

Weiterentwicklung quantenmechanischer Rechenverfahren für organische Moleküle und Polymere

Dem Fachbereich Physik der Universität-Gesamthochschule Paderborn zur
Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
vorgelegte Dissertation

von
Marcus Elstner

Tag der Einreichung: 22. April 1998

ELSTNER, MARCUS
**Weiterentwicklung quantenmechanischer Rechenverfahren
für organische Moleküle und Polymere**

Zusammenfassung

Diese Arbeit befaßt sich mit der Entwicklung und Anwendung approximativer Methoden zur Bestimmung der elektronischen Struktur molekularer Systeme. Nach einer kurzen Darstellung der Dichtefunktionaltheorie werden zwei Möglichkeiten der Approximation von *ab initio* Theorien diskutiert. Eine erste Methode setzt bei der Lösung des Eigenwertproblems an. Sogenannte $O(N)$ Methoden umgehen dieses Problem durch die Einführung lokalisierter Molekülorbitale und anschließende Approximation deren Überlappmatrix. Dadurch wächst die Rechenzeit zur Bestimmung der Gesamtenergie eines molekularen Systems nur noch linear mit der Systemgröße, während sie bei einem herkömmlichen Vorgehen kubisch zunimmt.

Semi-empirische Verfahren und speziell die hier diskutierten *tight-binding* Methoden stellen eine weitere Möglichkeit zur Näherung von *ab initio* Theorien dar. Diese Verfahren erlauben einen signifikanten Rechenzeitgewinn gegenüber den *ab initio* Methoden durch eine näherungsweise Bestimmung der Hamilton-Matrixelemente. Die für die herkömmlichen *tight-binding* Verfahren übliche nicht-selbstkonsistente Lösung des Eigenwertproblems schränkt deren Anwendungsbereich jedoch stark ein. Systeme, bei denen ein signifikanter Ladungstransfer auftritt, sind nur in Einzelfällen behandelbar. Insbesondere ist eine Beschreibung von vielen organischen Molekülen mit diesen Verfahren nicht möglich.

Deshalb wird hier eine erweiterte, selbstkonsistente *tight-binding* Methode aus der Dichtefunktionaltheorie hergeleitet. Die in diesem Schema auftretenden Parameter werden für die Atome Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff aus *ab initio* Rechnungen bestimmt. Die nachfolgende Berechnung von Reaktionsenergien, Gleichgewichtsgeometrien und Schwingungsfrequenzen für einen großen Testsatz organischer Moleküle zeigt die breite Anwendbarkeit und hohe Genauigkeit dieser Methode. Zudem wird eine veränderte Berechnungsvorschrift für die Hamilton-Matrixelemente eingeführt. Dies führt zu einer verbesserten Übertragbarkeit der Methode zwischen verschiedenen chemischen Situationen. Insbesondere wird dadurch die Beschreibung von Wasserstoffbrücken mit guter Genauigkeit möglich. Damit wird hier ein Verfahren eingeführt, das eine Behandlung großer biologischer Moleküle mit sehr guter Präzision erlaubt.

Zur Beschreibung dynamischer Eigenschaften von konjugierten Kohlenwasserstoffketten wird eine $O(N)$ Methode mit einem *tight-binding* Verfahren kombiniert. Testrechnungen an kleinen Polyenen dokumentieren die Einsetzbarkeit dieser Methode in diesem Kontext. Es schließt sich eine Untersuchung der Dy-

namik von Brethern, neutralen Solitonen und Solitonenkollisionen auf trans-Polyazetylenketten an. Als Ergebnis dieser Studien wird eine Erklärung für die bei den nichtelastischen Kollisionen ablaufenden Prozesse und, darauf aufbauend, für die Temperaturstabilität von Solitonenpaaren vorgeschlagen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Grundgleichungen der Dichtefunktionaltheorie	10
3	Die O(N) Methode	15
4	Der 'tight-binding' Formalismus	17
4.1	Der 'tight-binding' Formalismus von Xu et al.	20
4.2	Der DFT tight-binding Formalismus	22
5	Die selbstkonsistente Erweiterung des TB- Schemas	25
5.1	Problemstellung	26
5.2	Herleitung der Korrekturen zum DFT-TB	30
5.3	Die Mulliken-Näherung	33
5.4	Der selbstkonsistente tight-binding Formalismus	40
5.5	Analytische Ausdrücke für die Kräfte	42
5.6	Wechselwirkung mit einer äußeren Ladungsverteilung	44
5.7	Konvergenz und 'level-shift' Algorithmus	45
5.8	Die Anpassung des repulsiven Potentials	47
5.9	Weitere Defizite des SCC-TB Schemas	49
5.10	Der Einfluß der Kontraktionsradien auf einige, durch Wasserstoff- brücken gebundene Systeme	51
5.10.1	Das Wasserdimer	51
5.10.2	Das $H_5O_2^+$ Ion	55
5.10.3	Die Barriere in dem $H_5O_2^+$ Ion	56
5.10.4	Defekte in Wasserketten	61
6	Die Dichteüberlagerung	66
6.1	Das Vorgehen	66
6.2	Dichteüberlagerung bei Verwendung eines LDA-Funktional . . .	68
6.2.1	Optimale Parameter für das Paar O-H	68
6.2.2	Optimale Parameter für N-H	76
6.2.3	Optimale Kompressionsradien für die Dichteüberlagerung bei Verwendung eines LDA-Potentials	81
6.3	Dichteüberlagerung bei Verwendung eines gradientenkorrigierten Funktional	82
6.4	Reaktionsenergien, Geometrien und Frequenzen für den SCC-TB bei Verwendung eines gradientenkorrigierten Dichtefunktional . .	93
6.4.1	Energien	93
6.4.2	Geometrien	97

6.4.3	Frequenzen	98
7	Untersuchung von statischen und dynamischen Eigenschaften von Polyenen mit dem $O(N)$-skalierenden TB Verfahren	101
7.1	Solitonen in trans-Polyazetylen: Eine Einführung	101
7.1.1	trans-Polyazetylen	101
7.1.2	Solitonenstatik: SSH,semi-empirische Methoden und ab initio	102
7.1.3	Experimentelle Untersuchungen neutraler Solitonen in t-PA	104
7.1.4	Solitonendynamik	105
7.1.5	Soliton-Antisolitonkollisionen und Breather	107
7.2	Test des $O(N)$ tight binding Modells an Polyenen und tPA	108
7.3	Solitonenstatik und Breather in tPA	113
7.3.1	Solitonenstatik	114
7.3.2	Breatherdynamik	116
7.4	Kollisionen	123
7.5	Dynamik bei endlichen Temperaturen	126
7.6	Fazit	127
8	Zusammenfassung und Ausblick	133
9	Anhang	135
9.1	Überlegungen zur Dichteüberlagerung	135
9.2	Geometrien	146
9.3	Frequenzen	153

1 Einleitung

Die Lösung der exakten Schrödingergleichung ist nur für die einfachsten Probleme möglich. Zur Bestimmung der elektronischen Struktur molekularer Systeme wird diese daher durch approximative mathematische Modelle ersetzt. Hier wären vor allem die Hartree-Fock Methode oder die aufwendigeren 'configuration-interaction' (CI) oder störungstheoretischen Methoden [1] zu nennen. Eine Alternative zu diesen traditionellen quantenchemischen Verfahren ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [2].

Viele in der Biophysik interessierende Anwendungen beinhalten einige 100 bis 1000 Atome. Hier erreichen diese ab initio Methoden die Grenzen der momentan verfügbaren Computerressourcen. Oft werden deshalb nur Ausschnitte aus realen Systemen bzw. eingeschränkte Modelle betrachtet. Aber selbst dieses Vorgehen bringt die ab initio Methoden an ihre Grenzen. Teilweise sind die interessierenden Ausschnitte und Modelle zu groß oder aber die Wechselwirkung mit der Umgebung kann nicht vernachlässigt werden, so daß die Betrachtung eines Ausschnitts nur begrenzte Aussagen zulässt.

Für die Modellierung großer Systeme wird deshalb vielfach auf andere Methoden zurückgegriffen. Hier sind die empirischen Kraftfelder zu nennen [3] - [6]. Diese weisen für den speziell parametrisierten Anwendungsbereich eine Genauigkeit auf, die sonst nur mit sehr aufwendigen ab initio Methoden erreicht wird. Die Transferabilität der empirischen Potentiale zwischen verschiedenen Anwendungsbereichen ist jedoch gering. Häufig sind verschiedene Parametrisierungen für verschiedene chemische Gruppen notwendig. Ein weiteres ernstes Defizit stellt die nichtkorrekte Behandlung der chemischen Bindung, insbesondere von Bindungsneuordnungen, dar.

Eine Mittelstellung zwischen den ab initio Methoden und den empirischen Kraftfeldern nehmen die sogenannten semi-empirischen Methoden ein. Diese behandeln das elektronische System quantenmechanisch, verzichten aber auf eine explizite Berechnung der auftretenden Integrale. Sie werden meist in Form von zu optimierenden Parametern näherungsweise bestimmt.

Hier sollen zwei Vorgehensweisen unterschieden werden:

- Die Erste wird durch die semi-empirischen quantenchemischen Verfahren repräsentiert. Unter diesem Oberbegriff sind viele unterschiedliche Zugänge subsumiert. Diese Methoden werden seit 40 Jahren erfolgreich angewendet und weiterentwickelt, so daß ihre Stärken und Grenzen inzwischen gut dokumentiert sind (siehe z.B. [7]). Bei der Anwendung auf organische Moleküle sind vor allem die MNDO [8], AM1 [9] und PM3 [10] Methoden weit verbreitet. In ihnen werden systematisch bestimmte Typen von Wechselwirkungs-Integralen vernachlässigt und die verbleibenden durch Parameter ersetzt.

Diese werden dann in einem als 'brute-force' zu bezeichnenden Verfahren mit dem Ziel optimiert, die Eigenschaften bestimmter Molekülsätze optimal zu reproduzieren.

- Eine zweite Entwicklungslinie semi-empirischer Verfahren stellen die sogenannten tight-binding (TB) Methoden dar. Diese können als stationäre Approximation der Dichtefunktionaltheorie verstanden werden [11]. Die zentrale Idee dieser Verfahren besteht in der Darstellung der Gesamtenergie durch zwei Beiträge [12]. Diese sind durch die Bandstrukturenergie E_{bs} und ein kurzreichweitiges Zweizentren-Potential definiert. E_{bs} besteht aus der Summe über die Energien der besetzten Eigenzustände des Hamiltonoperators. Charakteristisch für diese Methoden ist die Darstellung des Hamiltonoperators in atomaren Basisfunktionen und die Ersetzung der Integralbeiträge durch Parameter, die nur von interatomaren Abständen und der Symmetrie der Basisfunktionen abhängen [13, 14]. Diese Zweizentrennäherung kann als konstitutiv für die TB Verfahren angesehen werden.

In beiden Vorgehensweisen besteht der Rechenzeitgewinn gegenüber ab initio Verfahren darin, daß die Integrale nicht mehr berechnet werden müssen. Als zeitaufwendiger Schritt bleibt die Lösung des Eigenwertproblems des Hamiltonoperators, der kubisch mit der Anzahl der Atome bzw. der Elektronen des Systems wächst. Deshalb wurden in den vergangenen Jahren Vorschläge zur Umgehung des Eigenwertproblems gemacht. Daraus resultieren die sogenannten $O(N)$ -Methoden. Bei diesen wächst der Zeitaufwand der Berechnung der Gesamtenergie des Systems nur noch linear mit der Systemgröße. Semi-empirische Methoden in Kombination mit einer $O(N)$ Methode eröffnen damit die Möglichkeit, auch große Systeme mit ausreichender Genauigkeit betrachten zu können.

Das Ziel dieser Arbeit war die Behandlung großer biologischer Systeme mit einem $O(N)$ -tight-binding Verfahren. In biologischen Systemen sind neben strukturellen Problemen auch die dynamischen Eigenschaften, die sowohl den Ladungs- als auch den Energietransport bestimmen, von großem Interesse. Es wird vermutet, daß diese zum Teil auf nicht-linearen Phänomenen, wie etwa Solitonen, basieren. Nichtlineare Transportprozesse werden für viele biologische Systeme auf der Grundlage phänomenologischer Modelle diskutiert, wie etwa in DNA oder α -Helix Proteinen [15]. Aufgrund der Unsicherheiten bezüglich der Adäquatheit der gewählten Parameter dieser Modelle würde die Simulation dieser Prozesse mit genaueren Verfahren weitergehende Einsichten erlauben.

Zunächst wurde die nicht-lineare Dynamik von trans-Polyazetylen mit einem $O(N)$ -tight-binding Verfahren untersucht, um das Potential der Methode zu veranschaulichen (Kap. 7). Testrechnungen an kleinen Polyenen dokumentieren die

Einsetzbarkeit dieser Methode in diesem Kontext. Es schließt sich eine Untersuchung der Dynamik von Brethern, neutralen Solitonen und Solitonenkollisionen auf trans-Polyazetylenketten an.

Bei der Anwendung einer tight-binding Methode auf organische Moleküle stellte sich jedoch heraus, daß die tight-binding Verfahren selbst einer Weiterentwicklung bedurften, um biologische Moleküle behandeln zu können. Die traditionellen tight-binding Verfahren beruhen auf einer nicht-selbstkonsistenten Lösung des Eigenwertproblems. Damit können in der Regel nur Systeme mit geringem Ladungstransfer betrachtet werden. Mit dem Ziel einer quantitativen mikroskopischen Beschreibung und korrekten Behandlung des Ladungstransfers in heteroatomaren Systemen mußte das verwendete Dichtefunktional-basierte 'tight-binding' Schema (DF-TB) erweitert werden.

Zunächst werden die Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie (Kap.2), der $O(N)$ Methode (Kap.3) und der traditionellen tight-binding Verfahren (Kap.4) vorgestellt. Das Kapitel 5 widmet sich eingehend den Erweiterungen des DF-TB zur Einbeziehung einer Ladungs-Selbstkonsistenz. In Kapitel 6 wird eine veränderte Berechnungsvorschrift für die Hamilton-Matrixelemente des erweiterten DF-TB eingeführt. Dies führt zu einer verbesserten Übertragbarkeit der Methode zwischen verschiedenen chemischen Situationen. Die in dieser Methode auftretenden Parameter werden für die Atome Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff aus *ab initio* Rechnungen bestimmt. Die nachfolgende Berechnung von Reaktionsenergien, Gleichgewichtsgeometrien und Schwingungsfrequenzen für einen großen Testsatz organischer Moleküle zeigt die breite Anwendbarkeit und hohe Genauigkeit dieser Methode.

Die auf eine selbstkonsistente Lösung des Eigenwertproblems erweiterte tight-binding Methode ('Self consistent charge tight-binding': SCC-TB) weist folgende Charakteristika auf:

- Die erweiterte Methode wird durch transparente und konsistente Näherungen aus der Dichtefunktionaltheorie abgeleitet. Damit wird hier eine generelle Weiterentwicklung des TB-Schemas vorgestellt.
- Die Stärke des Verfahrens gegenüber den quantenchemischen Methoden besteht in der sehr einfachen Einbeziehung neuer Atomtypen. Alle in der Methode auftretenden Wechselwirkungsintegrale werden durch *ab initio* Rechnungen bestimmt.
- Das neue Schema ist, soweit es bis jetzt getestet wurde, den traditionellen Verfahren in der Genauigkeit der Ergebnisse und der Transferabilität zwischen verschiedenen chemischen Situationen überlegen.

2 Grundgleichungen der Dichtefunktionaltheorie

In diesem Abschnitt sollen einige grundlegende Gleichungen der Dichtefunktionaltheorie eingeführt werden (siehe etwa [16, 17]), die als Startpunkt für die Entwicklung eines approximativen Verfahrens zur Bestimmung der elektronischen Struktur molekularer Systeme dienen.

Der (nicht relativistische) Hamiltonoperator für ein System von N Elektronen in dem Coulomb-Potential der Atomkerne ist (in atomaren Einheiten) durch

$$\hat{H} = \sum_i^N \left[-\frac{\Delta_i}{2} + V_{Kern}(\mathbf{r}_i) + \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \right] \quad (1)$$

gegeben. $V_{Kern}(\mathbf{r}_i)$ ist das auf die Elektronen wirkende Potential der Atomrümpfe.

Die Eigenzustände $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ des Systems können durch die Lösung der Schrödingergleichung erhalten werden:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2)$$

Zur Bestimmung der elektronischen Struktur müßte im Prinzip das Eigenwertproblem des Hamiltonoperators für das Gesamtsystem, bestehend aus Elektronen und Atomkernen gelöst werden. Oft ist jedoch eine näherungsweise Lösung des Eigenwertproblems auf der Basis der sogenannten Born-Oppenheimer Approximation angemessen. In der Born-Oppenheimer Näherung wird aufgrund der großen Massendifferenz zwischen den Atomkernen und den Elektronen eine Trennung der Zeitskalen vorausgesetzt. Die Elektronendynamik ist demnach im Vergleich zur Dynamik der Ionen so schnell, daß die Ionen für die typischen Zeitspannen der elektronischen Dynamik als ruhend angenommen werden. Die Relaxation des elektronischen Systems wird bei ruhenden Ionen betrachtet. Während der Dynamik des ionischen Systems folgen die Elektronen in dieser Approximation der Bewegung der Atomrümpfe instantan, befinden sich demnach immer im Grundzustand. Es ist üblich, die Atomrümpfe als klassische Teilchen zu betrachten, in deren Coulomb-Potential sich die Elektronen bewegen.

Trotz dieser Näherung ist die Lösung des Vielteilchenproblems nur für kleine Systeme möglich. Die Grundidee der Dichtefunktionaltheorie ist, die komplizierte N -Elektronenwellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ und die dazugehörige Schrödingergleichung durch die viel einfachere Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ und ein entsprechendes Schema zu ihrer Berechnung zu ersetzen. Grundlegend für die Dichtefunktionaltheorie ist ein Theorem von Hohenberg und Kohn [2], nach dem eine eindeutige Abbildung zwischen einem externen Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$ (z.B. das Coulomb-

Potential der Atomkerne, $V_{ext}(\mathbf{r}) = V_{Kern}(\mathbf{r})$) und der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ besteht. Nach dem ersten Hohenberg-Kohn Theorem ist $\rho(\mathbf{r})$ durch das externe Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$ eindeutig bestimmt.

Durch das zweite Hohenberg-Kohn Theorem ist eine Beziehung der Grundzustandsenergie zu der N-Elektronendichte gegeben: Die exakte Grundzustandsenergie E_0 ist durch die Grundzustandsdichte $\rho_G(\mathbf{r})$ eindeutig festgelegt. Für eine Testfunktion $\rho'(\mathbf{r})$, mit $\rho'(\mathbf{r}) > 0$ und

$$\int \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$$

gilt:

$$E[\rho'(\mathbf{r})] \geq E_0.$$

Das Energiefunktional läßt sich in folgende Teilausdrücke zerlegen:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{Kern}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int V_H[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3)$$

$$V_{Kern}(\mathbf{r}) = - \sum_A \frac{Z^A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|}, V_H[\rho(\mathbf{r})] = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (4)$$

$T_s[\rho(\mathbf{r})]$ ist die kinetische Energie eines nicht wechselwirkenden Elektronengases, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ ist die sogenannte Austausch- und Korrelationsenergie und Z^A sind die Kernladungszahlen der Atome mit den Koordinaten $\mathbf{R}_A$.

Kohn und Sham [18] haben für die Bestimmung von $\rho_G(\mathbf{r})$ ein auf der Einführung von Eielektronenorbitalen $\Psi_i(\mathbf{r})$ basierendes Schema vorgeschlagen. Hierbei wird ein System nicht wechselwirkender Elektronen betrachtet, die sich in einem externen Potential V_s bewegen, wobei sich die Dichte durch die Kohn-Sham (KS) Orbitale $\Psi_i(\mathbf{r})$ und Besetzungszahlen n_i gemäß

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{occ} n_i < \Psi_i(\mathbf{r}) | \Psi_i(\mathbf{r}) >$$

darstellen läßt und die kinetische Energie durch

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^{occ} n_i < \Psi_i(\mathbf{r}) | -\nabla^2 | \Psi_i(\mathbf{r}) >$$

gegeben ist.

Die Grundzustandsenergie kann durch Anwendung des Variationsprinzips erhalten werden. Im Grundzustand des Systems gilt, daß die Variation der Energie unter der Nebenbedingung der Orthogonalität der Wellenfunktionen

$$\int |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1,$$

verschwindet:

$$\frac{\delta}{\delta \Psi_i^*(\mathbf{r})} \left[E[\rho(\mathbf{r})] - \sum_j n_j \epsilon_j \left(\int |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} - 1 \right) \right] = 0$$

Dies führt zu dem Eigenwertproblem (Kohn-Sham Gleichungen)

$$\left[-\nabla^2 + V_s[\rho(\mathbf{r})] \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}), \quad (5)$$

mit

$$V_s[\rho(\mathbf{r})] = V_{Kern}(\mathbf{r}) + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$$

und

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$$

$V_s[\rho(\mathbf{r})]$ ist ein effektives Einteilchenpotential, das die Wechselwirkung eines Elektrons mit den übrigen Elektronen und den Atomrümpfen beschreibt. Das Eigenwertproblem muß, beginnend mit einer Startdichte, iterativ gelöst werden, da der Hamiltonoperator die Dichte selbst enthält. Die Iteration wird bis zur Selbstkonsistenz durchgeführt, d.h., bis sich die Dichten zwischen zwei Zyklen nur noch innerhalb einer festgelegten Toleranz unterscheiden.

Die Bestimmung des Austausch- und Korrelationsfunktionals E_{xc} ist eine große Herausforderung im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie. Die Hauptdefizite dieser Theorie liegen immer noch darin, daß eine angemessene Repräsentation der Austausch- und Korrelationseffekte durch entsprechende Funktionale im großen und ganzen nicht befriedigend gelöst ist. Auf einige Defizite wird auch in diesen Ausführungen noch eingegangen. Die Form von E_{xc} ist analytisch nicht bekannt, wodurch jedes Funktional auf Näherungen beruht.

Weit verbreitet ist die Lokale-Dichtenäherung (LDA):

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$$

Hier ist ϵ_{xc} die Austausch- und Korrelationsenergie pro Teilchen eines homogenen Elektronengases mit der Dichte $\rho(\mathbf{r})$. Diese Näherung basiert auf der Annahme, daß das System in unabhängige Regionen mit konstanter Dichte unterteilt werden kann. Dies ist von vornherein nur für Systeme mit langsam variierender Dichte angemessen und für viele interessierende Systeme, wie etwa Moleküle, kein realistisches Modell. Innerhalb dieser Näherung lassen sich viele Moleküleigenschaften wie Gleichgewichtsgeometrien oder Schwingungsfrequenzen relativ gut beschreiben. Dennoch kommt dieses Vorgehen beispielsweise bei der Beschreibung von

Wasserstoffbrücken an ihre Grenzen, wie weiter unten noch diskutiert wird. Hervorzuheben ist auch die Tendenz, Bindungsenergien zu überschätzen.

Eine Möglichkeit zur Verbesserung dieser Näherung stellt die Einbeziehung weiterer Information bezüglich der räumlichen Verteilung der Elektronendichte dar. Im Rahmen der gradientenkorrigierten Dichtefunktionale ('generalized gradient approximation': GGA) wird das Austausch- und Korrelationsfunktional als abhängig von der räumlichen Variation der Dichte betrachtet:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})]$$

Erste Approximationen der Art beinhalteten semi-empirische Parameter, im weiteren Verlauf der Entwicklung wurden aber parameterfreie Funktionale entwickelt, die eine signifikante Verbesserung der Ergebnisse gegenüber LDA gebracht haben.

Mit Hilfe der Eigenwertgleichung kann die Gesamtenergie auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i n_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int V_H[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (6)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z^A Z^B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$$

Diese Gleichung ist der Ausgangspunkt für Näherungen zur vereinfachten Berechnung elektronischer Eigenschaften molekularer Systeme, von denen die nächsten Abschnitte handeln.

Die meisten heutigen Verfahren zur Bestimmung der elektronischen Struktur molekularer Systeme basieren auf einer Eielektronenorbitalformulierung, wie sie am Beispiel der Dichtefunktionaltheorie gerade vorgestellt wurde. In einem solchen Schema wird der Grundzustand E_0 eines molekularen Systems durch eine iterative Lösung der Eigenwertgleichungen bestimmt. Diese direkte Bestimmung etwa über die Diagonalisierung der Hamiltonmatrix hat den Nachteil, daß die Rechenzeit i.A. mit der dritten Potenz der Systemgröße wächst. Dies gilt für die Lösung des Eigenwertproblems, die Berechnung der Matrixelemente kann, je nach verwendeter Methode, auch mit einer höheren Potenz wachsen.

Es lassen sich zwei Ansatzpunkte für schnellere Verfahren benennen. Der eine Ansatzpunkt bezieht sich auf die Bestimmung der Matrixelemente. Hier gibt es vereinfachte, semi-empirische und empirische Verfahren, die die Matrixelemente im Voraus und möglichst unabhängig von den zu betrachteten Systemen zu bestimmen versuchen. Damit fällt eine Berechnung der Matrixelemente weg, was

einen signifikanten Rechenzeitgewinn bedeutet, allerdings auch Abstriche bei der Präzision der Ergebnisse nach sich zieht. Auf approximative Verfahren dieser Art wird im übernächsten Abschnitt eingegangen. Im nächsten Abschnitt wird eine weitere Möglichkeit der Vereinfachung diskutiert: Ein Schema, das die Bestimmung der Grundzustandsenergie bei einem Rechenaufwand möglich macht, der linear mit der Systemgröße wächst.

3 Die $\mathcal{O}(N)$ Methode

In der letzten Zeit wurden verschiedene Vorschläge zur Entwicklung effizienterer Algorithmen gemacht, bei denen die Rechenzeit linear mit der Systemgröße skaliert [19] - [30]. Diese Methoden werden üblicherweise $\mathcal{O}(N)$ Methoden genannt. Einige dieser Methoden basieren auf einer Orbital-Formulierung des elektronischen Problems [23] - [25],[28] - [30], andere basieren auf der direkten Berechnung der Eielektronen-Greensfunktion [21] oder der Dichtematrix [26].

$\mathcal{O}(N)$ Algorithmen, die auf einem Orbitalbild aufbauen, haben folgende Eigenschaften:

- Die Eielektronenorbitale (ϕ) sind in sogenannten Lokalisierungsregionen (LRs) räumlich lokalisiert [23]
- Es wird ein Energiefunktional ($\mathbf{E}$) definiert, dessen Minimierung weder eine explizite Orthogonalisierung der Orbitale, noch eine Inversion der Überlappmatrix ($\mathbf{S}$) nach sich zieht [25, 29]

Das Energiefunktional $\mathbf{E}$ für ein System von N nichtwechselwirkenden Teilchen kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\mathbf{E}[\{\phi\}, \eta, N/2] = 2 \sum_{i,j=1}^{N/2} Q_{ij} \langle \phi_j | \hat{H} - \eta | \phi_i \rangle + \eta N. \quad (7)$$

$\mathbf{Q} = 2\mathbf{I} - \mathbf{S}$ bezeichnet die Taylorentwicklung der Inversen der Überlappmatrix $\mathbf{S}^{-1}$, welche nach der ersten Ordnung abgebrochen wird, η ist das chemische Potential und ϕ_i sind die sogenannten lokalisierten Orbitale (LOs). Die Minimierung von $\mathbf{E}$ nach den ϕ_i s geschieht ohne die Berechnung der Eigenwerte und Eigenzustände des Operators $\hat{H}$. Die Anzahl der benötigten Entwicklungskoeffizienten für die Repräsentation der LOs hängt linear von der Systemgröße ab. Damit kann die Anzahl der Operationen, die zur Berechnung von $\{H\phi\}$ notwendig sind, auf $\mathcal{O}(N)$ [23] reduziert werden. Desweiteren ist eine explizite Berücksichtigung der Orthonormalitätsbedingungen der Wellenfunktionen oder eine Inversion von $\mathbf{S}$ nicht nötig, da durch die Definition von $\mathbf{E}$ die Orthonormalitätsbedingungen implizit berücksichtigt sind und eine Inversion von $\mathbf{S}$ nicht erforderlich ist. Im Falle nichtlokalisierter Orbitale kann gezeigt werden [25], daß das globale Minimum von $\mathbf{E}$, $\tilde{E}_0$, mit dem Grundzustand E_0 übereinstimmt. Werden die Orbitale einer räumlichen Lokalisierung unterzogen, kann mit Hilfe des Variationsprinzips gezeigt werden, daß $\tilde{E}_0$ größer als E_0 ist.

Die Differenz von $\tilde{E}_0$ und E_0 kann in einer systematischen Weise reduziert werden, indem die räumliche Ausdehnung der Lokalisierungsregionen (LRs) vergrößert wird. Dies wurde im Detail für verschieden Festkörpermodifikationen des

Kohlenstoffs untersucht [25]. Der Einfluß der Lokalisierungsregion auf die energetischen und strukturellen Parameter von Kohlenwasserstoffen wird weiter unten diskutiert.

Die Minimierung des Funktional $\mathbf{E}$ nach räumlich ausgedehnten Zuständen kann auf einfache Weise durchgeführt werden. Hierbei wird der Grundzustand E_0 erreicht, ohne daß das Problem multipler Minima entstehen würde. Auf der anderen Seite aber werden lokale Minima des Funktional $\mathbf{E}$ zum Problem, wenn lokalisierte Zustände verwendet werden [30]. Dies führte dazu, daß Information über Eigenschaften des zu betrachteten Systems in die Anfangsbedingungen des Minimierungsproblems integriert werden mußte, um ein Erreichen des Grundzustandes zu gewährleisten. Dies stellte ein großes Defizit der $\mathcal{O}(N)$ Methode dar.

Eine Erweiterung der Methode konnte jedoch dieses Problem lösen. Es wurde ein Funktional definiert, das von einer Anzahl (M) von elektronischen Zuständen abhängt, wobei M größer ist als die Anzahl der im System besetzten Zustände $N/2$ (N : Anzahl der Elektronen im System). Es wurde ein Parameter μ eingeführt, der die korrekte Gesamtladung des Systems bestimmt [30].

Das Energiefunktional lautet:

$$\mathbf{E}[\{\phi\}, \mu, M] = 2 \sum_{ij=1}^M (2\delta_{ij} - S_{ij}) < \phi_j | \hat{H} - \mu | \phi_i > + \mu N. \quad (8)$$

Die globale Variable μ bestimmt die richtige Besetzung der LOs. Während der Minimierung des Funktional muß μ derart variiert werden, daß die Gesamtladung des Systems mit N übereinstimmt. Im Grundzustand ist μ gleich dem chemischen Potential. Dieser globale Parameter erlaubt einen langreichweitigen Ladungstransfer, unabhängig von der Ausdehnung der LRs. Die Erweiterung des Funktional um die Zustände $M - N/2$ und der globale Parameter μ ermöglichen die globale Veränderung der elektronischen Zustände, machen die Überwindung des multiplen Minimumproblems möglich.

Diese zusätzliche variationale Freiheit verkleinert auch den Fehler gegenüber der Grundzustandsenergie bei fester Größe der LRs und verbessert die Energieerhaltung, z.B. bei einer Molekulardynamiksimulation. Die Rechenzeit wird dadurch aber nicht signifikant erhöht [30].

Effiziente Implementierungen einer $\mathcal{O}(N)$ Methode ermöglichen insbesondere für große Systeme einen erheblichen Rechenzeitgewinn bis zu einem Faktor von 10^3 gegenüber herkömmlichen $\mathcal{O}(N^3)$ Verfahren. Sie können sowohl auf ab initio, als auch auf genäherte Konzepte übertragen werden. Während man mit bei ab initio Anwendungen bisher kaum die für einen 'break-through' erforderlichen Systemgrößen erreicht, findet man erfolgreiche und effizient arbeitende $\mathcal{O}(N)$ -Implementierungen vor allem im Einsatz von TB Konzepten. Diese Konzepte sollen im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

4 Der 'tight-binding' Formalismus

Im Rahmen des LCAO (linear combination of atomic orbitals) Vorgehens können die Kohn-Sham Orbitale in einer Basis von atomaren Funktionen ϕ_μ entwickelt werden, die an den einzelnen Atomen räumlich lokalisiert sind.

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} c_{\nu}^i \phi_{\nu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \quad (9)$$

Die Kohn-Sham Gleichungen werden mit dem effektiven Einteilchenpotential V_s gelöst:

$$\hat{H}\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \hat{H} = \hat{T} + V_s[\rho(\mathbf{r})] \quad (10)$$

Mit der Entwicklung der KS-Orbitale erhält man ein System algebraischer Gleichungen, deren Lösung die Energieeigenwerte und die Elektronendichte ergibt:

$$\sum_{\nu} c_{\nu}^i (H_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (11)$$

$$H_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \hat{H} | \phi_{\nu} \rangle, S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle.$$

Um zu einer effizienten tight-binding Methode zu kommen, werden in der Regel zweierlei Vereinfachungen des Dichtefunktionalschemas angewendet. Zum einen werden die Kohn-Sham Gleichungen nicht-selbstkonsistent gelöst, zum anderen werden die Hamiltonmatrixelemente approximiert. Beide Schritte sind theoretisch zu begründen.

Zunächst zur Nicht-Selbstkonsistenz [32, 11]: Hierbei wird die Gesamtenergie an einer Referenzdichte (Startdichte) ρ_0 nicht-selbstkonsistent berechnet. Mit der Abweichung $\delta\rho = \rho_G - \rho_0$ der Referenzdichte von der Grundzustandsdichte ist die Gesamtenergie in zweiter Ordnung durch

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] = E[\rho_G(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \int \left(\frac{\delta^2 E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')} \right)_{\rho_G(\mathbf{r})} \delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (12)$$

gegeben. $E[\rho_0(\mathbf{r})]$ weicht somit nur in den Termen zweiter Ordnung von der Grundzustandsenergie ab. Die Grundzustandsenergie kann durch eine nicht-selbstkonsistente Lösung der Kohn-Sham Gleichungen approximiert werden, wenn eine Startdichte ρ_0 derart gewählt wird, daß die Terme zweiter Ordnung zur Gesamtenergie vernachlässigbar sind.

Es kann ein TB-Energiefunktional $E^{TB}[\rho_0]$ definiert werden, welches sich von dem DFT-Funktional durch die Vernachlässigung der Terme zweiter und höherer Ordnung in den Dichteabweichungen unterscheidet [11]. Dieses ist nicht variational. Bei der Auswertung mit einer Elektronendichte, die nicht der Grundzustandsdichte entspricht, kann die Grundzustandsenergie unterschritten werden. Es ist aber stationär. Es hängt nicht von Termen linear in $\delta\rho$ ab und wenn es mit der Grundzustandsdichte ausgewertet wird, ergibt sich die richtige Grundzustandsenergie.

Für eine nicht-selbstkonsistente Lösung der Kohn-Sham Gleichungen muß das Potential V_s mit einer Dichte ρ_0 ausgewertet werden, die der selbstkonsistenten Dichte nach dem obigen Kriterium sehr nahe kommt. Mit der so gewählten Startdichte, sollte nach einfacher Iteration des Eigenwertproblems eine Elektronendichte erhalten werden, die die Grundzustandsdichte gut approximiert. Die TB Verfahren basieren demnach auf einer 'klugen' Wahl der Startdichte.

Da die Hamiltonmatrixelemente bei einer nicht-selbstkonsistenten Lösung von der Startdichte abhängen, ist eine erfolgreiche Anwendung dieses Schemas eng mit der Wahl der Hamilton-Matrixelemente verknüpft. Die tight-binding Verfahren basieren auf der Annahme, daß die Matrixelemente nur aus Zweizentrentermen bestehen, also Mehrzentrenbeiträge zu den Matrixelementen vernachlässigt werden können [13, 14]. Im praktischen Vorgehen müssen diese Matrixelemente derart bestimmt werden, daß die obige Bedingung möglichst gut realisiert wird. Man zwei Vorgehensweisen unterscheiden, die zu empirischen oder ab initio basierten TB Verfahren führen. Bei einer empirischen Vorgehensweise werden die Matrixelemente direkt an experimentellen oder aus ab initio Rechnungen erhaltenen Datensätzen gefittet. Hierbei wird eine LCAO Basis nicht explizit eingeführt, implizit jedoch vorausgesetzt. Bei einem ab initio basierten Vorgehen wird explizit eine LCAO Basis eingeführt und die Matrixelemente werden in dieser Basis berechnet. Zudem kann zwischen orthogonalen und nicht-orthogonalen TB unterschieden werden, je nachdem ob orthogonale oder nicht-orthogonale Basisfunktionen zugrunde liegen.

Bei einem empirischen Vorgehen werden die Matrixelemente als frei variierbare Parameter angesehen, die so angepaßt werden, daß beispielsweise die elektronische Struktur eines Referenzsystemes optimal reproduziert wird. Dabei kann über die Anpassung das Defizit der Näherung kompensiert werden. Als Problem stellt sich dann aber die Übertragbarkeit der Parameter auf chemische Situationen, die nicht in der Anpassung vertreten waren.

Bei einer Berechnung der Matrixelemente kann als Referenzdichte ρ_0 eine Überlagerung der Elektronendichten der neutralen Atome ρ_A^0 des molekularen Systems verwendet werden:

$$\rho_0 = \sum_A \rho_A^0$$

Mit der Abkürzung

$$E_{rep}[\rho_0] = -\frac{1}{2} \int V_H[\rho_0(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int V_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (13)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z^A Z^B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$$

läßt sich die TB-Gesamtenergie folgendermaßen schreiben:

$$E[\rho_0] = \sum_i^{occ} n_i \epsilon_i + E_{rep}[\rho_0] \quad (14)$$

Diese für die TB Theorie fundamentale Gleichung wurde von 1979 von Chadi [12] vorgeschlagen. Ein theoretisches Fundament wurde 1989 von Foulkes und Haydock [11] durch die hier skizzierte Ableitung aus der Dichtefunktionaltheorie gegeben.

Wird ein ab initio basierter Zugang gewählt, kann zwischen Hartree-Fock und Dichtefunktional basierten TB Verfahren unterschieden werden, je nachdem welche Methode zur Berechnung der Matrixelemente verwendet wird. Bei einem empirischen Zugang wird direkt von dieser Gleichung ausgegangen und die Matrixelemente werden meist an experimentelle Daten gefittet, so daß das TB Verfahren explizit weder auf einer ab bestimmten initio Theorie, noch auf einem LCAO Basissatz basiert.

Es konnte gezeigt werden [11], daß E_{rep} ein kurzreichweitiges Potential ist, das in guter Näherung nur aus atomaren Zweizentrenbeiträgen besteht, man also schreiben kann:

$$E_{rep}[\rho_0] = \frac{1}{2} \sum_{AB} U(\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B) \quad (15)$$

Da die ρ_A^0 Elektronendichten neutraler Atome sind, schirmen sie für große Abstände vom Atomkern dessen Coulomb-Potential ab. In der LDA Approximation können die Austausch- und Korrelationsausdrücke unter Vernachlässigung des Drei- und Mehrzentrenüberlapps der atomaren Dichten durch eine Clusterentwicklung als Zweizentrenbeiträge dargestellt werden. Somit enthält E_{rep} nur die Summe über Paarbeiträge, die von neutralen Atomdichten abhängen. E_{rep} kann an die Differenz von $\sum_i \epsilon_i$ zu einer mit Hilfe einer ab initio Rechnung ermittelten

Bindungsenergiekurve eines molekularen Systems für verschiedene interatomare Abstände R gefittet werden.

$$E_{rep}(R) = E^{abinitio}(R) - \sum_i^{occ} n_i \epsilon_i(R)$$

Die in dieser Arbeit verwendeten tight-binding Verfahren unterscheiden sich hauptsächlich in der Gewinnung der Matrixelemente. In den nächsten beiden Abschnitten sollen zwei TB Verfahren vorgestellt werden, ein empirischer und ein ab initio basierter TB.

4.1 Der 'tight-binding' Formalismus von Xu et al.

In diesem Abschnitt soll ein empirischer TB vorgestellt werden [33]. Das Vorgehen bei diesem TB beruht darauf, daß hier die Parameter beider Energiebeiträge zur Gesamtenergie, der Bandstrukturenergie $E_{BS} = \sum_i^{occ} n_i \epsilon_i$ und der repulsiven Energie E_{rep} , empirisch bestimmt werden.

$$E_{tot} = E_{BS} + E_{rep} \quad (16)$$

Die Energieeigenwerte ϵ_i erhält man aus der Diagonalisierung einer TB Hamiltonmatrix. Dabei werden die Diagonalelemente dieser Matrix als die Eigenwerte des freien Atoms gewählt. Die Nichtdiagonalelemente werden als ein Satz von orthogonalen sp^3 'hopping' Parametern gewählt, die in einer Zweizentrennäherung als $V_{ss\sigma}, V_{sp\sigma}, V_{sp\pi}, V_{pp\pi}$ darstellbar sind. Diese Parameter werden bei einem bestimmten interatomaren Abstand r_0 bestimmt. Um zur Abstandsabhängigkeit der Parameter zu kommen, werden diese mit einer abstandsabhängigen Funktion $s(r)$ skaliert. Man erhält damit beispielsweise für $V_{ss\sigma}$:

$$V_{ss\sigma}(r) = V_{ss\sigma}(r_0)s(r) \quad (17)$$

Xu et al. [33] verwenden für die funktionale Form von $s(r)$ einen Ausdruck, der schon früher von Goodwin et al. [34] verwendet wurde:

$$s(r) = (r_0/r)^n \exp\{n(-(r/r_c)^{n_c} + (r_0/r_c)^{n_c})\}$$

r_0 wird hier als der nächste Nachbar-Abstand in Diamant gewählt, alle anderen Parameter werden durch eine Anpassung an ab initio Daten bestimmt. Die Überlappmatrix ist in diesem TB identisch der Einheitsmatrix, es handelt sich somit um einen orthogonalen TB. Der Ausdruck für die repulsive Energie hat eine etwas kompliziertere Gestalt. Das repulsive Potential zwischen zwei Atomen wird durch eine Funktion beschrieben, die $s(r)$ sehr ähnlich ist.

E_s	E_p	$V_{ss\sigma}$	$V_{sp\sigma}$	$V_{sp\pi}$	$V_{pp\pi}$
-2.99eV	3.71eV	-5.0eV	4.7eV	5.5eV	-1.55eV
n	n_c	$r_c(\text{\AA})$	$r_0(\text{\AA})$	$r_1(\text{\AA})$	ϕ_0
2.0	6.5	2.18	1.546	2.45	8.18555
m	m_c	d_c	d_0	d_1	
3.303	8.6655	2.1052	1.64	2.57	

Tabelle 1: Parameter des empirischen TB, wie im Text vorgestellt

$$\phi(r) = \phi_0(d_0/r)^m \exp\{m(-(r/d_c)^{m_c} + (d_0/d_c)^{m_c})\}$$

Allerdings werden die Zweizentrenpotentiale ϕ der verschiedenen Atome im Festkörper oder Cluster nicht linear überlagert. Um eine Abhängigkeit der repulsiven Energie von der Koordinationszahl der Atome zu erhalten, wird ein Polynomansatz für die repulsive Energie gemacht.

$$E_{rep} = \sum_i C_i \sum_j \phi(r_{ij})$$

r_{ij} ist der Abstand zwischen den Atomen i und j.

Für Molekulardynamiksimulationen ist es nötig, daß die Funktionen $\phi(r)$ und $s(r)$ an einem bestimmten Wert stetig auch in den ersten Ableitungen gegen Null gehen. Dazu werden Abschneideradien gewählt, die zwischen den ersten und zweiten Nachbarabständen liegen, und der Schwanz von $\phi(r)$ und $s(r)$ wird für Abstände $r > r_1$ durch ein Polynom dritten Grades ersetzt.

Die Parameter n , m , n_c , m_c , r_c , d_c , ϕ_0 , C_i werden dann an DFT-LDA Resultate gefittet. Hier wurde versucht, die LDA- Bindungsenergiekurven von Graphit, Diamant, der fcc und sc Festkörpermodifikation wie auch der linearen Kohlenstoffkette wiederzugeben. Die Bandstruktur des elektronischen Systems wurde in dem Fit nicht berücksichtigt.

Damit wurden die Parameter, wie in Tabelle 4.1 wiedergegeben, erhalten.

Mit diesen Parametern ist eine gute Beschreibung von vielen Kohlenstoffsystemen möglich, wie in [33] dokumentiert. Um einen unphysikalischen Elektronentransfer zu verhindern, wurde in den Hamiltonian ad-hoc ein Hubbard-Energieterm eingeführt. Durch diesen Term wird ein Elektronentransfer energetisch 'bestraft'. Der Hubbardparameter wurde zu $U_H = 4eV$ gewählt. Dieser TB wird hier für die Simulation von Kohlenwasserstoffen verwendet, wie weiter unten beschrieben. Dazu wurde die C-H Wechselwirkung verwendet, wie von Davidson und Picket [35] nach dem obigen Schema gefittet.

4.2 Der DFT tight-binding Formalismus

In diesem Abschnitt soll ein auf die Dichtefunktionaltheorie basierendes Verfahren (DF-TB) beschrieben werden, das die Kohn-Sham Gleichungen mit Hilfe einiger Näherungen löst.

Eine erste Formulierung wurde von Seifert, Eschrig und Bieger [38] gegeben, die von Porezag et al. [36] weiterentwickelt wurde. Zur Bestimmung der Matrixelemente wird folgendermaßen vorgegangen:

Zur Bestimmung einer LCAO Basis werden die atomaren Funktionen ϕ_ν nach Slaterorbitalen und Kugelflächenfunktionen entwickelt:

$$\phi_\nu(\mathbf{r}) = \sum_{n,\alpha,l_\nu,m_\nu} a_{n\alpha} r^{l_\nu+m_\nu} e^{-\alpha r} Y_{l_\nu m_\nu} \left(\frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|} \right)$$

Umfangreiche Tests haben gezeigt, daß fünf verschiedene Werte für α ($0,5 \leq \alpha \leq Z$) als Basis ausreichend für Elemente bis zur dritten Reihe des Periodensystems sind.

Die atomaren Zustände sind Lösungen einer modifizierten Kohn-Sham Gleichung für das neutrale Atom:

$$\left[\hat{T} + V_s^{psat}[\rho(\mathbf{r})] \right] \phi_\nu(\mathbf{r}) = \epsilon_\nu^{psat} \phi_\nu(\mathbf{r}), \quad (18)$$

$$V_s^{psat}[\rho(\mathbf{r})] = V_s^A[\rho(\mathbf{r})] + \left(\frac{\mathbf{r}}{r_0} \right)^2$$

V_s^A ist das atomare Kohn-Sham Potential. Der zusätzliche Term $\left(\frac{\mathbf{r}}{r_0} \right)^2$ komprimiert die atomaren Wellenfunktionen. Die Kompression hat folgende Funktion:

- Durch die Lösung dieser Eigenwertgleichung werden komprimierte atomaren Potentiale erhalten, die in die Berechnung der Hamilton-Matrixelemente eingehen. Testrechnungen an Dimeren haben gezeigt, daß selbstkonsistente SCF-LDA Potentiale durch eine Überlagerung komprimierter atomarer Potentiale wesentlich besser approximiert werden, als durch die Überlagerung der Potentiale freier Atome [37]. Die Überlagerung der Potentiale freier Atome scheint weder für Moleküle, noch für Festkörper eine gute Näherung zu sein [36, 37, 38]. Die Verwendung komprimierter Potentiale scheint eine angemessenere Problemlösung zu sein. Durch die Kompression wird bis zu einem gewissen Grad der Effekt einer selbstkonsistenten Rechnung vorweggenommen. Dadurch wird versucht, die oben erwähnte 'kluge' Wahl der Startdichten zu realisieren und den Fehler durch die Vernachlässigung der Energieterme zweiter Ordnung in den Dichtefluktuationen zu minimieren.

- Die aus atomaren Rechnungen erhaltenen LCAO Basissätze sind für die Anwendung auf Moleküle im allgemeinen zu diffus, ein ähnliches Problem tritt bei der Bestimmung lokalisierter Basisfunktionen für ab initio Rechnungen auf [39]. Auch für Festkörperanwendungen stellen sie keine ausreichend vollständigen Basen dar [40]. Komprimierte atomare Funktionen dagegen sind in beiden Anwendungsbereichen die bessere Alternative. Prinzipiell kann über ein Variationsverfahren die Bestimmung einer optimalen LCAO Basis, d.h. die Festlegung optimaler Kontraktionsradien r_0 , erfolgen [40]. Die Wahl von $r_0 \approx 2r_{cov}$ (r_{cov} : kovalenter Radius des Elementes) hat sich bewährt, da die so komprimierten Basisfunktionen von atomaren Funktionen innerhalb des kovalenten Radiuses nicht wesentlich abweichen, außerhalb jedoch schnell verschwinden [36]. r_0 kann jedoch zur Optimierung der Ergebnisse variiert werden.
- Im Folgenden werden zur Berechnung der Hamilton-Matrixelemente Integralapproximationen vorgenommen. Diese Näherungen, insbesondere die Vernachlässigung von Zwei- und Dreizentrenintegralen, sind besser legitimiert, wenn die in den Integralen auftretenden Basisfunktionen mit wachsendem Abstand schneller abfallen, als die des freien Atoms. Die konnte durch Testrechnungen explizit gezeigt werden [40].

