird oft das Eigenvektorfolgeverfahren verwendet. Dieses Verfahren ist im Abschnitt 3.3 näher erläutert. Eine Idee besteht darin, den gewählten Übergangseigenvektor der Hessematrix auch bei der Korrektur zu berücksichtigen. Der Eigenwert des benötigten Übergangseigenvektors ist in vielen Fällen positiv. Bei der Schrittberechnung wird diesem Effekt bereits Rechnung getragen. Viel wichtiger ist aber, daß die Struktur des Eigenvektors nicht verloren geht, da darüber die einzelnen Komponenten des Schrittes beeinflusst werden.

Wenn Schritt und Übergangseigenvektor eine gewisse Ähnlichkeit aufweisen und der Eigenwert negativ ist, wird eine modifizierte Korrekturformel verwendet, die den Übergangseigenvektor  $\boldsymbol{\vartheta}_{TS}$  explizit berücksichtigt. Dieses Verfahren wird als GMSP Verfahren (generalized Murtagh-Sargent-Powell) bezeichnet.

$$\Theta = \frac{(\tilde{\delta}\boldsymbol{\vartheta}_{TS})^2}{(\tilde{\boldsymbol{\vartheta}}_{TS}\boldsymbol{\vartheta}_{TS})(\tilde{\delta}\delta)} \geq 0.7 \quad (3.57)$$

$$\begin{aligned} \Delta\mathbf{H}_{\text{GMSP}} &= (\phi - 1)\Delta\mathbf{H}_{\text{MS}} + \\ &\phi \left[ \frac{1}{\tilde{\delta}\boldsymbol{\vartheta}_{TS}} (\xi\tilde{\boldsymbol{\vartheta}}_{TS} + \boldsymbol{\vartheta}_{TS}\tilde{\xi}) - \frac{(\tilde{\delta}\xi)}{(\tilde{\delta}\boldsymbol{\vartheta}_{TS})^2} (\boldsymbol{\vartheta}_{TS}\tilde{\boldsymbol{\vartheta}}_{TS}) \right] \end{aligned} \quad (3.58)$$

Der Ähnlichkeitsfaktor  $\Theta$  steuert dabei die Art der Korrektur. Der Wert von 0.7 ergibt sich aus praktischer Erprobung. Einem Wert von eins entspräche eine vollständige strukturelle Übereinstimmung. Für Übereinstimmungen über dieser Schranke und bei Vorliegen eines negativen Eigenwertes wird die Hessematrix nach dieser Formel (3.58) korrigiert, für Werte unter dieser Schranke nach dem normalen Hybridverfahren (3.54).

### 3.1.4 Das Verfahren zur Schrittkontrolle

Quasi-Newton-Verfahren basieren auf der Annahme einer quadratischen Potentialhyperfläche. In realen Systemen gilt dies aber nur in der Nähe des Minimums. Norma-

lerweise befindet man sich irgendwo auf der Fläche. Die berechneten Schritte sind also nicht exakt und eine Kontrolle der Schrittweite ist von großer Bedeutung für ein effektives Optimierungsverfahren. Vielfach wird dafür ein sogenannter Linien-Such-Algorithmus (line search) [49] verwendet. In diesem Verfahren muß allerdings mehrfach die Molekülenergie berechnet werden, nur um die Schrittweite zu kontrollieren. Der damit verbundene Rechenaufwand ist im Vergleich zum Nutzen zu groß.

Der bereits erläuterte RFO-Schritt ist ein erster Ansatz zur Kontrolle der Schrittweite. Der Verschiebungsfaktor  $\lambda$  skaliert in diesem Modell die Eigenwerte der Hessematrix. Dadurch wird nicht der volle Newton-Raphson-Schritt verwendet, sondern ein modifizierter, der sowohl kleiner, als auch größer sein kann. Zusätzlich wird der Schritt linear skaliert. Der Skalierungsfaktor  $\alpha$  wird anhand eines Vertrauensradius  $\tau$  und der Länge des aktuellen Geometrieschrittes  $\delta$  ermittelt:

$$\mathbf{s}' = \alpha \mathbf{s} \quad (3.59)$$

$$\alpha = \frac{\tau}{|\delta|} \quad (3.60)$$

Der Vertrauensradius wird während des Verfahrens immer wieder korrigiert. Als Kriterium für die Korrektur wird das Verhältnis  $r$  der tatsächlichen und geschätzten Energieänderung genutzt:

$$r = \frac{E^{(I+1)} - E^{(I)}}{\tilde{\mathbf{g}}^{(I)} \delta^{(I)} + \frac{1}{2} \tilde{\delta}^{(I)} \mathbf{H}^{(I)} \delta^{(I)}} \quad \text{mit} \quad \delta^{(I)} = \mathbf{s}^{I+1} - \mathbf{s}^{(I)} \quad (3.61)$$

Bei einem Wert für  $r$  kleiner als eins wurde die Energieänderung überschätzt, bei einem Wert größer als eins wurde sie unterschätzt. Je nach Optimierungsanforderung wird nun der Vertrauensradius angepaßt. Er wird entweder vergrößert, d.h. das Molekül darf stärker ausgelenkt werden, oder verkleinert, d.h. das Molekül darf nicht so stark verzerrt werden, oder beibehalten. Bei einfachen Minimierungen wird der Vertrauensradius unterhalb einem Wert  $r_1$  verkleinert und oberhalb eines Wertes  $r_2$  vergrößert. Zwischen den beiden Grenzwerten wird  $\tau$  nicht verändert. Bei Übergangszustandssuchen wird der Vertrauensradius nur dann vergrößert, wenn er in einem Bereich um eins liegt, der durch die Werte  $r_2$  und  $2 - r_1$  begrenzt wird. Darüber bzw. darunter wird er



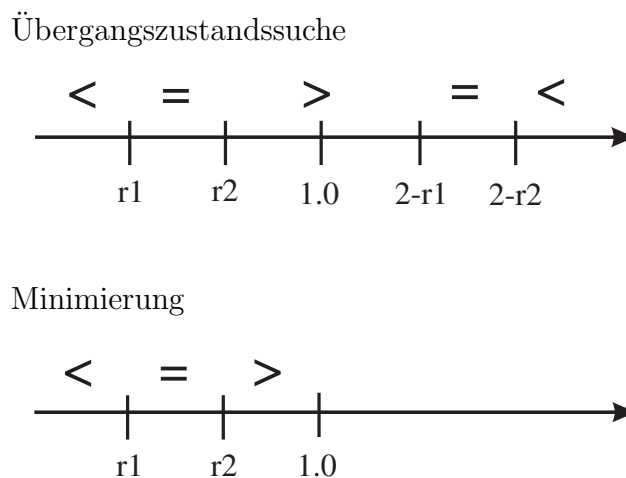


Abbildung 3: Energieverhältnis als Maßstab bei der Korrektur des Vertrauensradius.

zunächst beibehalten und erst nach Überschreiten des Wertes von  $r_1$  nach unten bzw.  $2 - r_2$  nach oben verkleinert. Abbildung 3 illustriert die Grenzwerte anhand einer Zahlengerade für Übergangszustände und Minimierungen. Die verwendeten Grenzwerte für  $r_1$  und  $r_2$  sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Grenzwerte für die Korrektur des Vertrauensradius, bei Minimierungen (MIN) und Übergangszustandssuchen (TS). Werte in atomaren Einheiten.

Typ	$r_1$	$r_2$	$\tau_{\min}$	$\tau_{\max}$
MIN	0.25	0.75	0.05	1.0
TS	0.7	0.85	0.05	1.0

Die gewählten Grenzwerte haben sich im Laufe der Zeit als sehr sinnvoll erwiesen. Die Grenzwerte für die Übergangszustandssuche entstammen der Literatur [49], die Grenzwerte für die Optimierungen sind im Rahmen der Tests der Methode gewählt worden. Zusätzlich ist der Vertrauensradius begrenzt, d.h. es gibt eine obere ( $\tau_{\max}$ ) und eine untere ( $\tau_{\min}$ ) Schranke, zwischen der sich  $\tau$  bewegen darf.

## 3.2 Beispiele von Strukturoptimierungen

Zum Test der implementierten Optimierungsverfahren wurde ein Satz von 20 kleinen Testmolekülen ausgewählt. Dieser Satz von Molekülen wurde zunächst auf Hartree-Niveau optimiert, um so einen für alle Moleküle definierten Ausgangspunkt zu haben. Hartree-Geometrien eignen sich für derartige Test recht gut, da die so erhaltenen Strukturen von den Strukturen, die man bei Zuschaltung eines Austauschkorrelationsfunktionals erhält, sehr stark abweichen. Bindungslängen sind z.B. viel zu lang und Bindungswinkel häufig viel zu klein (Beispiel: Wasser mit  $r_{\text{OH}} = 1.4 \text{ \AA}$  und  $\vartheta_{\text{HOH}} = 94^\circ$ ). Mit einer derart falschen Startgeometrie ist sichergestellt, daß sich das Molekül an einem Punkt der Hyperfläche befindet, der bei Verwendung eines XC-Funktional mit Sicherheit sehr weit vom zu erreichenden Minimum entfernt liegt. Für alle 20 Moleküle wurden nun Optimierungen mit lokalem XC-Funktional und mit verschiedenen Korrekturverfahren in Kombination mit den implementierten Verfahren zur Schrittberechnung durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß sich der Molekülsatz in einen Satz von 17 Molekülen aufspaltete, für die die Unterschiede in der Zahl benötigter Optimierungszyklen kleiner als 2 Zyklen war. In Tabelle 2 ist daher für diese Moleküle nur eine mittlere Zyklenzahl angegeben. Die Übersicht zeigt, daß die implementierten Verfahren für verschiedene Moleküle sehr zuverlässig arbeiten. Dies wurde auch in umfangreichen Tests [3] bestätigt. Dennoch gab es bei diesem Testsatz immerhin noch 3 Moleküle, bei denen das Bild nicht so einheitlich war. Zusätzlich benötigten diese Moleküle auch eine z.T. wesentlich höhere Anzahl von Optimierungszyklen, um vom gewählten Startpunkt aus ein Minimum zu erreichen. In Tabelle 3 ist für diese 3 Moleküle die benötigte Zahl der Optimierungsschritte angegeben und nach verwendetem Korrekturverfahren und Verfahren zur Schrittberechnung aufgeschlüsselt. Bei den 3 Molekülen in Tabelle 3 muß man jedoch feststellen, daß hier das gewählte Korrekturverfahren einen entscheidenden Einfluß auf die Zahl der benötigten Optimierungsschritte hat. Im Falle des  $\text{CH}_3\text{CHO}$ -Moleküls fallen sogar die Optimierungen mit BFGS-Korrektur und startendem RFO-Schritt überdeutlich über die magische Grenze von 50 Optimierungszyklen. Das hat

Tabelle 2: Mittlere Optimierungszyklen kleiner Moleküle bei unterschiedlichen Programmoptionen mit einheitlichem Verlauf.

Molekül	mittlere Zyklenzahl	Molekül	mittlere Zyklenzahl
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	7	CH <sub>2</sub> CO	5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4	CH <sub>3</sub> Cl	4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6	CH <sub>4</sub>	4
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	11	CH <sub>3</sub> SH	10
H <sub>2</sub> O	6	HCN	4
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13	H <sub>2</sub> S	6
NH <sub>3</sub>	4	PH <sub>3</sub>	5
SiH <sub>4</sub>	4	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4
HCl	4		

nun mehrere Gründe. Zum einen liegt es sicherlich an der gewählten Startstruktur und zeigt, daß bei ungünstiger Lage des Startpunktes bei einer Optimierung aufgrund der Struktur der Potentialhyperfläche ein automatisches Optimierungsverfahren auch mal zusammenbrechen kann. Schaut man sich den Verlauf der Gesamtenergie während der Optimierung an, so findet man im Falle von CH<sub>3</sub>CHO in allen Fällen zunächst eine starke Energieminimierung, danach aber nur noch schwache Energieänderungen, was schließlich dazu führt, daß in einigen Fällen die Grenze von 50 Optimierungszyklen überschritten wird. In diesem Fall ist das Molekül aber bereits so weit optimiert, daß ein erneuter Start der Optimierung von diesem Punkt aus in wenigen Schritten wirklich zum Minimum führt. Dieses Beispiel zeigt aber auch, daß hier das Zusammenspiel von gewähltem Korrekturverfahren und Schrittberechnung nicht optimal ist. Im Falle der BFGS-Korrektur sind alle Schrittberechnungen, die irgend etwas mit dem RFO-Verfahren zu tun haben, ungünstig. Das BFGS-Verfahren ist also besser an das NR-Verfahren angepasst.

Tabelle 3: Optimierungszyklen kleiner Moleküle bei unterschiedlichen Programmoptionen mit uneinheitlichem Verlauf.

Molekül	Korrektur + Schritt	Zyklen	Korrektur	Schritt	Zyklen	
CH <sub>3</sub> CHO	Berny	RFO	24	BFGS	RFO	> 50
		NR	24		NR	26
		RFO/NGDIIS	23		RFO/NGDIIS	> 50
		NR/NGDIIS	24		NR/NGDIIS	24
		RFO/G2DIIS	28		RFO/G2DIIS	> 50
		NR/G2DIIS	28		NR/G2DIIS	28
		RFO/PGDIIS	22		RFO/PGDIIS	> 50
		NR/PGDIIS	22		NR/PGDIIS	24
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Berny	RFO	23	BFGS	RFO	32
		NR	22		NR	29
		RFO/NGDIIS	37		RFO/NGDIIS	24
		NR/NGDIIS	31		NR/NGDIIS	25
		RFO/G2DIIS	32		RFO/G2DIIS	30
		NR/G2DIIS	36		NR/G2DIIS	30
		RFO/PGDIIS	28		RFO/PGDIIS	> 50
		NR/PGDIIS	27		NR/PGDIIS	32
P <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Berny	RFO	20	BFGS	RFO	22
		NR	23		NR	22
		RFO/NGDIIS	22		RFO/NGDIIS	22
		NR/NGDIIS	19		NR/NGDIIS	19
		RFO/G2DIIS	23		RFO/G2DIIS	23
		NR/G2DIIS	24		NR/G2DIIS	24
		RFO/PGDIIS	24		RFO/PGDIIS	18
		NR/PGDIIS	21		NR/PGDIIS	21

Im Falle des  $\text{N}_2\text{H}_4$  jedoch bricht an einer Stelle das automatische Optimierungsverfahren zusammen (vgl. Tabelle 3, BFGS, RFO/PGDIIS). Hier gerät der Verlauf der Gesamtenergie in eine Oszillation, d.h. auch wenn an diesem Punkt die Optimierung noch weiter geführt werden würde, könnte ein Minimum nicht erreicht werden. Der Grund für eine derartige Oszillation ist recht einfach zu verstehen. Das System gerät an einen Punkt, an dem das Verhältnis zwischen Gradienten und Eigenvektoren der Hessematrix derart beschaffen ist, daß in einem Schritt eine Energieabsenkung herbeigeführt wird. Das erfolgt in der Regel durch den Einfluß der Energiegradienten. Nun wird aber ein Punkt erreicht, an dem die Eigenvektoren der Hessematrix in die entgegengesetzte Richtung zeigen und die Energiegradienten an diesem neuen Punkt keinen starken Einfluss ausüben. Der nun ausgeführte Schritt erfolgt mehr oder weniger in die entgegengesetzte Richtung zum vorhergehenden Schritt. Jetzt ist die Energie wieder angestiegen und die Energiegradienten zeigen wieder in die andere Richtung - das System beginnt zu oszillieren. Versucht man dafür ein Bild zu konstruieren, so kann man sich eine Hyperfläche vorstellen, bei der das Molekül auf seinem Weg zum Minimum vor einem lokalen Energieberg steht, diesen aber nicht in einem Schritt überwinden kann. Abhilfe kann an dieser Stelle nur ein Neustart der Optimierung mit einer leicht verzerrten Struktur schaffen, damit von einem neuen Punkt aus optimiert werden kann, der jenseits der problematischen Zone liegt.

Die geschilderten Problemfälle sind jedoch die zu jeder Methode gehörenden Ausnahmen. Gerade bei einem doch stark von Näherungen abhängigen Verfahren, wie einer automatischen Strukturoptimierung, ist das Auftreten von Ausnahmen zu erwarten. Idealerweise sollte ein automatisches Optimierungsverfahren natürlich als sogenanntes „Black-Box“-Verfahren funktionieren. Das wird nicht immer möglich sein, weil man sich leicht vorstellen kann, daß man immer wieder Fälle konstruieren kann, bei denen ein wie auch immer gewähltes, von sehr vielen Parametern abhängiges Verfahren nicht mehr funktioniert. In der Literatur gibt es mittlerweile eine Reihe von Entwicklungen, die einem wirklich automatisch ablaufenden Optimierungsverfahren näher gekommen

sind [50,51]. Bei diesen Verfahren wird durch die Verwendung eines völlig neuen Koordinatensatzes, sogenannten redundanten internen Koordinaten, bei der Optimierung eine dynamische Veränderung des Optimierungsproblems erzwungen. Der Erfolg dieser Verfahren spricht für sich und erfordert es, daß dieses Verfahren in Zukunft auch in ALLCHEM implementiert werden muß.

Tabelle 4: Zahl der Optimierungszyklen für verschiedene substituierte Aniline bei Verwendung des Berny/BFGS Korrekturverfahrens und GDIIS Schrittberechnung.

	Berny		BFGS	
	PGDIIS	NGDIIS	PGDIIS	NGDIIS
Anilin	30	30	20	22
o-CH <sub>3</sub> -	44	23	21	25
o-CN-	42	47	19	20
o-F-	29	21	21	55
o-NO <sub>2</sub>	64	38	40	33
o-OCH <sub>3</sub>	59	37	40	36
m-CH <sub>3</sub> -	47	28	23	20
m-CN-	27	42	20	21
m-F-	34	40	21	21
m-NO <sub>2</sub>	31	49	22	21
m-OCH <sub>3</sub>	48	26	23	24
p-CH <sub>3</sub> -	40	23	22	19
p-CN-	27	36	21	21
p-F-	50	27	21	21
p-NO <sub>2</sub>	39	43	24	24
p-OCH <sub>3</sub>	63	43	28	27

In Tabelle 4 sind die Zyklenzahlen für Optimierungen an einem Satz unterschiedlich substituierter Aniline aufgeführt. Als Startstruktur dienten Geometrien aus ab-initio RHF-Optimierungen mit 6-31G\* Basissatz. Aufgeführt sind die Zahlen für GDIIS-Optimierungen (NR- und RFO-Schritt) unter Verwendung der Korrekturverfahren Berny und BFGS. Hier wird deutlich, daß bei diesem speziellen Molekülsatz die Verwendung des BFGS-Korrekturverfahrens in Verbindung mit der GDIIS-Schrittberechnung ein harmonischeres Bild ergibt. Im Falle der Berny-Korrektur sind die Schwankungen von System zu System größer. Ebenfalls stellt man fest, daß beide Verfahren zur Schrittberechnung etwa gleich gut geeignet sind. Würde man nun alle Zahlen einer Spalte zusammenzählen, so schneidet die Kombination PGDIIS/BFGS mit 386 Zyklen am besten ab, gefolgt von NGDIIS/BFGS mit 410 Zyklen, NGDIIS/Berny mit 553 Zyklen und PGDIIS/Berny mit 674 Zyklen. Dieser Vergleich ist aber nicht allgemeingültig, sondern gilt nur für diesen Fall. Er zeigt aber sehr anschaulich, daß auch innerhalb einer Gruppe ähnlicher Moleküle die Optimierungsverfahren unterschiedlich gut ablaufen und man nicht einen Automatismus erwarten darf.

### 3.3 Die Suche von Übergangszuständen

#### 3.3.1 Das Eigenvektorfolgeverfahren

Bei der Suche von Übergangszuständen hat sich unter anderem das Eigenvektorfolgeverfahren von Baker [38] als erfolgreich erwiesen. Übergangszustände zeichnen sich durch genau einen negativen Eigenwert der Hessematrix aus. Minima dürfen keinen negativen Eigenwert besitzen, und mehrere negative Eigenwerte charakterisieren einen Sattelpunkt höherer Ordnung. Der Newton-Raphson-Schritt führt nun grundsätzlich zu einem Schritt entgegengesetzt zum Gradienten entlang jedes einzelnen Eigenvektors der Hessematrix. Das bedeutet, daß bei einem positiven Eigenwert entlang dieses Eigenvektors minimiert und entlang eines Eigenvektors mit negativem Eigenwert maximiert wird. Häufig ist es aber so, daß die Hessematrix am gewählten Startpunkt noch keinen negativen Eigenwert hat. Dies ist z.B. der Fall, wenn man ausgehend vom Minimum den Übergangszustand sucht. Ein anderer Grund kann sein, daß die vollständige kartesische Hessematrix eventuell bereits einen negativen Eigenwert besitzt, die zur Optimierung verwendete Hessematrix in internen Koordinaten aber noch keinen negativen Eigenwert aufweist. Hier muß nun ein Verfahren greifen, das diesen Mißstand behebt, so daß im Laufe der Optimierung der Sattelpunkt erreicht werden kann.

Ein einfacher Ansatz besteht darin, das RFO-Verfahren in zwei Teilprobleme zu zerlegen. Der Schritt wird in einen Maximierungsschritt entlang eines Übergangseigenvektors  $\boldsymbol{\vartheta}_{TS}$  der Hessematrix  $\mathbf{H}$  und einen Minimierungsschritt entlang aller anderen Eigenvektoren der Hessematrix aufgeteilt. Es wird mit zwei Verschiebungsfaktoren  $\lambda_p$  und  $\lambda_n$  gearbeitet. Da in die Berechnung des Anteils für den Maximierungsschritt nur der gewählte Übergangseigenvektor eingeht, reduziert sich die erste Gleichung aus dem Gleichungssystem (3.20) auf eine quadratische Gleichung. Sei der gewählte Übergangseigenvektor der Eigenvektor  $k$  der Hessematrix, dann folgt als Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} b_k & \tilde{\boldsymbol{\vartheta}}_k \mathbf{g}^{(I)} \\ \tilde{\boldsymbol{\vartheta}}_k \mathbf{g}^{(I)} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{x}_k \\ 1 \end{pmatrix} = \lambda_p \begin{pmatrix} \mathbf{x}_k \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.62)$$

$b_k$  ist der zum Übergangseigenvektor  $\boldsymbol{\vartheta}_k$  gehörende Eigenwert,  $\mathbf{x}_k$  der zu ermittelnde



Schrittanteil für den Maximierungsschritt und  $\mathbf{g}^{(I)}$  der aktuelle Gradientenvektor. Der Verschiebungsfaktor  $\lambda_p$  für den Maximierungsschritt entlang des Eigenvektors  $\boldsymbol{\vartheta}_k$  im Zyklus ( $I$ ) lautet:

$$\lambda_p = \frac{1}{2}b_k + \frac{1}{2}\sqrt{b_k^2 + 4(\tilde{\boldsymbol{\vartheta}}_k \mathbf{g}^{(I)})} \quad (3.63)$$

Der Verschiebungsfaktor  $\lambda_k$  für den Minimierungsschritt wird wie beim RFO-Schritt in Gleichung (3.20) aus den Gradienten  $\mathbf{g}^{(I)}$  und den Eigenvektoren  $\mathbf{u}_j^{(I)}$  und Eigenwerten  $b_j$  der Hessematrix  $\mathbf{H}^{(I)}$  berechnet, nur werden die Komponenten des Maximierungsschrittes nicht berücksichtigt. Der endgültige Schritt  $\mathbf{x}^{(I+1)}$  wird dann aus den Komponenten der beiden einzeln berechneten Schritte zusammengesetzt:

$$\mathbf{x}^{(I+1)} = (\mathbf{x}_k + \mathbf{x}_m) \quad (3.64)$$

$$\mathbf{x}_k = -\frac{\tilde{\boldsymbol{\vartheta}}_k \mathbf{g}^{(I)} \boldsymbol{\vartheta}_k}{b_k - \lambda_p} \quad (3.65)$$

$$\mathbf{x}_m = -\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^n \frac{\mathbf{u}_j^{(I)} \tilde{\mathbf{u}}_j^{(I)}}{b_j - \lambda_n} \mathbf{g}^{(I)} \quad (3.66)$$

Beide Verschiebungsfaktoren zeigen ein ähnliches Verhalten, sie konvergieren beide gegen null. Der Faktor des Maximierungsschrittes ist positiv, der des Minimierungsschrittes negativ. In der Literatur wird dieses Verfahren als (P)-RFO Verfahren (partial rational functional optimization) bezeichnet [38].

### 3.3.2 Die Wahl der Starthessematrix

Bei der Suche nach Übergangszuständen ist die Wahl der Starthessematrix von großer Bedeutung. In einem normalen Optimierungsverfahren reicht eine Einheitsmatrix zu Beginn aus. Der daraus resultierende Schritt in Richtung des stärksten Abfalls der Gradienten wird durch den Vertrauensradius und ggfs. den berechneten Verschiebungsfaktor im RFO-Schritt so skaliert, daß eine Minimierung der Energie weitestgehend sichergestellt ist. Durch das gewählte Korrekturverfahren erhält die Hessematrix nach einigen Schritten bereits eine dem Optimierungsproblem angepasste Struktur.

Dieser Effekt erweist sich bei der Suche von Übergangszuständen als Nachteil. Die Hessematrix eines Übergangszustandes muß einen negativen Eigenwert besitzen. Be-

findet man sich nun nahe eines lokalen Minimums, so wird auch durch die Korrektur der Hessematrix kein negativer Eigenwert erscheinen. Damit ist die gezielte Suche nach einem Übergangszustand sehr schwierig. Die Wahl der Startstruktur spielt also bei der Übergangszustandssuche eine wichtige Rolle. Um nun eine Aussage darüber treffen zu können, in welche Richtung die Suche nach dem Übergangszustand durchzuführen ist, benötigt man eine bessere Starthessematrix. Zur Zeit ist in ALLCHEM eine numerische Starthessematrix implementiert. Zur Berechnung werden allerdings die vorhandenen analytischen Gradienten genutzt, so daß die Berechnung der Hessematrix schneller ist, als im Falle einer vollständig numerischen Berechnung durch Auslenkung aller Koordinaten. Anhand der Eigenvektoren und Eigenwerte kann eine Beurteilung der Startstruktur vorgenommen und ein geeigneter Eigenvektor für das Eigenvektorfolgeverfahren ausgewählt werden. Dieses Verfahren führt relativ schnell zu einem Übergangszustand.

In den Fällen, wo eine Berechnung der Hessematrix zu aufwendig ist, ist zur Zeit ein Verfahren implementiert, das durch eine Vorooptimierung des Moleküls versucht, eine Hessematrix zu erzeugen, mit der ein Übergangszustand gesucht werden kann. Bei dieser Vorooptimierung wird ausgehend von der Einheitsmatrix als Hessematrix das Molekül ganz normal optimiert und die Hessematrix korrigiert. Befindet man sich nun in der Nähe eines Übergangszustandes, so bekommt die Hessematrix durch die Korrektur in den ersten Schritten einen negativen Eigenwert. Wenn dies der Fall ist, wird anschließend automatisch die Suche nach dem Übergangszustand mit dem diesem Eigenwert zugrundeliegenden Eigenvektor vorgenommen. Dieses Verfahren funktioniert für einige Übergangszustände hinreichend gut, stellt jedoch keine echte Alternative zu einer berechneten Hessematrix dar, da eine sehr gute Startstruktur erforderlich ist. Die Implementierung einer Näherung der Hessematrix, z.B. über ein genähertes Kraftfeld [52] ist daher dringend erforderlich.

## 3.4 Beispiele von Übergangszuständen

### 3.4.1 Übergangszustände kleiner Moleküle

Zum Test des implementierten Verfahrens zur Suche von Übergangszuständen wurden einige Beispiele aus der Literatur [38] nachgerechnet. Bei den verwendeten Startstrukturen handelte es sich um willkürlich gewählte Strukturen, die zwischen der Minimumstruktur und der Struktur des publizierten Übergangszustandes lagen. Im Falle des HCN-CNH-Übergangszustandes wurde zusätzlich versucht, den Übergangszustand von einem Punkt in der Nähe des HCN-Minimums aus zu finden. Tabelle 5 gibt einen Überblick über die Start- und Übergangsstrukturen und die jeweils benutzten Programmoptionen. Der Wert für `HMODE` (vgl. Abschnitt 4.1) gibt an, daß jeweils dem am tiefsten liegenden Eigenvektor der Hessematrix gefolgt wurde. Sofern am Startpunkt die Hessematrix bereits einen negativen Eigenwert aufwies, wurde zur Korrektur der Hessematrix das Berny-Verfahren verwendet, da dies und auch das BFGS-Verfahren das Eigenwertspektrum der Hessematrix erhalten. Lag kein negativer Eigenwert vor, mußte zur Schrittberechnung der Eigenwert des Übergangsvektors mit dem Faktor  $-1.0$  versehen werden. In diesem Fall wurde die Hessematrix mit dem Powell-Verfahren korrigiert. Dieses Verfahren garantiert nicht die Erhaltung des Eigenwertspektrums der Hessematrix, und genau dieser Effekt wird in diesem Fall benötigt. Nach einigen Optimierungsschritten wurde dann eine Hessematrix mit negativem Eigenwert erhalten. Die Suche des Übergangszustandes ist identisch mit den Werten aus der Literatur [38]. Auch mit veränderten Startwerten, wie im Falle der FCN-CNF-Suche, konnte der Übergangszustand schnell gefunden werden. Bei der Startstruktur für die zweite Suche des HCN-CNH-Übergangszustandes wurde die gleiche Eingabe in internen Koordinaten verwendet. Aus diesem Grunde erscheint für die angesetzte Startstruktur, die dicht am HCN-Minimum liegen sollte, ein Winkel von  $20^\circ$  und eine NH-Bindungslänge von  $2.5 \text{ \AA}$ , dies entspricht einer CH-Bindungslänge von  $1.5 \text{ \AA}$  und einem HCN-Winkel von  $125^\circ$ . Für diese Suche mußte dem zweiten Eigenvektor der Hessematrix gefolgt werden. Zusätzlich wurde zur Korrektur der Hessematrix das Powell-Verfahren ver-

Tabelle 5: Übergangszustände kleiner Moleküle. Rechnungen mit lokalem Funktional (VWN). Längen in Å, Winkel ( $\vartheta$ ) in Grad.

Molekül	Koordinate	Start	TS-Wert
HCN $\rightarrow$ CNH	$r_{\text{CN}}$	1.148	1.198
	$r_{\text{NH}}$	1.585	1.362
	$\vartheta_{\text{CNH}}$	90.0	56.23
HMODE: 0, Korrektur: Berny			
HCN $\rightarrow$ CNH	$r_{\text{CN}}$	1.148	1.198
	$r_{\text{NH}}$	2.585	1.361
	$\vartheta_{\text{CNH}}$	20.0	56.22
HMODE: 2, Korrektur: Powell			
CNF $\rightarrow$ FCN	$r_{\text{FC}}$	1.200	1.590
	$r_{\text{CN}}$	1.300	1.255
	$\vartheta_{\text{FCN}}$	170.0	69.47
HMODE: 0, Korrektur: Powell			
HCCH $\rightarrow$ CCH <sub>2</sub>	$r_{\text{CC}}$	1.240	1.278
	$r_{\text{CH}_1}$	1.651	1.199
	$r_{\text{CH}_2}$	1.063	1.092
	$\vartheta_{\text{CCH}_1}$	60.0	69.44
	$\vartheta_{\text{CCH}_2}$	150.0	169.65
HMODE: 0, Korrektur: Berny			

wendet. Auch hier wurde der gesuchte Übergangszustand gefunden. Das implementierte Verfahren ist zur halbautomatischen Suche von Übergangszuständen sehr gut geeignet. Dennoch bleibt anzumerken, daß wie bei allen derartigen Suchen, die verwendete Startstruktur und auch die Anzahl der zu optimierenden Koordinaten einen nicht unerheblichen Einfluß auf den Erfolg der Übergangszustandssuche haben. Im Fal-

Tabelle 6: Inversionsbarriere von Ammoniak und Methylamin. Rechnungen mit optimierten Strukturen und unterschiedlichen Funktionalen (VWN und BLYP), Energie in kJ/mol.

Molekül	$\phi_{\text{MIN}}^{\text{VWN}}$	$\phi_{\text{MIN}}^{\text{BLYP}}$	$\phi_{\text{TS}}^{\text{VWN}}$	$\phi_{\text{TS}}^{\text{BLYP}}$	$\Delta E_{\text{VWN}}$	$\Delta E_{\text{BLYP}}^{(\text{VWN})}$	$\Delta E_{\text{BLYP}}$	$\Delta E_{\text{EXP}}$
NH <sub>3</sub>	114.4	112.2	179.9	179.9	19.9	25.3	25.5	24.3
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	119.9	116.9	181.1	181.6	17.4	23.2	23.6	20.1

le komplexer organischer Moleküle wird man auf jeden Fall nicht umhinkommen, eine genaue Analyse der einzelnen Optimierungsschritte durchzuführen und ggfs. eine neue Startstruktur für eine Suche zu wählen. In Tabelle 6 ist die berechnete und die experimentelle [53] Inversionsbarriere von Ammoniak und Methylamin angegeben. Der Inversionspunkt entspricht dabei einem planaren NH<sub>3</sub>-Molekül bzw. einer planaren Anordnung des CNH<sub>3</sub>-Fragments im Methylamin. Der Vergleich der Energien zeigt, daß die gradientenkorrigierten Energien hier ein deutlich besseres Resultat liefern als die lokale Rechnung mit VWN-Funktional. Dabei ist wiederum zu sehen, daß wie schon gezeigt [3], eine lokal optimierte Struktur mit anschließend aufgesetzter Berechnung der GGA-Energie zufriedenstellende Ergebnisse liefert und eine aufwendigere Optimierung der Struktur auf GGA-Niveau überflüssig macht.

### 3.4.2 Rotationsbarrieren

Im folgenden wurden für eine Auswahl von Molekülen interne Rotationbarrieren berechnet. Dazu wurden die Moleküle jeweils mit lokalem (VWN) und gradientenkorrigiertem (BLYP) XC-Funktional optimiert und zusätzlich mit der lokalen Struktur die dazugehörige GGA-Energie ermittelt. Von der gewählten willkürlichen Startstruktur aus wurde zum einen das globale Minimum gesucht, zum anderen auch die Suche nach den Übergangszuständen (TS) begonnen. Die Energiedifferenz zwischen der Energie am Minimum und am gefundenen Übergangszustand entspricht der gesuchten Rotationsener-

gie. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Neben den reinen Energiewerten sind auch die jeweils bei den einzelnen Optimierungen bzw. Übergangszustandssuchen gefundenen Drehwinkel angegeben. Die Winkel beziehen sich jeweils auf den Diederwinkel zwischen zwei Wasserstoffatomen in der Newman-Projektion der betrachteten Rotamere des Moleküls. Im Falle des Ethans z.B. entspricht die Minimumstruktur der gestaffelten Konformation des  $C_2H_6$  mit einem Diederwinkel von  $180^\circ$  zweier Wasserstoffe an den beiden  $CH_3$ -Gruppen. Der Übergangszustand entspricht dann der verdeckten Konformation mit einem Diederwinkel von  $0^\circ, 120^\circ$  oder  $240^\circ$ , je nachdem, welche Wasserstoffatome an den  $CH_3$ -Gruppen betrachtet werden. Die experimentellen Werte sind der Literatur entnommen [53]. Die Übergangszustandssuche wurde im Detail so ausgeführt, daß am Startpunkt der Suche eine vollständige Hessematrix für alle zu optimierenden Koordinaten berechnet wurde. Die Eigenvektoren dieser Hessematrix wurden dann untersucht und ein Eigenvektor herausgesucht, der im Eigenvektorfolgeverfahren für die Übergangszustandssuche verwendet werden sollte. Dann wurde die TS-Suche mit der berechneten Hessematrix und dem gewählten Übergangseigenvektor gestartet. Durch Frequenzanalysen wurde überprüft, ob die gefundenen Minima auch

Tabelle 7: Rotationsbarrieren kleiner Moleküle. Rechnungen mit optimierten Strukturen und unterschiedlichen Funktionalen (VWN und BLYP), Energien in kJ/mol, Diederwinkel ( $\phi_i$ ) in Grad.

Molekül	$\phi_{\text{MIN}}^{\text{VWN}}$	$\phi_{\text{MIN}}^{\text{BLYP}}$	$\phi_{\text{TS}}^{\text{VWN}}$	$\phi_{\text{TS}}^{\text{BLYP}}$	$\Delta E_{\text{VWN}}$	$\Delta E_{\text{BLYP}}^{(\text{VWN})}$	$\Delta E_{\text{BLYP}}$	$\Delta E_{\text{EXP}}$
$C_2H_6$	180.0	180.0	119.9	120.2	11.0	10.1	10.1	12.6
$BH_3NH_3$	180.0	180.0	120.0	119.9	11.3	9.1	8.9	12.9
$CH_3NH_2$	181.4	182.7	119.8	121.6	6.8	6.8	6.7	8.3
$H_2O_2$	113.0	114.0	179.9	179.7	5.5	4.2	4.2	4.6
$H_2S_2$	90.6	90.1	179.6	179.5	24.9	22.1	22.0	28.4
$CH_3OH$	60.0	59.9	120.0	120.1	4.0	3.8	3.8	4.6

wirklich Minima bzw. Übergangszustände sind. Der Vergleich der Daten untereinander und mit dem Experiment zeigt, daß die Optimierung auf lokalem Niveau die besseren Winkel und eine gradientenkorigierte Optimierung z.T. schlechtere Strukturen liefert. Generell sind Bindungslängen zu lang und Winkel zu groß. Der Energievergleich zeigt sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment, hier besonders für das lokale Funktional. Die Abweichung liegt zwischen 0.6 und 3.5 kJ/mol und damit fast schon im Rahmen der Genauigkeit der Methode von ca. 2 kJ/mol.

### 3.5 Die Frequenzanalyse

Zur abschließenden Beurteilung, ob eine Molekülstruktur, die durch das Optimierungsverfahren gefunden wurde, auch wirklich ein Minimum ist, benötigt man eine Frequenzanalyse. Die Untersuchung der Schwingungsfrequenzen eines Moleküles erlaubt es, auszusagen, ob es sich bei der untersuchten Struktur um ein echtes Minimum oder einen Übergangszustand handelt. Ein Minimum wird durch ausschließlich positive Frequenzen charakterisiert. Ein Übergangszustand besitzt neben positiven genau eine negative Frequenz. Sattelpunkte höherer Ordnung weisen mehrere negative Frequenzen auf. Im folgenden wird kurz auf die klassische und wellenmechanische Behandlung der Schwingung eingegangen und danach die Implementierung im Programm behandelt.

#### Die klassische Behandlung der Schwingung

Die Auslenkungen der kartesischen Atomkoordinaten aus der Gleichgewichtslage werden durch massengewichtete kartesische Auslenkungskoordinaten  $q_i$  beschrieben. Die kinetische Energie der Schwingung lautet damit

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad \text{mit} \quad \dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt} \quad (3.67)$$

Die Potentialhyperfläche, die die Energie des Moleküles in Abhängigkeit der Kernkoordinaten beschreibt, wird für kleine Auslenkungen um die Gleichgewichtslage in eine Taylorreihe entwickelt:

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (3.68)$$

Die Terme höherer Ordnung kann man für kleine Schwingungsamplituden vernachlässigen. Der Term nullter Ordnung ist konstant und braucht nicht weiter berücksichtigt zu werden. Die potentielle Energie besitzt für die Gleichgewichtsgeometrie ( $q_i = 0, i = 1, 2, \dots, 3N$ ) ein Minimum, der Term erster Ordnung ist daher Null.

$$\left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 = 0 \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad (3.69)$$



Es bleibt der Ausdruck zweiter Ordnung für die potentielle Energie:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j \quad (3.70)$$

mit den Kraftkonstanten  $f_{ij}$

$$f_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) \quad (3.71)$$

Die zeitliche Entwicklung des Systems wird über die Lagrangeschen Bewegungsgleichungen beschrieben.

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} = \frac{\partial L}{\partial q_j} \quad j = 1, 2, \dots, 3N \quad (3.72)$$

Die Lagrange-Funktion setzt sich aus potentieller und kinetischer Energie zusammen und lautet

$$L = T - V \quad (3.73)$$

Da die kinetische Energie nur von den Geschwindigkeiten  $\dot{q}_j$  und die potentielle Energie nur von den Koordinaten  $q_j$  abhängt, ergibt sich mit den Ausdrücken für  $T$  (3.67) und  $V$  (3.70) ein Satz von linearen Differentialgleichungen zweiter Ordnung mit konstanten Koeffizienten

$$\ddot{q}_j + \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} q_j = 0 \quad j = 1, 2, \dots, 3N \quad (3.74)$$

Die Einführung der Normalkoordinaten  $Q_i$  ermöglicht die Lösung von Gleichung (3.74). In Matrixschreibweise erhält man mit einer Transformationsmatrix  $\mathbf{T}$ , dem Spaltenvektor  $\mathbf{q}$  und der symmetrischen Kraftkonstantenmatrix  $\mathbf{f}$  für Gleichung (3.74):

$$\ddot{\mathbf{q}} = -\mathbf{f}\mathbf{q} \quad (3.75)$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{T}\mathbf{Q} \quad (3.76)$$

$$\ddot{\mathbf{Q}} = -\mathbf{T}^{-1}\mathbf{f}\mathbf{T}\mathbf{Q} \quad (3.77)$$

Wird die Matrix  $\mathbf{T}$  so gewählt, daß der Ausdruck  $\mathbf{T}^{-1}\mathbf{f}\mathbf{T}$  zu einer Diagonalmatrix wird, so erhält man aus den Eigenwerten und Eigenvektoren der massengewichteten Kraftkonstantenmatrix nach Entfernung der Massenwichtung die Schwingungsfrequenzen bzw. die Normalkoordinaten der Schwingungen.

### Die wellenmechanische Behandlung der Schwingung

Bei der wellenmechanischen Behandlung der Schwingung geht man von der Schrödingergleichung der Kernbewegung in der harmonischen Näherung aus [54].

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial q_j^2} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} f_{ik} q_i q_k \right\} \Psi(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = E_{vib} \Psi(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) \quad (3.78)$$

In Normalkoordinaten lauten die partiellen Ableitungen der Auslenkungs koordinaten

$$\frac{\partial}{\partial q_j} = \sum_{n=1}^{3N} \frac{\partial Q_n}{\partial q_j} \frac{\partial}{\partial Q_n} = \sum_{n=1}^{3N} T_{nj} \frac{\partial}{\partial Q_n} \quad (3.79)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial q_j^2} = \sum_{n=1}^{3N} \sum_{m=1}^{3N} T_{nj} T_{mj} \frac{\partial^2}{\partial Q_n \partial Q_m} = \sum_{n=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial Q_n^2} \quad (3.80)$$

Die reelle und symmetrische Kraftkonstantenmatrix der  $f_{ik}$  kann wieder durch orthogonale Transformation auf Diagonalform gebracht werden. Unter Verwendung der Eigenwerte  $\lambda_j$  der Kraftkonstantenmatrix und der Normalkoordinaten folgt für die vibronische Schrödingergleichung

$$\hat{H}\psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N}) = E_{vib}\psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N}) \quad (3.81)$$

$$\text{mit } \hat{H} = \sum_{j=1}^{3N} \hat{H}_j$$

$$\hat{H}_j = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} + \frac{1}{2} \lambda_j Q_j^2$$

Der Hamiltonoperator der Kernbewegung in Normalkoordinaten zerfällt in eine Summe von  $3N$  nicht wechselwirkender Freiheitsgrade. Bei Berücksichtigung aller  $3N$  Freiheitsgrade werden die Eigenwerte  $\lambda_j$  der Translationen und Rotationen null. Lineare Moleküle haben  $3N - 5$  nicht verschwindende Freiheitsgrade, nicht lineare Moleküle haben  $3N - 6$  Schwingungsfreiheitsgrade.