Die Matrix $S_{\mu\nu}$ kann in der gewählten Basis direkt errechnet werden, für die Hamiltonmatrixelemente sind weitere Näherungen nötig. Hierbei wird das Potential V_s als Überlagerung atomarer Beiträge dargestellt:

$$V_s[\rho(\mathbf{r})] = \sum_A V^A(0)(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A),$$

V^A sind die komprimierten atomaren Potentiale. Die Hamilton-Matrixelemente werden durch folgende Vorschrift berechnet:

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} \epsilon_{\mu}^{freiesAtom}, \mu = \nu \\ \langle \phi_{\nu}^A(\mathbf{r}) | \hat{T} + V^A(0) + V^B(0) | \phi_{\mu}^B(\mathbf{r}) \rangle, A \neq B \end{cases} \quad (19)$$

Die Indizes A und B stehen für die Atome, an denen die Orbitale ϕ_{μ} und Potentiale zentriert sind. Für die Diagonalelemente werden die Energieeigenwerte des entsprechenden freien, unkontrahierten Atoms gewählt. Dies garantiert das richtige Verhalten bei der Dissoziation eines Moleküls. Die Nichtdiagonalelemente enthalten nur Zwei-Zentrenintegrale, die Drei-Zentren- und Kristallfeldintegrale werden in diesem Schema vernachlässigt. Die Matrixelemente werden für jedes Atompaar für verschiedene interatomare Abstände mit einer Schrittweite von $0.02 a_B$ ausgerechnet und tabelliert.

Wichtig für die folgenden Ausführungen ist dabei Folgendes: Die Matrixelemente, die in das Eigenwertproblem eingehen, hängen selbst nicht mehr von den Koeffizienten c_μ^i ab. Damit kann das Eigenwertproblem nichtselbstkonsistent gelöst werden. Da die Matrixelemente lediglich von der Startdichte ρ_0 abhängen, scheint diese Näherung nur zur Beschreibung nicht- oder schwach polarer Systeme geeignet. Dies ist jedoch, wie im nächsten Abschnitt ausgeführt wird, nicht allgemein der Fall.

5 Die selbstkonsistente Erweiterung des TB- Schemas

Das oben beschriebene TB-Schema wurde erfolgreich für viele verschiedene Materialien angewendet. Da die Matrixelemente nur von den Dichten neutraler Atome abhängen, könnte man vermuten, daß dieses Schema in Systemen mit großem Ladungstransfer zusammenbricht. Es gibt aber erfolgreiche Anwendungen auch für ionische Systeme, wie etwa NaCl. Slater ([41] S. 146) hat für dieses System schon sehr früh gezeigt, daß die Wahl einer Startdichte als Überlagerung neutraler Atomdichten ein guter Anfangswert für eine selbstkonsistente ab initio Rechnung ist. Die selbstkonsistente Dichte unterscheidet sich von dieser Startdichte in ihrer räumlichen Struktur sehr wenig, die selbstkonsistente Rechnung bewirkt hauptsächlich die Umladung eines Elektrons von dem Natrium-Atom zum dem Chlor-Atom. Diese Überlagerung neutraler Atomdichten als Startdichte ist auch eine wesentlich bessere Wahl, als etwa die Überlagerung der Dichten der entsprechenden Na- und Cl-Ionen. Aus diesem Grund lassen sich viele ähnliche Systeme durch die Überlagerung der Dichten neutraler Atome nichtselbstkonsistent erfolgreich beschreiben. Dies soll nun eingehender diskutiert werden.

Die dem TB unterliegende Annahme ist, daß die Vernachlässigung der Energieterme, die von der Dichtefluktuations in zweiter Ordnung abhängen, keinen großen Fehler nach sich zieht. So schreiben Sankey und Niklewski [42]: 'It might be naively expected that keeping δn only to first order in these materials is not sufficient, but this appears not to be the case'. Es wird sich zeigen, daß diese Vermutung nicht so naiv ist, sondern die Gegenbehauptung eine nicht zulässige Verallgemeinerung darstellt. Wenn auch scheinbar verschiedene Festkörpersysteme im Rahmen des nicht-selbstkonsistenten Verfahrens gut beschrieben werden können, so kommt das Verfahren bei Molekülen mit starkem Ladungstransfer an seine Grenzen.

Tabelle 2 zeigt die optimierte Geometrie und die Mulliken-Ladungen der einzelnen Atome in Formamid [$O(CH)NH_2$], berechnet mit verschiedenen Methoden. Der DFT-TB Hamiltonoperator beschreibt die C=O Bindung als ionisch, auf den Sauerstoff ist eine ganze Elektronenladung geflossen, und die C=O Doppelbindung wird nahezu als Einfachbindung beschrieben. Die Orbitale des Sauerstoffs liegen energetisch tiefer als die des Kohlenstoffatoms. Damit werden nach einer Diagonalisierung des allgemeinen Eigenwertproblems im wesentlichen die Sauerstofforbitale populiert, was den gezeigten Ladungstransfer von nahezu einem Elektron zur Folge hat. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wird der Ladungstransfer in dem noch zu beschreibenden SCC-TB Formalismus verringert.

Moleküle dieser Art sind charakteristische Beispiele für die begrenzte Anwendbarkeit des TB Formalismus. Man kann nicht aus der erfolgreichen Beschreibung einiger ionischer Festkörpersysteme auf die generelle Kapazität des TB Schemas

	DFT-TB	DFT-GGA	SCC-TB	Experiment
C=O	1.352	1.216	1.224	1.193
C-N	1.298	1.362	1.382	1.376
N-H	1.00	1.009	0.99	1.022
C-H	1.10	1.110	1.13	1.102
Q(O)	-1.03	-0.45	-0.46	
Q(C)	0.58	0.36	0.40	
Q(N)	0.01	-0.69	-0.24	
Q(H_N)	0.2	0.33	0.15	
Q(H_C)	0.05	0.10	0.02	

Tabelle 2: Optimierte Geometrie und Mulliken-Ladungen von Formamid für drei verschiedene Methoden: DFT-TB bezeichnet den nicht-selbstkonsistenten TB Hamiltonian, DFT-GGA eine gradientenkorrigierte Dichtefunktionalmethode und SCC-TB den selbstkonsistenten DFT-TB, wie in den nächsten Abschnitten beschrieben. Q bezeichnet die Mulliken-Ladung auf den jeweiligen Atomen, die Bindungsabstände sind in Å angegeben.

schließen. Allerdings liegt die Begrenzung nicht in der Elektronegativitätsdifferenz zwischen den einzelnen, in dem System enthaltenen Atomen, wie vielleicht nach den letzten Ausführungen zu vermuten wären. Diese Differenz beträgt beispielsweise für Kohlenstoff und Sauerstoff 1.08 eV, und hier bricht das Schema zusammen. Anders ist das bei Bornitrit. In diesem System ist die Elektronegativitätsdifferenz mit 2.07 eV fast doppelt so groß wie im obigen Beispiel, dennoch wird dieses System nicht-selbstkonsistent gut beschrieben. Eine kleine Differenz in den Elektronegativitäten der in einem System vorkommenden Atome bedeutet daher nicht generell die Anwendbarkeit des TB Schemas, eine große Differenz nicht automatisch dessen Scheitern. Deshalb sollen im nächsten Abschnitt anhand eines einfachen Modells zunächst einige generelle Überlegungen zum Ladungstransfer in molekularen Systemen vorgestellt werden. Dies geschieht in Anlehnung an die Ausführungen von Parr und Yang ([17] S.90 f.) .

5.1 Problemstellung

Die Energieeigenwerte der Kohn-Scham Orbitale ϵ_i haben keine physikalische Bedeutung. Nur der Eigenwert des höchsten besetzten Orbitals (HOMO) kann als chemisches Potential μ des Systems interpretiert werden. Die Verbindung hierfür wird über Janaks Theorem hergestellt:

$$\frac{\partial E(\rho)}{\partial n_i} = \epsilon_i \quad (20)$$

Die Änderung der Gesamtenergie mit den Besetzungszahlen n_i der Kohn-Sham Orbitale ist durch deren Eigenwerte gegeben. Das chemische Potential μ ist durch

$$\mu = \frac{I - A}{2}$$

bzw.

$$\mu = \frac{\partial E(\rho)}{\partial N} \quad (21)$$

definiert. N ist die Elektronenzahl, A die Elektronenaffinität und I das Ionisierungspotential. Die Elektronegativität ist definiert als das Negative des chemischen Potentials. Durch diese Identifizierung kann ein qualitatives Modell für die Veränderung der Kohn-Sham Energieeigenwerte durch den Ladungstransfer gewonnen werden. Betrachtet wird ein zweiatomiges Molekül, bestehend aus den Atomen A und B mit den zugehörigen chemischen Potentialen μ_A^0 und μ_B^0 . Die atomaren Energien werden nach den Elektronenzahlen entwickelt:

$$E_A = E_A^0 + \mu_A^0(N_A - N_A^0) + \eta_A(N_A - N_A^0)^2 + .. \quad (22)$$

$$E_B = E_B^0 + \mu_B^0(N_B - N_B^0) + \eta_B(N_B - N_B^0)^2 + ... \quad (23)$$

$$\eta_A = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_A}{\partial N_A^2}$$

η wird als 'chemical hardness' bezeichnet. Die unterschiedlichen Elektronegativitäten bewirken einen Ladungstransfer im Molekül von Atom A zu Atom B und man erhält für die Gesamtenergie:

$$E_A + E_B = E_A^0 + E_B^0 + (\mu_A^0 - \mu_B^0)\Delta N + (\eta_A + \eta_B)\Delta N^2 + ... \quad (24)$$

$$\Delta N = (N_A - N_A^0) = N_B^0 - N_B$$

Der Ladungstransfer ist proportional zur Differenz der Elektronegativitäten, während die Energieänderung proportional zu $(\mu_A^0 - \mu_B^0)^2$ ist. Dies sieht man durch die Variation der Gesamtenergie nach ΔN . Im Gleichgewicht ist

$$\mu_A = \frac{\partial E_A}{\partial N_A} = \mu_B$$

Die chemischen Potentiale der Atome im Molekül ergeben sich als

$$\mu_A = \mu_A^0 + 2\eta_A \Delta N + \dots \quad (25)$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + 2\eta_B \Delta N + \dots \quad (26)$$

Somit hängt ΔN in erster Ordnung

$$\Delta N = \frac{(\mu_A^0 - \mu_B^0)}{4(\eta_A + \eta_B)} \quad (27)$$

und die Energiedifferenz in zweiter Ordnung

$$\Delta E = \frac{(\mu_A^0 - \mu_B^0)^2}{(\eta_A + \eta_B)} \quad (28)$$

von der Elektronegativitätsdifferenz ab. Kleine Unterschiede in den HOMO-Energien der verschiedenen Atome bewirken zwar einen großen Ladungstransfer, jedoch geringe Änderungen der Gesamtenergie. Daher stellt der oben vorgestellte DFT-TB für viele heteroatomare Systeme eine gute Näherung dar.

Für großen Ladungstransfer bricht aber ein nicht-selbstkonsistentes Schema zusammen, da die Eigenwerte dort unabhängig von der Besetzung der atomaren Niveaus sind. Bei heteroatomaren Molekülen wird in diesem Schema auf die Atome mit den niedrigeren atomaren HOMO Niveaus zu viel Ladung übertragen, der Ladungstransfer wird überschätzt. In einer selbstkonsistenten Rechnung dagegen würde aufgrund der Coulomb-Abstoßung der Elektronen auf diesem Orbital dessen Energiewert erhöht, was einen weiteren Ladungstransfer energetisch benachteiligt. Eine Abschätzung dafür liefert die obige Gleichung für die chemischen Potentiale im Molekül. Diese verändern sich in Abhängigkeit von ΔN , und zwar proportional zu η . Ein nicht-selbstkonsistentes Verfahren trifft vor allem bei solchen Molekülen auf Schwierigkeiten, bei denen die Angleichung der chemischen Potentiale der Atome A und B zu einem partiellen Rückfluß von Ladung führt. Dies ist der Fall in Formamid. Bei Systemen wie NaCl wird zwar der Ladungstransfer richtig beschrieben, da hier die Verschiebung der chemischen Potentiale keinen Ladungsrückfluß nach sich zieht. Doch werden die Energiebeiträge durch die Coulomb-Wechselwirkung der beiden Ionen und die veränderte Selbstwechselwirkung der Elektronen auf den Atomen vernachlässigt. Der Ladungstransfer wird zwar richtig behandelt, aber die Gesamtenergie wird schlecht approximiert. In diesem Fall sind die Korrekturen zweiter Ordnung zur Gesamtenergie, wie oben ausgeführt, nicht vernachlässigbar. Allerdings verschwinden diese Korrekturterme für bestimmte Festkörpermodifikationen des NaCl und einiger anderer Systeme, wie unten ausgeführt wird.

Eine weitere Korrektur der Gesamtenergie besteht somit in der Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung mit den Nettoladungen auf den Nachbaratomen. Die Elektronen auf einem Atom befinden sich in dem Coulombpotential der Nachbaratome, die energetische Lage der HOMO Orbitale wird von den Ladungszuständen der Nachbaratome beeinflusst. Somit muß für einen selbstkonsistenten TB Formalismus ein Ausdruck für die Hamiltonmatrixelemente abgeleitet werden, der von dem Ladungszustand des Atomorbitals über

$$\mu_A = \mu_A^0 + 2\eta_A \Delta N$$

abhängt, ergänzt durch eine Coulomb-Wechselwirkung mit den anderen Atomen im Molekül:

$$\mu_A \rightarrow \mu_A + \sum_{B \neq A} \frac{\Delta N_B}{R_{AB}}$$

Der Term $2\eta_A \Delta N$ soll im Folgenden als Hubbard-Term, die Summe $\sum_{B \neq A} \frac{\Delta N_B}{R_{AB}}$ als Madelung-Summe bezeichnet werden. Diese Terme können, wie unten gezeigt werden wird, durch Approximation der DFT-Energietерme zweiter Ordnung in den Dichtefluktuation erhalten werden.

Für stark polare Systeme würde man also zunächst erwarten, daß die Terme zweiter Ordnung einen signifikanten Beitrag leisten. Dies müßte sich beispielsweise in der Bandstruktur oder auch in den interatomaren Kräften äußern, die als Ableitung der Gesamtenergie nach den Kernorten direkt von der Gesamtenergie abhängen. Die erfolgreichen Anwendungen des TB-Schemas auf Systeme mit großem Ladungstransfer (bei NaCl ein e^-) deuten im Gegensatz zu diesen Ausführungen darauf hin, daß die Terme zweiter Ordnung vernachlässigbar zu sein scheinen.

Harrison [43] hat dies genauer untersucht. Mit Hilfe der Madelung-Konstante der entsprechenden Festkörperstrukturen und der Gleichgewichtsgeometrien läßt sich der Wert des Madelung-Terms berechnen, über die Elektronegativitäten sind die Hubbard-Terme bekannt. Damit kann der Einfluß des Ladungstransfers auf die Diagonalelemente der Hamiltonmatrix abgeschätzt werden. Harrison fand, daß sich diese beiden Korrekturterme in einigen Systemen gegenseitig aufheben. Dies gilt unter anderem für NaCl. Damit läßt sich die Bandlücke allein aus den Energien der atomaren Orbitale mit gutem Erfolg abschätzen. Somit ändert sich die Gesamtenergie trotz nicht vernachlässigbarem Ladungstransfer nicht wesentlich. Damit läßt sich Slaters Beobachtung (s.o.) folgendermaßen interpretieren: Die Überlagerung der Elektronendichten der neutralen Atome ist als Startdichte deshalb eine gute Näherung, da die aus dem Ladungstransfer resultierenden Korrekturterme verschwinden. Daher findet in diesen Systemen durch eine selbstkonsistente Rechnung keine räumliche Reorganisation der atomaren Ladungsverteilungen statt, es

ändert sich nur die Nettoladung auf den Atomen.

Dies ist fundamental für die Anwendbarkeit des TB-Schemas. Hier werden die atomaren Niveaus als statisch, also als unabhängig von einem Ladungstransfer, angenommen. Wie gerade gezeigt, verändern sich diese Niveaus durch die genannten Korrekturterme und bleiben nur konstant, wenn sich diese gegenseitig aufheben. Das Verschwinden der Korrekturterme hängt allerdings über die Madelungkonstante von der Geometrie des Systems ab. Die Kompensation der Korrekturterme ist deshalb nicht für alle molekularen Systeme zu erwarten. Dies gilt vor allem für Moleküle, aber auch für Kristalloberflächen oder Defekte. Hier sollte die Näherung des Standard TB Verfahrens zusammenbrechen, da die Korrekturen signifikant werden können.

Durch die Kontraktion der Wellenfunktionen wird das Ergebnis einer selbstkonsistenten Rechnung nur insoweit antizipiert, als der Ladungstransfer nicht eine Veränderung der Orbitalenergien, also der atomaren Potentiale bzw. Elektronendichten bedingt. Die hier diskutierten Beispiele zeigen, daß die Behandlung von Systemen mit großem Ladungstransfer i.a. eine Erweiterung des TB Verfahrens nötig macht. Im Rahmen der empirischen TB wurden verschiedene Realisierungen dieser Erweiterung vorgestellt [44]. Die soeben phänomenologisch motivierten Korrekturterme sollen nun im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie explizit hergeleitet werden.

5.2 Herleitung der Korrekturen zum DFT-TB

Nun werden, ausgehend von dem Dichtefunktionalformalismus in einer Entwicklung der Gesamtenergie nach der Elektronendichte, Terme zweiter Ordnung berücksichtigt. Die DFT-Gesamtenergie ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$E[\rho] = \sum_i n_i \langle \Psi_i(\mathbf{r}) | -\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] | \Psi_i(\mathbf{r}) \rangle \quad (29)$$

$$-\frac{1}{2} \int V_H[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{r} - \int V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$$

Ausgehend von diesem Energieausdruck soll das DF-TB Energiefunktional um die Korrekturen zweiter Ordnung in den Dichtefluktuationen erweitert werden. Dabei soll folgendes beachtet werden:

- Die Definition des repulsiven Potentials soll erhalten bleiben, denn nur die Abhängigkeit des Potentials von der 'neutralen' Referenzdichte garantiert ihre Transferabilität und Kurzreichweitigkeit.

- Die durch Korrekturterme modifizierte Gesamtenergie soll (nach Einführung einer lokalen Basis) zu einfach und effizient berechenbaren Hamiltonmatrixelementen führen. Die schon für den DF-TB berechneten Hamilton-Matrixelemente sollen in dem erweiterten Formalismus aus folgendem Grund erhalten bleiben. Hier ist die kinetische Energie und der Einfluß des externen Potentials (im Rahmen der Zwei-Zentrennäherung) in einer atomaren Basis exakt berechnet. Zudem sind in diesen Matrixelementen auch (für die chemische Bindung wichtige) Zwei-Elektronenintegrale für den Fall verschwindender Dichtefluktuationen exakt enthalten (s.u.). Diese Matrixelemente sollen nur durch Korrekturterme, wie oben besprochen, erweitert werden.

Das Problem der DF-TB Schemas besteht darin, daß die Hamiltonmatrixelemente von der Referenzdichte, der Überlagerung der neutralen atomaren Dichten, abhängen. Nun wird genau diese 'atomare Neutralität' durch einen Ladungstransfer aufgehoben. Die Matrixelemente müssten also für den Ladungstransfer korrigiert werden. Die Grundidee kann man folgendermaßen formulieren:

Wenn die Kohn-Sham Potentiale um die Referenzdichte entwickelt wird, so enthalten die Terme nullter Ordnung dieser Entwicklung nur die Referenzdichte. Die Korrekturen für den Ladungstransfer sind in den Termen höherer Ordnung enthalten. Die Terme 0.ter Ordnung sind den traditionellen TB Termen äquivalent, die Terme höherer Ordnung müssen einer nachfolgenden Näherung unterzogen werden, um ihre effiziente Berechnung möglich zu machen, und stellen dann die gesuchten Korrekturterme dar.

Im folgenden werden zur Vereinfachung der Formeln die Coulomb-Wechselwirkungen der Atomkerne in der Herleitung nicht mitgeführt. Die Terme V_H , V_{xc} und E_{xc} in dem Energieausdruck werden nicht bei der Referenzdichte ρ_0 ausgewertet, sondern um ρ_0 entwickelt:

$$V_H[\rho] = V_H[\rho_0] + \int \left(\frac{\delta V_H[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{\rho_0} \Delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \dots \quad (30)$$

$$V_{xc}[\rho] = V_{xc}[\rho_0] + \int \left(\frac{\delta V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right)_{\rho_0} \Delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \dots$$

$$E_{xc}[\rho] = E_{xc}[\rho_0] + \int V_{xc}[\rho_0] \Delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \left(\frac{\delta^2 E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \right)_{\rho_0} \Delta \rho(\mathbf{r}) \Delta \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \dots$$

Setzt man diese Entwicklungen in die Gesamtenergie ein, so sind die Ladungverschiebungen in zweiter Ordnung berücksichtigt, und man erhält aus 29:

$$E[\rho] = \sum_i^{occ} n_i \langle \Psi_i | -\nabla^2 + V_{ext} + V_H[\rho_0] + V_{xc}[\rho_0] | \Psi_i \rangle \quad (31)$$

$$\begin{aligned}
& + \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}') \Delta \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \\
& - \int V_{xc}[\rho_0] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho_0] + \int V_{xc}[\rho_0] \Delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \left(\frac{\delta^2 E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \right)_{\rho_0} \Delta \rho(\mathbf{r}) \Delta \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'
\end{aligned}$$

Die letzten drei Terme resultieren aus der Entwicklung von $E_{xc}[\rho]$, die ersten Ableitungen des Potentials $V_{xc}[\rho]$ heben sich gegenseitig weg. Zur Umformung der Coulombterme wird

$$-\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}') \rho_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

auf der rechten Seite addiert und subtrahiert und man erhält:

$$\begin{aligned}
E[\rho] &= \sum_i^{occ} n_i \langle \Psi_i | -\nabla^2 + V_{ext} + V_H[\rho_0] + V_{xc}[\rho_0] | \Psi_i \rangle \quad (32) \\
& - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}') \rho_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \int V_{xc}[\rho_0] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho_0] \\
& + \frac{1}{2} \int \int \frac{\Delta \rho(\mathbf{r}') \Delta \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \int \int \left(\frac{\delta^2 E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \right)_{\rho_0} \Delta \rho(\mathbf{r}') \Delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'
\end{aligned}$$

Dieser Energieausdruck läßt sich in drei Teile zerlegen. Der erste Teil besteht aus den Matrixelementen $\langle \Psi_i | H^0 | \Psi_i \rangle$ eines Hamiltonoperators H^0 , der nur von der Dichte ρ_0 abhängt. Analog zu der Herleitung des DF-TB kann man ein repulsives Potential $E_{rep}[\rho_0]$ definieren, indem die Terme, die nur von der Dichte ρ_0 abhängen, mit der Kern-Kern Abstoßung zusammengefaßt werden.

$$E_{rep}[\rho_0] = -\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\mathbf{r}') \rho_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \int V_{xc}[\rho_0] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho_0] + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (33)$$

Die letzten beiden Terme, die von den Dichtefluktuationen in zweiter Ordnung abhängen, bilden die gesuchten Korrekturterme zur Gesamtenergie.

Zerlegt man die Dichten in ihre atomaren Beiträge, so kann man schreiben:

$$\begin{aligned}
E[\rho] &= \sum_i \langle \Psi_i | H^0 | \Psi_i \rangle + E_{rep}[\rho_0] + \frac{1}{2} \sum_{AB} \int \int \frac{\Delta \rho_A(\mathbf{r}) \Delta \rho_B(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (34) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{AB} \int \int \left(\frac{\delta^2 E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \right)_{\rho_0} \Delta \rho_A(\mathbf{r}) \Delta \rho_B(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'
\end{aligned}$$

Werden die Terme zweiter Ordnung vernachlässigt, erhält man die TB Energiegleichung für den nicht-selbstkonsistenten Fall, wie im letzten Kapitel vorgestellt. Dirk Porezag hat in seiner Dissertation [37] eine alternative Herleitung dieses Energieausdrucks vorgeschlagen. Dort wird die Gesamtenergie nach den Besetzungszahlen der Kohn-Sham Orbitale abgeleitet.

Im nächsten Abschnitt werden die Korrekturterme mit Hilfe der Mulliken Näherung in eine für einen selbstkonsistenten TB Formalismus gut handhabbare Form gebracht. Es werden Näherungsschritte verwendet, die in semi-empirischen quantenchemischen Verfahren schon oft und erfolgreich angewendet wurden. Die Dichtefluktuationen werden durch Ladungsfluktuationen approximiert, was zu einem Ladungs-selbstkonsistenten TB führt (SCC-TB: 'selfconsistent charge tight-binding').

5.3 Die Mulliken-Näherung

Für die Terme zweiter Ordnung soll nun eine Näherung vorgeschlagen werden.

Zunächst zu den Coulomb-Integralen, den Coulomb-Beiträgen C^2 zum Energieausdruck in zweiter Ordnung:

$$C^2 = \frac{1}{2} \sum_{AB} \int \int \frac{\Delta \rho_A(\mathbf{r}) \Delta \rho_B(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

Dazu wird zuerst zur Darstellung der Kohn-Sham Orbitale eine lokale Basis eingeführt:

$$\Psi_i = \sum_A \sum_{\mu \in A} c_{\mu}^i \phi_{\mu}^A$$

Analog zur Darstellung der atomaren Ladungen in einem Molekül durch die sog. Mulliken-Ladungen

$$Q_A = \sum_i n_i \sum_{\mu \in A} \sum_B \sum_{\nu \in B} c_{\mu}^i S_{\mu\nu} c_{\nu}^i \quad (35)$$

wobei $\sum_{\mu \in A}$ die Summation über alle Basisfunktionen μ des Atomes A bedeutet, werden die atomaren Dichten als:

$$\rho_A(\mathbf{r}) = \sum_i n_i \sum_{\mu \in A} \sum_B \sum_{\nu \in B} c_{\mu}^i c_{\nu}^i \phi_{\mu}^A \phi_{\nu}^B \quad (36)$$

dargestellt. Dieselbe Darstellung wird auch für die Dichten ρ_A^0 verwendet. Im folgenden wird die Abkürzung

$$P_{\mu\nu} = \sum_i^{\text{occ}} n_i c_{\mu}^i c_{\nu}^i$$

verwendet. Damit wird:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \sum_{AB} \int \int \frac{\rho_A(\mathbf{r}) \rho_B(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \\
& \frac{1}{2} \sum_{AB} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} < \phi_\mu^A | \int \sum_C \frac{\rho_C(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} | \phi_\nu^B > = \\
& = \frac{1}{2} \sum_{AB} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \sum_{CD} \sum_{\alpha \in C} \sum_{\beta \in D} P_{\mu\nu} P_{\alpha\beta} < \phi_\mu^A(\mathbf{r}') | \int \frac{\phi_\alpha^C(\mathbf{r}) \phi_\beta^D(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} | \phi_\nu^B(\mathbf{r}') >
\end{aligned} \tag{37}$$

Im Folgenden wird die abkürzende Schreibweise:

$$< \phi_\mu^A(\mathbf{r}') | \int \frac{\phi_\alpha^C(\mathbf{r}) \phi_\beta^D(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} | \phi_\nu^B(\mathbf{r}') > = < \phi_\mu^A(\mathbf{r}') | \phi_\alpha^C(\mathbf{r}) | \phi_\nu^B(\mathbf{r}') | \phi_\beta^D(\mathbf{r}) > \tag{38}$$

verwendet.

Diese Integrale können mit Hilfe der Mulliken-Näherung weiter vereinfacht werden. Nach dieser Näherung werden Integrale folgendermaßen approximiert:

$$A_{\mu\nu} = < \phi_\mu | A | \phi_\nu > = \frac{1}{2} S_{\mu\nu} (< \phi_\mu | A | \phi_\mu > + < \phi_\nu | A | \phi_\nu >) \tag{39}$$

wobei A ein beliebiger Operator und $S_{\mu\nu}$ die Überlappmatrix $S_{\mu\nu} = < \phi_\mu | \phi_\nu >$ ist. Diese Näherung wird erfolgreich in vielen semi-empirischen quantenchemischen Verfahren verwendet, und liefert gute Ergebnisse für die meisten multiplikativen Operatoren ([7] S. 325). Kutzelnigg ([45] S. 68) weist darauf hin, daß die Näherung insbesondere für Zweielektronenintegrale eine gute Näherung darstellt, wie Rechnungen am H_2 -Molekül gezeigt haben, für die kinetische Energie aber versagt. Mit dieser Näherung wird die Ladungsdichte $\phi_\mu(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r})$ durch die Ladungsdichten $\phi_\mu(\mathbf{r})\phi_\mu(\mathbf{r})$ und $\phi_\nu(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r})$ approximiert. Die Verwendung der Überlappmatrix $S_{\mu\nu}$ garantiert die exakte Wiedergabe der Größe der Ladungsdichte, nur die räumliche Verteilung derselben wird angenähert. Daher liefert diese Näherung gute Ergebnisse bei der Berechnung von Integralen, die hauptsächlich von der Größe der Ladungsverteilung abhängen und nicht so stark von der räumlichen Gestalt. Deshalb versagt diese Approximation beispielsweise bei der kinetischen Energie.

In dem DF-TB werden die Beiträge der kinetischen Energie exakt, die Beiträge des externen Potentials V_{Kern} im Rahmen der Zweizentren-Näherung, in der atomaren Basis berechnet. Daher wird der sogenannte 'core'-Hamiltonian in

diesem Schema nahezu exakt behandelt. Auch sind viele für die chemische Bindung wichtige Zwei-Zentrenintegrale für verschwindenden Ladungstransfer $\Delta\rho$ exakt berechnet. Einige dieser Integrale werden bei den MNDO basierten Verfahren vernachlässigt ([46]S.98). Dieser Umstand kann ein Grund für die guten Resultate des SCC-TB darstellen, wie unten beschrieben.

Einzig die Beiträge der Zwei-Elektronenintegrale, die in zweiter Ordnung von $\Delta\rho$ abhängen, werden hier der Mulliken-Näherung unterzogen.

Mit der Mulliken-Näherung werden die Zweizentrenintegrale folgendermaßen vereinfacht:

$$\langle \phi_\mu^A(\mathbf{r}')\phi_\alpha^C(\mathbf{r})|\phi_\nu^B(\mathbf{r}')\phi_\beta^D(\mathbf{r}) \rangle = \quad (40)$$

$$\frac{1}{4}S_{\mu\nu}S_{\alpha\beta}(\langle \phi_\mu^A(\mathbf{r}')\phi_\alpha^C(\mathbf{r})|\phi_\mu^A(\mathbf{r}')\phi_\alpha^C(\mathbf{r}) \rangle + \langle \phi_\mu^A(\mathbf{r}')\phi_\alpha^D(\mathbf{r})|\phi_\mu^A(\mathbf{r}')\phi_\alpha^D(\mathbf{r}) \rangle + \\ \langle \phi_\nu^B(\mathbf{r}')\phi_\alpha^C(\mathbf{r})|\phi_\nu^B(\mathbf{r}')\phi_\alpha^C(\mathbf{r}) \rangle + \langle \phi_\nu^B(\mathbf{r}')\phi_\alpha^D(\mathbf{r})|\phi_\nu^B(\mathbf{r}')\phi_\alpha^D(\mathbf{r}) \rangle)$$

Die Resultate von Rechnungen, die auf der Basis von Mulliken-Approximationen durchgeführt werden, hängen von der Wahl der lokalen Achsen und der jeweiligen Hybridisierung der Atomorbitale ab, die aus der Mulliken-Näherung hervorgegangenen Gleichungen sind nicht hybridisierungs- und rotationsinvariant (z.B. [47]S. 246, [46] s. 106 ff.) Aus diesem Grund werden in den Zweizentrenintegralen

$$\langle \phi_\mu^A(\mathbf{r}')\phi_\nu^B(\mathbf{r})|\phi_\mu^A(\mathbf{r}')\phi_\nu^B(\mathbf{r}) \rangle \quad (41)$$

alle Basisfunktionen $\phi_\mu^A(\mathbf{r}')$ eines Atoms als Funktionen mit s-Symmetrie und gleicher radialer Abhängigkeit angenommen, die im folgenden mit $\phi^A(\mathbf{r}')$ bezeichnet werden. Damit sind diese Integrale nur noch von den Atomsorten abhängig und man kann die Summen über alle Orbitale am selben Atom $\sum_{\mu \in A}$ in Gl. 37 ausführen, da diese alle den gleichen Integralbeitrag leisten.

Hierzu noch einige Bemerkungen:

Durch die Mulliken-Näherungen werden alle Integrale unter Verwendung der Überlappmatritzen und Ladungsdichten der Form $\phi_\mu(\mathbf{r})\phi_\mu(\mathbf{r})$ berechnet. Hier werden nun zusätzlich die Ladungsdichten $\phi_\mu(\mathbf{r})\phi_\mu(\mathbf{r})$ als sphärisch angenommen, sie werden somit als elektrische Monopole approximiert. Die hier hergeleiteten Korrekturterme sind verantwortlich für die Reorganisation der Ladung in heteroatomaren Systemen. In der vorgestellten Näherung kann sich nur die Größe der Ladungsdichte ändern, nicht aber deren räumliche Verteilung. Dies läßt sich folgendermaßen einsehen: Die in den Hamilton-Matrixelementen $H_{\mu\nu}^0$ enthaltene Potentiale setzen sich aus sphärischen atomaren Beiträgen zusammen. Durch die

Berücksichtigung der Korrekturterme lassen sich die Potentiale mit den obigen Näherungen (und konsistent zu den Näherungen des DF-TB) als

$$V[\rho^A] = V[\rho_0^A] + \frac{\partial V[\rho^A]}{\partial Q_A} \Delta Q_A$$

schreiben, da sich die räumliche Gestalt der Dichte ρ_0^A aufgrund der Approximationen nicht ändern kann. Die Diagonalterme der Hamilton-Matrix werden zu:

$$\epsilon_\mu = \langle \phi_\mu | T + V[\rho_0^A] + \frac{\partial V[\rho^A]}{\partial Q_A} \Delta Q_A | \phi_\mu \rangle$$

Es ändert sich also nur die Gesamtladung auf dem Atom A, und damit dessen Energieeigenwerte ϵ_μ . Dies ist konsistent mit der Annahme sphärischer Elektrodichten als Startdichte. In diesem Schema, so läßt sich die Einbeziehung der Korrekturterme interpretieren, werden die spärlichen Startdichten modifiziert. Es wird hier also angenommen, daß die Größe der sphärischen Dichten in den Matrixelementen entscheidend für eine richtige Beschreibung der Grundzustandsdichte ist, nicht so sehr die räumliche Verteilung der Startdichte. Oder anders ausgedrückt: Bei der selbstkonsistenten Lösung der Kohn-Sham Gleichungen hat die Veränderung der elektrischen Monopole den dominanten Einfluß auf die resultierende selbstkonsistente Dichte, die Veränderung der anderen Multipolmomente ist dabei vernachlässigbar.

Die Elektron-Elektron Wechselwirkung ist im Rahmen der Zweizentrennäherung durch die Matrixelemente $H_{\mu\nu}^0$ für verschwindenden Ladungstransfer gut repräsentiert. Es wird angenommen, daß die Monopol-Monopol Wechselwirkungen den führenden Term der Energiebeiträge zweiter Ordnung in den Dichtefluktuationen darstellen, die Wechselwirkung höherer Multipolelemente in zweiter Ordnung vernachlässigbar sind.

Mit der Definition

$$\gamma_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') := \langle \phi^A(\mathbf{r}') \phi^B(\mathbf{r}) | \phi^A(\mathbf{r}') \phi^B(\mathbf{r}) \rangle \quad (42)$$

erhält man durch Kombination der Gleichungen 37, 40 und 42:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{AB} \int \int \frac{\rho_A(\mathbf{r}) \rho_B(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \\ \frac{1}{2} \sum_{AB} Q_A Q_B \gamma_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{aligned} \quad (43)$$

Die Dichten ρ_0^A werden in der gleichen Basis entwickelt und den selben Näherungen unterzogen, womit man für diese die gleiche Näherung erhält. Definiert

man Q_A^0 als die Elektronenanzahl der neutralen Atome so erhält man mit $\Delta Q_A = Q_A - Q_A^0$:

$$C^2 = \frac{1}{2} \sum_{AB} \Delta Q_A \Delta Q_B \gamma_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (44)$$

Nun soll auch die zweite Ableitung des Austausch- Korrelations Funktionals E_{xc}^2 genähert werden:

$$E_{xc}^2[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{AB} \int \int \left(\frac{\delta^2 E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \right)_{\rho_0} \Delta \rho_A(\mathbf{r}) \Delta \rho_B(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \quad (45)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{AB} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \sum_{CD} \sum_{\alpha \in C} \sum_{\beta \in D} \Delta P_{\mu\nu} \Delta P_{\alpha\beta} < \phi_\mu^A(\mathbf{r}') | \int \frac{\delta^2 E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \phi_\alpha^C(\mathbf{r}) \phi_\beta^D(\mathbf{r}) d\mathbf{r} | \phi_\nu^B(\mathbf{r}') >$$

Die Integrale haben die gleiche Struktur, wie die gerade genäherten Coulomb-Integrale, es taucht hier anstatt des Coulomb-Operators

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

der Operator

$$\frac{\delta^2 E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')}$$

auf. Somit können die gleichen Näherungen wie bei den Coulomb-Integralen angewendet werden, und man erhält mit den s-Typ Orbitalen $\phi^A(\mathbf{r})$, die für alle Drehimpulse von gleicher Reichweite angenommen werden, für den Term zweiter Ordnung von E_{xc} :

$$E_{xc}^2[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{AB} \Delta Q_A \Delta Q_B < \phi^A(\mathbf{r}') | \int \frac{\delta^2 E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \phi^B(\mathbf{r}) \phi^B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} | \phi^A(\mathbf{r}') > \quad (46)$$

Diese Integrale könnten nun in der Basis $\phi^A(\mathbf{r})$ exakt berechnet werden. Da aber die $\phi^A(\mathbf{r})$ an Atom A alle von s-Symmetrie mit gleicher Reichweite sind, kann sich die so kugelsymmetrisch angenommene Dichte in ihrer räumlichen Gestalt nicht ändern, es kann nur Ladung zwischen den Atomen fließen. Dies ist konsistent mit den Näherungen zur Berechnung der Hamilton-Matrixelemente. In diese gehen kugelsymmetrische atomare Elektronendichten ein. Die Korrekturterme zweiter Ordnung führen in dieser Näherung also nur zu einer Umladung zwischen den neutralen atomaren Startdichten.

Es liegt daher nahe, in dieser Näherung die komplizierte funktionale Gestalt von $\frac{\delta^2 E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')}$ durch die Ableitung nach der Gesamtladung auf den Atomen zu ersetzen:

$$\frac{\delta^2 E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \rightarrow \sum_{AB} \frac{\partial^2 E_{xc}[\rho]}{\partial Q_A \partial Q_B}$$

Damit wird dann in dieser Näherung nur über die Änderung in zweiter Ordnung von E_{xc} mit den atomaren Ladungen integriert, was durch die Ableitung von E_{xc} nach den Ladungen ersetzt werden kann:

$$E_{xc}^2[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{AB} \Delta Q_A \Delta Q_B \frac{\partial^2 E_{xc}[\rho]}{\partial Q_A \partial Q_B} \quad (47)$$

Diese Matrix, deren Dimension von der Anzahl der im System vorhandenen Atomtypen abhängt, könnte nun in Abhängigkeit von den interatomaren Abständen tabelliert werden. Im folgenden sollen aber nur die Diagonalelemente der Matrix berücksichtigt werden. Die Nichtdiagonalelemente werden anschließend implizit über eine empirische Interpolationsformel berücksichtigt, werden daher also nicht vollständig vernachlässigt. Durch die implizite Berücksichtigung ist es fraglich, ob die explizite Berechnung und Tabellierung der Matrix weitere Verbesserungen in der Präzision der Rechnungen bringen würde.

Für die Diagonalelemente der Matrix wird, konsistent zu der Berechnung der Diagonalelemente der Hamiltonmatrix $H_{\mu\mu} = \epsilon_\mu$, eine Einzentrenapproximation angesetzt, also folgende Ersetzung vorgenommen:

$$\frac{\partial^2 E_{xc}[\rho]}{\partial Q_A^2} \rightarrow \frac{\partial^2 E_{xc}[\rho^A]}{\partial Q_A^2}$$

Es wird also die Ableitung an einem freien Atom berechnet.

Addiert man nun C^2 und E_{xc}^2 , so kommt von E_{xc}^2 nur ein Beitrag für die Diagonalelemente, also wird zu γ_{AA} , das bis jetzt nur die 'onsite' Coulomb-Energie enthält, noch der Austausch-Korrelationsbeitrag addiert.

Damit erhält man für die 'onsite' -Korrektur:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int \int \left(\frac{\delta^2 E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \right)_{\rho_0} \Delta \rho_A(\mathbf{r}) \Delta \rho_A(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \sum_A \int \int \frac{\Delta \rho_A(\mathbf{r}) \Delta \rho_A(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ & \rightarrow \frac{1}{2} \int \int \left(\frac{\delta^2 E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \right)_{\rho_0} \Delta \rho_A(\mathbf{r}) \Delta \rho_A(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ & \rightarrow \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E[\rho]}{\partial Q_A^2} \right)_{Q_A^0} \Delta q_A \end{aligned} \quad (48)$$

Dies beschreibt die Änderung der Gesamtenergie in zweiter Ordnung mit der Ladungsänderung am Atom. Dieser Ausdruck wird oft als Hubbard-Parameter U bezeichnet,

$$U = \left(\frac{\partial^2 E[\rho]}{\partial Q_A^2} \right)_{Q_A^0}$$

und ist mit der 'chemical hardness' über einen Faktor verbunden.

$$U = 2\eta$$

γ_{AA} soll nun umdefiniert werden, so daß es sowohl die Coulomb-Korrekturen, als auch die Austausch-Korrelationbeiträge enthält:

$$\gamma_{AA} = U$$

Praktisch kann U als numerische zweite Ableitung der Gesamtenergie nach der Ladung berechnet werden. Bei diesem Vorgehen kommt in den SCC-TB Formalismus kein empirischer Parameter hinzu. Dabei wird durch die selbstkonsistente Rechnung sowohl die Korrelationsenergie, als auch die Relaxation der Orbitale berücksichtigt.

Gute Erfahrungen werden aber auch mit der Verwendung der Identität von Pariser verbunden:

$$\gamma_{AA} = I_A - A_A \quad (49)$$

I_A und A_A sind das Ionisierungspotential bzw. die Elektronenaffinität des Atoms A. Die 'chemical hardness' ist durch :

$$\eta_A = \frac{1}{2}(I_A - A_A) \quad (50)$$

definiert, und so erhält man:

$$\gamma_{AA} = 2\eta_A \quad (51)$$

Die Werte für die 'chemical hardness' sind für die verschiedenen Atomsorten tabelliert, und etwa in Referenz [17] im Anhang zu finden.

Um zu einer einfachen Form für γ_{AB} zu kommen, seien jetzt noch einmal zwei Grenzfälle betrachtet:

- Der eine Grenzfall ist durch $R_{AB} = 0$ gegeben, es wird also γ_{AA} betrachtet. Dies wird wie oben beschrieben, durch den Hubbardparameter approximiert. Hier ist also sowohl die Coulomb-, also auch die Austausch-Korrelationswechselwirkung, berücksichtigt.

- Der andere Grenzfall ist durch

$$\lim_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\rightarrow\infty}\gamma_{AB}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (52)$$

gegeben.

Die folgende Formel für $\gamma_{AB}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ von Ohno und Klopmann [48] extrapoliert zwischen diesen beiden Fällen, und wird erfolgreich in vielen semi-empirischen Verfahren, wie etwa dem MNDO [8], dem darauf aufbauenden AM1 [9] oder PM3 [10] Formalismus verwendet:

$$\gamma_{AB}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{1}{\sqrt{(\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2 + \frac{1}{4}\left(\frac{1}{U_A} + \frac{1}{U_B}\right)^2}} \quad (53)$$

Diese Form wird in dem SCC-TB verwendet mit den entsprechenden empirischen Werten für die η_A . Die interessante Eigenschaft dieser Formel ist, daß sie die zwei bekannten Grenzfälle interpoliert, es müssen also keine Integrale berechnet werden. Desweiteren interpoliert sie die Beiträge von E_{xc} in den Bindungsbereich. In dem Bindungsbereich wird somit von diesem Funktional nicht nur die Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt, sondern gerade auch ein Beitrag von E_{xc} . Somit ist es fraglich, ob eine Berücksichtigung der Nichtdiagonalelemente der zweiten Ableitung von E_{xc} eine wesentliche Verbesserung bringen würde.

5.4 Der selbstkonsistente tight-binding Formalismus

Mit der Approximation für die Energiebeiträge zweiter Ordnung aus dem letzten Abschnitt wird die Gesamtenergie zu:

$$E_{tot} = \sum_i^{occ} \langle \Psi_i | H^0 | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \Delta Q_A \Delta Q_B \gamma_{AB}(R_{AB}) + E_{rep} \quad (54)$$

In der lokalisierten Basis kann man den TB Energiausdruck auch folgendermaßen schreiben:

$$E_{tot} = \sum_{\mu\nu i} c_\mu^{i*} c_\nu^i H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \Delta Q_A \Delta Q_B \gamma_{AB}(R_{AB}) + E_{rep} \quad (55)$$

Es können also auch für den SCC-TB Hamilton-Hatrixelemente $H_{\mu\nu}^0$ definiert werden, die nur von der Startdichte ρ_0 abhängen und somit denen des DF-TB

identisch sind. Ebenso ist die Definition von E_{rep} im SCC-TB und DF-TB identisch. Die beiden Schemata gehen durch Vernachlässigung der Terme zweiter Ordnung in einander über. Die Bedeutung dieser Gleichungen liegt in ihrer Universalität. Diese Modifikation ist nicht auf das DF-TB Schema beschränkt, sondern ist in jedes TB Schema implementierbar, bei dem sich die Gesamtenergie aus der Bandstrukturenergie und einem repulsiven Potential E_{rep} zusammensetzt.

Aus der Gesamtenergie erhält man die Hamilton-Matrixelemente durch das Variationsprinzip

$$\frac{\partial}{\partial c_\mu^i} \left[E_{tot} - \sum_i n_i \epsilon_i \left(\sum_{\mu\nu} c_\mu^i c_\nu^i S_{\mu\nu} - 1 \right) \right] = 0 \quad (56)$$

wenn für die Mulliken-Ladungen die symmetrisierte Darstellung

$$Q_A = \frac{1}{2} \sum_i n_i \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu} (c_\mu^{i*} c_\nu^i S_{\mu\nu} + c_\nu^{i*} c_\mu^i S_{\nu\mu}) \quad (57)$$

verwendet wird:

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial c_\mu^{i*}} = \sum_\nu c_\nu^i \left(H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} S_{\mu\nu}^{A,B} \sum_C (Q_C - Q_C^0) (\gamma_{AC}(R_{AB}) + \gamma_{BC}(R_{BC})) \right) \quad (58)$$

Die Hamilton-Matrixelemente werden in dem neuen Schema ladungsabhängig,

$$H_{\mu\nu}^{A,B} = H_{\mu\nu}^{A,B}(0) + \frac{1}{2} S_{\mu\nu}^{A,B} \sum_C (Q_C - Q_C^0) (\gamma_{AC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \gamma_{BC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')),$$

so daß die Säkulargleichungen

$$\sum_\nu (H_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_\nu^i = 0$$

iterativ bis zur Selbstkonsistenz gelöst werden müssen. Im Ergebnis stellen sich die c_ν^i , die selbstkonsistenten Mulliken-Ladungen Q_A und die Eigenwerte ϵ_i ein.

Es sollen nun noch einmal die verschiedenen Näherungen, die dem SCC-TB zugrunde liegen, summarisch zusammengefaßt werden.

- Alle Näherungen bezüglich der Matrixelemente $H_{\mu\nu}^0$, die im DF-TB gemacht werden, finden auch in den SCC-TB Eingang. Dazu gehört auch die Näherung der 'doublecounting' Terme durch ein Zweizentrenpotential
- Bei der Entwicklung der DFT-Gesamtenergie werden nur Terme zweiter Ordnung berücksichtigt

- Approximation der Dichtefluktuationen durch Fluktuationen von Atomladungen. Diese Atomladungen werden durch Mulliken-Ladungen genähert.
- Die Ladungs-Ladungswechselwirkungen werden durch eine empirische Funktion γ beschrieben.

5.5 Analytische Ausdrücke für die Kräfte

Analytische Ausdrücke für die Kräfte ergeben sich durch die Ableitung der Gesamtenergie E_{tot} nach den Atomkoordinaten R_k unter der Nebenbedingung

$$\sum_{\mu\nu} c_\mu^i S_{\mu\nu} c_\nu^i = 1 :$$

$$F_k = \frac{\partial}{\partial R_k} \left(E_{tot} - \sum_i n_i \epsilon_i \sum_{\mu\nu} (c_\mu^i S_{\mu\nu} c_\nu^i - 1) \right) \quad (59)$$

Die Energie hängt durch die Ausdrücke $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}^0$ und γ_{AB} explizit, über die Koeffizienten c_μ^i implizit, von den Atomkoordinaten ab.

$$E_{tot} = E(c_\mu^i(R_k), R_k)$$

$$\frac{dE_{tot}}{dR_k} = \sum_{i\mu} \frac{dE(c_\mu^i(R_k), R_k)}{dc_\mu^i} \frac{dc_\mu^i}{dR_k} + \frac{\partial E_{tot}}{\partial R_k}$$

$\frac{\partial E_{tot}}{\partial R_k}$ bezeichnet die Ableitung nach der expliziten Abhängigkeit der Energie von den Atomkoordinaten. Die Ableitungen nach der impliziten Abhängigkeit von den Atomkoordinaten müssen aufgrund des Variationsprinzips nicht ausgeführt werden, da

$$\frac{\partial}{\partial c_\mu^i} \left(E_{tot} - \sum_i n_i \epsilon_i \sum_{\mu\nu} (c_\mu^i S_{\mu\nu} c_\nu^i - 1) \right) = 0$$

Bei der Ableitung muß die symmetrisierte Darstellung der Mulliken-Ladungen verwendet werden.

$$Q_\mu = \frac{1}{2} \sum_\sigma \sum_i (c_{\mu i}^* S_{\mu\sigma} c_{\sigma i} + c_{\sigma i}^* S_{\sigma\mu} c_{\mu i}) \quad (60)$$

Die Gesamtenergie besteht aus zwei Teilen. Der erste enthält die aus dem DFT-TB bekannten Hamilton-Matrixelemente $H_{\mu\nu}^0$ und das repulsive Potential, der zweite Teil enthält die Energierterme zweiter Ordnung in den Ladungsfluktuationen. Die Ableitung des ersten Teils ist analog zu der des Standard DF-TB auszuführen.