Die Implementierung der Frequenzanalyse erfolgte nach dem skizzierten Verfahren. Das Molekül wird in der sogenannten Standardorientierung betrachtet, d.h. es liegt im Schwerpunkt der atomaren Massen und ist entsprechend der Molekülsymmetrie im globalen Koordinatensystem orientiert. Dann wird die massengewichtete Kraftkonstantenmatrix aufgebaut. Dazu werden die zweiten Ableitungen der Gesamtenergie des

Moleküls durch numerische Auslenkung der Atomkoordinaten über die analytischen ersten Ableitungen berechnet und mit den inversen Massen der Atome gewichtet. Diese Matrix wird dann diagonalisiert und aus den Eigenwerten und Eigenvektoren die Normalschwingungsfrequenzen und die Normalkoordinaten berechnet. Die Kraftkonstantenmatrix wird numerisch über analytische erste Ableitungen berechnet. Dabei kann es aber durch numerische Ungenauigkeiten zu einer Mischung von inneren und äußeren Freiheitsgraden kommen. Dies führt z.B. dazu, daß die Frequenzen entarteter Schwingungen nicht vollständig entartet sind oder die Frequenzen der äußeren Schwingungen nicht vollständig null sind. Um dies zu vermeiden, werden den äußeren Freiheitsgraden der Translation und Rotation beim Aufbau der Kraftkonstantenmatrix sehr große virtuelle Kraftkonstanten zugeordnet. Die Werte der virtuellen Kraftkonstanten ( $F_i$ ) betragen einige Millionen atomare Einheiten:

$$F = (T_x, T_y, T_z, R_x, R_y, R_z) \quad (3.82)$$

$$T_x = 1000000 \quad T_y = 2000000 \quad T_z = 3000000$$

$$R_x = 4000000 \quad R_y = 5000000 \quad R_z = 6000000$$

Die zugehörigen virtuellen Schwingungskordinaten werden so angesetzt, daß sie jeweils echten Translationen bzw. Rotationen entsprechen.

$$V = (\mathbf{v}_{T_x}, \mathbf{v}_{T_y}, \mathbf{v}_{T_z}, \mathbf{v}_{R_x}, \mathbf{v}_{R_y}, \mathbf{v}_{R_z}) \quad (3.83)$$

Damit wird das Durchmischen verhindert, und Translationen und Rotationen liegen nach der Diagonalisierung weiterhin sauber vor. Die Elemente der Kraftkonstantenmatrix werden wie folgt modifiziert.

$$f'_{ij} = f_{ij} + \sum_k^6 V_{ni} F_n V_{nj} \quad (3.84)$$

Nach der Diagonalisierung erhält man durch Subtrahieren der Werte für die virtuellen Kraftkonstanten von den höchsten Eigenwerten, die im Idealfall zu null erscheinenden Frequenzen der Translationen und Rotationen. Im Falle von linearen Molekülen existieren nur 5 Translationen und Rotationen. Eine Rotationskomponente entfällt. Das Summe in Gleichung (3.84) läuft dementsprechend kürzer.

## 4 Rechnungen mit dem Dichtefunktionalprogramm

### ALLCHEM

#### 4.1 Beschreibung von ALLCHEM

ALLCHEM ist ein in Hannover entwickeltes LCGTO-DFT-Programm. Die Methodik des Programms ist bereits beschrieben [3]. Es arbeitet mit Hilfsfunktionen, die die elektronische Dichte nähern, um die Berechnung von Integralen über vier Zentren zu vermeiden. ALLCHEM verwendet neu entwickelte Algorithmen zur Berechnung der analytischen Molekülintegrale [34], ein neu entwickeltes, adaptives numerisches Integrationsverfahren [35] zur Berechnung der Austauschkorrelationswechselwirkung und ein neues Minmax-SCF-Verfahren [3]. In dieser Arbeit wurden in ALLCHEM die in Kapitel 2 und im Anhang A und B beschriebenen Austauschkorrelationsfunktionale und das in Kapitel 3 vorgestellte Programm zur Strukturoptimierung implementiert. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Programmoptionen anhand der Beispieleingabedatei für ein Wassermolekül in Abbildung 4 erläutert. Jede Eingabedatei besteht aus einer Titelzeile (Zeile 1), mindestens sechs Steuerzeilen (Zeilen 4,7,13,24,27,34), die alle wesentlichen Optionen des Programms steuern, der Kodierung der Molekülstruktur (Zeile 38-41) und ggfs. den zu optimierenden Strukturparametern (Zeilen 43-45), der Angabe des Basissatzes (Zeile 49) und des Hilfsfunktionssatzes (Zeile 53). Die Eingabe endet mit dem Steuerwort END (Zeile 55). Zeilen, die mit einem # beginnen, sind Kommentarzeilen und enthalten in diesem Beispiel die wichtigsten Informationen zu den einzugebenden Steuerwerten. Bestimmte Programmoptionen, wie z.B. der Austausch von Molekülorbitalbesetzungen im SCF, erfordern weitere Steuerzeilen vor der Angabe der Molekülstruktur. Eine vollständige Beschreibung all dieser Optionen findet man im Programm [2]. Die Steueroptionen im obigen Beispiel sind abgekürzt und im wesentlichen selbsterklärend. Es folgt eine Auflistung der Bedeutung und einige kurze Erläuterungen. Sofern kein spezieller Wert erforderlich ist, schaltet eine 1 die Option an und eine 0 die jeweilige Option aus. Die ersten drei Steuerzeilen (Zeilen 4,7,13) kontrol-

```

1  H2O C2v Exp. Geometry (DZVP,A2,VWN)
2  #
3  #   NATOMS      CHARGE      MULTIP  RKS/5D      DIRECT  SYMMETRY  ANGSTROM  PRTLEV
4  #           3          0          1          1          0          1          1      67108864
5  #
6  #   SCFCYCLE  SCF-CONV    SCFOUT    DIIS      MINMAX    MIXING    LEVSHIFT    SMEAR
7  #           50    1.0E-09      0          0          0          0.40      0.00      0.00
8  #
9  #   X-POT: None = 0, Becke88 = 1, Perdew86 = 2, VWN = 3, X-Alpha = 4
10 #   C-POT: None = 0, LYP = 1, Perdew86 = 2, VWN = 3
11 #
12 #   GRDTYP      GRDTOL      X-POT    C-POT      X-ALPHA    CFGATOM    MO-EXC    FIXCFG
13 #           1    1.0E-04      1          1          0.0          0          0          0
14 #
15 #   OPTTYP : None = 0, Internal = 1, Cartesian = 2, TS = 3
16 #   UPDATE : Beryn = 0, BFGS = 1, Powell = 2, GMSP = 3
17 #   OPTSTEP: (P)-RFO = 0 (DEFAULT)
18 #               (P)-RFO = -1  Newton-Raphson = -2  Steep.Desc. = -2
19 #               (P)-RFO/NGDIIS = 1  (P)-RFO/G2DIIS = 4  (P)-RFO/PGDIIS = 7
20 #               NR/NGDIIS = 2      NR/G2DIIS = 5      NR/PGDIIS = 8
21 #               StepDes/NGDIIS = 3  StepDes/G2DIIS = 6  StepDes/PGDIIS = 9
22 #
23 #   OPTCYCLE    OPTTYP      HMODE  UPDATE      OPTSTEP    HESSE      FORCE      FREQ
24 #           50          2          0          0          0          0          0          0
25 #
26 #   PEM      POLAR      NQR    POPAN      CAMM      DOS      PCM      INTER
27 #           0          0          0          0          0          0          0          0
28 #
29 #   PLOTOUT: q96.out = 0, ASCII = 1, Binary = 2
30 #   PLOTTYP: None = 0, Function = 1, CP search = 2, Iso = 3, Geo = 4
31 #   LATINP : Vectors = 0, Plane = 1, IntPoints = 2, ExtPoints = 3
32 #
33 #   PLOTOUT    PLOTTYP    LATINP
34 #           0          0          0
35 #
36 #   Structure data: r(OH) = 0.9575 A, <(HOH) = 104.51
37 #
38 Z-MATRIX
39 0
40 H1          0          rOH
41 H2          0          rOH      H1          rHOH
42 #
43 VARIABLES
44 rOH          0.9575
45 rHOH        104.51
46 #
47 #   Basis
48 #
49 BASIS      (DZVP)
50 #
51 #   Auxis
52 #
53 AUXIS      (A2)
54 #
55 END

```

Abbildung 4: Beispiel einer ALLCHEM Eingabedatei für Wasser.

lieren im wesentlichen die Ein- und Ausgabe und das SCF-Verfahren. NATOMS bestimmt die Zahl der Atome im Molekül. CHARGE bezeichnet die Ladung des Moleküls, MULTIP die Multiplizität. Mit RKS/5D steuert man, ob mit sphärischen oder kartesischen Orbitalen gerechnet wird. Die Option DIRECT ist noch nicht aktiv, wird aber in Zukunft

das direkte SCF-Verfahren aktivieren, bei dem in jedem SCF-Zyklus alle Integrale neu berechnet und nicht von der Festplatte gelesen werden. Das ist ab einer bestimmten Systemgröße von Vorteil, da dann die Zeit der erneuten Integralberechnung kürzer ist als das Wiedereinlesen der abgespeicherten Daten. Mit **SYMMETRY** wird gesteuert, ob das Molekül in der eingegebenen Orientierung gerechnet werden soll oder aber in die Standardorientierung transformiert wird. Die Option **ANGSTROM** erfordert, daß die eingegebenen Bindungslängen in Å angegeben sind, andernfalls werden atomare Einheiten (Bohr) angenommen. Das Feld **PRTLEV** ist ein binärer Schlüssel zur Steuerung der Ausgabeoptionen. Ein Wert von 0 setzt bestimmte Voreinstellungen, alle anderen Ausgabeoptionen müssen anhand der folgenden Tabelle 5 ermittelt werden, indem die gewünschten Optionen ermittelt, die Potenzen von zwei gebildet und addiert werden. Die Zweierpotenzen von 17 bis 25 sind ebenfalls belegt, jedoch dienen diese Optionen

2**0	=	1	->	Ausgabe GTO Tabelle
2**1	=	2	->	Ausgabe STO Tabelle
2**2	=	4	->	Ausgabe Hilfsfunktionstabelle
2**3	=	8	->	Ausgabe Überlappungsmatrix
2**4	=	16	->	Ausgabe Orthogonalisierungsmatrix
2**5	=	32	->	Ausgabe Hilfsfunktionsmatrix
2**6	=	64	->	Ausgabe kinetische Energiematrix
2**7	=	128	->	Ausgabe ''core Hamiltonian'' Matrix
2**8	=	256	->	Ausgabe ERI Matrix
2**9	=	512	->	Ausgabe MO Informationen
2**10	=	1024	->	Ausgabe Dichtematrix
2**11	=	2048	->	Ausgabe Gitterinformationen
2**12	=	4096	->	Ausgabe Austauschkorrelations-Energy
2**13	=	8192	->	Ausgabe Austauschkorrelations-Potentialmatrix
2**14	=	16384	->	Ausgabe Speicherverbrauch
2**15	=	32768	->	Ausgabe Symmetrieeinformationen
2**16	=	65536	->	Ausgabe MO Eigenvektoren
2**26	=	67108864	->	Ausgabe Informationen zur Strukturoptimierung
2**27	=	134217728	->	Ausgabe Hessematrix der Strukturoptimierung

Beispiel Nr. 1:  $PRTLEV = 6663 = 4096 + 2048 + 512 + 4 + 2 + 1$

Beispiel Nr. 2:  $PRTLEV = 6151 = 4096 + 2048 + 4 + 2 + 1$

Maximaler Wert:  $PRTLEV = 2^{28} - 1 = 134217727$

Abbildung 5: Zweierpotenzen zur Steuerung der Ausgabeoptionen von ALLCHEM.

im wesentlichen nur zur internen Programmkontrolle, eine vollständige Liste findet man im Quelltext des Programms. **SCFCYCLE** gibt an, wieviele SCF-Zyklen maximal

während der Energieberechnung erlaubt sind, **SCF-CONV** setzt die Energiekonvergenzschranke für das SCF-Verfahren. **SCFOUT** gibt an, in welchen SCF-Zyklen Ausgaben erfolgen, ein Wert von -1 erzwingt die Ausgabe aus dem letzten SCF-Zyklus. **DIIS** schaltet das Verfahren zur SCF-Konvergenzbeschleunigung von Pulay an [39], **MINMAX** schaltet das neue Minmax-SCF-Verfahren an, **MIXING** gibt an, wie groß der Anteil der neuen Dichte im herkömmlichen SCF-Verfahren sein soll. **LEVSHIFT** schaltet das Level-Shift-Verfahren nach Hillier und Saunders [55] ein und **SMEAR** ermöglicht schließlich das SCF-Verfahren mit fraktionalen Besetzungszahlen durchzuführen, indem entartete HOMOs gleichmäßig mit den zur Verfügung stehenden Elektronen besetzt werden. **GRDTYP** wählt den Gittertyp aus, 0 schaltet das Gitter aus, was nur bei Hartree-Rechnungen ohne Austauschkorrelationspotential möglich ist; 1 wählt das adaptive Standardgitter und 2 wählt ein anhand des Austauschkorrelationspotentials optimiertes Gitter aus. Das am Potential optimierte Gitter erfordert zwei SCF-Läufe und kann bei genauen Referenzrechnungen verwendet werden. **GRDTOL** gibt die geforderte Genauigkeit des Gitters an. **X-POT** und **C-POT** wählen das jeweilige Austauschkorrelationspotential (vgl. Angaben in Abbildung 4). **X-ALPHA** setzt den Wert für  $X\alpha$ -Rechnungen. **CFGATOM**, **MO-EXC** und **FIXCFG** sind besondere Optionen, um die elektronische Konfiguration während des SCF-Verfahrens zu beeinflussen. Diese Optionen erfordern z.T. zusätzliche Eingabezeilen und werden im Quelltext des Programms beschrieben. Die vierte Steuerzeile (Zeile 24) kontrolliert die Strukturoptimierung und die Frequenzanalyse. **OPTCYCLE** gibt die maximal durchzuführende Anzahl an Optimierungsschritten an, der Wert 50 ist dabei die im Programm festgesetzte Obergrenze. Sie kann durch Modifikation eines Parameters vor der Übersetzung des Programms erhöht werden. **OPTTYP** beschreibt die Art der Optimierung und die Wahl der Koordinaten. **HMODE** gibt im Falle einer Übergangszustandssuche an, welchem Eigenvektor der Hessematrix gefolgt werden soll. Bei einem Wert von 0 wird jeweils dem niedrigsten Eigenvektor gefolgt. **UPDATE** steuert das Korrekturverfahren der Hessematrix und **OPTSTEP** steuert die Art des Geometrieschrittes. Der Wert für **HESSE** setzt die Art der Startessematrix; bei 0 wird mit der Einheits-

matrix gestartet, bei 1 wird die Hessematrix numerisch über die ersten Ableitungen berechnet und bei 2 wird eine Hessematrix von einer Datei gelesen. FORCE kontrolliert die Art der Berechnung der ersten Ableitungen, bei 0 werden analytische, bei 1 werden numerische erste Ableitungen berechnet. FREQ schaltet die Frequenzanalyse ein. Die Steuerzeilen vier und fünf (Zeile 27,34) legen die Optionen für die Berechnung der molekularen Eigenschaften fest. Die Beschreibung dieser Optionen erfolgt in der Dokumentation zu ALLCHEM. Die Kodierung der Molekülstruktur erfolgt wahlweise über eine Z-Matrix oder in Form von kartesischen Koordinaten. Im Falle einer Z-Matrix wird die Eingabe durch die Steuersequenz Z-MATRIX eingeleitet, im Falle von kartesischen Koordinaten durch Angabe von CART. Basissatz und Hilfsfunktionssatz werden bei Standardrechnungen durch die Angabe des jeweiligen Kürzels ausgewählt (vgl. Zeile 49,53 in Abbildung 4). Alternativ kann für jedes Atom ein eigener Basissatz oder Hilfsfunktionssatz ausgewählt werden. Dann erfolgt die Auswahl durch Angabe der Atomsorte bzw. des Atomlables aus der Eingabekodierung gefolgt von der jeweiligen Auswahl des Basissatzes oder Hilfsfunktionssatzes.

## 4.2 Energieeigenschaften kleiner Moleküle

In diesem Kapitel werden anhand einiger Testmoleküle die implementierten Funktionale getestet. Wichtig ist hier festzustellen, wie gut die Funktionale bei gegebenem Basissatz für reale Moleküle in der verwendeten Methode und auch im Vergleich zu einem anderen Programm arbeiten. Ausführliche Testrechnungen mit dem Programm ALLCHEM für eine größere Anzahl von Molekülen und Basissätzen sind dokumentiert [3]. Als Testsatz wurden Moleküle aus dem sogenannten G2-Molekülsatz verwendet. Für diese Moleküle sind experimentelle Atomisierungs- und Ionisierungsenergien und die experimentellen Strukturen verfügbar [56]. Zur Überprüfung der Energiefunktionale wurde während der Implementierung untersucht, ob die Funktionale bei Verwendung extern erzeugter ab initio-Dichten die in den jeweiligen Publikationen veröffentlichten Austausch- bzw. Korrelationsenergien korrekt reproduzieren [25,28,30,57–60]. Nach-



dem dies sichergestellt war, konnte davon ausgegangen werden, daß die Funktionale auch im Programm ALLCHEM korrekt arbeiten würden.

Für die Testmoleküle wurden Energieberechnungen mit den experimentellen Strukturen durchgeführt. Als Energiefunktionale wurden die drei gängigsten Kombinationen von Austausch- und Korrelationsfunktional verwendet: das lokale Funktional von Vosko, Wilk und Nusair (VWN) [28] und die gradientenkorrigierten Funktionale von Perdew (PP) [57,58] und die Kombination des GGA-Austauschfunktionals von Becke [59] mit dem GGA-Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr (BLYP) [30,60]. Zusätzlich wurden die Energien der beteiligten Atome und einiger Kationen berechnet. Als einheitlicher Basissatz kam die für DFT-Rechnungen verbreitete DZVP-Basis und die A2-Hilfsfunktionsbasis zum Einsatz. Aus den berechneten Energien wurden dann Ionisierungsenergien und Atomisierungsenergien berechnet und mit den in der Literatur [56] aufgeführten experimentellen Werten bzw. ab initio-Rechnungen auf MP4-Niveau [61,62] verglichen.

In Tabelle 8 sind die Ionisierungsenergien in eV für die unterschiedlichen Funktionale, die MP4-Rechnungen sowie die experimentellen Werte zusammengefaßt.

Der Vergleich der Energien zeigt teilweise keine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Man stellt den zu erwartenden Trend fest, daß die gradientenkorrigierten Funktionale bessere Energien liefern als das lokale Funktional. Die Kombination BLYP ist in diesem Fall gegenüber den GGA-Funktionalen von Perdew noch etwas im Vorteil. Der Vergleich mit den MP4-Energien zeigt aber auch, daß ab initio-Rechnungen keine besseren Ergebnisse liefern. Die Korrelation wird auch mit Hilfe von störungstheoretischen Rechnungen noch immer nicht zufriedenstellend behandelt. Erst die Einführung aufwendiger Korrekturterme, die wiederum durch zusätzliche ab initio-Rechnungen ermittelt werden müssen, führen im Rahmen der G1- und G2-Theorie zu Energiedaten, die, wie gefordert, dicht am experimentellen Wert liegen [56,61,62].

Dieser Trend setzt sich bei der Betrachtung der Atomisierungsenergien in Tabelle 9 und Tabelle 10 fort. Bei lokalem Funktional beträgt die Abweichung der Atomisierungsener-

Tabelle 8: Rechnungen mit unterschiedlichen Funktionalen zu Ionisierungsenergien (eV) von Atomen und Molekülen im Vergleich mit MP4-Daten [61,62] und experimentellen Daten [56].

Atom	BLYP	PP	VWN	MP4	Exp.
Li	5.52	5.64	5.47	5.34	5.39
C	11.45	11.72	11.72	11.06	11.26
N	14.56	14.86	15.04	14.30	14.54
O	14.09	14.35	13.99	12.95	13.61
F	17.73	17.91	17.98	16.84	17.42
Na	5.36	5.52	5.36	4.94	5.14
P	10.22	10.58	10.59	10.16	10.49
Molekül	BLYP	PP	VWN	MP4	Exp.
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	11.29	11.55	11.72	11.16	11.40
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	10.45	10.72	10.90	10.28	10.51
CO	13.90	14.09	14.07	14.07	14.01
CS	11.26	11.49	11.48	11.77	11.33
H <sub>2</sub> O	12.64	12.89	13.02	12.08	12.62
NH <sub>3</sub>	10.83	11.08	11.13	9.74	10.18
PH <sub>3</sub>	10.33	10.58	10.54	9.44	9.87

gie teilweise über 100 kcal/mol. Bei gradientenkorrigiertem Funktional ist die Abweichung deutlich geringer, und die beste Annäherung an den experimentellen Wert erzielt man wieder mit der Funktionalkombination BLYP. Die MP4-Energien zeigen ebenfalls z.T. extreme Abweichungen, sind aber mit den Dichtefunktionalrechnungen vergleichbar. Von der Seite der Dichtefunktionaltheorie her betrachtet bedeutet das, daß man mit den Standard-DFT-Funktionalen in der Lage ist, auf einfache und schnelle Weise für Moleküle Energien zu erzeugen, die die Güte von störungstheoretischen Rechnungen

besitzen. Damit ist es möglich, auf dieser Qualitätsstufe mit DFT-Rechnungen zu Systemgrößen vorzustößeln, die man mit Allelektronen ab initio-Programmen nicht mehr berechnen kann, z.B. die in dieser Arbeit behandelten Kupfercluster.

Tabelle 9: Rechnungen mit unterschiedlichen Funktionalen zu Atomisierungsenergien (kcal/mol) kleiner Moleküle im Vergleich mit MP4-Daten [61,62] und experimentellen Daten [56].

Molekül	BLYP	PP	VWN	MP4	Exp.
H <sub>2</sub> CO	374.4	385.4	429.3	354.78	357.2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	265.7	275.5	321.7	244.06	252.3
Cl <sub>2</sub>	50.9	52.4	242.3	39.92	57.2
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	395.6	409.1	449.9	283.86	388.9
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	560.1	578.6	631.5	536.23	531.9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	707.5	731.6	797.6	682.14	666.3
CH <sub>3</sub> Cl	390.6	403.8	531.4	374.55	371.0
CH <sub>3</sub> SH	466.6	483.3	606.6	448.43	445.1
CH <sub>4</sub>	418.6	431.3	464.5	402.54	392.5
CO	254.6	259.8	289.8	251.63	256.2
CO <sub>2</sub>	390.8	401.8	460.9	372.81	381.9
CS	167.4	172.3	268.6	162.61	169.5
ClF	62.6	116.2	172.6	44.33	60.3
F <sub>2</sub>	49.7	52.9	76.1	27.84	36.9
H <sub>2</sub> O	225.2	231.1	257.8	215.31	219.3
H <sub>2</sub> S	177.5	182.6	274.8	170.89	173.2
HCN	311.6	321.3	351.6	294.20	301.8
HCl	100.8	103.1	200.0	100.61	102.2

Fortsetzung Tabelle 10

Tabelle 10: Fortsetzung von Tabelle 9

Molekül	BLYP	PP	VWN	MP4	Exp.
HF	134.7	137.6	155.0	130.89	135.2
HOCl	162.4	167.9	286.7	142.78	156.3
Li <sub>2</sub>	20.3	22.6	23.6	21.15	24.0
LiH	58.5	60.8	61.4	52.48	56.0
N <sub>2</sub>	227.5	234.6	254.7	209.83	225.1
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	435.7	452.7	504.4	399.12	405.4
NH <sub>3</sub>	295.7	305.2	331.7	274.70	276.7
NO	157.2	163.3	190.6	137.15	150.1
Na <sub>2</sub>	15.3	17.5	18.6	14.46	16.6
NaCl	89.9	91.9	186.0	89.03	97.5
O <sub>2</sub>	132.0	136.0	168.9	109.78	118.0
P <sub>2</sub>	114.2	113.9	135.1	92.75	116.1
PH <sub>3</sub>	241.5	247.1	268.8	224.74	227.4
SO <sub>2</sub>	240.1	248.1	378.4	214.75	254.0
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	523.7	539.9	682.3	507.78	500.1
SiH <sub>4</sub>	320.4	328.4	399.7	310.18	302.8

Aus diesem Befund kann man eine nützliche Arbeitsstrategie im Umgang mit DFT-Methoden ableiten. Optimierungen mit lokalem Funktional ergeben sehr gute Strukturparameter, während Optimierungen auf GGA-Niveau weniger gut sind [3]. Dort sind die Bindungslängen u.a. generell viel zu lang. Umgekehrt ist aber die Energievorhersage auf lokalem Niveau viel zu unzuverlässig. Hier benötigt man unbedingt gradientenkorrigierte Funktionale. Aus diesem Grund sollte man DFT-Studien so durchführen, daß man zur Strukturoptimierung ein lokales Funktional verwendet und dann mit einer derart optimierten Struktur die Energieberechnungen mit den gradientenkorrigierten

Funktionalen durchführt. Jedoch sollten zum Vergleich möglichst auch Optimierungen auf GGA-Niveau herangezogen oder der verwendete Basissatz auf seine Eignung für das zu untersuchende Problem überprüft werden.

### 4.3 Vorhersage von $pK_B$ -Werten substituierter Aniline

Vor Beginn der Clusteruntersuchungen wurde im Rahmen der in unserer Arbeitsgruppe laufenden Arbeiten über molekulare elektrostatische Potentiale (MESP) eine Untersuchung zur Interpretierbarkeit der Topographie des MESP durchgeführt. Es sollte untersucht werden, ob sich der Potentialwert an einem kritischen Punkt des MESP mit der Basizität eines Moleküls verknüpfen läßt. Derartige Untersuchungen wurden bereits mit anderen Methoden durchgeführt [63–73]. Diese Betrachtung sollte nun mit Hilfe von Dichtefunktionalmethoden durchgeführt werden. Vorab wurden einige dieser Ergebnisse publiziert [74]. Der Begriff der kritischen Punkte entstammt der topologischen Analyse des MESP und wird in Unterabschnitt 5.3.2 bzw. in der Literatur [3] im Detail beschrieben. Die Berechnung des MESP erfolgt im Programm ALLCHEM über die Moleküldichten. Die Implementierung in DFT-Methoden ist ebenfalls bereits beschrieben worden [3,74]. Als Molekülsatz wurde der in Abschnitt 3.2 optimierte Satz von einfach substituierten Anilinen verwendet: ortho-, meta- und para-substituierte Aniline mit Fluor-, Methyl-, Nitro-, Cyano- und Methoxy-Substituenten. Das einsame Elektronenpaar am Aminstickstoff wird im MESP durch eine Region negativen Potentials wiedergegeben. Diese Potentialregion besitzt ein lokales Minimum, d.h. einen kritischen Punkt (vgl. Unterabschnitt 5.3.2). Durch unterschiedliche Substituenten und Substitutionspositionen wird zum einen die Lage der Aminogruppe und zum anderen die elektronische Struktur des Systems beeinflusst. Die Untersuchung sollte zeigen, ob sich eine Korrelation zwischen dem Potential am kritischen Punkt des MESP und dem  $pK_B$ -Wert des Anilins herstellen läßt. Die Auswertung der Literatur zeigt, daß anhand von Rechnungen mit ab initio- [63–71] bzw. semiempirischen [72,73] Methoden festgestellt wurde, daß eine Korrelation sehr wohl existiert, jedoch nur qualitative und

keinesfalls quantitative Aussagen damit möglich sind. Für die optimierten Strukturen wurde in einer ALLCHEM Rechnung mit gradientenkorrigiertem Funktional (Perdew-Perdew) der kritische Punkt am MESP in der Nähe des Aminstickstoffatoms gesucht. In Abbildung 6 ist das Potential am MESP des kritischen Punktes  $U(\mathbf{R})$  in der Nähe

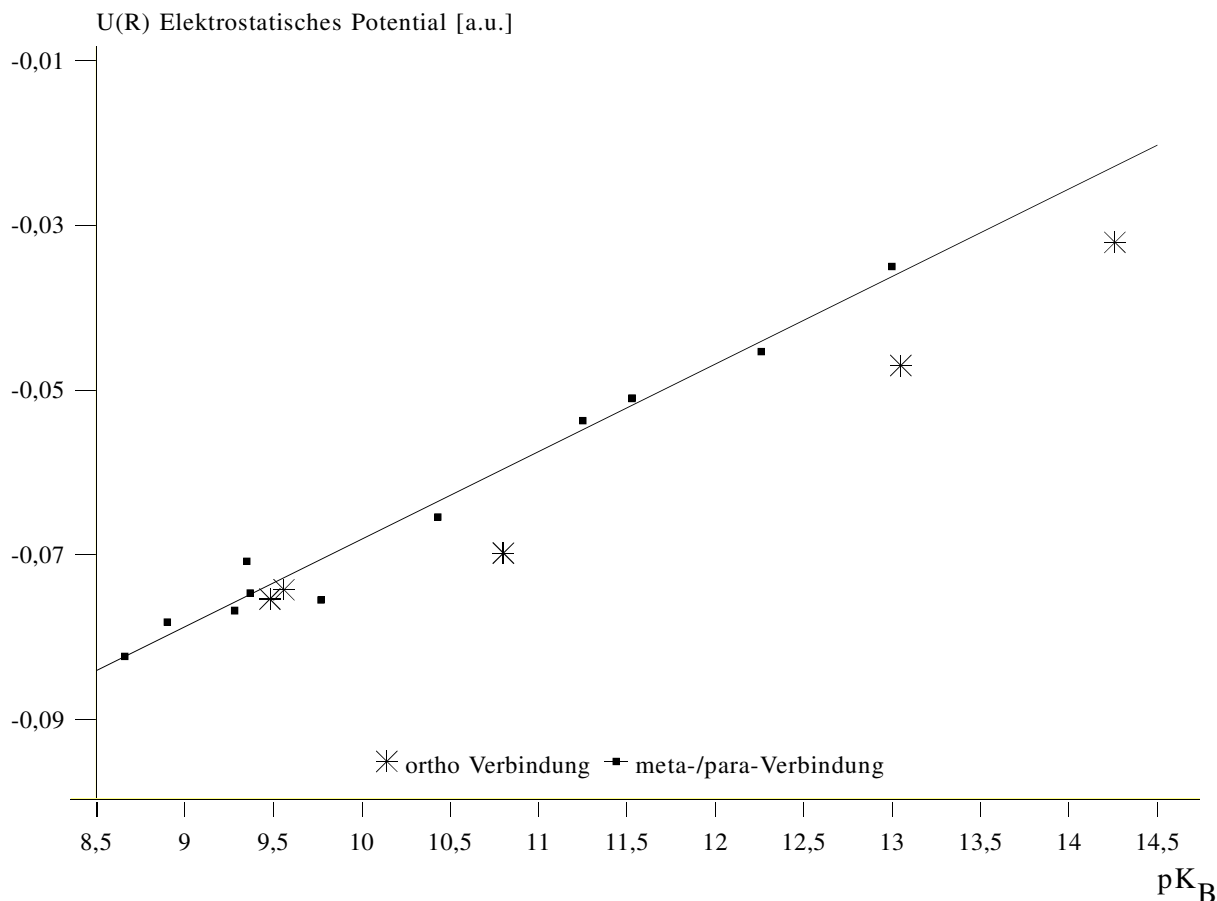


Abbildung 6: Korrelation von pK<sub>B</sub>-Wert und MESP-Wert  $U(\mathbf{R})$  am kritischen Punkt in der Nähe des Aminstickstoffs der Aniline.

des Aminstickstoffs gegen den experimentellen pK<sub>B</sub>-Wert des jeweiligen Moleküls aufgetragen. Das Potential ist eine Funktion des Ortes  $\mathbf{R}$  im Raum. Die Regressionsgerade ist für die meta- und para-substituierten Systeme eingetragen, die ortho-Verbindungen sind separat gekennzeichnet. Der Korrelationskoeffizient für meta- und para-Systeme beträgt 0.99. Man sieht deutlich, daß für diese Verbindungen eine sehr gute Korrelation besteht, die Hinzunahme der ortho-Verbindungen die Korrelation jedoch verschlechtert. Sie sinkt in diesem Fall auf 0.97. Einige der ortho-Verbindungen liegen deutlich

unter der Regressionsgeraden. In Tabelle 11 sind der experimentelle  $\text{pK}_\text{B}$ -Wert und der über die Regressionsgleichung aus der Auftragung der meta- und para-Verbindungen berechnete  $\text{pK}_\text{B}$ -Wert aufgeführt:

$$\text{pK}_\text{B} = \frac{U(\mathbf{R}) + 0.17441}{0.01063} \quad (4.1)$$

Man erhält den  $\text{pK}_\text{B}$ -Wert aus dem Potentialwert  $U(\mathbf{R})$ , der Steigung (0.01063) und dem Achsenabschnitt (0.17441) der Regressionsgeraden aus Abbildung 6. Zusätzlich wurde aus den  $\text{pK}_\text{B}$ -Werten die Substituentenkonstante berechnet. Die Substituentenkonstante  $s_k$  entstammt den Hammett-Beziehungen [75,76]. In den Hammett-Gleichungen wird der  $\text{pK}_\text{B}$ -Wert mit der Geschwindigkeitskonstanten der Protonierungsreaktion am freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms verknüpft. Die Betrachtung unterschiedlich substituierter Systeme führt schließlich zu einem Ausdruck, der nur noch  $\text{pK}$ -Werte enthält:

$$s_k = -\text{pK}_\text{A}^x + \text{pK}_\text{A}^{\text{H}} = \text{pK}_\text{B}^x - \text{pK}_\text{B}^{\text{H}} \quad (4.2)$$

Darin bedeutet das x den  $\text{pK}_\text{B}$ - oder  $\text{pK}_\text{A}$ -Wert des substituierten Systems, und das H steht für den  $\text{pK}_\text{B}$ - bzw.  $\text{pK}_\text{A}$ -Wert der unsubstituierten Verbindung, in diesem Fall dem Anilin. Die Substituentenkonstante beschreibt den Effekt, den Substituenten in Bezug zum Referenzsystem auf den  $\text{pK}$ -Wert ausüben. Einem  $s_k < 0$  entspricht ein elektronenliefernder Substituent, ein  $s_k > 0$  charakterisiert einen elektronenziehenden Substituenten. Auf diese Weise können auch die mesomeren und induktiven Effekte (M-/I-Effekt) den Substituenten zugeordnet werden.

Substituent	M-/I-Effekt	$s_k$
p-OCH <sub>3</sub>	+M-Effekt (elektronenliefernd, basisch)	< 0
p-NO <sub>2</sub>	-M-Effekt (elektronenziehend, schwächer basisch)	> 0
m,p-CH <sub>3</sub>	+I-Effekt (elektronenliefernd, stärker basisch)	< 0
m-OCH <sub>3</sub>	-I-Effekt überwiegt +M-Effekt der freien Elektronenpaare	> 0

Mesomere Effekte treten bei freien Elektronenpaaren auf, die mit dem  $\pi$ -System des Aromaten wechselwirken können. Induktive Effekte liegen immer vor, werden aber oft von den stärkeren mesomeren Effekten überdeckt. Die gute Korrelation für meta- und

Tabelle 11:  $pK_B$ -Werte und Substituentenkonstanten der Aniline.

Substituent	$pK_B$ (exp.)	$pK_B$ (ber.)	$s_k$ (exp.)	$s_k$ (ber.)
H	9.37	9.38	0.00	0.00
m-CH <sub>3</sub>	9.28	9.18	-0.09	-0.20
m-CN	11.25	11.36	1.88	1.98
m-F	10.43	10.25	1.06	0.87
m-NO <sub>2</sub>	11.53	11.61	2.16	2.23
m-OCH <sub>3</sub>	9.77	9.30	0.40	-0.08
p-CH <sub>3</sub>	8.90	9.05	-0.47	-0.33
p-CN	12.26	12.14	2.89	2.76
p-F	9.35	9.75	-0.02	-0.37
p-NO <sub>2</sub>	13.00	13.11	3.63	3.73
p-OCH <sub>3</sub>	8.66	8.66	-0.71	-0.72
o-CH <sub>3</sub>	9.56	9.42	0.19	0.04
o-CN	13.05	11.98	3.68	2.60
o-F	10.80	9.84	1.43	0.46
o-NO <sub>2</sub>	14.26	13.39	4.89	4.01
o-OCH <sub>3</sub>	9.48	9.31	0.11	-0.07

para-Verbindungen gibt die berechneten  $pK_B$ -Werte der entsprechenden Verbindungen entsprechend gut wieder. Berechnet man damit die ortho-Verbindungen, so findet man z.T. Abweichungen um bis zu einer  $pK_B$ -Einheit. Das wird auch in der Abnahme des Korrelationskoeffizienten deutlich und zeigt, daß im Falle der ortho-Verbindungen nicht nur elektronische Effekte den  $pK_B$ -Wert beeinflussen. Bei den ortho-Verbindungen



kommen bereits sterische Effekte hinzu, die die Lage der Aminogruppe und damit auch indirekt die Lage und das Potential des kritischen Punktes beeinflussen. Die Substituentenkonstanten zeigen weitgehend das richtige Verhalten. Lediglich die Abweichung des  $pK_B$ -Wertes beim ortho- $OCH_3$ -, meta- $OCH_3$ - und para-F-Anilin führen zu einem falschen Vorzeichen von  $s_k$ . Meta- und ortho-Methoxyanilin sind stärker basisch,  $s_k$  muß also positiv sein, man erhält jedoch einen leicht negativen Wert. Dies wird auf den sterischen Effekt der Methoxygruppe zurückgeführt. Im Falle von para-F-Anilin sollte ein leicht negativer Wert für  $s_k$  entstehen, man berechnet aber einen stark positiven Wert. In diesem Fall handelt es sich um einen energetischen Korrelationseffekt. Die Abweichung ist auch beim meta-F-Anilin recht groß, ändert aber noch nicht das Vorzeichen, da der  $s_k$ -Wert dort sehr groß ist. Ebenso ist eine große Abweichung beim ortho-F-Anilin vorhanden, die aber ebenfalls das Vorzeichen noch nicht ändert.

Zusammenfassend kann man sagen, daß sich sehr wohl qualitative Aussagen über den  $pK_B$ -Wert machen lassen, aber keine quantitativen. Analoge Untersuchungen an anderen stickstoffhaltigen Systemen (Pyridine, aliphatische Amine) [72,73] bestätigen dies. Dort wird die zum Teil sehr schlechte Korrelation von nur 0.9 noch als zufriedenstellend bewertet. Es liegen dort Systeme vor, deren einsame Elektronenpaare nicht mit einem aromatischen System wechselwirken können. In diesem Fall bricht die Korrelation von Potential und  $pK_B$ -Wert zusammen. Daß überhaupt noch Korrelation besteht, wird übereinstimmend als gutes qualitatives Ergebnis gewertet, das im begrenzten Rahmen tatsächlich Vorhersagen zur Basizität von Stickstoffbasen z.B. für geplante Synthesen ermöglicht.

## 5 Struktur, Bindung und Reaktivität von Kupferclustern

Im folgenden soll die Anwendung des DFT-Programms anhand von Rechnungen an Kupferclustern gezeigt werden. Ziel der Rechnungen ist es, ein Strukturkonzept für die Kupfercluster zu ermitteln. Dazu wurden für Clustergrößen mit bis zu 10 Atomen die stabilen Strukturen mit dem in Kapitel 3 beschriebenen Optimierungsverfahren ermittelt. Die gefundenen Strukturen wurden mit Hilfe von Frequenzanalysen überprüft, um Minima und Sattelpunkte voneinander zu unterscheiden. Für die so gefundenen Minima wurde dann eine Analyse der Molekülorbitale mit Hilfe des Visualisierungsprogramms VU [77] vorgenommen. Darauf aufbauend wurden auch die Strukturen der anionischen und kationischen Kupfercluster ermittelt. Anhand gradientenkorrigerter Energieberechnungen wurden für die Cluster Bindungsenergien, Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten berechnet und mit Experimenten verglichen [5,78,79,5,80–82]. Den Abschluß bildete die Untersuchung der Separationsenergien positiv geladener Kupfercluster. Hierbei wurde die Energie für den Zerfall der Clusterkationen unter Abgabe eines neutralen Kupferatoms bzw. Kupferdimers berechnet und mit entsprechenden Experimenten verglichen [5,6].

### 5.1 Die Grundzustandsgeometrien der Cluster

Um ein Strukturkonzept aufbauen zu können, ist es nötig, zunächst einmal die Grundzustandsstrukturen der Cluster zu kennen. Für kleine Kupfercluster mit bis zu 5 Atomen liegen die Daten bereits vor [78]. Diese Reihe wurde nun auf Cluster mit bis zu 10 Kupferatomen erweitert. Die Strukturoptimierungen wurden mit einem lokalen Austauschkorrelationsfunktional (LDA) durchgeführt. Dazu wurde das Funktional von Vosko, Wilk und Nusair (VWN) [28] benutzt. Mit dem gleichen Funktional wurden dann Frequenzanalysen der optimierten Strukturen durchgeführt, um zu prüfen, ob es sich um stabile Strukturen handelt. Bei dieser Vorgehensweise konnten so auch eini-

ge interessante Übergangszustände entdeckt werden, auf die später kurz eingegangen wird. DFT-Studien der kleinen Kupfercluster [78] haben gezeigt, daß LDA-Rechnungen bei Strukturoptimierungen sehr verlässliche Geometrien liefern. Zur energetischen Beurteilung dieser Strukturen reichen LDA-Rechnungen jedoch nicht aus. Hier eignen sich gradientenkorigierte Funktionale (GGA) wesentlich besser. Aus diesem Grund wurde für alle ermittelten LDA-Strukturen abschließend die GGA-Energie mit dem Austauschkorrelationsfunktional von Perdew (PP) [57,58] ermittelt. Zunächst folgt die Beschreibung der neutralen Kupferclusterstrukturen. Danach werden die berechneten Kationen- und Anionenstrukturen beschrieben.

### 5.1.1 Neutrale Cluster

Die wichtigsten der gefundenen neutralen Strukturen der Kupfercluster sind in den Abbildungen 7 - 12 gezeigt. Die zugehörigen Strukturdaten und die Frequenzen aus der Frequenzanalyse sind in den Tabellen 12 und 15 - 19 aufgeführt. Die Gesamtenergien auf LDA- und GGA-Niveau und die Bindungsenergie pro Atom findet man in den Tabellen 13 und 14.

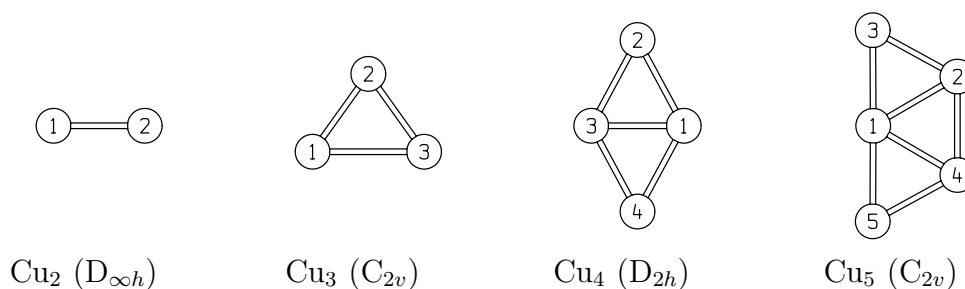


Abbildung 7: Optimierte Strukturen der kleinen Kupfercluster und Punktgruppen.

Die hier abgebildeten Strukturen wurden mit dem Zeichenprogramm Schakal [83] angefertigt. Schakal zeichnet automatisch aus der Angabe der Atomart und der kartesischen Koordinaten eine Molekülstruktur. Bindungen wurden dabei anhand von Abstandskriterien ermittelt. Für Cu-Cu-Bindungen liegt dieser Wert bei 2.9 Å. Abstände unter diesem Wert werden als Bindung gezeichnet. Die tatsächliche Bindungssituation der

Cluster wird in Unterabschnitt 5.3.2 analysiert. Die kleinen Cluster mit bis zu 5 Atomen wurden bereits ausführlich diskutiert [78]. Die Tabellen 12 und 13 und Abbildung 7 geben einen Überblick über die Strukturen, Frequenzen und Energien, die mit ALLCHEM erhalten wurden.

Tabelle 12: Strukturdaten und Frequenzen der kleinen Kupfercluster. Abstände in Angström (Å), Frequenzen in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ )

Cluster	Abstände (Å)	Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Cu}_2$ ( $D_{\infty h}$ )	$r_{1,2} = 2.209$	270
$\text{Cu}_3$ ( $C_{2v}$ )	$r_{1,2} = 2.261$ $r_{1,3} = 2.499$	118, 177, 290
$\text{Cu}_4$ ( $D_{2h}$ )	$r_{1,2} = 2.358$ $r_{1,3} = 2.239$	52, 133, 154, 161, 245, 279
$\text{Cu}_5$ ( $C_{2v}$ )	$r_{1,2} = 2.360$ $r_{1,3} = 2.313$ $r_{2,3} = 2.336$ $r_{2,4} = 2.380$	43, 65, 115, 132, 151, 188, 224, 255, 281

Besonders erwähnenswert ist die erhaltene Frequenz für das  $\text{Cu}_2$ -Dimer. Der experimentelle Wert beträgt  $265 \text{ cm}^{-1}$  [84]. Bisher wurde auf gradientenkorrigiertem Niveau ein Wert von  $220 \text{ cm}^{-1}$  und auf LDA-Niveau ein Wert von  $216 \text{ cm}^{-1}$  berechnet [78]. Die mit ALLCHEM berechnete LDA-Frequenz von  $270 \text{ cm}^{-1}$  stellt für  $\text{Cu}_2$  eine deutliche Verbesserung dar. Die übrigen berechneten LDA-Frequenzen der kleinen Cluster sind mit den publizierten Frequenzen vergleichbar, schwanken jedoch um bis zu 20 Wellenzahlen. Das liegt jedoch innerhalb der Genauigkeit der Methode, da die zur Frequenzanalyse notwendigen zweiten Ableitungen der Energie numerisch berechnet werden. Die berechneten LDA-Strukturdaten stimmen mit den publizierten Daten bis auf wenige pm überein. Die berechnete Bindungslänge beim  $\text{Cu}_2$  beträgt  $2.209 \text{ Å}$  und wurde mit  $2.20 \text{ Å}$  publiziert [78]. Für den  $\text{Cu}_3$ -Cluster berechnet man mit ALLCHEM Bindungslängen von  $2.261$  und  $2.499 \text{ Å}$ , gegenüber den publizierten  $2.26$  und  $2.49 \text{ Å}$ . Für  $\text{Cu}_4$  wurde eine Länge von  $2.36 \text{ Å}$  publiziert und hier wurde  $2.358 \text{ Å}$  berechnet. Beim  $\text{Cu}_5$  schließlich wurden Bindungslängen von  $2.360$ ,  $2.313$ ,  $2.380$  und  $2.336 \text{ Å}$  be-

rechnet gegenüber bisher publizierten Werten von 2.36, 2.31, 2.38 und 2.31 Å [78]. Dies bestätigt die Anwendbarkeit der Methode für Rechnungen an Übergangsmetallclustern und auch die bisher durchgeführten DFT-Studien an Kupferclustern, die diese Strukturen ermittelt haben [78]. Anhand der Bindungsenergien pro Atom in Tabelle 13 wird

Tabelle 13: Energien der kleinen Kupfercluster mit bis zu 5 Atomen. LDA- und GGA-Gesamtenergien ( $E_{\text{tot}}$ ) in Hartree Bindungsenergien pro Atom ( $E_{\text{b/a}}$ ) in eV.

Cluster	LDA		GGA		Exp. <sup>b</sup>
	$E_{\text{tot}}$ (Hartree <sup>a</sup> )	$E_{\text{b/a}}$ (eV)	$E_{\text{tot}}$ (Hartree <sup>a</sup> )	$E_{\text{b/a}}$ (eV)	$E_{\text{b/a}}$ (eV)
Cu	-1637.39580		-1640.50055		
Cu <sub>2</sub> ( $D_{\infty h}$ )	-3274.89025	1.3422	-3281.08746	1.1750	1.04
Cu <sub>3</sub> ( $C_{2v}$ )	-4912.34906	1.4663	-4921.63277	1.1893	1.02
Cu <sub>4</sub> ( $D_{2h}$ )	-6549.86976	1.9494	-6562.23886	1.6099	
Cu <sub>5</sub> ( $C_{2v}$ )	-8187.36746	2.1141	-8202.82260	1.7407	

<sup>a</sup> 1 Hartree = 27.212 eV      <sup>b</sup> [78]

deutlich, daß LDA-Rechnungen deutlich zu große Bindungsenergien liefern. Die GGA-Rechnungen liefern bessere Werte, die für das Dimer nur noch um 0.13 eV bzw. das Trimer nur noch 0.16 eV vom Experiment abweichen. Die Bindungsenergie pro Atom stagniert beim Übergang vom Cu<sub>2</sub> zum Cu<sub>3</sub> und steigt erst danach stark an. Auch dieser in der Literatur [78] festgestellte Befund wird mit den ALLCHEM-Rechnungen bestätigt.

In Tabelle 14 sind die LDA- und GGA-Energien der berechneten neutralen Kupfercluster von Cu<sub>6</sub> bis Cu<sub>10</sub> aufgeführt. Bindungsenergien wurden nur für die energetisch am tiefsten liegenden Isomere berechnet.

Tabelle 14: LDA- und GGA-Energien der Cluster Cu<sub>6</sub>-Cu<sub>10</sub>. Gesamtenergien ( $E_{\text{tot}}$ ) in Hartree, Bindungsenergien pro Atom ( $E_{\text{b/a}}$ ) in eV.

Cluster	LDA		GGA	
	$E_{\text{tot}}$ (Hartree <sup>a</sup> )	$E_{\text{b/a}}$ (eV)	$E_{\text{tot}}$ (Hartree <sup>a</sup> )	$E_{\text{b/a}}$ (eV)
Cu <sub>6</sub> ( $C_s$ )	-9824.87996	2.2910	-9843.41765	1.8792
Cu <sub>6</sub> ( $C_{5v}$ )	-9824.88287	2.3042	-9843.41378	1.8616
Cu <sub>6</sub> ( $C_{2v}$ )	-9824.88520	2.3148	-9843.40454	
Cu <sub>6</sub> ( $D_{5h}$ )	-9824.87213		-9843.40448	
Cu <sub>6</sub> ( $D_{2h}$ )	-9824.87213		-9843.37219	
Cu <sub>6</sub> ( $D_{6h}$ )	-9824.79113		-9843.35218	
Cu <sub>7</sub> ( $D_{5h}$ )	-11462.42083	2.5288	-11484.01247	1.9770
Cu <sub>7</sub> ( $C_{3v}$ )	-11462.40941		-11484.00230	
Cu <sub>7</sub> ( $C_{6v}$ )	-11462.36146		-11483.97896	
Cu <sub>7</sub> ( $D_{6h}$ )	-11462.36147		-11483.97898	
Cu <sub>8</sub> ( $C_{2v}$ )	-13099.05053	2.6672	-13124.61864	2.0893
Cu <sub>8</sub> ( $D_{2d}$ )	-13099.94589		-13124.61803	
Cu <sub>8</sub> ( $D_{4d}$ )	-13099.93198		-13124.60422	
Cu <sub>8</sub> ( $D_{6h}$ )	-13099.88151		-13124.55365	
Cu <sub>9</sub> ( $C_s$ )	-14737.44956	2.6829	-14765.19010	2.0715
Cu <sub>9</sub> ( $C_{2v}$ -FC)	-14737.44450		-14765.18888	
Cu <sub>9</sub> ( $C_{3v}$ )	-14737.43771		-14765.18561	
Cu <sub>9</sub> ( $C_2$ )	-14737.43657		-14765.18201	
Cu <sub>9</sub> ( $C_{2v}$ -EC)	-14737.42612		-14765.17496	
Cu <sub>10</sub> ( $C_1$ )	-16374.97074	2.7558	-16405.79359	2.1445
Cu <sub>10</sub> ( $C_{4v}$ )	-16374.97074		-16405.79358	
Cu <sub>10</sub> ( $C_{4v}$ )	-16374.97014		-16405.78937	
Cu <sub>10</sub> ( $C_{2v}$ )	-16374.95040		-16405.78047	

<sup>a</sup> 1 Hartree = 27.212 eV

Die aufgeführten Bindungsenergien pro Atom steigen in der Regel mit wachsender Atomzahl an. Die LDA-Energien zeigen das Überbindungsverhalten des lokalen Funktionals, sie liegen durchschnittlich um 0.6 eV höher als die GGA-Energien. Beim Übergang vom  $\text{Cu}_8$  zum  $\text{Cu}_9$  stellt man ein leichtes Abfallen der Bindungsenergie pro Atom um 0.02 eV fest. Zum  $\text{Cu}_{10}$  hin findet dann wieder ein Anstieg um 0.07 eV statt. Im Detail wird die Bindungsenergie im Abschnitt 5.2 diskutiert. Die Gesamtenergie zeigt, welche der berechneten Isomere als mögliche Grundzustandsstrukturen in Betracht kommen. Man findet bei den Clustern von  $\text{Cu}_7$  bis  $\text{Cu}_{10}$  sowohl auf LDA-Niveau, als auch auf GGA-Niveau Strukturen mit gleicher Symmetrie als globales Minimum. Beim  $\text{Cu}_6$ -Cluster ist dies anders. Hier erscheinen auf LDA- und GGA-Niveau Strukturen mit unterschiedlicher Symmetrie als mögliche Grundzustände. Im folgenden werden die einzelnen Clusterstrukturen näher diskutiert.

### **Der $\text{Cu}_6$ -Cluster**

Beim  $\text{Cu}_6$ -Cluster findet man unterschiedliche Minima mit lokalen und gradientenkori-gierten Rechnungen. Abbildung 8 zeigt die gefundenen Strukturen und Tabelle 15 die Strukturdaten und Frequenzen.

Die Optimierungen mit lokalem Funktional liefern einen Cluster in  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie als globales Minimum. Weitere lokale Minima, die energetisch dicht am gefundenen LDA-Minimum liegen, sind ein einfach überkappter Fünfring, der 6.1 kJ/mol höher liegt und ein Cluster in  $\text{C}_s$ -Symmetrie, der 13.7 kJ/mol höher liegt. Der  $\text{C}_s$ -Cluster erscheint in Abbildung 8 planar. Die Atome 1,5,6 sind jedoch ein wenig aus der Ebene verzerrt. Die Spiegelebene schneidet die Atome 1 und 4 senkrecht zur Molekülebene. Gradientenkori-gierte Energieberechnungen kehren die gefundene Reihenfolge um. Am stabilsten ist das planare  $\text{C}_s$ -System, gefolgt vom  $\text{C}_{5v}$ -Minimum, das jetzt 10.2 kJ/mol höher liegt. Das  $\text{C}_{2v}$ -Minimum liegt auf GGA-Niveau mit 34.4 kJ/mol deutlich höher und kommt als mögliches globales Minimum nicht mehr in Betracht. Alle Strukturen sind durch Frequenzanalysen als Minima bestätigt (vgl. Tabelle 15). Die Strukturen, die mit LDA-

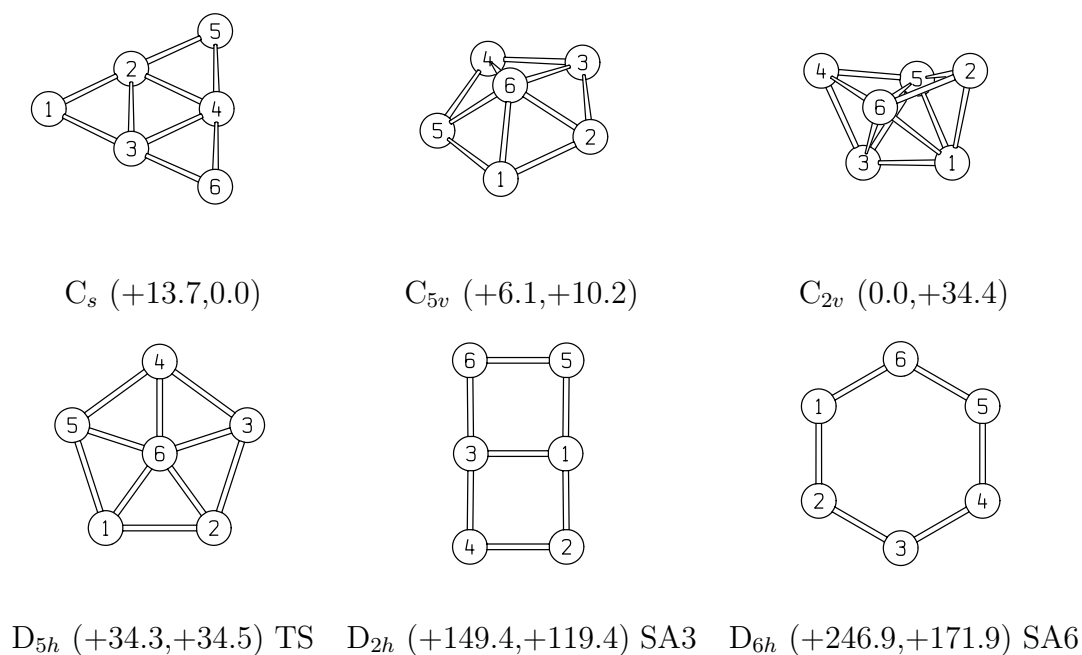


Abbildung 8: Optimierte Strukturen der  $Cu_6$ -Cluster mit Punktgruppe und relativen Energien (LDA, GGA) in kJ/mol, sowie Angabe von stabilen Strukturen, Übergangszuständen (TS) und Sattelpunkten  $n$ -ter Ordnung ( $SA_n$ ).

Funktional erhalten werden, sind als sehr zuverlässig zu betrachten. Die LDA-Energien sind jedoch aufgrund der starken Überbindung nicht so zuverlässig. Die in der Literatur durchgeführten Rechnungen am  $Cu_5$  zeigen, daß erst anhand der GGA-Energien, die planare  $Cu_5$ -Struktur als Minimum charakterisiert werden kann [78]. Auf LDA-Niveau liegen bei diesen Rechnungen die planare und eine dreidimensionale  $D_{3h}$ -Struktur nur um 0.009 eV auseinander. Die GGA-Rechnung erst liefert eine Differenz von 0.34 eV. Die planare Struktur des  $Cu_5$  wird auch aufgrund von Fotoelektronenspektren anionischer Metallcluster [85] als Grundzustandsstruktur vorhergesagt und durch ab initio-Rechnungen [86,87] bestätigt. Mit GGA-Rechnungen wird also tatsächlich eine deutlich bessere Energievorhersage möglich [78].

Der  $Cu_6$ -Cluster wird auch an anderer Stelle in der Literatur erwähnt [88–90]. Die dort verwendete Methodik ist die Car-Parinello-Methode. Die Strukturen wurden mit



Tabelle 15: Strukturdaten der Cu<sub>6</sub>-Cluster aus Abbildung 8. Abstände in Angström (Å) und Frequenzen in Wellenzahlen (cm<sup>-1</sup>).

Cluster	Abstände (Å)		Frequenzen (cm <sup>-1</sup> )
Cu <sub>6</sub> (C <sub>s</sub> )	$r_{1,2} = 2.325$	$r_{2,5} = 2.325$	31, 37, 58, 111, 117, 136, 138, 183, 217, 253, 270, 288
	$r_{2,3} = 2.389$	$r_{4,5} = 2.324$	
	$r_{2,4} = 2.389$		
Cu <sub>6</sub> (C <sub>5v</sub> )	$r_{1,2} = 2.408$	$r_{1,6} = 2.316$	43, 53, 83, 128, 131, 140, 152, 183, 192, 237, 249, 267
Cu <sub>6</sub> (C <sub>2v</sub> )	$r_{1,2} = 2.468$	$r_{1,5} = 2.415$	63, 79, 90, 113, 148, 153, 163, 171, 175, 223, 255, 280
	$r_{1,3} = 2.361$	$r_{5,6} = 2.279$	
Cu <sub>6</sub> (D <sub>5h</sub> )	$r_{1,2} = 2.226$	$r_{2,3} = 2.617$	-72, 52, 52, 66, 66, 68, 68, 185, 185, 207, 337, 337
Cu <sub>6</sub> (D <sub>2h</sub> )	$r_{1,2} = 2.256$	$r_{2,4} = 2.338$	-86, -68, -18, 26, 29, 153, 161, 186, 198, 214, 265, 281
	$r_{1,3} = 2.291$		
Cu <sub>6</sub> (D <sub>6h</sub> )	$r_{1,2} = 2.289$		-90, -67, -65, -42, -28, -20, 175, 185, 207, 236, 244, 254

lokalen Funktionalen und unter Verwendung von Pseudopotentialen berechnet. Dort wird nach energetischer Beurteilung die C<sub>5v</sub>-Struktur als Minimum und eine der C<sub>s</sub>-Struktur ähnliche in höherer Symmetrie (D<sub>3h</sub>) als Gleichgewichtsstruktur bezeichnet. Diese Struktur liegt in der dortigen Methode nur 0.04 eV höher [89]. Durch die hier durchgeführten GGA-Rechnungen wird als globales Minimum eindeutig die C<sub>s</sub>-Struktur gefunden. Der Cu<sub>6</sub>-Cluster ist also im Grundzustand noch ein annähernd planares System.

Die in Abbildung 8 dargestellte planare D<sub>5h</sub>-Struktur ist ein Sattelpunkt erster Ordnung, d.h. ein Übergangszustand. Die zur negativen Frequenz (vgl. Tabelle 15) gehörende Eigenschwingung beschreibt die Bewegung des Zentralatoms der D<sub>5h</sub>-Struktur aus

der Ringebene heraus. Dabei entsteht die gefundene  $C_{5v}$ -Struktur. Dieser Übergangszustand entsteht also durch das Durchschwingen des Kappenatoms durch den Fünfring. Die Verzerrung des Zentralatoms beträgt nur wenige zehntel Angström. Der Fünfring zieht sich dabei zusammen. Die Bindungslänge der Atome des Rings verkürzt sich von 2.617 Å im  $D_{5h}$ -Cluster auf 2.408 Å im  $C_{5v}$ -Cluster. Die relativen Energielagen sind aus Abbildung 8 zu entnehmen. Andere Strukturen, z.B. die dargestellten  $D_{2h}$  und  $D_{6h}$ -Strukturen liegen energetisch deutlich höher. Die Frequenzanalysen zeigen außerdem, daß es sich bei diesen Strukturen um Sattelpunkte höherer Ordnung handelt.

### Der $Cu_7$ -Cluster

Die in dieser Arbeit gefundene stabilste Struktur des  $Cu_7$ -Clusters ist eine pentagonale Bipyramide in  $D_{5h}$ -Symmetrie und zusammen mit den anderen berechneten  $Cu_7$ -Clustern in Abbildung 9 dargestellt. Man erhält diese Struktur durch eine weitere Überkappung des  $Cu_6$ -Clusters in der  $C_{5v}$ -Symmetrie. Tabelle 16 zeigt die Strukturdaten und Frequenzen. Der Abstand der Kappenatome von den Ringatomen ist mit 2.389 Å größer als beim  $C_{5v}$ -Cluster des  $Cu_6$ . Dort betrug der Abstand 2.316 Å. Die Struktur ist dreidimensional. Der Atomabstand im Fünfring verkürzt sich nur unwesentlich auf 2.393 Å, gegenüber 2.408 Å im  $C_{5v}$ -Cluster des  $Cu_6$ . Auch auf gradientenkorrigiertem Niveau stellt dieser Cluster das globale Minimum dar. Die relativen Energien sind in Abbildung 9 aufgeführt. Verzerrt man den Cluster längs der Achse durch die Atome 6,7 nach  $C_{5v}$ , so relaxiert das System bei einer Strukturoptimierung und läuft zur  $D_{5h}$ -Struktur zurück. Die stabilste Struktur des  $Cu_7$ -Cluster wirkt sehr kompakt. Zwischen den Atomen 6 und 7 besteht eine Bindung, denn der Abstand beträgt nur 2.502 Å. Die Analyse der kritischen Punkte in Unterabschnitt 5.3.2 zeigt, daß die rein durch das Abstandskriterium gezeichnete Bindung zwischen den Atomen 6 und 7 gerechtfertigt ist.

Während der Rechnungen wurde auch ein Festkörperausschnitt in  $C_{3v}$ -Symmetrie untersucht. Diese Struktur relaxiert bei der Strukturoptimierung ebenfalls und es resul-

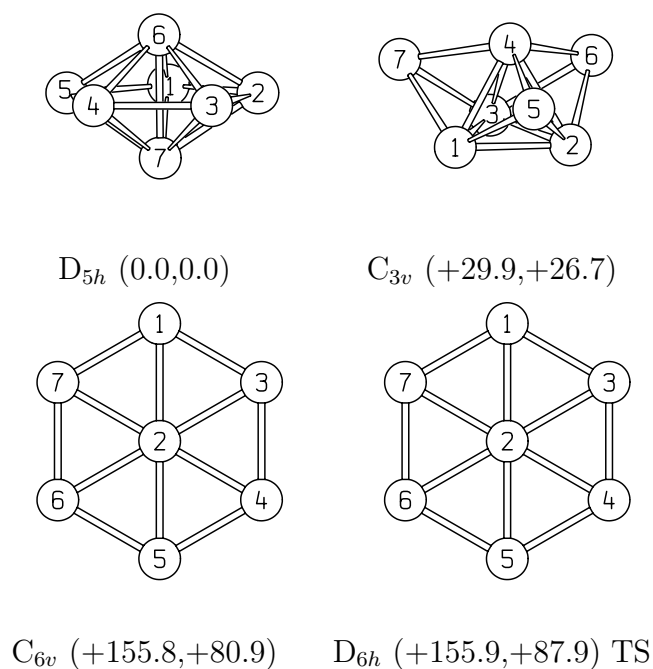


Abbildung 9: Optimierte Strukturen der  $Cu_7$ -Cluster mit Punktgruppe und relativen Energien (LDA, GGA) in kJ/mol, sowie Angabe von stabilen Strukturen und Übergangszuständen (TS).

tiert die in Abbildung 9 dargestellte  $C_{3v}$ -Struktur. Die Bindungslängen verkürzen sich von der Festkörperlänge von 2.556 Å auf 2.381 Å. Der Cluster ist ebenfalls eine stabile Struktur, liegt aber nach den gradientenkorrigierten Rechnungen um 26.7 kJ/mol über dem  $D_{5h}$ -Minimum. Bei dieser Clustergröße kann man eine Festkörperstruktur nicht als globales Minimum erwarten, jedoch ist es bemerkenswert, hier eine solche Struktur relativ dicht im Bereich möglicher Minima zu finden.

Andere Strukturen, insbesondere die sich anbietenden Sechsringe sind deutlich instabiler. Sie liegen mit 156 kJ/mol auf LDA- bzw. 81 und 88 kJ/mol auf GGA-Niveau sehr hoch in der Energie (vgl. Abbildung 9). Analog zum  $Cu_6$ -System ( $D_{5h}/C_{5v}$ ) findet man beim  $Cu_7$ -System ( $D_{6h}/C_{6v}$ ) das planare System als Übergangszustand zwischen zwei überkappten Systemen. Der Übergangszustand besitzt eine negative Frequenz (vgl. Tabelle 16). Die Verzerrung des Zentralatoms aus der Ebene ist hier noch geringer als

Tabelle 16: Strukturdaten der Cu<sub>7</sub>-Cluster aus Abbildung 9. Abstände in Angström (Å) und Frequenzen in Wellenzahlen (cm<sup>-1</sup>).

Cluster	Abstände (Å)	Frequenzen (cm <sup>-1</sup> )
Cu <sub>7</sub> (D <sub>5h</sub> )	$r_{1,2} = 2.393$ $r_{1,6} = 2.389$ $r_{6,7} = 2.502$	72, 86, 125, 134, 138, 140, 145, 162, 179, 186, 188, 202, 248, 252, 259
Cu <sub>7</sub> (C <sub>3v</sub> )	$r_{1,2} = 2.381$ $r_{1,7} = 2.381$ $r_{1,3} = 2.381$	65, 67, 111, 126, 127, 154, 154, 157, 159, 188, 189, 202, 249, 250, 271
Cu <sub>7</sub> (C <sub>6v</sub> )	$r_{1,2} = 2.374$ $r_{1,3} = 2.374$	41, 44, 63, 66, 120, 122, 140, 147, 163, 165, 204, 215, 217, 257, 266
Cu <sub>7</sub> (D <sub>6h</sub> )	$r_{1,3} = 2.372$	-31, 39, 56, 109, 115, 124, 126, 144, 148, 192, 203, 212 216, 266, 268

beim Cu<sub>6</sub>, so daß eine zeichnerische Darstellung der Abweichung nicht mehr möglich ist. Die beiden Cluster sehen in Abbildung 9 daher gleich aus.

### Der Cu<sub>8</sub>-Cluster

Die Untersuchung von Überkappungen ist ein möglicher Weg, neue Clusterstrukturen zu finden. Ausgehend vom Cu<sub>7</sub>-Cluster kann man nur noch Atome hinzufügen, wenn man eine der symmetriebedingt gleichwertigen Dreiecksflächen überkappt. Ein derartiger Cluster wurde bereits in der Literatur vorgeschlagen und mit der Car-Parinello Methode auf LDA-Niveau berechnet [89]. Er ist jedoch nicht stabil und relaxiert in unserer Methode bei der Strukturoptimierung. Das gefundene globale Minimum besitzt C<sub>2v</sub>-Symmetrie. In Abbildung 10 sind die Strukturen und relativen Energien der optimierten Cu<sub>8</sub>-Cluster abgebildet und Tabelle 17 zeigt die Strukturdaten und Frequenzen.

Aus dem Cu<sub>7</sub>-Cluster kann man die stabilste Struktur gewinnen, wenn man eine Dreiecksfläche oder besser noch eine Bindung zwischen einem Ringatom und einem Kappe-

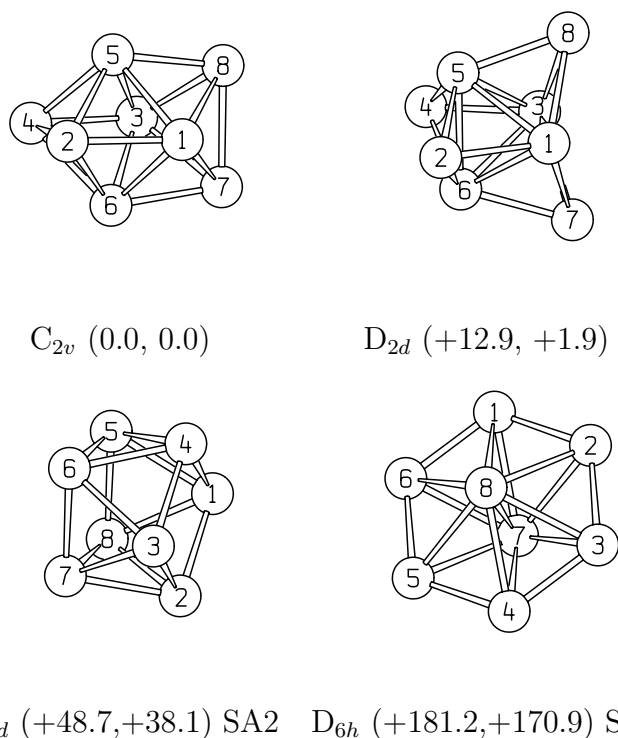


Abbildung 10: Optimierte Strukturen der  $Cu_8$ -Cluster mit Punktgruppe und relativen Energien (LDA, GGA) in kJ/mol, sowie Angabe von stabilen Strukturen und Sattelpunkten  $n$ -ter Ordnung ( $SA_n$ ).

atom überkappt und danach die beiden Atome, die die neue Bindung zum Fünfring ausbilden, und die Kappenatome verzerrt. Beim  $Cu_8$ -Cluster mit  $C_{2v}$ -Symmetrie in Abbildung 10 kann man bei genauerer Betrachtung in den Atomen 1,2,3,4,7 den verzerrten Fünfring des  $Cu_7$ -Clusters wiedererkennen. Die Atome 5 und 6 im  $Cu_8$  sind die ehemaligen Kappenatome des  $Cu_7$ -Clusters. Atom 8 ist das neu hinzugekommene Atom, dies war die ursprüngliche Kantenüberkappung beim  $Cu_7$ . Die Verzerrung des Clusters bei der Relaxation trennt die ursprünglich einmal gebundenen Atome 5 und 7, und zu den Atomen 1 und 3 entstehen von Atom 8 aus neue Bindungen. Man stellt fest, daß Fünfringe auch in verzerrter Form häufiger auftreten, und sie scheinen für Kupfercluster in diesem Größenbereich charakteristisch zu sein.

In der Literatur wurden mit der Car-Parinello Methode ebenfalls eine  $D_{4d}$ - und eine

Tabelle 17: Strukturdaten der Cu<sub>8</sub>-Cluster aus Abbildung 10. Abstände in Angström (Å) und Frequenzen in Wellenzahlen (cm<sup>-1</sup>).

Cluster	Abstände (Å)		Frequenzen (cm <sup>-1</sup> )
Cu <sub>8</sub> (C <sub>2v</sub> )	$r_{1,2} = 2.353$	$r_{2,4} = 2.474$	54, 88, 106, 117, 118, 129, 130, 130, 132,
	$r_{1,5} = 2.394$	$r_{2,5} = 2.378$	150, 193, 194, 197, 206, 233, 234, 244, 255
	$r_{1,8} = 2.378$	$r_{7,8} = 2.475$	
	$r_{1,3} = 3.073$	$r_{5,8} = 2.353$	
Cu <sub>8</sub> (D <sub>2d</sub> )	$r_{1,3} = 2.432$	$r_{1,2} = 2.362$	42, 51, 89, 96, 101, 117, 141, 152, 162,
	$r_{1,8} = 2.362$	$r_{5,6} = 2.432$	165, 172, 176, 195, 205, 234, 252, 259, 261
	$r_{7,8} = 3.072$		
Cu <sub>8</sub> (D <sub>4d</sub> )	$r_{1,2} = 2.324$		-67, -58, 99, 108, 111, 120, 131, 151, 158,
	$r_{1,5} = 2.404$		180, 192, 200, 207, 220, 220, 227, 234, 243
Cu <sub>8</sub> (D <sub>6h</sub> )	$r_{1,2} = 2.235$		-134, -115, -52, 18, 81, 95, 98, 134, 136,
	$r_{1,8} = 2.538$		136, 138, 180, 229, 231, 235, 278, 279, 293

D<sub>2d</sub>-Struktur vorgeschlagen [88–90]. Die D<sub>4d</sub>-Struktur ist in der hier verwendeten Methodik keine stabile Struktur, sondern ein Sattelpunkt zweiter Ordnung (vgl. Tabelle 17). Die D<sub>2d</sub>-Struktur ist ein lokales Minimum. Weitere Symmetrierniedrigung dieser Struktur führt aber schließlich zum C<sub>2v</sub>-Minimum, wie man anhand der Orientierung der beiden Moleküle in Abbildung 10 sieht. Der Vergleich der Bindungslängen beider Strukturen zeigt, daß sich die Form der C<sub>2v</sub>-Struktur einer Kugel annähert. In der D<sub>2d</sub>-Struktur gibt es eine Bindung zwischen den Atomen 5 und 6 wegen der Bindungslänge von 2.432 Å und die Atome 7 und 8 stehen fast senkrecht über den mit einem Abstand von 2.432 Å ebenfalls gebunden Atomen 1 und 3. In der C<sub>2v</sub>-Struktur dagegen sind die Atome 1 und 3 sowie die Atome 5 und 6 mit je 3.072 Å nicht mehr gebunden, so daß ein insgesamt fast kugelförmiger Käfig entsteht. Im Gegensatz dazu bildet die D<sub>2d</sub>-Struktur einen fast quaderförmigen Käfig.

Sechsringstrukturen sind wie bei anderen Clustergrößen nicht stabil. Man findet einen zweifach überkappten Sechsring als hoch liegenden Sattelpunkt dritter Ordnung. Diese Ringgröße scheidet also als mögliches Strukturelement bei Kupferclustern aus. Eine in der Literatur mit der Car-Parinello Methode vorgeschlagene  $T_d$ -Struktur [89] ist in der hier verwendeten Methodik kein Minimum.

### **Der Cu<sub>9</sub>-Cluster**

Die Suche nach stabilen Strukturen größerer Cluster wird zunehmend schwieriger, da mit wachsender Atomzahl die Anordnungsmöglichkeiten deutlich größer werden. Bei der Suche nach dem globalen Minimum von Cu<sub>9</sub> wurde der bisher verwendeten Systematik gefolgt, beim Aufbau der Clusterstrukturen entweder Überkappungen kleinerer Cluster oder Festkörperausschnitte zu untersuchen. Als Überkappungen kamen daher Einfachüberkappungen der Cu<sub>8</sub>- bzw. Zweifachüberkappungen der Cu<sub>7</sub>-Systeme in Frage. Die überkappten Cu<sub>8</sub>-Systeme sind bei der Strukturoptimierung einer extrem starken Relaxation unterworfen. Bei der Untersuchung der Cu<sub>9</sub>-Cluster liefern Zweifachüberkappungen der Cu<sub>7</sub>-Cluster ausschließlich Minima.

In Abbildung 11 sind die berechneten Cu<sub>9</sub>-Cluster und ihre relativen Energielagen abgebildet. In Tabelle 18 sind die Strukturdaten und Frequenzen der untersuchten Cluster aufgeführt. Das Frequenzspektrum der Cluster ist dabei typisch für Metallcluster. Die größte Frequenz liegt im Bereich um 250 bis 300 cm<sup>-1</sup>, während die niedrigste Frequenz deutlich unter 100 cm<sup>-1</sup> liegt.

Die Untersuchung eines möglichen Festkörperausschnitts ergab, wie schon beim Cu<sub>7</sub>-Cluster, ein lokales Minimum in C<sub>3v</sub>-Symmetrie. Die Bindungslängen verkürzen sich von der Festkörperlänge von 2.556 Å aus erneut deutlich auf bis zu 2.408 Å. Gegenüber dem relaxierten Festkörperausschnitt des Cu<sub>7</sub>-Clusters stellt man aber bereits eine Bindungsaufweitung fest. Der Cluster liegt jedoch auf GGA-Niveau um 11.8 kJ/mol über dem tiefsten gefunden Minimum in C<sub>s</sub>-Symmetrie. Dieses Minimum wurde durch die Untersuchung unterschiedlicher Überkappungen des Cu<sub>7</sub>-Clusters gefunden.

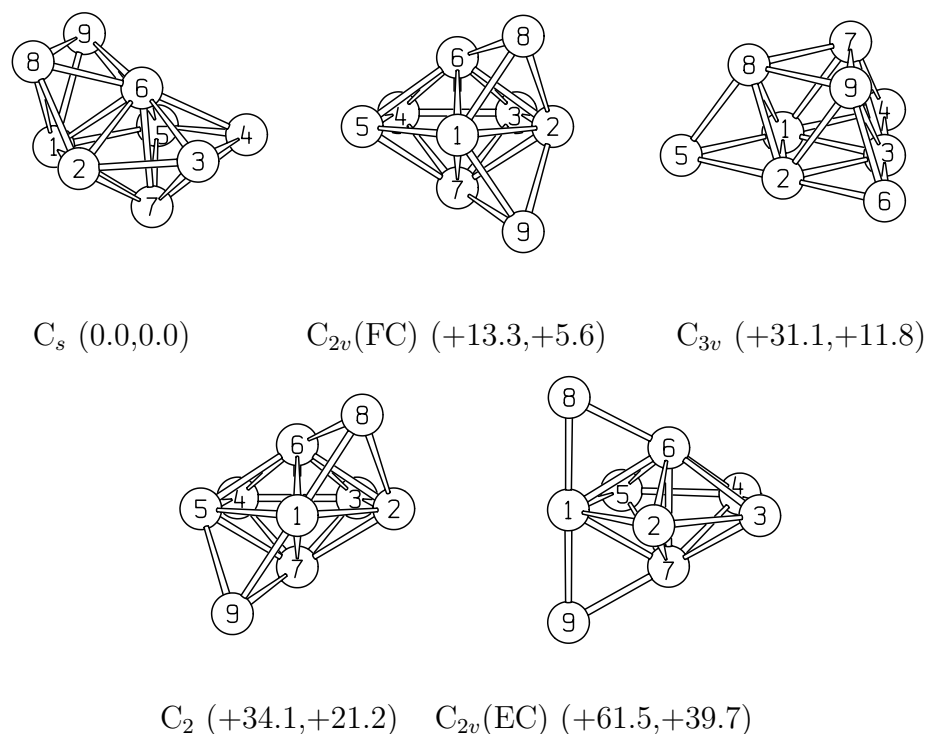


Abbildung 11: Optimierte stabile Strukturen der  $\text{Cu}_9$ -Cluster mit Punktgruppe und relativen Energien (LDA, GGA) in kJ/mol in Klammern.

Ausgehend von der stabilsten  $\text{Cu}_7$ -Struktur kann man versuchen, durch Überkappung von Dreiecksflächen (face capped, FC) und Bindungen (edge capped, EC) stabile Strukturen zu erhalten. Man findet dabei eine ganze Reihe von lokalen Minima (siehe Abbildung 11). Das globale Minimum ist ein an zwei nebeneinanderliegenden Dreiecksflächen überkappertes  $\text{Cu}_7$ -Cluster. Interessant ist der Aufbau. Der Cluster besitzt zwar nur  $C_s$ -Symmetrie, jedoch kann man durch Drehung des Clusters entweder die Atome 1-5 oder die Atome 2,5,7,8,9 als planare Fünfringe und die Atome 6,7 bzw. die Atome 1,6 als Kappenatome des  $\text{Cu}_7$ -Grundgerüsts auffassen. Die Atome 8,9 bzw. 3,4 stellen dann die Überkappungen des  $\text{Cu}_7$ -Clusters dar. Wieder dominiert der Fünfring. Das  $\text{Cu}_7$ -Grundgerüst ist bei diesem Cluster nicht mehr symmetrisch aufgebaut. Die Bindungslänge von Atom 1 zum unteren Kappenatom 7 beträgt  $2.412 \text{ \AA}$  gegenüber  $2.389 \text{ \AA}$  von Atom 1 zum oberen Kappenatom 6 des  $\text{Cu}_7$ -Gerüsts. Andere Überkappungs-



versuche liefern eine flächenüberkappte  $C_{2v}$ (FC)-Struktur, bei der zwei Dreiecksflächen auf gegenüberliegenden Clusterseiten überkappt sind. Hier ist das  $Cu_7$ -Gerüst wieder symmetrisch überkappt. Atome 6 und 7 besitzen den gleichen Abstand zum zentralen

Tabelle 18: Strukturdaten der  $Cu_9$ -Cluster auf Abbildung 11. Abstände in Angström ( $\text{\AA}$ ) und Frequenzen in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Cluster	Abstände ( $\text{\AA}$ )			Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ )
$Cu_9$ ( $C_s$ )	$r_{1,2} = 2.424$	$r_{2,3} = 2.425$	$r_{3,7} = 2.413$	64, 82, 93, 104, 120, 127,
	$r_{5,9} = 2.433$	$r_{1,9} = 2.433$	$r_{1,5} = 2.425$	128, 131, 145, 146, 152,
	$r_{2,6} = 2.389$	$r_{4,5} = 2.425$	$r_{6,8} = 2.332$	162, 168, 186, 194, 204,
	$r_{3,6} = 2.389$	$r_{1,6} = 2.389$	$r_{2,7} = 2.413$	216, 221, 246, 269, 279
	$r_{4,6} = 2.389$	$r_{6,9} = 2.332$	$r_{5,7} = 2.413$	
	$r_{1,7} = 2.412$	$r_{2,8} = 2.433$	$r_{4,7} = 2.413$	
	$r_{8,9} = 2.556$	$r_{6,7} = 2.458$	$r_{1,8} = 2.433$	
	$r_{3,4} = 2.425$	$r_{5,6} = 2.384$	$r_{3,6} = 2.389$	
$Cu_9$ ( $C_{2v}$ -FC)	$r_{1,2} = 2.423$	$r_{2,3} = 2.423$	$r_{3,4} = 2.423$	65, 78, 93, 105, 107, 110,
	$r_{4,5} = 2.423$	$r_{1,9} = 2.370$	$r_{1,5} = 2.423$	124, 134, 151, 161, 163,
	$r_{2,6} = 2.399$	$r_{3,6} = 2.399$	$r_{4,6} = 2.399$	166, 179, 182, 185, 204,
	$r_{2,9} = 2.370$	$r_{1,6} = 2.399$	$r_{1,7} = 2.399$	210, 241, 247, 259, 271
	$r_{3,7} = 2.399$	$r_{4,7} = 2.399$	$r_{7,9} = 2.382$	
	$r_{1,8} = 2.370$	$r_{2,8} = 2.370$	$r_{6,8} = 2.382$	
	$r_{5,6} = 2.399$	$r_{5,7} = 2.399$		
$Cu_9$ ( $C_{3v}$ )	$r_{1,2} = r_{1,3} = r_{1,4} = r_{1,5} = 2.377$			82, 85, 90, 95, 100, 105,
	$r_{7,8} = r_{7,9} = r_{8,9} = 2.377$			106, 117, 129, 141, 161,
	$r_{1,7} = r_{2,8} = r_{2,9} = r_{3,7} = 2.408$			168, 176, 197, 201, 204,
	$r_{3,9} = r_{4,9} = r_{5,8} = 2.408$			213, 231, 245, 269, 273

Fortsetzung nächste Seite.

Fortsetzung von Tabelle 18.