Die Ableitung des zweiten Teils kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\frac{\partial}{\partial R_k} \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \Delta Q_{\mu} \Delta Q_{\nu} \gamma_{\mu\nu} = \quad (61)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \left[\left(\frac{\partial}{\partial R_k} \Delta Q_{\mu} \right) \Delta Q_{\nu} \gamma_{\mu\nu} + \Delta Q_{\mu} \left(\frac{\partial}{\partial R_k} \Delta Q_{\nu} \right) \gamma_{\mu\nu} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \Delta Q_{\mu} \Delta Q_{\nu} \frac{\partial}{\partial R_k} \gamma_{\mu\nu} = \\ & \frac{1}{2} \left[\sum_{\mu} \left(\frac{\partial}{\partial R_k} \sum_{\nu} \Delta Q_{\mu} \right) \Delta Q_{\nu} \gamma_{\mu\nu} + \sum_{\nu} \left(\frac{\partial}{\partial R_k} \Delta Q_{\nu} \right) \sum_{\mu} \Delta Q_{\mu} \gamma_{\mu\nu} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \Delta Q_{\mu} \Delta Q_{\nu} \frac{\partial}{\partial R_k} \gamma_{\mu\nu} = \\ & \frac{1}{2} \left[\sum_{\mu} \left(\frac{\partial}{\partial R_k} \Delta Q_{\mu} \right) \sum_{\nu} \Delta Q_{\nu} \gamma_{\mu\nu} + \sum_{\nu} \left(\frac{\partial}{\partial R_k} \Delta Q_{\nu} \right) \sum_{\mu} \Delta Q_{\mu} \gamma_{\mu\nu} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \Delta Q_{\mu} \Delta Q_{\nu} \frac{\partial}{\partial R_k} \gamma_{\mu\nu} = \\ & \frac{1}{2} \left[\sum_{\mu} \left(\frac{\partial}{\partial R_k} \Delta Q_{\mu} \right) shift_{\mu} + \sum_{\nu} \left(\frac{\partial}{\partial R_k} \Delta Q_{\nu} \right) shift_{\nu} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \Delta Q_{\mu} \Delta Q_{\nu} \frac{\partial}{\partial R_k} \gamma_{\mu\nu} \end{aligned}$$

Hier wurde die Abkürzung

$$shift_{\nu} = \sum_{\mu} \Delta Q_{\mu} \gamma_{\mu\nu}$$

eingeführt. Mit

$$\frac{\partial}{\partial R_k} \Delta Q_{\nu} = \frac{\partial}{\partial R_k} Q_{\nu} = \sum_{\nu} \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial R_k} \quad (62)$$

ergibt sich für die Terme in der Klammer:

$$\frac{1}{2} \left[\sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_i c_{\mu i} c_{\nu i} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial R_k} shift_{\mu} + \sum_{\nu} \sum_{\mu} \sum_i c_{\nu i} c_{\mu i} \frac{\partial S_{\nu\mu}}{\partial R_k} shift_{\nu} \right] \quad (63)$$

Diese vereinfachen sich aufgrund der Symmetrie von S zu:

$$\sum_{\nu} \sum_{\mu} \sum_i c_{\nu i} c_{\mu i} \frac{\partial S_{\nu\mu}}{\partial R_k} shift_{\nu} \quad (64)$$

Für eine effiziente Programmierung kann letzter Term folgendermaßen geschrieben werden:

$$\begin{aligned} & \sum_{\nu} \sum_{\mu} \sum_i c_{\nu i} c_{\mu i} \frac{\partial S_{\nu\mu}}{\partial R_k} shift_{\nu} = \quad (65) \\ & \sum_{\nu} \sum_{\mu \leq \nu} \sum_i c_{\nu i} c_{\mu i} \frac{\partial S_{\nu\mu}}{\partial R_k} (shift_{\mu} + shift_{\nu}) - \sum_{\nu} \sum_i c_{\nu i} c_{\nu i} \frac{\partial S_{\nu\nu}}{\partial R_k} shift_{\nu} = \\ & \sum_{\nu} \sum_{\mu \leq \nu} \sum_i c_{\nu i} c_{\mu i} \frac{\partial S_{\nu\mu}}{\partial R_k} (shift_{\mu} + shift_{\nu}) \end{aligned}$$

Der letzte Schritt ist trivial wegen: $\frac{\partial S_{\mu\mu}}{\partial R_k} = 0$.

Die Ableitung von γ kann durch direkte Differentiation erhalten werden. Unter Ausnutzung der Symmetrie von γ bezüglich der Atomkoordinaten, erhält man:

$$\frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \Delta Q_{\mu} \Delta Q_{\nu} \frac{\partial}{\partial R_k} \gamma_{\mu\nu} = \Delta Q_k \sum_{\mu} \Delta Q_{\mu} \frac{\partial}{\partial R_k} \gamma_{\mu k} \quad (66)$$

Damit erhält man für die Kräfte

$$\begin{aligned} F_k = & \sum_{AB} \sum_i \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} c_{\mu}^i c_{\nu}^i \left(\frac{\partial H_{\mu\nu}^{AB}(0)}{\partial R_k} - \epsilon_i \frac{\partial S_{\mu\nu}^{AB}}{\partial R_k} \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_C \Delta Q_C (\gamma_{AC} + \gamma_{BC}) \frac{\partial S_{\mu\nu}^{AB}}{\partial R_k} \\ & + \sum_A \Delta Q_A \Delta Q_B \frac{\partial \gamma_{AB}}{\partial R_k} + \frac{\partial E_{rep}}{\partial R_k} \end{aligned} \quad (67)$$

5.6 Wechselwirkung mit einer äußeren Ladungsverteilung

An den Energieausdruck für den SCC-TB kann nun ohne weiteres ein Zusatzterm für die Wechselwirkung mit einer Ladungsverteilung und einem äußeren Feld angegliedert werden. Die externe Ladungsverteilung sei gegeben durch M Punktladungen $Z_A(R_A)$, das konstante äußere Feld sei durch die Feldstärke E beschrieben. Die Wechselwirkungsenergie mit den Partialladungen auf den Atomen ist dann gegeben durch:

$$E_{Ladungen} = -\frac{1}{2} \sum_{AB} \frac{\Delta Q_A Z_B}{R_{AB}} \quad (68)$$

$$E_{Feld} = -\sum_A \Delta Q_A \sum_{j=1}^3 E(j) x_A(j) \quad (69)$$

$E(j)$ und $x_A(j)$ sind die kartesischen Komponenten des Feldes und der externen Ladungen. Das negative Vorzeichen der Energiebeiträge ist durch die Definition der ΔQ_A bedingt. Die Gesamtenergie des Systems ist dann:

$$E_{tot} = \sum_{\mu\nu i} c_{\mu}^i c_{\nu}^i H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \Delta Q_A \Delta Q_B \gamma_{AB}(R_{AB}) - \quad (70)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{AB} \frac{\Delta Q_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_A \Delta Q_A \sum_{j=1}^3 E(j) x_A(j) + E_{rep}$$

Die Matricelemente erhält man wie oben durch die Ableitung der Gesamtenergie nach den c_μ^i :

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial c_\mu^i} = \sum_\nu c_\nu^i (H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} S_{\mu\nu}^{A,B} \sum_C \Delta Q_C (\gamma_{AC}(R_{AC}) \gamma_{BC}(R_{BC})) - \quad (71)$$

$$\frac{1}{4} S_{\mu\nu}^{A,B} \sum_C Z_C (\frac{1}{R_{AC}} + \frac{1}{R_{BC}})) - \frac{1}{2} S_{\mu\nu}^{A,B} \sum_{j=1}^3 E(j) (x_A(j) + x_B(j))$$

Die Kräfte erhält man analog zu der Vorgehensweise im letzten Abschnitt.

$$F_k = \sum_{AB} \sum_i \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} c_\mu^i c_\nu^i \left(\frac{\partial H_{\mu\nu}^{AB}(0)}{\partial R_k} - \epsilon_i \frac{\partial S_{\mu\nu}^{AB}}{\partial R_k} \right) \quad (72)$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\sum_C \Delta Q_C (\gamma_{AC} + \gamma_{BC}) - \frac{1}{2} \sum_C Z_C (\frac{1}{R_{AC}} + \frac{1}{R_{BC}}) - \sum_{j=1}^3 E(j) (x_A(j) + x_B(j)) \right) \frac{\partial S_{\mu\nu}^{AB}}{\partial R_k} \\ + \frac{1}{2} \sum_{AB} \Delta Q_A \Delta Q_B \frac{\partial \gamma_{AB}}{\partial R_k} + \frac{1}{2} \sum_{AC} \frac{\Delta Q_A Z_C}{R_{AC}^2} - \Delta Q_k E(j)$$

5.7 Konvergenz und 'level-shift' Algorithmus

In der SCC-Routine werden drei verschiedene Methoden der Konvergenzbeschleunigung verwendet. Als Startpunkt für den SCF-Zyklus wird die Hamilton Matrix

$$H_{\mu\nu}^0$$

verwendet. Diese wird diagonalisiert. Man erhält die Koeffizienten c_μ^i und die Energieeigenwerte ϵ_i und kann daraus die Mulliken-Ladungen berechnen, welche in die neue Matrix eingehen. Dies wird bis zur Selbstkonsistenz wiederholt. Das Verfahren ist normalerweise konvergent. Jedoch sind viele Ausnahmen bekannt, in denen die intrinsische Konvergenz scheitert. Ein Grund hierfür könnte eine schlechte Startmatrix sein. Im Falle des SCC-TB ist dies die Matrix, die eine Situation neutraler Atome im Molekül beschreibt. Tritt nun Ladungstransfer auf, wird dieser im ersten SCC-Schritt überschätzt, was im nächsten SCC-Schritt überkompensiert wird und man erhält Oszillationen der Ladung. Eine Möglichkeit

in dieser Situation zu einer schnelleren Konvergenz zu kommen ist, die Oszillationen zu dämpfen, indem die Ladung im SCC-Schritt i wie folgt zu berechnen ist:

$$Q_A(i) = 0.1 * Q_A(i) + 0.9 * Q_A(i - 1)$$

Eine weitere Beschleunigung der Konvergenz erhält man durch ein Interpolationsverfahren, in dem die neuen Ladungen aus den vorhergehenden SCC-Schritten interpoliert wird. In einigen Fällen aber reichen diese Methoden nicht aus, vor allem, wenn während der SCC-Iterationen sich die Energielücke verkleinert, sich HOMO und LUMO annähern, das System also metallisch wird. Sobald sich HOMO und LUMO überkreuzen, werden die Orbitale umbesetzt, was zu erheblichen Ladungsverschiebungen und damit zu Ladungsozillationen führt.

Die Idee der 'Energie-level shift' Technik ist, nicht besetzte Molekülorbitale (MO) anzuheben und dadurch die Oszillationen zu verhindern. Das Vorgehen ist folgendermaßen charakterisiert: Zunächst wird

$$H_{\mu\nu}^0$$

diagonalisiert, man erhält die c_{μ}^i , ϵ_i und berechnet die Mulliken-Ladungen $Q_A(n)$ der Atome. Daraus läßt sich, wie oben beschrieben, die neue Hamilton Matrix $H_{\mu\nu}$ erstellen. Diese wird nun in die Molekülorbitaldarstellung gemäß :

$$H_{ij} = \sum_{\mu\nu} c_{\mu}^i H_{\mu\nu} c_{\nu}^j \quad (73)$$

transformiert. H_{ij} ist keine Diagonalmatrix, da die c_{μ}^i die Matrix $H_{\mu\nu}^0$ diagonalisieren, nicht aber $H_{\mu\nu}$. Nun werden alle Diagonalelemente H_{ii} für $i > n/2$ (n ist die Anzahl der Elektronen) um einen positiven Energiebeitrag erhöht, und anschließend mit den Koeffizienten

$$\bar{c}_{\mu}^i = \sum_{\nu} S_{\mu\nu} * c_{\nu}^i \quad (74)$$

$$\sum_{\mu\nu} \bar{c}_{\mu}^i * c_{\nu}^i = 1$$

in die Atomorbitaldarstellung zurücktransformiert. Diese Hamilton-Matrix wird anschließend diagonalisiert und das Procedere bis zur Selbstkonsistenz durchgeführt. Dazu eine Anmerkung: Nahe der Selbstkonsistenz diagonalisieren die c_{μ}^i die Matrix $H_{\mu\nu}$ nahezu, die Rücktransformation der 'geshifteten Matrix' H_{ij} führt demnach auf eine Matrix, deren Diagonalisierung genau H_{ij} ergibt. Außer einer

Erhöhung der Eigenwerte der nichtbesetzten Orbitale wird dann nichts verändert, insbesondere die Koeffizienten c_μ^i nicht.

Zur praktischen Implementation ist das hin und hertransformieren der Hamilton-Matrix aufgrund des hohen Rechenzeitaufwandes gerade für große Systeme nicht empfehlenswert.

Deshalb wird folgendes Vorgehen verfolgt:

Sei C die Koeffizientenmatrix, $\bar{C}$ die dazu duale Matrix, H^{ao} die Hamilton-Matrix in Atomorbitalbasisdarstellung, H^{mo} die Hamilton-Matrix in Molekülorbitaldarstellung, so ist durch das oben beschriebene Procedere die gesuchte, modifizierte Matrix gegeben:

$$H'^{ao} = \bar{C}^T (C^T H^{ao} C + L) \bar{C} \quad (75)$$

L ist die Diagonalmatrix, die zu H^{mo} addiert wird, um die Eigenwerte der MO-Orbitale zu erhöhen.

Damit erhält man:

$$H'^{ao} = H^{ao} + \bar{C}^T L \bar{C} \quad (76)$$

5.8 Die Anpassung des repulsiven Potentials

Zur Anpassung des repulsiven Potentials muß die Differenz der Bandstrukturenergie zu einer ab initio (oder experimentellen) Bindungsenergiekurve durch ein Polynom beschrieben werden. Die ab initio Bindungsenergiekurve wird an kleinen Molekülen mit einer Dichtefunktionalmethode errechnet. Dazu wurde das Programmpaket GAUSSIAN94 [49] verwendet. Das darin implementierte Dichtefunktional B3LYP enthält das drei-parametrische Austauschfunktional von Becke [50], das die Hartree-Fock Austauschenergie mit einem gradientenkorrigierten Austauschfunktional mischt, in Kombination mit dem gradientenkorrigierten Korrelationsfunktional von Lee, Parr und Young [51]. Dieses Hybridfunktional erzielt durch einen Fehlerausgleich gute Ergebnisse. Der Fehler, der durch den Hartree-Fock Austauschterm entsteht wird in vielen Fällen durch einen entgegengesetzten Fehler des gradientenkorrigierten Austauschfunktionals kompensiert. Dies führt bei vielen molekularen Eigenschaften zu guten Ergebnissen, die teilweise besser sind, als die der hochkorrelierten Methoden wie etwa MP2 und QCISD [52].

Bei der Anpassung des Repulsivpotentials sind einige Schwierigkeiten aufgetaucht, die hier kurz beschrieben werden sollen:

- Die repulsiven Potentiale dürfen eine bestimmte Reichweite nicht übersteigen. Der erforderliche Abschneideradius der Potentiale liegt beispielsweise

für die H-H Bindung bei etwa 2.6 a.u. Ist das Repulsivpotential langreichweitiger, treten bei einigen Molekülen Wechselwirkungen der Wasserstoffe mit ihren zweiten Nachbarn auf. Dies ist bei den Geometrien kaum bemerkbar, aber die Schwingungsfrequenzen können durch diese Wechselwirkung um bis zu 1000 cm^{-1} zu hoch liegen. Für die X-H (X= O,N,C) Repulsivpotentiale gilt ähnliches. Hier ist der Abschneideradius etwa 3.5 a.u., größere Radien führen zu verzerrten Geometrien und zu hohen Schwingungsfrequenzen. Die Wasserstoffbrückenbindung ist ebenfalls sehr sensibel abhängig von dem Abschneideradius, worauf weiter unten noch einzugehen ist. Die Abschneideradien für die Wechselwirkungen unter den schweren Atomen sollten unter 4.5 a.u. liegen, da sonst auch hier zweite Nachbarwechselwirkungen zustande kommen. Besonders gravierend ist dies für die O-O Wechselwirkung. In dem Molekül HCOOH (Ameisensäure) ist der O-O Abstand $\text{\AA}$. Ist das Repulsivpotential langreichweitiger wird die Geometrie verzerrt und die Frequenzen der entsprechenden Schwingungsmoden werden weit überschätzt. Das Potential für die C-C Bindung darf nicht länger als 4.2 a.u sein, da sonst in dem Molekül Furan die C Atome eine Wechselwirkung mit dem zweiten Nachbarn eingehen, was zu einer Verlängerung aller Bindungsabstände von bis zu 0.1 $\text{\AA}$ führt.

- Die kurzen Abschneideradien kollidieren mit der Einstellung der richtigen Atomisierungsenergien. Um die Atomisierungsenergien richtig zu erhalten, wird ein repulsives Potential energetisch nach oben oder unten verschoben, so daß im Mittel die Atomisierungsenergien eines kleinen Testsets richtig beschrieben werden. Bei allen Anpassungen bedeutet das eine Verschiebung der Kurven nach oben. Damit wird bei einer durch das repulsive Potential vorgegebenen Steigung der Kurve der Fit langreichweitiger, man muß aufpassen, daß bei großen Abständen nicht ein zu schnelles Abfallen der repulsiven Energie künstlich erzeugt wird, was dann artifiziell großen Gradienten führt. Dieses Problem wird abgemildert, wenn bei der Erzeugung der Hamiltonmatrixelemente $H_{\mu\nu}^0$ anstatt der Potentiale die Elektronendichten überlagert werden, worauf weiter unten noch eingegangen wird.
- Für die Repulsivpotentiale zwischen den schweren Atomsorten ist es nötig, jeweils die verschiedenen Bindungstypen (Einfach-, Doppel-, partielle Doppel- und Dreifachbindung) in der Anpassung zu berücksichtigen. Am unproblematischsten ist dies bei der C-C Wechselwirkung. Hier wurden jeweils um die Gleichgewichtsgeometrien der Moleküle H_2C_2 , H_4C_2 und H_6C_2 die repulsiven Potentiale ermittelt, und durch Verschiebung der relativen Lagen der Teilstücke in einer Anpassung integriert. Anschließend wurde der ganze Fit so verschoben, daß die Atomisierungsenergien dieser drei Moleküle optimal beschrieben werden. Nun gehen hier die Teilstücke sowohl in der Steigung,

als auch in der Krümmung gut ineinander über, hier ist die Transferabilität gut gewährleistet. Damit kann man eine Anpassung erhalten, die sowohl die Geometrien, als auch die Frequenzen gut (im Rahmen der Fehler, die auch schon beim DF-TB [36] auftraten) wiedergeben. Dies ist leider für die C-N und C-O Bindung nicht so. Hier gehen die Steigungen der Kurven nicht gut ineinander über. Dies kann man schon mit dem bloßen Auge an den Kurvenverläufen erkennen. Quantifizierbar wird dies bei der Berechnung der Schwingungsfrequenzen. Während die Geometrien sehr gut reproduziert werden, sind die Schwingungsfrequenzen teilweise um 500 cm^{-1} zu hoch. Dies liegt daran, daß das Polynom gezwungen wird, zwischen den Bindungsbereichen Sprünge in den Gradienten auszugleichen, die die Anpassungskurve bis in die Gleichgewichtsbereiche hinein verändert, d.h. die Krümmung wird falsch wiedergegeben. Hier scheint das Repulsivpotential nur mässig transferabel zu sein, gute Frequenzen und gute Geometrien scheinen gleichzeitig nicht zu erzielen zu sein.

Der selbstkonsistente TB wurde nach der Anpassung an sehr großen Molekülsets getestet. Es wurden Atomisierungsenergien, Geometrien und Frequenzen berechnet. Die Atomisierungsenergien wurden mit ab initio Methoden verglichen, und zeigten ähnliche mittlere Fehler. Auch die Geometrien von 66 Molekülen wurden mit experimentellen Daten verglichen. Dabei wurde ein mittlerer Fehler gefunden, der mit dem von ab initio Methoden vergleichbar ist. Dies sind zunächst sehr gute Ergebnisse. Jedoch läßt sich mit der Methode, so wie sie bis jetzt beschrieben ist, keine Anpassung machen, die gleichzeitig auch gute Schwingungsfrequenzen ermöglicht. Dies wurde oben schon angedeutet. Zudem treten einige schwere Defizite der Methode zutage, die weiter unten noch detailliert beschrieben werden. Deshalb wurde eine Erweiterung der Methode nötig, die diese Defizite weitestgehend überwinden kann. Aus diesem Grund wird auch auf eine Darstellung der Testergebnisse, wie soeben beschrieben, verzichtet, da die gleichen Tests mit der erweiterten Methode gemacht wurden, welche unten vorgestellt wird. Im nächsten Abschnitt werden deshalb zuerst weitere Defizite der Methode beschrieben.

5.9 Weitere Defizite des SCC-TB Schemas

Ziel dieser Dissertation ist die Entwicklung eines effizienten semiempirischen Verfahrens, das Berechnungen an großen Biomolekülen ermöglicht. Das TB Schema weist noch einige schwerwiegende Defizite auf, die eine Anwendung dieses Schemas auf Biomoleküle unmöglich macht. Hier sollen nun zunächst die Defizite beschrieben werden, in den nächsten Abschnitten werden systematische Studien vorgestellt, die eine Überwindung der Probleme als möglich erscheinen lassen.

Folgende weitere Defizite sind hier zu nennen:

- Die Gleichgewichtsgeometrien für Moleküle, die die Atomsorten N, C und H enthalten, sind nicht so gut reproduziert, wie für die anderen Moleküle. Interessanterweise wird gerade die partielle Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff in Peptiden, oder auch in Formamid ($O = CH - NH_2$), falsch reproduziert. Formamid ist ein planares Molekül. Der Stickstoff liegt in einer sp_2 hybridisierten Form vor, so daß dessen p_z -Orbital eine partielle Doppelbindung mit dem Kohlenstoff eingehen können, was ein über die Atome O, C und N delokalisiertes π -Elektronensystem zur Folge hat. Bei dem SCC-TB ist jedoch die planare Konfiguration instabil, sie ist um etwa 8 kcal/mol ungünstiger als eine nicht planare Konfiguration, in der dann der Stickstoff in einer sp_3 hybridisierten Form vorliegt. Die C-N Bindungslänge ist mit $r_{C-N} = 1.43\text{\AA}$ deutlich im Bereich einer reinen Einfachbindung, die Bindungslänge der partiellen Doppelbindung beträgt $r_{C-N} = 1.36\text{\AA}$. Durch den stark von 180 Grad abweichenden Bindungswinkel werden die Konfigurationen von Aminosäuren und Peptiden völlig unzureichend beschrieben, der SCC-TB ist also auf diese Moleküle nicht anwendbar. Das Problem könnte in der N-H Bindung beherbergt sein, ein Indiz dafür ist die um 60 % zu hohe Schwingungsfrequenz der niederfrequenten A_1 Mode in NH_3 . Diese Mode ist die sogenannte Inversionsschwingung. Diese große Abweichung in der Frequenz deutet darauf hin, daß die Energiehyperfläche für den Winkelanteil der N-H Schwingungen schlecht reproduziert wird.

Auf dieses Anzeichen hin wurde die Inversionsbarriere des NH_3 bestimmt, welche die Energiedifferenz zwischen der (planaren) sp_2 - und der (pyramidalen) sp_3 - hybridisierten Konfiguration des NH_3 angibt. Für die Inversionsbarriere erhält man mit dem SCC-TB einen Wert von $\Delta E = 23\text{kcal/mol}$, was fast dem vierfachen der experimentellen Barriere von 6 kcal/mol entspricht. Somit ist die Energiedifferenz zwischen den beiden Hybridisierungszuständen um ein Vielfaches überschätzt. Eine mögliche Erklärung für die nicht planare Konfiguration des Formamid könnte dann darin zu finden sein, daß der Energiegewinn durch die Delokalisierung der Elektronen in der partiellen Doppelbindung nicht ausreicht, um den Energieunterschied von 23 kcal/mol für die sp_2 Hybridisierung aufzubringen. Somit bleibt das Molekül nicht planar und die Bindungslänge zu lang, da die p-Orbitale des Stickstoffs nicht an einer π -Bindung beteiligt werden können.

- Desweiteren werden Wasserstoffbrücken adäquat beschrieben. Die Bindungsenergie im Wasserdimer ist etwa um den Faktor 3 zu klein, die Wasserstoffbrücke wird von dem SCC-TB also als zu schwach beschrieben. Eine genauere Beschreibung der relevanten Testsysteme und Probleme wird weiter unten erfolgen. Selbst wenn also das obige Problem mit dem Stickstoff behoben wäre, könnte die Beschreibung verschiedener Konfigurationen von

Peptiden Schwierigkeiten machen, da Wasserstoffbrücken erheblichen Anteil an der Stabilisierung der Konformationen haben. Sie sind für die Bildung etwa von Helixproteinen elementar, ebenso wie für die Doppelhelixstruktur der DNA. Ein weiteres Problem besteht darin, daß Wasserketten mit ionischen Defekten falsch beschrieben werden. Diesen linearen Wasserketten wird eine wichtige Funktion bei dem Ladungstransport in Proteinen zugeschrieben, auch hier wäre eine adäquate Wiedergabe der räumlichen Struktur Vorbedingung für weitergehende Untersuchungen.

5.10 Der Einfluß der Kontraktionsradien auf einige, durch Wasserstoffbrücken gebundene Systeme

Für die Anwendung des SCC-TB auf biologische Systeme ist eine korrekte Wiedergabe der energetischen und strukturellen Parameter von Wasserstoffbrücken fundamental. Zum einen haben diese einen wichtigen Einfluß auf die Struktur von Biomolekülen. So werden etwa die Helixstrukturen von Proteinen und DNA durch interne Wasserstoffbrücken stabilisiert. Aber viele Eigenschaften, wie etwa Struktur und Spektren von Biomolekülen sind auch durch die Anlagerung von Wasser an diese beeinflußt. Diese Moleküle befinden sich meist in wässriger Lösung. Neben den statischen Aspekten sind aber auch dynamische von großem Interesse. Dies betrifft etwa den Protonentransfer in Biomolekülen, in Eis oder in quasi-eindimensionalen Wasserketten. Also Vorstudien zu weitergehenden Untersuchungen müssen daher zuerst einige Eigenschaften kleiner, durch Wasserstoffbrücken gebundene, Systeme untersucht werden. Hierzu gehört die Struktur und Bindungsenergie des Wasserdimers $(H_2O)_2$, die Struktur des Kations $H_5O_2^+$ und die Barriere für den Protonentransfer in diesem.

5.10.1 Das Wasserdimer

Zur Struktur und Bindungsenergie des Wasserdimers Abbildung 1 liegen zahlreiche Untersuchungen mit ab initio Methoden vor [55] - [57], [58],[59]. Dabei wurden die unterschiedlichen Beiträge der Coulomb-Wechselwirkung und der Austausch- und Korrelationswechselwirkungen auf die Energetik und Struktur untersucht. Sowohl Struktur als auch energetische Parameter reagieren sensitiv auf die verwendete Methode.

Tabelle 3 zeigt die strukturellen und energetischen Parameter des Wasserdimers (siehe Abb. 1) für die SCC-TB und Dichtefunktionalrechnung [56].

Die SCC-TB Ergebnisse reproduzieren die DFT-Geometrie sehr gut, die Bindungsenergie ist aber weit unterschätzt. Für den DF-TB erhält man hier sogar nur eine Bindungsenergie von 1kcal/mol. Da die Wasserstoffbrückenbindung zum großen Teil (etwa 70 %) durch die Coulomb-Wechselwirkung verursacht wird,

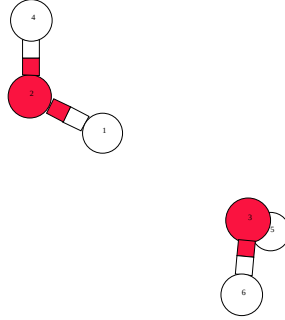


Abbildung 1: Struktur des Wasserdimers

	SCC-TB	DFT-GGA
$r(H_1 - O_2)$	0.975	0.989
$r(H_4 - O_2)$	0.966	0.977
$r(H_5 - O_3)$	0.966	0.977
$r(H_1 - O_3)$	1.883	1.866
ΔE	1.8	6.1

Tabelle 3: Geometrische Parameter (in $\text{\AA}$) und Bindungsenergie (ΔE in kcal/mol) für das Wasserdimer.

wäre durch den SCC-TB eine wesentliche Verbesserung zu erwarten, da hier die Coulomb-Wechselwirkung in der Monopolnäherung besser berücksichtigt ist.

Es ist bekannt, daß die LDA-Näherung die Bindungsenergie weit überschätzt. Um so erstaunlicher ist hier der kleine Wert für den SCC-TB. Dies kann nun mehrere Gründe haben.

- Zum einen wurden bei der Konstruktion der Hamiltonmatrixelemente die Kristallfeld- und Dreizentrensterme vernachlässigt. Nun ist für die Wasserstoffbrücken bekannt, daß es sich hier um Mehrzentreneffekte handelt. Diese Fehlerquelle kann im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden.
- Zum zweiten wird hier eine minimale Basis verwendet. Zur korrekten Be-

schreibung von Wasserstoffbrücken sind jedoch große Basissätze unter Ein-
schluß von diffusen Funktionen nötig. Gerade die Erfordernis von diffusen,
weitreichenden Basisfunktionen wird durch die Kompression der Orbitale
in dem hier verwendeten Schema konterkariert.

Hier soll nun ein Fokus auf den letzten Punkt gelegt werden. Zur richtigen
Beschreibung der Wasserstoffbrücken sind diffuse Funktionen zumindest für die
Wasserstoffe nötig, die eine größere räumliche Ausdehnung als die 1s Wellenfunk-
tion des Wasserstoffs haben.

Da die Wellenfunktionen der minimalen Basis im SCC-TB Schema zudem
noch komprimiert werden, könnte man eine Verbesserung der Beschreibung er-
warten, wenn die Basisfunktionen weniger komprimiert werden. Dazu wurde
der Einfluß der Kompressionsradien der Wellenfunktionen des Sauerstoffatoms
 r_0^O und des Wasserstoffatoms r_0^H auf die Energie des Wasserdimers untersucht.
Da die Energiehyperfläche möglichst dicht abgetastet werden sollte, um eventu-
ell optimale Werte für die Kompressionsradien für Sauerstoff und Wasserstoff zu
finden, wurde nicht zu jedem r_0 eine neue Anpassung der repulsiven Energie ge-
macht. Es wurden also die mit Hilfe einer DFT Rechnung optimierten Geometrien
des Monomers und Dimers verwendet, um für verschiedene Kompressionsradien
 r_0 die Bindungsenergie mit diesen Geometrien zu ermitteln. Abbildung 2 zeigt
die Dimerbindungsenergie in Abhängigkeit von den Kompressionsradien.

Die Bindungsenergie hat ihr Maximum bei etwa $r_0^O = 1.6a.u.$ für festes r_0^H .
Bei kleineren Werten von r_0^O sinkt sie wieder. Erstaunlich ist zunächst, daß mit
wachsendem r_0^O die Bindungsenergie sinkt, und schließlich sogar negativ wird,
d.h. sich die Monomere abstoßen und sich der Gleichgewichtsabstand vergrößert.
Zum anderen wächst sie nicht monoton mit wachsendem r_0^H bei festgehaltenem
 r_0^O . Für konstante $r_0^O \geq 2a.u.$ sinkt sie mit wachsendem r_0^H , erreicht bei 4.0
a.u. ein Minimum, um dann wieder anzuwachsen. Nur für $r_0^O \leq 2a.u.$ wächst
sie monoton und erreicht ihr Maximum von etwa 4 kcal/mol bei $r_0^H = \infty$. Das
Absinken der Bindungsenergie mit wachsendem r_0^O ist erklärungsbedürftig, es
kann nur eine wachsende Van der Waals Abstoßung vermutet werden, ohne dies
jedoch im Detail erklären zu können.

Man könnte nun in einem pragmatisch orientierten Vorgehen die Kompressi-
onsradien $r_0^O = 2.6 a.u.$ und $r_0^H = \infty$ wählen. Jedoch scheint durch diese Wahl die
sensible Balance in den Näherungen des TB-Schemas gestört. Mit dieser Wahl
wächst der Bindungswinkel im Wassermonomer auf über 120.0 Grad, was durch
eine veränderte Wechselwirkung des s-Orbitals des Wasserstoffs mit den s, p_x und
 p_y Orbitalen des Sauerstoffs durch die veränderte Reichweite des Wasserstoffor-
bitals erklärt werden kann. Somit kann die Suche nach optimalen Kontraktions-
radien nur innerhalb eines begrenzten Intervalles erfolgen. Die Kontraktionsra-
dien dürfen nicht zu groß gewählt werden, da sonst der Bindungswinkel in dem

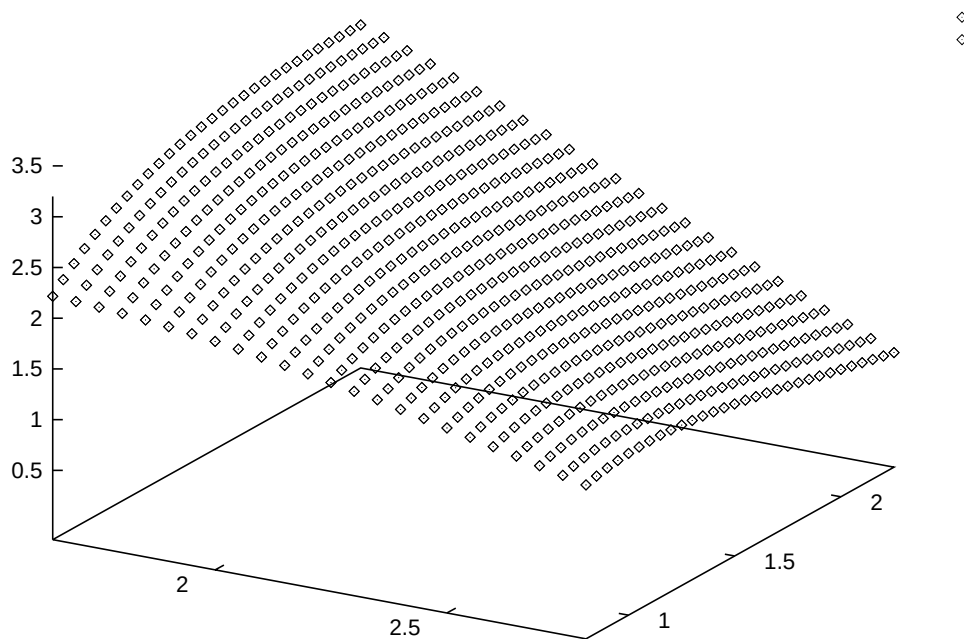


Abbildung 2: Bindungsenergie des Wasserdimers in kcal/mol in Abhängigkeit der Kontraktionsradien der Sauerstoff- (1.5-3.0 a.u.) und Wasserstoffwellenfunktionen (0.7-2.5 a.u.)

Wassermonomer zu groß wird, eine zu große Kontraktion wiederum macht aus physikalischen Gründen keinen Sinn. Für eine Modifikation des Kontraktionsradiuses spricht ein Argument, das diesem Vorgehen etwas die Beliebigkeit nimmt. Durch einen grösseren Kontraktionsradius wird dem Umstand Rechnung getragen, daß in ab initio Rechnungen, wie oben erwähnt, diffuse Funktionen für den Wasserstoff verwendet werden müssen, da das Elektron am Wasserstoff nicht so stark lokalisiert ist. Mit einem großen Kontraktionsradius simuliert man in dieser Perspektive den Effekt eines erweiterten Basissatzes.

Obwohl die Korrelationsenergie bei dem Wasserdimer eine wichtige Rolle spielt und in ab initio Rechnungen ein großer Unterschied zwischen LDA und GGA Rechnungen festgestellt wird, verändert die Verwendung eines gradientenkorrigierten Dichtefunktionals bei der Erzeugung der Hamilton-Matrixelemente die Bindungsenergiehyperfläche qualitativ nicht, quantitativ wird die Fläche sogar um etwa 0.03 kcal/mol nach unten verschoben, die Bindungsenergie wird damit sogar noch niedriger.

Aus den beschriebenen Untersuchungen läge es jetzt nahe, optimale Werte für die Kompressionsradien zu wählen, die eine verbesserte Bindungsenergie ermöglichen, und den Bindungswinkel in dem Wassermonomer nicht viel zu groß beschreiben.

Aber selbst wenn man einen zu großen Bindungswinkel beim Wassermonomer bei einigen Anwendungen in Kauf nehmen könnte, so wird doch im folgenden Beispiel die Bindungssituation auch für $r_0^H = \infty$ sehr unbefriedigend wiedergegeben.

5.10.2 Das $H_5O_2^+$ Ion

Ein wichtiges Testbeispiel für den Protonentransfer in durch Wasserstoffbrücken gebundenen Systemen ist das $H_5O_2^+$ Ion. Aus Dichtefunktionalrechnungen oder auch störungstheoretischen (MP2, MP4) Rechnungen erwartet man hier, wie in Abb. 3 gezeigt, eine Konfiguration, bei der der O-O Abstand auf etwa 2.4 Å schrumpft, und die Abstände $r(O_2 - H_6)$ und $r(O_3 - H_6)$ gleich sind. Dies trifft nun im Fall des SCC-TB nicht zu. Hier bleibt eine O-H Bindung bei 0.99 Å, die andere unterscheidet sich mit der Bindungslänge von 1.87 Å nur unwesentlich von der Bindungslänge im Wasserdimer.

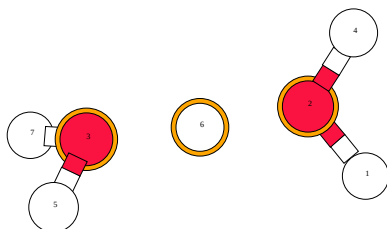


Abbildung 3: Struktur des Ions $H_5O_2^+$

Dieses Problem wird durch Veränderung der Kompressionsradien nur wenig geändert. Wird das s-Orbital am Wasserstoffatom nicht komprimiert, so bleibt die asymmetrische Konfiguration erhalten, die Bindungslängen verändern sich um

0.05 Å in Richtung der korrekten Geometrie. Somit scheint allein die Kompression der Wellenfunktionen nicht die Ursache der schlechten Beschreibung zu sein.

Obwohl die Konfiguration dieses Systems schlecht beschrieben wird, wird eine andere wichtige Größe, die Barriere für den Protonentransfer in diesem Molekül, sehr gut wiedergegeben. Darauf soll nun zunächst noch eingegangen werden.

5.10.3 Die Barriere in dem $H_5O_2^+$ Ion

Es wurde die Barriere für den Protonentransfer im $H_5O_2^+$ Ion bei verschiedenen Abständen der beiden Sauerstoffatome berechnet. Hierzu liegen wiederum zahlreiche Rechnungen mit den unterschiedlichen ab initio Methoden vor, als Referenz sollen aber eigene DFT-Rechnungen, die mit dem B3LYP Funktional durchgeführt wurden, dienen.

Dabei wurde für bestimmte Abstände der Sauerstoffe bei festgehaltener Geometrie das Potential des Protons auf einer Verbindungslinie zwischen den Sauerstoffen ermittelt. Abbildung 4 zeigt die Barriere für drei verschiedene Methoden. Die Barriere ist für den DF-TB mit $\Delta E = 0.052 a.u.$ deutlich höher als der ab initio Wert von $\Delta E = 0.017 a.u.$. Der SCC-TB liegt mit $\Delta E = 0.029 a.u.$ nur etwa 40 % höher als die ab initio Rechnung. Auch stimmt die Lage der beiden Energieminima besser mit der ab initio Rechnung überein.

Die Selbstkonsistenz reduziert also die Barrierenhöhe deutlich, und da diese eine wichtige Größe für den Protonentransport in Wasserstoffbrücken gebundenen Systemen darstellt, ist der durch die SCC-Prozedur erhöhte Rechenaufwand gerechtfertigt.

Als nächstes wurde die Abhängigkeit der Barriere von dem Abstand der Sauerstoffatome untersucht. Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit der Barrierenhöhe von dem Abstand der Sauerstoffatome für die DFT-GGA Rechnung, und Abb. 6 für den SCC-TB. Bei $r(O - O) = 2.5 \text{Å}$ ist die Barriere in der ab initio Rechnung verschwunden, beim SCC-TB tritt dies erst bei $r(O - O) = 2.4 \text{Å}$ auf. Diese ist aufgrund der höheren Barriere des SCC-TB zu erwarten. Die Abstandsabhängigkeit wird jedoch sehr gut wiedergegeben. Tabelle 4 gibt die Barrierenhöhe und den Abstand der Minima für die verschiedenen Sauerstoffabstände wieder.

Neben der Barrierenhöhe sind bei Untersuchungen zum Protonentransport auch die Gradienten der Energiebarriere wichtige Größen. Wenn zunächst einmal Polarisierungseffekte nicht berücksichtigt werden, so ist der Schwellenwert eines konstanten, homogenen elektrischen Feldes, das einen Protonentransfer induzieren soll, direkt mit dem maximalen Energiegradienten identifizierbar. Daraus erhält man eine Abschätzung dafür, um wieviel das elektrische Feld, das einen Protonentransfer bei Anwendung des SCC-TB ermöglicht von der Situation bei einer ab initio Rechnung abweicht.

Für einen O-O Abstand von $r(O - O) = 2.9 \text{Å}$ ist der Verlauf der Gradienten

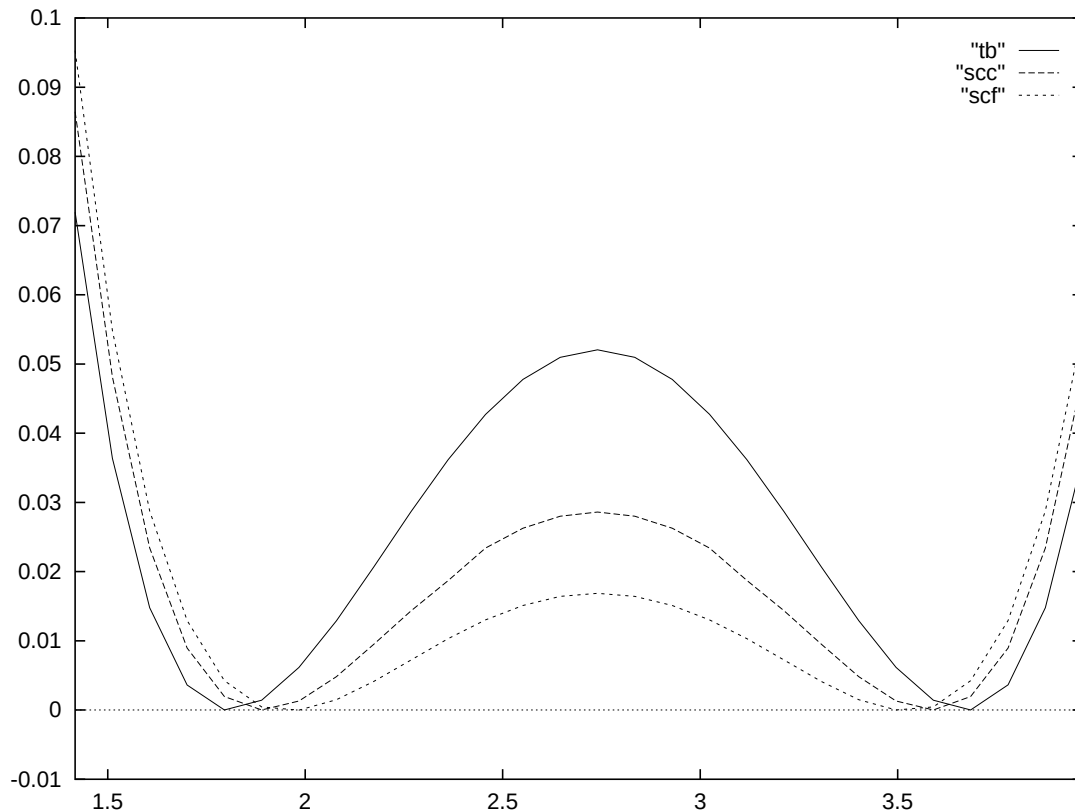


Abbildung 4: Doppelmuldenpotential des $H_5O_2^+$ bei einem Abstand der Sauerstoffatome von $r(O - O) = 2.9 \text{ \AA}$. tb ist der Energieverlauf (Hartree) für den nicht-selbstkonsistenten TB, scc steht für den SCC-TB und scf steht für eine B3LYP/6-31G** Rechnung.

bei der ab initio Rechnung und des SCC-TB in Abb. 7 gezeigt. Die maximalen Gradienten sind in Abhängigkeit von dem Abstand der Sauerstoffatome in Tab. 4 wiedergegeben. Die mit dem SCC-TB errechneten Kräfte liegen um etwa Faktor 2 über denen der ab initio Rechnung.

Betrachtet man die Abb. 7 genauer, so wird dort ein Defizit des TB-Verfahrens sichtbar, die 'Delle' in der Kurve des SCC-TB. Dieser Defekt liegt in der Fit-Prozedur begründet. Wenn man das Wasserdimer richtig beschreiben will, muss man die Repulsivenergie E_{rep} bei $1.8 \text{ \AA}$ abschneiden, um den Gleichgewichtsabstand richtig zu erhalten. Dieser stellt sich aufgrund der vom SCC-TB unterschätzten intermolekularen Wechselwirkung genau am Abschnideradius des Repulsivpotentials ein. Da aber durch die Verwendung eines Polynoms bei dem Fit die ersten und zweiten Ableitungen der repulsiven Energie am Abschnideradius zu null gesetzt werden, werden hier artifizielle Gradienten produziert. Dies liegt daran, daß die ersten und zweiten Ableitungen am Abschnideradius des re-

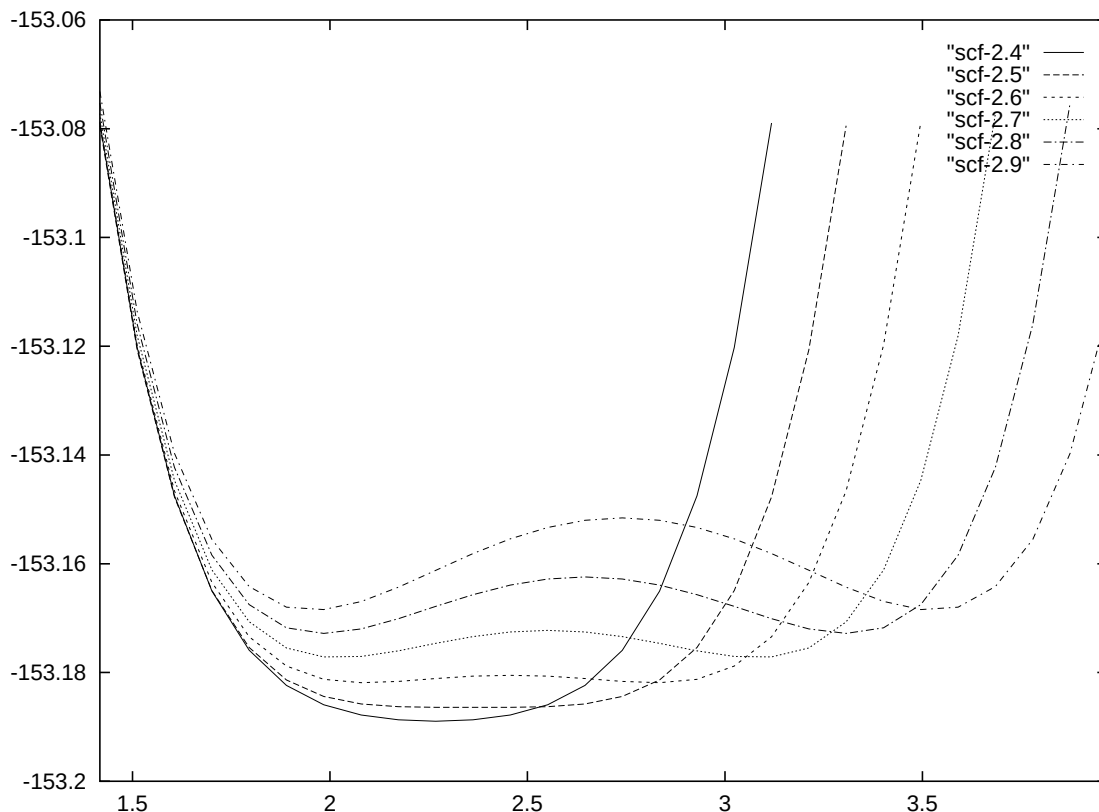


Abbildung 5: Doppelmuldenpotential des $H_5O_2^+$ bei einem Abstand der Sauerstoffatome von $r(O - O) = 2.4 - 2.9 \text{ \AA}$. Gezeigt ist der Energieverlauf (Hartree) eine B3LYP/6-31G** Rechnung, scf-2.4 etwa bedeutet, daß bei dieser Kurve $r(O - O) = 2.4 \text{ \AA}$ beträgt.

pulsiven Potentials nicht verschwinden, also an dieser Stelle ein Sprung in diesen Werten besteht, der von dem Polynom geglättet wird, was aber zu den gezeigten großen Abweichungen führt. Dieses Problem wird im Rahmen der unten besprochenen Dichteüberlagerung nicht mehr in dieser Schärfe auftauchen, da dort das repulsive Potential im Vergleich zu dem Vorgehen hier, bei wesentlich kleineren Abständen verschwindet und damit die Gradienten am Abscheideradius schon verschwunden sind.

Bei dem beschriebenen Vorgehen taucht ein weiteres Problem auf. Die Atomisierungsenergien des Wassermomers wird um 30 kcal/mol beim SCC-TB und um 70 kcal/mol beim DF-TB zu groß beschrieben. Man muß also die repulsive Energie noch um den entsprechenden Betrag nach oben verschieben, was das geschilderte Problem der Gradienten noch verschlimmert. Bei den verschoben Kurven zeigen sich dann Defekte nicht nur in den Gradienten, sondern auch in den Energiekurven selbst! Allerdings konnte eine Anpassung gemacht werden, die die

	$r(\text{O-O})$	ΔE	$r(\text{minima})$	maximaler Gradient
scf	2.4	0.0	0.0	—
SCC	2.4	0.0000153	0.29	0.002
scf	2.5	0.0	0.0	—
SCC	2.5	0.0026	0.38	0.006
scf	2.6	0.0014	0.38	0.006
SCC	2.6	0.008	0.57	0.015
scf	2.7	0.005	0.57	0.015
SCC	2.7	0.015	0.66	0.035
scf	2.8	0.010	0.66	0.024
SCC	2.8	0.023	0.76	0.048
scf	2.9	0.017	0.76	0.033
SCC	2.9	0.029	0.85	0.051

Tabelle 4: Geometrische Parameter (in $\text{\AA}$) und Barrierenhöhe ΔE (kcal/mol) für die Barriere in dem $H_5O_2^+$ Ion. scf bezeichnet die im Text beschriebene DFT-Rechnung, SCC den SCC-TB. $r(\text{O} - \text{O})$ ist der Abstand der Sauerstoffatome, $r(\text{minima})$ der Abstand der Potentialminima. Zusätzlich wurde durch numerische Differentiation der maximaler Gradient bestimmt.

sen Fehler sehr klein hält und der dazu nur für sehr kleine O-O Abstände auftritt. Dieser Defekt macht sich dadurch bemerkbar, daß die Barriere mit abnehmendem O-O Abstand noch langsamer verschwindet, als für den SCC-TB in Tabelle 4. Die 'Delle' in den Gradienten ist allerdings unvermeidlich, wiewohl man gute Barrieren erhalten kann, wenn man bei den Atomisierungsenergien einen Kompromiß eingeht.

Deshalb wird im folgenden ein Fit verwendet, bei dem die repulsive Energie nicht verschoben wurde. Für den DF-TB allerdings ist eine Anpassung, die die Atomisierungsenergien und die Barriere gut wiedergeben soll aufgrund der hohen Energiedifferenz, um die die repulsive Energie verschoben werden müßte, nahezu unmöglich.

Zuletzt soll noch das Verhalten der Barriere in Abhängigkeit von einem homogenen elektrischen Feld untersucht werden. Hierzu wurden keine eigenen ab initio Rechnungen durchgeführt. Es liegt jedoch eine Arbeit vor [53], die das Verhalten der Barriere bei einer Feldstärke von 0.005 a.u. bei verschiedenen O-O Abständen mit störungstheoretischen Methoden (MP2) untersucht hat. Dabei wurde festgestellt, daß die Barriere, soweit der in dieser Arbeit abgebildeten Graphik zu entnehmen ist, bei einem Abstand von etwa $r(\text{O} - \text{O}) = 2.6\text{\AA}$ verschwindet. Abbildung 8 zeigt die Barriere bei einer Feldstärke von 0.005 a.u bei verschiedenen O-O Abständen, berechnet mit dem SCC-TB.

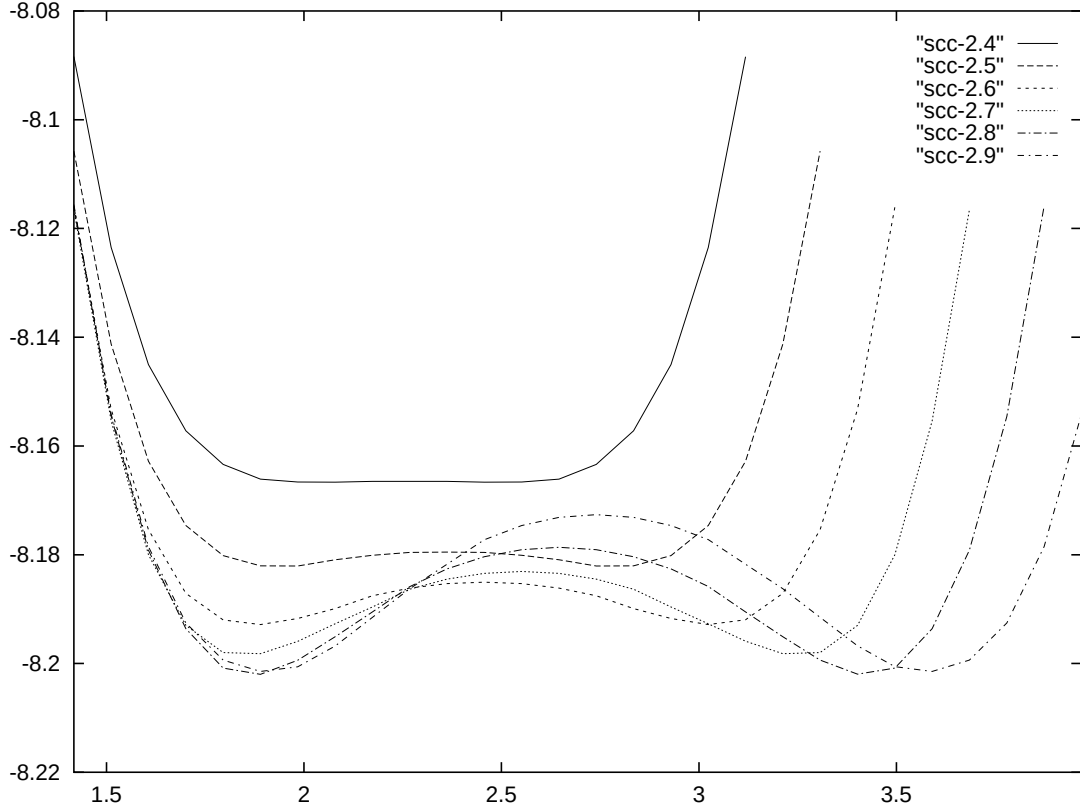


Abbildung 6: Doppelmuldenpotential des $H_5O_2^+$ bei einem Abstand der Sauerstoffatom von $r(O - O) = 2.4 - 2.9 \text{ \AA}$. Hier sind die Barrieren für den SCC-TB bei verschiedenen O-O Abständen angegeben.

Bei dieser Feldstärke verschwindet die Barriere erst bei einem Abstand von $r(O - O) = 2.5 \text{ \AA}$. Dies ist aber für den SCC-TB nach den vorigen Untersuchungen zu erwarten. Vergleicht man die Werte für die Barrierenhöhe und Abstand der Minima für die ab initio Rechnung und den SCC-TB, so erreicht der SCC-TB annähernd die Werte, die das Ergebnis der ab initio Rechnungen für 0.1 a.u. längere O-O Abstände sind. Damit reproduziert der SCC-TB sehr gut all diese sehr sensitiven Rechnungen mit einer Verschiebungen von 0.1 a.u. Er erweist sich damit, wenn man diese Tendenz berücksichtigt, als sehr sensitives Instrument, insbesondere werden die Effekte der Polarisierung durch äußere Felder gut beschrieben.

Ein interessantes Modell für den Transport von Protonen sind lineare Wasserketten, die ionische Defekte aufweisen. Sie haben also entweder ein Exzess-Proton, oder ein Proton zu wenig. Phänomenologische Modelle (für einen Überblick siehe etwa [15]) schreiben diesen Modellsystemen die Fähigkeit zu, über kooperative Effekte einen Transfer von Protonen zu ermöglichen. Hier sollen somit zunächst

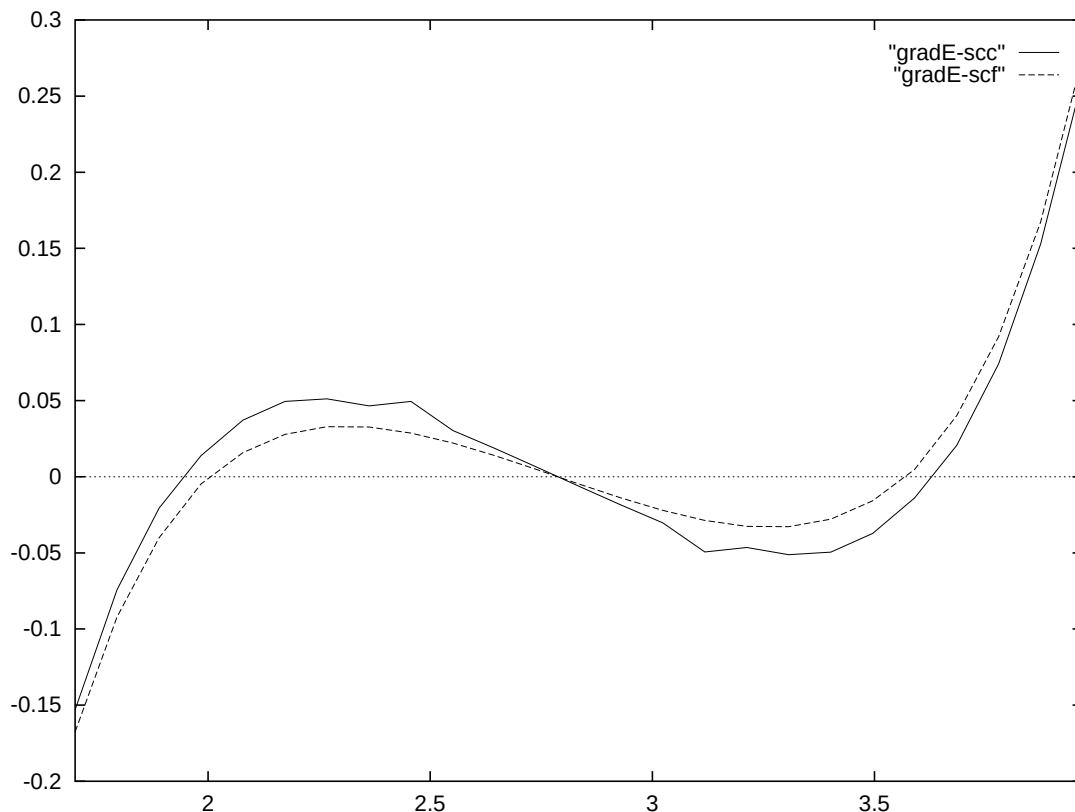


Abbildung 7: Erste Ableitung der Barrien für den SCC-TB (gradE-scc) und die DFT Methode (gradE-scf).

kleine Ketten mit positiven Defekten untersucht werden.

5.10.4 Defekte in Wasserketten

Die Abbildung 9 zeigt eine Wasserkette, bestehend aus 13 Wassermolekülen mit positiven Defekt auf dem zentralen Wassermolekül, optimiert mit einer gradientenkorrigierten DFT-Methode. Hier wurde die Struktur dieser Ketten mit 2, 3, 5, 7, 9, 11 und 13 Wassermolekülen untersucht. Tabelle 5 gibt die wichtigsten Bindungslängen, ausgehend von dem zentralen Sauerstoffatom, an. Hier sollte keine systematische Studie der energetischen und strukturellen Parameter in Abhängigkeit der verwendeten Dichtefunktionalmethode und Basissatzeffekten angefertigt werden. Die ab initio Rechnungen sollen nur einen Hinweis auf die Bindungslängen in diesen Ketten und eine eventuelle Kontraktion des Gitters geben. Dazu wurde eine verlässliche DFT-Methode und ein nicht zu großer Basissatz verwendet, der aber die für Wasserstoffbrücken wichtigen diffusen Funktionen enthält (B3LYP/6-311G**).

	n=2	n=3	n=5	n=7	n=9	n=11	n=13
$r(O_1 - O_2)$		2.484	2.440	2.427	2.422	2.419	2.418
$r(O_1 - H_1)$		1.040	1.066	1.077	1.082	1.084	1.086
$r(H_1 - O_2)$	-	1.445	1.374	1.350	1.340	1.335	1.331
$r(O_2 - O_3)$	-	-	1.666	2.593	2.568	2.557	2.551
$r(O_2 - H_2)$	-	-	0.989	1.001	1.007	1.010	1.011
$r(H_2 - O_3)$	-	-	1.678	1.592	1.561	1.547	1.540
$r(O_3 - O_4)$	-	-	-	2.743	2.674	2.649	2.638
$r(O_3 - H_3)$	-	-	-	0.979	0.987	0.997	0.993
$r(H_3 - O_4)$	-	-	-	1.766	1.687	1.659	1.646
$r(O_4 - O_5)$	-	-	-	-	2.776	2.709	2.686
$r(O_4 - H_4)$	-	-	-	-	0.976	0.982	0.985
$r(H_4 - O_5)$	-	-	-	-	1.800	1.727	1.701
$r(O_4 - O_5)$	-	-	-	-	-	2.790	2.726
$r(O_4 - H_4)$	-	-	-	-	-	0.974	0.980
$r(H_4 - O_5)$	-	-	-	-	-	1.816	1.745
$r(O_4 - O_5)$	-	-	-	-	-	-	2.797
$r(O_4 - H_4)$	-	-	-	-	-	-	0.974
$r(H_4 - O_5)$	-	-	-	-	-	-	1.824

Tabelle 5: Geometrische Parameter einiger Wasserketten mit positiven Defekten, optimiert mit der DFT-Methode B3LYP und dem Basisatz 6-311G**. Aufgeföhrt sind Abstände der Atome (Å). n bezeichnet die Anzahl der Wassermomere in dem Molekül, die O und H Atome werden ausgehend von dem zentralen O Atom (O_1) durchnumeriert. H_1 ist damit O_1 direkt benachbart usf. Bei der Optimierung wurde die Konfiguration auf eine Ebene fixiert.

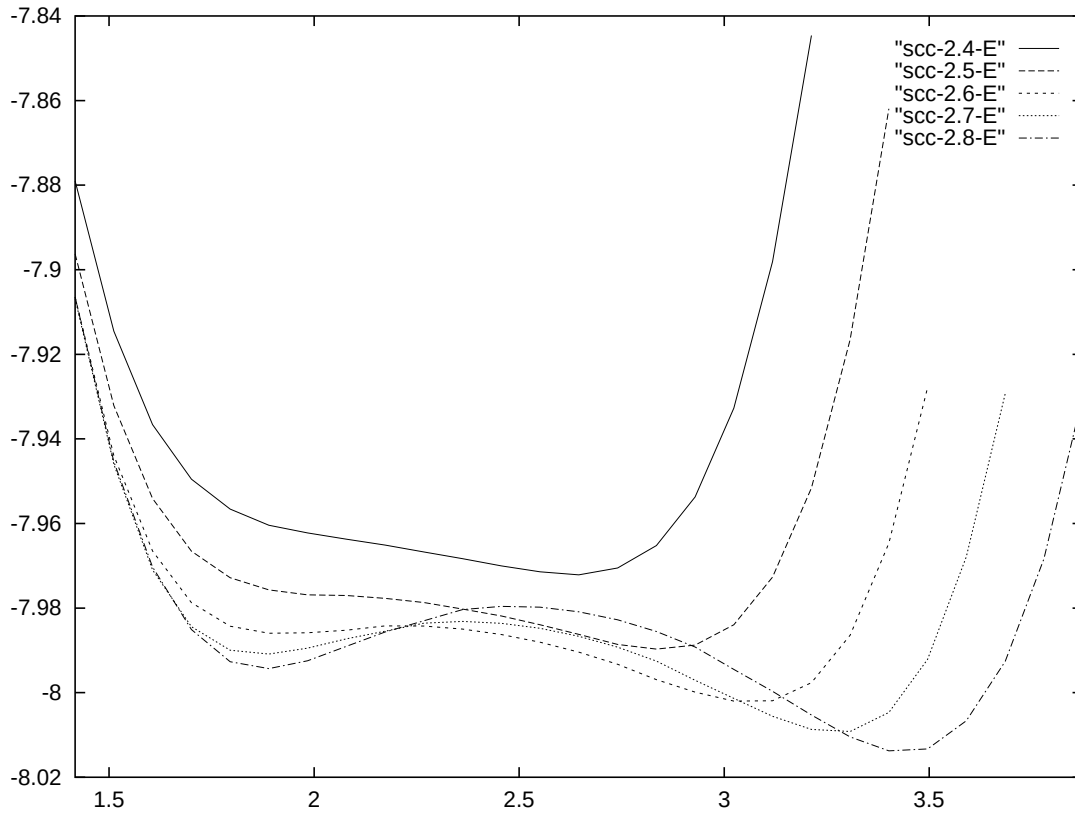


Abbildung 8: Barriere bei Anlegen eines elektrischen Feldes für verschiedene O-O Abstände. 'scc-2.8-E' gibt etwa den Barrierenverlauf bei einem O-O Abstand von 2.8 Å wieder.

Wie man aus Tabelle 5 entnehmen kann, wird der $O_1 - O_2$ Abstand stark verkürzt, ähnlich wie in dem $H_5O_2^+$ Molekül, die Bindungskontraktion nimmt mit steigendem Abstand von dem Defekt ab. Ebenso ist die $O_1 - H_1$ Bindungslänge stark vergrößert. Der Defekt ist über mehrere Wassermomere delokalisiert. Nun kann der SCC-TB, so wie er bis jetzt verwendet wurde, gerade diese Kontraktion nicht reproduzieren. Die O-H Abstände verändern sich nur um 0.01 Å, die Abstände der Sauerstoffatome gleichen denen in einer Wasserkette ohne Defekt, eine Kontraktion tritt faktisch nicht auf. Auch eine Veränderung der Kontraktionsradien ändert, wie im Fall der Geometrie des $H_5O_2^+$ Ions, wenig. Für die Beschreibung des Protonentransports wird dies zum Problem. Auch wenn die Barrierenhöhe für festgehaltene Abstände korrekt wiedergegeben wird, so wird die Deformation der Kette in der Umgebung des Defekts, wie in der Tabelle beschrieben, nicht wiedergegeben. Diese Deformation senkt nun aber die Barrierenhöhe. Als ein Modell für den Protonentransport kann nun angenommen werden, daß das Proton durch die Kette wandert und dabei von diesem Defekt

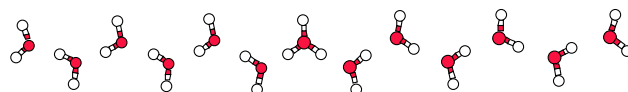


Abbildung 9: Struktur einer linearen Wasserkette mit positivem Defekt.

begleitet wird. Diese würde etwa die Stärke eines elektrischen Feldes, die zu solch einem Transportprozess aufgewendet werden muß, deutlich reduzieren. Es gibt auch experimentelle Hinweise, daß der Protonentransport in molekularen Systemen von einem Polaron begleitet wird (Siehe den Beitrag von Carreri in [15]). Dort würde dann genau diese Kontraktion relevant werden.

Diese Probleme des SCC-TB können jedoch, wie weiter unten gezeigt wird, durch die Modifikation behoben, oder zumindest abgemildert werden. Die Selbstkonsistenz ist ein wichtiger Schritt. Es sind aber noch weitere Modifikationen an dem obigen TB-Schema möglich. Diese sind:

- die Variation der Kompressionsradien. Diese wurden bisher immer als das zweifache des kovalenten Atomradius angenommen. Im Prinzip können sie jedoch frei variiert und so optimiert werden, daß die Resultate am besten mit experimentellen Werten oder ab initio Rechnungen übereinstimmen. Dies wurde bis jetzt nur ansatzweise getestet.
- Bei der Konstruktion der Hamilton-Matrixelemente wurden bisher die Potentiale der Atome A und B superponiert. Das in die Matrixelemente ein-

gehende Gesamtpotential wurde folglich zu $V = V_A + V_B$ berechnet. Die atomaren Potentiale wurden aus DFT Rechnungen an Atomen erhalten. Prinzipiell ist aber auch möglich, die aus atomaren Rechnungen erhaltenen Dichten ρ_A und ρ_B zu superponieren. Das in die Hamiltonmatrixelemente eingehende Gesamtpotential berechnet sich somit als: $V = V(\rho_A + \rho_B)$. Die erste Möglichkeit soll im Folgenden als **Potentialüberlagerung**, die zweite als **Dichteüberlagerung** bezeichnet werden.

- Zur Berechnung der Matrixelemente gibt es verschiedene Optionen für die Austausch- und Korrelationspotentiale. Hier kann man die lokale Dichtenäherung (LDA) verwenden oder ein gradientenkorrigiertes Potential (GGA) verwenden

Wichtig bleibt hier festzuhalten: Zum einen sind Wasserstoffbrückenverbindungen, wie hier dargestellt, im Rahmen der Potentialüberlagerung nicht beschreibbar. Dieses Defizit wird durch die Dichteüberlagerung behoben. Bei vergleichbaren Kontraktionsradien für die Orbitale kommt dieses Vorgehen zu vernünftigen Ergebnissen. Zum anderen ist es im Rahmen der Potentialüberlagerung nicht gelungen, Gleichgewichtsgeometrien und Schwingungsfrequenzen eines Molekülsets, wie unten ausgeführt, mit guter Genauigkeit zu beschreiben. Im Rahmen der Potentialüberlagerung werden die Potentiale und die Orbitale mit dem gleichen Kontraktionsradius komprimiert. Vielleicht wären hier verschiedene Kontraktionsradien zu verwenden, analog zu dem Vorgehen bei der Dichteüberlagerung (s.u.). Jedoch werden im nächsten Abschnitt einige theoretische Einwände gegen die Potentialüberlagerung vorgebracht, so daß diese getrost zu den Akten gelegt werden kann.

Im nächsten Kapitel werden auf der Grundlage der Dichteüberlagerung unter Verwendung eines LDA Austausch- und Korrelationspotentials systematische Untersuchungen zur Optimierung der Kompressionsradien durchgeführt. In einem darauf folgenden Abschnitt werden diese Rechnungen für Hamiltonmatrixelemente wiederholt, die ein GGA Austausch- und Korrelationspotential enthalten.

6 Die Dichteüberlagerung

In dem letzten Abschnitt wurden die Defizite aufgezeigt, die bei der vorgestellten Konstruktionsweise der Hamilton-Matrixelemente auftreten. Diese wurden durch Überlagerung komprimierter atomarer Potentiale erhalten (Potentialüberlagerung). Demgegenüber sollen die Matrixelemente in diesem Abschnitt durch ein anderes Verfahren gewonnen werden, durch die Dichteüberlagerung. Dabei werden komprimierte atomare Dichten superponiert. Zuerst wird das Verfahren beschrieben und dessen theoretische Legitimation diskutiert. In den zwei darauf folgenden Abschnitten werden in einer systematischen Suche optimale Kontraktionsradien bestimmt. Dabei wird zuerst die LDA-Näherung verwendet, anschließend die selbe Prozedur für ein GGA Funktional wiederholt.

6.1 Das Vorgehen

Zur Berechnung der Hamilton-Matrixelemente in der Dichteüberlagerung wird folgendermaßen vorgegangen. Zunächst wird die Elektronendichte der neutralen Atome berechnet. Diese wird analog zu dem Vorgehen in der Potentialüberlagerung komprimiert. In einem zweiten Schritt werden dann die berechneten Dichten überlagert. Die Potentiale, die für die Berechnung der Matrixelemente verwendet werden, erhält man dann durch:

$$V = V[\rho_A + \rho_B] \quad (77)$$

Zu diesem Vorgehen nun einige Bemerkungen:

- Da das Austausch-Korrelationsfunktional nichtlinear ist, wird bei der Dichteüberlagerung das Potential sehr kurzreichweitig, wenn die gleichen Kontraktionsradien wie bei der Potentialüberlagerung verwendet werden. Das kann man, ausgehend von dem Slater Austauschfunktional, folgendermaßen verdeutlichen: Die Austausch- und Korrelationsbeiträge zur Bindungsenergie in einem zweiatomigen Molekül werden höher eingeschätzt, wenn in den Hamilton-Matrixelementen die Funktionale der Atombeiträge

$$\int (\rho_A^{4/3} + \rho_B^{4/3}) d\mathbf{r}$$

addiert werden, als wenn die Dichten überlagert werden.

$$\int (\rho_A + \rho_B)^{4/3} d\mathbf{r}$$

Um also einen vergleichbar großen Potentialbeitrag zu erhalten, sollten die Dichten in der Dichteüberlagerung etwas langreichweitiger sein, als bei der

Potentialüberlagerung. Soll an der Wahl der Kompressionsradien für die Orbitale von $r_0 = 2r_{cov}$ festgehalten werden, so müssen die Orbitale und die Elektronendichten im Fall der Dichteüberlagerung unabhängig voneinander und verschieden komprimiert werden. Prinzipiell ist die Wahl der Startdichte als unabhängig von der Wahl der LCAO Basis anzusehen [11]. Von diesem Umstand soll hier Gebrauch gemacht werden.

- Im Anhang wird Folgendes gezeigt:
 - 1) Die Potentialüberlagerung führt zu schlecht transferablen Repulsivpotentialen. Dadurch können einige der oben diskutierten Defizite erklärt werden.
 - 2) Die Dichteüberlagerung ist eine konsequente und konsistente Erweiterung der Potentialüberlagerung durch näherungsweise Berücksichtigung der Nichtlinearität des Austausch-Korrelationsfunktionals. Die Zweizentrennäherung ist auch bei diesem Vorgehen gerechtfertigt und kann aus einer Clusterentwicklung des Kohn-Sham Potentials motiviert werden.
 - 3) Die Startdichten können in systematischer Weise an Referenzsystemen gewonnen werden.
 - 4) Die Kompressionsradien der Orbitale können durch ein Variationsverfahren bestimmt werden.
 - 5) Dies trifft auch auf die Kompressionsradien der Dichten zu, Punkt 3) kann durch ein Variationsverfahren ersetzt werden.
 - 6) Die Punkte 4) und 5) gelten streng nur für die selbstkonsistenten Kohn-Sham Funktionale, aber nicht für das TB Funktional, da dieses nicht dem Variationsprinzip genügt. Die Suche nach optimalen Kompressionsradien ist theoretisch gut legitimierbar und prinzipiell nicht von der Konstruktion von Basissätzen für ab initio Rechnungen verschieden. Die Suche nach optimalen Kompressionsradien für die Dichten enthält aber ein darüberhinaus gehendes empirisches Moment.
- In dieser Arbeit wurde ein Zugang gewählt, der sich als 'brute force' Optimierung der Kompressionsradien charakterisieren läßt. Im Rahmen der Potentialüberlagerung werden die Geometrien und Reaktionsenergien gut wiedergegeben. Die Defizite dieses Vorgehens wurden im letzten Kapitel beschrieben. Hier wird nun der Einfluß der Kontraktionsradien auf die schlecht beschriebenen molekularen Eigenschaften untersucht. Es werden dann die Kompressionsradien so gewählt, daß Geometrien, Energien und Frequenzen dieser Systeme in guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten sind. Diese Eigenschaften hängen direkt von der Grundzustandsenergie ab und diese wiederum von der Grundzustandsdichte. Damit werden also über die Optimierung dieser Eigenschaften indirekt die optimalen Kompressionsradien für die LCAO Basis und die Startdichte ermittelt. Im folgenden werden also sowohl die Kompressionsradien der Orbitale als auch die der Elektro-

nendichten unabhängig voneinander optimiert. Damit erhält man zu den Kontraktionsradien der Orbitale $r_0^H, r_0^C \dots$ weitere Parameter, nämlich die Kontraktionsradien für die Elektronendichten r_0^{DX} (X steht für den Atomtyp). Es können nun für jeden Atomtyp zwei Parameter justiert werden. Damit hat man pro Atompaar einen vierdimensionalen Parameterraum, was das Auffinden optimaler Parameter schwierig macht. In den folgenden Studien wird versucht, diesen Parameterraum systematisch abzusuchen und Trends für die interessierenden energetischen und strukturellen Parameter der untersuchten Systeme zu finden.

In den nächsten beiden Abschnitten wird folgendermaßen vorgegangen. Es werden die Atompaare N-H und O-H betrachtet, und für verschiedene Werte der Kontraktionsradien der Dichten r_0^{DX} der zweidimensionale Parameterraum der Kontraktionsradien der Wellenfunktionen innerhalb sinnvoller Schranken abgetastet. Damit können zu jedem Paar r_0^{DX} und r_0^{DY} des Atompaares X und Y die interessierenden energetischen oder strukturellen Variablen, wie etwa Energie, Bindungswinkel usw. in Abhängigkeit von den Kompressionsradien der Orbitale r_0^X und r_0^Y dargestellt werden. Dabei werden für jeden betrachteten Wert der vier Kompressionsradien die Matrixelemente berechnet und das repulsive Potential für das jeweilige Atompaar angepasst.

6.2 Dichteüberlagerung bei Verwendung eines LDA-Funktional

6.2.1 Optimale Parameter für das Paar O-H

Folgende Moleküleigenschaften werden hier in Abhängigkeit von den Kompressionsradien bestimmt:

- A) Die drei Schwingungsfrequenzen des Wassermonomers
- B) Der Bindungswinkel im Wassermonomer
- C) Der Abstand der Sauerstoffatome im Wasserdimer, bzw dessen Gleichgewichtsgeometrie
- D) Die Bindungsenergie des Wasserdimers
- E) Die Bindungsabstände in dem Ion $H_5O_2^+$

Dazu wurden für jeden Punkt in dem Parameterraum die Hamilton- und Überlappmatrixelemente berechnet, die repulsive Energie angepasst, die Geometrien

optimiert und die Schwingungsfrequenzen bestimmt. Durch die Anpassung der repulsiven Energie sind für jeden Parameterwert die Bindungsabstände r_{O-H} identisch, die anderen Gleichgewichtseigenschaften der genannten Moleküle jedoch teilweise stark von den Parameterwerten abhängig.

Das Abtasten des vierdimensionalen Parameterraumes ist sehr aufwendig, eine Einschränkung deshalb unbedingt erforderlich. Deshalb wurden die Untersuchungen in zwei Stufen durchgeführt. Zuerst wurde zur Einschränkung des Parameterraumes der gleiche Kontraktionsradius sowohl für die Elektronendichte am Wasserstoffatom, als auch für die Dichte am Sauerstoffatom gewählt. Dabei wurden die Rechnungen für die Kontraktionsradien $(r_0^{DO}, r_0^{DH}) = (5.0; 5.0), (6.0; 6.0), (7.0; 7.0), (8.0; 8.0), (9.0; 9.0)$ und $(10.0; 10.0)$ durchgeführt. Für jedes dieser Tupel wurden für die Kontraktionsradien der Wasserstoffwellenfunktion r_0^H zwischen 1.3 und 3.8 a.u. im Abstand von 0.5 a.u. und der Kontraktionsradius der Sauerstoffwellenfunktionen zwischen 2.6 und 5.1 a.u. ebenfalls im Abstand von 0.5 a.u. variiert. Dabei wird eine Einschränkung für den Kompressionsradius r_0^O gefunden. In einem zweiten Schritt wurden bei festgehaltenem r_0^O die übrigen Parameter variiert. Zunächst zu den oben genannten Tupeln gleicher Dichtekontraktionsradien.

Zunächst der erste Schritt:

Hier werden die Fälle A) - E) diskutiert.

• A) Schwingungsfrequenzen

Die Schwingungsfrequenzen des Wassermonomers hängen hauptsächlich von den Kompressionsradien r_0^H und $r_0^D = r_0^{DO} = r_0^{DH}$ ab, weniger von dem Radius r_0^O , wie aus Tabelle 6 ersichtlich. Angegeben sind hier zu jedem Tupel der Dichtekompressionsradien die Schwingungsfrequenzen bei den Kompressionsradien der Wellenfunktionen $r_0^H = 1.3 a.u.$ und $r_0^O = 2.6 a.u.$, die Änderung der Frequenz mit der Variation eines Parameters bei Festhalten des anderen und die Frequenz bei den Parameterwerten $r_0^H = 3.3 a.u.$ und $r_0^O = 2.6 a.u.$.

Deutlich wird, daß bei der Potentialüberlagerung die niedrigste Frequenz nicht stark von r_0^H abhängt. Dies ist bei der Dichteüberlagerung deutlich anders. Hier kann ein Kompressionsradius von $r_0^H = 2.3 a.u.$ die experimentellen Werte sehr gut reproduzieren, wie weiter unten noch ausgeführt wird. Bei der Dichtekompression wird durch Änderung von r_0^D im wesentlichen die Lage der Frequenzhyperfläche verschoben.

• B) Bindungswinkel in H_2O

Auf den Bindungswinkel im Wassermonomer nimmt in dem betrachteten Parameterbereich nur r_0^H signifikant Einfluß wie aus Tab. 7 ersichtlich. Um den experimentellen Bindungswinkel von 104.5° zu reproduzieren, ist ein

	A_1	A_1	B_2		A_1	B_1	B_2
Pot					$r_0^D = 10.0$		
$\nu(2.6; 1.3)$	1869	3847	3967		1833	3851	3957
$\nu(2.6; 3.8) - \nu(2.6; 1.3)$	-48	+19	+126		-244	-10	+127
$\nu(5.1; 1.3) - \nu(2.6; 1.3)$	+58	+8	-10		-33	+8	-4
$\nu(2.6; 3.3)$	1832	3854	4074		1625	3840	4082
$r_0^D = 9.0$					$r_0^D = 8.0$		
$\nu(2.6; 1.3)$	1821	3850	3958		1808	3851	3959
$\nu(2.6; 3.8) - \nu(2.6; 1.3)$	-240	-10	+140		-234	-19	+130
$\nu(5.1; 1.3) - \nu(2.6; 1.3)$	-32	+10	-2		-35	+7	-4
$\nu(2.6; 3.3)$	1617	3841	4084		1607	3836	4082
$r_0^D = 7.0$					$r_0^D = 6.0$		
$\nu(2.6; 1.3)$	1789	3851	3961		1761	3850	3963
$\nu(2.6; 3.8) - \nu(2.6; 1.3)$	-227	-46	+105		-216	-29	+121
$\nu(5.1; 1.3) - \nu(2.6; 1.3)$	-36	+77	-3		-36	+4	-6
$\nu(2.6; 3.3)$	1594	3828	4076		1576	3802	4052
$r_0^D = 5.0$							
$\nu(2.6; 1.3)$	1723	3848	3962		exp		
$\nu(2.6; 3.8) - \nu(2.6; 1.3)$	-302	-3	+147		1595	3657	3756
$\nu(2.6; 1.3) - \nu(5.1; 1.3)$	-40	+4	-5		harmon.		
$\nu(2.6; 3.3)$	1550	3826	4078		1648	3832	3943

Tabelle 6: Abhängigkeit der Schwingungsfrequenzen des Wassermomers von den Kompressionsradien. Pot bezeichnet die Überlagerung der Potentiale bei der Berechnung der Matrixelemente, r_0^D bezeichnet den Dichtekompressionsradius, wenn die Dichten überlagert werden. $\nu(r_0^O; r_0^H)$ gibt den Frequenzwert bei den entsprechenden Parameterwerten an. $\nu(2.6; 1.3) - \nu(2.6; 3.8)$ beispielsweise gibt die Differenz der Frequenzen mit Variation von r_0^H bei festgehaltenem r_0^O an. Die Änderung der Frequenzen mit der Variation der Parameter hängt natürlich vom Wert des festgehaltenen Parameters ab. Die angegebenen Werte geben die Größenordnung der Frequenzänderung im betrachteten Parameterraum wieder. 'exp' sind die experimentellen Frequenzwerte, 'harmon' die experimentellen Werte in der harmonischen Approximation.

	$\alpha(r_0^H)$	$\alpha(r_0^O)$		$\alpha(r_0^H)$	$\alpha(r_0^O)$	$\alpha(r_0^D)$
Pot	101.7 - 111.9	0.5	Dens	102.5 - 112.6	0.6	0.5

Tabelle 7: Abhängigkeit des Bindungswinkels in dem Wasssermonomer von den Parametern. Pot bezeichnet die Potentialüberlagerung, Dens die Dichteüberlagerung. $\alpha(r_0^H)$ gibt den Winkelbereich an, der in dem im Text angegebenen Parameterbereich überstrichen wird. Die anderen Spalten geben die Veränderung des Winkels in dem angegebenen Parameterbereich an.

	Pot	$r_0^D = 10.0$	$r_0^D = 7.0$	$r_0^D = 5.0$
$r(2.6; 1.3)$	2.92	2.92	2.92	2.91
$r(2.6; 3.8) - r(2.6; 1.3)$	0.22	0.14	0.14	0.14
$r(5.1; 1.3) - r(3.8; 1.3)$	0.60	0.48	0.44	0.40
$r(2.6; 3.3)$	3.13	3.05	3.04	3.04
$r(2.6; 2.3)$	3.05	2.99	2.98	2.97

Tabelle 8: Abhängigkeit des Bindungsabstandes des Wasserdimers von den Kompressionsradien. Pot bezeichnet die Überlagerung der Potentiale bei der Berechnung der Matrixelemente, r_0^D bezeichnet den Dichtekompressionsradius, wenn die Dichten überlagert werden. $r(r_0^O; r_0^H)$ gibt den Abstand (in Å) der Sauerstoffatome bei den entsprechenden Parameterwerten an. Die Änderung der Abstände mit der Variation der Parameter hängt natürlich vom Wert des festgehaltenen Parameters ab. Die angegebenen Werte geben aber die Größenordnung der Abstandsänderung im betrachteten Parameterraum wieder.

Wert von etwa $r_0^H = 2.0a.u.$ nötig, die beiden anderen Parameter sind ohne großen Einfluß. Wählt man einen Wert $r_0^H = 3.3a.u.$, wie sich etwa aus der Studie von Ammoniak (nächster Abschnitt) anbieten würde, so wird der Bindungswinkel etwa um fünf Grad überschätzt.

• C) Bindungsabstand im Wasserdimer

Bei dem Wasserdimer wurden zwei Variablen in Abhängigkeit von den Kompressionsradien untersucht. Der Abstand der Sauerstoffatome, also der Dimerbindungsabstand, und die Bindungsenergie des Wasserdimers. In Tab. 8 ist der Dimerabstand in Abhängigkeit von den Parametern aufgeführt.

Der Kompressionsradius der Dichten r_0^D hat wenig Einfluß, der Abstand ist hauptsächlich von der Kompression der Wellenfunktionen abhängig. An diesem System kann nun zum ersten mal eine Aussage über optimale Werte

	Pot	$r_0^D = 10.0$	$r_0^D = 7.0$	$r_0^D = 5.0$
$\Delta E(2.6; 1.3)$	1.51	1.68	1.81	2.02
$\Delta E(2.6; 3.88) - \Delta E(2.6; 1.3)$	-0.21	0.2	0.17	0.14
$\Delta E(5.1; 1.3) - \Delta E(2.6; 1.3)$	-0.85	-0.9	-0.95	-1.04
$\Delta E(2.6; 3.3)$	1.39	1.83	1.96	2.15
$\Delta E(2.6; 2.3)$	1.32	1.79	1.93	2.15

Tabelle 9: Abhängigkeit der Bindungsenergie des Wasserdimers von den Kompressionsradien. Pot bezeichnet die Überlagerung der Potentiale bei der Berechnung der Matrixelemente, r_0^D bezeichnet den Dichtekompressionsradius, wenn die Dichten überlagert werden. $\Delta E(r_0^O; r_0^H)$ gibt die negative Bindungsenergie (in kcal/mol) bei den entsprechenden Parameterwerten an. Die Änderung der Bindungsenergie mit der Variation der Parameter hängt natürlich vom Wert des festgehaltenen Parameters ab. Die angegebenen Werte geben aber die Größenordnung der Energieänderung im betrachteten Parameterraum wieder.

für r_0^O gemacht werden. Dieser Radius sollte möglichst bei $r_0^O = 2.6$ a.u. oder kleiner liegen, da sonst der Dimerabstand zu groß wird. Da es sinnvoll ist, die Kompressionsradien für die schweren Atome O, N und C in etwa gleich zu wählen, ist damit der Suchraum für optimale Parameter sehr eingeschränkt. Wichtig für den Dimerabstand ist aber auch r_0^H . Der optimale Wert liegt bei 2.3 a.u., aber auch etwas größere Werte führen noch zu akzeptablen Dimerabständen, der experimentelle Wert beträgt 2.98 Å. Allerdings wird mit scf-LDA dieser Abstand um etwa 0.25 Å unterschätzt, mit scf-GGA um etwa 0.1 Å. Die gute Übereinstimmung ist daher eher zufällig. Dies gilt nicht für die Potentialüberlagerung. Hier ist bei großen r_0^H der Abstand zu sehr überschätzt. Optimale Parameter sind schlechter zu erhalten, als bei der Dichteüberlagerung. Der Zielkonflikt, großes r_0^H aufgrund der NH_3 Eigenschaften (nächster Abschnitt) und kleines r_0^H für gute Dimerabstände scheint schwer zu überwinden.

- **D) Dimerenergie**

Genau so verhält es sich mit der Bindungsenergie des Wasserdimers. Diese tendiert in Richtung des experimentellen Wertes mit steigendem r_0^H . Wie aus Tab. 9 zu entnehmen, verschlechtern hier größere Werte von r_0^O das Ergebnis ebenso wie große r_0^D .

- **E) Geometrie des $H_5O_2^+$ Ion**

Wie schon oben angesprochen, gibt es bei dem $H_5O_2^+$ Ion zwei relevante Eigenschaften, die von dem SCC-TB nicht sehr gut reproduziert werden. Zum einen die Konfiguration, die asymmetrisch bleibt, zum anderen die Protonentransfer-Barriere. Bei der Potentialüberlagerung erhält man für keine der untersuchten Parameterkombinationen eine symmetrische Konfiguration, für kleine Kompressionsradien erhält man für die Abstände der Sauerstoffatome von dem zentralen Wasserstoffatom ähnliche Werte, wie bei dem Wasserdimer, nämlich $(r(O_2 - H_6), r(O_3 - H_6)) = (1.92, 0.97) \text{ \AA}$. Mit steigenden Kompressionsradien verkürzt sich die längere und die kürzere wird etwas länger, ein Ausgleich wird jedoch nicht erreicht ($(r(O_2 - H_6), r(O_3 - H_6)) = (1.54, 1.02) \text{ \AA}$ bei den maximalen Kompressionsradien). Dies gilt in ähnlicher Weise für $r_0^D = 10.0 \text{ a.u.}$ Auch hier ist keine symmetrische Konfiguration zu erhalten, während für kleine r_0^D eine symmetrische Konfiguration schon für kleine r_0^H auftritt. In diesem Beispiel hängt die symmetrische Konfiguration stark von allen drei Parameterwerten gleichzeitig ab. Wird etwa r_0^D verkleinert, so reicht auch ein kleinerer Wert für r_0^H um eine symmetrische Konfiguration zu erhalten, Vergrößerung von r_0^O zerstört diese. Hier ist also ein kleiner Wert für r_0^O erforderlich, die Wahl von r_0^H ist von dem Wert von r_0^D abhängig, wie aus Tab. 10 ersichtlich.

Interessanterweise gibt es in einem kleinen Wertebereich von r_0^H einen Übergang, bei dem das Molekül die symmetrische Konfiguration einnimmt. Dies geschieht fast sprunghaft. Zudem scheint bei kleinem r_0^D ein Grat zu bestehen, auf dem die symmetrische Konfiguration bei steigendem r_0^O auftaucht, wenn r_0^H gleichzeitig verkleinert wird. Um die symmetrische Konfiguration zu erhalten bedarf es mindestens eines Dichtekontraktionsradiuses von $r_0^D = 7.0 \text{ a.u.}$

Vorläufige Zusammenfassung:

Wie bei den Dimereigenschaften festgestellt, sollte der Kompressionsradius r_0^O klein sein, für alle anderen Eigenschaften ist dieser Wert unkritisch. Deshalb soll er nun, wie schon bei der Potentialüberlagerung, zu 2.6 a.u. festgesetzt werden. Da die Kompressionsradien der Atomsorten N, C und O nicht zu stark voneinander abweichen sollten, da ihre kovalenten Radien sehr ähnlich sind, werden für die nachfolgenden Untersuchungen auch die von der Potentialüberlagerung her bekannten Kompressionsradien der Orbitale für N und C beibehalten. Auf der anderen Seite darf der Kompressionsradius der Dichten nicht zu groß werden, da sonst die Struktur des $H_5O_2^+$ Ions nicht richtig beschrieben wird.

Nun werden also für diesen Wert von r_0^O in einem engeren Parameterbereich die obigen Untersuchungen wiederholt, um zu optimalen Parametern zu kommen. Dies ist
der zweite Schritt:

r_0^D	r_0^O	r_l/r_k bei $r_0^H = 1.3, 2.3, 3.3, 3.8$			
10.0	2.6	1.92/0.99	1.89/0.99	1.82/0.99	1.39/1.11
	3.1	1.92/0.99	1.89/0.99	1.77/1.00	1.39/1.12
	3.6	1.92/0.99	1.88/0.99	1.64/1.03	1.49/1.07
9.0	2.6	1.92/0.98	1.89/0.99	1.41/1.10	1.34/1.14
	3.1	1.92/0.99	1.88/0.99	1.43/1.10	1.31/1.18
	3.6	1.92/0.99	1.87/0.99	1.49/1.07	1.19/1.19
8.0	2.6	1.92/0.99	1.88/0.99	1.35/1.14	1.25/1.22
	3.1	1.92/0.99	1.87/0.99	1.38/1.13	1.36/1.13
	3.6	1.92/0.99	1.85/0.99	1.47/1.08	1.46/1.08
7.0	2.6	1.92/0.99	1.87/0.99	1.23/1.23	1.23/1.23
	3.1	1.92/0.99	1.85/0.99	1.31/1.17	1.36/1.13
	3.6	1.92/0.99	1.81/0.99	1.44/1.09	1.43/1.09
6.0	2.6	1.91/0.99	1.85/0.99	1.22/1.22	1.22/1.22
	3.1	1.91/0.99	1.33/1.15	1.30/1.16	1.30/1.16
	3.6	1.91/0.99	1.24/1.24	1.38/1.11	1.37/1.12
5.0	2.6	1.90/0.99	1.22/1.22	1.21/1.21	1.21/1.21
	3.1	1.90/0.99	1.22/1.22	1.22/1.22	1.21/1.21
	3.6	1.90/0.99	1.23/1.22	1.26/1.19	1.22/1.22

Tabelle 10: Geometrische Parameter des $H_5O_2^+$ Ions in Abhängigkeit von den Kompressionsradien. r_l und r_k bezeichnen den längeren und kürzer Bindungsabstand (in Å) der Sauerstoffatome zu dem zentralen Proton. Bei der symmetrischen Konfiguration sind diese gleich.

r_0^{DO} / r_0^{DH}	r_0^H	ν	r_0^{DO} / r_0^{DH}	r_0^H	ν
6 / 3	2.1	1610	7 / 4	2.1	1668
	2.3	1600		2.3	1658
	2.5	1592		2.5	1650
6 / 3.5	2.1	1635	8 / 3	2.1	1630
	2.3	1626		2.3	1619
	2.5	1618		2.5	1609
6 / 4	2.1	1656	8 / 3.5	2.1	1656
	2.3	1647		2.3	1645
	2.5	1639		2.5	1636
7 / 3	2.1	1622	8 / 4	2.1	1676
	2.3	1611		2.3	1666
	2.5	1601		2.5	1657
7 / 3.5	2.1	1647			
	2.3	1638			
	2.5	1628			

Tabelle 11: Die niedrigste Schwingungsfrequenz des Wassermoleküls für verschiedene r_0^H , bei $r_0^O = 2.6a.u.$, und verschiedene (r_0^{DO}, r_0^{DH}) . Der experimentelle Wert liegt bei $\nu_{A_1} = 1648cm^{-1}$ in der harmonischen Approximation. Die beiden anderen experimentellen Frequenzen liegen bei $\nu_{A_1} = 3832$ und $\nu_{B_2} = 3943$ in der harmonischen Approximation. Die Frequenzen des SCC-TB bei den obigen Parameterwerten liegen bei $\nu_{A_1} = 3810$ und $\nu_{B_2} = 4010$, und ändern sich nur wenig in dem Parameterspektrum der Tabelle.

Für den Bindungswinkel in dem Wassermonomer, wie unter **B)** besprochen, sollte der Kontraktionsradius r_0^H kleiner als 2.0 a.u. gewählt werden. Dies kollidiert mit dem Bindungswinkel in Ammoniak, wie im nächsten Abschnitt festgestellt wird. Ein guter Kompromiß, bei dem beide Bindungswinkel innerhalb einer Toleranzgrenze von 2^{circ} bleiben, liegt damit bei etwa $r_0^H = 2.3$ a.u.. Jetzt wird der Parameterraum in der Nähe dieses Parameterwertes abgesucht.

• A) Frequenzen

Die Frequenzen sind in Tab. 11 in Abhängigkeit der betrachteten Parameter wiedergegeben.

In diesem Parameterbereich liefert die Dichteüberlagerung eine hervorragende Übereinstimmung mit dem Experiment, die mit der Potentialüberlagerung nicht annähernd erreichbar ist.