Cluster	Abstände (Å)			Frequenzen (cm <sup>-1</sup> )
Cu <sub>9</sub> (C <sub>2</sub> )	$r_{1,2} = 2.406$	$r_{2,3} = 2.407$	$r_{3,4} = 2.407$	62, 76, 85, 105, 114, 119,
	$r_{4,5} = 2.407$	$r_{1,9} = 2.415$	$r_{1,5} = 2.406$	132, 133, 147, 159, 167,
	$r_{2,6} = 2.393$	$r_{3,6} = 2.393$	$r_{4,6} = 2.393$	169, 173, 186, 193, 210,
	$r_{1,8} = 2.415$	$r_{1,6} = 2.393$	$r_{2,7} = 2.393$	220, 239, 263, 271, 273
	$r_{3,7} = 2.393$	$r_{4,7} = 2.393$	$r_{7,9} = 2.358$	
	$r_{1,7} = 2.393$	$r_{2,8} = 2.415$	$r_{6,8} = 2.358$	
	$r_{5,7} = 2.393$	$r_{5,9} = 2.415$		
Cu <sub>9</sub> (C <sub>2v</sub> -EC)	$r_{1,2} = 2.413$	$r_{2,3} = 2.413$	$r_{4,5} = 2.413$	22, 50, 56, 96, 104, 123,
	$r_{6,8} = 2.316$	$r_{1,8} = 2.309$	$r_{1,5} = 2.413$	125, 133, 139, 145, 152,
	$r_{2,6} = 2.386$	$r_{4,6} = 2.386$	$r_{7,9} = 2.316$	159, 181, 189, 196, 207,
	$r_{3,6} = 2.386$	$r_{1,6} = 2.386$	$r_{2,7} = 2.386$	215, 255, 257, 281, 293
	$r_{4,7} = 2.386$	$r_{1,9} = 2.309$	$r_{5,6} = 2.386$	
	$r_{1,7} = 2.386$	$r_{3,4} = 2.413$	$r_{5,1} = 2.413$	
	$r_{3,7} = 2.386$	$r_{5,7} = 2.386$		

FC: flächenüberkappt (face capped), EC: kantenüberkappt (edge capped)

5-Ring, der Abstand von Atom 1 zu Atom 6 bzw. 7 beträgt je 2.399 Å. Die GGA-Energie dieses Clusters liegt 5.6 kJ/mol über dem C<sub>s</sub>-Minimum. Eine weitere Möglichkeit der Flächenüberkappung stellt die gefundene C<sub>2</sub>-Struktur dar. Auch hier ist das Cu<sub>7</sub>-Gerüst symmetrisch aufgebaut. Allerdings ist der Cu-Cu Abstand im Fünfring in diesem Cluster mit 2.406 Å kürzer als in den anderen beiden flächenüberkappten Clustern. Dort liegt der Cu-Cu Abstand im 5-Ring bei 2.424 Å. Alle flächenüberkappte Strukturen sind stabile Strukturen im Sinne lokaler Minima. Die C<sub>2</sub>-Struktur liegt aber auf GGA-Niveau 21.2 kJ/mol über dem C<sub>s</sub>-Minimum. Energetisch noch ungünstiger ist schließlich die Überkappung von Kanten, wie im C<sub>2v</sub>(EC)-Cluster in Abbildung 11. Die

GGA-Energie dieses Minimums liegt 39.7 kJ/mol über dem  $C_s$ -Minimum und zeigt, dass Flächenüberkappungen gegenüber der Überkappung von Kanten bevorzugt sind. Unter den möglichen Flächenüberkappungen erweist sich die zum  $C_s$ -Cluster führende Überkappung als am günstigsten. Betrachtet man dazu die jeweiligen  $Cu_7$ -Grundgerüste, so stellt man fest, daß im  $C_s$ -Cluster das  $Cu_7$ -Untersystem die besten Möglichkeiten hat sich aufzuweiten. Im  $C_2$ -Cluster kann sich der Fünfring nicht so weit ausdehnen wie im  $C_s$ -Cluster und im  $C_{2v}(FC)$ -Cluster sind die beiden Kappenatome 6 und 7 in ihrer Relaxation eingeschränkt. Im  $C_s$ -Cluster dagegen ist die Aufweitung des Fünfringes am größten, und zusätzlich besitzt ein Kappenatom (Atom 7) die Möglichkeit, das System zu öffnen. Dennoch bleiben die Kappenatome des  $Cu_7$ -Gerüsts in allen Varianten gebunden.

### **Der $Cu_{10}$ -Cluster**

Das Konzept der Überkappungen führt auch beim  $Cu_{10}$ -Cluster zu stabilen Strukturen. Folgt man diesem Konzept, so sollte ein stabiler  $Cu_{10}$ -Cluster aus dem stabilsten  $Cu_9$ -Cluster durch Überkappung einer weiteren Dreiecksfläche oder aus dem stabilsten  $Cu_8$ -Cluster durch Überkappung zweier Dreiecksflächen entstehen. Wie schon beim Übergang von 7 zu 8 Atomen, erfolgt auch hier eine starke Relaxation des Clusters. Das tiefste gefundene Minimum besitzt  $C_1$ -Symmetrie, jedoch lassen sich weiterhin Teilstrukturen der vorhergehenden Cluster erkennen. In Abbildung 12 sind die gefundenen Strukturen der  $Cu_{10}$ -Cluster und ihre relativen Energien dargestellt. In Tabelle 19 sind die Strukturdaten und die Frequenzen der Cluster aufgeführt. Das gefundene Minimum ist, wie schon der  $Cu_8$ -Cluster, ein Käfig. Man findet anhand des Abstandskriteriums keine Bindung innerhalb des Clusters. Die gefundene Struktur findet man auch durch Symmetrierniedrigung einer in der Literatur mit Hilfe der Car-Parinello-Methode vorgeschlagenen  $Cu_{10}$ -Struktur [89]. Diese Struktur hat  $D_{4d}$ -Symmetrie. Sie entsteht aus dem  $Cu_8$ -Cluster durch Überkappung der beiden quadratischen Flächen. Symmetrierniedrigung über  $C_{4v}$  führt schließlich zur gefundenen  $C_1$ -Struktur. Ver-

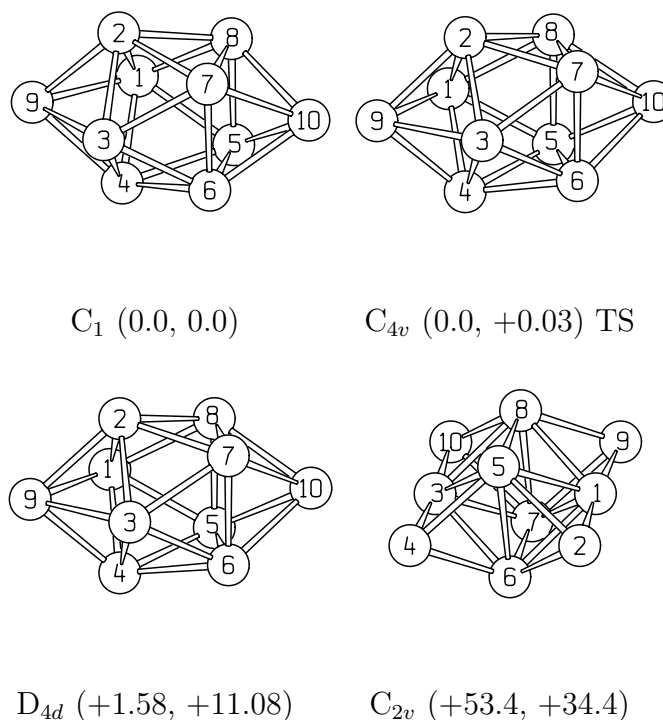


Abbildung 12: Optimierte Strukturen der  $Cu_{10}$ -Cluster mit Punktgruppe und relativen Energien (LDA, GGA) in kJ/mol, sowie Angabe von stabilen Strukturen und Übergangszuständen (TS).

gleichet man  $D_{4d}$  und  $C_{4v}$ -Struktur, so sieht man, daß die beiden Strukturen nur wenig voneinander abweichen. Der Vergleich der Bindungslängen zeigt Übereinstimmungen in den Bindungen von Atom 1 zu Atom 2 bzw. 5 mit 2.325 bzw. 2.418 Å. Lediglich die beiden Überkappungen des  $D_{4d}$ -Untergerüsts des  $Cu_8$ -Clusters weichen etwas voneinander ab. Im  $D_{4d}$ -Cluster beträgt der Abstand der Kappenatome von den nächsten Nachbarn einheitlich 2.454 Å, im  $C_{4v}$ -Cluster dagegen 2.454 und 2.453 Å.

Die Strukturdaten der  $C_1$ -Struktur weichen von der  $D_{4d}$ -Struktur ebenfalls nicht sehr stark ab, dennoch ist die Zahl der unterschiedlichen Koordinaten symmetriebedingt sehr groß. Alle drei Strukturen sind einander sehr ähnlich und unterscheiden sich im Grunde nur in den Koordinaten, die für die Symmetrieverzerrung verantwortlich sind. Die negative Frequenz der  $C_{4v}$ -Struktur und die strukturelle Ähnlichkeit der drei Systeme

Tabelle 19: Strukturdaten der Cu<sub>10</sub>-Cluster. Abstände in Angström (Å) und Frequenzen in Wellenzahlen (cm<sup>-1</sup>).

Cluster	Abstände (Å)		Frequenzen (cm <sup>-1</sup> )
Cu <sub>10</sub> (C <sub>1</sub> )	$r_{1,2} = 2.326$	$r_{3,7} = 2.415$	30, 36, 91, 98, 100, 103, 104, 111, 118,
	$r_{1,5} = 2.415$	$r_{3,6} = 2.417$	122, 130, 142, 161, 187, 188, 209, 210,
	$r_{1,8} = 2.417$	$r_{4,5} = 2.417$	219, 223, 225, 229, 233, 239, 249
	$r_{1,9} = 2.451$	$r_{4,6} = 2.420$	
	$r_{1,4} = 2.327$	$r_{4,9} = 2.458$	
	$r_{2,3} = 2.326$	$r_{5,6} = 2.327$	
	$r_{2,7} = 2.417$	$r_{5,8} = 2.327$	
	$r_{2,8} = 2.419$	$r_{5,10} = 2.451$	
	$r_{2,9} = 2.458$	$r_{6,10} = 2.458$	
	$r_{3,4} = 2.326$	$r_{7,10} = 2.451$	
	$r_{3,9} = 2.451$	$r_{8,10} = 2.458$	
	$r_{6,7} = 2.327$	$r_{7,8} = 2.327$	
Cu <sub>10</sub> (C <sub>4v</sub> )	$r_{1,2} = 2.326$	$r_{5,10} = 2.454$	-12, 46, 93, 99, 101, 103, 105, 111, 117,
	$r_{1,5} = 2.418$		131, 136, 147, 152, 186, 188, 207, 213,
	$r_{1,9} = 2.453$		218, 223, 224, 230, 232, 235, 238
Cu <sub>10</sub> (D <sub>4d</sub> )	$r_{1,2} = 2.326$		36, 40, 100, 102, 102, 103, 104, 107, 108,
	$r_{1,5} = 2.418$		133, 136, 138, 163, 190, 190, 211, 211,
	$r_{1,9} = 2.454$		221, 221, 231, 231, 234, 235, 237
Cu <sub>10</sub> (C <sub>2v</sub> )	$r_{1,2} = 2.301$	$r_{5,6} = 2.498$	15, 50, 65, 76, 83, 96, 105, 113, 120,
	$r_{1,5} = 2.414$	$r_{5,8} = 2.480$	122, 139, 143, 146, 167, 179, 180, 181,
	$r_{2,5} = 2.396$		191, 196, 213, 225, 245, 281, 299

me zeigt, daß diese Struktur einen Übergangszustand zwischen der D<sub>4d</sub>-Struktur und der C<sub>1</sub>-Struktur darstellt. Die Strukturen D<sub>4d</sub>, C<sub>4v</sub> und C<sub>1</sub> haben auf LDA-Niveau bis

auf 2 kJ/mol die gleiche Energie. Die Unterschiede bewegen sich unterhalb der Genauigkeitsgrenze der Methode. Die GGA-Energie der  $D_{4d}$ -Struktur liegt 11 kJ/mol über der  $C_1$ -Struktur. Aus diesen Gründen ist die  $C_1$ -Struktur daher als das globale Minimum für den  $Cu_{10}$ -Cluster anzusehen und nicht die  $D_{4d}$ -Struktur. Die  $C_{4v}$ -Struktur stellt den Übergangszustand zwischen den beiden Systemen dar.

Eine alternative relaxierte  $C_{2v}$ -Struktur aus zwei kantenverknüpften Oktaedern liegt energetisch deutlich höher. Der Frequenzanalyse nach handelt es sich zwar um ein Minimum, aber als globales Minimum kommt es aufgrund der Energiedaten nicht in Betracht. Auch diese Struktur ist ein Käfig, aber aufgrund des Aufbaus nicht in der Lage, seine Struktur so weit zu öffnen, wie das  $C_1$ -System.

Allen Strukturen ist gemeinsam, daß sie aus einem einzigen Käfig zu bestehen scheinen. Die Abstände der gegenüberliegenden Atome sind mit mehr als 3 Å so groß, daß keine Bindungen mehr gezeichnet werden. Dies deckt sich mit der Beobachtung, daß die Cluster mit wachsender Größe aufgehen. Sie nehmen immer mehr Raum ein und scheinen langsam eine kugelförmige oder ellipsoide Gestalt annehmen zu wollen. Dies gilt bereits auch für den  $Cu_8$ -Cluster. Auch er kann als ein kleiner Käfig betrachtet werden. Der  $Cu_9$ -Cluster aus Abbildung 11 ist kein einzelner Käfig. Hier findet durch die Bindung zwischen den beiden Kappenatomen im  $Cu_7$ -Untergerüst eine Aufteilung in mehrere Einzelkäfige statt.

Vor diesem Hintergrund ist es interessant, die weitere Entwicklung der Clusterstrukturen mit mehr als 10 Atomen zu beobachten. Die Beobachtung, daß der  $Cu_{10}$ -Cluster nur noch  $C_1$ -Symmetrie besitzt, es jedoch Cluster mit höherer Symmetrie gibt, die energetisch sehr dicht dabei liegen, deutet darauf hin, daß größere Cluster ebenfalls eine sehr niedrige Symmetrie aufweisen werden.

### 5.1.2 Geladene Cluster

Zur Betrachtung von Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten der Kupfercluster werden die stabilsten Strukturen der Clusterkationen und -anionen benötigt. In den Tabellen 20 - 22 sind die Strukturdaten, Frequenzen und Energien der tiefsten gefundenen Kationen und Anionen zusammengefaßt. Es sind jeweils LDA- und GGA-Energien angegeben. Die Strukturen der Kationen sind in Abbildung 13 gezeigt, die Strukturen der Anionen sind in Abbildung 14 dargestellt. Zur Ermittlung der stabilsten Strukturen wurde von den gefundenen neutralen Clustern ausgegangen und alle Strukturen jeweils für Anionen und Kationen optimiert.

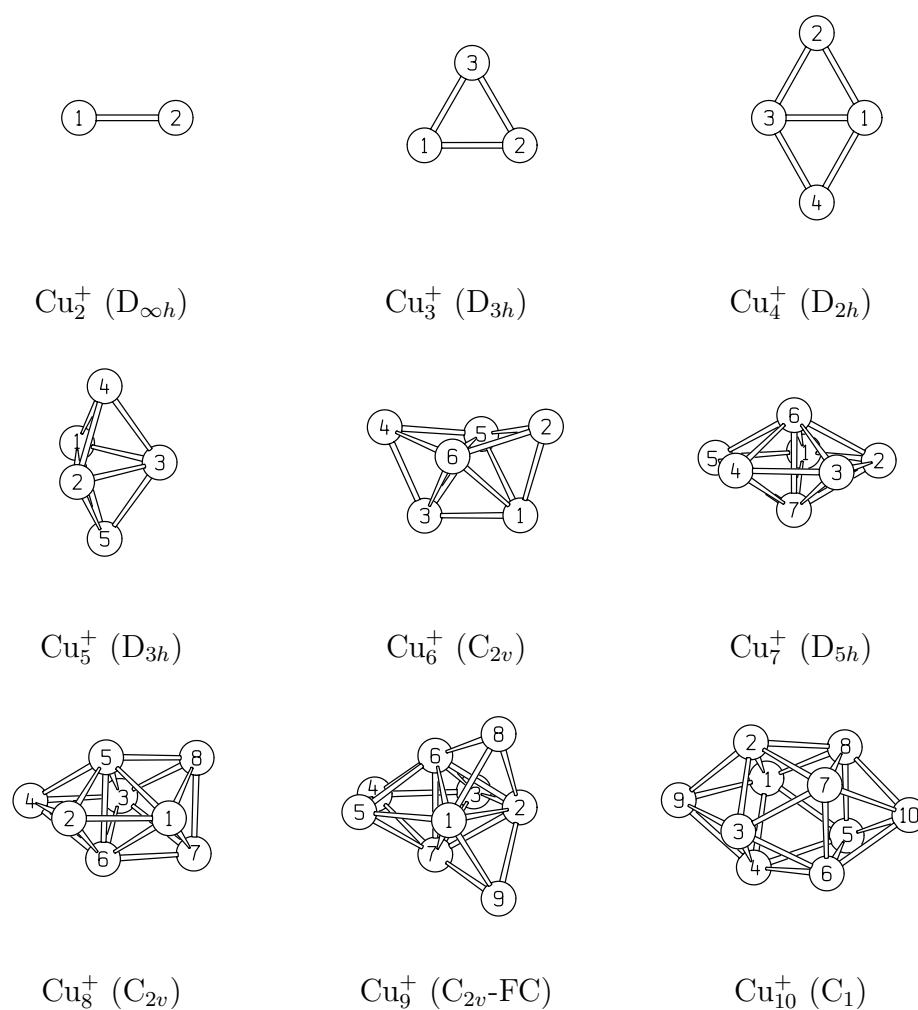


Abbildung 13: Strukturen der Kupferclusterkationen.

Die elektronische Struktur von Metallclustern kann mit einem Schalen-Modell (Jellium-Modell) [91–94] beschrieben werden. Hierbei wird angenommen, daß die Elektronen vollständig über den Cluster delokalisiert sind. Die Elektronen besetzen dabei sogenannte Schalen, denen eine genau definierte Drehmomentquantenzahl zugeordnet wird. Innerhalb dieses Modells bedeutet das Wachstum des Clusters und damit das Hinzufügen eines weiteren Atoms, das Hinzufügen neuer Elektronen zu den Elektroschalen des Clusters. Im Falle der Kupfercluster wird hierbei nur noch das einzelne 4s-Valenzelektron betrachtet. Mit jedem hinzukommenden Atom im Kupfercluster wächst die äußere Clusterschale also um ein Elektron. Abhängig von der Clustergröße ist die Form der Clusterschalen kugelförmig oder ellipsoid [91]. Kugelförmige Clusterschalen treten auf, wenn eine Clusterschale abgeschlossen wird, d.h. sie mit der maximal möglichen Zahl an Elektronen besetzt ist, alle anderen dieser auch Clustersphären genannten Schalen sind ellipsoid. Die Struktur der Cluster wird mit diesen Clusterschalen verknüpft, d.h. die Cluster nehmen eine Struktur an, die die zugrundeliegende Clustersphäre möglichst gut wiedergibt.

Das Schalenmodell trifft keine Aussagen über die individuellen Molekülorbitale (MO) der Cluster. Die Annahme der vollständigen Delokalisierung über den Cluster und die ausschließliche Betrachtung der s-Valenzelektronen vernachlässigt alle tieferliegenden Elektronen. Die Schalenstruktur des Modells, aber auch die Molekülorbitale der Cluster sind jedoch für die Betrachtung des energetischen Verhaltens und zur Interpretation der strukturellen Befunde von großer Bedeutung. Daher kann nur eine umfangreiche Analyse der Molekülorbitale der Cluster endgültige Aufklärung bringen.

Der Vergleich der stabilsten Strukturen der Kationen aus Abbildung 13 mit den neutralen Clustern aus dem vorhergehenden Unterabschnitt zeigt, daß bei  $\text{Cu}_3$ ,  $\text{Cu}_5$ ,  $\text{Cu}_6$  und  $\text{Cu}_9$  beim Übergang zum Kation ein Strukturwechsel stattfindet. Der  $\text{Cu}_7^+$  und  $\text{Cu}_8^+$ -Cluster ist gegenüber den neutralen Spezies deutlich gestaucht. Der Vergleich der Anionen aus Tabelle 14 mit den neutralen Clustern zeigt, daß sich beim Übergang zu den Anionen beim  $\text{Cu}_3$  und  $\text{Cu}_6$  die Symmetrie der Strukturen ändert.



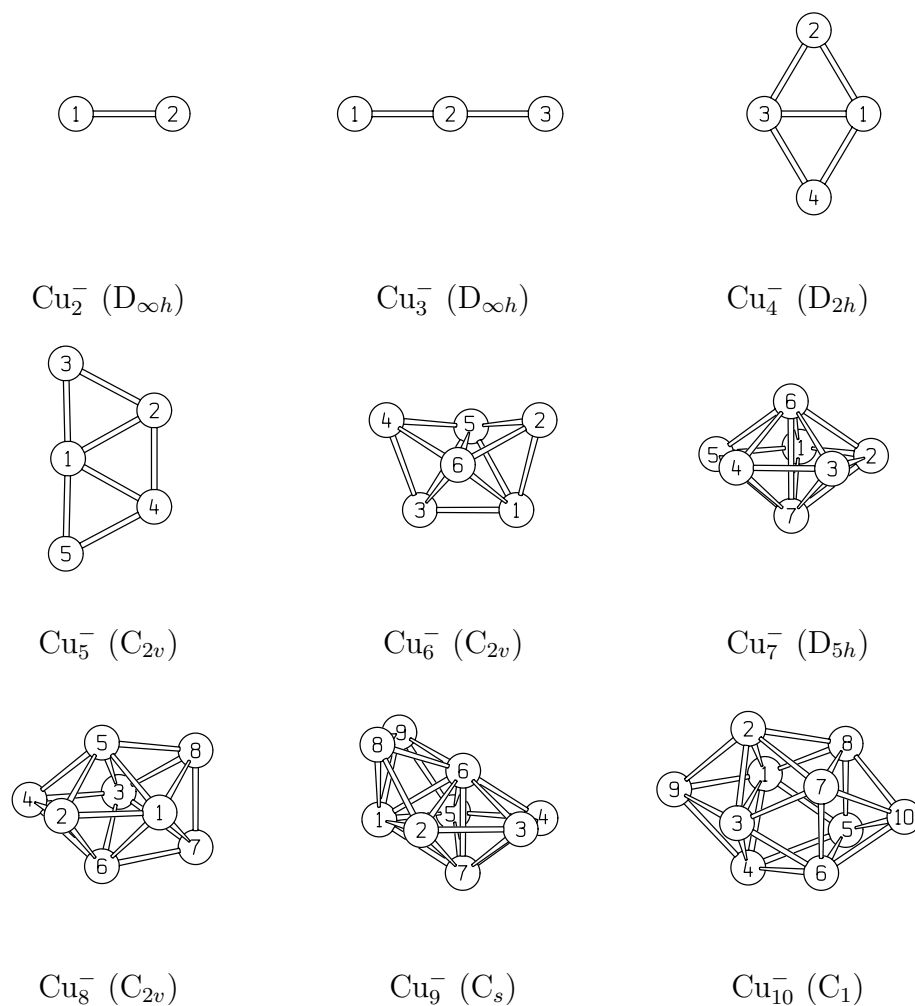


Abbildung 14: Strukturen der Kupferclusteranionen.

Beim  $\text{Cu}_2$  erfolgt eine Bindungsaufweitung von 2.209 Å auf 2.348 Å beim Kation (Tabelle 20) und auf 2.338 Å beim Anion (Tabelle 21). Die Schwingungsfrequenz nimmt dementsprechend ab. Sie beträgt für das Kation  $215 \text{ cm}^{-1}$  und für das Anion  $201 \text{ cm}^{-1}$ , gegenüber den  $270 \text{ cm}^{-1}$  des neutralen Dimers. Das deckt sich qualitativ mit den experimentellen Befunden [78], die für das Kation eine Frequenz von  $187 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$  und für das Anion von  $210 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  ermitteln. Die Bindung wird also in beiden Fällen schwächer. Beim Anion kann man dies mit der Besetzung eines antibindenden MOs und beim Kation mit der nur noch einfachen Besetzung des s-Schalen-MOs im Schalen-Modell erklären.

Das  $\text{Cu}_3$ -Kation in Abbildung 13 besitzt jetzt  $D_{3h}$ - und nicht mehr  $C_{2v}$ -Symmetrie wie noch das neutrale System. Beim  $\text{Cu}_3$  haben Analysen gezeigt [95], daß eine Jahn-Teller Verzerrung vorliegt. Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) und das tiefste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des  $\text{Cu}_3$  in der  $D_{3h}$ -Struktur sind entartet. Die Besetzung mit einem einzelnen Elektron bewirkt den Jahn-Teller-Effekt, der Cluster verzerrt deshalb nach  $C_{2v}$ , um die Entartung der Molekülorbitale (MO) aufzuheben. Im Falle des Kations ist dieses MO-Paar nicht besetzt, so daß jetzt der Jahn-Teller Effekt nicht

Tabelle 20: Strukturdaten der Kupferclusterkationen aus Abbildung 13. Abstände in Angström ( $\text{\AA}$ ) und Frequenzen in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Cluster	Abstände ( $\text{\AA}$ )		Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Cu}_2^+$ ( $D_{\infty h}$ )	$r_{1,2} = 2.348$		215
$\text{Cu}_3^+$ ( $D_{3h}$ )	$r_{1,2} = 2.305$		189, 190, 269
$\text{Cu}_4^+$ ( $D_{2h}$ )	$r_{1,2} = 2.354$	$r_{1,3} = 2.316$	9, 142, 143, 173, 234, 257
$\text{Cu}_5^+$ ( $D_{3h}$ )	$r_{1,2} = 2.306$	$r_{1,4} = 2.420$	95, 118, 124, 158, 161 174, 209, 248, 299
$\text{Cu}_6^+$ ( $C_{2v}$ )	$r_{1,2} = 2.364$	$r_{1,3} = 2.438$ $r_{1,5} = 2.418$	$r_{5,6} = 2.276$ 80, 97, 105, 133, 141, 148, 164, 187, 196, 212, 257, 281
$\text{Cu}_7^+$ ( $D_{5h}$ )	$r_{1,2} = 2.458$	$r_{1,6} = 2.389$ $r_{6,7} = 2.313$	71, 82, 92, 96, 108, 140, 150, 155, 171, 175, 182, 188, 229, 266, 280
$\text{Cu}_8^+$ ( $C_{2v}$ )	$r_{1,2} = 2.467$	$r_{2,4} = 2.769$	$r_{1,5} = 2.376$
	$r_{2,5} = 2.336$	$r_{1,8} = 2.467$	$r_{7,8} = 2.349$
	$r_{5,6} = 2.493$	$r_{5,8} = 2.335$	66, 85, 89, 99, 107, 120, 126, 140, 146, 155, 170, 180, 208, 210, 226, 246, 256, 270

Fortsetzung nächste Seite.

Fortsetzung von Tabelle 20.

Cluster	Abstände (Å)			Frequenzen (cm <sup>-1</sup> )
Cu <sub>9</sub> <sup>+</sup> (C <sub>2v</sub> )	$r_{1,2} = 2.430$	$r_{2,3} = 2.430$	$r_{3,4} = 2.430$	31, 66, 76, 80, 92, 118,
	$r_{4,5} = 2.430$	$r_{1,9} = 2.410$	$r_{1,5} = 2.430$	124, 133, 135, 137, 149,
	$r_{2,6} = 2.398$	$r_{3,6} = 2.398$	$r_{4,6} = 2.398$	151, 182, 192, 196, 202,
	$r_{2,9} = 2.410$	$r_{1,6} = 2.398$	$r_{2,7} = 2.398$	209, 249, 270, 285, 288
	$r_{3,7} = 2.398$	$r_{4,7} = 2.398$	$r_{7,9} = 2.305$	
	$r_{1,8} = 2.410$	$r_{2,8} = 2.410$	$r_{6,8} = 2.305$	
	$r_{5,6} = 2.398$	$r_{5,7} = 2.399$	$r_{6,7} = 2.433$	
Cu <sub>10</sub> <sup>+</sup> (C <sub>1</sub> )	$r_{1,2} = 2.368$	$r_{1,4} = 2.368$	$r_{1,5} = 2.405$	43, 60, 96, 101, 108, 112,
	$r_{1,8} = 2.405$	$r_{2,3} = 2.369$	$r_{2,7} = 2.406$	116, 121, 134, 141, 151,
	$r_{2,8} = 2.407$	$r_{3,4} = 2.368$	$r_{3,6} = 2.406$	158, 165, 185, 190, 202,
	$r_{3,7} = 2.406$	$r_{4,5} = 2.407$	$r_{4,6} = 2.407$	207, 217, 219, 225, 227,
	$r_{5,6} = 2.370$	$r_{5,8} = 2.370$	$r_{6,7} = 2.369$	232, 238, 247
	$r_{7,8} = 2.370$	$r_{1,3} = 3.347$	$r_{2,4} = 2.353$	
	$r_{1,9} = 2.429$	$r_{3,9} = 2.428$	$r_{5,10} = 2.429$	
	$r_{7,10} = 2.429$	$r_{2,9} = 2.430$	$r_{4,9} = 2.430$	
	$r_{6,10} = 2.431$	$r_{8,10} = 2.430$		

mehr auftritt. Dieser Effekt wurde auch bei Alkalimetallclustern gefunden [91]. Der Cu<sub>3</sub><sup>-</sup>-Cluster ist linear. In beiden Fällen erfolgt eine Aufweitung der Cu-Cu Bindungen von 2.261 Å im Cu<sub>3</sub> auf 2.305 Å im Cu<sub>3</sub><sup>+</sup> bzw. 2.307 Å im Cu<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Der Cu<sub>4</sub>-Cluster verändert seine Symmetrie beim Übergang zum Kation bzw. Anion nicht (vgl. Tabellen 20 und 21). Die Cu-Cu-Länge der Kanten der Raute verkürzt sich nur unwesentlich um 0.004 Å beim Kation bzw. 0.006 Å beim Anion. Die Cu-Cu Bindung (Atome 1,3) in der Diagonalen verlängert sich beim Kation von 2.239 Å auf 2.316 Å und beim Anion auf 2.398 Å.

Beim  $\text{Cu}_5$ -Kation findet bereits jetzt der Wechsel von den planaren zu den räumlichen Strukturen statt. Das  $\text{Cu}_5$ -Anion ist noch planar. Die Bindungslängen ändern sich beim Kation durch die neue Struktur entsprechend stark. Die Seitenlänge des Dreirings ist mit 2.306 Å relativ kurz, die Überkappungen mit 2.420 Å relativ weit vom Ring entfernt. Beim  $\text{Cu}_5$ -Anion sind die Änderungen der Längen geringer, betragen aber auch noch 1 bis 3 pm.

Da das  $\text{Cu}_5$ -Kation bereits nicht mehr planar ist, ist auch das  $\text{Cu}_6$ -Kation nicht mehr

Tabelle 21: Strukturdaten der Kupferclusteranionen aus Abbildung 14. Abstände in Angström (Å) und Frequenzen in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Cluster	Abstände (Å)	Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Cu}_2^-$ ( $D_{\infty h}$ )	$r_{1,2} = 2.338$	201
$\text{Cu}_3^-$ ( $D_{\infty h}$ )	$r_{1,2} = 2.307$	53, 53, 157, 257
$\text{Cu}_4^-$ ( $D_{2h}$ )	$r_{1,2} = 2.352$ $r_{1,3} = 2.398$	64, 131, 137, 184, 224, 234
$\text{Cu}_5^-$ ( $D_{2v}$ )	$r_{1,2} = 2.389$ $r_{1,3} = 2.303$	36, 52, 112, 129, 148, 160, 208, 238, 278
$\text{Cu}_6^-$ ( $C_{2v}$ )	$r_{1,2} = 2.446$ $r_{1,3} = 2.357$ $r_{1,5} = 2.399$ $r_{5,6} = 2.485$	48, 96, 121, 137, 143, 154, 165, 170, 199, 216, 244, 255
$\text{Cu}_7^-$ ( $D_{5h}$ )	$r_{1,2} = 2.327$ $r_{1,6} = 2.425$ $r_{6,7} = 2.802$	48, 70, 111, 116, 127, 138, 140, 162, 165, 185, 210, 216, 231, 235, 249
$\text{Cu}_8^-$ ( $C_{2v}$ )	$r_{1,2} = 2.420$ $r_{2,4} = 2.377$ $r_{1,5} = 2.349$ $r_{2,5} = 2.410$ $r_{5,6} = 3.037$ $r_{1,8} = 2.410$ $r_{7,8} = 2.378$ $r_{1,6} = 2.349$ $r_{5,8} = 2.419$	68, 102, 109, 112, 127, 129, 131, 138, 141, 174, 186, 189, 203, 211, 227, 233, 238, 242

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung von Tabelle 21.

Cluster	Abstände (Å)			Frequenzen (cm <sup>-1</sup> )
Cu <sub>9</sub> <sup>-</sup> (C <sub>s</sub> )	$r_{1,2} = 2.427$	$r_{2,3} = 2.427$	$r_{3,7} = 2.412$	56, 64, 82, 94, 97, 115,
	$r_{5,9} = 2.402$	$r_{1,9} = 2.402$	$r_{1,5} = 2.427$	125, 127, 132, 136, 149,
	$r_{2,6} = 2.412$	$r_{4,5} = 2.427$	$r_{6,8} = 2.402$	151, 165, 179, 187, 194,
	$r_{3,6} = 2.412$	$r_{1,6} = 2.412$	$r_{2,7} = 2.412$	210, 220, 233, 245, 248
	$r_{4,6} = 2.412$	$r_{6,9} = 2.402$	$r_{5,7} = 2.412$	
	$r_{1,7} = 2.412$	$r_{2,8} = 2.433$	$r_{4,7} = 2.412$	
	$r_{8,9} = 2.689$	$r_{6,7} = 2.491$	$r_{1,8} = 2.402$	
	$r_{3,4} = 2.402$	$r_{5,6} = 2.412$	$r_{3,6} = 2.412$	
Cu <sub>10</sub> <sup>-</sup> (C <sub>1</sub> )	$r_{1,2} = 2.321$	$r_{1,4} = 2.321$	$r_{1,5} = 2.379$	54, 55, 66, 78, 96, 100,
	$r_{1,8} = 2.380$	$r_{2,3} = 2.321$	$r_{2,7} = 2.536$	106, 119, 123, 137, 138,
	$r_{2,8} = 2.534$	$r_{3,4} = 2.321$	$r_{3,6} = 2.380$	140, 169, 177, 183, 201,
	$r_{3,7} = 2.379$	$r_{4,5} = 2.535$	$r_{4,6} = 2.537$	205, 207, 209, 225, 232,
	$r_{5,6} = 2.348$	$r_{5,8} = 2.348$	$r_{6,7} = 2.347$	244, 258, 262
	$r_{7,8} = 2.348$	$r_{1,3} = 2.689$	$r_{2,4} = 3.780$	
	$r_{1,9} = 2.343$	$r_{3,9} = 2.344$	$r_{5,10} = 2.431$	
	$r_{7,10} = 2.431$	$r_{2,9} = 2.646$	$r_{4,9} = 2.645$	
$r_{6,10} = 2.429$	$r_{8,10} = 2.430$			

planar. Kation und Anion besitzen beide die C<sub>2v</sub>-Struktur, die bei den Rechnungen mit lokalem Funktional für das neutrale Cu<sub>6</sub> als stabilste Struktur gefunden, allerdings anhand der GGA-Energien als Minimum ausgeschlossen wurde. Bei den durchgeführten Strukturoptimierungen von Kationen und Anionen wurde von allen neutralen Clusterstrukturen als Startstrukturen ausgegangen. Die Optimierungen lieferten im Falle des geladenen Cu<sub>6</sub> sowohl im kationischen, als auch im anionischen Fall die C<sub>2v</sub>-Struktur als globales Minimum.

Tabelle 22: Energien der tiefsten geladenen Kupfercluster. Gesamtenergien ( $E_{\text{tot}}$ ) in Hartree, Bindungsenergien pro Atom ( $E_{\text{b/a}}$ ) in eV.

Cluster	LDA		GGA	
	$E_{\text{tot}}$ (Hartree <sup>a</sup> )	$E_{\text{b/a}}$ (eV)	$E_{\text{tot}}$ (Hartree <sup>a</sup> )	$E_{\text{b/a}}$ (eV)
$\text{Cu}^+$	-1637.07992		-1640.17879	
$\text{Cu}_2^+$ ( $D_{\infty h}$ )	-3274.56863	1.2641	-3280.76493	1.1645
$\text{Cu}_3^+$ ( $D_{3h}$ )	-4912.11251	1.1859	-4921.39032	1.9087
$\text{Cu}_4^+$ ( $D_{2h}$ )	-6549.59046	2.1983	-6561.95679	1.8800
$\text{Cu}_5^+$ ( $D_{3h}$ )	-8187.11588	2.4641	-8202.55316	2.0254
$\text{Cu}_6^+$ ( $C_{2v}$ )	-9824.63128	2.5958	-9843.14756	2.1135
$\text{Cu}_7^+$ ( $D_{5h}$ )	-11462.17971	2.8183	-11483.77164	2.2918
$\text{Cu}_8^+$ ( $C_{2v}$ )	-13099.68937	2.8533	-13124.35826	2.2981
$\text{Cu}_9^+$ ( $C_{2v}$ -FC)	-14737.23036	2.9752	-14764.97199	2.3849
$\text{Cu}_{10}^+$ ( $C_1$ )	-16374.72621	2.9500	-16405.54795	2.3516
$\text{Cu}^-$	-1637.45019		-1640.56113	
$\text{Cu}_2^-$ ( $D_{\infty h}$ )	-3274.92717	1.1045	-3281.13125	0.9465
$\text{Cu}_3^-$ ( $D_{\infty h}$ )	-4912.43344	1.7384	-4921.73061	1.5273
$\text{Cu}_4^-$ ( $D_{2h}$ )	-6549.92810	1.9763	-6562.30138	1.6228
$\text{Cu}_5^-$ ( $C_{2v}$ )	-8187.44199	2.2237	-8202.90059	1.8355
$\text{Cu}_6^-$ ( $C_{2v}$ )	-9824.96744	2.4411	-9843.48722	1.9199
$\text{Cu}_7^-$ ( $D_{5h}$ )	-11462.50418	2.6379	-11484.09917	2.0787
$\text{Cu}_8^-$ ( $C_{2v}$ )	-13100.01415	2.6986	-13124.68251	2.1005
$\text{Cu}_9^-$ ( $C_s$ )	-14737.52377	2.7429	-14765.26997	2.1299
$\text{Cu}_{10}^-$ ( $C_1$ )	-16375.04627	2.8133	-16405.87323	2.1964

<sup>a</sup> 1 Hartree = 27.212 eV

Der Übergang vom Cu<sub>7</sub>-Cluster zum Kation bzw. Anion ist nicht mit einem Strukturwechsel verbunden. In Abbildung 13 und Abbildung 14 sieht man jedoch, daß im Falle des Cu<sub>7</sub><sup>+</sup>, der gesamte Cluster gestaucht wird. Die Bindungslänge der beiden Kappenatome verkürzt sich von 2.502 Å im neutralen Cluster auf 2.313 Å im Kation. Beim Cu<sub>7</sub><sup>-</sup> findet eine Aufweitung des Clusters statt. Der Abstand der Kappenatome verlängert sich auf 2.802 Å.

Bei den geladenen Cu<sub>8</sub>-Clustern findet ebenfalls kein Strukturwechsel statt, aber in Abbildung 13 sieht man, daß im Falle des Cu<sub>8</sub><sup>+</sup> der gesamte Cluster gestaucht wird. Es wird jetzt eine Bindung zwischen den Atomen 5 und 6 eingezeichnet, die entsprechende Bindungslänge verkürzt sich von 3.072 Å im neutralen System auf 2.493 Å im Kation. Beim Cu<sub>8</sub><sup>-</sup> findet eine nur leichte Stauchung des Clusters statt. Der Abstand der Kappenatome verringert sich auf 3.037 Å.

Bei den Cu<sub>9</sub>-Clustern findet man wieder einen Strukturwechsel beim Übergang zum Kation. Das Anion zeigt eine ähnliche Struktur wie der neutrale Cluster. Beim Kation stellt man fest, daß sich die Überkappungen des Cu<sub>7</sub>-Grundgerüsts verschieben. Die Bindungen von den Ring- zu den Kappenatomen 6 und 7 verlängern sich von 2.370 Å im vergleichbaren neutralen C<sub>2v</sub>(FC)-Cluster (vgl. Abbildung 9) auf 2.410 Å im Cu<sub>9</sub><sup>+</sup>. Das hat zur Folge, daß sich die Kappenatome voneinander weg bewegen. Der Fünfring im Cu<sub>7</sub>-Gerüst weitet sich auf, die Cu-Cu-Bindungen verlängern sich dort um 7 pm. Beim Anion verlängern sich die Bindungen vom Cu<sub>7</sub>-Gerüst zu den Kappenatomen ebenfalls auf 2.402 Å. Gleichzeitig verschwindet die beim neutralen C<sub>s</sub>-Cluster festgestellte Unsymmetrie in der Überkappung des 5-Ringes. Beide Kappenatome 6 und 7 sind jetzt gleichmäßig 2.412 Å von den Ringatomen entfernt.

Das Kation und Anion vom Cu<sub>10</sub>-Cluster zeigen keinen Strukturwechsel. Das Kation ist insgesamt etwas kugelförmiger. Das äußert sich darin, daß die Kappenatome etwas an das Cu<sub>8</sub>-Untergestüt heranrücken. Die Längen verkürzen sich von 2.451 Å auf 2.429 Å. Beim Anion verschiebt sich eine Überkappung (Atom 9), indem sich zwei Längen auf 2.343 Å verkürzen und zwei auf 2.646 Å verlängern. Entsprechend verschiebt sich eine

Seite des Clusters, so daß zwischen den Atomen 1 und 3 nun eine Bindung entsteht. Der Abstand zwischen den Atomen 1 und 3 beträgt nur noch 2.689 Å gegenüber 3.35 Å im neutralen Cu<sub>10</sub>.

Die Betrachtung der Bindungsenergien in Tabelle 22 zeigt erneut den Trend zur Überbindung bei LDA-Funktionalen. Die LDA-Bindungsenergien sind immer größer als die GGA-Bindungsenergien.



## 5.2 Clusterenergetik

### 5.2.1 Bindungsenergien

Die gradientenkorierte Bindungsenergie pro Atom der neutralen und der kationischen Cluster ist in Abbildung 15 in Abhängigkeit von der Größe dargestellt.

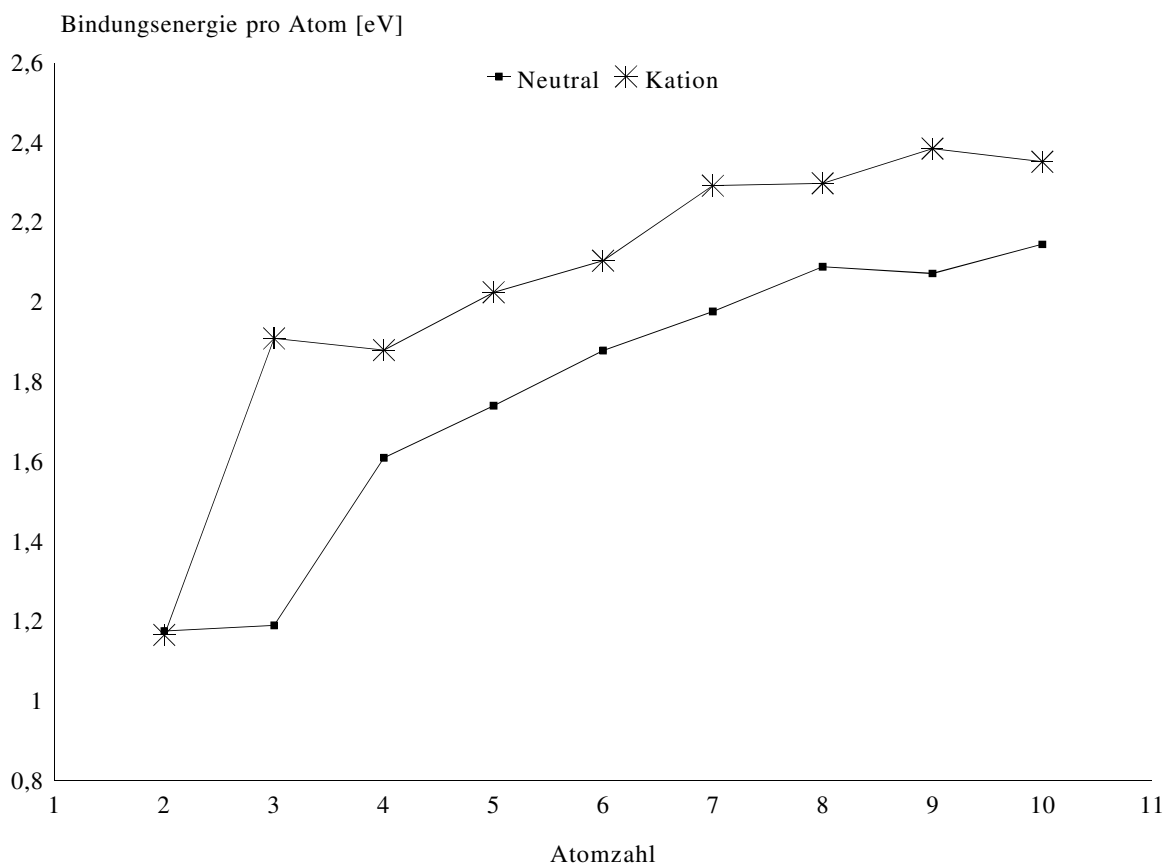


Abbildung 15: GGA-Bindungsenergie pro Atom für neutrale und kationische Cluster.