- **B) Bindungswinkel in dem Wassermonomer**

Dieser hängt, wie schon oben besprochen nur geringfügig von den Dichtekompressionen ab, sehr sensitiv aber von r_0^H . Hier besteht ein echter Zielkonflikt in der Optimierung, da zur Beschreibung des experimentellen Bindungswinkels von 104.5° ein Kompressionsradius $r_0^H = 2.0$ a.u. nötig wäre, dieser Kompressionsradius aber zu völlig unakzeptablen Ergebnissen für Ammoniak führt. Hier muß also ein Kompromiß eingegangen werden.

- **C) Geometrie des Wasserdimers**

Der Dimerabstand liegt für diese Parameter in einem Bereich von $r(O - O) = 2.83 - 2.87 \text{ \AA}$. DFT-GGA Methoden unterschätzen diesen Abstand abhängig von dem verwendeten Basissatz um bis zu 4 %.

- **D) Bindungsenergie des Wasserdimers**

Die Dimerenergie liegt bei etwa 2.2 kcal/mol in diesem Parameterbereich. Sie steigt mit wachsendem r_0^H , fällt aber mit wachsendem r_0^{DX} . Dieser Wert liegt etwa 40 % unter dem experimentellen. Zudem steigt sie mit sinkendem r_0^O , kleinere Kompressionsradien der Sauerstofforbitale werden aber erst im Zusammenhang mit den GGA Matrixelementen diskutiert (s.u.).

- **E) Geometrie des $H_5O_2^+$ Ions und längerer ionischer Wasserketten**

Das $H_5O_2^+$ Molekül wird für alle Parameterwerte qualitativ richtig beschrieben, die Bindungslängen der symmetrischen Konfiguration wird allerdings mit dem Abstand $r(O - H) = 1.16 - 1.18 \text{ \AA}$ etwas unterschätzt.

Ebenso verhält es sich mit den längeren, positiv geladenen Wasserketten. Hier sind die (O-H)-Bindungslängen der kovalenten Bindung etwas überschätzt, die der Wasserstoffbrücke etwas unterschätzt.

Mit dieser Zwischenbilanz sollen nun die optimalen Parameter für die problematischen Eigenschaften von Ammoniak betrachtet werden.

6.2.2 Optimale Parameter für N-H

Wie oben beschrieben, wird für das Ammoniakmolekül die Schwingungsfrequenz der Inversionsschwingung und die Inversionsbarriere stark überschätzt. Die Inversionsbarriere gibt die Energiedifferenz zwischen dem sp_2 - und sp_3 -hybridisierten Zustand an, so daß ein Parametersatz, der eine kleinere Inversionsbarriere zur Folge hat, möglicherweise die Moleküle mit partieller Doppelbindung, wie etwa Formamid richtig beschreibt. Im Folgenden werden folgende Variablen des NH_3 Moleküls in Abhängigkeit von den Kompressionsradien untersucht:

- A) Die Inversionsbarriere ΔE
- B) Der Bindungswinkel $\alpha(HNH)$
- C) Die vier Schwingungsfrequenzen dieses Moleküls

Zunächst werden bei festgehaltenen Kontraktionsradien für die Dichtekontraktion der Einfluß der Kontraktionsradien der Orbitale untersucht. In einem folgenden Schritt wird dann, wie im letzten Abschnitt, bei festem r_0^N der Einfluß der r_0^{DX} und r_0^H untersucht und optimale Parameter zu bestimmen versucht.

Im ersten Schritt werden Werte r_0^H zwischen 1.3 a.u. und 5.1 a.u., und r_0^N zwischen 2.6 a.u. und 7.3 a.u. in Abständen von 0.3 a.u. verwendet. Für die Kontraktionsradien der Elektronendichten werden nur an bestimmten Werten Stichproben genommen, nämlich für die Tupel $(r_0^{DN}, r_0^{DH}) = (5.0, 5.0); (6.0, 6.0); (10.0, 10.0); (6.0; 4.0); (8.0, 6.0)$. Zudem werden die gleichen Untersuchungen auch für der Fall der Überlagerung der Potentiale durchgeführt.

• A) Die Inversionsbarriere ΔE

Abb. 10 zeigt den Verlauf der Inversionsbarriere in Abhängigkeit von r_0^H und r_0^N für den Fall der Potentialüberlagerung. Die Barriere hängt hauptsächlich von dem Wert von r_0^H ab, der Wert von r_0^N hat einen geringen Einfluss auf die Barriere. Der Verlauf dieser Hyperfläche für die Dichteüberlagerung ist für die oben genannten Tupel von Kontraktionsradien (r_0^{DN}, r_0^{DH}) dem gezeigten Verlauf sehr ähnlich, die Dichteüberlagerung ändert also hier qualitativ nichts. Für die Dichteüberlagerung ist als einziger qualitativer Unterschied eine vernachlässigbare Abhängigkeit der Barrierenhöhe von r_0^N festzustellen, während im Falle der Potentialüberlagerung die Barriere in geringem Maße noch von r_0^N abhängt. Der quantitative Unterschied in der Lage der Hyperfläche liegt bei etwa 2 kcal/mol. Dennoch ist festzustellen, daß mit sinkendem r_0^{DX} die Energie mit wachsendem r_0^H langsamer abnimmt. Dies macht sich in den Werten von r_0^H bemerkbar, bei denen die Barrierenhöhe den experimentellen Wert von $\Delta E = 6 \text{ kcal/mol}$ annimmt. Diese Werte sind in Tab. 12 angegeben.

• B) Bindungswinkel

Die Bindungswinkel in NH_3 hängen sehr schwach von r_0^{DX} und r_0^N ab, hauptsächlich aber von r_0^H . Für den angegebenen Bereich von r_0^H variieren sie zwischen 100° und 111° . Die Variation mit den anderen Parametern liegt in dem angegebenen Parameterbereich bei etwa 0.5° . Die Tabelle 13 zeigt die Winkeländerung mit dem Parameter r_0^H .

Für die Barriere und den Bindungswinkel wäre somit ein Wert von $r_0^H \geq 3.3 \text{ a.u.}$ angemessen.

pot	(5.0,5.0)	(6.0,6.0)	(10.0,10.0)	(4.0;6.0)	(8.0,6.0)
3.3	4.5	4.0	3.3	3.9	3.6

Tabelle 12: Kontraktionsradien r_0^H (a.u.) bei den verschiedenen Dichtekontraktionen r_0^{DX} (a.u.), für die die Barrierenhöhe den experimentellen Wert $\Delta E = 6kcal/mol$ annimmt. Pot bezeichnet die Potentialüberlagerung, die restlichen Spalten die Tupel der Kontraktionsradien der Dichte, wie im Text bezeichnet.

r_0^H	1.3	2.3	3.3
$a(HNH)$	100.7	103.9	106.0

Tabelle 13: Bindungswinkel in Ammoniak für verschiedene r_0^H , bei $r_0^N = 2.6a.u.$, und $(r_0^{DN}, r_0^{DH}) = (6.0, 4.0)$. Der experimentelle Wert ist $a(HNH) = 106.0^\circ$

• C) Schwingungsfrequenzen

Ein ähnliches Verhalten wie die Inversionsbarriere zeigt auch die Inversionsschwingung. Wie in Abb. 11 zu sehen ist, sinkt diese bei einer Überlagerung der Potentiale hauptsächlich mit steigendem r_0^H . Dies ist analog zu dem Verhalten der Inversionsbarriere in Abb. 10.

Bei der Potentialüberlagerung ist eine leichte Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von r_0^N festzustellen, nicht aber bei der Dichteüberlagerung. Bei der Dichteüberlagerung ändert sich die Steigung der Frequenzhyperfläche mit dem Radius r_0^{DX} . Mit sinkendem r_0^{DX} sinkt die Steigung, so daß mit sinkendem r_0^{DX} der Kompressionsradius r_0^H größer wird, der nötig ist, eine bestimmte, der experimentellen Frequenz nähere Schwingungsfrequenz näher zu kommen, wie man aus Tabelle 14 ersehen kann. Der Wert von r_0^H hängt bei der Potentialüberlagerung stark von r_0^N ab, hier zeigt sich zum ersten mal eine leichte Überlegenheit der Dichteüberlagerung. Um den Radius r_0^H klein zu halten, empfiehlt sich hier ein großer Kompressionsradius r_0^{DX} .

Bei der niedrigen Frequenz mit E Symmetrie stellt sich nun ein ganz anderes Verhalten ein. Wie man aus Abb. 12 erkennt, steigt diese Frequenz bei der Potentialüberlagerung mit r_0^H , entfernt sich also von dem experimentellen Wert mit wachsendem r_0^H . Damit ist eine Optimierung der Parameter intrinsisch unmöglich, da die anderen Eigenschaften des Ammoniak ein großes r_0^H erforderlich machen.

Ganz anders bei der Dichteüberlagerung. Wie aus Abb. 13 ersichtlich, den Verlauf dieser Frequenz für die Kontraktionradien der Dichte (5.0,5.0)

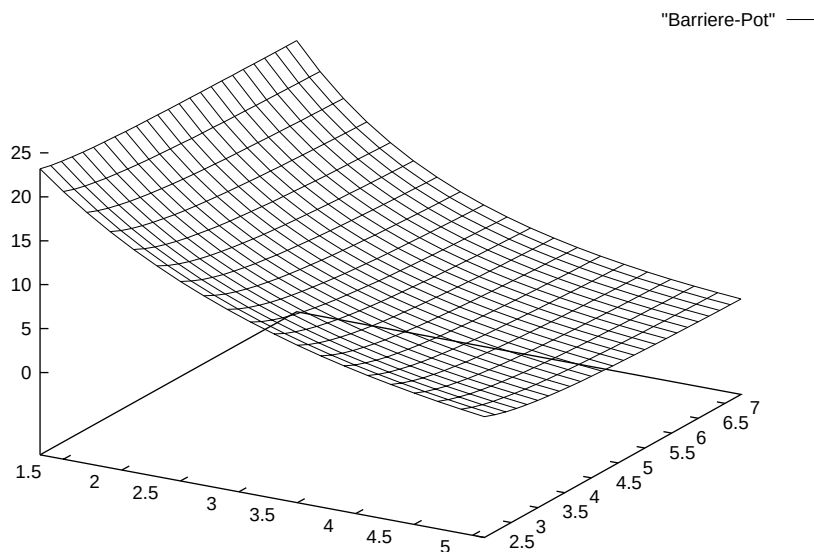


Abbildung 10: Inversionsbarriere des Amoniakmoleküls. Aufgetragen ist die Energiebarriere (kcal/mol) über den Kontraktionsradien des Stickstoffs (2.5 - 7 a.u.) und des Wasserstoffs (1.5 - 5 a.u.).

zeigt, sinkt diese mit steigendem r_0^H . Zudem zeigt sich eine starke Abhängigkeit von r_0^N . Um in die Nähe der experimentellen (harmonischen) Frequenz von $\nu = 1692\text{cm}^{-1}$ zu kommen, wären sowohl große r_0^N und r_0^H angemessen. Bei dieser Frequenz zeigt sich auch ein merklicher Einfluß des Radius der Dichtekontraktion. Die Hyperfläche für das Tupel (5.0,5.0) liegt etwa 100cm^{-1} unter der des Tupels (10.0,10.0).

Die beiden NH Streckschwingungsfrequenzen hängen schwach von der Parameterwahl ab, und weichen maximal in dem diskutierten Parameterspektrum um 2.7 % von den experimentellen (harmonischen) Werten ab. Diese Variation dürfte an der veränderten Wechselwirkung der Wasserstoffatome liegen, die mit Kompressionsradius variiert.

Somit wäre für diese Frequenz zu ihrer angemessenen Beschreibung ein Wert für r_0^H von 3.5 a.u. durchaus angemessen. Aus der Inversionsschwingung und der Barrierenhöhe ist keine Präferenz für r_0^N abzuleiten, insgesamt ist die Wahl dieses Parameters für Ammoniak nicht bedeutsam.

Aus den drei bis jetzt untersuchten Variablen dürfte sich für r_0^H ein angemessener Wert als zwischen 3.0 a.u. und 4.0 a.u. liegend herausgestellt haben. Für

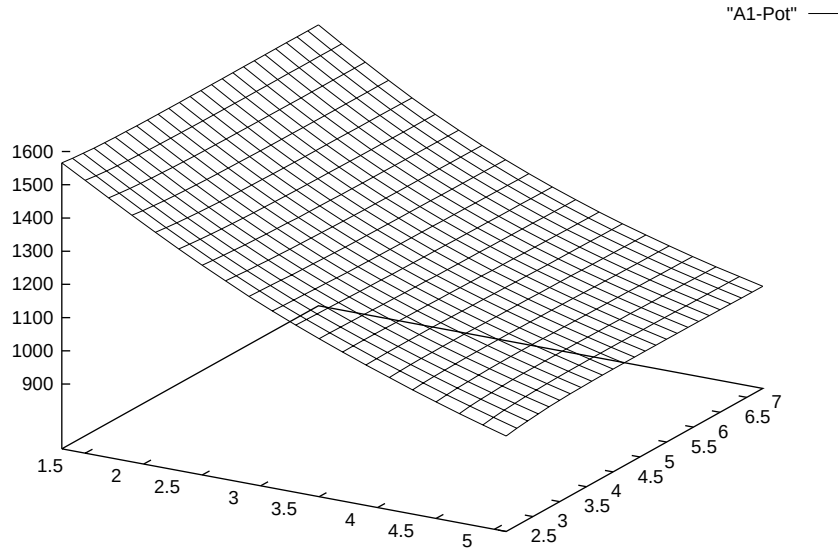


Abbildung 11: Inversionsschwingung des Ammoniakmoleküls. Aufgetragen ist die Frequenz (cm^{-1}) in Abhängigkeit von den Kompressionsradien.

größere r_0^H wird die Inversionsbarriere zu klein.

Für die Frequenz vom Symmetrietyp E wäre ein möglichst kleiner Kompressionsradius der Dichte r_0^{DX} angemessen, für die Inversionsschwingungen und die Barriere ein Wert von etwa 10.0.

Somit wäre nach dieser Diskussion ein Wert $r_0^{DX} \approx 7 - 8$, $r_0^H \approx 3.5$ zu verwenden, wobei der Wert für r_0^N offen bleibt.

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, daß der Kompressionsradius r_0^O klein sein muß, also etwa den Wert $r_0^O = 2.6$ a.u. annehmen sollte, um die dort besprochenen Systeme angemessen zu beschreiben. Man kann annehmen, daß die Elemente der zweiten Reihe einen ähnlichen Kontraktionsradius der Wellenfunktionen besitzen. Es wird nun im folgenden

zweiten Schritt

der Kontraktionsradius r_0^N bei 2.7 a.u. fixiert, und in dem diskutieren Parameterspektrum nach optimalen Werten gesucht. Dabei wird die Information aus dem letzten Kapitel berücksichtigt, daß der Kontraktionsradius für r_0^H bei etwa 2.3 a.u. liegen sollte, da sonst der Bindungswinkel im Wassermolekül zu stark von dem experimentellen Werte abweicht.

Frequenz	pot	(5.0,5.0)	(6.0,6.0)	(10.0,10.0)	(4.0;6.0)	(8.0,6.0)
1200	3.7 - 4.5	3.6	3.5	3.3	3.3	3.3
1050	-	> 5.1	5.1	4.7	5.1	4.7

Tabelle 14: Kontraktionsradien r_0^H (a.u.) bei den verschiedenen Dichtekontraktionen r_0^{DX} (a.u.), für die die Inversionschwingungen die angegebenen Frequenzen annehmen. Pot bezeichnet die Potentialüberlagerung, die restlichen Spalten die Tupel der Kontraktionsradien der Dichte, wie im Text bezeichnet. Bei der Potentialüberlagerung hängt die Frequenz sowohl von r_0^H als auch von r_0^N ab, so daß hier das Spektrum für alle getesteten r_0^N wiedergegeben ist.

- **A) Inversionsbarriere**

Bei diesem Wert von r_0^H ist die Barriere etwa um den Faktor 2 zu groß, der experimentelle Wert stellt sich erst bei größeren Radien ein, wie aus Tabelle 15 ersichtlich.

- **B) Bindungswinkel**

Der Bindungswinkel hängt hauptsächlich von r_0^H ab, und wurde oben schon besprochen. Er wird optimal reproduziert für $r_0^H = 3.3$ a.u..

- **C) Schwingungsfrequenzen**

In der Tabelle 16 sind die beiden niedrigen Schwingungsfrequenzen des Ammoniakmoleküls in Abhängigkeit der Parameter wiedergegeben. Die beiden hohen Frequenzen stimmen gut mit den experimentellen Werten überein, diese werden durch die Anpassung des repulsiven Potentials weitgehend festgelegt. Diese Frequenzen sind, wie schon oben angesprochen, hauptsächlich von dem Wert von r_0^H abhängig. Aus dieser Tabelle folgt, daß die Dichtekontraktion $r_0^{DN} = 7$ und $r_0^{DH} = 3$ die besten Frequenzen ermöglichen. Die Barrierenhöhe und der Bindungswinkel sind nicht sensitiv gegenüber Variationen der Dichtekompression, hier ist einzig ein Kompressionsradius r_0^H größer als 3.3 erforderlich.

6.2.3 Optimale Kompressionsradien für die Dichteüberlagerung bei Verwendung eines LDA-Potentials

Aus dem vorigen lässt sich folgern, daß r_0^H etwa 2.3 a.u. betragen sollte, vor allem wegen des Winkels in dem Wassermolekül. Dies ist ein Kompromiß, der auch zu einer akzeptierbaren Beschreibung der NH_3 -Eigenschaften führt. Die Orbitale von O und N werden mit 2.6 a.u. komprimiert, die Dichten mit 7.0 a.u. Die Dichte des Wasserstoffs mit 3.5 a.u.. Interessant ist auch das Verhalten von E_{rep} in Abhängigkeit von r_0^H . Für $r_0^H = 1.3$ a.u. ist E_{rep} sehr langreichweitig, bei

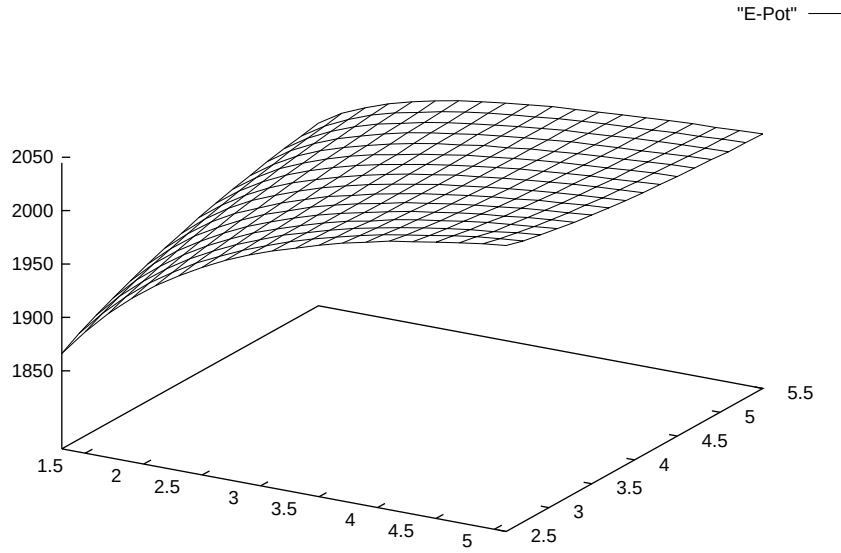


Abbildung 12: Schwingungsfrequenz (cm^{-1}) der E Symmetrie des Ammoniakmoleküles in Abhängigkeit der Kompressionsradien des Stickstoffs (2.5 - 5.5 a.u.) und des Wasserstoffs (1.5 - 5 a.u.). Die Matrixelemente sind mit der Potentialüberlagerung berechnet.

$r_0^H = 2.3$ a.u. verschwindet E_{rep} etwa bei einem Abstand von 2.1 a.u., und bei einer Kompression $r_0^H = 3.3$ a.u. schneidet E_{rep} zweimal den Nullpunkt, wird also negativ bevor es verschwindet. Dies gilt exakt für CH_4 , NH_3 und OH_2 . Bei größerem r_0^{DH} wird auch E_{rep} langreichweitiger, dies kann jedoch durch größeres r_0^H kompensiert werden, da dies einen größeren Einfluß auf das repulsive Potential hat als r_0^{DH} .

6.3 Dichteüberlagerung bei Verwendung eines gradientenkorrigierten Funktional

In diesem Abschnitt soll nun zur Konstruktion der Hamilton-Matrixelemente ein gradientenkorrigiertes Funktional (GGA) verwendet werden. Dabei werden die gleichen Untersuchungen wie in den vorigen Abschnitten wiederholt, um optimale Kompressionsradien für das GGA-Funktional zu bestimmen. Die Veränderungen durch das GGA-Funktional sind nicht sehr groß, so daß im wesentlichen auf die Erfahrungen aus den letzten Abschnitten zurückgegriffen werden kann. Dies betrifft im wesentlichen den Kontraktionsradius r_0^H . Dieser wird hier nur die Werte

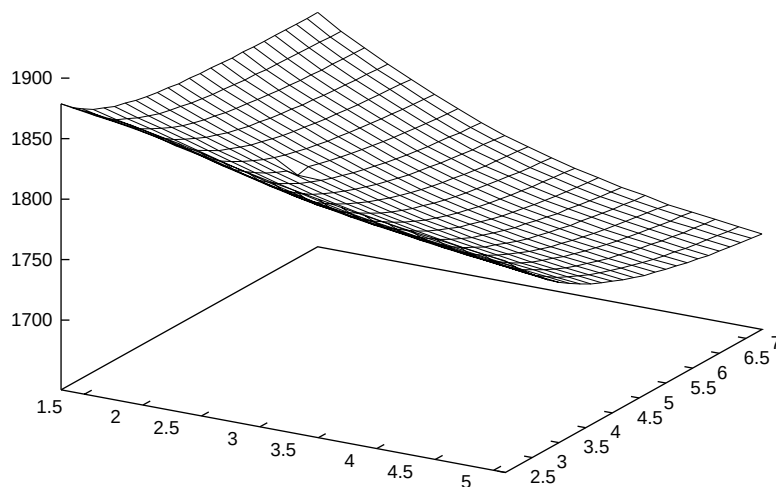


Abbildung 13: Schwingungsfrequenz (cm^{-1}) der E Symmetrie des Ammoniakmoleküles in Abhängigkeit der Kompressionsradien des Stickstoffs (2.5 - 5 a.u.) und des Wasserstoffs (1.5 - 7 a.u.). Die Matrixelemente sind mit der Dichteüberlagerung berechnet.

$r_0^H = 2.3, 2.4, 2.5 a.u.$ annehmen. Im vorigen Abschnitt wurde festgestellt, daß der Kontraktionsradius r_0^X ($X = O, N$) an den Eigenschaften der N-H Systeme wenig ändert, aber auf die Eigenschaften des Wasserdimers einen großen Einfluß ausübt. Deshalb wurden hier die Parameterwerte $r_0^X = 2.3, 2.5, 2.7 a.u.$ untersucht. Für die Parameter r_0^{DX} wurden die Werte $r_0^{DX} = 6, 7, 8, 9$ gewählt, und für die Parameter r_0^{DH} die Werte $r_0^{DH} = 2.5, 3.0, 3.5$. In diesem nun vierdimensionalen Parameterraum werden optimale Kompressionsradien zu bestimmen versucht. Dabei wurden noch weitere Testsysteme berücksichtigt. Diese sind der Ammoniakdimer und weitere Barrieren und Bindungsenergien in Wasserstoffbrücken-gebundenen Systemen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 wiedergegeben.

Es wurden hier Wertebereiche für die Moleküleigenschaften definiert und Kompressionsradien gesucht, für die die Eigenschaften innerhalb dieser Toleranzen liegen. Kritisch ist eigentlich nur r_0^X , der die Bindungsenergie des Wasserdimers beeinflusst, hier also klein, d.h. etwa 2.3 a.u. zu wählen ist, und r_0^H , der wie in den vorigen Studien etwa den Wert 2.5 a.u. annehmen sollte. Gegenüber den Studien in den letzten Abschnitten hat sich eigentlich nur die Bindungsenergie des Wasserdimers verbessert, was an der Wahl von r_0^X liegt. Interessanterweise wird

r_0^{DN} / r_0^{DH}	r_0^H	ΔE	r_0^{DN} / r_0^{DH}	r_0^H	ΔE
6 / 3.5	2.1	13	7 / 4	2.1	12.5
	2.3	12		2.3	11.5
	2.5	11		2.5	10
	3.3	8		3.3	7
6 / 4	2.1	13	8 / 3.5	2.1	12
	2.3	12		2.3	11
	2.5	11		2.5	10
	3.3	8		3.3	7
7 / 3.5	2.1	12.5	8 / 4	2.1	12
	2.3	11.5		2.3	11
	2.5	9.5		2.5	10
	3.3	7		3.3	7

Tabelle 15: Inversionsbarriere in Ammoniak (kcal/mol) für verschiedene r_0^H , bei $r_0^N = 2.6a.u.$ und verschiedene (r_0^{DN}, r_0^{DH}) .

die Bindungsenergie des Ammoniakdimers weit unterschätzt, der experimentelle Wert ist in dem diskutierten Parameterraum nicht annähernd reproduzierbar. Dieser Defekt kann zur Zeit nicht behoben werden.

Desweiteren wurden Bindungsenergien, Gleichgewichtskonfigurationen und Barrieren in den Molekülen $H_5O_2^+$ und $H_3O_2^-$ (Tabelle 18) und $N_2H_7^+$, $N_2H_5^-$ und $N_2H_4OH_2^+$ (Tabelle 19) untersucht. Wenn im folgenden von Bindungsabständen zwischen Stickstoff oder Sauerstoff und einem Proton die Rede ist, so ist damit immer der Abstand des schweren Atoms zu dem zentralen Proton gemeint, also dem Proton, das die Wasserstoffbrücke vermittelt. Zunächst zu den Bindungsenergien und Gleichgewichtskonfigurationen, die mit ab initio Rechnungen (sowohl MP2, MP4 Rechnungen als auch DFT-LDA und DFT-GGA) erhalten werden [54]:

- $H_5O_2^+$: Für dieses Molekül finden alle ab initio Methoden eine symmetrische Konfiguration, wie oben schon beschrieben. Beide Bindungslängen des Protons zu den Sauerstoffen sind gleich lang, und reagieren nicht sensitiv auf den verwendeten Basissatz. Die Bindungslänge beträgt bei MP2 und DFT-LDA $r_1 = r_2 = 1.19\text{\AA}$, bei DFT-GGA $r_1 = r_2 = 1.21\text{\AA}$. Die Bindungsenergie ist aber sehr basissatzabhängig. Alle Methoden konvergieren mit Vergrößerung der Basis gegen den experimentellen Wert von $E_B = 31.8\text{kcal/mol}$, mit einer kleinen Basis (3-21g) kann aber der Wert um 100 % überschätzt werden.
- $H_3O_2^-$: Gleiches gilt bei den Bindungsenergien auch für dieses Ion. (Experimentell(2 Experimente): $E_B = 32/26.8\text{kcal/mol}$). Während die DFT Me-

r_0^{DN} / r_0^{DH}	r_0^H	ν_{A_1}	ν_E	r_0^{DN} / r_0^{DH}	r_0^H	ν_{A_1}	ν_E
6 / 3.5	2.1	1364	1726	7 / 4	2.1	1370	1755
	2.3	1334	1720		2.3	1338	1750
	2.5	1306	1717		2.5	1308	1745
	3.3	1208	1700		3.3	1202	1728
6 / 4	2.1	1374	1743	8 / 3.5	2.1	1357	1746
	2.3	1344	1740		2.3	1324	1740
	2.5	1316	1735		2.5	1292	1734
	3.3	1218	1720		3.3	1182	1713
7 / 3.5	2.1	1360	1738	8 / 4	2.1	1367	1764
	2.3	1328	1732		2.3	1334	1758
	2.5	1298	1727		2.5	1302	1753
	3.3	1193	1708		3.3	1191	1733
6 / 3	2.1	1349	1702	8 / 3	2.1	1344	1724
	2.3	1320	1697		2.3	1310	1717
	2.5	1292	1687		2.5	1279	1711
7 / 3	2.1	1346	1715				
	2.3	1314	1703				
	2.5	1285	1697				

Tabelle 16: Die zwei niedrigen Schwingungsfrequenzen von Ammoniak für verschiedene r_0^H , bei $r_0^N = 2.6a.u.$, und verschiedene (r_0^{DN}, r_0^{DH}) . Die experimentellen Werte liegen bei $\nu_{A_1} = 1022cm^{-1}$ und $\nu_E = 1692cm^{-1}$ in der harmonischen Approximation.

$r_0^X r_0^{DX} r_0^{DH} r_0^H$	$E_B^{H_2O}$	α^{H_2O}	ν^{H_2O}	$r^{H_5O_2^+}$	$E_{inv}^{NH_3}$	$E_B^{NH_3}$	α^{NH_3}	ν^{NH_3}
2.30 7 3.50 2.50	2.92	107.5	1594	1.223	9.76	1.46	105.2	1300
2.30 7 2.50 2.50	3.10	107.4	1541	1.211	9.69	1.55	104.8	1272
2.30 7 3.00 2.50	3.00	107.5	1570	1.218	9.73	1.50	105.0	1288
2.50 7 2.50 2.50	2.64	107.4	1525	1.215	9.63	1.17	104.7	1263
2.30 8 2.50 2.50	3.04	107.5	1546	1.215	9.35	1.52	105.1	1267
2.30 8 3.00 2.40	2.94	107.3	1586	1.224	9.90	1.47	105.0	1298
2.30 8 3.00 2.50	2.95	107.6	1576	1.222	9.40	1.48	105.3	1282
2.30 8 3.50 2.40	2.87	107.4	1608	1.230	9.94	1.44	105.2	1310
2.50 8 2.50 2.50	2.60	107.5	1531	1.219	9.31	1.15	105.0	1258
2.30 9 2.50 2.50	3.01	107.6	1549	1.218	9.12	1.51	105.3	1263
2.30 9 3.00 2.40	2.91	107.4	1590	1.227	9.66	1.45	105.2	1294
2.30 9 3.00 2.50	2.92	107.7	1579	1.225	9.16	1.46	105.5	1278
2.30 9 3.50 2.40	2.84	107.5	1612	1.232	9.69	1.42	105.4	1306
2.30 9 3.50 2.50	2.84	107.8	1602	1.230	9.17	1.42	105.6	1289
exp	3.6	104.5	1648	1.21	6.0	4.5	106.0	1022
ΔF	1.0	4.0	100	0.05	4.0	3.5	2.0	300

Tabelle 17: Werte einiger Moleküleigenschaften in Abhängigkeit der Kontraktionsradien $r_0^X, r_0^{DX}, r_0^{DH}$ und r_0^H . $E_B(H_2O)$ ist die Bindungsenergie des Wasserdimers, $\alpha(H_2O)$ der Bindungswinkel im Wassermonomer, $\nu(H_2O)$ die niedrigste Schwingungsfrequenz in dem Wassermonomer, $r(H_5O_2^+)$ der O-H Abstand in dem Ion, $E_{inv}(NH_3)$ die Inversionsbarriere in Ammoniak, $E_B(NH_3)$ die Bindungsenergie des Ammoniakdimers, $\alpha(NH_3)$ der Bindungswinkel in dem Ammoniakmonomer und $\nu(NH_3)$ die Inversionsschwingung des Ammoniak. Die Energien sind in (kcal/mol), Bindungsabstände in Å, Bindungswinkel in ° und Frequenzen in cm^{-1} . Unter exp sind die experimentellen Werte angegeben, ΔF ist die Toleranzgrenze für die Moleküleigenschaften, innerhalb derer optimale Kompressionsradien gesucht wurden.

thoden für dieses Molekül wieder eine symmetrische Konfiguration finden, findet beispielsweise MP2 eine asymmetrische Konfiguration, die allerdings nur 0.18 kcal/mol stabiler als die symmetrische ist. In den DFT Rechnungen ist die Bindungslänge dazu noch stark basissatzabhängig. Während der Gleichgewichtsabstand bei der MP2 Rechnung $r_1 = r_2 = 1.22 \text{ \AA}$ beträgt, variiert dieser beispielsweise in der DFT-GGA Rechnung um $0.04 \text{ \AA}$, $r_1 = r_2 = 1.24 - 1.28 \text{ \AA}$. Ein kleiner Basissatz vergrößert den Abstand.

- $H_7N_2^+$: Für die Bindungsenergie gilt hier das gleiche wie bei den vorigen Molekülen, der experimentelle Wert von $E_B = 25 \text{ kcal/mol}$ wird nur mit großen Basisätzen erreicht. Aber auch bei diesem Molekül findet MP2 eine asymmetrische Konfiguration, die 0.86 kcal/mol stabiler als die symmetrische ist, während die DFT Rechnungen die symmetrische Konfiguration vorhersagen. Hier sind allerdings die Bindungslängen nicht basissatzabhängig, bei MP2 und DFT-LDA liegen sie bei $r_1 = r_2 = 1.30 \text{ \AA}$, bei DFT-GGA bei $r_1 = r_2 = 1.32 \text{ \AA}$.
- $H_5N_2^-$: Für die Bindungsenergie gilt den vorigen Systemen analoges, der experimentelle Wert von $E_B = 28.5 \text{ kcal/mol}$ ([62]) wird allerdings sowohl von MP2, MP4 als auch von DFT-GGA um mehr als 10 kcal/mol unterschätzt (für großen Basisatz). MP2 findet hier wiederum die asymmetrische Konfiguration als um 4.4 kcal/mol stabiler als die symmetrische. Bei DFT-LDA ist die asymmetrische Konfiguration für größere Basissätze um 0.18 kcal/mol stabiler, bei DFT-GGA um 2.33 kcal/mol . Die symmetrische Konfiguration zeigt mit einem kleinen Basisatz (3-21g) eine Bindungslänge von $r_1 = r_2 = 1.37 \text{ \AA}$, die sich mit dem Basisatz 6-31++g** auf $r_1 = r_2 = 1.33 \text{ \AA}$ reduziert.

Die Bindungsenergien und Geometrien sind also extrem basisatz- und methodenabhängig. Damit scheint es von vorneherein unwahrscheinlich, diese Größen mit einer semi-empirischen Methode beschreiben zu können, und die erhaltenen Resultate, wie in den Tabellen 18 und 19 gezeigt, können als durchaus zufriedenstellend angesehen werden. Die Bindungsenergien werden unterschätzt, und es werden, in Übereinstimmung mit den DFT-Resultaten, in allen Systemen die symmetrischen Konfigurationen gefunden. Auch die Bindungslängen stimmen mit den DFT-Werten zufriedenstellend überein. Vor allem aber die in DFT als zu lang beschriebenen Bindungsabstände haben einen extremen Einfluß auf die Barrieren für den Protonentransfer, welche im Folgenden untersucht werden. Hierbei wurde die Protonenbarriere in den verschiedenen Systemen bei verschiedenen Abständen der schweren Atome (N und O) untersucht:

- $H_5O_2^+$: Die Barriere in diesem System wurde bei den O-O Abständen $r_1 = 2.74 \text{ \AA}$ und $r_2 = 2.90 \text{ \AA}$ berechnet. Wenn das Ergebnis einer MP2 Rechnung

als Referenz genommen wird, wo diese Barriere zu $\Delta E = 4.56 \text{ kcal/mol}$ berechnet wird, so überschätzt eine Hartree Fock Rechnung diesen Wert um das Doppelte, während DFT-LDA eine Barriere von $\Delta E = 1.41 \text{ kcal/mol}$ erhält (alle Rechnungen mit dem gleichen Basissatz) [?]. Von den Dichtefunktionalmethoden scheint einzig die B3LYP Methode mit einer Barriere von $\Delta E = 3.6 \text{ kcal/mol}$ ein akzeptables Ergebnis zu liefern, da sie den Hartree-Fock Austauschanteil noch explizit enthält, und sich eine Fehlerkompensation ergibt (HF überschätzt die Barriere, die DFT Methoden unterschätzen sie!). Die Ergebnisse des SCC-TB in Tab. 18 sind für diese Barriere im Vergleich mit MP2 Rechnungen durchaus zufriedenstellend.

- $H_3O_2^-$: Anders ist dies bei diesem System. Hier verschwindet für den SCC-TB die Barriere bei $r_1 = 2.74 \text{ \AA}$, bei $r_2 = 2.90 \text{ \AA}$ wird sie um die Hälfte unterschätzt. Dies kann nun folgende Gründe haben: Zum einen hat dieses System in den MP2 Rechnungen schon einen asymmetrischen Grundzustand, also schon für die Gleichgewichtskonfiguration eine Barriere (im Unterschied zu $H_5O_2^+$), was von den DFT Rechnungen nicht reproduziert wird. Desweiteren ist in der Gleichgewichtskonfiguration der O-O Abstand in DFT-GGA Rechnungen größer als bei MP2, was zusätzlich zu einer geringeren Barriere führt. Es ist also zu erwarten, daß bei DFT Rechnungen bei dem Abstand r_1 die Barriere sehr klein ist oder gar verschwindet, bei größeren Abständen aber unter den MP2 Werten bleibt, da der O-O Abstand in der Gleichgewichtskonfiguration je nach Basissatz um bis $0.1 \text{ \AA}$ länger ist als bei MP2. Die hier betrachteten Barrieren sind extrem basissatzabhängig. Beispielsweise wird die Barriere bei r_1 mit MP2 bei Verwendung eines kleinen Basissatzes (4-31G) zu 0.5 kcal/mol [60], bei Verwendung eines großen Basissatzes (6-311++G**) zu 5.3 kcal/mol [61] berechnet. Beachtet man noch den Umstand, daß die Dichtefunktionale diese Barrieren teilweise um mehr als 50 % unterschätzen, so kann man für den SCC-TB das Verschwinden dieser Barriere erwarten. Diese Barriere läßt sich bei dem SCC-TB im Rahmen der betrachteten Parameter nur wenig beeinflussen (Tabelle 18).
- $H_7N_2^+$ Diese Barriere wurde nur bei $r_1 = 2.74 \text{ \AA}$ untersucht. Bei dem SCC-TB verschwindet sie. Dies ist aber nicht verwunderlich, da die Barriere mit $\Delta E = 2 \text{ kcal/mol}$ (MP2) sehr klein ist [61]. Zum andern gilt die gleiche Argumentation wie bei $H_3O_2^-$. DFT Methoden finden nur die symmetrische Konfiguration als Grundzustand, während bei einer MP2 Rechnung schon die Energiedifferenz zwischen symmetrischer und unsymmetrischer Konfiguration fast die Hälfte der hier betrachteten Barrierenhöhe ausmacht. Wie im letzten Beispiel, ist auch der N-N Abstand in der Gleichgewichtskonfiguration bei den DFT-Rechnungen gegenüber MP2 signifikant länger. Wenn zudem noch angenommen wird, daß die DFT Methoden auch bei diesen Sy-

stem die Barrieren massiv unterschätzen und die verwendeten Basissätze einen großen Einfluß haben, so ist für den SCC-TB eigentlich kein anderes Ergebnis zu erwarten.

- $H_5N_2^-$: Auch bei diesem Molekül tritt bei der SCC-TB Rechnung bei $r_1 = 2.74\text{\AA}$ keine Barriere auf, ist aber auch aus den oben genannten Argumenten analog zu den letzten Beispielen nicht zu erwarten.

Somit ist das in den Tabellen angegebenen Parameterspektrum geeignet, diese Systeme angemessen zu beschreiben, innerhalb dieses Spektrums gibt es keine signifikanten Variationen der gerade besprochenen Eigenschaften.

Interessant ist allerdings das $N_2H_4OH_2^+$ Molekül. Im Gleichgewicht stellt sich hier sowohl bei einer B3LYP, als auch bei einer MP2 Rechnung (eigene Rechnungen) ein asymmetrischer Grundzustand ein ($r(O-H) = 1.6\text{\AA}$ und $r(N-H) = 1.06\text{\AA}$). Die Bindungsenergie weicht für den SCC-TB, wie aus Tab. 19 ersichtlich, um etwa 6 kcal/mol von dem experimentellen Wert von $E_B = 20.6\text{kcal/mol}$ [62] ab. Auffallend ist aber, daß der O-H Abstand für einige Parameterwerte überschätzt wird. Ein großer Wert für r_0^{DX} scheint mit einem großen Wert für r_0^{DH} nicht kompatibel. Da sich in den vorigen Untersuchungen ein Wert von $r_0^{DH} = 3.0$ als angemessen herausgestellt hat, die Dichtekompression r_0^{DX} aber noch nicht eindeutig festgelegt wurde, bietet sich nun hier der Wert $r_0^{DX} = 7$ an, da für größere r_0^{DX} der Abstand $r(O-H)$ massiv überschätzt wird.

Desweiteren wurden die Bindungsenergien einiger Systeme untersucht, die durch schwache und auch starke Wasserstoffbrücken gebunden sind.

Diese sind in Tabelle 20 wiedergegeben, im Vergleich mit den experimentellen Werten, wie in [62] zitiert. Die Ergebnisse für die GGA Rechnungen sind etwas besser als für die LDA Rechnungen, dies liegt aber hauptsächlich an den veränderten Kompressionsradien. Für GGA erhält man hier einen mittleren absoluten Fehler von $\Delta E = 3.9\text{kcal/mol}$ für die in der Tabelle aufgelisteten Moleküle. Die Vergrößerung der Kompressionsradien r^{DX} , r^{DH} und r_0^H verschlechtern diesen Wert. Für die in der Tabelle aufgeführten Kompressionsradien erhält man mit LDA einen Fehler von $\Delta E = 5.7\text{kcal/mol}$, mit GGA beträgt er bei gleichen Kompressionsradien $\Delta E = 5.3\text{kcal/mol}$. Diese Ergebnisse sollen mit den Resultaten quantenchemischer semi-empirischer Methoden verglichen werden. Akzeptable Ergebnisse für Wasserstoffbrücken werden hauptsächlich mit den häufig verwendeten AM1 [9] und dem PM3 [10] Hamiltonian erhalten [7]. Für den AM1 Hamiltonian erhält man bei diesem Testsatz einen Fehler von $\Delta E = 6.06\text{kcal/mol}$, für den PM3 Hamiltonian einen Fehler von $\Delta E = 5.08\text{kcal/mol}$ [62]. In Zweifel ist die angegebene Bindungsenergien des Wasserdimers zu ziehen. Für den Wasserdimer wird eine um etwa 1.8 kcal/mol niedrigere Bindungsenergie angegeben, als experimentell vorhergesagt, welche oben schon zitiert wurde. Bei dem Wasserdimer sind drei Minima bekannt, das globale entspricht einer linearen Struktur

$r_0^X r_0^{DX} r_0^{DH} r_0^H$	$E_B^{H_5O_2^+}$	$E_{barr}^{H_5O_2^+}(r_1)$	$E_{barr}^{H_5O_2^+}(r_2)$	$E_B^{H_3O_2^-}$	$E_{barr}^{H_3O_2^-}(r_2)$	$r^{H_3O_2^-}$
2.30 7 2.50 2.30	23.6	3.7	11.9	28.4	5.6	1.227
2.30 7 2.50 2.40	24.6	3.5	11.7	29.3	5.4	1.226
2.30 7 2.50 2.50	25.2	3.5	11.6	29.8	5.4	1.224
2.30 7 3.50 2.40	20.7	4.3	12.5	25.6	6.2	1.237
2.30 7 3.50 2.50	21.5	4.2	12.3	26.3	6.1	1.236
2.50 7 2.50 2.30	23.6	3.5	11.4	28.4	5.2	1.230
2.50 7 2.50 2.40	24.5	3.4	11.2	29.1	5.1	1.228
2.50 7 2.50 2.50	25.2	3.4	11.0	29.8	4.9	1.227
2.50 7 3.00 2.30	21.9	3.1	10.9	26.8	4.7	1.239
2.50 7 3.00 2.50	23.1	3.6	11.5	27.7	5.3	1.234
2.30 8 2.50 2.50	24.0	3.7	11.8	28.7	5.6	1.228
2.30 8 3.00 2.30	20.4	4.3	12.6	25.4	6.4	1.238
2.30 8 3.00 2.50	22.0	4.2	12.3	26.7	6.0	1.235
2.50 8 2.50 2.40	23.2	3.6	11.5	27.9	5.4	1.233
2.50 8 2.50 2.50	24.0	3.5	11.3	28.6	5.2	1.231
2.30 9 2.50 2.30	21.5	4.1	12.4	26.4	6.1	1.234
2.30 9 3.00 2.40	20.4	4.4	12.6	25.2	6.4	1.239
2.30 9 3.00 2.50	21.1	4.3	12.4	25.9	6.2	1.238
2.50 9 2.50 2.50	23.1	3.6	11.5	27.7	5.4	1.234
2.50 9 3.00 2.40	20.2	4.2	12.1	25.1	5.9	1.242
2.50 9 3.00 2.50	21.0	4.0	11.9	25.7	5.8	1.241
exp.(ab initio)	31.8	4.6(MP2)	10.1(MP2)	26.8	12.3(MP2)	1.250
ΔF	12.0	1.0	5.0	10.0	7.0	0.04

Tabelle 18: Bindungsenergie $E_B^{H_5O_2^+}$ und $E_B^{H_3O_2^-}$ und Barrierenhöhen in $H_5O_2^+$ und $H_3O_2^-$ (beide in kcal/mol). Die Barrieren wurden bei den Abständen $r_1=2.74 \text{ \AA}$ und $r_2=2.90 \text{ \AA}$ der beiden Sauerstoffatome bestimmt. Die Barriere $E_{barr}^{H_3O_2^-}(r_1)$ verschwindet, wird deshalb nicht angegeben. $r^{H_3O_2^-}$ ist der O-H Abstand für die Wasserstoffbrücke in dem relaxierten $H_3O_2^-$ Molekül. Zum Vergleich sind die experimentellen Werte für die Bindungsenergien angegeben, und für die Barrierenhöhen die Ergebnisse der MP2 Rechnungen, wie im Text zitiert.

$r_0^X r_0^{DX} r_0^{DH} r_0^H$	$E_B^{N_2H_7^+}$	r(N...H)	$E_B^{N_2H_5^-}$	r(N...H)	$E_B^{N_2H_4OH_2^+}$	r(O...H)
2.30 7 2.50 2.30	23.7	1.301	27.6	1.335	14.4	1.526
2.30 7 2.50 2.40	24.6	1.300	28.2	1.333	15.0	1.501
2.30 7 2.50 2.50	25.4	1.300	28.7	1.332	15.6	1.491
2.30 7 3.00 2.40	22.7	1.307	26.5	1.341	13.8	1.580
2.30 7 3.00 2.50	23.5	1.307	27.0	1.339	14.3	1.545
2.50 7 2.50 2.30	23.5	1.306	27.4	1.340	14.2	1.531
2.50 7 2.50 2.40	24.4	1.306	28.0	1.339	14.8	1.513
2.50 7 3.00 2.30	21.6	1.313	25.7	1.349	13.4	1.572
2.50 7 3.00 2.40	22.4	1.313	26.3	1.347	13.6	1.585
2.50 7 3.00 2.50	23.2	1.312	26.8	1.345	14.1	1.554
2.50 7 3.50 2.50	21.7	1.317	25.5	1.352	13.7	1.840
2.30 8 2.50 2.30	22.4	1.307	26.3	1.341	13.7	1.578
2.30 8 2.50 2.40	23.2	1.306	26.9	1.339	14.3	1.541
2.30 8 2.50 2.50	24.1	1.306	27.4	1.337	14.8	1.521
2.50 8 2.50 2.30	22.1	1.312	26.2	1.347	13.5	1.586
2.50 8 2.50 2.40	23.0	1.312	26.7	1.345	14.1	1.550
2.50 8 2.50 2.50	23.7	1.311	27.2	1.343	14.6	1.530
2.50 8 3.00 2.40	21.1	1.319	25.0	1.353	13.6	1.848
2.50 8 3.00 2.50	21.9	1.318	25.5	1.351	13.8	1.836
2.30 9 2.50 2.40	22.2	1.311	26.0	1.343	13.8	1.591
2.30 9 2.50 2.50	23.1	1.310	26.5	1.342	14.3	1.548
2.50 9 2.50 2.30	21.2	1.317	25.2	1.351	13.6	1.846
2.50 9 2.50 2.40	22.0	1.316	25.7	1.350	13.6	1.596
2.50 9 2.50 2.50	22.8	1.315	26.2	1.348	14.1	1.559
2.50 9 3.00 2.50	20.9	1.322	24.6	1.356	13.6	1 1.847
ab initio	25.0	1.320	-	1.350	20.6	1.601
ΔF	5.000	0.040	-	0.030	8.0	.250

Tabelle 19: Bindungsenergien wie in den letzten Tabellen für die spezifizierten Moleküle. Angegeben sind noch jeweils die Bindungsabstände der Wasserstoffbrücke des zentralen Protons mit dem jeweiligen schweren Atom (N,O).