Die Bindungsenergie der Anionen sind der besseren Übersicht halber in dieser Grafik nicht dargestellt. Die Daten kann man aus Tabelle 22 im letzten Unterabschnitt entnehmen.

Im Verlauf der Bindungsenergie pro Atom für die neutralen Systeme fallen zwei markante Punkte auf. Der nur schwache Anstieg zwischen zwei und drei Atomen und das Maximum bei acht Clusteratomen. Der schwache Anstieg der Bindungsenergie pro Atom vom  $\text{Cu}_2$  zum  $\text{Cu}_3$  ist experimentell bestätigt [78]. Im Experiment wird sogar

ein leichter Abfall von 1.04 eV bei  $\text{Cu}_2$  auf 1.02 eV bei  $\text{Cu}_3$  gefunden. Auf gradientenkorrigiertem (GGA) Niveau werden 1.17 eV für  $\text{Cu}_2$  und 1.18 eV für  $\text{Cu}_3$  berechnet. Geht man zu den Kationen über, so findet man einen ähnlichen Verlauf der Kurve, der jedoch um eine Clustereinheit nach rechts verschoben ist, d.h. vom  $\text{Cu}_2^+$  zum  $\text{Cu}_3^+$  und vom  $\text{Cu}_9^+$  zum  $\text{Cu}_{10}^+$  nimmt die Bindungsenergie pro Atom leicht ab. Die Übereinstimmung der Trends zwischen neutralen und kationischen Systemen zeigt, daß die Kationen sich elektronisch wie die nächst kleineren neutralen Systeme verhalten. Dies ist ein Hinweis darauf, daß bei den Kupferclustern in besonderem Maße das s-Valenzelektron der Atome eine prägende Rolle spielt. Vernachlässigt man beim Kupferatom die gefüllte 3d-Valenzschale und zählt nur die s-Valenzelektronen, so kann man die Systeme  $\text{Cu}_n$  und  $\text{Cu}_{n+1}^+$  als isoelektronisch betrachten. Dies spiegelt sich im Verhalten der Bindungsenergie pro Atom wieder.

Im Falle der Anionen und unter Annahme der gleichen Regel sollte man bereits beim Übergang vom  $\text{Cu}_7^-$  zum  $\text{Cu}_8^-$  eine Abnahme der Bindungsenergie pro Atom feststellen. Die Energiedaten aus Tabelle 22 im letzten Unterabschnitt zeigen beim Übergang vom  $\text{Cu}_7^-$  zum  $\text{Cu}_8^-$  einen nur schwachen Anstieg der Bindungsenergie pro Atom um 0.03 eV und vom  $\text{Cu}_8^-$  zum  $\text{Cu}_9^-$  um 0.03 eV, im Gegensatz zum starken Anstieg um 0.16 eV vom  $\text{Cu}_6^-$  zum  $\text{Cu}_7^-$ . Der Effekt ist also nicht so ausgeprägt, es findet kein Abfall der Bindungsenergie pro Atom statt wie bei den neutralen oder kationischen Systemen. Erst vom  $\text{Cu}_9^-$  zum  $\text{Cu}_{10}^-$  steigt die Bindungsenergie pro Atom wieder stärker um 0.07 eV an.

### 5.2.2 Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten

In Abbildung 16 ist die aus den gradientenkorrigierten Rechnungen gewonnene Ionisierungsenergie in Abhängigkeit von der Clustergröße aufgetragen. Zum Vergleich sind die experimentellen Daten [5,79] mit Fehlerbereich und die früher vorgeschlagene Skalierung der Ionisierungsenergien [78] auf die Ionisierungsenergie des Atoms mit aufgetragen. Man stellt fest, daß die unskalierten Energien im Vergleich zum Experiment

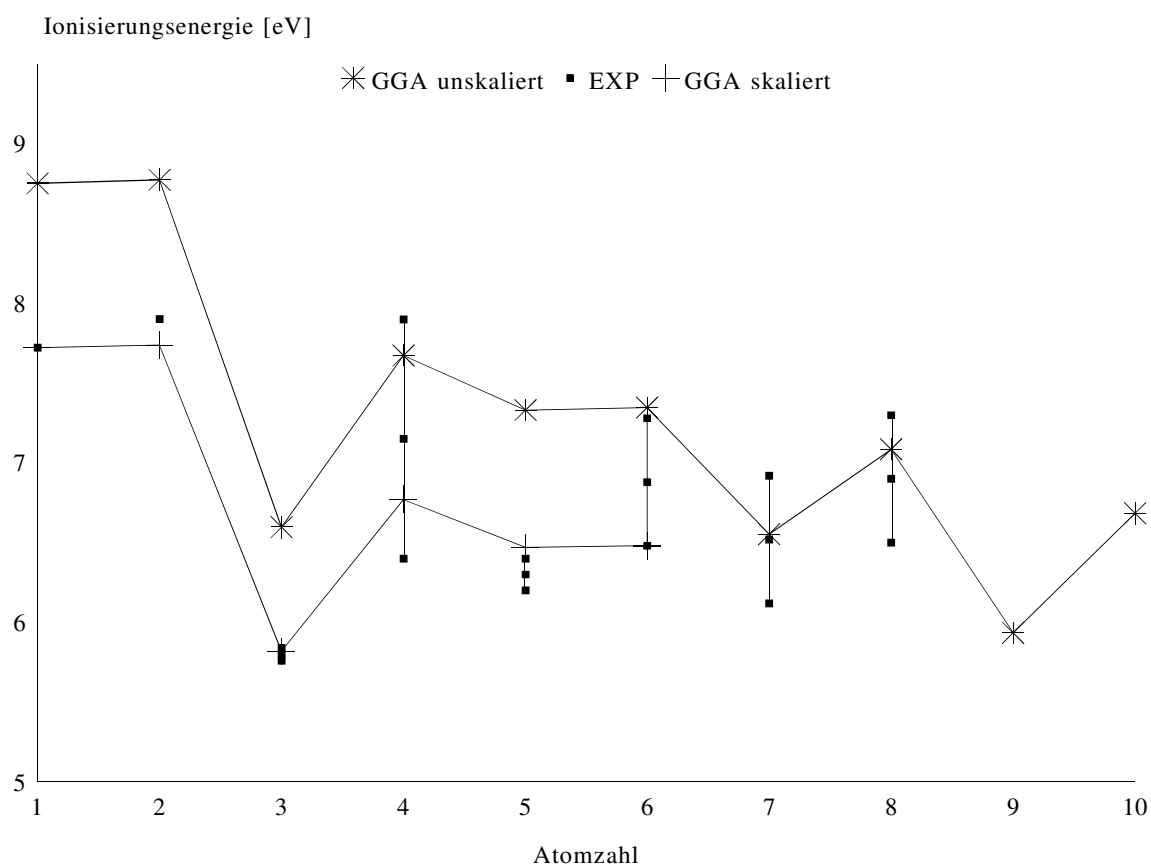


Abbildung 16: Ionisierungsenergien der Kupfercluster.

für kleine Cluster eine Abweichung zu höheren Energien zeigen, diese Abweichung aber mit zunehmender Clustergröße immer kleiner wird. Ab sieben Clusteratomen liegt der berechnete Wert mit den experimentellen Werten in sehr guter Übereinstimmung. Die Skalierung hingegen funktioniert für bis zu fünf Clusteratomen sehr gut. Beim  $\text{Cu}_6$  Cluster liegt der skalierte Wert am unteren Ende des experimentellen Fehlerbalkens, der unskalierte Wert liegt am oberen Ende. Dieses zunächst seltsame Verhalten hat aber eine plausible Erklärung. Die Skalierung wurde eingeführt, um den Selbstwechselwirkungsfehler, der in DFT-KS-Rechnungen gemacht wird, herauszufiltern [96]. Mit wachsender Elektronenzahl wird der Selbstwechselwirkungsfehler aber immer kleiner, so daß im Fall der Kupfercluster eine lineare Skalierung tatsächlich nur bis zu fünf Clusteratomen sinnvoll ist. Der Zick-Zack Verlauf der Ionisierungsenergie ist ein wichtiges Charakteristikum für Metallcluster. Man findet dies auch bei den Elektronenaffinitäten

(vgl. Abbildung 17) und den Separationsenergien (vgl. Abschnitt 5.4). Diese Art der Oszillation wird auch als gerade-ungerade Effekt bezeichnet [97]. Man findet bei gerader Elektronenzahl ein Maximum der Ionisierungsenergie bzw. ein Minimum der Elektronenaffinität und bei ungerader Elektronenzahl ein Minimum der Ionisierungsenergie und ein Maximum der Elektronenaffinität.

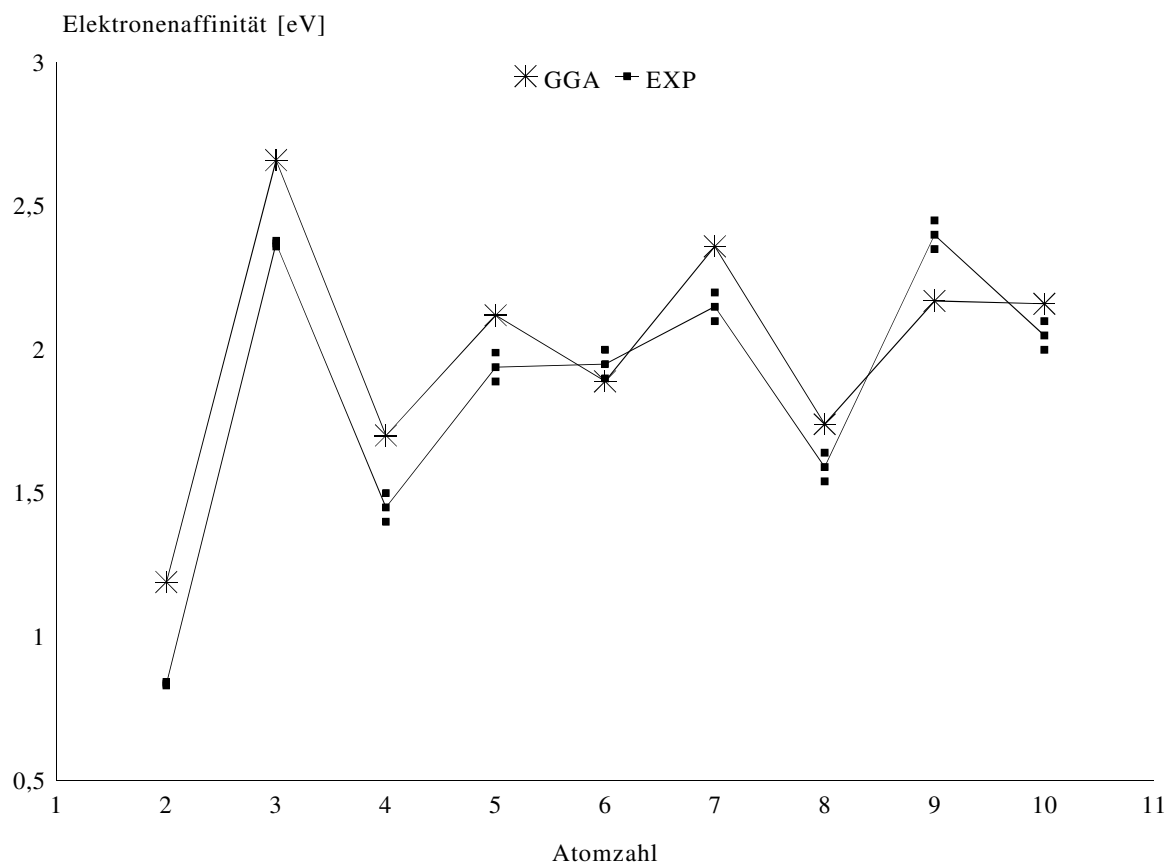


Abbildung 17: Elektronenaffinität der Kupfercluster.

Die Kurve der Elektronenaffinität in Abbildung 17 weist ebenfalls eine Oszillation auf. Der Vergleich mit den experimentellen Werten [79–82] zeigt, daß die berechneten Energien um einige Zehntel eV höher liegen, der Trend jedoch sehr gut wiedergegeben wird. Kupfercluster mit gerader Atomzahl sind Systeme mit geschlossenen Schalen, ungerade Kupfercluster sind dagegen Systeme mit offenen Schalen. Bei den offenschaligen Systemen ist jeweils ein Orbital nur mit einem Elektron besetzt. Dieses einsame Elektron ist daher leichter zu entfernen, als bei den geraden Clustern mit doppelt besetzten

Orbitalen. Die Ionisierungsenergie zeigt deshalb bei ungerader Atomzahl ein Minimum und bei gerader Atomzahl ein Maximum. Umgekehrt gilt für die Elektronenaffinität, daß ungerade Systeme leichter ein Elektron aufnehmen als gerade Systeme mit geschlossenen Schalen. Der Effekt ist daher umgekehrt, die Elektronenaffinität weist bei ungeraden Clustern ein Maximum und bei geraden Clustern ein Minimum auf.

### 5.3 Das Aufbauprinzip neutraler Cluster

Die Analyse der Clusterstrukturen ermöglicht es, bereits Vorstellungen zu entwickeln, wie der Aufbau der Cluster mit wachsender Atomzahl weitergeht. So kann man sich vorstellen, daß z.B. der  $\text{Cu}_7$ -Cluster aus einem  $\text{Cu}_6$ -Cluster durch Überkappung der zweiten Fünfringfläche entstehen könnte. Da jedoch die planare  $C_s$ -Struktur das gefundene globale Minimum des  $\text{Cu}_6$ -Clusters darstellt und nicht die  $C_{5v}$ -Struktur, reicht diese Vorstellung nicht aus. Eine Analyse der höchsten besetzten Clustermolekülorbitale (MO) zeigt, daß ihre Struktur beim Aufbau der Kupfercluster einem höchst einfachen Besetzungsschema folgt. Des weiteren zeigt eine Analyse des molekularen elektrostatischen Potentials (MESP) der Kupfercluster wie die kritischen Punkte des MESP um die Cluster verteilt sind. Aus diesen Untersuchungen läßt sich ein Zusammenhang zu den stabilen Clusterstrukturen herstellen.

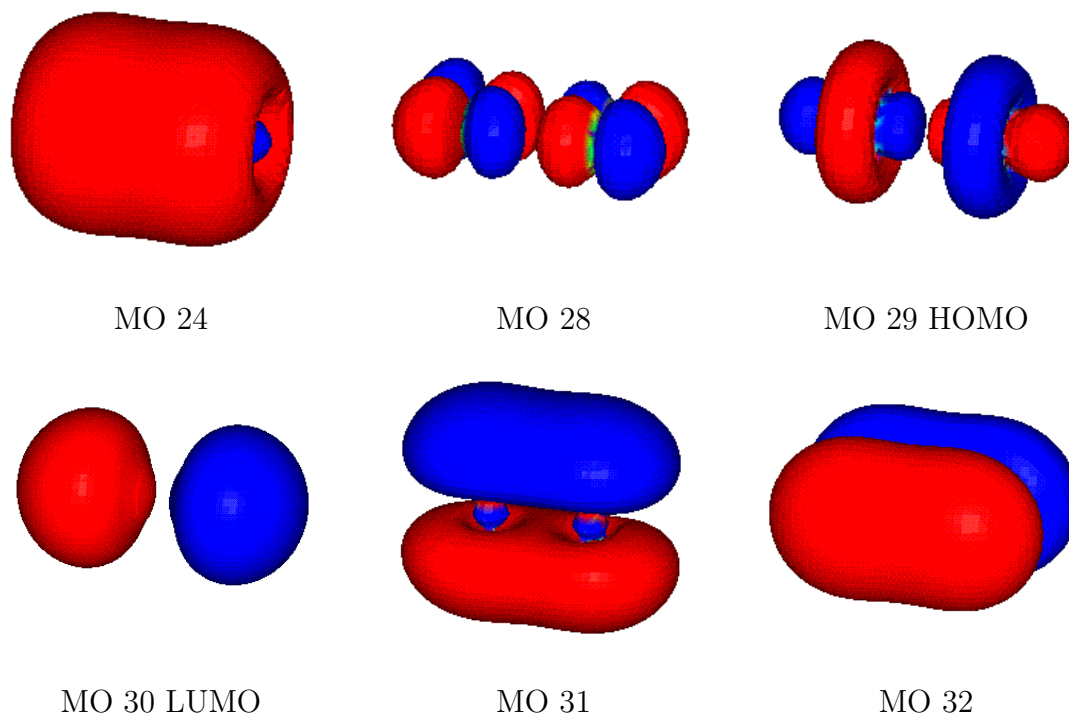
#### 5.3.1 Die Molekülorbitale der Cluster

Das Schalen-Modell der Metallcluster geht von vollständig über den Cluster delokalisierten Elektronen aus [91–93]. Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang die Cluster der Metallatome mit nur einem s-Valenzelektron. Die atomare 3d-Schale ist bei den Edelmetallen wie Kupfer und Silber vollständig gefüllt. Im Modell wird daher bei diesen Systemen nur das s-Valenzelektron betrachtet. Das Verhalten dieser Cluster ist ähnlich der Alkalimetallcluster, z.B. die des Natriums [98]. Untersuchungen haben gezeigt, daß bei Clustern mit 2, 8 bzw. 18 Atomen unabhängig von der Metallart besondere Eigenschaften, wie z.B. eine sehr hohe Stabilität auftreten [91]. Diese sogenannten magischen Zahlen stehen direkt mit dem Clusterwachstum und der elektronischen Struktur in Verbindung. Im Schalen-Modell besetzen die s-Valenzelektronen Schalen mit genau definierten Drehmomentquantenzahlen. Den Clusterschalen im Modell wird entsprechend der Quantenzahlen ein s-, p- bzw. d-Charakter zugeordnet [91]. In diesem Modell erfolgt nun die Besetzung der Schalen durch die Valenzelektronen. Im Falle der Cluster mit einem s-Valenzelektron ist bei Clustern mit 2, 8 bzw. 18 Atomen

jeweils die s-Typ-, p-Typ- bzw. d-Typ-Schale besetzt. Ein derartiger Schalenabschluß wird aus dem Modell heraus z.B. als Erklärung für die besonders große Stabilität dieser Cluster gesehen.

Die Analyse der Molekülorbitale (MO) der Kupfercluster soll nun zeigen, ob man anhand der MOs Rückschlüsse auf den Aufbau der Cluster, ihr Verhalten beim Übergang zum geladenen System oder gar Verbindungen zum Schalen-Modell der Cluster ziehen kann. Das Aussehen der Molekülorbitale sollte zunächst ein starkes Knotenverhalten aufweisen. Dies entspricht der Vorstellung von stark lokalisierten Orbitalen mit entsprechend kurzer Reichweite. Mit wachsendem Cluster und damit wachsender Zahl von Elektronen sollte sich aber irgendwann auch in den Molekülorbitalen der Übergang zum Metall bemerkbar machen. Die Delokalisierung der Elektronen über den Metallcluster müßte sich in entsprechend über den Cluster ausgedehnten Orbitalen bemerkbar machen. Diese Art von ausgedehnten Orbitalen werden im folgenden als Clusterorbitale bezeichnet. Diese Definition bezieht sich auf die spezielle Form der Orbitale, im Gegensatz zur Bezeichnung Molekülorbitale, mit der die Orbitale allgemein bezeichnet werden. Die folgende Analyse der Molekülorbitale zeigt, daß diese Annahme gerechtfertigt ist.

Die Abbildungen 18 - 26 zeigen die MOs der Kupfercluster. Von Bedeutung ist hier nur der Bereich um die höchsten besetzten (HOMO) und die tiefsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMO). Auf den folgenden Abbildungen sind deshalb neben HOMO und LUMO jeweils nur die für die weitere Diskussion relevanten besetzten und unbesetzten Orbitale abgebildet. Ebenso sind bei den offenschaligen Systemen nur die Orbitale der  $\alpha$ -Elektronen abgebildet. Die Orbitale der  $\beta$ -Elektronen sind entsprechend ausgebildet und deshalb nicht dargestellt. Abbildung 18 zeigt die MOs des  $\text{Cu}_2$ . Das HOMO (MO 29) und die vier darunterliegenden MOs besitzen d-Charakter und sind an den jeweiligen Atomen lokalisiert. Das LUMO (MO 30) und die nächsten zwei MOs besitzen dagegen nur eine Knotenfläche und sind über beide Atome ausgedehnt. MO 24 wiederum ist ein bindendes MO aus den beiden einfach besetzten s-Orbitalen der Kup-

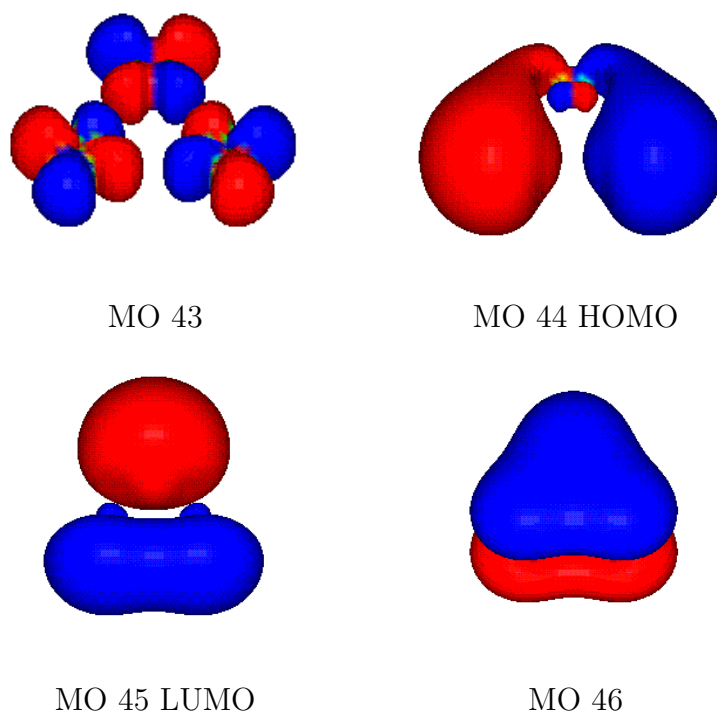
Abbildung 18: Molekülorbitale des  $\text{Cu}_2$ -Clusters.

feratome. Beim  $\text{Cu}_2$  kann man noch nicht wirklich von einem Cluster sprechen. Die elektronische Abfolge der MOs gestaltet sich nach einem einfachen Schema, wie man es anhand der Elektronenzahl in den Atomen vorhersagen würde. Die zwei einfach besetzten 4s-Orbitale der Atome bilden ein bindendes (MO 24) und ein antibindendes MO (MO 30). Dabei kommt es zur Absenkung des bindenden und zur Anhebung des antibindenden Orbitals. Die 3d-Orbitale der Atome liegen dadurch zwischen den beiden s-Bindungsorbitalen und werden entsprechend zwischen die beiden bindenden und antibindenden s-MOs eingeschoben. Das HOMO im  $\text{Cu}_2$  wird aus zwei atomaren d-Orbitalen gebildet. MO 24 ist über den ganzen Cluster ausgedehnt und besitzt keine Knotenfläche. Dieses MO gehört also bereits zu einer neuen Gruppe von MOs, die wie vermutet, über den ganzen Metallcluster ausgedehnt sind, und kann daher mit der ersten Elektronenschale aus dem Schalen-Modell verglichen werden. Wie bereits festgestellt, bedeutet dieser Schalenabschluß einen besonders stabilen Cluster. Die Bin-



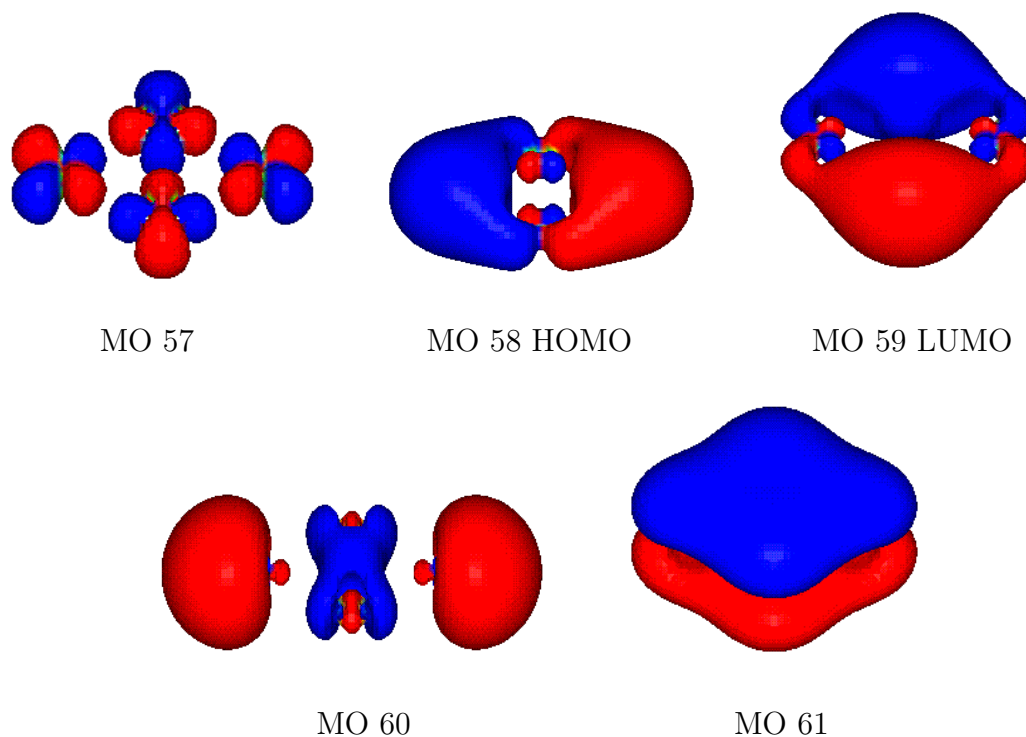
dungsenergie pro Atom steigt zum  $\text{Cu}_3$  hin nicht an, wie aus Abschnitt 5.2 ersichtlich wurde. Die Aufweitung der Bindungslängen beim Übergang zu den geladenen Systemen kann durch die Besetzung der MOs ebenfalls erklärt werden. Im anionischen Fall wird zusätzlich ein antibindendes MO besetzt und im kationischen Fall ist das bindende HOMO nur mit einem Elektron besetzt. In beiden Fällen wird die Bindung geschwächt, und die berechneten und gemessenen Frequenzen von Kation und Anion nehmen ab. Ausgehend von dieser MO Konfiguration folgt nun die Betrachtung bei wachsender Clustergröße. Von Bedeutung sind dabei die unbesetzten MOs 30,31 und 32 im  $\text{Cu}_2$ . Diese MOs besitzen eine Knotenfläche und sind ausgedehnte MOs, die erneut mit dem Schalen-Modell verglichen werden können. Mit jedem zusätzlichen Kupferatom kommt ein weiteres s-Valenzelektron neben der jeweils voll besetzten 3d-Schale hinzu. Dieses hinzukommende s-Elektron besetzt nun das nächste dieser ausgedehnten Clusterorbitale mit einer Knotenfläche. Dies setzt sich vom  $\text{Cu}_3$  bis zum  $\text{Cu}_8$  fort. Dann sind insgesamt 6 weitere Elektronen aufgenommen worden und drei MOs mit einer Knotenfläche voll besetzt.

Im Falle des  $\text{Cu}_3$  muß also das einfach besetzte  $\alpha$ -HOMO dem LUMO im  $\text{Cu}_2$  ähnlich sein. Abbildung 19 zeigt die  $\alpha$ -MOs des  $\text{Cu}_3$ -Clusters. Tatsächlich besteht das  $\alpha$ -HOMO (MO 44) überwiegend aus Anteilen von zwei Atomen der Dreiecksgrundfläche. Die Anteile vom dritten Atom sind sehr gering. Die nächsten beiden unbesetzten Orbitale (MO 45,46) besitzen ebenfalls eine Knotenfläche und die tieferliegenden Molekülorbitale sind aus den 3-d Orbitalen der einzelnen Atome aufgebaut. Diese Orbitale zeigen alle ein starkes Knotenverhalten. Die Struktur des  $\text{Cu}_3$  besitzt  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie. In  $\text{D}_{3h}$ -Symmetrie tritt ein Jahn-Teller-Effekt auf. HOMO und LUMO sind entartet, die Besetzung mit nur einem Elektron führt zum Symmetriebruch und zur Verzerrung nach  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie. Im  $\text{Cu}_3^+$  ist das  $\text{Cu}_3$ -HOMO dagegen unbesetzt. Es tritt jetzt keine Jahn-Teller-Verzerrung mehr auf, das Kation kann also  $\text{D}_{3h}$ -Symmetrie besitzen. Das Anion dagegen ist linear. Hier führt die zusätzliche Besetzung des  $\text{Cu}_3$ -HOMO mit einem weiteren Elektron zum Strukturwechsel. Der Cluster geht entlang einer Bindung

Abbildung 19: Molekülorbitale des  $\text{Cu}_3$ -Clusters.

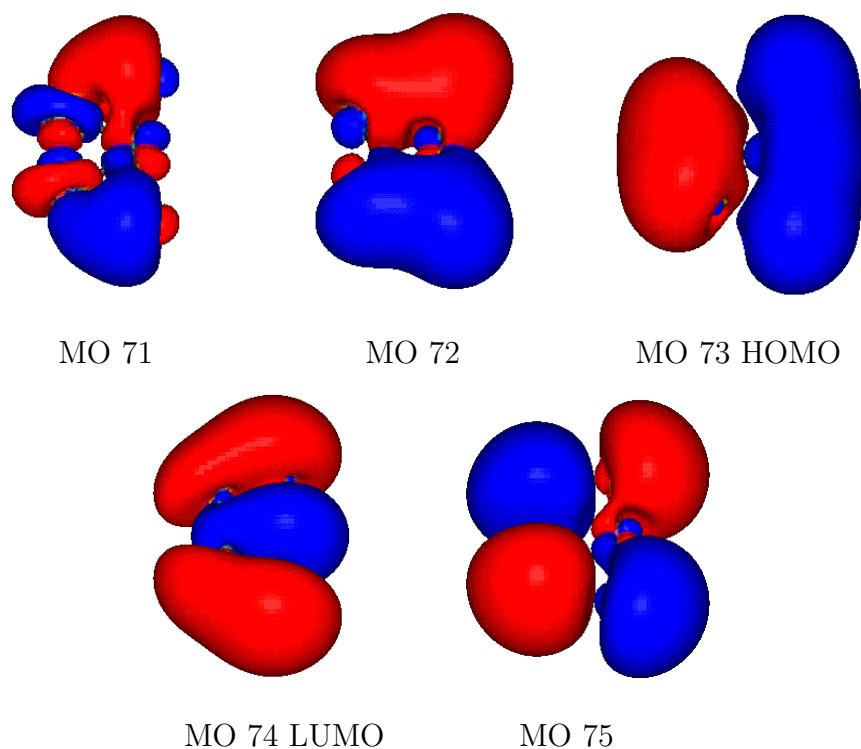
auf und wird linear.

Die Vermutung bestätigt sich also, daß bis hin zum  $\text{Cu}_8$  die drei über den ganzen Cluster ausgedehnten Orbitale mit einer Knotenfläche, wie man sie beim  $\text{Cu}_2$  findet, besetzt werden. Beim  $\text{Cu}_4$  in Abbildung 20 ist das HOMO (MO 58) ein doppelt besetztes Orbital mit einer Knotenfläche und das LUMO (MO 59) das nächste unbesetzte Orbital mit einer Knotenfläche. Das dritte unbesetzte Orbital dieses Typs liegt etwas höher (MO 61). Es überrascht nun nicht mehr, daß man diese Orbitale wieder aus den MOs des  $\text{Cu}_3$  aufbauen kann. Beim  $\text{Cu}_3$  ist das HOMO (MO 44, Abbildung 19) einfach besetzt. Fügt man nun ein Atom hinzu, so daß aus dem Dreieck die Raute vom  $\text{Cu}_4$  wird, und besetzt das  $\text{Cu}_3$ -HOMO mit dem s-Elektron des hinzukommenden Atoms, erhält man folgerichtig das  $\text{Cu}_4$ -HOMO. Anhand der Struktur dieser Clusterorbitale kann man den Clusteraufbau verstehen. Auch beim  $\text{Cu}_4$ -Cluster kommt es im Falle höherer Symmetrie zu einer Entartung der orthogonalen HOMOs und LUMOs. In

Abbildung 20: Molekülorbitale des  $\text{Cu}_4$ -Clusters.

beiden Fällen führt die Besetzung dieser MOs zu einem Jahn-Teller-Effekt, der eine Aufspaltung der MOs erzwingt. Diese Aufspaltung führt zur Symmetrierniedrigung. Im Falle des  $\text{Cu}_3$  resultiert eine  $C_{2v}$ -Struktur und beim  $\text{Cu}_4$  aus einem Quadrat ( $D_{4h}$ ) die  $D_{2h}$ -Rautenstruktur.

Beim Übergang zu den geladenen  $\text{Cu}_4$ -Clustern bleibt die Struktur erhalten. Die unterschiedliche Besetzung der Clusterorbitale führt jedoch zu dem beschriebenen Effekt, daß sich die Diagonalbindung im  $\text{Cu}_4$  beim Kation und beim Anion etwas verlängert. Der  $\text{Cu}_5$ -Cluster ist wieder ein offenschaliges System. Entsprechend dem bisher aufgezeigten Prinzip ist das  $\alpha$ -HOMO (MO 73) ein Orbital mit einer Knotenfläche und mit einem Elektron besetzt. Darunter liegt ein doppelt besetztes Orbital dieses Typs. Abbildung 21 zeigt die  $\alpha$ -MOs des Clusters. Auch hier kann man die Herkunft wieder vom nächst kleineren Cluster ableiten. Das fünfte Kupferatom wird seitlich der Raute hinzugefügt. Aus HOMO 58 in Abbildung 20 wird nun MO 72 in Abbildung 21 und

Abbildung 21: Molekülorbitale des  $\text{Cu}_5$ -Clusters.

aus dem LUMO des  $\text{Cu}_4$  (MO 59, Abbildung 20) durch Hinzufügen eines Elektrons das  $\alpha$ -HOMO im  $\text{Cu}_5$ . MO 71 im  $\text{Cu}_5$  gehört nicht zu den ausgedehnten MOs, es besitzt noch überwiegend ein Knotenverhalten und ist deshalb kein Clusterorbital im Sinne der obigen Definition. Man sieht im Falle des Übergangs vom LUMO des  $\text{Cu}_4$  zum HOMO des  $\text{Cu}_5$  deutlich, daß durch das hinzukommende fünfte Atom nun ein Teil des MOs drei Atome überdeckt und der andere Teil des MOs nur zwei Atome. Der Cluster bleibt jedoch planar. MO 72 und 73 sind immer noch orthogonal zueinander in einer Ebene, und der Cluster baut keine dreidimensionale Struktur auf, die in den Raum hinein ragt.

Das dies jedoch nicht zwingend so ist, zeigt das  $\text{Cu}_5$ -Kation. Die  $\text{Cu}_5^+$ -Clusterstruktur ist bereits dreidimensional aufgebaut und nicht mehr planar. Das  $\text{Cu}_5$ -Anion ist dagegen noch planar. Im Kation ist das im neutralen System einfach besetzte MO 73 unbesetzt, im Anion dagegen doppelt besetzt. Setzt man auf der einen Seite voraus,

daß die elektronische Struktur den realen Aufbau des Clusters beeinflusst, so sind im Falle des  $\text{Cu}_5^-$  zwei Clusterorbitale mit einer Knotenfläche besetzt. Diese beiden MOs sind genau wie beim  $\text{Cu}_5$  in einer Ebene orthogonalisiert, so daß die Struktur des Anion planar bleibt. Beim Kation dagegen liegt eine positive Ladung vor, die kompensiert werden muß. Dies ist mit einer planaren Struktur nicht so gut möglich. Das System wechselt die Struktur, indem die beiden äußersten Atome nach oberhalb und unterhalb der Ebene wandern und eine trigonale Bipyramide bilden. Hierdurch wird die positive Ladung im  $\text{Cu}_5^+$  viel besser im Raum verteilt.

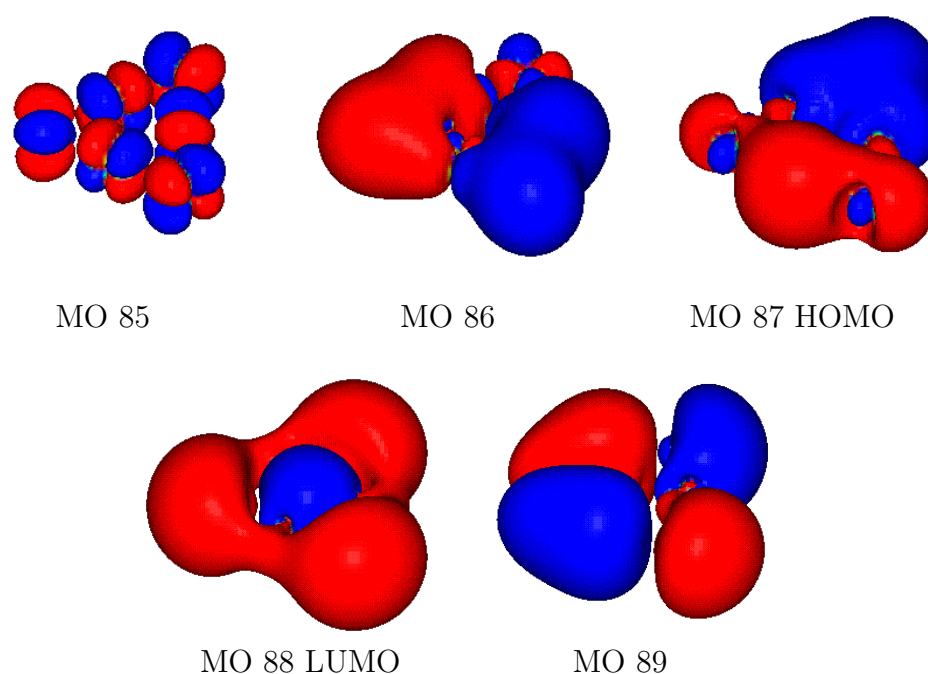


Abbildung 22: Molekülorbitale des  $\text{Cu}_6$ -Clusters.

Die Struktur der MOs des  $\text{Cu}_5$  sollte auch beim  $\text{Cu}_6$  wiedergefunden werden können. Abbildung 22 zeigt die MOs des  $\text{Cu}_6$ -Clusters. Dabei ist ein Atom an der kurzen Seite des  $\text{Cu}_5$ -Clusters hinzugekommen. MO 86 zeigt die Struktur von  $\alpha$ -MO 72 aus Abbildung 21 und MO 87 die von  $\alpha$ -MO 73. Ein Teil des MOs überdeckt jetzt die oberen drei Atome der dreieckigen Anordnung und ein anderer Teil des MOs mit einer Knotenfläche die unteren drei fast linear angeordneten Atome im  $\text{Cu}_6$ -Cluster. Das LUMO

(MO 88) entsteht aus dem  $\alpha$ -LUMO (MO 74) des  $\text{Cu}_7$ . Dieses MO besitzt eine zylindrische Knotenfläche, die aber geschlossen ist. MO 89 hat wie MO 75 vom  $\text{Cu}_7$  zwei Knotenflächen. Auch dieser Cluster ist annähernd planar, wie beim  $\text{Cu}_5$  wird keine dreidimensionale Struktur aufgebaut.

Die geladenen  $\text{Cu}_6$ -Cluster besitzen beide bereits eine dreidimensionale Struktur. Beim Anion wird das LUMO des neutralen Clusters besetzt. Die Struktur muß auf diese Besetzung reagieren, indem der Cluster eine Struktur einnimmt, die nicht planar ist. Dieser Effekt ist auch der Grund, warum ab dem  $\text{Cu}_7$ -Cluster alle Strukturen dreidimensional aufgebaut sind.

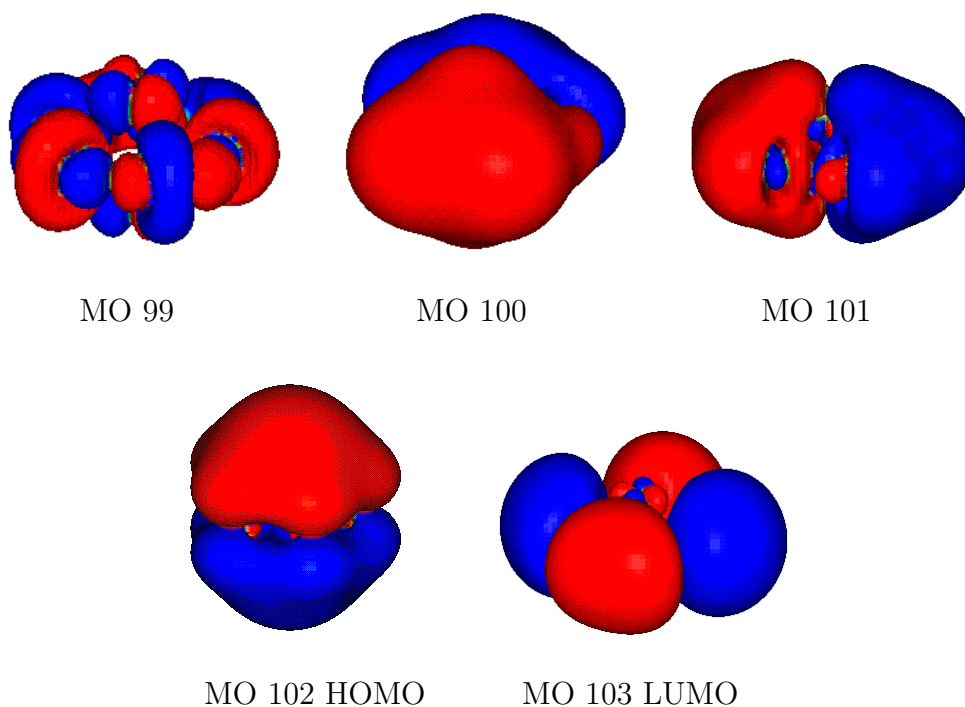
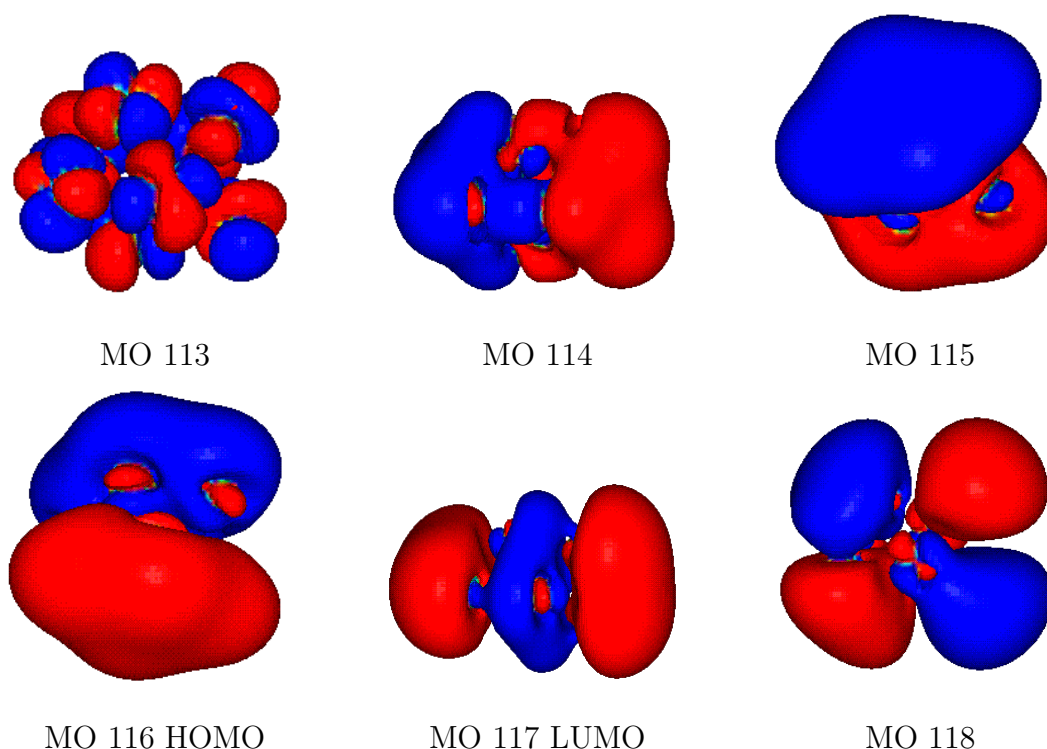


Abbildung 23: Molekülorbitale des  $\text{Cu}_7$ -Clusters.