Molekül	GGA(2.3,7.0,3.0,2.5)	LDA (2.7,7.0,3.5.2.5)	exp
$H_2O - H_2O$	-2.9	-2.4	-3.6
$H_3O^+ - H_2O$	-21.7	-18.	-35.0
$OH^- - H_2O$	-27.8	-25.	-27.0
$H_3COH_2^+ - H_2O$	-21.4	-24.2	-27.3
$CH_3CH_3OH^+ - H_2O$	-14.1	-13.8	-24.0
$H_3CO^- - H_2O$	-19.1	-15.2	-23.9
$CHOO^- - H_2O$	-15.2	-13.4	-16.0
$CO_2H^+ - CO$	-18.4	-17.5	-20.1
$HCOOH - HCOOH$	-10.4	-8.8	-14.8
$NH_3 - NH_3$	-1.5	-0.9	-4.5
$NH_4^+ - NH_3$	-23.5	-20.5	-24.8
$NH_4^+ - H_2O$	-14.3	-13.3	-20.6
$H_2O - C_5H_5NH^+$	-10.8	-9.7	-16.1
$H_2O - CH_3NH_3^+$	-13.1	-12.0	-18.4
$H_2O - HCNH^+$	-26.5	-21.4	-27.4
$NH_3 - C_5H_5NH^+$	-13.2	-8.4	-17.3
$NH_3 - CH_3NH_3^+$	-18.9	-15.5	-21.4
$NCH - HCNH^+$	-21.5	-18.9	-26.1

Tabelle 20: Bindungsenergien (kcal/mol) einiger Wasserstoffbrücken für SCC-TB mit GGA und LDA Matrixelementen im Vergleich zum Experiment. Die Zahlen in Klammern hinter GGA und LDA geben die Kompressionsradien wieder, so wie im Text diskutiert.

des Wasserdimers. Eventuell wurde in der zitierten Arbeit die Energie eines lokalen Minimums angegeben um einen Vergleich mit dem AM1 Hamiltonian zu ermöglichen, der als globales Minimum nicht die lineare Struktur voraussagt [7].

Zusammenfassend läßt sich zu den Untersuchungen der Wasserstoffbrücken mit dem SCC-TB folgendes sagen: Der Unterschied zwischen LDA und GGA Matrixelementen ist nicht entscheidend. Dies steht im Gegensatz zu Resultaten aus ab initio Rechnungen. LDA ist auf Wasserstoffbrücken nicht anwendbar und auch die GGA Funktionale schneiden hier sehr schlecht ab. Einzig das Hybrid Funktional B3LYP scheint hinreichende Ergebnisse zu erzielen. Im SCC-TB hängen die Barrieren in einem extremen Maße von den Kontraktionsradien ab. Dies ist nicht erstaunlich, da Basissatzeffekte in diesen Systemen einen sehr großen Einfluß haben. Im großen und ganzen können Wasserstoffbrücken mit dem SCC-TB im Rahmen der Defizite der DFT Methode erfolgreich beschrieben werden.

6.4 Reaktionsenergien, Geometrien und Frequenzen für den SCC-TB bei Verwendung eines gradientenkorrigierten Dichtefunktional

Nun werden Reaktionsenergien, Geometrien und Schwingungsfrequenzen (in der harmonischen Näherung) berechnet. Durch die vorigen Untersuchungen motiviert, wird für die Kontraktionsradien gewählt: $r_0^X = 2.3a.u.$, $r_0^{DX} = 7.0a.u.$ (X= O, N, C), $r_0^X = 3.0a.u.$ und $r_0^X = 2.5a.u.$. Dabei stellte sich heraus, daß für die O-C Bindung aufgrund des gleichen Problems, das an dieser Stelle schon bei der Potentialüberlagerung aufgetaucht ist, nur die Doppel- und Einfachbindung in das repulsive Potential E_{rep} aufgenommen werden dürfen. Dadurch verschlechtert sich die Geometrie des Kohlenmonoxid und der Ameisensäure ein wenig, was aber in Kauf genommen werden muß, da sonst die Frequenzen der C=O Doppelbindung zu hoch liegen.

6.4.1 Energien

Einige repulsive Potentiale wurden verschoben, um konsistente Reaktionsenergien zu bekommen, d.h. um für alle Bindungen eine konsistente zu starke Bindung ("overbinding") zu erhalten. So zeigten NH_3 und H_2O ein zu großes 'overbinding', ebenso wie etwa die N-N und die C-N Bindung. Allerdings können die N-H und O-H Potentiale nicht verschoben werden, da das repulsive Potential sonst bei dem Abschneideradius eine künstlich erzeugte, zu große Steigung aufweist, was sich für Protonentransferreaktionen ungünstig auswirkt, da hier dann artifizielle Kräfte an den Abschneideradien auftreten. Wie in Tabelle 21 zu sehen, werden die Nullpunktsenergien im SCC-TB sehr gut wiedergegeben, so daß hier direkt mit ab

Molecule	SCC-TB	exp	DFT-GGA	DFT-LDA	SCC-TB/LSD/exp
H_2	112.6/106.0	109.0/103.3	105/103.2	113/107.5	-
CH_4	448.4/420.3	420.8/392.5	422/389.9	463/436.8	-
$HCCCH$	437.0/421.7	405.1/388.9	417/383.4	461/438.6	15.3/16.2/16.2
H_2CCH_2	601.6/570.2	562.8/531.9	574/528.1	634/600.9	31.4/31.0/30.9
H_3CCCH_3	765.9/719.1	711.7/666.3	720/660.9	794/752.1	46.8/45.5/45.5
NH_3	340.6/318.4	297.3/276.7	-/270.1	-/306.0	-
OH_2	259.9/245.9	232.2/219.3	-/207.3	-/240.8	-
HCN	358.3/348.2	311.6/301.8	-/306.2	-/346.5	10.1/9.9/9.8
CO	294.8/291.6	259.3/256.2	-/257.4	-/293.4	-
H_2CO	414.5/398.7	373.3/357.2	-/361.8	-/417.6	15.8/16.1/16.1
H_3COH	565.1/533.4	512.6/480.8	-/475.3	-/551.2	31.7/31.2/31.1
N_2	287.0/283.4	228.4/225.1	-/231.2	-/257.3	-
H_3CNH_2	634.9/595.0	581.2/542.0	-/-	-/-	39.9/39.0/39.2
O_2	142.6/140.3	120.2/118.0	-/136.8	-/174.6	-
H_2O_2	330.5/312.9	268.2/252.3	-/252.8	-/310.4	17.6/16.2/15.9
CO_2	446.4/439.5	389.1/381.9	-/392.9	-/464.3	-
N_2H_4	490.5/455.2	-/405.4	-/397.0	-/461	-

Tabelle 21: Atomisierungsenergien im Vergleich mit experimentellen Werten. Angegeben sind jeweils die Atomisierungsenergien ohne/mit Nullpunktskorrekturen. DFT-GGA (BLYP) und LDA(SVWN). Daten sind angegeben, soweit verfügbar. In der letzten Spalte sind die Nullpunktsenergien für den SCC-TB, LSD und für das Experiment enthalten.

initio Methoden verglichen werden kann. Nur die H-H und C-C Bindungen wurden energetisch nach unten verschoben, das 'overbinding' wurde dadurch erhöht. Bei der H-H Bindung mußte das repulsive Potential sogar negativ gemacht werden, da sonst aufgrund der geringen Reichweite dieses Potentials der Cut-off etwa bei der Gleichgewichtsbindungs länge liegen würde, was zu 100% zu hohen Frequenzen führt. In Tabelle 21 sind einige Atomisierungsenergien wiedergeben.

Damit zeigt der SCC-TB ein 'overbinding', das in etwa zwischen dem von LDA und GGA liegt. Eine Ausnahme hiervon ist die N-N Bindung, die ein außergewöhnlich hohes 'overbinding' zeigt. Das 'overbinding' für die X-H Bindungen liegt etwa zwischen 7-15 kcal/mol, für die Bindungen zwischen den schweren Atomen zwischen 10 und 30 kcal/mol.

In den Tabellen 22 und 23 sind die mit dem SCC-TB berechneten Reaktionsenergien von 34 Reaktionen im Vergleich mit experimentellen, DFT-GGA und DFT-LDA Werten [64] wiedergegeben.

Die mittlere absolute Abweichung von den experimentellen Werten ist für

Reaktion	SCC-TB	LSD	GGA	Exp
$CH_3CH_3 + H_2 \rightarrow 2CH_4$	18	18	29	19
$CH_3NH_2 + H_2 \rightarrow CH_4 + NH_3$	31	24	26	26
$CH_3OH + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	30	28	28	30
$NH_2NH_2 + H_2 \rightarrow 2NH_3$	53	43	44	48
$HOOH + H_2 \rightarrow 2H_2O$	76	80	77	86
$CH_2CH_2 + 2H_2 \rightarrow 2CH_4$	70	67	60	57
$CH_2NH + 2H_2 \rightarrow CH_4 + NH_3$	73	67	59	64
$CH_2O + 2H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	69	67	57	59
$NHNH + 2H_2 \rightarrow 2NH_3$	87	89	77	68
$O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$	150	127	110	125
$C_2H_2 + 3H_2 \rightarrow 2CH_4$	122	131	114	105
$HCN + 3H_2 \rightarrow CH_4 + NH_3$	93	102	81	76
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	71	93	70	63
$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	56	71	46	37

Tabelle 22: Reaktionsenergien in kcal/mol für die angegebenen Reaktionen.

den SCC-TB kleiner als bei SCF-LDA. Für ein GGA-Funktional beträgt der mittlere absolute Fehler für diesen Testsatz $\Delta E = 4.6$ kcal/mol. Auffallend ist der große Fehler der Reaktionsenergien für die beiden Ringmoleküle. Diese sind schwierig zu beschreiben, da in diesen Ringen große mechanische Spannungen auftreten. Allerdings könnte sich auch bei diesen Strukturen die Vernachlässigung der Kristallfeldterme bemerkbar machen, hier ist der Abstand zwischen den Bindungspartnern genau so groß, wie zu dem dritten Atom. Die Vernachlässigung dieser Integrale scheint nicht mehr rechtfertigbar zu sein. Werden diese beiden Reaktionen aus der Statistik genommen, so sinkt der mittlere absolute Fehler auf $\Delta E = 7.6$ kcal/mol.

Auch die Barrieren für die Rotation um Bindungsachsen werden zufriedenstellend reproduziert. In der Tabelle 24 sind die Rotationsbarrieren einiger kleiner Moleküle wiedergegeben. Gegenüber dem AM1 Hamiltonian stellt der SCC-TB eine klare Verbesserung dar. Vor allem die Rotationsbarriere in Formamid ist ein wichtiger Indikator für Beschreibbarkeit von Proteinstrukturen, da die partielle Doppelbindung auch in Polypeptiden auftritt und einen großen Einfluß auf die räumliche Struktur von derselben hat. Die Barriere in C_2H_4 kann zur Zeit im SCC-TB nicht adäquat beschrieben werden, da hierzu ein 'open-shell' Formalismus nötig ist. Bei der Rotation tritt eine bi-radikale Struktur auf. Eine DFT-GGA Rechnung (B3LYP/6-31G**) erzielt in der spinpolarisierten Version eine Barrierrhöhe von $E_B = 62$ kcal/mol, bei einer spin-unpolarisierten Rechnung wird eine

Reaktionen	SCC-TB	LSD	GGA	Exp
$CH_2CH_2 + 2CH_4 \rightarrow 2C_2H_6$	33	32	22	20
$CH_2NH + CH_4 + NH_3 \rightarrow 2CH_3NH_2$	12	20	12	12
$H_2CO + CH_4 + H_2O \rightarrow 2CH_3OH$	10	11	0	-1
$N_2H_2 + 2NH_3 \rightarrow 2N_2H_4$	-19	-4	-17	-28
$C_2H_2 + 4CH_4 \rightarrow 3C_2H_6$	67	77	58	49
$HCN + 2CH_4 + 2NH_3 \rightarrow 3CH_3NH_2$	-1	29	5	-4
$CO + 2CH_4 + 2H_2O \rightarrow 3CH_3OH$	-18	9	-14	-27
$N_2 + 4NH_3 \rightarrow 3N_2H_4$	-102	-69	-93	-107
$CH_3CH_2CH_3 + CH_4 \rightarrow 2C_2H_6$	-0.9	-3.0	-1.3	-2.6
$CH(CH_3)_3 + 2CH_4 \rightarrow 3C_2H_6$	-2.8	-7.5	-3.0	-7.5
$C(CH_3)_4 + 3CH_4 \rightarrow 4C_2H_6$	-5.5	-14.8	-4.6	-13.1
$CH_3CH_2NH_2 + CH_4 \rightarrow C_2H_6 + CH_3NH_2$	-1.9	-4.9	-3.2	-2.9
$CH_3NHCH_3 + NH_3 \rightarrow 2CH_3NH_2$	-1.7	-4.2	-2.8	-3.8
$(CH_3)_3N + 2NH_3 \rightarrow 3CH_3NH_2$	-5.1	-10.2	-6.8	-9.5
$CH_3CH_2OH + CH_4 \rightarrow C_2H_6 + CH_3OH$	-2.7	-6.5	4.7	-5.0
$CH_3OCH_3 + H_2O \rightarrow 2CH_3OH$	-3.5	-5.1	-3.1	-4.4
$CH_3CHCH_2 + CH_4 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4$	-4.3	-7.0	-5.2	-4.7
$CH_3CHO + CH_4 \rightarrow C_2H_6 + H_2CO$	-7.1	-13.5	-11.8	-10.7
$CH_3CN + CH_4 \rightarrow C_2H_6 + HCN$	-7.2	-14.0	-12.5	-14.4
$CH_2CO + CH_4 \rightarrow C_2H_4 + H_2CO$	-18.1	-21.3	-18.6	-15.0
$CH_2CHCHCH_2 + 2CH_4 \rightarrow 2C_2H_4 + C_2H_6$	-12.0	-17.2	-14.7	-11.3
$C_3H_6(cyclopropan) + 3CH_4 \rightarrow 3C_2H_6$	49.8	26.2	22.6	22.7
$C_3H_4(cyclopropen) + 3CH_4 \rightarrow 2C_2H_6 + C_2H_4$	74.7	50.1	44.8	43.9
ΔE	8.8	11.9	4.6	

Tabelle 23: Reaktionsenergien in kcal/mol für die angegebenen Reaktionen. ΔE ist die mittlere absolute Abweichung vom experimentellen Wert für alle 34 Reaktionen.

Molekül (Rotationsbarriere in kcal/mol)	SCC-TB	AM1	exp
C_2H_4	96.6	65.0	65.9
C_2H_6	2.1	1.25	2.9
CH_3NH_2	2.1	2.29	2.0
CH_3OH	1.1	1.04	1.1
Formamid	17.4	10.11	≈ 20

Tabelle 24: Rotationsbarrieren (kcal/mol) für einige kleine Moleküle

Barriere von $E_B = 100 \text{ kcal/mol}$ erhalten, zu dem das Ergebnis des SCC-TB in hervorragender Übereinstimmung steht.

6.4.2 Geometrien

In der Tabelle 32 (im Anhang) sind die optimierten Geometrien eines großen Satzes von Testmolekülen angegeben. Diese werden mit den Ergebnissen des AM1 Hamiltonian [9] und den darin angegebenen experimentellen Werten verglichen. Für den SCC-TB wurden hier 168 Bindungslängen und 66 Bindungswinkel ausgewertet. Dabei erhält man eine mittlere absolute Abweichung von den angegebenen experimentellen Werten von $\Delta R = 0.011 \text{ \AA}$ in den Bindungslängen und $\Delta \Theta = 1.71^\circ$ in den Bindungswinkeln. Bei den Bindungswinkeln wurden die Dihedralwinkel aus der Statistik ausgenommen, es handelt sich also um reine Bindungswinkel. Einzig enttäuschend ist eigentlich nur der Dihedralwinkel in H_2O_2 . Der ist in dem SCC-TB Schema 180° , sollte aber 120° betragen. In Tabelle 25 sind die mittleren absoluten Abweichungen für Moleküle bestehend aus den unterschiedlichen Atomtypen aufgelistet. Hervorzuheben ist, daß die mittlere absolute Abweichung bei den Bindungswinkeln der Moleküle, die N,C und H enthalten vergleichsweise groß ist. Dies liegt an den X-N-H Bindungswinkeln, und ist nach den vorigen Studien zu erwarten, da das Problem, das mit dem Winkelanteil der N-H Bindungen zusammenhängt, nicht vollständig gelöst ist. Eine extreme Abweichung zeigt aber der Bindungswinkel H-C-H in dem Molekül CH_2N_2 , die fast 13° beträgt. Diese Abweichung beeinflusst die Statistik maßgeblich, bei Ausschluss dieses Bindungswinkels erhält man für die Bindungswinkel der NCH Moleküle einen Wert von $\Delta \Theta = 1.5^\circ$. Dieses Molekül hat eine C_{2v} Symmetrie, also eine planare Konfiguration, während es von dem SCC-TB als nicht-planar beschrieben wird. Bei der Berechnung des Bindungswinkel der planaren Konfiguration erhält man mit dem SCC-TB 121° . Diese planare Konfiguration ist aber im SCC-TB um etwa 1 kcal/mol instabiler als eine nicht-planare Konfiguration. Dies ist ein klarer Defekt des SCC-TB, eine DFT-GGA Rechnung erzielte die planare

	$\Delta R(\text{\AA})$ (n)	$\Delta \Theta$ ($^\circ$) (m)
CH	0.01 (67)	1.17 (19)
NCH	0.01 (40)	1.71 (17)
OCH	0.013 (46)	1.53 (26)

Tabelle 25: Mittlere absolute Abweichungen, so wie im Text definiert. n und m sind die jeweilige Anzahl der Bindungslängen respektive Bindungswinkel.

Konfiguration als globales Optimum.

Diese Werte müssen mit den Ergebnissen der semi-empirischen Methoden verglichen werden. In Tabelle 26 sind die Ergebnisse der Tests mit den MNDO [8], AM1 [9], PM3 [10] und ECP-MNDO Methode, wie in der Arbeit von Kolb und Thiel [62] zusammengestellt, aufgeführt. Der Molekülsatz ist in dieser Arbeit zwar größer als der hier verwendete, aber am Beispiel des AM1 Hamiltonian wurde sogar eine Verschlechterung des Ergebnisses bei kleinerem Testsatz festgestellt, so daß hier also der SCC-TB durchaus, obwohl an einer kleineren Anzahl von Molekülen getestet, mit den genannten Methoden verglichen werden kann. Für die bisherigen Tests kann also eine klare Überlegenheit des SCC-TB über die bisherigen semi-empirischen Methoden festgestellt werden. Die Geometrien des SCC-TB sind auch im Vergleich mit den ab initio Methoden sehr gut. Dies ist damit erklärbar, daß die Repulsivpotentiale an einer DFT-GGA Methode (B3LYP) mit einem sehr guten Basissatz (6-31G**) angepasst wurden. Die Bindungslängen werden hervorragend wiedergegeben, damit scheint das Repulsivpotential sehr gut transferabel zu sein, da in dem Testsatz viele verschiedene Bindungssituationen repräsentiert sind. Allerdings ist der Winkelanteil, der nur von den Matrixelementen bestimmt wird, nicht so gut. Wie die obigen Studien gezeigt haben, wären für die verschiedenen Systeme durchaus verschiedene Kompressionsradien angebracht. Dies weist darauf hin, daß die selbstkonsistente Dichte von der Startdichte doch signifikant abweicht (gerade in der räumlichen Verteilung), was sich dann in den Bindungswinkeln bemerkbar macht.

6.4.3 Frequenzen

Hier wurden die Schwingungsfrequenzen eines großen Testsatzes von Molekülen untersucht. Diese sind in den Tabellen 33 und 34 (siehe Anhang) wiedergegeben.

Dabei wurde das Molekül H_2O_2 nicht betrachtet da hierfür nicht die richtige Grundzustandskonfiguration gefunden wurde. Zu erwarten sind starke Abweichungen bei den N-H bending Frequenzen, die Probleme sind oben ausführlich geschildert worden. Allerdings haben auch ab initio Methoden an dieser Stelle

Methode	$\Delta R(\text{\AA})$ (n=228)	$\Delta \Theta$ ($^\circ$)(m=92)
MNDO	0.015	2.69
AM1	0.017	2.01
PM3	0.011	2.22
ECP-MNDO	0.012	1.88

Tabelle 26: Mittlere absolute Abweichungen für einige semi-empirische Methoden, so wie im Text definiert. n und m sind die jeweilige Anzahl der Bindungslängen respektive Bindungswinkel.

ähnliche Probleme, DFT-GGA, MP2 und QCISD finden Frequenzen für die Inversionsschwingung von zwischen $1100 - 1180 \text{ cm}^{-1}$ [52]. In Tabelle 33 sind die Schwingungsfrequenzen eines kleinen Molekülsets, im folgenden Set 1 genannt, wiedergegeben. In 34 sind weitere Schwingungsfrequenzen von kleinen Molekülen angegeben (Set 2). Set 1 ist ein Teil eines Molekülsets, an denen Johnson et al. [52] einige Dichtefunktionale getestet haben. Gegenüber diesem Set fehlen in Set 1 Radikale, Verbindungen mit Fluor und das Wasserstoffperoxid. Der mittlere absolute Fehler von B3LYP bei diesem Set liegt bei $\Delta E = 45 \text{ cm}^{-1}$, der mittlere Fehler beträgt 13 cm^{-1} . Sämtliche Dichtefunktionale weisen einen mittleren absoluten Fehler von $\Delta E = 45 - 69 \text{ cm}^{-1}$ auf, Hartree Fock einen Fehler von $\Delta E = 250 \text{ cm}^{-1}$, und MP2 einen Fehler von $\Delta E = 153 \text{ cm}^{-1}$. Allerdings ist der Unterschied zwischen dem mittleren Fehler und dem mittleren absoluten Fehler bei den scf-Methoden gering (HF: 7 cm^{-1} und MP2: 15 cm^{-1}). Für Set 1 erhält man mit dem SCC-TB einen mittleren absoluten Fehler von $\Delta E = 96 \text{ cm}^{-1}$ und einen mittleren Fehler von 75 cm^{-1} . Dieser Fehler wird zum großen Teil durch die zu hohen Frequenzen der N-H bending Moden erzeugt. Vor allem die Moleküle NH_3 und N_2H_4 tragen stark dazu bei. Für Set 2, in dem nur eine N-H bending Mode vertreten ist, erhält man einen mittleren absoluten Fehler von $\Delta E = 62 \text{ cm}^{-1}$ und einen mittleren Fehler von 30 cm^{-1} . Dies sind auch die Fehler, die im Set 1 auftreten, wenn die Moleküle, die Stickstoff enthalten, nicht mit in die Statistik aufgenommen werden. Für alle Moleküle zusammen, also Set 1 und Set 2 (405 Frequenzen), erhält man einen mittleren absoluten Fehler von $\Delta E = 71 \text{ cm}^{-1}$ (6 %) und einen mittleren Fehler von 42 cm^{-1} (2 %). Die Abweichung von 6 % ist überaus zufriedenstellend, liegen doch die ab initio Methoden in einem Spektrum von 3-5 % [64].

Im Vergleich zu den Schwingungsfrequenzen des nicht selbstkonsistenten TB mit Potentialüberlagerung [36] sind deutliche Verbesserungen bei den Kohlenwasserstoffen auszumachen. Die Fehler der C-C Streckschwingungen sind um etwa 30 Prozent kleiner, sie weisen nun einen Fehler von etwa 10 % auf. Aber auch die Mode, die der Rotation um die C-C Einfachbindung entspricht, ist nun signifikant

besser. Die Rotationsbarriere um diese Bindung wird nun richtig wiedergegeben (siehe oben), welche im nicht selbstkonsistenten TB nur qualitativ wiedergegeben wurde.

Die C-O Streckschwingungen werden prinzipiell gut wiedergegeben, sie weisen kleine Fehler auf, allerdings sind die C-N Streckfrequenzen etwa 10% zu hoch. Dieser Fehler ist nicht behebbar. Für die C-O Bindung wurde nur die Doppel- und Einfachbindung in die Anpassung aufgenommen, deshalb sind die Streckschwingungen gut reproduziert wobei die partielle Doppelbindung etwas zu lang wird, bei den C-N Bindungen kann aber auf die partielle Doppelbindung im Fit nicht verzichtet werden, da diese eine wichtige Größe bei der Beschreibung von Biomolekülen ist. Aufgrund dessen sind die C-N Streckfrequenzen etwas zu hoch, scheinbar ist eine 100 prozentige Transferabilität der Repulsivpotentials über alle Bindungstypen nicht gegeben. Prinzipiell werden die Frequenzen unter 600 cm^{-1} schlecht beschrieben, sie sind etwa zwischen 5-20 % zu klein, ein Problem das aber auch ab initio Methoden haben [52]

Zusammenfassend lässt sich für die Dichteüberlagerung eine bessere Transferabilität des repulsiven Potentials als bei der Potentialüberlagerung feststellen. Bei letzterer ließen sich alle Bindungstypen nicht umstandslos in einem Fit integrieren. Dort war keine Anpassung des repulsiven Potentials möglich, die gleichzeitig eine gute Beschreibung von Geometrien und Frequenzen erlaubt. Es scheint also so zu sein, daß durch die Dichteüberlagerung die Steigungen und Krümmungen der Teilstücke der verschiedenen Bindungstypen besser, d.h. stetiger ineinander übergehen, sich somit bei einem kleinen Fehler in den Frequenzen in einem Fit gut integrieren lassen. Die Transferabilität der Methode kann damit verbessert werden.

7 Untersuchung von statischen und dynamischen Eigenschaften von Polyenen mit dem $O(N)$ -skalierenden TB Verfahren

Die elektronische Struktur von Kohlenwasserstoffmolekülen mit einer begrenzten Anzahl von alternierenden Einfach- und Doppelbindungen, die sogenannten Polyene, wurden aufgrund ihrer interessanten physikalisch-chemischen Eigenschaften vielfach als Modellsysteme verwendet [65]. Dabei kann an diesen Systemen das Verständnis der 'Peierls-Instabilität' [68] bei unendlich langen *trans*-Polyazetylen (tPA) Ketten vertieft werden [66].

In diesem Kapitel sollen sowohl die endlichen Ketten, als auch tPA hinsichtlich der statischen und dynamischen Eigenschaften untersucht werden.

In einem ersten Abschnitt soll eine Einführung in das Gebiet gegeben werden. In den darauf folgenden Abschnitten wird zuerst das $O(N)$ Verfahren für finite Polyene getestet und im folgenden werden statische und dynamische Eigenschaften von solitären Anregungen infinitter Ketten mit diesem Formalismus untersucht.

7.1 Solitonen in *trans*-Polyazetylen: Eine Einführung

7.1.1 *trans*-Polyazetylen

Polyazetylen ist ein lineares Polymer und kommt in zwei Konformationen vor, in *trans*-Polyazetylen (t-PA) und *cis*-Polyazetylen.

Drei der vier Kohlenstoffvalenzelektronen befinden sich in sp^2 hybridisierten Orbitalen, welche die energetisch tieferliegenden σ -Orbitale bilden. Das vierte Valenzelektron, das die Symmetrie eines p^z -Orbitals hat, ist verantwortlich für die Bildung des halbbesetzten π -Orbitals. Für den Fall equidistanter Bindungslängen zwischen den C-Atomen, wäre reines t-PA ein quasi-1-dimensionales Metall mit einem halbgefüllten Band. Solch ein System ist aber instabil gegenüber einer spontanen Symmetriebrechung (Peierls-Instabilität, [68]), die das Molekül in eine dimerisierte Konformation überführt in der benachbarte CH-Einheiten gegeneinander verschoben sind, was zu einer Alternierung in den Bindungslängen führt.

Der alternierte Grundzustand von tPA ist doppelt degeneriert. Wenn man einen Ausschnitt aus der Kette betrachtet, so sind die Konfigurationen

$$\dots C = C - C = C - C = C \dots$$

und

$$\dots C - C = C - C = C - C \dots$$

energetisch degeneriert (der Einfachheit halber wurden die H-Atome nicht abgebildet). Man spricht von den verschiedenen Phasen der Bindungskonjugation in t-PA, der A- und der B-Phase. Durch die Dimerisierung entsteht an der Fermi-Grenze eine Bandlücke und das Molekül wird zu einem Halbleiter. Neben Elektron-Loch-Anregungen sind durch den doppelt degenerierten Grundzustand weitere Anregungen möglich, nämlich Gitterdefekte, in denen die A-Phase in die B-Phase übergeht. Dies ist in einem einfachen Bild folgendermaßen darstellbar.

$$...C - C = C - C = C - C - C = C - C = C - C..$$

Diese Defekte sind über mehrere CH-Einheiten ausgedehnt und haben folgende Eigenschaften [76]:

- Sie können sich in t-PA unter Beibehaltung ihrer räumlichen Gestalt frei bewegen. Aus diesem Grund hat es sich eingebürgert, von diesen Gitterdefekten als Solitonen zu sprechen.
- Die effektive Masse dieser Quasiteilchen liegt in der Größenordnung der Elektronenmasse.
- Da ein Soliton die A-Phase von der B-Phase trennt, handelt es sich um topologische Solitonen, die nur paarweise erzeugt oder vernichtet werden können.
- Wie schon Arbeiten in den 60er Jahren zeigten [70], haben diese Solitonen einen interessanten Effekt auf das elektronische System: Wenn ein Soliton erzeugt wird, entsteht ein Zustand in der Mitte der Bandlücke.

Da dieser Zustand eine Lösung der Schrödingergleichung ist, kann er unbesetzt, einfach oder doppelt besetzt sein. Man spricht im Falle des einfach besetzten Zustandes von einem neutralen Soliton, sonst von geladenen. Solitonen haben demnach ein umgekehrtes Spin-Ladungsverhältnis. Neutrale Solitonen haben den Spin 1/2 bei verschwindender Ladung, geladene Solitonen haben den Spin 0. Dieses umgekehrte Spin-Ladungsverhältnis ist ein signifikantes Merkmal der Solitonen. ESR-Experimente [71] [72] mit t-PA Proben ergaben eine schmale Resonanzlinie, die auf eine geringe Konzentration neutraler Defekte hinweisen. Die geringe Breite der Linie und die Lorenzsche Form deuten auf einen ungepaartes Elektron mit hoher Mobilität. Es wurde vermutet [71], daß diese Linie durch einen Gitterdefekt hervorgerufen wird.

7.1.2 Solitonenstatik: SSH, semi-empirische Methoden und ab initio

Su, Schrieffer und Heeger [73] [74] verwendeten ein Modell-Hamiltonian zur Modellierung des t-PA Systems mit folgender Gestalt:

$$H^{SSH} = H_\pi + H_\sigma + H_I$$

Diesem Hamiltonian liegt die Born-Oppenheimer-Approximation zugrunde. H_π beschreibt die Energie der π – *Elektronen* in einer tight-binding Approximation, H_σ die Bindungsenergie der Ionen durch die σ – *Elektronen* angenähert durch das Feld des harmonischen Oszillators. H_I beschreibt die kinetische Energie der CH-Gruppen. Die Auslenkung der n-ten CH-Gruppe gegenüber einer äquidistanten Kette längs der Molekülachse wird durch die Koordinate u_n beschrieben, wobei für die nicht dimerisierte Kette $u_n = 0$ gilt. In der perfekt dimerisierten Kette sind alle CH-Gruppen um u_0 gegeneinander verschoben, und es gilt:

$$u_n = (-1)^n u_0$$

Mit Hilfe von Methoden mit Greenschen Funktionen konnten SSH den Grundzustand dieses Hamiltonian für den ideal dimerisierten Fall und für den Fall, daß sich auf der Kette ein Soliton befindet, berechnen. Für das Soliton wurde zur Lösung des Hamiltonian folgende Testfunktion angenommen:

$$u_n = u_0 \tanh(n/L)$$

L gibt die Breite des Solitons in jede Richtung an.

Die Rechnung brachte folgende Ergebnisse:

- Der oben beschriebene Zustand in der Mitte der Bandlücke wurde als Lösung dieses Hamiltonians gefunden. Das Orbital ist um den Defekt räumlich lokalisiert, und entsteht mit dem Soliton.
- Die Solitonen (quasi-Teilchen) Masse wurde zu $M_s = 5m_e$ (m_e : Elektronenmasse) bestimmt
- Die Aktivierungsenergie, die nötig ist, um das Zentrum des Solitons von einer CH-Gruppe auf die nächste zu verschieben wurde zu 0.002 eV bestimmt.
- Die Solitonenbreite L und die Ruhe (Konformations)-Energie E_s des Solitons hängen stark von den für den Hamiltonian gewählten Parametern ab. Je nach Parameterwahl bewegt sich L zwischen 5 und 9 CH-Einheiten, E_s variiert zwischen 0.3 und 0.6 eV.

MNDO Rechnungen, die alle Valenzelektronen mit einbeziehen [67] bestätigten die tanh - Form des Defekts und ergaben L=3. Ab-initio Rechnungen [69] fanden ebenfalls den Zustand in der Mitte der Bandlücke und berechneten die Ruheenergie des Solitons zu $E_s = 0.4$ eV.

7.1.3 Experimentelle Untersuchungen neutraler Solitonen in t-PA

Mit dem zur Verfügung stehenden $O(N)$ TB-Hamiltonian können nur elektrisch neutrale Systeme mit abgeschlossenen Schalen behandelt werden. Darüberhinaus ist das $O(N)$ -Verfahren nur für Systeme mit abgeschlossenen Schalen implementiert. Deshalb werde ich mich im Folgenden auf die Diskussion der Experimente mit neutralen Solitonen beschränken. Bei Heeger et al [76] findet man eine Übersicht über die Physik der geladenen Solitonen in t-PA und ähnlichen Polymeren.

Geladenen Solitonen müssen nach Heeger et al in PA künstlich erzeugt werden. Dies kann entweder durch Dotierung oder durch photoinduzierte Anregung eines Elektron-Loch-Paares geschehen [76]. Im Gegensatz dazu entstehen neutrale Solitonen in PA beim Übergang von cis-PA zum Isomer t-PA. Man findet in jeder Probe neutrale Solitonen in geringer Konzentration vor [76].

Neutrale Solitonen sind dem Experiment durch ihren ungepaarten Spin zugänglich, der die Messung einer magnetischen Suszeptibilität und ihrer Temperaturabhängigkeit möglich macht. Die magnetische Suszeptibilität folgt dem Curieschen Gesetz ($\kappa \propto 1/T$). Dies ist ein Indiz für einen lokalisierten Spin. Weiter konnte nachgewiesen werden, daß diese Quasi-Teilchen mit Spin $1/2$ tatsächlich elektrisch neutral sind. Die geringe Breite der ESR-Linie deutet auf die Mobilität des Solitons hin [71, 78]. Dieser Befund konnte durch eine Reihe von weiteren experimentellen Methoden [76] (s. 809) bestätigt werden. Die neutralen Solitonen sind unterhalb 10K unbeweglich, die Mobilität wächst von 10 bis 100 K stetig. Mit Hilfe von ENDOR (Elektron-nuclear double resonance) Experimenten war es möglich, die Struktur des Orbitals in der Mitte der Bandlücke aufzuklären. Es wurde eine räumliche Breite des auf dem Defekt lokalisierten Orbitals von etwa 7 CH-Einheiten festgestellt [76] (S. 809). Dies ist eine gute Bestätigung der SSH-Modellrechnungen.

Solitonen haben drei charakteristische Eigenschaften, die dem Experiment zugänglich sind, und deren experimenteller Nachweis eine Bestätigung für das Solitonenbild darstellten [76] (S. 810).

- Die Existenz des Zustandes in der Mitte der Bandlücke: Es wurde ein elektronischer Übergang im infraroten Bereich gefunden, dessen Energie der Energie der halben Bandlücke entspricht.
- Die Störung des Gitters durch das Soliton führt zur Ausbildung weiterer infrarot-aktiver Schwingungsmoden, die im Experiment gefunden wurden.
- Das umgekehrte Spin-Ladungsverhältnis der Solitonen konnte direkt durch Elektron-Spin Resonanz Experimente nachgewiesen werden.

7.1.4 Solitonendynamik

Wie in den vorigen Abschnitten besprochen, sind die Solitonen in tPA frei bewegliche Objekte und die Motivation für die Namensgebung war die Tatsache, daß sie während der Bewegung ihre Form beibehalten. Ihnen fehlt allerdings die Eigenschaft, Kollisionen ohne Beeinträchtigung von Geschwindigkeit und Form zu überstehen, die normalerweise mit Solitonen verbunden wird. Es gibt drei Möglichkeiten, die Bewegung von Solitonen in einer Simulation zu beobachten:

- Man versieht die Solitonen mit einer Anfangsgeschwindigkeit v_0 [79]- [81]
- In einer Kette mit ungerader Anzahl von C und H Atomen (z.B. $C_{31}H_{33}$) ist der End-Kink (das Soliton hat das Zentrum an einem Ende der Kette) energetisch ungünstiger als die Konformation mit dem Soliton in der Mitte der Kette. Startet man die Molekulardynamik mit der End-Kink Konfiguration, so wird das Soliton durch die Kette laufen, und an den Enden jeweils reflektiert werden [75] [82]
- Das Einbringen eines Elektron-Loch Paares in ideal alterniertes t-PA [75, 81]

Der dritte Fall soll kurz besprochen werden, da hierzu sehr viele experimentelle Studien vorliegen, die von der Simulation von Su, Schrieffer und Heeger [75, 76] angeregt wurden. Diese Simulation zeigte Folgendes: Wird ein Elektron-Loch Paar in t-PA injiziert, so bildet sich innerhalb von 10^{-13} s ein Soliton-Antisoliton-Paar, wobei sich Soliton und Antisoliton schnell voneinander entfernen und eine lokalisierte Schwingungsmode hinter sich lassen, die Breather genannt wird [90]. Dieser Breather ist ein gebundener Zustand des neutralen Soliton-Antisolitonpaares, der über sehr lange Zeiten stabil bleibt. Bei einer angenommenen freien Weglänge von einigen 100 CH Einheiten in den tPA Proben ist nach den Simulationen eine Lebensdauer der $S\bar{S}$ -Paare im ps-Bereich zu erwarten. Dies ist in etwa die Zeitspanne, in der die $S\bar{S}$ -Paare die Kette durchlaufen, an den Enden reflektiert werden, und nach dem Zusammenstoß rekombinieren [82] [75]. Die gemessene Lebensdauer der geladenen $S\bar{S}$ -Paare liegt allerdings im ms-Bereich ([76] s.817). Experimentell wurde gefunden, daß die Lebensdauer der Solitonen in PA mit ca. 30 Prozent trans-Anteil und 70 Prozent cis-Anteil wesentlich höher ist, als in den reinen trans-Proben. Daher wurde angenommen, daß Gitterdefekte und cis-Anteile in trans-PA die Ladungen getrennt halten und die Solitonen damit an der Rekombination hindern [85]. Paraschuk [87] interpretiert das aber anders (siehe auch [77]); Im cis-Bereich, oder überhaupt in Samples, die viele Defekte haben sind schon neutrale Solitonen enthalten. Diese dienen als Akzeptoren für die Ladung und die $S\bar{S}$ -Paare zerfallen deshalb langsam, da sie durch die Defekte fest verankert sind und somit nicht leicht rekombinieren können. Nach Paraschuk werden überhaupt nur neutrale Solitonen produziert. Geladene erscheinen dann,

wenn ein neutrales Solitonenpaar einen geladenen Defekt trifft. Kivelson und Wu haben ein Szenario für den Zerfall der $S\bar{S}$ -Paare vorgeschlagen [83]. Nach Anregung des Elektron-Loch-Paares entstehen zuerst geladene $S\bar{S}$ -Paare, die sehr schnell in neutrale $S\bar{S}$ -Paare übergehen können. Diese neutralen $S\bar{S}$ -Paare zerfallen in einen Breather-Zustand, für dessen Lebensdauer Kivelson und Wu 10^{-9} s angeben. Dies ist die Zeit, in der die experimentell gemessenen solitären Anregungen bis auf 1 % der Anfangskonzentration zerfallen sind. Diese verbleibenden 1 % geladener und neutraler Solitonen haben ein Spektrum von Lebensdauern, die wie oben erwähnt bis in den ms-Bereich reichen können. Diese Stabilität könnte nach Kivelson und Wu durch Defekte im Gitter erklärt werden, die Soliton und Antisoliton trennen und damit die Rekombination verhindern.

Neuere experimentelle Arbeiten widersprechen dem Szenario in einigen Punkten, und lassen somit die Frage der Relaxationsdynamik wieder offen erscheinen [87, 88]. Zwei Typen von Defekten haben großen Einfluß auf das Absorptionsverhalten von tPA. Gitterdefekte, die während der Herstellung der Proben und des Isomerisierungsprozesses entstehen, und Defekte, die durch Oxidation in gealterten Proben entstanden sind. Hier wurden PA-Filme mit geringer Konzentration von Gitterdefekten präpariert, die stabil gegenüber Oxidation sind. Die durchschnittliche Kettenlänge lag zwischen 100 und 200 Å, was in etwa 40-80 CH-Einheiten entspricht. Im Gegensatz zu den vorigen Experimenten ergaben sich folgende Befunde:

- Es wurde nur das Absorptionsspektrum neutraler Solitonen gemessen, geladenen Solitonen wurden durch Photoproduktion nicht erzeugt.
- Die Konzentration der neutralen Solitonen war wesentlich höher als in den vorhergehenden Messungen.
- Die Konzentration der Solitonen sinkt mit steigender Temperatur, aber im Gegensatz zu vorangehenden Messungen waren sie für Temperaturen größer 100K noch vorhanden und sogar bis 300K nachzuweisen. Die durchschnittliche Lebensdauer wurde zu 0.1 ms abgeschätzt.

In den vorangehenden Arbeiten wurden in Proben mit vielen Defekten überhaupt keine neutralen Solitonen nachgewiesen. In stark oxidierten Proben wurden sowohl neutrale als auch geladene Solitonen nachgewiesen, wobei die neutralen für Temperaturen größer 100K verschwanden. Daraus kann man folgenden Schluß ziehen: In Proben mit wenigen Defekten werden durch Photoabsorption nur neutrale $S\bar{S}$ -Paare erzeugt. Geladenen $S\bar{S}$ -Paare werden nur in oxidierten Proben festgestellt. Geladene Solitonen treten nur auf, wenn ein neutrales Soliton in einer oxidierten PA-Probe einen geladenen Defekt trifft. Das Auftreten des für geladene Solitonen typischen Absorptionsspektrums ist also ein Indiz für die Defektkonzentration in der Probe.

Wir haben folgendes Bild:

Durch Photoabsorption wird in einer sehr reinen trans-PA Probe ein Elektron-Loch Paar erzeugt, das in ein neutrales $S\bar{S}$ -Paar übergeht. Das neutrale $S\bar{S}$ -Paar rekombiniert aufgrund der oben genannten freien Weglänge nach Reflexion an den Molekülen innerhalb von Picosekunden in einen Breather (eventuell nach einem 'random walk'). Dieser Breather ist als oszillierender, gebundener Soliton-Antisoliton-Zustand für das gemessene Absorptionspektrum des neutralen $S\bar{S}$ -Paares verantwortlich [90]. Die Abschätzung der Breather-Lebensdauer von 10^{-9} s steht in deutlichem Mißverhältnis zu den gemessenen 0.1 ms [88]. In den reinen tPA Proben gibt es keine cis Anteile, die die lange Lebensdauer erklären könnten. Hier ist eine Erklärungslücke festzustellen, die unten mit Hilfe von Simulationen mit einem O(N) TB Verfahren zu schließen versucht wird. Auch soll die experimentell festgestellte Stabilität der Solitonen bei 300 K in diesen reinen Proben erklärt werden.

7.1.5 Soliton-Antisolitonenkollisionen und Breather

In nichtlinearen Gittern kann Energie in räumlich lokalisierten Schwingungsmoden, wie etwa den oben diskutierten Breathern, gespeichert sein und wird dann nicht dissipativ an Phononen abgegeben. Diese Breatherzustände sind aus den ϕ^4 -Modellen gut bekannt [91]. Sie sind über lange Simulationszeiten stabil und können als gebundene Soliton-Antisoliton-Zustände betrachtet werden. Kink und Antikink haben für kleine Abstände ein attraktives Potential, in dem sie relativ zueinander oszillieren können. Diese Zustände werden bei Kink-Antikink Kollisionen mit kleinen Anfangsgeschwindigkeiten gefunden. Dabei wurde beobachtet, daß bei Kollision ein gebundener Zustand entsteht, in dem sich Kink und Antikink einige Male aufeinander zu und wieder voneinander weg bewegen, bis sie sich endgültig mit entgegengesetzten Geschwindigkeiten voneinander entfernen. Zur Erklärung dieser Resonanzen wird angenommen, daß bei den Kollision eine weitere Schwingungsmode auf Kosten der kinetischen Energie angeregt wird, so daß Kink und Antikink in ihrem gemeinsamen Potential gefangen sind und zu oszillieren anfangen. Die beiden Moden haben verschiedene Frequenzen. Kink und Antikink können erst wieder aus dem Potential entweichen, wenn die Energie der zweiten Mode in kinetische Energie der Kinks rückübertragen wird. Daraus kann eine Resonanzbedingung für das Entweichen der Kinks abgeleitet werden [91]. Es werden je nach Anfangsgeschwindigkeit verschieden viele Oszillationen des Kink-Antikinkpaares im gemeinsamen Potentialtopf vor der Dissoziation gefunden. Als Kandidat für diese zweite Mode wird die sogenannte 'shape-mode' diskutiert. Diese ist eine Oszillation der Kinkbreite L , d.h. eine Oszillation der Ausdehnung der solitären Anregung um ihren Gleichgewichtswert [91]. Breather werden in tPA durch verschiedene Mechanismen erzeugt. Wie aus den nichtlinearen Feldtheorien

bekannt, gibt es eine maximale Geschwindigkeit, mit der sich solitäre Wellen ausbreiten können. So findet man mit dem SSH-Modell bei Photoproduktion eines Elektron-Loch-Paares ein sich voneinander entfernendes Soliton- Antisolitonpaar, wobei die überschüssige Energie in einen Breather abgegeben wird [75]. Ebenso findet Guinea [79] bei Überschreiten einer bestimmten Anfangsgeschwindigkeit des Solitons, daß der kinetische Energie in Form eines Breathers an das Gitter abgegeben wird. Bei Kollisionen von Soliton und Antisoliton findet er eine ähnliche Resonanzstruktur wie oben beschrieben. In den Simulationen treten zwei Oszillationen des Soliton-Antisoliton-Paares in dem gemeinsamen Potential auf, bevor es sich wieder trennt. Daher ist anzunehmen, daß, analog zu den oben beschriebenen ϕ^4 -Ketten, bei der Kollision Energie auf eine andere kollektive Mode übertragen wird und erst nach der zweiten Oszillation durch Rückübertragung die Separation ermöglicht wird. Guinea gibt nicht an auf welche Moden dafür in Frage kommt. Dies soll unten mit dem O(N) TB Verfahren untersucht werden.

7.2 Test des O(N) tight binding Modells an Polyenen und tPA

In diesem Abschnitt sollen O(N)-TB mit ab initio Rechnungen an kurzen Polyenen und tPA verglichen werden. Dabei soll vor allem der Einfluß der Größe der Lokalisierungsregionen (LRs) der Orbitale untersucht werden. Die Orbitale in einem O(N) Formalismus sind in den LRs lokalisiert, außerhalb dieser Regionen verschwinden sie. Die Wahl der Anzahl der LRs und ihrer Zentren ist willkürlich. Für die nachfolgenden Rechnungen wurde die Anzahl der LRs gleich der Anzahl der Atome im System gewählt, die LRs sind auf den Atomen (I) zentriert. Jede Region enthält dabei eine gleich große Anzahl (n_s) von lokalisierten Orbitalen (LOs), hier wurde $n_s = 2,3$ getestet. In einem tight-binding Modell kann eine LR, die an dem Atom I zentriert ist, mit der Menge der Atome $\{LR_I\}$ identifiziert werden, die zu den N_H nächsten Nachbarn des Atoms I zählen. Damit kann das lokalisierte Orbital $|\phi_i^L\rangle$ am Zentrum I durch:

$$|\phi_i^L\rangle = \sum_{J \in \{LR_I\}} \sum_l C_{Jl}^i |\alpha_{Jl}\rangle, \quad (78)$$

ausgedrückt werden, wobei die $|\alpha_{Jl}\rangle$ die atomaren Basisfunktionen des Atoms J sind, und der Index l die atomaren Drehimpulszustände s, p_x, p_y oder p_z bezeichnet. In den Rechnungen wurde das Energiefunktional nach den $\{\phi^L\}$ minimiert. Dabei wurde ein Verfahren, das auf konjugierten Gradienten beruht (CG), sowohl für die Minimierung des elektronischen Problems, als auch für die Geometrieoptimierung verwendet. Für die Minimierung des Energiefunktionals wurde für den Parameter μ ein Startwert von $\mu = 20$ eV angenommen, welcher alle 20 CG Iterationen um 1eV gesenkt wurde um schließlich den Wert anzunehmen, für den

sich die korrekte Gesamtladung ergibt. Da das System während der Geometrieoptimierung strukturellen Veränderungen unterworfen ist, welche sich teilweise in einer Änderung des chemischen Potentials niederschlagen, muß dieser Parameter während der ganzen Simulation nachjustiert werden.

Bei Geometrieoptimierungen wurden alle Freiheitsgrade relaxiert. Alle unten beschriebenen Moleküle blieben in einer planaren Konfiguration. Die C-H Bindungslängen betragen 1.12 Å in guter Übereinstimmung mit Ref. [35]. In der Tabelle 27 sind die Gleichgewichtsgeometrien einiger Polyene wiedergegeben, wie sie mit der O(N) Methode unter Verwendung von drei Orbitalen pro LR ($n_s = 3$) und ($N_H = 2$) vorausgesagt werden. Zum Vergleich sind ab initio Rechnungen mit einer double-zeta (DZ) Basis [95] und der Hartree-Fock (HF) Methode wie auch einer Dichtefunktionalmethode angegeben. In letzterer wurde das Becke Hybrid Austauschfunktional in Kombination mit dem gradientenkorrigierten Korrelationsfunktional von Lee, Yang and Parr [96] verwendet. Verglichen mit den Unterschieden, die bei diesen Systemen bei Verwendung verschiedener ab initio Methoden erhalten werden, scheinen die Ergebnisse des O(N)-TB zufriedenstellend. Speziell der Trend in der Abhängigkeit der Bindungslängen in der Kette von der Kettenlänge ist sehr gut reproduziert. Bei Vergrößerung der Anzahl n der CH Einheiten in den C_nH_{n+2} Molekülen verkleinert sich die Bindungslänge der zentralen Einfachbindung, während die der zentralen Doppelbindung sich vergrößert. Damit verkleinert sich der Wert der Bindungsalternierung Δr , die Differenz aus der Länge der Einfach- und Doppelbindung, kontinuierlich. Die Extrapolation von Δr als Funktion von n reproduziert sehr gut den korrespondierenden Wert der unendlichen $(CH)_n$ Kette.

Wie oben ausgeführt, kann die Differenz von $\tilde{E}_0$ und E_0 systematisch durch Vergrößerung von N_H auf der einen Seite, und der Vergrößerung von n_s auf der anderen Seite verkleinert werden. Hier wurde der Einfluß dieser beiden Parameter auf die geometrischen und energetischen Eigenschaften der kurzen Polyene und tPA untersucht. Für diese Systeme wird eine starke Abhängigkeit der Eigenschaften hauptsächlich von N_H festgestellt. In Tabelle 28 sind die Gesamtenergien und optimierten Geometrien dieser Systeme in Abhängigkeit der betrachteten Parameter dargestellt. Ein größeres N_H verkleinert Δr , d.h. die Länge der Doppelbindung wird verkleinert, die der Einfachbindung vergrößert. Ein ähnlicher Effekt wird durch die Elektronenkorrelation bewirkt, diese verkleinert ebenfalls Δr , während die Austauschbeiträge zur Gesamtenergie Δr vergrößern [66]. Die optimierten Geometrien und Gesamtenergien sind für gleiche N_H sehr ähnlich, sie differieren hauptsächlich für verschiedene n_s . Für alle betrachteten Parameterwerte zeigt sich die korrekte Konvergenz der Systemeigenschaften in Abhängigkeit von der Kettenlänge auf die korrespondierenden Werte in tPA.

Für Ketten mit mehr als 20 CH Einheiten konvergieren die Systeme in lokale Minima, wenn die Parameterwerte $n_s=2$ und $N_H=2$ verwendet werden. Diese

	C-C	C=C	Δr
C_8H_{10}			
HF/DZ	1.462	1.343	0.119
B3LYP/DZ	1.450	1.368	0.082
O(N)-TB	1.446	1.357	0.090
$C_{12}H_{14}$			
HF/DZ	1.460	1.345	0.115
B3LYP/DZ	1.444	1.374	0.0704
O(N)-TB	1.438	1.358	0.080
$C_{16}H_{18}$			
HF/DZ	1.459	1.345	0.114
B3LYP/DZ	1.441	1.377	0.064
O(N)-TB	1.436	1.360	0.076

Tabelle 27: Bindungslängen (in $\overset{o}{\text{\AA}}$) der Einfach- (C-C) und Doppelbindung (C=C) und die Bindungsalternierung Δr (Differenz der Einfach- und Doppelbindungslängen) im Zentrum der Polyene C_nH_{n+2} (n=8, 12, 16). Verglichen werden hier die Ergebnisse einer $\mathcal{O}(N) - TB$ Methode mit den Ergebnissen von Hartree-Fock (HF) und DFT Rechnungen. Für letztere wurde das Becke-Hybridaustauschfunktional in Kombination mit dem Lee-Parr-Young Korrelationsfunktional (B3LYP) verwendet. In beiden ab initio Rechnungen wurde eine double-zeta (DZ) Basis verwendet. Im Falle des $\mathcal{O}(N) - TB$ wurden die Parameter $N_H = 2$ und $n_s = 3$ gewählt.

$n_s=2$	$C_{12}H_{14}$	$C_{16}H_{18}$	$C_{20}H_{22}$	$C_{24}H_{26}$	$(CH)_n$
$N_H=2$					
C-C	1.441	1.438	-	-	1.438
C=C	1.358	1.360	-	-	1.358
Δr	0.084	0.078	-	-	0.080
E/n	-27.426	-26.700	-	-	-24.523
$N_H=3$					
C-C	1.431	1.429	1.429	1.428	1.428
C=C	1.362	1.362	1.363	1.363	1.363
Δr	0.069	0.068	0.067	0.066	0.066
E/n	-27.469	-26.747	-26.313	-26.024	-24.579
$n_s=3$					
$N_H=2$					
C-C	1.438	1.436	1.436	1.436	1.436
C=C	1.358	1.360	1.360	1.360	1.360
Δr	0.080	0.076	0.076	0.076	0.076
E/n	-27.435	-26.710	-26.276	-25.986	24.536
$N_H=3$					
C-C	1.431	1.430	1.430	1.430	1.430
C=C	1.362	1.362	1.362	1.362	1.362
Δr	0.069	0.068	0.068	0.068	0.068
E/n	-27.469	-26.747	-26.314	-26.025	-24.580

Tabelle 28: Optimierte energetische und strukturelle Parameter von Polyenen in der $\mathcal{O}(N) - TB$ Näherung. $(CH)_n$ bedeutet die infinite tPA Kette. E/n (eV) ist die Gesamtenergie dividiert durch die Anzahl n der C-Atome im System.

n_s	N_H	E/n (eV)
2	2	-27.839
3	2	-27.848
2	3	-27.879
3	3	-27.881
	<i>diag</i>	-27.898

Tabelle 29: Abhängigkeit der Gesamtenergie von C_nH_{n+2} für $n=12$ von N_H und n_s , berechnet für festgehaltene Geometrie. Die Gesamtenergie wurde durch die Anzahl der C-Atome geteilt. *diag* steht für direkte Diagonalisierung der Hamiltonmatrix. Um mit der direkten Diagonalisierung vergleichen zu können, wurde der Hubbardterm zu Null gewählt.

lokalen Minima sind durch eine unphysikalische Ladungsverteilung charakterisiert (siehe auch [30]). Das Problem der lokalen Minima kann durch eine Vergrößerung von n_s oder N_H umgangen werden.

In den Tabellen 29 und 30 wird die Konvergenz der Gesamtenergie $\tilde{E}_0$ mit den Parametern n_s und N_H dargestellt. Um die Ergebnisse mit Werten, die durch Diagonalisierung der Hamiltonmatrix erhalten werden vergleichen zu können, wurde der Hubbard Parameter zu $U = 0.0$ eV gewählt. Die Gesamtenergie konvergiert sehr schnell mit N_H , die Anzahl der Orbitale n_s hat hier nur einen geringen Einfluß. Schon mit $N_H = 2$ kann man eine gute Übereinstimmung erzielen, die kohäsive Energie ist hier nur 0.35% größer als die exakte (d.h. die, die bei einer Diagonalisierung erzielt wird). Wie in Tab. 29 gezeigt, ist das qualitative Verhalten von $\tilde{E}_0$ für verschiedene N_H gleich, auch wenn die Energie für $N_H = 2$ nicht vollständig konvergiert ist. Es hat sich herausgestellt, daß ein Wert $n_s=3$ angemessen ist, um das Problem der lokalen Minima zu beheben.

Die lineare Abhängigkeit der Rechenzeit von der Systemgröße wurde anhand von infiniten Ketten mit 20, 50, 100 und 200 CH Einheiten überprüft. Für diese quasi-eindimensionalen Systeme bedeutet eine Vergrößerung von n_s oder N_H um jeweils eins eine Erhöhung der Rechenzeit um etwa 50%.

In Tabelle 31 sind die energetischen und strukturellen Parameter der infiniten tPA Kette wiedergegeben. Die $\mathcal{O}(N)$ -TB Ergebnisse werden hier mit ab initio Ergebnissen verglichen [66]. Für den $\mathcal{O}(N)$ -TB werden nur die Ergebnisse für $n_s=3$ wiedergegeben. Die Resultate für $n_s=2$ sind denen für $n_s=3$ sehr ähnlich, wenn die gleiche Größe der LRs verwendet wird. In diesen Rechnungen wurden periodische Randbedingungen und eine Kettenlänge von 20 CH Einheiten verwendet. Im Falle $N_h=2$ und $n_s=2$ wurde eine Einheitszelle mit 10 CH Einheiten verwendet, da

N_H	E/CH Einheit (eV)
1	-24.679
2	-25.002
3	-25.046
4	-25.064
5	-25.073
<i>diag</i>	-25.089

Tabelle 30: Gesamtenergie pro CH Einheit der infiniten tPA Kette als Funktion von N_H für eine feste Geometrie, festes $n_s=3$ und $U_H = 0.0\text{eV}$.

Methode	C-C	C=C	Δr	u_0	ΔE (meV)	c
O(N)-TB $N_H=2$	1.436	1.360	0.076	0.023	20.9	2.495
O(N)-TB $N_H=3$	1.430	1.362	0.068	0.019	19.1	2.492
BHHLYP ^{a)}	1.424	1.350	0.074	0.021	25.4	2.44
MP2 ^{a)}	1.467	1.383	0.083	0.022	24.7	-

Tabelle 31: Energetische und strukturelle Parameter von tPA für die $O(N)$ TB Methode im Vergleich mit ab initio Methoden und Experiment. Die Energiedifferenz zwischen alternierender und equidistanter Kette, ΔE , ist in meV wiedergegeben, die geometrischen Parameter (wie im Text definiert) in Å. c ist die Gitterkonstante.

hier bei größeren Kettenlängen, wie oben angesprochen, das Problem der lokalen Minima auftritt. Das Verhalten der Gesamtenergie in Abhängigkeit des Dimerisierungsparameters u wurde untersucht. u gibt die Auslenkung eines C-Atoms projiziert auf die Kettenachse an. Das Doppelmuldenpotential, das aufgrund der zweifachen Degeneriertheit des Grundzustandes in tPA auftritt weist eine Barrierenhöhe auf, die in sehr gutem Einklang mit ab initio Rechnungen steht. Dies macht die Untersuchungen von Solitonen auf tPA mit dem $\mathcal{O}(N)$ -TB möglich.

7.3 Solitonenstatik und Breather in tPA

Die Statik von Solitonen in t-PA wurde mit Hilfe des $O(N)$ -TB Formalismus an Ketten mit periodischen Randbedingungen untersucht. Wie oben erwähnt,

erwartet man in t-PA Moleküle mit einer Kettelänge von 100-200 Å. Die Geometrieoptimierung von t-PA ergab für den O(N)-TB Formalismus eine zweite Nachbar-Distanz von 2.495 Å. Die experimentell untersuchten sehr reinen Proben enthalten bei dieser Geometrie in etwa 80-160 CH-Einheiten. Wir betrachten Kettenlängen von 40 und 100 CH-Einheiten. Zuerst sollen Rechnungen zur Solitonenstatik vorgestellt werden, die an Ketten mit 40 CH-Einheiten ausgeführt wurden.

7.3.1 Solitonenstatik

Um einzelne Solitonen auf einer Kette betrachten zu können, müsste man offene Ketten mit einer ungeraden Anzahl von C und H Atomen simulieren. Dies wären Systeme mit offenen Schalen, die mit dem hier verwendeten Formalismus in dieser Implementierung nicht behandelbar sind. In geschlossenen Ketten (Ringe, periodische Randbedingungen) ist die Erzeugung einzelner Solitonen nicht möglich, da es sich bei Solitonen in tPA um topologische kinks handelt, die in Ketten nur paarweise (Soliton und Antisoliton) erzeugt werden können. Hier werden also nur Soliton-Antisoliton Paare betrachtet. Als Bindungsalternierung Δr (Differenz benachbarter Bindungen) ergibt sich für die alternierte Konfiguration der Wert $\Delta r = 0.078$ Å. Die Solitonen wurden auf die Kette aufgebracht, in dem für den Ordnungsparameter $u(n)$ folgender Verlauf entlang der Kette vorgegeben wurde:

$$u(n) = (-1)^n u_0 * \tanh((N_1 - n)/L) * \tanh((N_2 - n)/L)$$

u_0 ist der Wert für den Ordnungsparameter für die ideal alternierte Kette. L ist die Breite des Solitons, N_1 ist das Zentrum des Solitons, N_2 das Zentrum des Antisolitons. $u(n)$ alterniert für die geraden und ungeraden CH-Einheiten. $u(n)$ wird bei Annäherung an des Solitonzentrum kleiner, wechselt dort das Vorzeichen, und wird dann wieder größer, bis es erneut den Wert u_0 erreicht. Das gleiche gilt mit umgekehrten Vorzeichen für das Antisoliton. Da $u(n)$ den Wert der Bindungsalternierung Δr bestimmt, zeigt dieses das gleiche Verhalten.

$$\Delta r = -0.078 * \tanh((N_1 - n)/L) * \tanh((N_2 - n)/L)$$

Die Optimierung dieser Ausgangskonfiguration brachte folgende Ergebnisse: Die Soliton - Antisoliton Paare sind erst ab einem bestimmten Abstand der Zentren $R = N_2 - N_1$ stabil. Wir fanden $R = 13$. Für Startkonfigurationen mit kleineren Abständen wurde als Ergebnis der Optimierung der alternierte Zustand gefunden. Für $R > 13$ blieben die Paare stabil, und die Solitonenbreite L stellte sich bei der Optimierung zu $L=4.3$ ein. Die Optimierung erbrachte sehr genau die tanh-Form. Der Verlauf der Bindungsalternierung und der Verlauf der tanh Funktion ist in Abb. 14 wiedergegeben.

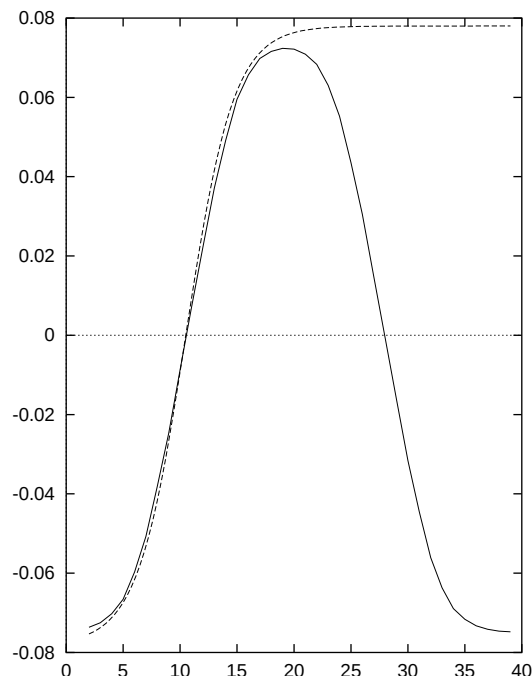


Abbildung 14: Bindungsalternierung entlang der Kette (in x-Richtung ist die Nummer der CH-Einheit aufgetragen) nach einer Optimierung. Die zweite Kurve ist ein Plot von $-0.078 * \tanh((N_1 - n)/L)$ mit $N_1 = 10.5$ und $L=4.3$

Wie oben ausgeführt, wird aus MNDO -Rechnungen eine Breite $L=3$ erhalten, im SSH-Modell die Breite $L=7$.

Da das $O(N)$ Verfahren nicht mit Zuständen arbeitet, die Eigenzustände des Hamiltonian sind, können hier keine Aussagen über den Zustand in der Bandlücke, über die Bandlücke oder über sonstige elektronische Eigenschaften außer über die Gesamtenergie des elektronischen Systems gemacht werden. Alle Rechnungen im $O(N)$ Formalismus wurden mit lokalisierten Orbitalen durchgeführt, die eine Ausdehnung von zwei Nachbarn vom Orbitalzentrum aus gerechnet haben. Dabei werden pro lokalisierter Region drei Orbitale verwendet.

Bei der Optimierung und der Dynamik werden Konfigurationen durchlaufen, die teilweise große Änderungen im Parameter η nach sich ziehen. Für die alternierte Kette ergibt sich beispielsweise ein Wert für η von $\eta=2.7$ eV. Die Konfiguration mit einem Soliton-Antisoliton- Paar zieht einen η -Wert von ca. 2.3 eV nach sich. Deshalb muß während der Optimierung, und vor allem während der MD-Simulationen, η ständig nachgeregelt werden. Dies wird so durchgeführt, daß die Gesamtladung während der Simulation konstant gehalten wird. Da den verschiedenen Konfigurationen unterschiedliche elektronische Zustände entsprechen, (im alternierten Zustand ist tPA ein Halbleiter, im Zustand mit einem Soliton-

Antisoliton ist ein elektronischer Zustand in die Mitte der Bandlücke gerückt), ist eine große Variation von η beim Durchlaufen der verschiedenen Konfigurationen zu erwarten. Nach jedem Ionenschritt wird η nachgeregelt. Da η den Betrag der Ladung des Systems regelt, wird also nach jedem Ionenschritt die aktuelle Ladung mit dem Sollwert verglichen, und η proportional zur Ladungsdifferenz verändert. Dabei hat sich ein Proportionalitätsfaktor von etwa 1-2 bewährt.

Ein Problem für den Formalismus stellt der Zerfall und das Entstehen von $S\bar{S}$ -Paaren dar. Hier muß η innerhalb weniger Ionenschritte seinen Wert um 0.4 eV verändern (erhöhen oder verringern). Dies ist in der nötigen Feinheit nicht zu bewerkstelligen, so daß Ladungsdifferenzen von $\pm 0.1e$ entstehen können. Bei einem Proportionalitätsfaktor von 2 ist die durch die Nichtangepasstheit von η induzierte kurzzeitige Ladungsdifferenz (3 Iterationen) auf $\pm 0.08e$ minimiert. Wird der Proportionalitätsfaktor noch größer gewählt, so wird das System instabil, da auf Ladungsschwankungen mit einer zu großen Änderung von η reagiert wird. Dies macht sich in der Gesamtenergie stark bemerkbar. Sie macht Sprünge von $\pm 0.01eV$. Da die Differenz zwischen stabilen und instabilen $S\bar{S}$ -Paaren genau in dieser Größenordnung liegt, ist der Fehler von entscheidender Bedeutung für den weiteren Verlauf der Simulation. Der Fehler lässt sich nicht durch Verkleinerung der Schrittweiten verringern, sondern nur durch eine Verbesserung der Konvergenz der elektronischen Energie. Während des Zerfalls sind pro Ionenschritt sehr viele CG Schritte zur Minimierung des elektronischen Systems nötig (100-200), für die restlichen Bereiche der Dynamik reichen im Schnitt 50 CG Schritte aus. Es wurde ein Konvergenzkriterium von $2 * 10^{-7}$ eV gewählt, für welches die Energieerhaltung gut gewährleistet ist. Im Mittel benötigt eine Simulation damit 60 CG-Schritte pro Ionenschritt bei einer Schrittweite von 15 a.u. Bei einer Schrittweite von 30 a.u erhöht sich dieser Wert auf 85 CG-Schritte.

7.3.2 Breatherdynamik

Das neutrale SS -Paar hat für kurze Abstände ein attraktives Potential, stabil sind die Paare erst ab einem bestimmten Abstand der Solitonenzentren zueinander.

Wenn nun eine Molekulardynamik mit einer Startkonfiguration mit $R \leq 11$ durchgeführt wird, so werden die Solitonen aufeinanderzulaufen, und sich gegenseitig annihilieren. Im Verlauf der Dynamik wird eine lokalisierte Schwingungs-mode beobachtet, die universell für dieses System zu sein scheint und die auch bei Kollisionen von Solitonen und der Dynamik bei finiten Temperaturen auftritt, wie unten besprochen. Aus diesem Grund soll diese lokalisierte Anregung hier im Detail untersucht werden.

Für eine Startkonfiguration mit $L=4.3$ und $R < 13$ werden die Solitonen sich aufeinander zu bewegen, da sie sich in einem gemeinsamen attraktiven Potential befinden. Beim Aufeinandertreffen werden sie versuchen durcheinander hindurch

zu laufen. An dieser Stelle wird eine überschossene Konfiguration beobachtet, die Bindungsalternierung erreicht an dieser Stelle einen Wert von $\Delta r = 0.15 \text{ \AA}$, der viel größer als der Wert der ideal alternierten Kette Δr_0 ist. An dieser Stelle ist die potentielle Energie sehr hoch, so daß die Solitonen sich wieder gegenseitig abstoßen, um auseinander zu laufen. Im Prinzip kann man hier eine periodische Oszillation erwarten. Breather sind demnach Solitonenpaare, die durch ihr wechselseitiges attraktives Potential aneinander gebunden sind und darin oszillieren. Somit können Solitonenpaare bei einer Kollision stetig in Breather übergehen. In Abb. 15 ist ein Dynamik über 73 fs für die genannte Startkonfiguration gezeigt. Die Solitonen kollidieren drei Mal, die überschossene Konfiguration wird zwei Mal durchlaufen, bis die Anfangskonfiguration wieder erreicht wird. Das gezeigte Muster wird im weiteren Simulationsverlauf identisch reproduziert. Diese Simulation wurde über 2ps durchgeführt, ohne daß eine nennenswerte Änderung in diesem Muster zu verzeichnen wäre. Durch die Nichtlinearität des Gitters bleibt die Schwingungsmoden stark lokalisiert, Dispersion tritt während der 2ps nicht erkennbar auf. Die nicht am Breather beteiligten CH-Einheiten schwingen mit kleiner Amplitude um ihre Ruhelage. Diese Schwingung ist ein optische Mode, da jeweils benachbarte CH-Einheiten gegeneinander schwingen, was man daran erkennen kann, daß die Bindungsalternierung periodisch kleiner und größer wird, d.h. sich der nächste Nachbar-Abstand periodisch verkleinert und vergrößert. Um sicher zu gehen, daß diese Mode keinen Einfluß auf den Breather hat (bzw. es sich hier nicht um die gesuchte Mode handelt, in der die Breatherenergie zwischen Zerfall und Wiederentstehen zwischengespeichert wird), wurde eine Simulation durchgeführt, in der alle nicht am Breather beteiligten CH-Einheiten festgehalten wurden. Hier wurde das identische Bild erhalten. An dem Breather scheinen daher nur die Atome um die Solitonzentren beteiligt zu sein. Die gleiche Situation wurde für eine längere Kette mit 100 CH Einheiten durchgeführt, mit dem gleichen Ergebnis. Auch wurde die Bewegung der Atome auf die Molekülachse eingeschränkt, was ebenfalls zu dem selben Ergebnis führt. Auch die Kombination von den Beschränkungen der Freiheitsgrade ändert das Bild nicht. Für die Breatherdynamik sind also nur die direkt am Breather beteiligten CH-Einheiten und die Bewegung in Molekülachsenrichtung ausschlaggebend.

Die Anfangskonfiguration wird erst nach drei Zusammenstößen wieder erreicht und nicht, wie zunächst zu vermuten wäre, nach einer Schwingungsperiode. Die zwei Solitonenkonfigurationen zwischen der Startkonfiguration und der wieder hergestellten Startkonfiguration nach 73 fs entsprechen Solitonenpaaren mit einem Abstand R , der kleiner als der Anfangsabstand ist. Da die potentielle Energie der Solitonenpaare mit R wächst, muß Energie an eine andere Mode abgegeben worden sein. Es stellt sich die Frage, in welche Mode diese Energie transferiert werden könnte.

Solche Resonanzen sind aus anderen Simulationen bekannt, etwa aus Simula-

tionen mit dem SSH-Hamiltonian [90]. Für den SSH-Hamiltonian wurden bei Solitonenkollisionen unabhängig von der Anfangsgeschwindigkeit Resonanzen gefunden, bei denen die Solitonen zwei Mal kollidierten, ehe die Anfangskonfiguration ('2-bounce') wieder hergestellt wurde [79]. Im Gegensatz dazu wurden bei Simulationen des ϕ^4 Modells 1,2,3...-bounces gefunden, abhängig von der Anfangsgeschwindigkeit [91]. Im Rahmen des ϕ^4 Modells werden diese Resonanzen dadurch erklärt, daß Energie nach der ersten Kollision auf eine interne Mode transferiert wird. Diese Energie kann nur in kinetische Energie der Solitonen zurückgeführt werden, wenn eine bestimmte Phasenbeziehung der zwei Moden vorliegt. Die zwei Moden sind demnach durch die Oszillation der Solitonen in ihrem gemeinsamen attraktiven Potential und durch eine zweite interne Mode charakterisiert.

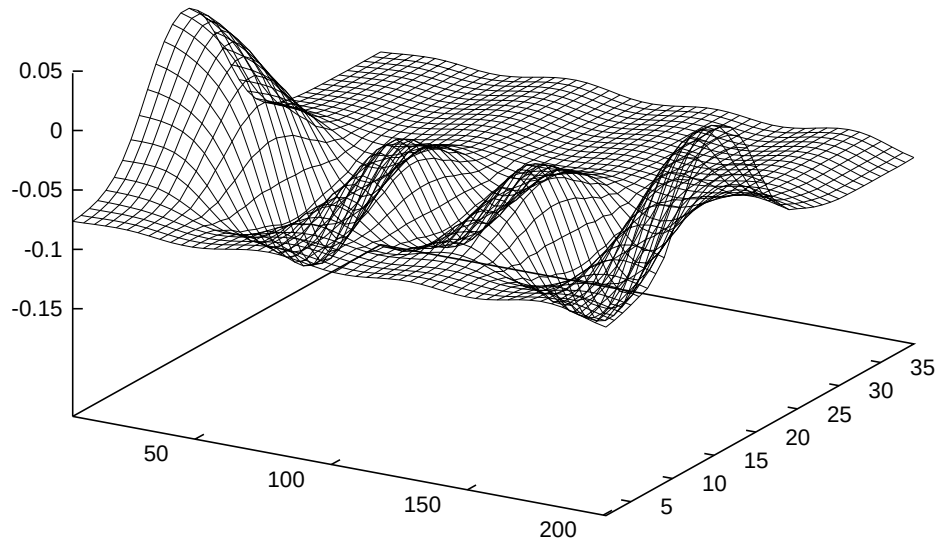


Abbildung 15: Dynamik aus einer Startkonfiguration mit $R=9$ (siehe Text). Auf der z-Achse ist die Bindungsalternierung $\Delta r(\text{\AA})$ aufgetragen versus der Simulationszeit (200 Zeiteinheiten entsprechen 73 fs) und den CH-Einheiten (1-40).

Diese zweite Mode soll im Folgenden charakterisiert werden. Dazu wurde eine sogenannte 'shape' Mode untersucht. Diese Mode zeichnet sich durch eine Oszillation des Solitonenpaares aus, wobei die Solitonenbreite L oszilliert. Auf diese Mode kann im Prinzip die nach der Kollision fehlende Energie übertragen werden.

Die 'shape' Mode kann angeregt werden, wenn eine MD-Simulation eines stabilen Solitonenpaares (d.h. $R \geq 13$) mit einem Startwert der Solitonenbreite von $L \neq 4.3$ durchgeführt wird. Dann oszilliert das Solitonenpaar um seine Gleichgewichtsbreite $L=4.3$. Die Simulation mit der Anfangsbedingung $L=5.3$ und $R=15$ ist in der Abb. 16 zu sehen. Hier ist die Bindungsalternierung im Verlauf der Simulationszeit gezeigt. Die Oszillation der Solitonenbreite ist auf der Abbildung gut zu erkennen. Die Abb. 17 zeigt den Verlauf der potentiellen Energie für diese Mode. Die Oszillationen der Energie für die oben genannten Auslenkungen betragen 0.03-0.06eV, die Schwingungsdauer der 'shape'-Mode beträgt in etwa 21fs.

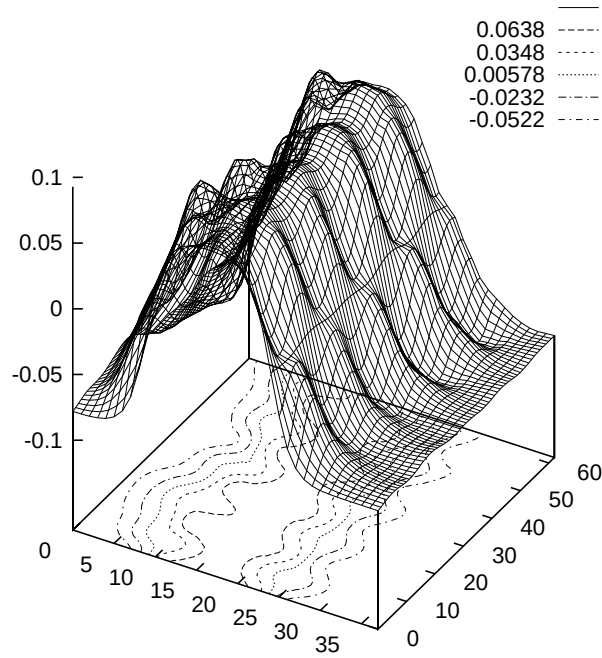


Abbildung 16: 'shape'-Mode des Soliton-Antisoliton Paares. Aufgetragen ist die Bindungsalternierung $\Delta r(\text{\AA})$ über der Simulationszeit (1-63) und den CH-Einheiten (1-38). Eine Zeiteinheit entspricht in dieser Abbildung 1.45 fs

Einen Hinweis darauf, daß die 'shape'-Mode bei der Kollision wirklich angeregt wird, wird aus folgender Untersuchung erhalten. Es wurde die Gestalt des Solitonenpaares im Verlauf der Kollision verfolgt. Die Gestalt des Paares läßt sich zu jedem Zeitschritt durch die oben angegebene tanh-Form beschreiben. Beim Zerfall wird nun der Abstand R kleiner, aber auch die Solitonenbreite L größer. Einige

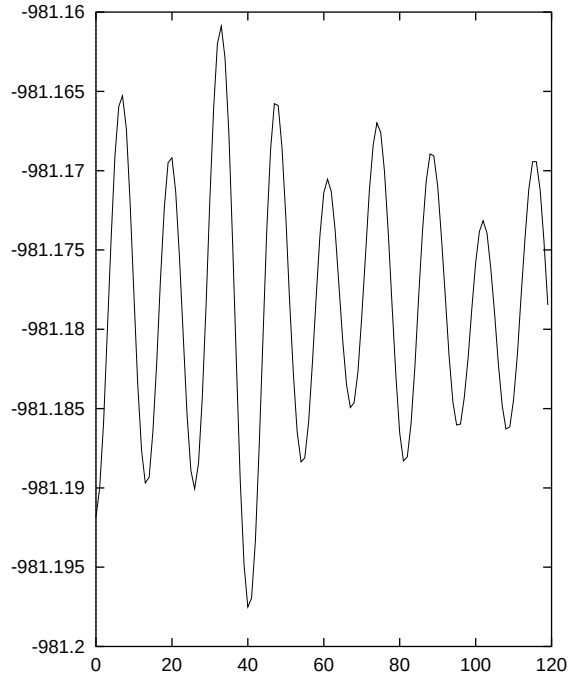


Abbildung 17: Potentielle Energie (eV) der 'shape'-Mode des Soliton-Antisoliton Paares. Eine Zeiteinheit entspricht in dieser Abbildung 0.73 fs

'snapshots' der Dynamik sind in Abb. 18 gezeigt. Die Konfiguration, die nach etwa 50 Iterationen (18fs) durchlaufen wird, ist in der Abbildung mit '+' gekennzeichnet, die durchgezogene Linie ist die tanh Funktion mit einer Solitonenbreite von $L=5$ und Abstand $R=3$.

Somit wird das Solitonengpaar beim Zerfall deformiert und damit vermutlich die 'shape'-Mode angeregt. Dies läßt sich anhand der potentiellen Energie verfolgen (Abb.19). Folgt man der potentiellen Energie während des '3-bounce' Prozesses, so wird bei etwa 12 fs die Konformation mit minimaler potentieller Energie, die alternierte Struktur, passiert. Danach wird beim ersten Maximum der potentiellen Energie die überschossene Konfiguration erreicht, und bei 27 fs wird das erste Breathermaximum erreicht, also ein Solitonengpaar mit sehr kleinem Abstand R . An diesem Punkt fehlt, verglichen mit dem Ausgangszustand, 0.06 eV in der potentiellen Energie, welche in kinetische Energie übergegangen ist. Dieser Energiebetrag muß in die interne Mode übergegangen sein und wird am Zeitpunkt 38fs wieder rückübertragen, da zu diesem Zeitpunkt die potentielle Energie der Startkonfiguration wieder erreicht ist. Allerdings ist die Konfiguration nach 38 fs eine überschossene Konfiguration. Daher ist diese Konfiguration instabil, und der gleiche Zyklus wird wiederholt, bis nach 73 fs die Startkonfiguration wieder erreicht ist. Es sieht so aus, als ob die 'shape' Mode nach 12 fs beim

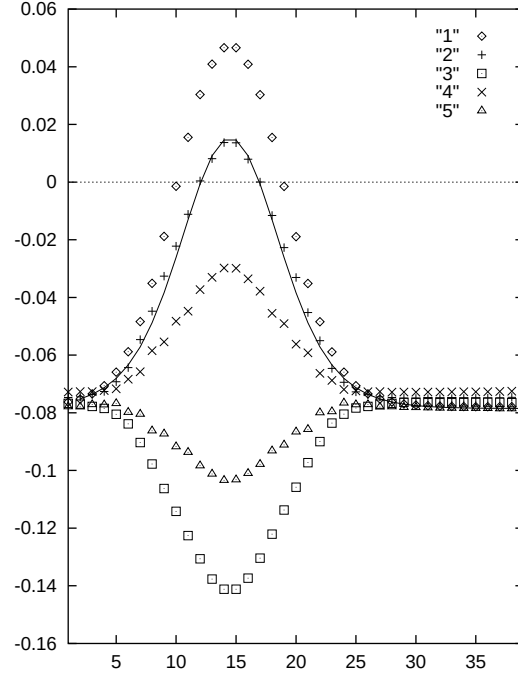


Abbildung 18: 'shnapshots' der Dynamik bei den Zeitpunkten 0 fs (Kurve 1) und 18fs (Kurve 2). Die dritte Kurve gibt die erste überschossene Konfiguration wieder, die vierte das erste Maximum der Bindungsalternierung nach dem Zerfall, also das neu entstandene Solitonenpaar, und die fünfte Kurve entspricht der Konfiguration nach 36.5 fs. Aufgetragen ist die Bindungsalternierung über den CH-Einheiten. Die durchgezogene Kurve ist durch den tanh mit $R=3$ und $L=5$ (siehe Text) definiert.

Durchgang durch die alternierte Konfiguration angeregt würde. Dabei wird der Energiebetrag von etwa 0.06 eV auf diese Mode übertragen. Diese Energie wird beim nächsten Durchgang durch die alternierte Konfiguration nach 32 fs wieder zurückübertragen. Dazwischen liegen 20 fs, was etwa der Periode der 'shape' Mode entspricht. Es wird also bei der ersten Kollision die Energie auf die 'shape' Mode übertragen und nach einer Breatherperiode zurückübertragen. Da aber zu diesem Zeitpunkt der Breather in die überschossene Konfiguration läuft, wiederholt sich der Vorgang. Beim nächsten Zyklus läuft der Breather zu dem Zeitpunkt an dem die Energie rückübertragen wird auf die Startkonfiguration zu, die dann nach 73 fs Simulationszeit erreicht wird. Danach wiederholt sich das Szenario. In den nachfolgenden Simulationen zu Solitonenkollisionen taucht dieses Muster immer wieder auf, unabhängig von der Geschwindigkeit, mit der die Solitonen kollidieren. Die Periode der Breatherschwingung wie auch die Periode der 'shape' Mode scheint für einen großen Energiebereich harmonisch zu sein, da sonst die

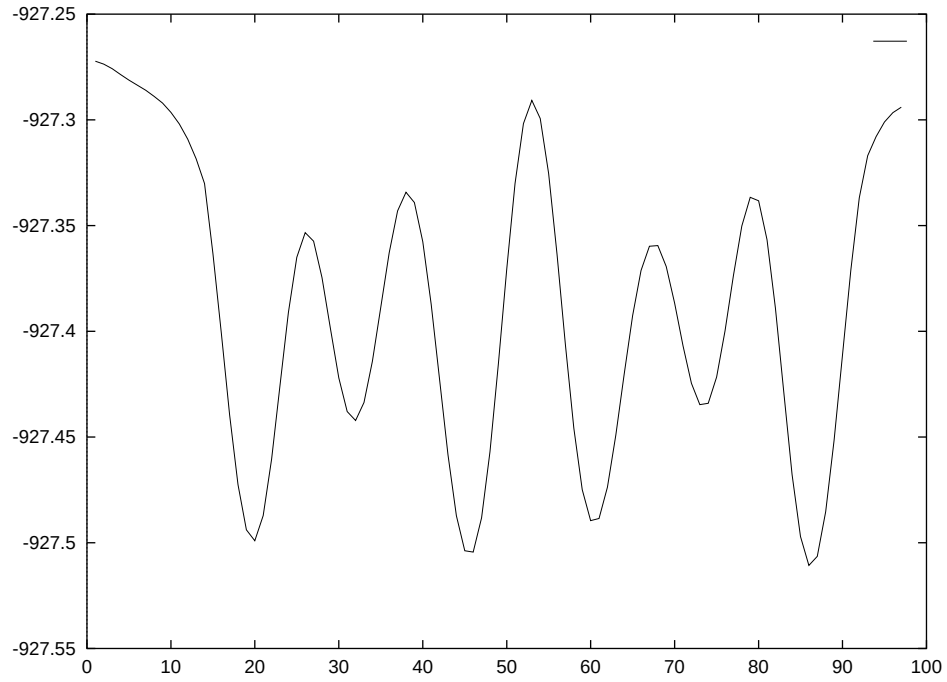


Abbildung 19: Potentielle (adiabatische) Energie (eV) des Breathers während der Simulationszeit von 73 fs. Eine Zeiteinheit entspricht 0.73 fs.

gleiche Phasenbeziehung für verschiedene Energien nicht erklärbar scheint.

7.4 Kollisionen

Nun sollen Kollisionen von Solitonen betrachtet werden. Hier wird grundsätzlich eine tPA Kette mit 100 CH Einheiten (in den Abbildungen werden meist nur Ausschnitte der Kette gezeigt) und periodischen Randbedingungen verwendet. Der Zeitschritt zur Integration der Bewegungsgleichungen beträgt jeweils 30 a.u. Bei der Untersuchung von Kollisionen von Solitonen tauchen die gerade beschriebenen '3-bounce' Prozesse für alle untersuchten Kollisionen auf. Breather entstehen bei diesen Prozessen auf dreierlei Art:

- Wie Guinea [79] gezeigt hat, ist die Geschwindigkeit der Solitonen nach der Kollision v_f signifikant kleiner als die Geschwindigkeit v_i vor der Kollision. Bei der Kollision wird dem Solitonenpaar Energie entzogen, welches in einem Breather lokalisiert ist, den die Solitonen nach der Kollision hinter sich zurücklassen.
- Wenn die Anfangsgeschwindigkeit v_i der kollidierenden Solitonen kleiner als eine bestimmte kritische Geschwindigkeit v_c ist, so kollidieren die Solitonen wie im obigen Beispiel, und können nicht mehr auseinander laufen. v_c ist für den hier besprochenen Hamiltonian $v_c < 20\text{km/s}$. Mit dem SSH Hamiltonian werden kritische Geschwindigkeiten $v_c < 10\text{km/s}$ gefunden [79].
- Für die Solitonen existiert eine maximale Ausbreitungsgeschwindigkeit v_{max} . Wenn ihre Anfangsgeschwindigkeit v_i größer als diese Geschwindigkeit ist, $v_i > v_{max}$, so werden sie sofort auf die maximale Geschwindigkeit abgebremst und ein Breather wird emittiert. Für Geschwindigkeiten $v_i \leq v_{max}$ können sich Solitonen verlustfrei ausbreiten.

In Abb. 20 ist eine Kollision gezeigt, bei der zwei Solitonen mit einer Anfangsgeschwindigkeit $v_i > v_c$ aufeinandertreffen. Gut sichtbar ist der '3-bounce' Prozess. Generell werden hier für alle Anfangsgeschwindigkeiten nur '3-bounce' Prozesse gefunden. Dies deutet darauf hin, daß das wechselseitige Potential der Solitonen (s.o.) für diesen Geschwindigkeitsbereich harmonisch ist, wie auch das Potential der 'shape' Mode, die scheinbar alle in diesen Bereich fallenden Energien zwischenzeitlich aufnehmen kann und somit jeweils die gleiche Phasenbeziehung gilt. Ein ähnliches Verhalten ist aber auch von dem SSH Hamiltonian bekannt. Guinea beschreibt die Universalität von '2-bounce' Prozessen: 'The solitons are then repelled, move away, stop, and collide again; after two bounces they regain their shape and separate. This process seems to be independent of the initial velocity of the soliton' [79]. Im Gegensatz dazu wird für ein einfaches 'Step-Potential' Modell ein '3-bounce' Prozess beschrieben [81]. Hier wurden allerdings keine Kollisionen untersucht, aber für zwei weitere Möglichkeiten der Initiation einer Solitonendynamik, der Injektion eines Elektron-Loch Paares oder eines Elektronenpaares, wird ein '3-bounce' Prozess gefunden.

Die Anfangsgeschwindigkeit ist in Abb. 20 größer als die maximale Geschwindigkeit v_{max} , so daß jedes Soliton einen Breather emittiert. Die Breather haben ihre Maxima in der Abbildung an den CH-Einheiten $N=30$ und $N=1$, so daß der Breather in der Mitte der Abbildung, dessen Zentrum in etwa auf $N=15$ liegt, von zwei weiteren Breathern flankiert wird. Die Breather am Rand haben eine etwas kleinere Amplitude als der zentrale Breather. Interessant ist auch, daß Solitonen die Breather passieren können. Dies ist in der Abbildung ab dem Zeitpunkt $t=45$ zu erkennen. Hier läuft ein Soliton durch den Breather hindurch, nach dem Passieren ist der Breather 'oben' auf dem Soliton zu erkennen. Zudem, was in der Abbildung schlecht wahrnehmbar ist, setzt sich der zentrale Breather fort, die Solitonen lassen diesen nach der Kollision hinter sich. Nach diesem Prozess sind in dem System also drei Breather und ein sich auseinanderbewegendes Solitonpaar, das durch die periodischen Randbedingungen der Simulation an den Rändern wieder aufeinander trifft, dort reflektiert wird und dort ebenfalls einen Breather hinterläßt. Diese Generierung von Breathern wird noch einmal bei den Simulationen mit finiter Temperatur $T > 0$ diskutiert.

Da hier nur Simulationen durchgeführt wurden, bei denen die beiden Solitonen mit verschiedenen Anfangsgeschwindigkeiten v_i mit einem Anfangsabstand $R=50$ voneinander gestartet wurden, ist die Abschätzung der Geschwindigkeiten v_c und v_{max} schwierig. Für v_c kann nur ausgesagt werden, daß es kleiner als 20 km/s ist. Für alle v_i wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit innerhalb der Strecke, die durch 20 CH Einheiten vorgegeben ist, auf unter 60 km/s abgebremst werden. Somit ist v_{max} durch $v_{max} \leq 60 \text{ km/s}$ abschätzbar. Die Dynamik für eine Anfangsgeschwindigkeit $v_i = 4.5 \text{ km/s}$ ist in Abb. 21 wiedergegeben. Man kann erkennen, daß die Solitonen hier den '3-bounce' Prozess nicht mehr verlassen. Beim Verlassen müssten sie neben einem Minimum an kinetischer Energie noch Energie für einen Breather übrig haben, der aufgrund der inelastischen Kollision immer hinter den Solitonenebenen nach der Kollision zurückgelassen wird. Die Oszillationen, die am Rand der Abbildung bei $N=21$ zu sehen sind, stellen keinen Breather dar, sondern eine optische Mode. Bei dieser Mode schwingen die 'geradzahligen' und 'ungeradzahligen' CH Einheiten gegeneinander. Im Vergleich zu dem zentralen Breather ist die Amplitude klein. Diese optische Mode interagiert nicht mit den Solitonen, wie oben ausgeführt, sondern überlagert sich linear mit diesen.

Die Abbildung 22 zeigt die Emission eines Breathers bei großen Anfangsgeschwindigkeiten. Prinzipiell wird die Amplitude des emittierten Breathers bei wachsender Anfangsgeschwindigkeit größer.

Hier sind wieder drei Breather nebeneinander zu sehen, die Anfangsgeschwindigkeit ist jedoch wesentlich grösser als in Abb. 20, so daß die Breather am Rand

eine größere Amplitude als der in der Mitte haben. Bei der Zeiteinheit $t=65$ hat der mittlere Breather den '3-bounce' Prozess durchlaufen, und ein Solitonenpaar kann wieder entstehen, das dann im weiteren Simulationsverlauf auseinanderläuft. Interessant ist hier folgendes: Die drei Breather sind räumlich so nahe nebeneinander, daß sie miteinander wechselwirken können. Zum einen scheint der Breather am Rand der Abbildung bei seiner dritten Schwingungsperiode die Amplitude vergrößert zu haben, es ist möglich, daß hier auch Energie aus dem zentralen Breather übertragen wurde. Zum anderen ist aber der Wiederaufbauprozess des zentralen Solitonenpaares interessant. Dies scheint in drei Perioden in Phase mit den Breathern am Rand zu geschehen. Nach den '3-bounce' Prozess sollte das mittlere Solitonenpaar wieder auseinanderlaufen, es scheint aber zunächst wieder zu zerfallen, und sich in der Amplitude in Phase mit den Breathern am Rande 'aufzuschaukeln'. Erst im Zeitschritt $t=90$, nach drei Schwingungen in Phase mit den äußeren Breathern, laufen die Solitonen auseinander, und passieren dabei diese beiden Breather. Durch die Wechselwirkung scheint der zentrale Breather am Übergang in ein Solitonenpaar gehindert zu werden. Wichtig scheint hier aber zu sein, daß alle drei Breather in Phase sind und somit der Solitonenaufbau sukzessive gelingt.

In Abb. 23 wird die Dynamik für eine Startkonfiguration wiedergegeben, die eine geringere Anfangsgeschwindigkeit aufweist, als in Abb. 22. Somit haben die seitlichen Breather eine geringere Amplitude als in der Simulationen Abb. 22. Der Breather am Rand ist nicht in Phase mit dem zentralen Breather und so kommt es, daß zum Zeitpunkt $t=70$ der Wiederaufbau des Solitonenpaares scheitert. Insgesamt werden 4 '3-bounce' Zyklen durchlaufen, bis in Abb. 24 zum Zeitpunkt $t=210$ das Solitonenpaar wieder entsteht und im weiteren Simulationsverlauf auseinanderläuft. Zwei Dinge sind hier bemerkenswert. Zum einen kommen die drei Breather zum Zeitpunkt $t=180$ in Phase. Zum Zweiten wandern die Breather am Rand weiter in die Mitte, was auf der Abbildung gut zu erkennen ist. Interessant an den letzten drei Abbildungen ist folgendes: Wenn die Breather nicht in Phase sind, scheinen sie Energie wechselseitig übertragen zu können. Dies wurde mit Hilfe eines phänomenologischen Modells genauer untersucht. Hier wurden Ketten und Netzwerke von Breathern simuliert [92]. Dabei wurde festgestellt, daß ein Energietransport durch die Ketten oder Netzwerke bei bestimmten Phasenbeziehungen der Breather stattfindet. Wenn die Breather in Phase schwingen, so findet kein Transport statt, wenn sie nicht in Phase sind, kann Energie durch die Ketten oder Netzwerke transportiert werden. Dies wird durch die obigen Simulationen auch für Breather in tPA bestätigt. Es gibt auch eine Diskussion in der Literatur, ob sich die Breather fortbewegen können. 'Moving Breather' wurden etwa von Bang und Peyrard [93] gefunden. Ob die Bewegung der seitlichen Breather in die Mitte in diesem Sinne deuten läßt, oder ob die Breather nur ihre

Breite verändern, ist aus der Simulation schwer zu entnehmen.

7.5 Dynamik bei endlichen Temperaturen

Um die Solitonendynamik bei endlichen Temperaturen zu untersuchen, wurde ein Nose- Thermostat [94] verwendet. Als Startkonfiguration wurde ein Solitonenpaar in Ruhe auf der Kette verwendet und das System dann über eine Picosekunde aufgeheizt, wobei die Temperatur stufenweise erhöht wurde, um die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts zu jeder Temperatur zu ermöglichen. In Übereinstimmung mit dem Experiment (s.o.) bleiben die Solitonen für Temperaturen unter 10K in Ruhe, für höhere Temperaturen beginnen sie mit einer stochastischen Bewegung. Die Solitonen sind bei Zimmertemperatur stabil, die Identifikation der Solitonenpaare macht keine Schwierigkeiten, da die Änderung der Bindungsalternierung durch thermisches Rauschen um etwa eine Größenordnung kleiner ist, als die Amplitude der Solitonenpaare. Hier wurden dann alle drei Prozesse der Breathergenerierung, wie oben beschrieben, gefunden. Durch die thermischen Fluktuationen erhalten die Solitonen eine Geschwindigkeit, welche bei Überschreiten der maximalen Geschwindigkeit dazu führt, daß neue Breather emittiert werden. Zudem kommt es aufgrund der tPA Kettenlänge (100 CH Einheiten) immer wieder zu Kollisionen der Solitonen. Gerade bei niedrigen Temperaturen, d.h. bei niedrigen Kollisionsgeschwindigkeiten, werden die Solitonenpaare oft in Breathern 'gefangen'. Diese Breather haben aber eine hohe Persistenz, so daß bei hohen Temperaturen aus den Breathern wieder Solitonenpaare entstehen können. Gerade bei hohen Temperaturen kommt es oft zu einer Dissipation der Breather durch thermisches Rauschen. Dennoch wurde über eine Simulationszeit von 2ps keine Reduktion der Breatherdichte im System festgestellt. Dies liegt an der ständigen Nachproduktion von Breathern und Solitonenpaaren, die bei Energiezufuhr stetig aus den Breathern entstehen können. Dies ist im Einklang mit den oben zitierten Experimenten. In sehr reinen Proben wurden Solitonen bei Zimmertemperatur nachgewiesen, die sogar eine Lebensdauer von 0.1 ms haben. Diese kann hier nicht bestätigt werden, da nur Simulationszeiten im Picosekundenbereich möglich sind. Dennoch kann behauptet werden, daß nicht einzelne Breather diese Lebensdauer aufweisen können. Einzelne Breather haben aufgrund der Dissipation eine Lebensdauer von einigen ps. Nur der Prozess der ständigen Neuproduktion von Breathern und Solitonenpaaren kann diese Dissipation kompensieren und damit das Vorhandensein von Breathern nach Zeitspannen von Millisekunden erklären.