Beim  $\text{Cu}_7$ -Cluster wird das fehlende dritte unbesetzte Orbital mit einer Knotenfläche besetzt. Abbildung 23 zeigt die  $\alpha$ -MOs des  $\text{Cu}_7$ . Deutlich sieht man, daß das  $\alpha$ -HOMO (MO 102) das fehlende dritte MO mit einer Knotenfläche ist. Die beiden darunterliegenden MOs sind die schon bekannten Clusterorbitale aus den vorherigen Bildern. Bis zum Cluster mit sechs Atomen waren die Systeme planar. Die bisher besetzten Orbita-

le sind daher stets mit ihren Orbitallappen in der Molekülebene ausgerichtet gewesen. Das dritte, bisher unbesetzte Clusterorbital, war dagegen mit seinen Orbitallappen in dem Raum ausgerichtet gewesen. Man sieht das z.B. an MO 61 beim  $\text{Cu}_4$ -Cluster in Abbildung 20. Da jetzt dieses Orbital besetzt werden muß, ist das der Grund, warum der  $\text{Cu}_7$ -Cluster nicht mehr planar aufgebaut ist. Ein planarer  $\text{Cu}_7$ -Cluster ist aufgrund dieser MO-Besetzung unwahrscheinlich und würde einen sehr großen Energieunterschied zum Minimum aufweisen. Der Grund für die Planarität der Cluster bis zum  $\text{Cu}_6$  liegt in der Besetzung der ausgedehnten Clusterorbitale mit einer Knotenfläche. Solange nur zwei orthogonal zueinander in einer Ebene liegende MOs besetzt werden, reicht es für die zugrundeliegende Struktur aus, planar zu sein. Erst die Besetzung des dritten orthogonalen MOs mit einer Knotenfläche erfordert eine räumliche Struktur. Dieses MO verschiebt die Dichte in den Raum. Damit das möglich ist, muß die Struktur entsprechend darauf reagieren. Die Bindungskontraktion bzw. Bindungsverlängerung beim Übergang zum  $\text{Cu}_7$ -Anion bzw. Kation kommt ebenfalls aus der Besetzung der Clusterorbitale. Im Kation ist das im  $\text{Cu}_7$  einfach besetzte HOMO nun unbesetzt. Die Struktur des Clusters reagiert sofort darauf, und die Bindung zwischen den Kappenatomen kontrahiert. Im Anion wird das MO doppelt besetzt, und um auf die Abstoßung der Elektronen zu reagieren, weitet sich die Bindung der Kappenatome auf.

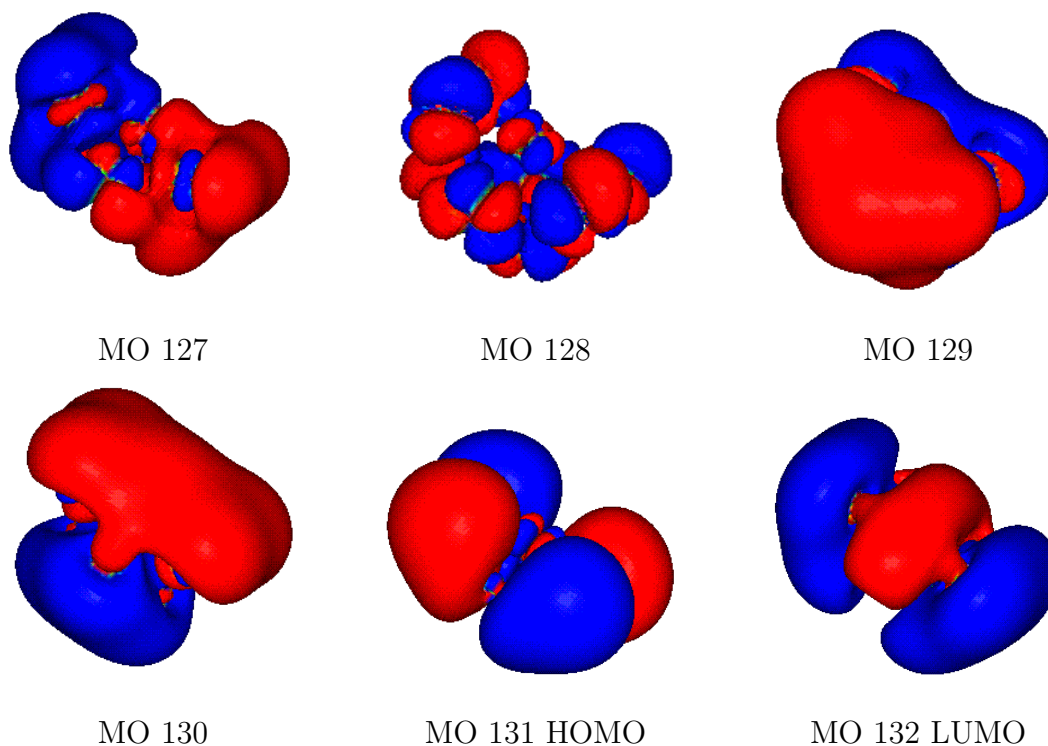
In Abbildung 24 sind die MOs des  $\text{Cu}_8$  dargestellt. Die drei höchsten besetzten MOs sind nun alle drei MOs mit einer Knotenfläche. Es sind MO 114 bis MO 116. Das LUMO (MO 117) besitzt bereits zwei Knotenflächen. Im Schalen-Modell der Metallcluster treten die magischen Zahlen 2, 8 und 18 auf. Sie entsprechen jeweils der maximal möglichen Zahl von s-Valenzelektronen, die eine Cluster-Schale besetzen. Die vollständige Besetzung einer Cluster-Schale führt zu einem besonders stabilen Cluster. Diesen Effekt findet man bei den Kupferclustern. Betrachtet man die Bindungsenergie pro Atom der Cluster in Abschnitt 5.2, so findet man keinen kontinuierlichen Anstieg, sondern jeweils Maxima bei zwei und acht Atomen, danach ein leichtes Absinken der Bindungsenergie pro Atom und danach erst wieder einen Anstieg zum  $\text{Cu}_{10}$ . Daß zeigt, daß die Cluster

Abbildung 24: Molekülorbitale des  $\text{Cu}_8$ -Clusters.

mit zwei und acht Atomen also besonders stabil sind. Wenn man die Untersuchung nun fortsetzt, so sollte man bei der Zahl von 18 Clusteratomen wieder ein derartiges Maximum finden. Die nun folgenden Atome müssen also Orbitale mit zwei Knotenflächen besetzen. Ein derartiger Aufbau ist bis zum  $\text{Cu}_{18}$  möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch nur die Cluster mit bis zu 10 Atomen untersucht.

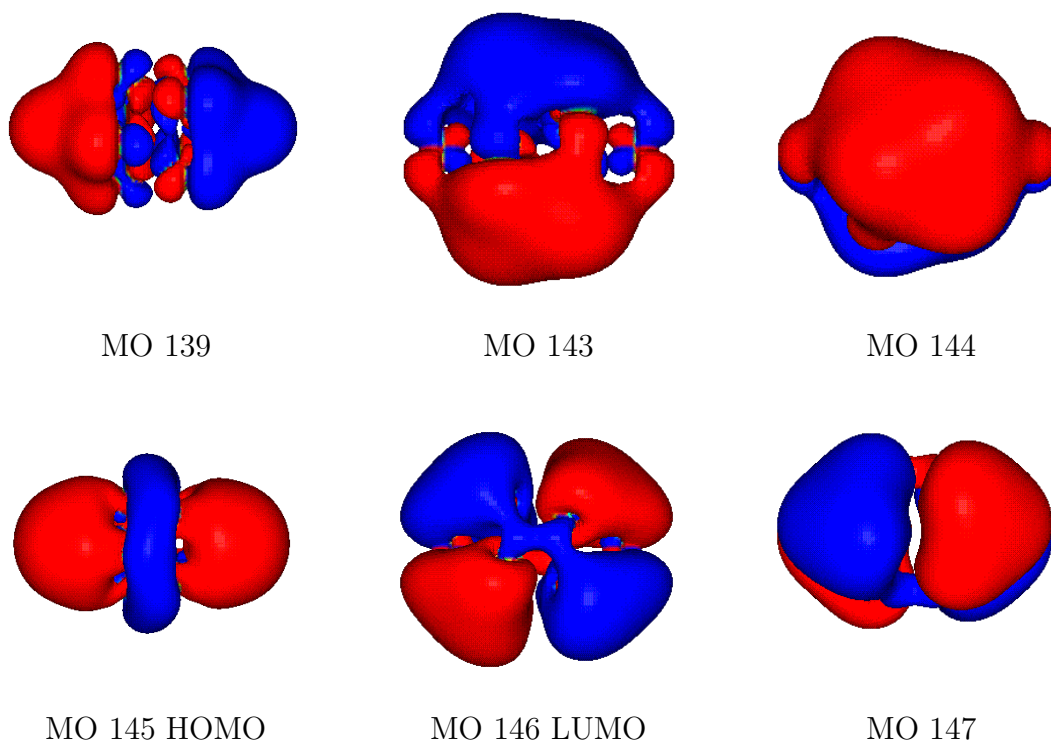
Ab dem  $\text{Cu}_9$ -Cluster werden nun die Orbitale mit zwei Knotenflächen besetzt. Die besetzten Orbitale mit einer Knotenfläche gehen nun in dem Bereich der unteren besetzten Orbitale auf, wie es schon mit dem s-Orbital beim  $\text{Cu}_2$  geschehen ist. Der Grund für das Aufbrechen der Clusterorbitale ist die atomare Lokalisierung in den 3d-Orbitalen. Abbildung 25 zeigt die  $\alpha$ -MOs des  $\text{Cu}_9$ -Clusters. Das  $\alpha$ -HOMO (MO 131) und alle weiteren unbesetzten MOs haben den vorhergesagten ausgedehnten Charakter mit zwei Knotenflächen. Sie sind also ebenfalls als Clusterorbitale im Sinne der vorangegangenen Definition anzusehen. Die Orbitale mit einer Knotenfläche befinden



Abbildung 25: Molekülorbitale des  $\text{Cu}_9$ -Clusters.

sich darunter (MO 127,129,130). Der Aufbau des  $\text{Cu}_9$ -Clusters kann leicht aus dem  $\text{Cu}_7$ -Cluster durch zweifache Überkappung vorgenommen werden. Die MOs verschieben sich entsprechend der hinzugekommenen Atome. Die etwas andere Anordnung der Atome im  $\text{Cu}_8$  wird vor dem Hintergrund der besonderen Stabilität des Clusters klar. Betrachtet man die MOs im  $\text{Cu}_8$ , so findet man eine symmetrische Orthogonalisierung im Raum der besetzten MOs. Das erklärt, warum ein  $\text{Cu}_7$ -Cluster, der an einer Stelle überkappt wird, derartig relaxiert.

Der Trend setzt sich beim  $\text{Cu}_{10}$  fort. In Abbildung 26 sieht man die MOs des Clusters. Das HOMO (MO 145) ist jetzt doppelt besetzt, und zeigt eindeutig zwei Knotenflächen. Dies ist wieder eins der vorab definierten Clusterorbitale. Es folgen im Raum der unbesetzten Orbitale weitere derartige Clusterorbitale. Unter dem HOMO liegen zwei besetzte MOs mit einer Knotenfläche (MO 143,144). Das dritte MO mit einer Knotenfläche ist bereits in den Bereich der lokalisierten Orbitale gesunken, es liegt jetzt bei

Abbildung 26: Molekülorbitale des  $\text{Cu}_{10}$ -Clusters.

MO 139. Des weiteren sieht man, daß bei diesem Clusterorbital sich der Charakter in der gewählten Darstellungsform bereits aufzulösen beginnt. Mit wachsender Clustergröße wird sich dieser Effekt verstärken, da dieser MO-Typ (Clusterorbital mit einer Knotenfläche) immer weniger von Bedeutung ist. Das gefundene Besetzungsschema der Clusterorbitale, bei dem die ausgedehnten Clusterorbitale mit einer Knotenfläche Stück für Stück vom  $\text{Cu}_3$  bis zum  $\text{Cu}_8$  besetzt werden, erklärt, warum die Cluster bis zum  $\text{Cu}_6$  planar sind. Erst die Besetzung des dritten orthogonalen Clusterorbitals mit einer Knotenfläche beim  $\text{Cu}_7$  erfordert das Vorhandensein einer räumlichen Struktur. Die kleineren Systeme bleiben aufgrund der Orthogonalisierung in der Ebene planar, da sich die elektronische Dichte hier nicht in Form einer entsprechende MO-Besetzung in die dritte Dimension ausdehnt und die Struktur dem nicht folgen muß. Den Effekt der Rückkopplung der MO-Besetzung auf die Struktur findet man ebenfalls bei den geladenen Clustern. Auch ihre Struktur kann man durch die Betrachtung der Clusterorbitale

erklären.

Die Analyse der MOs zeigt, daß sich die Molekülorbitale der Cluster in das Schalen-Modell der Cluster [91] einfügen. Auf der einen Seite besitzt jeder Metallcluster einen individuellen Satz von Molekülorbitalen, die sich jedoch ihrer Form nach in zwei Typen aufspalten lassen. Der erste Typ der MOs zeigt ein extrem starkes Knotenverhalten und ist entsprechend an den jeweiligen Atomen lokalisiert. Der zweite Typ von MOs ist weit über den Cluster ausgedehnt. Dieser Typ wird als Clusterorbital bezeichnet. Das Knotenverhalten dieser Clusterorbitale entspricht genau den im Schalen-Modell der Cluster angenommenen Drehmomentquantenzahlen der Clusterschalen. Mit wachsender Clustergröße dehnen sich die Cluster immer weiter aus. Sie nehmen mehr und mehr eine kugelförmige oder ellipsoide Form an.

Die Verknüpfung der Clusterstruktur mit dem Schalen-Modell ist möglich. Die definierten Clusterorbitale können mit den Clusterschalen verglichen werden. Die Vorhersage der Clusterschalen nach dem Clemenger-Nilsson Modell [91] findet man unmittelbar in den Clusterstrukturen wieder. Nach diesem Modell ist die abgeschlossene p-Schale für  $\text{Cu}_8$  kugelförmig. Die Struktur des  $\text{Cu}_8$ -Clusters in  $C_{2v}$ -Symmetrie paßt in eine derartige Kugelsphäre, die  $D_{2d}$ -Struktur dagegen nicht, sie paßt nur in eine ellipsoide Sphäre. Der  $\text{Cu}_{10}$ -Cluster weist dagegen durch die seitlichen Überkappungen der  $\text{Cu}_8$ -Untereinheit eine ellipsoide Form auf, die auch im Modell vorhergesagt wird. Die Füllung der d-Schale in diesem Modell soll beim  $\text{Cu}_{18}$  wieder zu einer Kugelsphäre führen.

Das Verhalten der Bindungsenergie pro Atom mit ihren Maxima bei 2 und 8 Atomen ist jeweils mit dem Abschluß einer Clusterschale vergleichbar. In der Besetzung der MOs äußert sich dies in der vollständigen Besetzung der Clusterorbitale mit einer Knotenfläche. Die Oszillation der Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten [97] der Kupfercluster wird ebenfalls, wie im Schalen-Modell vorhergesagt, durch die Besetzung der Clusterorbitale hervorgerufen. Bei gerader Atomzahl sind die jeweiligen Clusterorbitale doppelt besetzt. Hier findet man eine höhere Ionisierungsenergie, als

bei ungerader Atomzahl. Dann liegen jeweils einfach besetzte Clusterorbitale vor, die leichter zu ionisieren sind. Dementsprechend ist die Elektronenaffinität bei Systemen mit ungerader Atomzahl und jeweils einem nur einfach besetzten Clusterorbital höher als bei Clustern mit gerader Atomzahl und doppelt besetzten Clusterorbitalen.

### 5.3.2 Topologie des molekularen elektrostatischen Potentials der Kupfercluster

Die kritischen Punkte (critical points, CP) des molekularen elektrostatischen Potentials (MESP) sind die Punkte, an denen die ersten Ableitungen des MESP verschwinden. Das MESP ( $U$ ) ist eine Funktion des Ortes ( $\mathbf{R}$ ) im Raum. Entsprechend der Eigenwerte der zugehörigen Hessematrix ( $\mathbf{H}^U$ ) des MESP ( $U(\mathbf{R})$ ) am Ort des kritischen Punkts ( $\mathbf{R}_{\text{CP}}$ ) mit den Elementen:

$$H_{\text{ab}}^U = \left( \frac{\partial^2 U(\mathbf{R})}{\partial R_a \partial R_b} \right)_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_{\text{CP}}} \quad (5.1)$$

können die kritischen Punkte charakterisiert werden [74]. Die Tabelle 23 gibt einen Überblick über die Bezeichnung der kritischen Punkte und ihre Bedeutung.

Tabelle 23: Klassifizierung der kritischen Punkte nach Rang ( $r$ ), Signatur ( $s$ ) und dem Vorzeichen des Potentialwerts (+/-).

Bezeichnung ( $r, s$ )	Bedeutung	Interpretation
(3,+3)	lokales Minimum	
	bei +(3, +3)	innerhalb einer Käfigstruktur
	bei -(3, +3)	einsames Elektronenpaar, $\pi$ -System
(3,+1)	Sattelpunkt	
	bei +(3, +1)	innerhalb einer Ringstruktur
	bei -(3, +1)	Sattel zwischen -(3, +3)
(3,-1)	Sattelpunkt	
	bei +(3, -1)	Bindung zwischen Kernen
	bei -(3, -1)	Sattel zwischen negativen Regionen
(3,-3)	lokales Maximum	nur an den Kernen (Attraktoren)

Das Vorzeichen vor den Klammern entspricht dem Vorzeichen des Potentialwertes am kritischen Punkt. Die Zahlen in Klammern bezeichnen den Rang ( $r$ ) und die Signatur

(*s*) der Hessematrix am kritischen Punkt. Die Signatur ist die algebraische Summe der Vorzeichen der Eigenwerte der Hessematrix. Die Hessematrix am Ort eines Minimums besitzt drei positive Eigenwerte, die Signatur ist in diesem Fall +3. Im Falle von Sattelpunkten erster Ordnung ist ein Eigenwert negativ, die Signatur in diesem Fall +1 und bei Sattelpunkten zweiter Ordnung besitzt die zugehörige Hessematrix zwei negative Eigenwerte, die Signatur ist  $-1$ . Es treten also vier verschiedene Arten von kritischen Punkten in der Topologie des MESP auf. Ausgehend von der Poisson-Gleichung kann analytisch gezeigt werden, daß lokale Maxima mit Ausnahme an den Orten der Kerne nicht in der Topologie des MESP auftreten [99]. Da die Kerne als positive Punktladungen angesetzt werden, treten an den Kernkoordinaten Singularitäten mit positiven unendlichen elektrostatischem Potential auf. Für die topologische Untersuchung können diese Singularitäten mit lokalen Maxima beschrieben werden. Dies bedeutet topologisch, daß nur die Kerne als Attraktoren für die negativ geladenen Elektronen wirken können. Dies unterscheidet die Topologie des MESP z.B. von der Topologie der zweiten Ableitungen der Dichte [100,101]. Außer an den beschriebenen lokalen Maxima an den Kernen können die anderen kritischen Punkte des MESP sowohl mit positivem, als auch mit negativem Potential erscheinen. Eine detaillierte Interpretation der CP wurde bereits in [3,102] gegeben. Die Zuordnung der kritischen Punkte zu Strukturelementen, wie Bindungen, einsamen Elektronenpaaren oder  $\pi$ -Bindungen wurde durch Untersuchungen mit Hartree-Fock- [99,103,104] und DFT-Methoden [74, 105] gefunden. Viele weitere Untersuchungen zur Topologie des MESP haben geholfen, die Topologie des MESP von Molekülen zu verstehen [106–111].

Das Auftreten von  $+(3,-1)$ -Sattelpunkten kann mit dem Vorhandensein einer Bindung gleichgesetzt werden. Die Topologie der Strukturformel eines Moleküls oder Clusters ist also durch die lokalen Maxima an den Kernen und die  $+(3,-1)$ -Sattelpunkte zwischen den Kernen eindeutig beschrieben. Dies erlaubt die Abbildung der MESP-Topologie auf die Strukturformeln im Sinne von Lewis [112]. Zusätzlich können  $+(3,+1)$ -Sattelpunkte und  $+(3,+3)$ -Minima mit positivem Potential auftreten. Die  $+(3,+1)$ -Sattelpunkte sind

charakteristisch für Ringsysteme. Diese Art von Sattelpunkten tritt innerhalb eines durch  $+(3,-1)$ -Sattelpunkte gebildeten Ringsystems auf. Die  $+(3,+3)$ -Minima sind dagegen charakteristisch für Käfigsysteme. Mit diesen kritischen Punkten mit positivem Potential kann die Bindungsstruktur eines Metallclusters vollständig beschrieben werden.

Analog dazu können die entsprechenden kritischen Punkte mit negativem Potential interpretiert werden. In Molekülen wird einem  $-(3,+3)$ -Minimum ein einsames Elektronenpaar in der Lewis-Schreibweise zugeordnet. Sie beschreiben freie Elektronendichte, die auch bei Metallclustern gefunden wird. Die Minima sind über Sattelpunkte vom Typ  $-(3,+1)$  und  $-(3,-1)$  miteinander verknüpft, wobei  $-(3,+1)$ -Sattelpunkte zwischen einzelnen Minima sind und  $-(3,-1)$ -Sattelpunkte zwischen Regionen mit negativem Potential auftreten.

Die Abbildungen 27 bis 35 zeigen die kritischen Punkte des molekularen elektrostatischen Potentials der Kupfercluster.

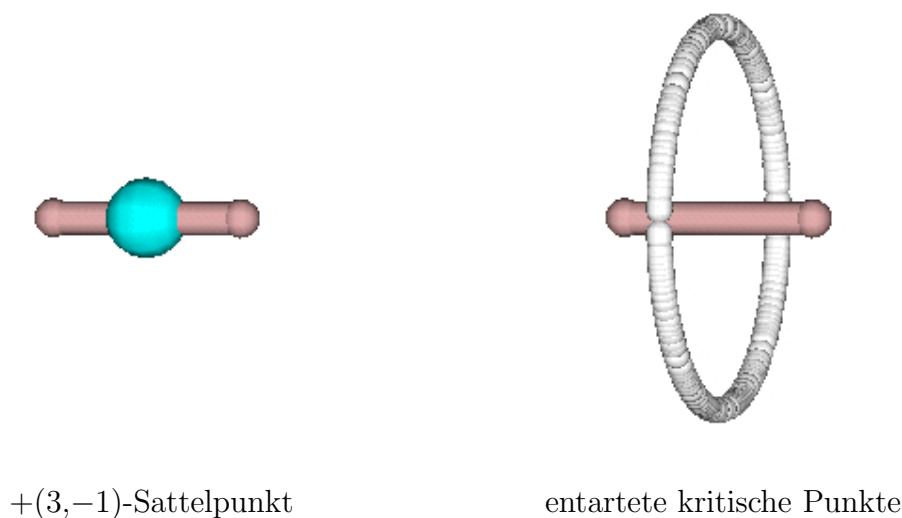


Abbildung 27: Kritische Punkte des  $\text{Cu}_2$ -Clusters.

Im  $\text{Cu}_2$ -Cluster in Abbildung 27 tritt neben den Kernen nur ein  $+(3,-1)$ -Sattelpunkt zwischen den Kupferatomen auf. Er charakterisiert die Bindung zwischen den Atomen. Um das System herum befindet sich ein Ring von entarteten kritischen Punkten mit

negativem Potential. Ein derartiger Ring von entarteten CPs ist charakteristisch für lineare Moleküle und wird z.B. auch beim Acetylen gefunden [74].

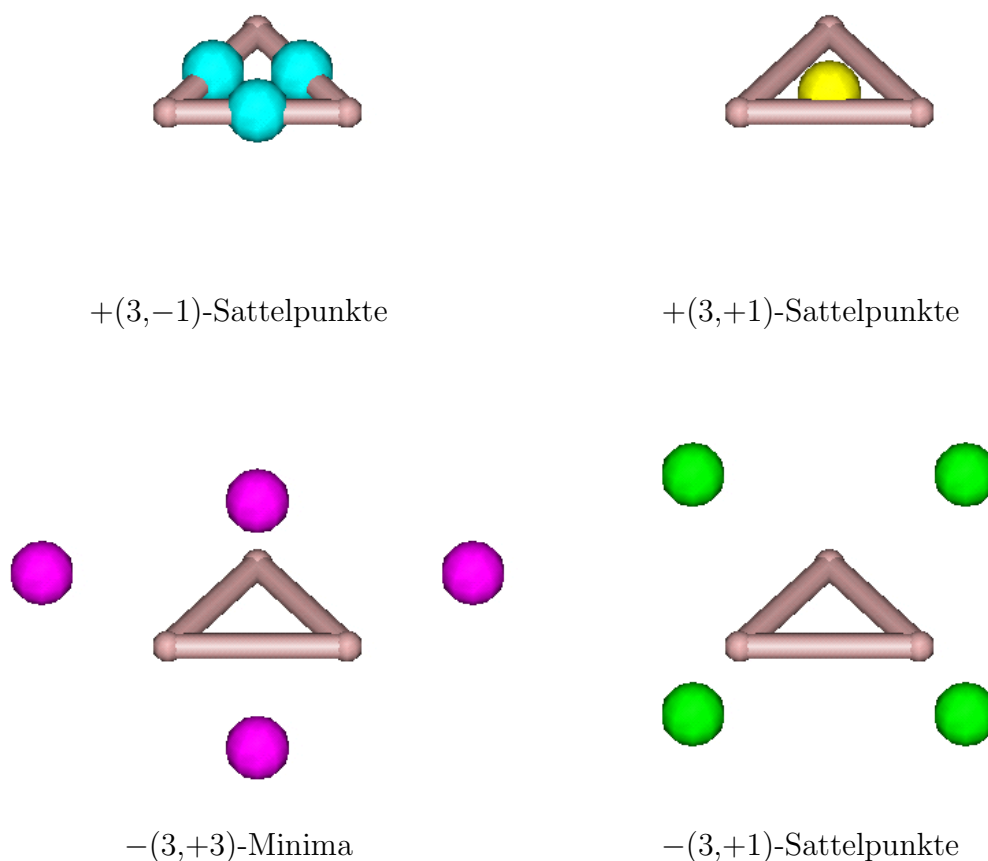


Abbildung 28: Kritische Punkte des  $\text{Cu}_3$ -Clusters.

Im Falle des  $\text{Cu}_3$ -Clusters in Abbildung 28 sind alle drei Atome über je einen  $+(3,-1)$ -Sattelpunkt miteinander verknüpft. Zusätzlich kann man einen  $+(3,+1)$ -Sattelpunkt zuordnen. Er liegt innerhalb des von den drei Atomen gebildeten Ringes. Es treten insgesamt vier Minima vom Typ  $-(3,+3)$  auf. Zwei dieser Minima liegen zentriert oberhalb und unterhalb der Dreiecksfläche, zwei Minima liegen weiter außerhalb. Wie die noch folgenden Kupfercluster zeigen werden, treten  $-(3,+3)$ -Minima bei Kupferclustern grundsätzlich oberhalb entsprechender Dreiecksflächen auf. Die Verbindungs-



punkte der Minima werden durch die  $-(3,+1)$ -Sattelpunkte gebildet.

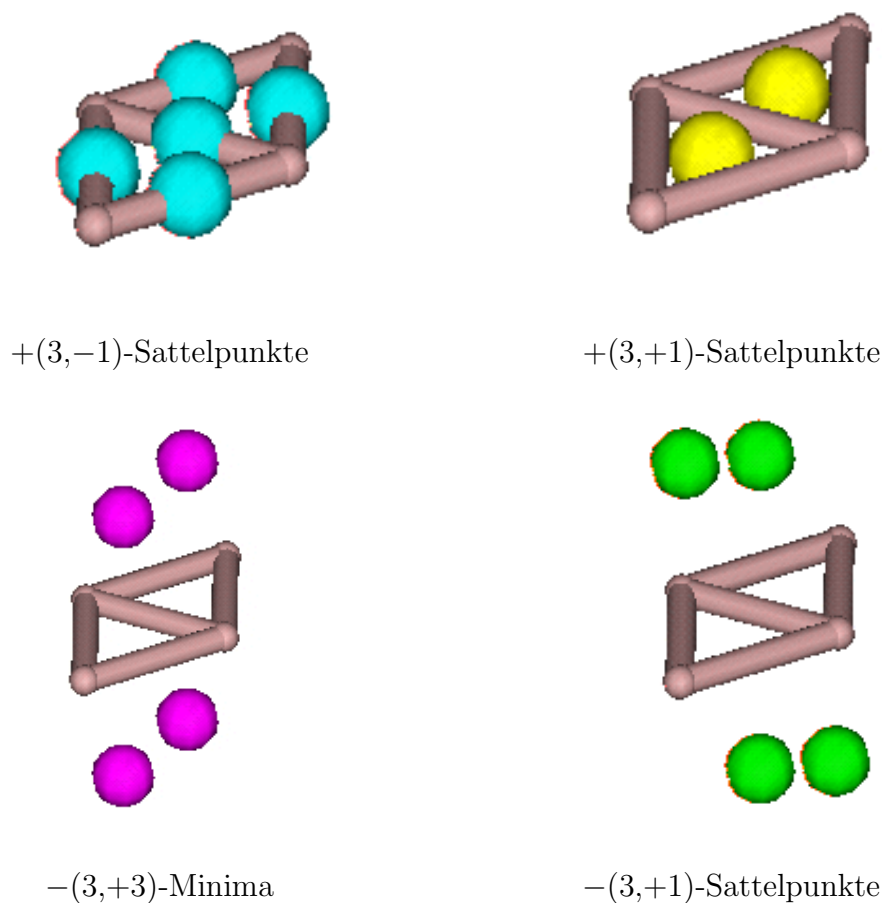
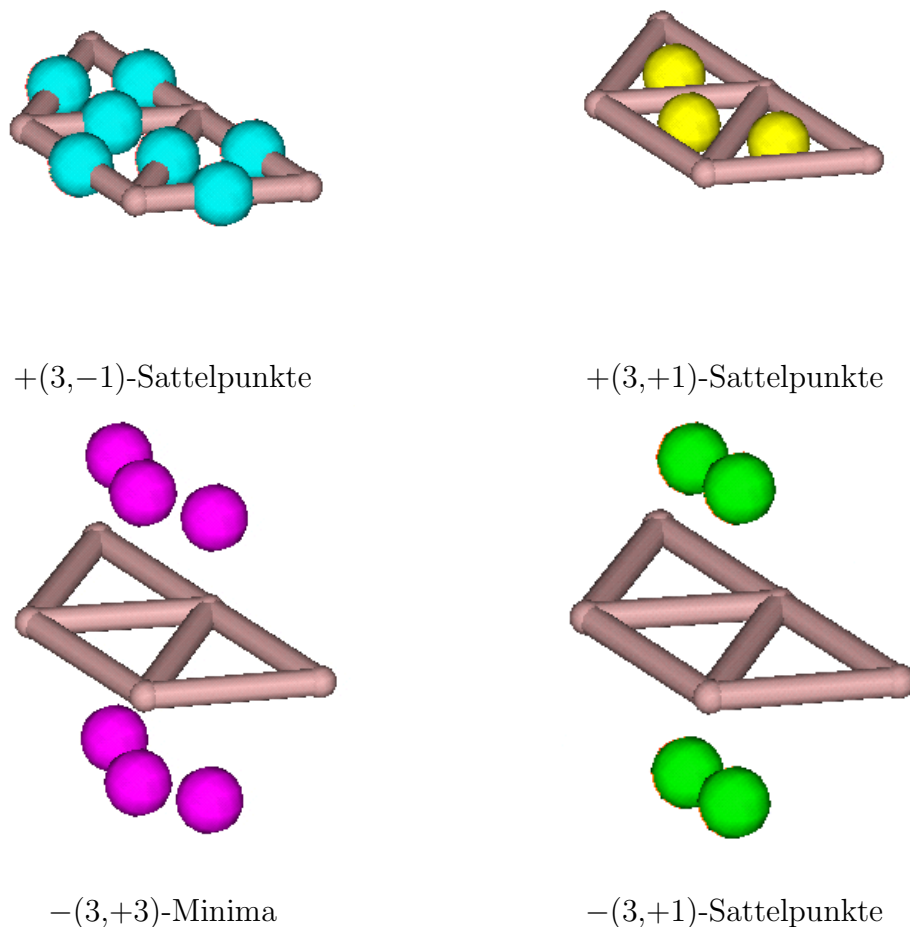


Abbildung 29: Kritische Punkte des  $\text{Cu}_4$ -Clusters.

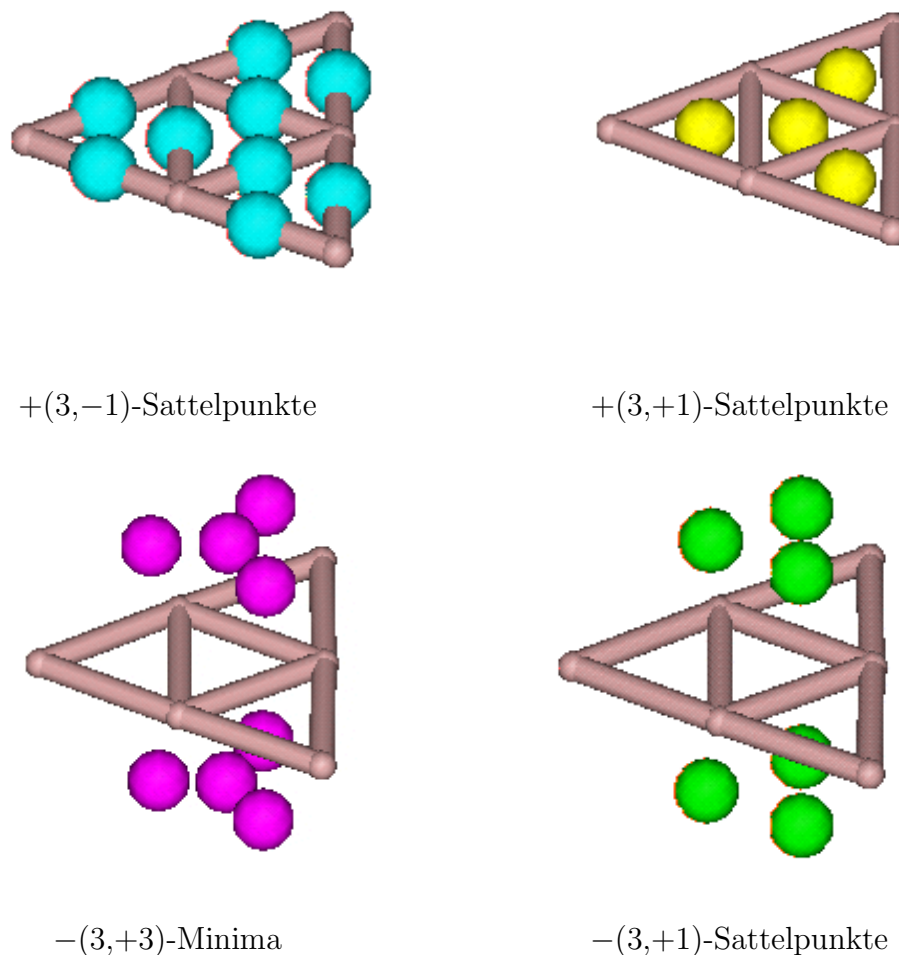
Beim  $\text{Cu}_4$ -Cluster aus Abbildung 29 findet man fünf  $+(3,-1)$ -Sattelpunkte, die die Bindungen im  $\text{Cu}_4$  charakterisieren. Dazu passend findet man zwei  $+(3,+1)$ -Sattelpunkte, die die beiden Ringe der  $\text{Cu}_3$ -Teilesegmente charakterisieren. Oberhalb und unterhalb dieser Dreiecke findet man je zwei Minima in Form von  $-(3,+3)$ -Minima. Diese beiden oberhalb und unterhalb liegenden Minima sind nun nicht durch einen, sondern durch je zwei  $-(3,+1)$ -Sattelpunkte miteinander verbunden.

Der  $\text{Cu}_5$ -Cluster in Abbildung 30 besitzt ebenfalls  $+(3,-1)$ - und  $+(3,+1)$ -Sattelpunkte mit positivem Potential und  $-(3,+3)$ -Minima und  $-(3,+1)$ -Sattelpunkte mit negati-

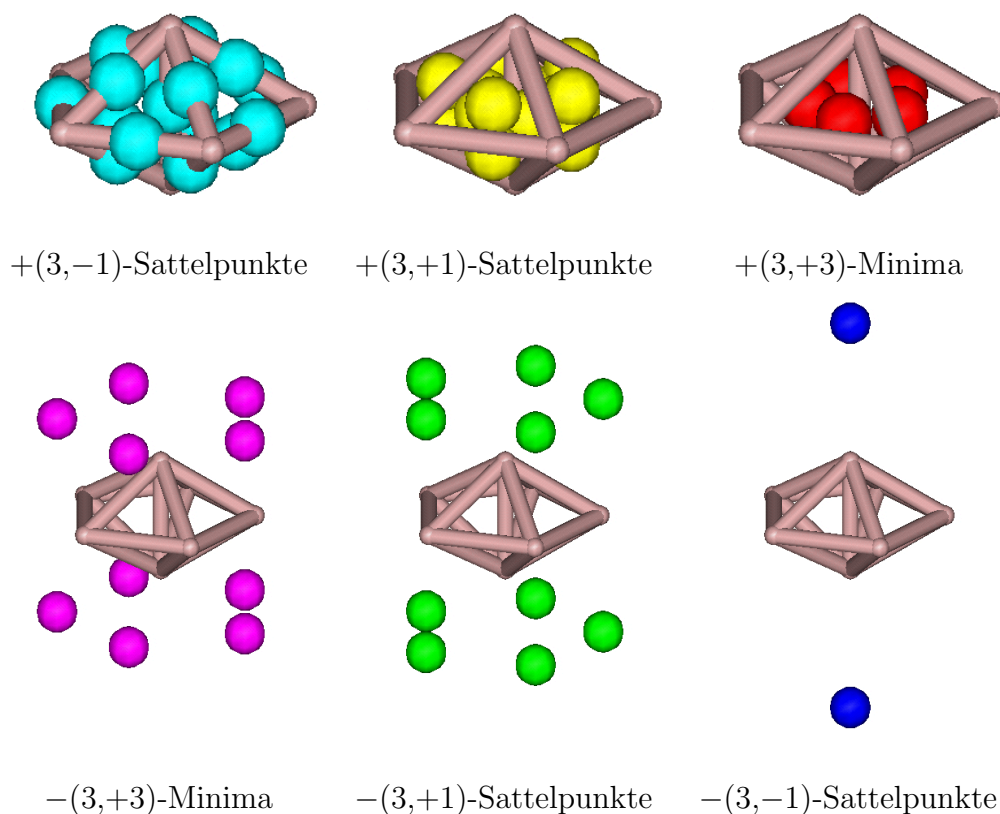
Abbildung 30: Kritische Punkte des  $\text{Cu}_5$ -Clusters.

vem Potential. Die sieben  $+(3,-1)$ -Sattelpunkte beschreiben die Clusterbindungen, und drei  $+(3,+1)$ -Sattelpunkte beschreiben die gebildeten Kupfedreiecke. Oberhalb und unterhalb der Dreiecke liegen insgesamt sechs Minima vom Typ  $-(3,+3)$ , die über je zwei  $-(3,+1)$ -Sattelpunkte miteinander verknüpft sind.

Der planare  $\text{Cu}_6$ -Cluster zeigt eine für planare Cluster typische Verteilung der kritischen Punkte. Neun  $+(3,-1)$ -Sattelpunkte kennzeichnen die Bindungen zwischen den Atomen, und vier  $+(3,+1)$ -Sattelpunkte beschreiben die Dreiringe. Oberhalb und unterhalb der Ebene liegt über jedem Dreieck ein Minimum vom Typ  $-(3,+3)$ . Die vier Minima jeder Seite sind über drei  $-(3,+1)$ -Sattelpunkte verknüpft.

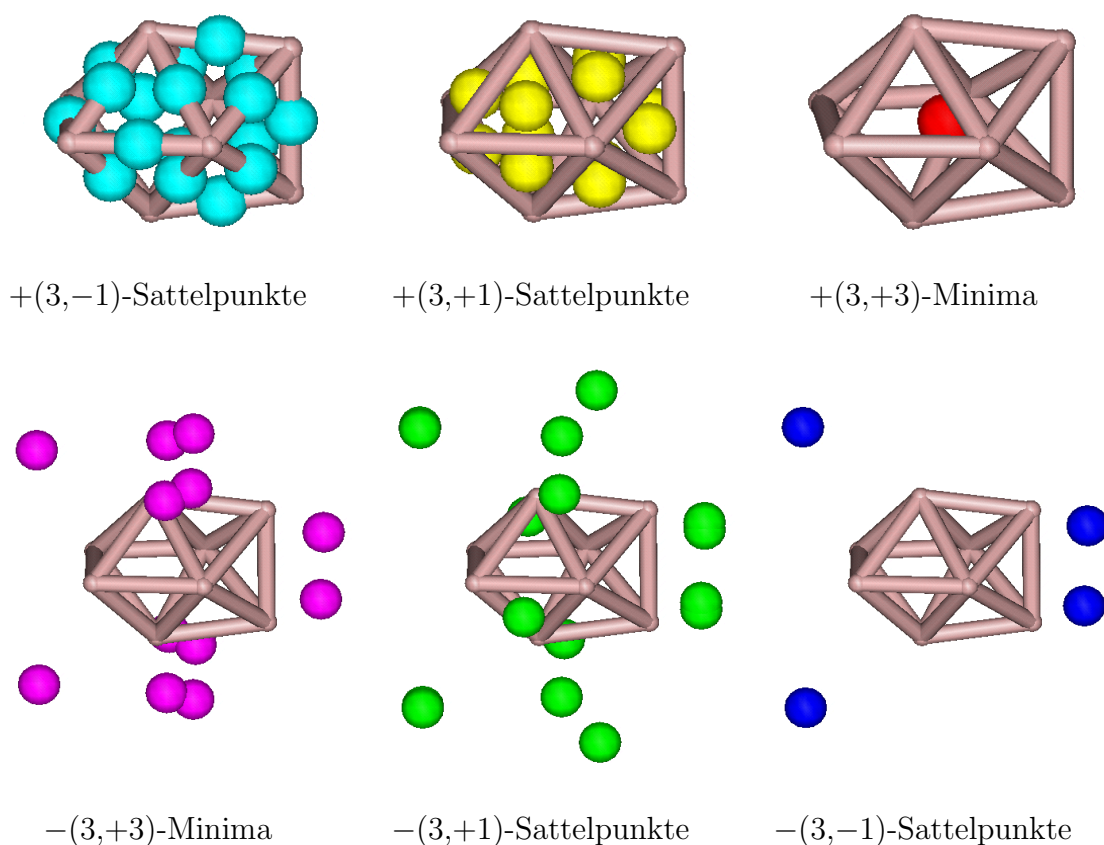
Abbildung 31: Kritische Punkte des  $\text{Cu}_6$ -Clusters.

Mit dem  $\text{Cu}_7$ -Cluster werden die Strukturen dreidimensional. Dies findet sich auch in den kritischen Punkten des MESP wieder. Man findet nun alle sechs möglichen kritischen Punkte. In Abbildung 32 sind die kritischen Punkte für den  $\text{Cu}_7$ -Cluster dargestellt. Sechzehn  $+(3,-1)$ -Sattelpunkte beschreiben die Bindungen des Clusters, einer pentagonalen Bipyramide. Ein  $+(3,-1)$ -Sattelpunkt liegt innerhalb des Clusters zwischen den beiden Kappenatomen. Dies kennzeichnet eindeutig, daß zwischen den beiden Kappenatomen eine Bindung besteht. Dadurch liegt kein einzelner Käfig vor, sondern ein Addukt von fünf kleineren Käfigen. Dementsprechend findet man auch hier

Abbildung 32: Kritische Punkte des  $\text{Cu}_7$ -Clusters.

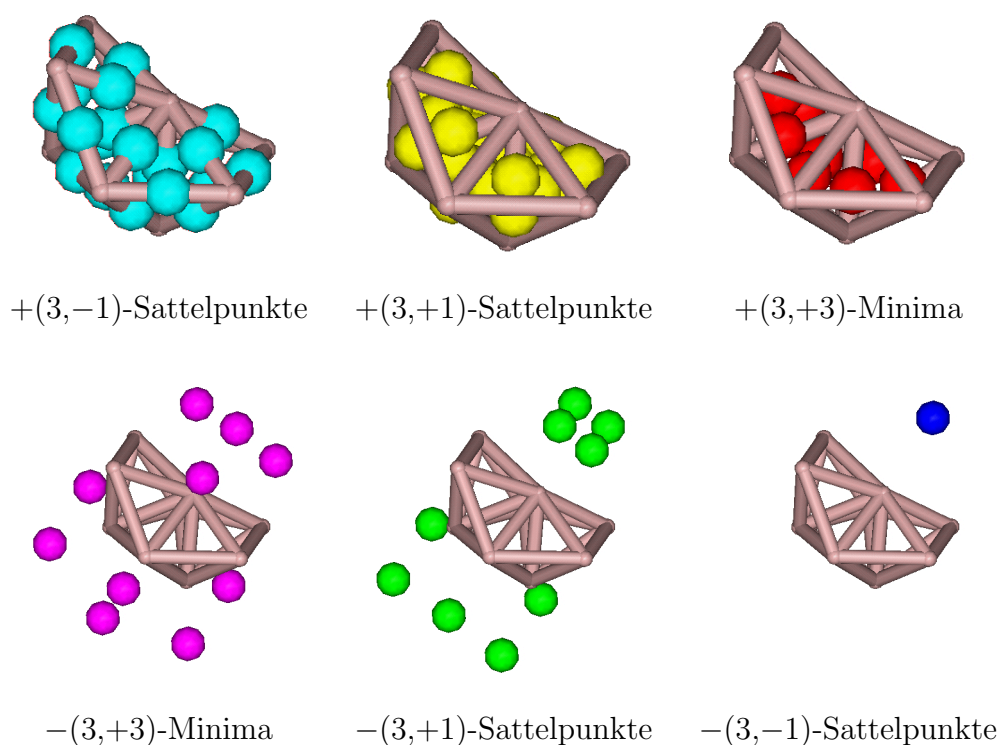
fünf  $+(3,+3)$ -Minima jeweils im Zentrum der fünf kleinen Käfige. Sie werden begrenzt durch entsprechende Dreiecksflächen, die durch je einen  $+(3,+1)$ -Sattelpunkt charakterisiert werden. Außerhalb des Clusters findet man oberhalb jeder Dreiecksfläche je ein Minimum vom Typ  $-(3,+3)$ , wovon je zwei Minima über einen  $-(3,+1)$ -Sattelpunkt verbunden sind. Oberhalb der Kappenatome liegt schließlich in etwas größerem Abstand der noch fehlende  $-(3,-1)$ -Sattelpunkt. Diese Art von Punkten findet man einschließlich bis zum untersuchten  $\text{Cu}_{10}$ -Cluster oberhalb exponierter Stellen, wie z.B. Kappenatome. Sie übernehmen hier die Funktion von Verbindungspunkten von Regionen mit negativem Potential des MESP.

Die kritischen Punkte des  $\text{Cu}_8$ -Clusters aus Abbildung 33 zeigen, daß es sich bei diesem Cluster nun wirklich um einen einzigen Käfig handelt. Es tritt ein  $+(3,+3)$ -Minimum im Zentrum des Clusters auf. Innerhalb des Clusters findet man keine  $+(3,-1)$ - oder

Abbildung 33: Kritische Punkte des  $\text{Cu}_8$ -Clusters.

$+(3,+1)$ - Sattelpunkte. Der Käfig wird von 12 Dreiecksflächen begrenzt, die durch entsprechende  $+(3,+1)$ -Sattelpunkte gebildet werden. Der Cluster besitzt 18 Bindungen entsprechend der 18 gefundenen  $+(3,-1)$ -Sattelpunkte. Jede der 12 Dreiecksflächen besitzt außerhalb ein Minimum von Typ  $-(3,+3)$ , die durch  $-(3,+1)$ -Sattelpunkte verknüpft sind. Über vier weiter außerhalb liegende  $-(3,-1)$ -Sattelpunkte sind die Regionen negativen Potentials untereinander verknüpft.

Beim  $\text{Cu}_9$ -Cluster in Abbildung 34 wird die Struktur durch  $+(3,-1)$ -Sattelpunkte, die die Bindungen charakterisieren,  $+(3,+1)$ -Sattelpunkte, die die einzelnen Dreiringe beschreiben und  $+(3,+3)$ -Minima, die die Gerüstkäfige charakterisieren, aufgebaut. Wie beim  $\text{Cu}_7$ -Cluster liegt kein Einzelkäfig, sondern ein Satz von 8 Käfigen vor. Oberhalb der Dreiecksflächen findet man wie gewohnt  $-(3,+3)$ -Minima, und die Minima sind über  $-(3,+1)$ -Sattelpunkte verknüpft. Der Cluster entstand durch Überkappung

Abbildung 34: Kritische Punkte des  $\text{Cu}_9$ -Clusters.

zweier benachbarter Dreiecksflächen des  $\text{Cu}_7$ . Man findet beim  $\text{Cu}_9$  nun oberhalb des durch die Überkappung exponierten oberen Kappenatoms des  $\text{Cu}_7$ -Untergerüsts einen einzelnen  $-(3,-1)$ -Sattelpunkt. Bedingt durch die Orientierung der Dreiecksflächen in diesem Bereich, findet man nicht über jeder Dreiecksfläche ein Minimum. Es fallen je zwei Minima zu einem zusammen. Dadurch liegen auch die vier  $-(3,+1)$ -Sattelpunkte sehr dicht zusammen. In direkter Verlängerung liegt nun der  $-(3,-1)$ -Sattelpunkt. Er stellt den Übergangspunkt zum auf der anderen Seite gelegenen Bereich negativen Potentials dar.

Die kritischen Punkte des  $\text{Cu}_{10}$ -Clusters in Abbildung 35 zeigen, daß es sich hier wieder um einen Einzelkäfig mit einem  $+(3,+3)$ -Minimum im Inneren handelt. Jede umgebende Dreiecksfläche besitzt einen  $+(3,+1)$ -Sattelpunkt in der Mitte, der den Dreiring charakterisiert. Zwischen je zwei Atomen der Käfigoberfläche liegt ein  $+(3,-1)$ -

Sattelpunkt, der die Bindungen zwischen den Atomen beschreibt. Oberhalb der Dreiecksflächen erscheint je ein  $-(3,+3)$ -Minimum und aufgrund der großen Zahl von Verknüpfungsmöglichkeiten der Minima eine entsprechend große Zahl von  $-(3,+1)$ -Sattelpunkten. Außerhalb des Clusters über den beiden Kappenatomen liegt je ein  $-(3,-1)$ -Sattelpunkt als Verbindungspunkt der negativen Potentialbereiche des ME-SP.

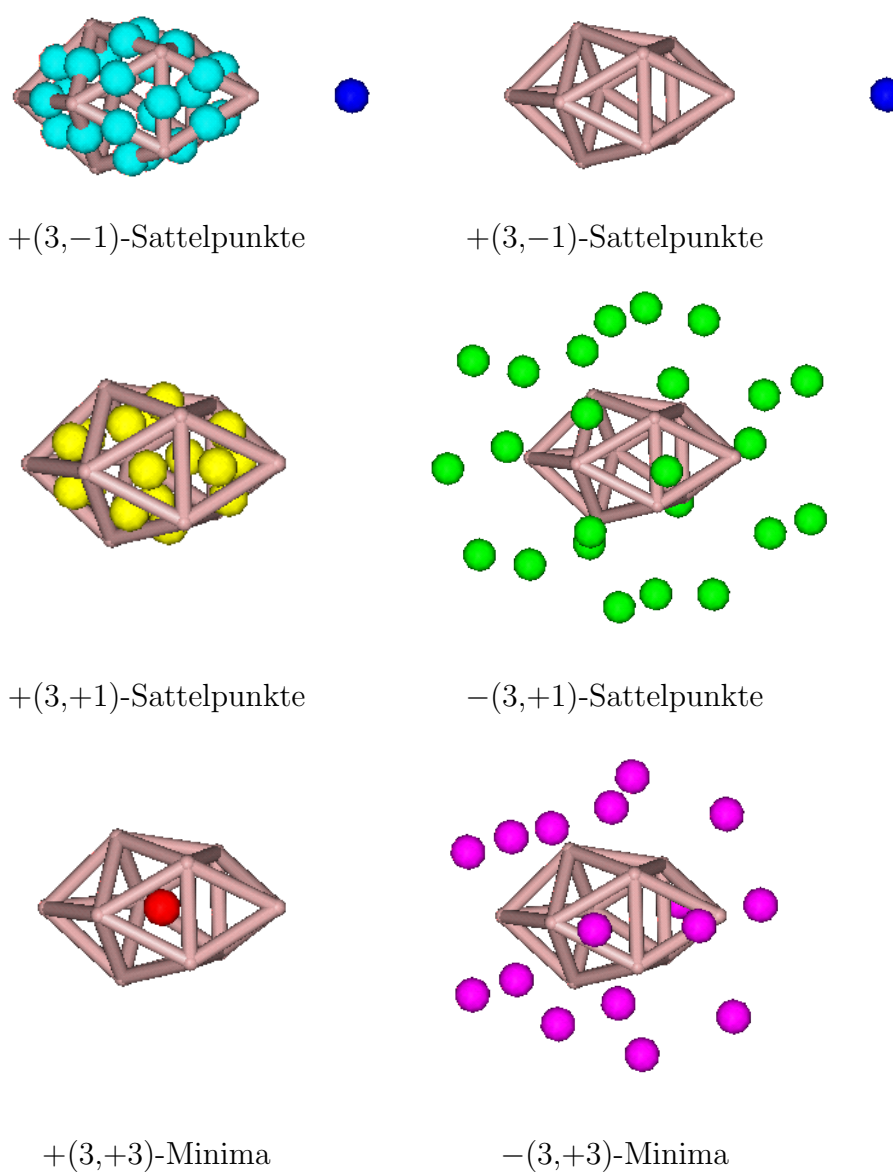


Abbildung 35: Kritische Punkte des  $\text{Cu}_{10}$ -Clusters.

Die Analyse der kritischen Punkte der Kupfercluster hat gezeigt, daß die Bindungsverhältnisse der Cluster mit Hilfe der kritischen Punkte des MESP sehr gut analysiert werden können. Bindungen, Ringe und Käfige besitzen genauso wie einsame Elektronenpaare in Molekülen charakteristische Punkte, die sich im Potential widerspiegeln und in Form der kritischen Punkte gefunden werden. Damit geben die kritischen Punkte des MESP die Struktur der Kupfercluster wieder.  $+(3,-1)$ -Sattelpunkte charakterisieren die Bindungen, und Ringe werden durch  $+(3,+1)$ -Sattelpunkte gekennzeichnet.  $+(3,+3)$ -Minima schließlich charakterisieren Käfige. Liegt ein planares System vor, so findet man dementsprechend keine derartigen Minima mit positivem Potential. Die Verteilung negativer Ladung um den Cluster werden durch zusätzlich auftretende kritische Punkte charakterisiert und können ebenfalls mit interpretiert werden. Einsame Elektronenpaare und  $\pi$ -Bindungen in Molekülen werden durch  $-(3,+3)$ -Minima gekennzeichnet. Bei den Kupferclustern findet man diese Art von Minima oberhalb der Dreiecksflächen planarer Systeme bzw. außerhalb der dreidimensionalen Systeme. Das zeigt, daß bei den Clustern die elektronische Dichte nach außen gerichtet ist. Charakteristischer Unterschied zwischen planaren und dreidimensionalen Clustern ist das Auftreten der möglichen kritischen Punkte. Bei dreidimensionalen Clustern findet man alle sechs möglichen kritischen Punkte, bei planaren Systemen nur vier. Da bei planaren Systemen keine Käfige auftreten können, findet man dementsprechend keine  $+(3,+3)$ -Minima. Ebenfalls zeigen planare Cluster keine  $-(3,-1)$ -Sattelpunkte. Diese Punkte verbinden Regionen mit negativem MESP im Raum, z.B. oberhalb von den Kappentomen beim  $\text{Cu}_7$  oder  $\text{Cu}_{10}$ . Im Falle der planaren Cluster, z.B.  $\text{Cu}_5$  oder  $\text{Cu}_6$  sind die negativen Regionen jedoch durch das positive Kerngerüst weit voneinander getrennt, so daß diese Art kritischer Punkte nicht auftreten kann.

Die in [3,102] gezeigte Anwendung der Poincaré-Hopf-Beziehung [113] auf das MESP, die die Beurteilung der Konsistenz eines Satzes von kritischen Punkten ermöglicht, wird in diesem Zusammenhang in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt. An dieser Stelle kann bereits berichtet werden, daß die gefundenen Sätze kritischer Punkte der Kupfer-



cluster konsistent sind und alle möglichen kritischen Punkte gefunden wurden. Die entsprechenden Ergebnisse werden in einer späteren Arbeit berichtet [114].

Die Ergebnisse der Untersuchung der kritischen Punkte lassen den Schluß zu, daß diese Befunde nicht nur für Kupfercluster gültig sind, sondern für alle Arten von Metallclustern. Von besonderem Interesse ist daher das weitere Wachstum der Clusterstrukturen. Bei 18 Clusteratomen ist ein erneuter Schalenabschluß zu erwarten. Der Cluster wird also ebenfalls ein Bindungsenergiemaximum aufweisen, und die Struktur des Clusters wird ebenfalls kugelförmig sein.

## 5.4 Separationsenergien und Fragmentationskanäle kationischer Cluster

Experimentelle Untersuchungen von Kupferclustern sind aufgrund des Aufwandes, der nötig ist, um die Metallcluster herzustellen und ihre Eigenschaften zu messen, relativ selten. So existieren bis heute z.B. experimentelle Ionisierungsenergien für Kupfercluster nur für das Dimer und das Trimer [78]. Weitere experimentelle Untersuchungen wurden an Kupferclustern zu Elektronenaffinitäten und Separationsenergien durchgeführt [5,6,79–82]. Unter der Separationsenergie versteht man die Energie, die nötig ist, einen Cluster in zwei oder mehr Fragmente zu spalten. Die Messungen zu den Separationsenergien positiv geladener Metallcluster wurden bisher in zwei Arbeiten behandelt [5,6]. In dieser Arbeit können die experimentellen Werte mit berechneten Separationsenergien verglichen werden. Im Experiment werden positiv geladene Cluster durch Laserverdampfung hergestellt und in einer magnetischen Falle aufbewahrt. Diese Cluster zerfallen bei Stoßanregung spontan unter Abgabe eines Kupferatoms (Monomerzerfall) oder Abgabe eines neutralen  $\text{Cu}_2$  (Dimerzerfall). Die genauen experimentellen Abläufe sind in der Literatur beschrieben [6]. Im Experiment wurden diese Fragmentationskanäle und die zugehörigen Separationsenergien für Metallcluster (Cu, Ag, Au, Pt) mit bis zu 25 Atomen durchgeführt. Es wurden sowohl einfach als auch zweifach positiv geladene Cluster untersucht. In unseren Rechnungen haben wir uns zunächst auf die einfach positiv geladenen Cluster beschränkt. Die Berechnung der Separationsenergie erfolgt für den Monomer- und Dimerzerfall aus den Bindungsenergien nach folgenden Gleichungen:

$$D(n^+, 1^0) = E_B(n^+) - E_B([n-1]^+) \quad (5.2)$$

$$D(n^+, 2^0) = E_B(n^+) - E_B([n-2]^+) - E_B(2) \quad (5.3)$$

Dabei bedeutet  $D(n^+, m^0)$  die Separationsenergie für einen einfach positiv geladenen Cluster mit  $n$  Atomen unter Abspaltung eines Monomers ( $m^0 = 1$ ) bzw. Dimers ( $m^0 = 2$ ). Die benötigte Separationsenergie erhält man nun aus der Differenz der

Bindungsenergien der beteiligten Fragmente. Im Falle des Dimerzerfalls ist die Bindungsenergie des  $\text{Cu}_2$   $E_B(2)$  ebenfalls zu berücksichtigen. In Abbildung 36 sind die berechneten und experimentellen [5,6] Separationsenergien in Abhängigkeit von der Clustergröße aufgetragen. Die experimentellen Energien sind mit ihren Fehlerbalken eingetragen, die berechneten Werte sind zur Veranschaulichung des Trends miteinander verbunden. Zusätzlich ist bei den experimentellen Werten angegeben, ob der Monomer (M)- oder der Dimer (D)-Fragmentationskanal bevorzugt ist. Zum Vergleich sind die experimentellen Werte der aktuellen Arbeiten (Jarr [5], Krück [6]) angegeben.

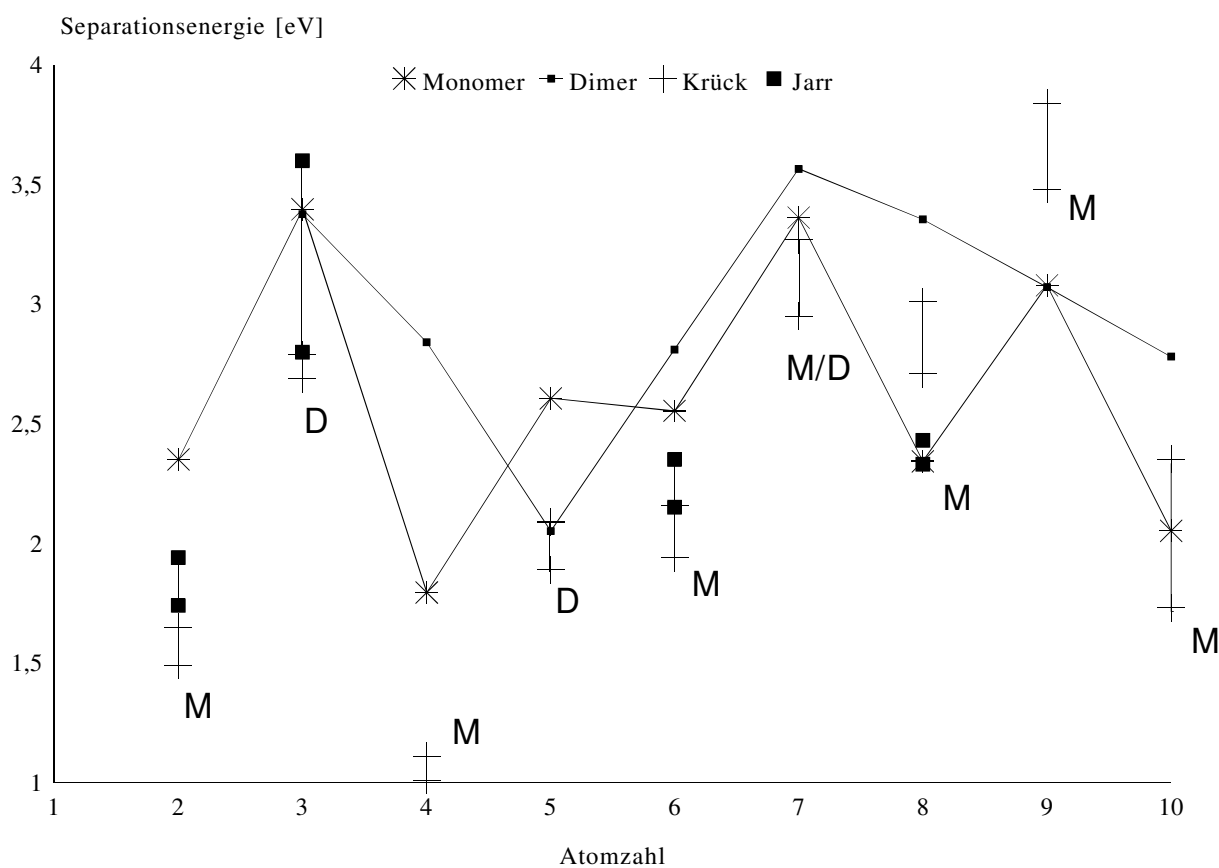


Abbildung 36: Separationsenergien der Cluster für Monomer- und Dimerabspaltung.

Der angegebene Zerfallskanal wird im Experiment aus den Intensitäten in den Massenspektren abgeleitet. Rechnerisch ist der Dimerzerfall gegenüber dem Monomerzerfall dann bevorzugt, wenn die benötigte Separationsenergie für den Dimerzerfall kleiner ist als für den Monomerzerfall. Das ist nach experimentellem Befund für  $\text{Cu}_3^+$  und  $\text{Cu}_5^+$  der

Fall. Im Falle von  $\text{Cu}_7^+$  ist es nicht eindeutig bestätigt. Experimentell wird angenommen, daß beide Zerfallsarten auftreten, wobei nicht genau gesagt werden kann, ob der Dimerzerfall wirklich als Konkurrenzzerfall auftritt oder durch Folgereaktionen entsteht [115]. Die berechneten Werte zeigen für den Monomerzerfall wieder den typischen Oszillationseffekt, der auch schon bei den Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten beobachtet wurde. Das führt dazu, daß bei den Kationensystemen mit gerader Atomzahl der Monomerzerfall bevorzugt ist, da hier jeweils die Minima liegen. Der Verlauf der Separationsenergie für den Dimerzerfall oszilliert ebenfalls, aber mit deutlich größerem Atomabstand. Bei  $\text{Cu}_2^+$  besteht nur die Möglichkeit des Monomerzerfalls. Bei den Kationen  $\text{Cu}_3^+$  und  $\text{Cu}_9^+$  liegen die berechneten Energien für Monomer- und Dimerzerfall dicht beieinander. Hier kann rein rechnerisch keine Aussage über den Zerfallskanal gemacht werden. Im Falle von  $\text{Cu}_5^+$  kann der beobachtete Dimerzerfall durch Rechnung bestätigt werden. Für  $\text{Cu}_4^+$ ,  $\text{Cu}_6^+$ ,  $\text{Cu}_7^+$ ,  $\text{Cu}_8^+$  und  $\text{Cu}_{10}^+$  liefert die Rechnung eindeutig Monomerzerfall. Experimentell wird dieser Befund bestätigt, bis auf die Aussagen zum  $\text{Cu}_7^+$ . Wie oben erwähnt, ist nicht klar, ob der Dimerzerfall als Konkurrenzzerfall oder Folgereaktion auftritt. Die beobachteten Intensitäten beim Zerfall von  $\text{Cu}_7^+$  zeigen bei den Fragmentgrößen fünf und sechs jeweils Ausschläge, sind für fünf Atome aber geringer. Daher wird die Annahme gemacht, daß es sich eventuell um eine Folgereaktion handeln könnte und tatsächlich nur der Monomerzerfall auftritt.

Die qualitative Übereinstimmung mit den berechneten Werten ist gut. Die Experimente werden mit hoch angeregten Teilchen durchgeführt, während die Rechnungen sich jeweils auf die Grundzustände beziehen. Daher kann auch die Unstimmigkeit in der experimentellen Aussage zum Zerfallskanal beim  $\text{Cu}_7^+$  kommen. Bei derart hoch angeregten Teilchen, die durch Stoßprozesse zum Zerfall angeregt werden, sind Folgereaktionen nicht auszuschließen. Es bestehen durchaus größere Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Experimenten. Die publizierten Werte [5] sind z.T. mit Hilfe von Literaturdaten abgeschätzt worden [6].

Die z.T. gute qualitative Übereinstimmung der Energetik mit dem Experiment (z.B.

bei drei, sieben, acht und zehn Atomen) und die weitgehend richtige Wiedergabe der experimentell festgestellten Trends zeigt, daß es sich bei den gefundenen stabilsten Clusterstrukturen mit sehr großer Wahrscheinlichkeit um die globalen Minima handelt. Beim  $\text{Cu}_9$ -Cluster könnte noch ein strukturelles Problem vorliegen, da hier der Trend der Elektronenaffinität (vgl. Abschnitt 5.2) nicht richtig wiedergegeben wird. Deshalb ist es auch hier besonders interessant, die Berechnungen für größere Cluster fortzusetzen. Messungen liegen bis zu 25 Atomen vor. Da auch doppelt geladene Cluster experimentell untersucht wurden, ist bei Kenntnis der Grundzustände größerer Cluster auch hier ein Vergleich der berechneten und experimentellen Befunde von großem Interesse.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Struktur, Bindung und Reaktivität von Kupferclustern bis zu einer Größe von 10 Atomen untersucht.

Aufbauend auf bestehenden Dichtefunktionalrechnungen an kleinen Kupferclustern [78] wurde eine systematische Studie der Cluster durchgeführt. Die Rechnungen erfolgten mit dem in Hannover entwickelten DFT-Programm ALLCHEM [2]. Ein wesentlicher Teil der Entwicklungsarbeit an ALLCHEM wurde in dieser Arbeit geleistet und hier dokumentiert. Es wurden die bekannten Algorithmen zur Berechnung der Austauschkorrelationsenergie neu implementiert und ein neues effektives Programm zur Strukturoptimierung für ALLCHEM entwickelt und getestet. Das Modul zur Strukturoptimierung enthält neben den bekannten Verfahren zur Schrittberechnung und Korrektur der Hessematrix auch neue Erweiterungen. So wurde das bekannte GDIIS-Verfahren zur Schrittberechnung [4] erweitert, indem das Verfahren auf die Verwendung des RFO-Schrittes [38] angepaßt wurde. Das bekannte C2DIIS-Verfahren zur Beschleunigung der SCF-Konvergenz [40] wurde zur Anwendung auf Strukturoptimierungsprobleme modifiziert und ebenfalls implementiert. Zur Suche von Übergangszuständen wurde das Eigenvektorfolgeverfahren von Baker [38] implementiert und eine Frequenzanalyse basierend auf numerischen zweiten Ableitungen der Energie eingebaut. Die in dieser Arbeit und anderswo [3] durchgeführten Rechnungen zeigen, daß ALLCHEM sehr effektiv arbeitet und viele Fragestellungen damit beantwortet werden können.

Die Strukturoptimierung großer Moleküle ist einfach möglich. Die Testrechnungen zeigen jedoch auch, daß die richtige Wahl von Schrittberechnung und Korrekturverfahren für die Hessematrix einen erheblichen Einfluß auf die Konvergenz des Optimierungsverfahrens haben kann. Die Erweiterungen des GDIIS-Verfahrens haben sich als nützlich erwiesen, bringen jedoch keine Verbesserung der Konvergenz. Die Ermittlung der Rotationsbarrieren kleiner Moleküle zeigt, daß das implementierte Eigenvektorfolgeverfahren zur Suche von Übergangszuständen sehr gut arbeitet.

Die Betrachtung der Energieeigenschaften kleiner Moleküle zeigt, daß die Verwendung

lokaler Funktionale sehr gute Strukturen liefert, jedoch die energetische Beschreibung durch die lokalen Funktionale nicht ausreicht. Gradientenkorrigierte Funktionale liefern wesentlich bessere Energien. Auf GGA-Niveau optimierte Strukturen sind jedoch aufgrund der häufig zu großen Bindungslängen nicht sehr zuverlässig. Die richtige Wahl des Funktionals ist also von großer Bedeutung für die der Rechnung zugrundeliegende Fragestellung. Reine Strukturoptimierungen lassen sich mit lokalen Funktionalen besser lösen, für aufwendige und genaue Energieberechnungen sind gradientenkorrigierte Funktionale zu empfehlen.

Diese Erkenntnisse waren für die Untersuchung der Kupfercluster von großer Bedeutung. Alle Clusterstrukturen wurden auf LDA-Niveau optimiert. Die GGA-Energien wurden anschließend anhand der optimierten LDA-Strukturen ermittelt. Die Ergebnisse zeigen, daß diese Vorgehensweise für die Kupfercluster gerechtfertigt war. Die Trends von Bindungsenergien, Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten wurden korrekt wiedergegeben. Der Vergleich mit experimentellen Ionisierungsenergien zeigte, daß Skalierungen von Ionisierungsenergien nur für kleine Cluster nötig sind. Damit wird der Selbstwechselwirkungsfehler von DFT-Methoden eliminiert. Mit wachsender Systemgröße ist diese Skalierung nicht mehr notwendig, da der Anteil dieses Fehlers immer kleiner wird.

Die Analyse der Molekülorbitale und der kritischen Punkte des molekularen elektrostatischen Potentials zeigt die Verknüpfung zwischen Clusterstruktur und molekularen Eigenschaften. Anhand der kritischen Punkte des MESP können unmittelbar Aussagen über die Struktur von Clustern und Molekülen gemacht werden. Strukturelemente wie Bindungen, Ringe und Käfige spiegeln sich in Form genau definierter kritischer Punkte mit positivem Potential im MESP wieder. Die kritischen Punkte mit negativem Potential repräsentieren die Verteilung der Dichte. Einsame Elektronenpaare,  $\pi$ -Systeme oder im Falle der Cluster Regionen negativen Potentials findet man ebenfalls in Form genau definierter kritischer Punkt des MESP.

Die Molekülorbitale der Kupfercluster zeigen die Verbindung zum Schalen-Modell der

Metallcluster. Die MOs lassen sich unterscheiden in eine Gruppe von stark an den Kernen lokalisierten Orbitalen und eine Gruppe über den ganzen Cluster ausgedehnter Orbitale mit wenigen Knotenflächen. Diese ausgedehnten MOs wurden als Clusterorbitale bezeichnet und lassen sich direkt mit den aus dem Schalen-Modell stammenden Clustersphären vergleichen. Die im Schalen-Modell vorhergesagten Stabilitäten aufgrund von abgeschlossenen Clusterschalen findet man bei den untersuchten Kupferclustern wieder.  $\text{Cu}_2$  und  $\text{Cu}_8$  sind besonders stabile Systeme. So sind zum Beispiel beim  $\text{Cu}_8$  die Clusterorbitale ohne Knotenfläche und mit einer Knotenfläche komplett besetzt. Das Schalen-Modell sagt eine kugelförmige Clustersphäre voraus. Die Käfigstruktur des  $\text{Cu}_8$  weist eine derartige Kugelform auf. Die beginnende Besetzung der Clusterorbitale mit zwei Knotenflächen beim  $\text{Cu}_9$  und  $\text{Cu}_{10}$  zeigt, daß dieser Trend so weitergeht. Der nächste Schalenabschluß und der nächste besonders stabile Cluster ist demnach bei 18 Atomen zu erwarten.

Die berechneten Separationsenergien der geladenen Kupfercluster bestätigen das experimentell gefundene Verhalten bezüglich der Monomer- und Dimerzerfallskanäle. Aufgrund der schwierigen Messungen mit hoch angeregten Clustern konnte jedoch nicht in allen Punkten eine Übereinstimmung mit den aus Grundzustandsdaten berechneten Energien erzielt werden.

Als Ausblick dieser Arbeit ergeben sich die folgenden Punkte. Auf methodischem Gebiet wird die Erweiterung des Optimierungsverfahrens vorgeschlagen. Vielversprechendster Ansatz ist die Verwendung von redundanten internen Koordinaten bei der Strukturoptimierung [50,51]. Mit diesem Verfahren sollte es möglich sein, ein Optimierungsverfahren zu entwickeln, das vom Anwender keinen Eingriff erfordert und eine beliebige Startstruktur vollständig optimiert.

Die Clusterrechnungen sollten weitergeführt werden, da bei 18 Atomen der nächste Schalenabschluß zu erwarten ist und wieder ein besonders stabiler Cluster auftreten sollte.



## A Austauschkorrelationsfunktionale für die Energie

Zur besseren Lesbarkeit der Formeln, ist die Ortsabhängigkeit der Dichte in dieser Aufstellung vernachlässigt worden. Anstelle von  $\rho$  ist immer  $\rho(\mathbf{r})$  zu lesen. Die Spindichten  $\rho^\sigma$  werden in diesem Anhang, analog zur Literatur, entweder durch den Index  $\alpha$  oder  $\beta$ , oder aber allgemein durch den Index  $\sigma$  bzw.  $-\sigma$  beschrieben.

### X-Alpha

Der Ausdruck, der im Programm implementierten Austauschkorrelations-Energiedichte (XC) pro Teilchen für das  $X_\alpha$ -Funktional lautet [25]:

$$\epsilon_{x\alpha}[\rho^\sigma] = -\frac{9}{8}\alpha \left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (\rho^\sigma)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A.1})$$

Man erhält ihn aus dem  $X_\alpha$ -Ausdruck für geschlossene Schalen durch den Ansatz von Oliver und Perdew [26] (vgl. Unterabschnitt 2.3.1):

$$E_{x\alpha}[\rho] = \int \rho \epsilon_{x\alpha}[\rho] d\mathbf{r} \quad (\text{A.2})$$

$$\epsilon_{x\alpha}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A.3})$$

Das Spindichtefunktional wird nun wie folgt konstruiert:

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] &= \frac{1}{2}E_{xc}[2\rho^\alpha] + \frac{1}{2}E_{xc}[2\rho^\beta] \\ &= -\frac{9}{8}\alpha \left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \left[ \int (\rho^\alpha)^{\frac{1}{3}} \rho^\alpha d\mathbf{r} + \int (\rho^\beta)^{\frac{1}{3}} \rho^\beta d\mathbf{r} \right] \\ &= E_{xc}[\rho^\alpha] + E_{xc}[\rho^\beta] \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Für die spinabhängigen Ausdrücke der XC-Energie folgt:

$$E_{x\alpha}[\rho^\sigma] = \int \epsilon_{x\alpha}[\rho^\sigma] \rho^\sigma d\mathbf{r} \quad (\text{A.5})$$

$$\epsilon_{x\alpha}[\rho^\sigma] = -\frac{9}{8}\alpha \left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (\rho^\sigma)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A.6})$$

## VWN

Die Energieeinheiten der ursprünglichen Vosko-Wilk-Nusair-(VWN)-Funktionale sind in Rydberg angegeben [28]. Der Umrechnungsfaktor [Ry]  $\rightarrow$  0.5 [a.u.], wird am Schluß der Aufstellung berücksichtigt, damit ein Vergleich der Ausdrücke mit den Originalen möglich bleibt. Die XC-Energiedichte pro Teilchen wird in Austausch- und Korrelationsanteil aufgeteilt:

$$\epsilon_{xc}[\rho] = \epsilon_x[\rho] + \epsilon_c[\rho] \quad (\text{A.7})$$

## VWN-Austausch

Die Austauschenergiedichte  $\epsilon_x$  pro Teilchen entspricht dem in Unterabschnitt 2.3.1 besprochenen Ausdruck im Ansatz der lokalen Dichteanäherung (LDA). Er enthält die Energiedichten für den paramagnetischen  $\epsilon_x^P$  und den ferromagnetischen  $\epsilon_x^F$  Grenzfall:

$$\epsilon_x[\rho] = \epsilon_x^P(r_s[\rho]) + \Delta\epsilon_x(r_s[\rho], \zeta) \quad (\text{A.8})$$

Die Austauschenergiedichte wird als Funktion des effektiven Elektronenradius  $r_s$  ausgedrückt:

$$r_s[\rho] = \frac{1}{\left(\frac{4}{3}\pi\rho\right)^{1/3}} \quad (\text{A.9})$$

Für die beiden magnetischen Grenzfälle gilt:

$$\Delta\epsilon_x(r_s[\rho], \zeta) = \epsilon_x^P(r_s) + \left[\epsilon_x^F(r_s) - \epsilon_x^P(r_s)\right] f(\zeta) \quad (\text{A.10})$$

$$\epsilon_x^P(r_s) = -\frac{3}{2\pi^{1/3}\alpha r_s} \quad (\text{A.11})$$

$$\epsilon_x^F(r_s) = 2^{1/3}\epsilon_x^P(r_s) \quad (\text{A.12})$$

Die Funktion für die Spinpolarisation ist definiert als:

$$f(\zeta) = \frac{(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)} \quad (\text{A.13})$$

$$\zeta[\rho] = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho} \quad (\text{A.14})$$

Die Energiekonvertierung von [Ry] in [a.u.] liefert schließlich für den implementierten

Ausdruck:

$$\begin{aligned}\epsilon_x[\rho] &= -\frac{3}{8} \frac{1}{\pi^{1/3} \alpha r_s} \left[ (1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} \right] \\ &= -\frac{3}{8} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \left[ (1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} \right] \rho^{1/3}\end{aligned}\quad (\text{A.15})$$

Zur Berechnung der Energie gehen im Programm die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dichte in den Ausdruck über ihre Summe ein.

### VWN-Korrelation

Die Korrelationsenergie pro Teichen lautet [28]:

$$\epsilon_c[\rho] = \epsilon_c^P(r_s[\rho]) + \Delta\epsilon_c(r_s[\rho], \zeta) \quad (\text{A.16})$$

Im VWN-Ansatz werden die Ausdrücke für die magnetischen Grenzfälle durch eine parametrisierte Funktion beschrieben. Zur besseren Beschreibung der Inhomogenität der Elektronendichte wird im VWN-Funktional ein Fit der Korrelationsenergiedichte für den Bereich mit unterschiedlicher Spinpolarisation vorgenommen. Dies ist der sogenannte  $\zeta$ -Fit  $\epsilon_c^Z$ .

$$\Delta\epsilon_c(r_s[\rho], \zeta) = \epsilon_c^Z(r_s[\rho]) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} \left[ 1 + \beta_1(r_s[\rho]) \zeta^4 \right] \quad (\text{A.17})$$

$$\beta_1(r_s[\rho]) = \frac{f''(0)}{\epsilon_c^Z(r_s[\rho])} \Delta\epsilon_c(r_s, 1) - 1 \quad (\text{A.18})$$

$$\Delta\epsilon_c(r_s, 1) = \epsilon_c^F(r_s) - \epsilon_c^P(r_s) \quad (\text{A.19})$$

Die von Vosko, Wilk und Nusair verwendete Näherungsfunktion lautet:

$$\begin{aligned}\epsilon_c^I(r_s) &= A^I \left\{ \ln \frac{x^2}{X^I(x)} + \frac{2b^I}{Q^I} \tan^{-1} \frac{Q^I}{2x + b^I} \right. \\ &\quad \left. - \frac{b^I x_0^I}{X^I(x_0^I)} \left[ \ln \frac{(x - x_0^I)^2}{X^I(x)} + \frac{2(b^I + 2x_0^I)}{Q^I} \tan^{-1} \frac{Q^I}{2x + b^I} \right] \right\}\end{aligned}\quad (\text{A.20})$$

$$\begin{aligned}&= A^I \left\{ \ln \frac{x^2}{(x - x_0^I)^2} - \frac{1}{X^I(x_0^I)} \right. \\ &\quad \left. \left( (x_0^{I2} + c^I) \ln \frac{X^I(x)}{(x - x_0^I)^2} + \frac{2b^I(x_0^{I2} - c^I)}{Q^I} \tan^{-1} \frac{Q^I}{2x + b^I} \right) \right\}\end{aligned}\quad (\text{A.21})$$

dabei gilt:

$$x = \sqrt{r_s[\rho]} \quad (\text{A.22})$$

$$X^I(x) = x^2 + b^I x + c^I \quad (\text{A.23})$$

$$Q^I = \sqrt{(4c^I - b^{I2})} \quad (\text{A.24})$$

$$A^P = 2A^F \quad (\text{A.25})$$

Im paramagnetischen Fall ist  $I = P$ , im ferromagnetischen Fall ist  $I = F$ , und für den  $\zeta$ -Fit ist  $I = Z$ . Für diese drei Fälle ( $P, F, Z$ ) sind somit je vier Parameter ( $A, b, c, x_0$ ) zu berücksichtigen, die in der folgenden Tabelle aufgeführt sind:

Paramagnetisch (P)		Ferromagnetisch (F)		$\zeta$ -Fit (Z)	
$A^P$	0.0621814	$A^F$	0.0310907	$A^Z$	$-0.0337737 = -\frac{1}{3\pi^2}$
$b^P$	3.72744	$b^F$	7.06042	$b^Z$	1.131071
$c^P$	12.9352	$c^F$	18.0578	$c^Z$	13.0045
$x_0^P$	-0.10498	$x_0^F$	-0.32500	$x_0^Z$	-0.00475840

Die Energiekonvertierung von [Ry] in [a.u.] liefert schließlich als implementierten Funktionalausdruck:

$$\epsilon_c[\rho] = \frac{1}{2} \left\{ \epsilon_c^P + f(\zeta) \left[ (\epsilon_c^F - \epsilon_c^P) \zeta^4 + \epsilon_c^Z \frac{1}{f''(0)} (1 - \zeta^4) \right] \right\} \quad (\text{A.26})$$

## Perdew

### Perdew-Austausch 1986

Die Definition der Perdew-Austauschenergie lautet [57]:

$$E_x^{\text{GGA}}[\rho] = A_x \int \rho^{\frac{4}{3}} F^{\text{GGA}}(s) d\mathbf{r} \quad (\text{A.27})$$

In diesem Funktional werden lokaler Austauschanteil und die Gradientenkorrektur (GGA) über eine Wichtungsfunktion beschrieben:

$$F^{\text{GGA}}(s) = \left( 1 + \frac{0.0864}{m} s^2 + b s^4 + c s^6 \right)^m \quad (\text{A.28})$$

Die Parameter für die Funktion lauten im einzelnen:

$$m = \frac{1}{15} \quad b = 14 \quad c = 0.2$$

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_f\rho} \quad k_f = (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} \quad A_x = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Für  $s \rightarrow 0$  und damit verschwindende Gradienten, verschwindet auch die Gradientenkorrektur und die Wichtungsfunktion geht gegen eins. Als Austauschenergie erhält man den Ausdruck, den man auch schon als Dirac-Austauschenergie für geschlossene Schalen kennt. Das benötigte Spindichtefunktional wird wieder nach dem Ansatz von Oliver und Perdew berechnet:

$$E_x^{\text{GGA}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \frac{1}{2}E_x[2\rho^\alpha] + \frac{1}{2}E_x[2\rho^\beta] \quad (\text{A.29})$$

### Perdew-Korrelation

Zur Beschreibung der Korrelationsenergie hat Perdew eine Näherung der Korrelationsenergie des inhomogenen Elektronengases vorgenommen [58]. Entsprechend dem GGA-Ansatz wird die Korrelationsenergie aus einem aus dem LDA-Ansatz stammenden Teil und der Gradientenkorrektur gebildet.

$$E_c(\rho^\alpha, \rho^\beta) = \int \rho \epsilon_c^{\text{LDA}} d\tau + E_c^{\text{NL}}(\rho^\alpha, \rho^\beta) \quad (\text{A.30})$$

Die Gradientenkorrektur von Perdew ist eine Weiterentwicklung des GGA-Ansatzes von Langreth und Mehl [116]. Mit dieser Näherung wird versucht, die Inhomogenitätseffekte des Elektronengases auf atomare und molekulare Systeme abzubilden:

$$E_c^{\text{GGA}}(\rho^\alpha, \rho^\beta) = \int B(\rho^\alpha, \rho^\beta) |\nabla \rho|^2 d\tau \quad (\text{A.31})$$

$$B(\rho^\alpha, \rho^\beta) = B(\rho) e^{-\Phi} d^{-1}(\zeta) \quad (\text{A.32})$$

$$B(\rho) = C(\rho) \rho^{-\frac{4}{3}} \quad (\text{A.33})$$

Für die Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases  $C(\rho)$ , verwendet Perdew einen parametrisierten Ausdruck. Er lautet in Abhängigkeit des effektiven Elektronenradius  $r_s$ :

$$C(\rho) = C_1 + \frac{C_2 + C_3 r_s + C_4 r_s^2}{1 + C_5 r_s + C_6 r_s^2 + C_7 r_s^3} \quad (\text{A.34})$$

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{A.35})$$

Das exponentielle Verhalten der Gradientenkorrektur wird durch einen Parameter  $f$  modelliert:

$$\Phi = b(\rho) f |\nabla \rho| \rho^{-\frac{7}{6}} \quad (\text{A.36})$$

$$b(\rho) = (9\pi)^{\frac{1}{6}} \frac{C(\infty)}{C(\rho)} = (9\pi)^{\frac{1}{6}} \frac{C_1 + C_2}{C(\rho)} \quad (\text{A.37})$$

Die Spindichte wird schließlich über die Spinpolarisation berücksichtigt:

$$d(\zeta) = 2^{\frac{1}{3}} \sqrt{\left(\frac{1+\zeta}{2}\right)^{\frac{5}{3}} + \left(\frac{1-\zeta}{2}\right)^{\frac{5}{3}}} \quad (\text{A.38})$$

Insgesamt benötigt das Perdew-Korrelationsfunktional acht Parameter:

$$f = 0.11$$

$$C_1 = 1.66710^{-3} \quad C_2 = 2.56810^{-3} \quad C_3 = 2.326610^{-2}$$

$$C_4 = 7.38910^{-6} \quad C_5 = 8.723 \quad C_6 = 0.472 \quad C_7 = 7.38910^{-2}$$

## Becke

### Becke-Austausch 1988

Im Becke-Austauschenergiefunktional von 1988 [59] wird versucht, die Gradientenkorrektur nur über einen einzigen Parameter  $\beta$  zu nähern:

$$E_x(\rho^\alpha, \rho^\beta) = E_x^{\text{LDA}} - \beta \sum_{\sigma} \int (\rho^\sigma)^{\frac{4}{3}} x_\sigma^2 F(x_\sigma) d\tau \quad (\text{A.39})$$

Das asymptotische Verhalten der Austauschenergie wird durch die von Becke verwendete Wichtungsfunktion recht gut wiedergegeben:

$$F(x_\sigma) = \frac{1}{(1 + 6\beta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma)} \quad (\text{A.40})$$

$$x_\sigma = \frac{|\nabla \rho_\sigma|}{(\rho^\sigma)^{4/3}} \quad (\text{A.41})$$

$$\beta = 0.0042$$

### Lee, Yang, Parr (LYP)

Mit dem Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr [30] wird versucht, die Korrelationsenergie zu verbessern, indem neben der Dichte und den Dichtegradienten nun auch Information durch die zweite Ableitung der Dichte am Raumpunkt ein- geht. Dies entspricht einer Korrektur zweiter Ordnung. Der Ausdruck für die LYP-

Korrelationsenergie lautet:

$$E_c(\rho_\alpha, \rho_\beta) = -a \int \frac{\gamma(r)}{1 + d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + 2b\rho^{-5/3} \left[ 2^{2/3} C_F \rho_\alpha^{8/3} + 2^{2/3} C_F \rho_\beta^{8/3} \right. \right. \quad (\text{A.42}) \\ \left. \left. - \rho t_w + \frac{1}{9}(\rho_\alpha t_w^\alpha + \rho_\beta t_w^\beta) + \frac{1}{18}(\rho_\alpha \nabla^2 \rho_\alpha + \rho_\beta \nabla^2 \rho_\beta) \right] e^{-c\rho^{-1/3}} \right\} d\tau$$

In diesen Ausdruck gehen die Spindichten und die ersten und zweiten Ableitungen der Dichten ein:

$$\gamma(r) = 2 \left( 1 - \frac{\rho_\alpha^2(r) + \rho_\beta^2(r)}{\rho^2(r)} \right) \quad (\text{A.43})$$

$$t_w^\sigma = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho_\sigma|^2}{\rho_\sigma} - \frac{1}{8} \nabla^2 \rho_\sigma \quad (\text{A.44})$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (\text{A.45})$$

Die verwendeten Parameter  $a, b, c$  und  $d$  dienen zur Justierung der Korrelationsenergie und wurden über die atomare Korrelationsenergie des Heliumatoms bestimmt:

$$a = 0.04918 \quad b = 0.132 \quad c = 0.2533 \quad d = 0.349$$

Zur Berechnung der Korrelationsenergie nach (A.42) sind die zweiten Ableitungen der Dichte nötig. Durch partielle Integration des Energieausdruckes läßt sich aber ein Ausdruck gewinnen, der nur noch von der Dichte und den Dichtegradienten abhängt [60].

$$E_c(\rho_\alpha, \rho_\beta) = -a \int \frac{4}{1 + d\rho^{-1/3}} \frac{\rho_\alpha \rho_\beta}{\rho} \quad (\text{A.46})$$

$$+ b\omega \left\{ \rho_\alpha \rho_\beta \left[ 2^{11/3} C_F (\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) + \left( \frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 \right. \right. \\ \left. \left. - \left( \frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) (|\nabla \rho_\alpha|^2 + |\nabla \rho_\beta|^2) \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\delta - 11}{9} \left( \frac{\rho_\alpha}{\rho} |\nabla \rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\nabla \rho_\beta|^2 \right) \right] \right. \\ \left. - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left( \frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\alpha^2 \right) |\nabla \rho_\beta|^2 \right. \\ \left. + \left( \frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\nabla \rho_\alpha|^2 \right\} d\tau$$

$$\omega = \frac{e^{-c\rho^{-1/3}}}{1 + d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3} \quad (\text{A.47})$$

$$\delta = c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1 + d\rho^{-1/3}} \quad (\text{A.48})$$

## B Austauschkorrelationsfunktionale für das Potential

### Implementierung der Potentialausdrücke

Für das Austauschkorrelationspotential gilt entsprechend Unterabschnitt 2.3.2:

$$v_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{B.1})$$

$$E_{\text{xc}} = \int f(\mathbf{r}, \rho, \rho^{(1)}, \dots) d\mathbf{r} \quad (\text{B.2})$$

$$= \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \rho, \rho^{(1)}, \dots) d\mathbf{r}$$

$$\rho^{(i)} = \nabla^i \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{B.3})$$

Im weiteren wird auch hier der Übersichtlichkeit halber, die Ortsabhängigkeit der Dichte weglassen. Nach partieller Integration (siehe Unterabschnitt 2.3.2), zur Vermeidung der Berechnung von zweiten Ableitungen der Dichte erhält man für das Potential:

$$v_{\text{xc}} = \left( \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \rho} \right) = \frac{\partial f}{\partial \rho} + \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \nabla \quad (\text{B.4})$$

Bei der Berechnung der Potentialmatrix  $F^{\text{XC},\sigma}$  wirkt der am Ende des letzten Ausdrucks erscheinenden Ableitungsoperator auf die Orbitale. Für die Elemente der zu berechnenden Potentialmatrizen gilt:

$$F_{nk}^{\text{XC},\sigma} = \int \chi_n \left( \frac{\partial f}{\partial \rho^\sigma} \right) \chi_k + \left( \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho^\sigma} \right) \nabla [\chi_n \chi_k] d\tau \quad (\text{B.5})$$

Im Falle der gradientenkorrigierten Funktionale zerfällt der Term vor dem Ableitungsoperator in einen vektoriellen ( $\nabla \rho^\sigma$ ,  $\nabla \rho$ ) und einen skalaren ( $g_i^\sigma$ ) Anteil.

Bei den GGA-Funktionalen von Perdew und Becke [57–59] erhält man:

$$\frac{\partial f}{\partial \nabla \rho^\sigma} = g^\sigma[\rho^\sigma, |\nabla \rho^\sigma|] \nabla \rho^\sigma \quad (\text{B.6})$$

Im Falle des Lee-Yang-Parr-(LYP)-Funktionals [30,60] zerfällt der Ausdruck in zwei Terme:

$$\frac{\partial f}{\partial \nabla \rho^\sigma} = g_1^\sigma[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] \nabla \rho^\sigma + g_2^\sigma[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] \nabla \rho \quad (\text{B.7})$$



In Anpassung an die Hartee-Matrix muß bei der Implementierung für alle Funktionale ein Faktor  $\frac{1}{2}$  berücksichtigt werden.

## X-Alpha

Die analytische Ableitung der Energieausdruckes für das  $X_\alpha$ -Funktional lautet [25]:

$$v_{x\alpha}[\rho^\sigma] = -\frac{3}{2}\alpha \left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (\rho^\sigma)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{B.8})$$

Der implementierte Potentialausdruck unter Berücksichtigung des Dichtefaktors lautet:

$$v_{x\alpha}[\rho^\sigma] = -\frac{3}{2}\alpha \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (\rho^\sigma)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{B.9})$$

## VWN

Die Ableitung für das Vosko-Wilk-Nusair-(VWN)-Funktional liefert folgenden Aufbau für den Potentialausdruck [28]:

$$v_{xc}^{\alpha,\beta} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho^{\alpha,\beta}} = \epsilon_{xc} + \rho \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \rho} \pm (1 \mp \zeta) \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \zeta} \quad (\text{B.10})$$

Trennt man Austausch- und Korrelationsanteil, so lautet der Austauschanteil:

$$v_x^{\alpha,\beta}[\rho] = \frac{4}{3}\epsilon_x^P (1 \pm \zeta)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{B.11})$$

Ersetzt man den Ausdruck für die Spinpolarisation und berücksichtigt die Energiekonvertierung von Rydberg in atomare Einheiten, so lautet der implementierte Austauschpotentialausdruck:

$$v_x^\sigma[\rho] = -\frac{1}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (\rho^\sigma)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{B.12})$$

Der analytische Korrelationspotentialausdruck für das VWN-Funktional lautet:

$$v_c^{\alpha,\beta} = \frac{1}{2} \left( v_c^P + v_c^{FP} \pm (1 \mp \zeta) \left\{ f'(\zeta) \left[ (\epsilon_c^F - \epsilon_c^P)\zeta^4 + \epsilon_c^Z \frac{1}{f''(0)}(1 - \zeta^4) \right] + 4f(\zeta) \left[ (\epsilon_c^F - \epsilon_c^P)\zeta^3 - \epsilon_c^Z \frac{1}{f''(0)}\zeta^3 \right] \right\} \right) \quad (\text{B.13})$$

Hier gehen im einzelnen die Ableitungen der Korrelationsenergiedichten für die magnetischen Grenzfälle ein:

$$v_c^P = \epsilon_c^P + \rho \frac{\partial \epsilon_c^P}{\partial \rho} \quad (\text{B.14})$$

$$v_c^{FP} = f(\zeta) \left\{ (\epsilon_c^F - \epsilon_c^P) \zeta^4 + \epsilon_c^Z \frac{1}{f''(0)} (1 - \zeta^4) + \rho \left[ \left( \frac{\partial \epsilon_c^F}{\partial \rho} - \frac{\partial \epsilon_c^P}{\partial \rho} \right) \zeta^4 + \frac{\partial \epsilon_c^Z}{\partial \rho} \frac{1}{f''(0)} (1 - \zeta^4) \right] \right\} \quad (\text{B.15})$$

$$\frac{\partial \epsilon_c^I(r_s)}{\partial \rho} = -\frac{1}{3} A \frac{1}{\rho} + \frac{1}{3} A \left( 1 + \frac{b}{x - x_0} \right) \frac{x^2}{\rho X(x)} \quad ; \quad I = P, F, Z \quad (\text{B.16})$$

Ebenfalls treten die Ableitungen der Spinpolarisationsfunktion auf:

$$f'(\zeta) = \frac{\frac{4}{3}(1+\zeta)^{1/3} - \frac{4}{3}(1-\zeta)^{1/3}}{2(2^{1/3}-1)} \quad (\text{B.17})$$

$$f''(\zeta) = \frac{\frac{4}{9}(1+\zeta)^{-2/3} + \frac{4}{9}(1-\zeta)^{-2/3}}{2(2^{1/3}-1)} \quad (\text{B.18})$$

Die Energiekonvertierung von Rydberg in atomare Einheiten wird durch den Faktor  $\frac{1}{2}$  vorgenommen.

$$v_c^\sigma = \frac{1}{2} v_c^{\alpha, \beta} \quad (\text{B.19})$$

## Perdew

### Perdew-Austausch 1986

Das Potential im Perdew-Austausch-Funktional von 1986 lautet [57]:

$$\frac{\delta E_x^{\text{GGA}}[\rho]}{\delta \rho} = A_x \rho^{\frac{1}{3}} \left[ \frac{4}{3} F^{\text{GGA}}(s) - \frac{t}{s} \frac{dF}{ds} - \left( u - \frac{4}{3} s^3 \right) \frac{d}{ds} \left( \frac{1}{s} \frac{dF}{ds} \right) \right] \quad (\text{B.20})$$

mit den Substitutionen:

$$t = (2k_f)^{-2} \rho^{-1} \nabla^2 \rho \quad (\text{B.21})$$

$$u = (2k_f)^{-3} \rho^{-2} \nabla \rho \nabla |\nabla \rho| \quad (\text{B.22})$$

Die Ableitung der Wichtungsfunktion für die Gradientenkorrektur lautet:

$$\frac{dF}{ds} = m \left( 1 + \frac{x}{m} s^2 + b s^4 + c s^6 \right)^{m-1} \left( \frac{2x}{m} s + 4b s^3 + 6c s^5 \right) \quad ; \quad x = 0.0864 \quad (\text{B.23})$$

Das spinabhängige Austauschpotential erhält man aus dem spinfreien Ausdrücken nach dem Ansatz von Oliver und Perdew [26]:

$$v_x^\sigma = \frac{\partial E_x^{\text{GGA}}[\rho^\alpha, \rho^\beta]}{\partial \rho_\sigma} = \left[ \frac{\partial E_x^{\text{GGA}}[\rho]}{\partial \rho} \right]_{\rho=2\rho^\sigma} \quad (\text{B.24})$$

Analytisch erhält man für die beiden Ableitungsterme:

$$\left( \frac{\partial f}{\partial \rho^\sigma} \right) = \left( \frac{\partial f}{\partial \rho} \right) \Big|_{\rho=2\rho^\sigma} = \frac{4}{3} A_x \rho^{\frac{1}{3}} \left( F^{\text{GGA}}(s) - s \frac{dF}{ds} \right) \Big|_{\rho=2\rho^\sigma} \quad (\text{B.25})$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho^\sigma} \right) = \left( \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \right) \Big|_{\rho=2\rho^\sigma; \nabla \rho=2\nabla \rho^\sigma} = \frac{A_x \rho^{1/3}}{k_f |\nabla \rho|} \frac{dF}{ds} \nabla \rho \Big|_{\rho=2\rho^\sigma; \nabla \rho=2\nabla \rho^\sigma} \quad (\text{B.26})$$

Implementiert wurde nach Berücksichtigung des Dichtefaktors  $\frac{1}{2}$ :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial \rho^\sigma} \right) = \left( \frac{\partial f}{\partial \rho} \right) \Big|_{\rho=2\rho^\sigma} = \frac{2}{3} A_x \rho^{\frac{1}{3}} \left( F^{\text{GGA}}(s) - s \frac{dF}{ds} \right) \Big|_{\rho=2\rho^\sigma} \quad (\text{B.27})$$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho^\sigma} \right) = \left( \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho} \right) \Big|_{\rho=2\rho^\sigma; \nabla \rho=2\nabla \rho^\sigma} = \frac{1}{2} \frac{A_x \rho^{1/3}}{k_f |\nabla \rho|} \frac{dF}{ds} \nabla \rho \Big|_{\rho=2\rho^\sigma; \nabla \rho=2\nabla \rho^\sigma} \quad (\text{B.28})$$

### Perdew-Korrelation

Das Perdew-Korrelationspotential für die Gradientenkorrektur lautet [58]:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_c^{NL}}{\delta \rho^\sigma} &= -d^{-1}(\zeta) e^{-\Phi} C(\rho) \rho^{\frac{1}{3}} \left[ \frac{(2-\Phi) \nabla^2 \rho}{\rho} - \left\{ \frac{4}{3} - \frac{11\Phi}{3} + \frac{7\Phi^2}{6} \right\} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho^2} \right. \\ &\quad + \frac{\Phi(\Phi-3) \nabla \rho \nabla |\nabla \rho|}{\rho |\nabla \rho|} - \frac{5\rho^{\frac{1}{3}} ((\rho^\sigma)^{\frac{2}{3}} - (\rho^{-\sigma})^{\frac{2}{3}})}{6d^2 \rho^4} \\ &\quad \left. \left[ (1-\Phi) 2^{\frac{2}{3}} \rho^{-\sigma} |\nabla \rho|^2 - (2-\Phi) 2^{\frac{2}{3}} \rho \nabla \rho^{-\sigma} \nabla \rho \right] \right] \\ &\quad - d^{-1}(\zeta) e^{-\Phi} |\nabla \rho|^2 (\Phi^2 - \Phi - 1) \frac{1}{3} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{-\frac{8}{3}} \frac{dC}{dr_s} \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

In diesen Ausdruck gehen sowohl die Gesamtdichte, als auch die Spindichten ein. Die Gesamtdichte wird daher im Programm durch Addition der beiden Spindichten gewonnen. Alle übrigen Parameter entsprechen den Angaben in Anhang A.

Die beiden Ableitungsterme lauten:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \rho^\sigma}\right) = -\frac{|\nabla \rho|^2}{\rho^{7/3}} e^{-\Phi} d(\zeta)^{-1} \left( C(\rho) \left( \frac{4}{3} - \frac{7}{6} \Phi + \frac{5}{6d^2} \frac{(\rho^\sigma)^{2/3} - (\rho^{-\sigma})^{2/3}}{\rho^{5/3}} 2^{2/3} \rho^{-\sigma} \right) + \frac{1}{3} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{(1+\Phi)}{\rho^{1/3}} \frac{dC}{dr_s} \right) \quad (\text{B.30})$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \nabla \rho^\sigma}\right) = -2C(\rho) \rho^{-\frac{4}{3}} e^{-\Phi} d^{-1}(\zeta) (\Phi - 2) \nabla \rho^\sigma \quad (\text{B.31})$$

Die Berücksichtigung der Dichtefaktors  $\frac{1}{2}$  liefert als zu implementierende Ausdrücke:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \rho^\sigma}\right) = \frac{1}{2} \left( -\frac{|\nabla \rho|^2}{\rho^{7/3}} e^{-\Phi} d(\zeta)^{-1} \left( C(\rho) \left( \frac{4}{3} - \frac{7}{6} \Phi + \frac{5}{6d^2} \frac{(\rho^\sigma)^{2/3} - (\rho^{-\sigma})^{2/3}}{\rho^{5/3}} 2^{2/3} \rho^{-\sigma} \right) + \frac{1}{3} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{(1+\Phi)}{\rho^{1/3}} \frac{dC}{dr_s} \right) \right) \quad (\text{B.32})$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \nabla \rho^\sigma}\right) = -C(\rho) \rho^{-\frac{4}{3}} e^{-\Phi} d^{-1}(\zeta) (\Phi - 2) \nabla \rho^\sigma \quad (\text{B.33})$$

## Becke

### Becke-Austausch 1988

Das Becke-Austauschpotential von 1988 lautet [59]:

$$\begin{aligned} v_x^\sigma &= \frac{\delta E_x(\rho^\alpha, \rho^\beta)}{\delta \rho_\sigma} \quad (\text{B.34}) \\ &= -\beta F(x_\sigma) \rho_\sigma^{-\frac{4}{3}} \left( \frac{4}{3} \rho_\sigma^{\frac{5}{3}} x_\sigma^2 - \nabla^2 \rho_\sigma \left[ 1 + F(x_\sigma) \left( 1 - \frac{6\beta x_\sigma^2}{\sqrt{1+x_\sigma^2}} \right) \right] \right. \\ &\quad \left. + 6\beta F(x_\sigma) \nabla \rho_\sigma \nabla x_\sigma \left\{ (1 + 2F(x_\sigma)) \sinh^{-1} x_\sigma + \frac{x_\sigma}{\sqrt{1+x_\sigma^2}} \left[ \frac{1}{1+x_\sigma^2} + 2F(x_\sigma) \left( 2 - \frac{6\beta x_\sigma^2}{\sqrt{1+x_\sigma^2}} \right) \right] \right\} \right) \end{aligned}$$

$$\nabla x_\sigma = \frac{\nabla |\nabla \rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} - \frac{4}{3} \frac{\nabla \rho_\sigma |\nabla \rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{7/3}} \quad (\text{B.35})$$

Die analytischen Ableitungsterme lauten dabei:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \rho^\sigma}\right) = \frac{4}{3} \beta \rho_\sigma^{\frac{1}{3}} x_\sigma^2 F(x_\sigma) \left( 6\beta x_\sigma F(x_\sigma) \left( \sinh^{-1} x_\sigma + \frac{x_\sigma}{\sqrt{1+x_\sigma^2}} \right) - 1 \right) \quad (\text{B.36})$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \nabla \rho^\sigma}\right) = \beta \frac{F(x_\sigma)}{\rho_\sigma^{4/3}} \left( 2 - 6\beta x_\sigma F(x_\sigma) \left( \sinh^{-1} x_\sigma + \frac{x_\sigma}{\sqrt{1+x_\sigma^2}} \right) \right) \nabla \rho_\sigma \quad (\text{B.37})$$

Die Terme wurden nach Berücksichtigung der Dichtefaktors  $\frac{1}{2}$  wie folgt implementiert:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \rho_\sigma}\right) = \frac{2}{3}\beta\rho_\sigma^{\frac{1}{3}}x_\sigma^2 F(x_\sigma) \left(6\beta x_\sigma F(x_\sigma) \left(\sinh^{-1}x_\sigma + \frac{x_\sigma}{\sqrt{1+x_\sigma^2}}\right) - 1\right) \quad (\text{B.38})$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \nabla \rho_\sigma}\right) = \frac{1}{2}\beta \frac{F(x_\sigma)}{\rho_\sigma^{4/3}} \left(2 - 6\beta x_\sigma F(x_\sigma) \left(\sinh^{-1}x_\sigma + \frac{x_\sigma}{\sqrt{1+x_\sigma^2}}\right)\right) \nabla \rho_\sigma \quad (\text{B.39})$$

## Lee, Yang, Parr (LYP)

Das Korrelationspotential nach Lee, Yang, Parr lautet [60]:

$$v_c^\sigma = \frac{\delta E_c(\rho^\alpha, \rho^\beta)}{\delta \rho_\sigma} \quad (\text{B.40})$$

$$\begin{aligned} &= -a \left(F_2' \rho + F_2\right) - 2^{\frac{5}{3}} ab C_F \left[G_2' \left(\rho_\sigma^{\frac{8}{3}} + \rho_{-\sigma}^{\frac{8}{3}}\right) + \frac{8}{3} G_2 \rho_\sigma^{\frac{5}{3}}\right] \\ &\quad - \frac{ab}{4} \left[\rho \nabla^2 G_2 + 4G_2 \nabla^2 \rho + G_2' \left(\rho \nabla^2 \rho - |\nabla \rho|^2\right) + 2\nabla G_2 \nabla \rho\right] \\ &\quad - \frac{ab}{36} \left[3\rho_\sigma \nabla^2 G_2 + 4G_2 \nabla^2 \rho_\sigma + 3G_2' \left(\rho_\sigma \nabla^2 \rho_\sigma + \rho_{-\sigma} \nabla^2 \rho_{-\sigma}\right) \right. \\ &\quad \quad \left. + G_2' \left(|\nabla \rho_\sigma|^2 + |\nabla \rho_{-\sigma}|^2\right) + 2\nabla G_2 \nabla \rho_\sigma\right] \end{aligned}$$

$$F_2 = \frac{\gamma(r)}{1 + d\rho^{-1/3}} \quad (\text{B.41})$$

$$F_2' = \frac{dF_2}{d\rho_\sigma} \quad (\text{B.42})$$

$$G_2 = F_2 \rho^{-5/3} e^{c\rho^{-1/3}} \quad (\text{B.43})$$

$$G_2' = \frac{dG_2}{d\rho_\sigma} \quad (\text{B.44})$$

Dieser Ausdruck enthält zweite Ableitungen der Dichte. Zu diesem Zweck wurde das Energiefunktional vor der Ableitung einmal partiell integriert (vgl. Anhang A). Damit vermeidet man nun in der folgenden Potentialableitung das Auftreten der zweiten Dichteableitungen. Analytisch erhält man zunächst:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial \rho_\sigma}\right) &= -a \left(\frac{4}{3} \frac{d\rho^{-4/3}}{(1+d\rho^{-1/3})^2} \frac{\rho_\sigma \rho_{-\sigma}}{\rho} + \frac{4}{1+d\rho^{-1/3}} \left(\frac{\rho_{-\sigma}}{\rho} - \frac{\rho_\sigma \rho_{-\sigma}}{\rho^2}\right)\right) \quad (\text{B.45}) \\ &\quad + b \frac{\partial \omega}{\partial \rho_\sigma} \gamma + \omega \left(\rho_{-\sigma} \phi + \rho_\sigma \rho_{-\sigma} \left(2^{11/3} C_F \frac{8}{3} \rho_\sigma^{5/3} - \frac{\partial \delta}{\partial \rho_\sigma} \left(\frac{7}{18} |\nabla \rho|^2 \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left. + \frac{1}{18} \left(|\nabla \rho_\sigma|^2 + |\nabla \rho_{-\sigma}|^2\right) - \frac{1}{9} \left(\frac{\rho_\sigma}{\rho} |\nabla \rho_\sigma|^2 + \frac{\rho_{-\sigma}}{\rho} |\nabla \rho_{-\sigma}|^2\right) \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left. - \frac{\delta - 11}{9} \left(\left(\frac{1}{\rho} - \frac{\rho_\sigma}{\rho^2}\right) |\nabla \rho_\sigma|^2 + \frac{\rho_{-\sigma}}{\rho^2} |\nabla \rho_{-\sigma}|^2\right)\right)\right)\right) \end{aligned}$$

$$\gamma = \rho_\sigma \rho_{-\sigma} \phi - \frac{2}{3} \rho^2 |\nabla \rho|^2 + \left( \frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\sigma^2 \right) |\nabla \rho_{-\sigma}|^2 + \left( \frac{2}{3} \rho^2 - \rho_{-\sigma}^2 \right) |\nabla \rho_\sigma|^2 \quad (\text{B.46})$$

$$\begin{aligned} \phi = & 2^{11/3} C_F (\rho_\sigma^{8/3} + \rho_{-\sigma}^{8/3}) + \left( \frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla \rho|^2 - \left( \frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) \\ & (|\nabla \rho_\sigma|^2 + |\nabla \rho_{-\sigma}|^2 - \frac{\delta - 11}{9} \left( \frac{\rho_\sigma}{\rho} |\nabla \rho_\sigma|^2 + \frac{\rho_{-\sigma}}{\rho} |\nabla \rho_{-\sigma}|^2 \right)) \end{aligned} \quad (\text{B.47})$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial \rho_\sigma} = \omega \left( -\frac{11}{3\rho} + \frac{1}{3} c \rho^{-4/3} + \frac{1}{3} \frac{d \rho^{-4/3}}{1 + d \rho^{-1/3}} \right) \quad (\text{B.48})$$

$$\frac{\partial \delta}{\partial \rho_\sigma} = -\frac{1}{3} \left( c \rho^{-4/3} + \frac{d \rho^{-4/3}}{1 + d \rho^{-1/3}} \left( 1 - \frac{d \rho^{-1/3}}{1 + d \rho^{-1/3}} \right) \right) \quad (\text{B.49})$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho_\sigma} \right) = & -2ab\omega \left[ \left( \frac{2}{3} \rho^2 - \rho_{-\sigma}^2 \right) - \right. \\ & \left. \rho_\sigma \rho_{-\sigma} \left( \left( \frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) + \frac{\delta - 11}{9} \frac{\rho_\sigma}{\rho} \right) \right] \nabla \rho_\sigma \\ & -2ab\omega \left[ \rho_\sigma \rho_{-\sigma} \left( \frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) - \frac{2}{3} \rho^2 \right] \nabla \rho \end{aligned} \quad (\text{B.50})$$

Durch die Berücksichtigung des Dichtefaktors  $\frac{1}{2}$  lauten die Terme:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f}{\partial \rho_\sigma} \right) = & -\frac{1}{2} a \left( \frac{4}{3} \frac{d \rho^{-4/3}}{(1 + d \rho^{-1/3})^2} \frac{\rho_\sigma \rho_{-\sigma}}{\rho} + \frac{4}{1 + d \rho^{-1/3}} \left( \frac{\rho_{-\sigma}}{\rho} - \frac{\rho_\sigma \rho_{-\sigma}}{\rho^2} \right) \right) \\ & + b \frac{\partial \omega}{\partial \rho_\sigma} \gamma + \omega \left( \rho_{-\sigma} \phi + \rho_\sigma \rho_{-\sigma} \left( 2^{11/3} C_F \frac{8}{3} \rho_\sigma^{5/3} - \frac{\partial \delta}{\partial \rho_\sigma} \left( \frac{7}{18} |\nabla \rho|^2 \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. + \frac{1}{18} (|\nabla \rho_\sigma|^2 + |\nabla \rho_{-\sigma}|^2) - \frac{1}{9} \left( \frac{\rho_\sigma}{\rho} |\nabla \rho_\sigma|^2 + \frac{\rho_{-\sigma}}{\rho} |\nabla \rho_{-\sigma}|^2 \right) \right) \right) \right. \\ & \left. - \frac{\delta - 11}{9} \left( \left( \frac{1}{\rho} - \frac{\rho_\sigma}{\rho^2} \right) |\nabla \rho_\sigma|^2 + \frac{\rho_{-\sigma}}{\rho^2} |\nabla \rho_{-\sigma}|^2 \right) \right) \end{aligned} \quad (\text{B.51})$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho_\sigma} \right) = & -ab\omega \left[ \left( \frac{2}{3} \rho^2 - \rho_{-\sigma}^2 \right) - \right. \\ & \left. \rho_\sigma \rho_{-\sigma} \left( \left( \frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) + \frac{\delta - 11}{9} \frac{\rho_\sigma}{\rho} \right) \right] \nabla \rho_\sigma \\ & -ab\omega \left[ \rho_\sigma \rho_{-\sigma} \left( \frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) - \frac{2}{3} \rho^2 \right] \nabla \rho \end{aligned} \quad (\text{B.52})$$

## Literaturverzeichnis

- [1] M.E. Cassida, C. Daul, A. Goursot, A.M. Köster, L. Petterson, E. Proynov, A. St-Amant, D.R. Salahub, H. Duarte, N. Godbout, J. Gouan, C. Jamorski, M. Leboeuf, V. Malkin, O. Malkina, F. Sim, A. Vela, deMon-KS Version 3.4, deMon Software, Montréal, 1996.  
<http://www.cerca.umontral.ca/deMon>
- [2] A.M. Köster, M. Krack, M. Leboeuf, B. Zimmermann, ALLCHEM, Universität Hannover, 1998.  
<http://www.theochem.uni-hannover.de/AllChem>
- [3] A.M. Köster, Habilitationsschrift, Universität Hannover 1998.
- [4] P. Csásár, P. Pulay, *J. Mol. Struct.* **114**, 31 (1984).
- [5] M.F. Jarrold, K.M. Creegan, *Int. J. Mass. Spec.* **102**, 161 (1990).
- [6] S. Krückeberg, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz 1997.
- [7] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84**, 457 (1927).
- [8] J. Reinhold, Quantentheorie der Moleküle, S. 141 ff., Teubner, Stuttgart 1994.
- [9] D.R. Hartree, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **24**, 89, 111, 246 (1928).
- [10] N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.* **70**, 560 (1992).
- [11] R.S. Mulliken, *Phys. Rev.* **41**, 49 (1932).
- [12] U. Müller-Herold, H. Primas, Elementare Quantenchemie, S. 216, Teubner, Stuttgart 1984.
- [13] U. Müller-Herold, H. Primas, Elementare Quantenchemie, S. 206, Teubner, Stuttgart 1984.

- 
- [14] V. Fock, *Z. Physik* **61**, 126 (1930).
- [15] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 69 (1951).
- [16] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [17] E. Fermi, *Z. Physik* **48**, 73 (1928).
- [18] E. Teller, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 627 (1962).
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [20] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [21] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, *Phys. Rev. A* **25**, 88 (1982).
- [22] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, S. 49ff., Oxford University Press, New York 1989.
- [23] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, S. 106ff., Oxford University Press, New York 1989.
- [24] E.R. Davidson, *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry*, Academic Press, New York 1976.
- [25] J.C. Slater, *Adv. Quantum Chem.* **6**, 1 (1972).
- [26] G.L. Oliver, J.P. Perdew, *Phys. Rev. A* **20**, 397 (1979).
- [27] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- [28] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [29] J.P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1665 (1985).
- [30] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [31] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, S. 246ff., Oxford University Press, New York 1989.



- [32] I.M. Gelfand, S.V. Fomin, *Calculus of Variations*, S. 42, Englewood Cliffs: Prentice Hall 1963.
- [33] K. Kobayashi, N. Kurita, H. Kumahora, K. Tago, *Phys. Rev. A* **43**, 5810, 1991.
- [34] A.M. Köster, *J. Chem. Phys.* **104**, 4114 (1996).
- [35] M. Krack, A.M. Köster, *J. Chem. Phys.* **108**, 3226 (1998).
- [36] A.M. Köster, in Vorbereitung.
- [37] R. Fletcher, *Practical methods of optimization*, Wiley, Chichester 1981.
- [38] J. Baker, *J. Comput. Chem* **7**, 385 (1986).
- [39] P. Pulay, *J. Comp. Chem.* **3**, 556 (1982).
- [40] H. Sellers, *Int. J. Quant. Chem.* **45**, 31 (1993).
- [41] C.G. Broyden, *J. Inst. Math. Comput.* **6**, 222 (1970).
- [42] R. Fletcher, *Comput. J.* **13**, 317 (1970).
- [43] D. Goldfarb, *Math. Comput.* **24**, 23 (1970).
- [44] D.F. Shanno, *Math. Comput.* **24**, 647 (1970).
- [45] H.B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **3**, 214 (1982).
- [46] M.J.D Powell, *Math. Prog.* **1**, 26 (1971).
- [47] B.A. Murtagh, R.W.H. Sargent, *Comp. J.* **13**, 185 (1972).
- [48] J.M. Bofill, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 359 (1996).
- [49] H.B. Schlegel, Optimization of equilibrium geometries and transition structures, in *Ab initio Methods in Quantum Chemistry*, S. 249, K.P. Lawley (Hrsg.), Wiley, New York, 1987

- [50] C. Peng, P. Y. Ayla, H.B. Schlegel, M.J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **17**, 49 (1996).
- [51] J. Baker, *J. Comput. Chem.* **18**, 1079 (1997).
- [52] H.B. Schlegel, *Theor. Chim. Acta* **66**, 333 (1984).
- [53] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab initio molecular orbital theory*, Wiley, New York 1986.
- [54] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, S. 28 ff., Teubner, Stuttgart 1994.
- [55] V.R. Saunders, I.H. Hillier, *Int. J. Quant. Chem* **7**, 699 (1973).
- [56] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **94**, 7221 (1991).
- [57] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).  
Erratum: *Phys. Rev. B* **40**, 3399 (1989).
- [58] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).  
Erratum: *Phys. Rev. B* **34**, 7406 (1986).
- [59] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [60] B. Mielich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 200 (1989).
- [61] J.A. Pople, M. Head-Gordon, D.J. Fox, K. Raghavachari, L.A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* **90**, 5622 (1989).
- [62] L.A. Curtiss, Ch. Jones, G.W. Trucks, K. Raghavachari, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **93**, 2537 (1990).
- [63] J.S. Murray, T. Brinck, P. Politzer, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **255**, 271 (1992).
- [64] M. Haeberlein, J.S. Murray, T. Brinck, P. Politzer, *Can. J. Chem.* **70**, 2209 (1992).

- [65] T. Brinck, J.S. Murray, P. Politzer, *J. Org. Chem* **56**, 2934 (1991).
- [66] J.S. Murray, S. Ranganathan, P. Politzer, *J. Org. Chem* **56**, 3734 (1991).
- [67] T. Brinck, J.S. Murray, P. Politzer, *J. Org. Chem* **56**, 5012 (1991).
- [68] J.S. Murray, T. Brinck, P. Politzer, *Int. J. Quantum Chem. (Quantum Biol. Symp.)* **18**, 91 (1991).
- [69] J.S. Murray, J.M. Seminario, P. Politzer, P. Sjöberg, *Int. J. Quantum Chem. (Quantum Chem. Symp.)* **24**, 645 (1990).
- [70] J.S. Murray, P. Politzer, *Chem. Phys. Lett.* **152**, 364 (1988).
- [71] P. Politzer, L. Abrahamson, P. Sjöberg, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 855 (1984).
- [72] P. Nagy, K. Novak, G. Szasz, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **201**, 257 (1989).
- [73] P. Nagy, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **201**, 271 (1989).
- [74] A.M. Köster, M. Leboeuf, D.R. Salahub, *Theoretical and Computational Chemistry 3*, Eds. J.S. Murray, K. Sen, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [75] L.P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, McGraw Hill, New York, 1970.
- [76] P. Sykes, *Reaktionsmechanismen der org. Chemie*, S. 403 ff., VCH, Weinheim, 1986.
- [77] B. Ozell, R. Camarero, in *Compugraphics*, Alvor, Portugal 1995.
- [78] P. Calaminici, A.M. Köster, N. Russo, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **105**, 9546 (1996).
- [79] W. Bergmann, R. Hector, Y.Y. Liu, J. Tiggesbäumker, K.H. Meiwes-Broer, H.O. Lutz, *Z. Phys. D* **12**, 229 (1989).
- [80] C.L. Pettiette, S.H. Yang, M.J. Craycraft, J. Conceicao, R.T. Laaksonen, O. Cheshnovsky, R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **88**, 5377 (1988).

- [81] J. Ho, K.M. Ervin, W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **93**, 6987 (1990).
- [82] K.J. Taylor, C.L. Pettiette-Hall, O.Cheshnovsky, R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **96**, 3319 (1992).
- [83] Schakal 97, E. Keller, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg.
- [84] K.P. Huberg, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure-IV*, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1989.
- [85] J. Ho, K.M. Ervin, W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **93**, 6987 (1990).
- [86] H. Akeby, I. Panas, L.G.M. Petterson, P. Siegbahn, U. Wahlgren, *J. Phys. Chem.* **94**, 5471 (1990).
- [87] C.W. Bauschlicher, S.R. Langhoff, H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **93**, 8133 (1990).
- [88] C. Massobrio, A. Pasquarello, A. dal Corso, *J. Chem. Phys.* **109**, 6626 (1998)
- [89] C. Massobrio, A. Pasquarello, R. Car, *Chem. Phys. Lett.*, **238**, 215 (1995).
- [90] C. Massobrio, A. Pasquarello, R. Car, *Phys. Rev. B*, **54**, 8913 (1996).
- [91] W. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
- [92] W.D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Sanders, M.Y. Chou, M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 2141 (1984).
- [93] W. Ekardt, Z. Penzar, *Phys. Rev. B* **38**, 4273 (1988).
- [94] G. Ganteför, H. Handschuh, H. Möller, C.Y. Cha, P.S. Bechthold, W. Eberhardt, *Surf. Rev. Lett.* **1**, 399 (1996).
- [95] P. Calaminici, persönliche Mitteilung.
- [96] A.M. Köster, persönliche Mitteilung.
- [97] H. Grönbeck, A. Rosen, *Z. Phys. D* **36**, 153 (1996).

- [98] J. Guan, M.E. Casida, A.M. Köster, D.R. Salahub, *Phys. Rev. B*, **52**, 2184 (1995).
- [99] S.R. Gadre, S.A. Kulkarni, I.H. Shrivastava, *J. Chem. Phys.* **96**, 5263 (1992).
- [100] R.F.W. Bader, *Acc. Chem. Res.* **8**, 34 (1975).
- [101] R.F.W. Bader, M.E. Stephens *J. AM. Chem. Soc.* **97**, 3791 (1975).
- [102] M. Leboeuf, A.M. Köster, K. Jug, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* im Druck.
- [103] G. Mehta, F.M. Khan, S.R. Gadre, R.N. Shirsat, B. Ganguly, J. Chandraskhar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 1390 (1994).
- [104] S.A. Kulkarni, S.R. Gadre, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **361**, 83 (1996).
- [105] M. Leboeuf, A.M. Köster, D.R. Salahub, *Theor. Chem. Acc.* **96**, 23 (1997).
- [106] H. Weinstein, P. Politzer, S. Srebrenik, *Theor. Chim. Acta* **38**, 159 (1973).
- [107] G.G. Hall, *Int. Rev. Phys. Chem.* **5**, 115 (1986).
- [108] K.D. Sen, P. Politzer, *J. Chem. Phys.* **90**, 4370 (1989).
- [109] R.K. Pathak, S.R. Gadre, *J. Chem. Phys.* **93**, 1770 (1990).
- [110] H. Silberbach, *J. Chem. Phys.* **94**, 8638 (1991).
- [111] S.R. Gadre, S.A. Kulkarni, P.K. Pathak, *J. Chem. Phys.* **94**, 8639 (1991).
- [112] G.N. Lewis in Valence and the Structure of Atoms and Molecules, Chemical Catalog, New York, 1923.
- [113] H. Hopf, *Math. Annalen* **96**, 225 (1926).
- [114] A.M. Köster, M. Leboeuf, P. Calaminici, B. Zimmermann, in Vorbereitung.
- [115] S. Krückeberg, persönliche Mitteilung.
- [116] D.C. Langreth, M.J. Mehl, *Phys. Rev. B* **28**, 1809 (1983).

# Lebenslauf

## Bernd Zimmermann

31. Mai. 1968	geboren in Hannover Eltern: Klaus und Ingrid Zimmermann, geb. Neugebauer
Aug. 1974 – Jun. 1978	Grundschule, Hannover Badenstedt
Aug. 1978 – Jun. 1987	Gymnasium, Helene-Lange-Schule, Hannover
25. Mai. 1987	Erwerb des Abiturs
Jul. 1987 – Sep. 1988	Wehrdienst
1988 – 1994	Chemiestudium an der Universität Hannover
Dez. 1993	Diplomprüfung
Jan. 1994 – Jun. 1994	Diplomarbeit, Thema: Parameterabhängigkeit molekularer Eigenschaften
Jun. 1994 – Jul. 1995	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrgebiet für Theoretische Chemie
Aug. 1995 – Jul. 1998	Promotionsstipendium der Konrad-Adenauer Stiftung
seit Aug. 1998	EDV/IT Spezialist

## Publikationen

- I. Greiser-Wilke, B. Zimmermann, J. Fritzemeier, G. Flögel and V. Moennig  
*The CSF Virus Collection at the EU-Reference Laboratory in Hannover:  
Structure and Presentation of the Database in the World Wide Web,*  
Veterinary Microbiology, special issiue devoted to Classical  
Swine Fever, im Druck.
- B. Zimmermann, A. M. Köster and K. Jug,  
*Density functional study of structures of small copper clusters,* in Vorbereitung