7.6 Fazit

Es wurden hier Kollisionen von Solitonen untersucht. Dabei wurde die inelastische Wechselwirkung der Solitonen genauer beschrieben, und eine Erklärung für den '3-bounce' Prozess gegeben. Diese Resonanzen treten immer bei Solitonenkollisionen auf, unabhängig von der Anfangsgeschwindigkeit. Desweiteren wurden verschiedene Möglichkeiten der Vermehrung von Brethern bei der Solitondynamik untersucht. Die Stabilität der Solitonen bei Zimmertemperatur wurde gezeigt, und über die Prozesse der Brethergenerierung eine Erklärung der langen Lebensdauern der Solitonen in reinen tPA Proben gegeben. Wie oben zusammengefaßt, wurde früher die lange Lebensdauer der Solitonen durch Defekte in tPA erklärt. Diese Erklärung ist aber angesichts der langen Lebensdauern in reinen Proben nicht befriedigend. Daher scheinen die hier besprochenen Simulationen eine Erklärungslücke zu füllen.

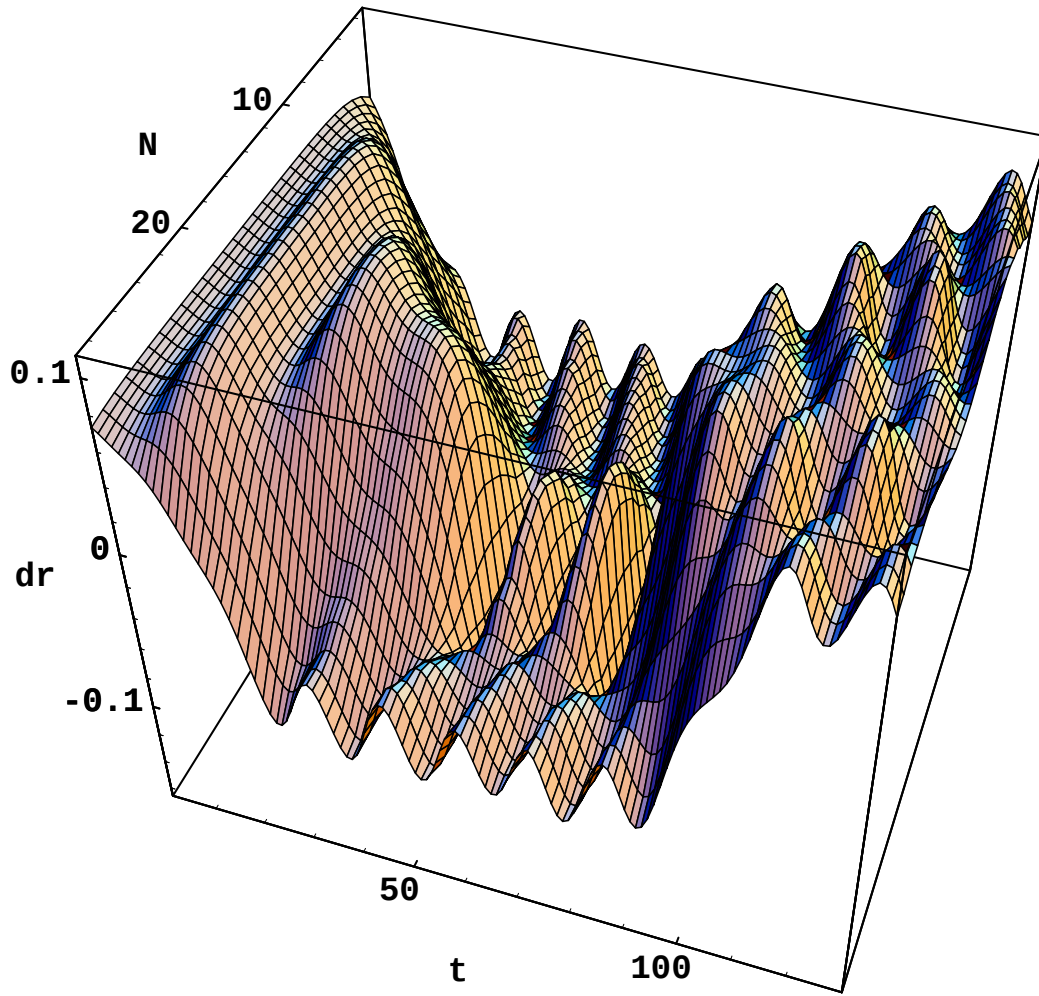


Abbildung 20: Kollision von Solitonen mit einer Anfangsgeschwindigkeit $v_i > v_c$. Aufgetragen ist die Bindungsalternierung, hier mit dr bezeichnet, die CH-Einheiten N und die Simulationszeit t . Eine Zeiteinheit beträgt hier 1.45 fs.

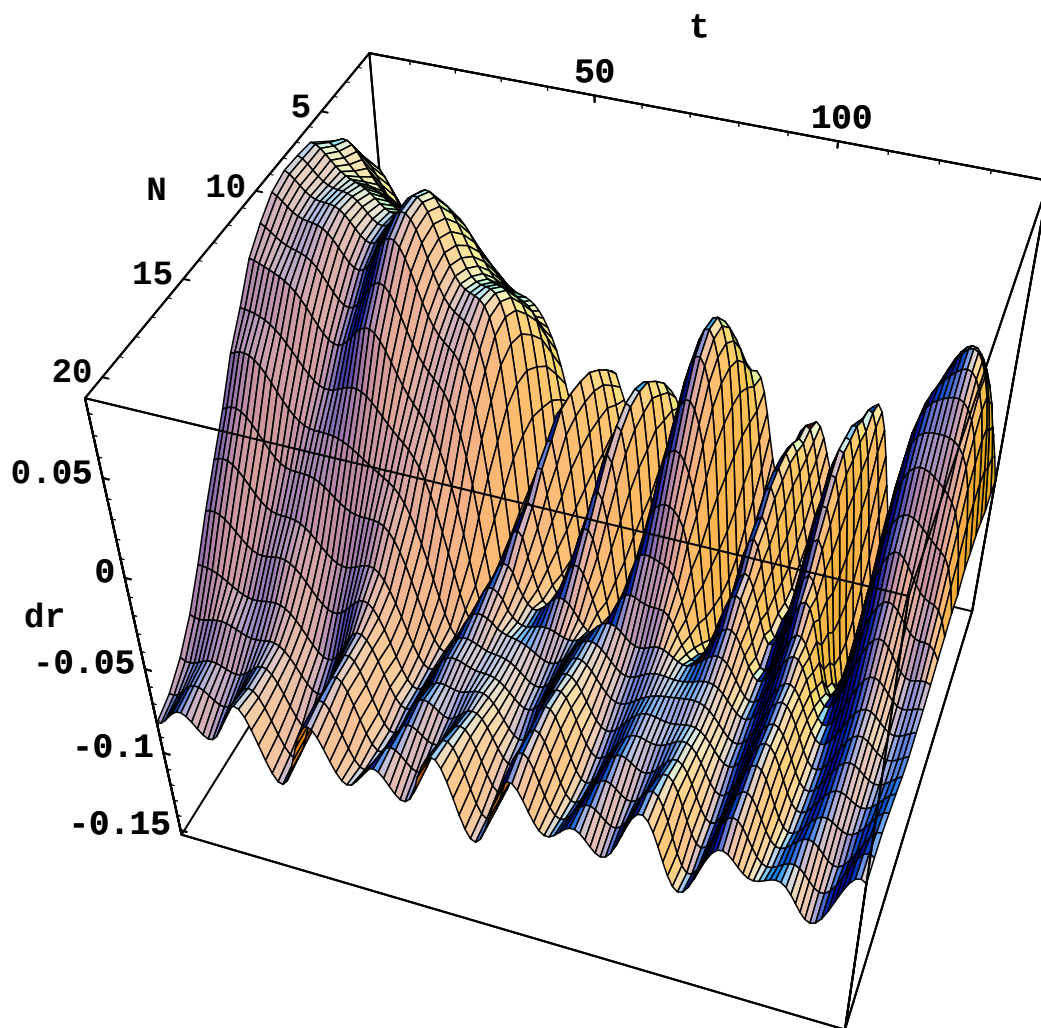


Abbildung 21: Kollision von Solitonen mit einer Anfangsgeschwindigkeit $v_i < v_c$. Aufgetragen ist die Bindungsalternierung, hier mit dr bezeichnet, die CH-Einheiten N und die Simulationszeit t . Eine Zeiteinheit beträgt hier 1.45 fs.

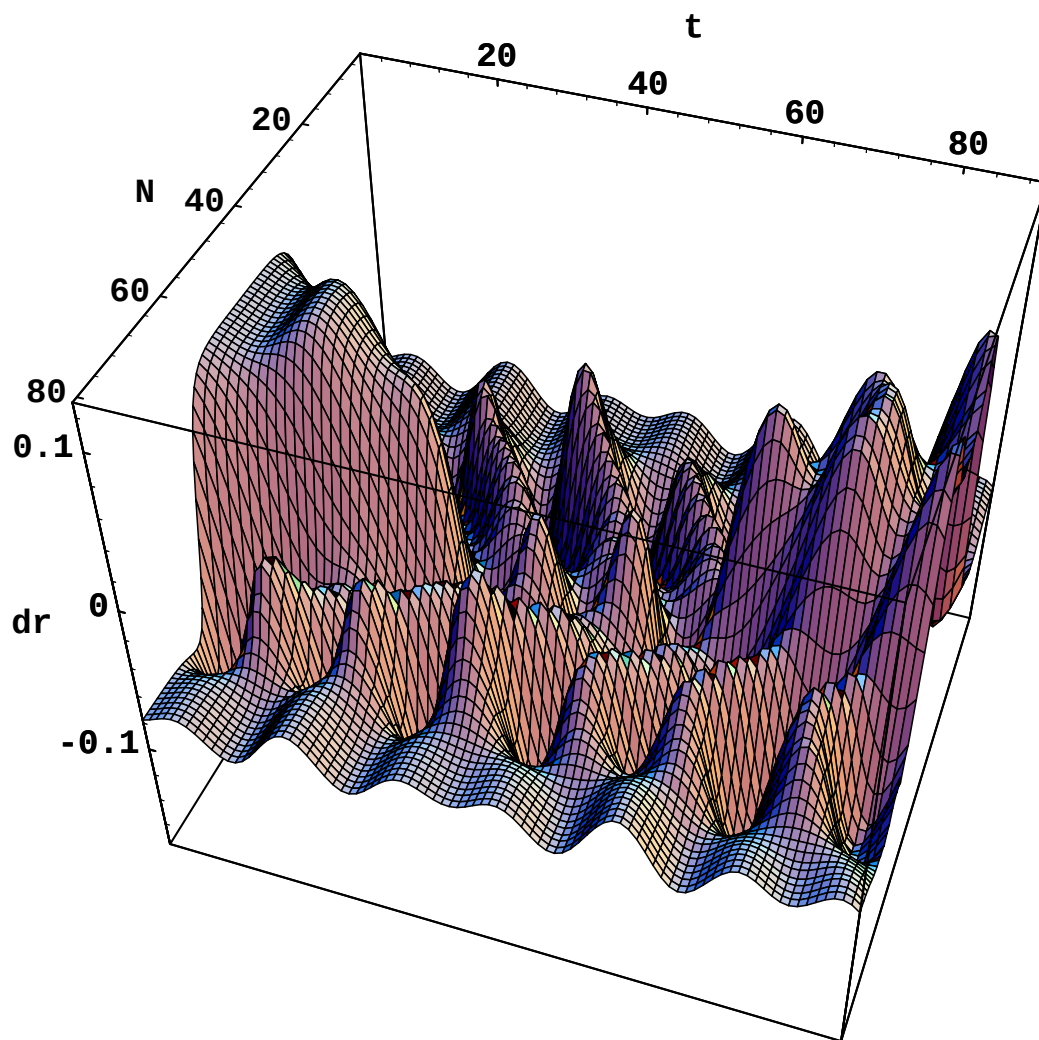


Abbildung 22: Emission eines Breathers bei einer Anfangsgeschwindigkeit $v_i > v_{max}$. Aufgetragen ist die Bindungsalternierung, hier mit dr bezeichnet, die CH-Einheiten N und die Simulationszeit t . Eine Zeiteinheit beträgt hier 1.45 fs.

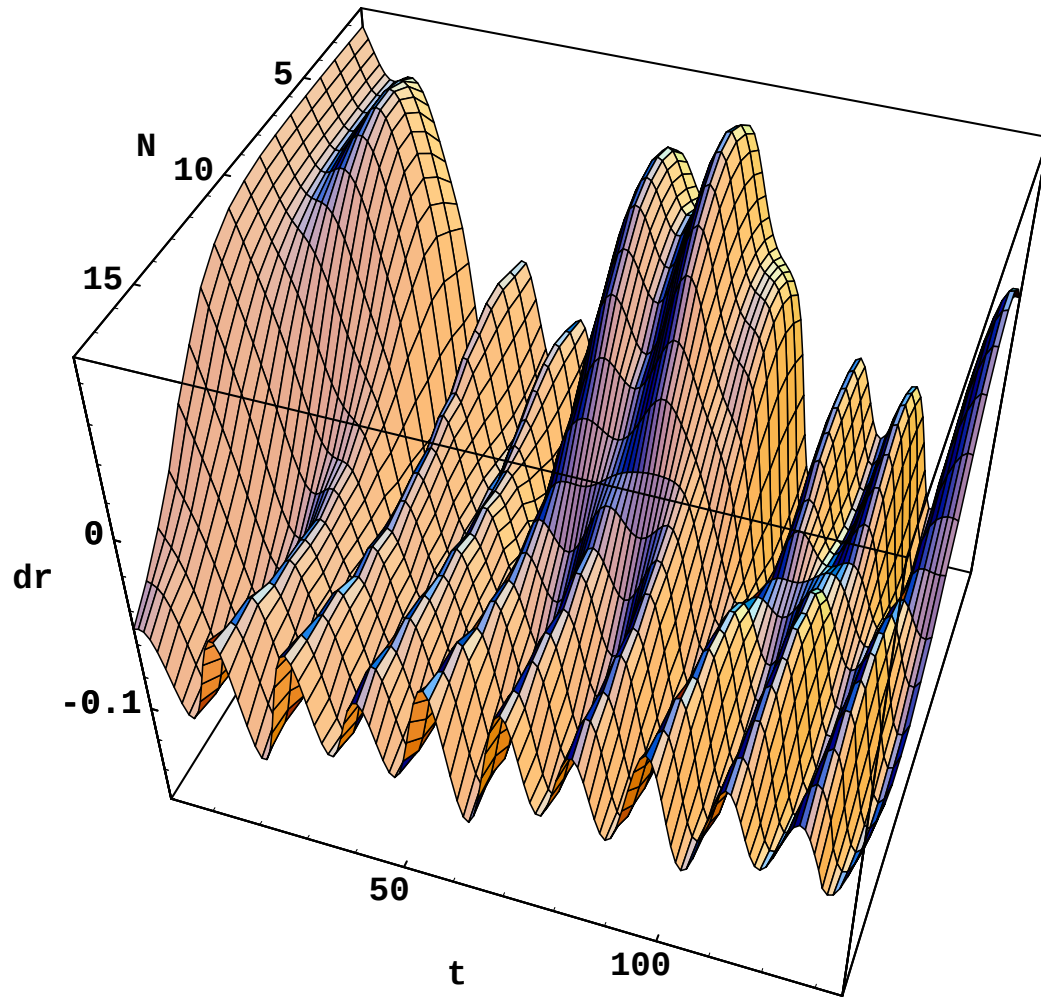


Abbildung 23: Emission eines Breathers bei einer Anfangsgeschwindigkeit $v_i > v_{max}$. Aufgetragen ist die Bindungsalternierung, hier mit dr bezeichnet, die CH-Einheiten N und die Simulationszeit t . Eine Zeiteinheit beträgt hier 1.45 fs.

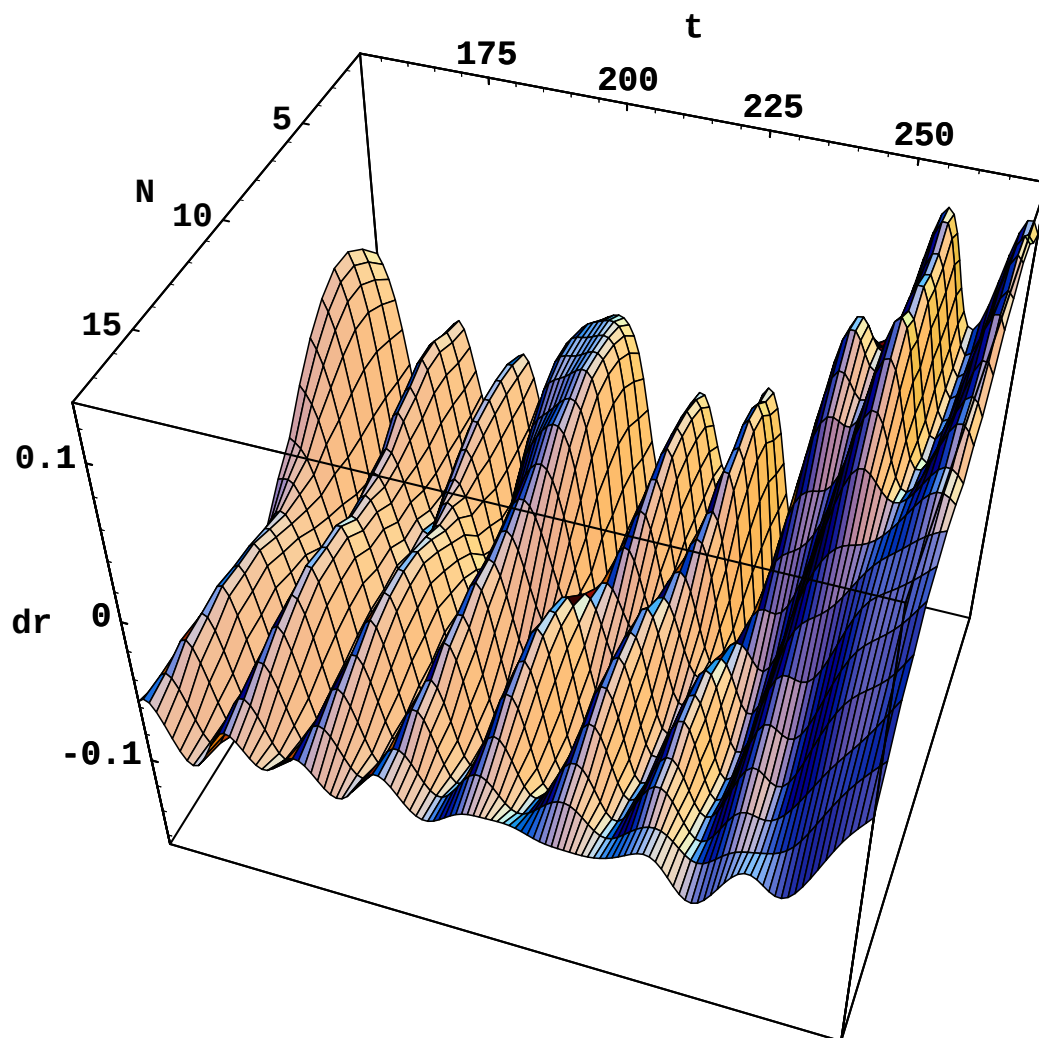


Abbildung 24: Emission eines Breathers bei einer Anfangsgeschwindigkeit $v_i > v_{max}$. Aufgetragen ist die Bindungsalternierung, hier mit dr bezeichnet, die CH-Einheiten N und die Simulationszeit t . Eine Zeiteinheit beträgt hier 1.45 fs.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines semi-empirischen Verfahrens, das die Beschreibung großer biologischer Moleküle mit guter Genauigkeit erlaubt. Dies sollte auf der Basis einer $O(N)$ tight-binding Methode ausgeführt werden. Die für die herkömmlichen *tight-binding* Verfahren übliche nicht-selbstkonsistente Lösung des Eigenwertproblems schränkt deren Anwendungsbereich jedoch stark ein. Systeme, bei denen ein signifikanter Ladungstransfer auftritt, sind mit diesen Methoden nur in Einzelfällen behandelbar. Insbesondere ist eine Beschreibung von vielen organischen Molekülen mit diesen Verfahren nicht möglich.

Deshalb wurde hier eine Erweiterung des Dichtefunktional basierten tight-binding (DF-TB) um eine Ladungs-Selbstkonsistenz ('self-consistent charge TB': SCC-TB) vorgestellt (Kap.5). Dieses Schema kann aus der Dichtefunktionaltheorie durch eine Entwicklung der Gesamtenergie in zweiter Ordnung um eine Referenzdichte (Startdichte) gewonnen werden. Um zu einer effizienten Methode zu gelangen, wurden weitere Näherungen eingeführt, die konsistent mit den Grundlagen der tight-binding Theorie sind. Damit stellt der SCC-TB eine generelle Weiterentwicklung der herkömmlichen TB Methoden dar. Die in dem Verfahren auftretenden Parameter können durch Dichtefunktionalrechnungen bestimmt werden.

In Kapitel 6 wurde eine veränderte Berechnungsvorschrift für die Hamilton-Matrixelemente des Dichtefunktional basierten TB eingeführt. Gegenüber der herkömmlichen Vorgehensweise bedeutet dies eine theoretisch konsistente Begründung der verwendeten Näherungen der Matrixelemente und führt zu einer besseren Transferabilität der Methode zwischen verschiedenen chemischen Situationen. Insbesondere die Beschreibung von Wasserstoffbrücken wurde dadurch mit guter Genauigkeit möglich.

Die in diesem Schema auftretenden Parameter wurden für die Atome Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff aus *ab initio* Rechnungen bestimmt. Die nachfolgende Berechnung von Reaktionsenergien, Gleichgewichtsgeometrien und Schwingungsfrequenzen für einen großen Testsatz organischer Moleküle zeigt die breite Anwendbarkeit und hohe Genauigkeit dieser Methode. Die Präzision der Ergebnisse erreicht nahezu die von DFT Methoden, wobei aber die Rechenzeit um Größenordnungen geringer ausfällt. Damit wird hier ein Verfahren eingeführt, das eine Behandlung großer biologischer Moleküle mit sehr guter Präzision erlaubt.

Vor allem die einfache Einbeziehung neuer Atomsorten ist hervorzuheben.

Die Parametrisierung des Schwefels ist inzwischen erfolgreich abgeschlossen [99] und in nächster Zeit sollen Phosphor und Übergangsmetalle für den SCC-TB verfügbar gemacht werden.

Die Steigerung der Effizienz des SCC-TB zur Beschreibung großer Systeme ist auf mehrere Weisen möglich:

Zum einen liegt inzwischen eine parallele Implementation dieser Methode vor. Zum anderen kann der SCC-TB, wie in Kap. 5 beschrieben, mit einem empirischen Kraftfeld kombiniert werden. Hier wird die Umgebung eines reaktiven Zentrums durch ein klassisches Kraftfeld beschrieben, das Zentrum selbst quantenmechanisch durch den SCC-TB. Für viele Anwendungen dürfte solch ein Vorgehen angemessen sein. Eine weitere Möglichkeit ist die Kombination des SCC-TB mit einem $O(N)$ Formalismus. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr aufgegriffen, inzwischen aber von M. Sternberg realisiert [100]. Hier ist in nächster Zeit die Genauigkeit dieses Verfahrens für biologische Systeme zu testen.

Am Beispiel von trans-Polyazetylen wurde gezeigt, daß mit solch einem Formalismus interessante Simulationen großer Systeme möglich sind (Kap. 7). Zur Beschreibung dynamischer Eigenschaften von konjugierten Kohlenwasserstoffketten wurde eine Kombination der $O(N)$ Methode mit einem herkömmlichen *tight-binding* Verfahren verwendet. Testrechnungen an kleinen Polyenen zeigten die Einsetzbarkeit dieser Methode in diesem Kontext. Darauf folgte eine Untersuchung der Dynamik von Brethern, neutralen Solitonen und Solitonenkollisionen auf trans-Polyazetylenketten an. Als Ergebnis dieser Studien wurde eine Erklärung für die bei den nichtelastischen Kollisionen ablaufenden Prozesse und, darauf aufbauend, für die Temperaturstabilität von Solitonenpaaren vorgeschlagen.

Durch die hier vorgestellten methodischen Fortschritte dürfte es in nächster Zeit möglich sein, viele strukturelle und dynamische Eigenschaften großer biologischer Moleküle auf einer quantenmechanischen Basis zu behandeln.

9 Anhang

9.1 Überlegungen zur Dichteüberlagerung

Hier sollen nun folgende Punkte gezeigt werden:

- 1) Die Potentialüberlagerung führt zu schlecht transferablen Repulsivpotentialen.
- 2) Die Dichteüberlagerung ist eine konsequente und konsistente Erweiterung der Potentialüberlagerung durch näherungsweise Berücksichtigung der Nichtlinearität des Austausch- und Korrelationsfunktionalen. Die Zweizentrennäherung ist auch bei diesem Vorgehen gerechtfertigt.
- 3) Die Kompressionsradien der Orbitale können durch ein Variationsverfahren gewonnen werden.
Dies gilt streng nur für die selbstkonsistenten Kohn-Sham Funktionale, aber nicht für das TB Funktional, da dieses nicht dem Variationsprinzip genügt.
- 4) Die Startdichten können in systematischer Weise an Referenzsystemen gewonnen werden.

1) Wenn sich die Startdichte als Superposition atomarer Dichten darstellen läßt, so kann man nach Foulkes und Haydock [11] das Einelektronenpotential der Kohn-Sham Gleichungen folgendermaßen umschreiben:

$$V[\rho(\mathbf{r})] = \sum_A V_A[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})] \quad (79)$$

Dabei sind die V_A atomare Potentialbeiträge der Form:

$$V_A[\rho(\mathbf{r})] = V_A^{ion}(\mathbf{r}) + V_H[\rho_A(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho_A(\mathbf{r})] \quad (80)$$

und $U[\rho(\mathbf{r})]$ ist ein Potentialbeitrag, der die Nichtlinearität des Austausch- und Korrelationspotentials enthält.

$$U(\rho) = V_{xc}[\sum_A \rho_A] - \sum_A V_{xc}[\rho_A] \quad (81)$$

Das Vorgehen der bei der Potentialüberlagerung besteht darin, $U(\rho)$ vollständig zu vernachlässigen. Da die Bandstrukturenergie das Potential $U(\rho)$ nicht enthält, wird dieser Fehler in den 'doublecounting' Termen kompensiert, also in E_{rep} . In den 'doublecounting' Termen treten folgende Terme des Austausch- und Korrelationspotentials und Energie auf:

$$- \int V_{xc}[\rho^0] \rho d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (82)$$

V_{xc} hängt nur von ρ^0 ab, da in die Matricelemente nur die Dichte ρ^0 eingeht und ist aus der Potentialüberlagerung durch

$$V_{xc}[\rho^0] = \sum_A V_{xc}[\rho_A^0]$$

bestimmt.

Wenn, wie oben beschrieben, $E_{xc}[\rho]$ um ρ^0 entwickelt wird (dies geht nur, wenn man eine Dichteüberlagerung annimmt und nicht für die Potentialüberlagerung!), erhält man für die 'doublecounting' Terme:

$$-\sum_A \int V_{xc}[\rho_A^0] \rho d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho^0] + \int V_{xc}[\sum_A \rho_A^0] \Delta \rho d\mathbf{r} + O(\Delta \rho^2) = \quad (83)$$

$$\begin{aligned} & \int \left(-\sum_A \int V_{xc}[\rho_A^0] + V_{xc}[\sum_A \rho_A^0] \right) \rho d\mathbf{r} - \int V_{xc}[\rho^0] \rho^0 d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho^0] + O(\Delta \rho^2) = \\ & \int U(\rho^0) \rho d\mathbf{r} - \int V_{xc}[\rho^0] \rho^0 d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho^0] + O(\Delta \rho^2) \end{aligned}$$

$-\int V_{xc}[\rho^0] \rho^0 d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho^0]$ geht in das repulsive Potential ein, wie oben gezeigt, $O(\Delta \rho^2)$ wird näherungsweise in den Termen zweiter Ordnung berücksichtigt. Das Problem der Potentialüberlagerung besteht darin, daß das ganze Integral $\int U(\rho^0) \rho d\mathbf{r}$ mit in das repulsive Potential aufgenommen wird. Und hier wird folgendes klar: Es treten in der Gesamtenergie Terme erster Ordnung auf. Wenn man $\int U(\rho^0) \rho d\mathbf{r}$ umschreibt als:

$$\int U(\rho^0) \rho d\mathbf{r} = \int U(\rho^0) \rho^0 d\mathbf{r} + \int U(\rho^0) \Delta \rho d\mathbf{r}$$

So ist in dem Energiefunktional der Term $\int U(\rho^0) \Delta \rho d\mathbf{r}$ enthalten, der von der Dichtevariation in erster Ordnung abhängt. Solange man eine nicht-selbstkonsistente Rechnung macht, also der Ladungstransfer vernachlässigbar ist, sind ρ und ρ^0 nicht sehr verschieden. In diesem Fall geht also in der Fehler $\int U(\rho^0) \rho^0$ in das repulsive Potential mit ein. Die Gesamtenergie wird richtig wiedergegeben.

Man kann dies auch anders darstellen: Wenn $V_{xc}[\rho]$ das exakte Potential ist, so wird in der Potentialüberlagerung das Potential $V_{xc}[\rho_0] - U(\mathbf{r})$ zur Berechnung der Matricelemente verwendet. Damit enthalten die 'doublecounting' Terme:

$$\int \left(-V_{xc}[\rho_0] + U(\rho^0) \right) \rho d\mathbf{r}$$

Das Integral über $-V_{xc}[\rho_0]$, das einen linearen Term in der Dichtevariation darstellt, wird von dem Term erster Ordnung in der Entwicklung von E_{xc} aufgehoben, übrig bleibt das Integral über $U(\rho^0)$!

Damit wird der Fehler in den Matrixelementen durch Vernachlässigung von $U(\mathbf{r})$ in der repulsiven Energie E_{rep} kompensiert. Das repulsive Potential unterscheidet sich damit aber wesentlich von dem 'richtigen' repulsiven Potential.

Prinzipiell wird jeder Fehler, der durch die Näherungen in den Matrixelementen entsteht, wieder in E_{rep} auftauchen. Seien die $V[\rho]$ das exakte Potential, $V^{TB}[\rho]$ das im TB verwendete Potential, und F der Fehler:

$$V[\rho] = V^{TB}[\rho] + F,$$

so enthält das repulsive Potential den Term:

$$- \int F \rho d\mathbf{r}$$

Somit wird jeder Fehler F zu einer mangelnden Transferabilität führen, da damit das repulsive Potential von einem linearen Term in der Dichtefluktuations $\Delta\rho$ abhängt.

Die Auswirkung der Potentialüberlagerung kann man sich am Beispiel eines Dimers klar machen, wenn man zudem vereinfacht von dem Slater- Austauschfunktional ausgeht, und Korrelationen nicht berücksichtigt. Für das Dimer, bestehend aus den Atomen A und B, enthält damit die repulsive Energie den Term,

$$\int U(\rho) \rho d\mathbf{r} = - \int (V_{xc}[\rho_A] + V_{xc}[\rho_B]) \rho d\mathbf{r} + \int V_{xc}[\rho_A + \rho_B] \rho d\mathbf{r} \quad (84)$$

Mit dem Slater-Austauschfunktional

$$V_{xc} = - \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}$$

ist klar, daß folgende Ungleichung gilt:

$$- \int (V_{xc}[\rho_A] + V_{xc}[\rho_B]) \rho d\mathbf{r} \geq - \int V_{xc}[\rho_A + \rho_B] \rho d\mathbf{r}$$

somit ist $\int U(\rho^0) \rho$ positiv. Damit wird E_{rep} in der Potentialüberlagerung langreichweitiger und vom Betrag her größer. Das Problem das dabei entsteht, ist das folgende: Meist muß man E_{rep} sehr kurz machen, um nicht Wechselwirkungen mit dem übernächsten Nachbarn zu erlauben. Dabei wird aber für Wechselwirkungen, die langreichweitiger sind als das repulsive Potential, die Fehlerkompensation aufgehoben, da die Wechselwirkung nur noch über die Bandstrukturenergie vermittelt wird, welche gerade $U(\rho)$ vernachlässigt, was dann nicht durch E_{rep} kompensiert wird. Schwierigkeiten dürfte dies bei den hochkoordinierten Festkörpermodifikationen machen, wo der nächste Nachbarabstand größer als die Reichweite von E_{rep} ist.

Sehr schlechte Ergebnisse mit der Potentialüberlagerung erhält man, wenn ein großer Ladungstransfer in einem System auftritt, oder wenn intra-molekulare Wechselwirkungen behandelt werden sollen, wie die Beispiele des Wasserdimers oder der Wasserionen gezeigt hat. Das bei den Wasserionen auftauchende Problem scheint dabei folgendes zu sein: Die O-H Bindung wird an das Wassermonomer angepasst. Die dort auftretende Ladungsverteilung ρ geht dann über $\int U(\rho^0)\rho$ in das repulsive Potential ein. Da die Ladungsverteilung in den ionischen Systemen völlig verschieden im Vergleich zu der Situation bei der Anpassung ist, ist es nicht verwunderlich, daß das repulsive Potential hier wenig transferabel ist.

Probleme gibt es auch schon bei den Systemen, die nicht-selbstkonsistent ganz gut beschrieben werden, etwa bei den Kohlenwasserstoffen. Bei den unterschiedlichen Bindungstypen (Dreifach- Einfachbindung) scheint sich die Abhängigkeit von $E_{rep}[\rho, \rho^0]$ von der Dichte ρ in den einzelnen Bindungsbereichen völlig unterschiedlich auszuwirken, was dazu führt, daß E_{rep} in den Übergängen zwischen den Bindungstypen in den ersten und zweiten Ableitungen nicht stetig ist, mit den beschriebenen Konsequenzen für die Schwingungsfrequenzen.

Nun kann gefragt werden, warum das nicht-selbstkonsistente Schema trotzdem in einigen Fällen erfolgreich auch für ionische Systeme wie etwa NaCl verwendet werden kann. Dies kann in zwei Probleme zerlegt werden. Das eine Problem betrifft die Abhängigkeit von E_{rep} von der Dichte ρ . Hierzu kann gesagt werden, daß bei der Anpassung von E_{rep} an dem Referenzsystem die Dichte ρ des Referenzsystems mit in die Anpassung eingeht. Wenn also die Systeme, für die diese Anpassung angewendet wird, ein ähnlicher Ladungstransfer zu erwarten ist wie in dem Referenzsystem, so ist auch hier das repulsive Potential anwendbar. Zum Problem wird dies nur, wenn der Ladungstransfer sich zu sehr von dem im Referenzsystem unterscheidet. Damit kann die Potentialüberlagerung durchaus auch für ionische Systeme angewendet werden. Das zweite Problem betrifft die Größe von $U(\rho^0)$. Wenn $U(\rho^0)$ klein ist, ist das Integral $\int U(\rho^0)\rho d\mathbf{r}$ vernachlässigbar. Man kann aber durchaus durch geschickte Wahl der Kompressionsradien für einen interatomaren Abstand r_{AB} das Potential in der Potentialüberlagerung so wählen, daß es mit dem richtigen Potential übereinstimmt. Damit verschwindet für diesen Abstand das Potential:

$$U(r_{AB}) = 0$$

Allerdings ist das für andere Abstände $|\mathbf{r}|$, die von r_{AB} verschieden sind, nicht der Fall. Die Abhängigkeit des richtigen Austausch-Korrelationspotentials und des Potentials in der Potentialüberlagerung von dem interatomaren Abstand ist verschieden, wie man sich leicht an dem obigen Beispiel mit dem Slater Austauschfunktional deutlich machen kann. Somit verschwindet $U(\mathbf{r})$ nicht für alle $\mathbf{r}$. Wenn aber die Bindungslängen in den betrachteten Systemen nicht sehr von r_{AB} abweichen, ist eine erfolgreiche Verwendung der Potentialüberlagerung durchaus

verstehbar. Damit werden aber auch die Probleme einsehbar, die auftauchen, wenn die Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung in einer Anpassung integriert werden soll. Dies hängt mit der Abstandsabhängigkeit von $U(\mathbf{r})$ zusammen.

Am Beispiel der O-H Bindung soll dies hier quantifiziert werden. Es wurde die Bandstrukturenergie in Abhängigkeit von dem O-H Abstand bei dem Wassermonomer berechnet. Dabei wurde die Bandstrukturenergie für eine DFT Rechnung, sowie für die Dichte- und Potentialüberlagerung an dem Abschneideradius r_{cut} von E_{rep} gleich gesetzt. Die Dichtekompression des Wasserstoffelektrons wurde zu 3.5 a.u. gewählt, die Wasserstofforbitale wurden bei Dichte- und Potentialüberlagerung mit $r_0 = 1.3$ a.u. komprimiert. Die Abweichung von der Bandstrukturenergie am Gleichgewichtsabstand der O-H Bindung beträgt im Falle der Dichtüberlagerung 0.06 Hartree, im Falle der Potentialüberlagerung 1.3 Hartree. Der Fehler ist statisch in dem repulsiven Potential fixiert, und führt zu viel zu großer Abstoßung bei veränderter Ladungsdichte bei kurzen Abständen durch das repulsive Potential. Andererseits kommt es bei Abständen $r > r_{cut}$ bei der Potentialüberlagerung zu einer Unterschätzung der Bandstrukturenergie und deshalb, da das den Fehler kompensierende E_{rep} zum Verschwinden gebracht wird, zu einer Unterschätzung der Bindungsenergie des Wasserdimers. Durch geschickte Wahl der Kompressionsradien kann die DFT Bandstrukturenergie für einen großen Bereich von Abständen gut approximiert werden, was im Falle der Potentialüberlagerung nicht gelingt.

2) Nun soll aufbauend auf der Potentialüberlagerung eine konsistente Erweiterung durch näherungsweise Berücksichtigung der Nichtlinearität $U(\mathbf{r})$ durchgeführt werden. Wird $U(\mathbf{r})$ berücksichtigt, so erhält man folgende Hamilton-Matrixelemente:

$$H_{\mu\nu}^{AB} = \langle \phi_\mu^A | T + \sum_A V_A | \phi_\nu^B \rangle + \langle \phi_\mu^A | U(\mathbf{r}) | \phi_\nu^B \rangle \quad (85)$$

Da als Basissatz komprimierte atomare Orbitale verwendet werden, können, wie bei der Potentialüberlagerung, die Dreizentrensterme vernachlässigt werden, da sich diese mit den Orthogonalisierungskorrekturen bezüglich der Kern-Orbitale innerhalb einer sinnvollen Genauigkeitsgrenze wegheben [40]. Es tragen nur Zweizentrenintegrale bis zu einer dritten Nachbarwechselwirkung bei. Somit wird aus dem zweiten Term in der obigen Gleichung:

$$\langle \phi_\mu^A | U(\mathbf{r}) | \phi_\nu^B \rangle \rightarrow \langle \phi_\mu^A | -V_{xc}[\rho_A] - V_{xc}[\rho_B] + V_{xc}[\rho_A + \rho_B] | \phi_\nu^B \rangle \quad (86)$$

In dieser Darstellung ist die Dichteüberlagerung eine konsistente Erweiterung der Potentialüberlagerung durch näherungsweise Berücksichtigung von $U(\mathbf{r})$.

Allerdings ist der nächste Näherungsschritt eher problematisch. Die Diagonalelemente werden wie bei der Potentialüberlagerung gleich den atomaren Eigenwerten gesetzt. Dabei sind bei den Kristallfeldtermen die nächsten Nachbarwechselwirkungen nicht vernachlässigbar [40].

Durch die Berücksichtigung von $U(\mathbf{r})$ in den Matrixelementen tritt dieses nicht in den 'doublecounting' Termen auf. Damit geht die aktuelle Dichte ρ nicht in das repulsive Potential ein, was zu einer erhöhten Transferabilität führen sollte. Dies wird durch Ergebnisse für die organischen Moleküle eindrucksvoll belegt. Zudem wird das repulsive Potential kurzreichweitiger und vom Betrag her kleiner. Auch dies läßt sich empirisch verifizieren.

Der SCC-TB stellt keine voll selbstkonsistente Methode dar. Es wird nur die Größe der Ladungsdichte selbstkonsistent bestimmt, nicht aber deren räumliche Gestalt. Diese muß, der Philosophie der TB Verfahren folgend, durch eine klug gewählte Startdichte dermaßen antizipiert werden, daß sie verschiedene chemische Situationen möglichs gut repräsentiert. Analytisch kann man die Bestimmung eines optimierten LCAO-Basissatzes und die Wahl einer Startdichte trennen, im praktischen Vorgehen werden beide meist zusammen optimiert.

3) Zuerst zur Optimierung eines LCAO Basissatzes: Hierzu verwenden Eschrig und Bergert [40] das Variationsprinzip. Die Dichte wird in einer Basis ϕ_μ dargestellt, je vollständiger die Basis, desto besser kann die Grundzustandsdichte in dieser Basis repräsentiert werden. Nach dem Variationsprinzip gilt für jede Dichte ρ :

$$E[\rho] \geq E[\rho_G]$$

Eine Abweichung der Dichte von der Grundzustandsdichte ρ_G führt also zu einer Erhöhung der Energie. Im Umkehrschluß kann nach einer optimalen Basis gesucht werden. Man variiert die Kompressionsradien der Orbitale r_0 so, daß die Energie ihr Minimum findet. Die dem Energieminimum entsprechenden Kompressionsradien bestimmen die optimale Basis.

Hier tritt jedoch eine Schwierigkeit auf. Das TB-Funktional, das gilt auch für den SCC-TB, ist zwar stationär, genügt aber nicht dem Variationsprinzip. Dies haben Foulkes und Haydock [11] im Detail herausgearbeitet. Damit nimmt das TB-Funktional zwar für die Grundzustandsdichte den selben Energiewert wie das KS-Funktional an, auch verschwinden die ersten Ableitungen dieses Funktional am Grundzustand, jedoch muß die Energie für eine von der Grundzustandsdichte abweichende Dichte nicht immer über der KS Grundzustandsenergie liegen. Dies relativiert die obigen Ausführungen bezüglich der Optimierung der r_0 in dem TB-Schema. Streng gilt dies nur für das KS-Funktional.

Mit dem TB Funktional ist damit keine Optimierung der Basisfunktionen möglich. Man könnte nun versuchen, aus ab initio Rechnungen optimierte LCAO Basissätze für den DF-TB zu erhalten. Es ist jedoch nicht klar, ob die so erhaltenen Basisfunktionen auch für den TB optimal wären, da die Integralnäherungen des TB die Elektronendichte und damit die Potentiale beeinflussen, was sich in einer veränderten optimale Basis niederschlagen könnte. In der Praxis hat sich die Wahl der Kontraktionsradien, und das gilt auch für die Untersuchungen dieser Arbeit, als $r_0 = 1.85r_{cov}$ bewährt (r_{cov} ist der kovalente Atomradius). Bis

auf wenige molekulare Eigenschaften ist die Wahl von r_0 innerhalb physikalisch sinnvoller Grenzen unkritisch. Eine Sonderstellung scheint einzig der Wasserstoff einzunehmen. Dies schlägt sich in Wasserstoffbrückenbindungen nieder, bei denen bekannt ist, daß sie extrem sensitiv von dem verwendeten Basissatz abhängen und in der Inversionsschwingung des Ammoniak.

Die Kontraktion der atomaren Wellenfunktionen ist deshalb nötig, da atomaren Wellenfunktionen für die in Molekülen typischen Situationen zu diffus sind. Dies ist kein Spezifikum des TB Schemas. Auch bei der Optimierung lokalisierter Basisfunktionen für ab initio Methoden tritt das Problem auf, daß für molekulare Systeme angemessenen Basisfunktionen stärker lokalisiert sein müssen, als die aus atomaren Rechnungen erhaltenen. Hier wird in empirischer Weise die Information über typische molekulare Umgebungen der speziellen Atome bei der Optimierung der Basissätze berücksichtigt ([39] S. 69). Es bietet sich bei dem TB Verfahren an, die Wahl von $r_0 = 1.85r_{cov}$ als Startwert anzunehmen, und dann ein 'Feintuning' an einem Satz geeigneter Referenzsysteme anzuschließen, die die typische Koordination der betrachteten Atomsorten aufweisen. Bei einer ab initio Theorie würde die Energie der betrachteten Moleküle in Abhängigkeit von dem Basissatz minimiert, bei dem TB Verfahren müssen, aufgrund des Fehlens eines Variationsprinzips, Eigenschaften von Molekülen wie Bindungsenergien, Geometrien etc. in Abhängigkeit von den Kompressionsradien bestimmt werden. Die optimale Beschreibung dieser Eigenschaften zeichnet dann die optimalen Kontraktionsradien aus. Diese molekularen Eigenschaften sind Funktionen der Gesamtenergie und hängen damit direkt von der Elektronendichte ab. Über die Optimierung der Eigenschaften von Molekülen wird damit indirekt die Elektronendichte optimiert.

Die Sonderstellung des Wasserstoffatoms ist auch bei der Bestimmung lokalisierter Basissätze für ab initio Rechnungen festgestellt worden ([39] S. 71,79). Um Wasserstoffbrücken in einer minimalen Basis gut beschreiben zu können ist ein Basissatz zu verwenden, der die H-Wellenfunktion für große Radien gut beschreibt. Bei dem SCC-TB macht sich dies in den vergleichsweise großen Kontraktionsradien für den Wasserstoff bemerkbar.

4) Nun muß noch die Startdichte, analog der Bestimmung der Startpotentiale bei der Potentialüberlagerung, bestimmt werden. Eschrig und Bergert [40] forderten bei der Potentialüberlagerung, daß das Kristallpotential $V(\mathbf{r})$ aus spärlichen atomaren Potentialbeiträgen V_A aufgebaut sein sollte:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_A V_A$$

Eine direkte Analogie dazu bietet sich bei der Dichteüberlagerung nicht an. Die Clusterentwicklung des exakten Potentials $V[\rho]$ ergibt in zweiter Ordnung:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} V[\rho_A + \rho_B]$$

Wie eben gezeigt, ist dies jedoch eine konsistente Erweiterung der Potentialüberlagerung, und die Vernachlässigung der Dreizentrenterme ist empirisch gerechtfertigt. Während bei der Potentialüberlagerung optimale Startpotentiale gesucht sind, werden bei der Dichteüberlagerung optimale Startdichten gesucht. Hier wird die Elektronendichte als Superposition von Elektronendichten diatomarer Systeme approximiert. Es bietet sich daher zunächst an, Startdichten zu verwenden, die die Dichte in Dimeren möglichst gut repräsentiert. Aufgrund der Näherungen der TB Verfahren müssen diese Dichten aus sphärischen atomaren Dichten aufgebaut sein. Diese atomaren Dichten können analog zur Bestimmung der LCAO Basis aus Atomrechnungen mit einem Zusatzpotential gewonnen werden.

Man erhält somit zwei Basissätze, einen Satz ϕ^D für die Dichten, einen Satz ϕ für die Orbitale. Dies ist aber auch zu erwarten. ϕ^D ist zwar eine Eigenfunktion des Hamilton-Operators

$$H = T + V[\rho_A] + \left(\frac{r}{r^D}\right)^2,$$

aber nicht des Operators

$$H = T + V[\rho_A + \rho_B],$$

der das Eigenwertproblem des Dimers bestimmt. In dem Dimerproblem treten bei der Kombination der Atomorbitale Mischterme auf, die nicht bei der einfachen Überlagerung der atomaren Dichten vorhanden sind. Somit sind die Funktionen ϕ^D nicht die Eigenfunktionen des Dimerproblems. Prinzipiell ließe sich eine optimale Startdichte über das Variationsprinzip bestimmen. Mit Hilfe des Variationsprinzips erhält man für die Energie, die mit einer Startdichte ρ_{in} ausgewertet wird:

$$E[\rho_{in}] \geq E[\rho_G]$$

ρ_G ist die Grundzustandsdichte. Der Fehler der Energie ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$E[\rho_{in}] = E[\rho_G] + \frac{1}{2} \int \int \left(\frac{\delta^2 E}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \right)_{\rho_G} \delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

Somit führt eine Abweichung $\delta \rho$ der Startdichte von der Grundzustandsdichte immer zu einer Erhöhung der Energie. Unter Verwendung der Kohn-Sham (KS) Funktional könnte nun die Startdichte variiert werden, d.h. die Kompressionsradien r^D , um die Energie zu minimieren. Die der minimalen Energie entsprechenden Kompressionsradien bestimmen dann die Startdichte, die den geringsten Fehler zu der Grundzustandsdichte aufweist. Somit könnten, analog zu den Orbitalkompressionen r_0 , die Dichtekompressionen r^D über die Minimierung der Energie eines Referenzsystems bestimmt werden. Die Energie kann damit als Funktion

der Kompressionsradien r_0 und r^D geschrieben,

$$E = E(r_0, r^D),$$

die Bestimmung der Kompressionsradien als Variationsproblem formuliert werden. Wie schon im Zusammenhang mit der Bestimmung des LCAO Basissatzes diskutiert, steht das Variationsprinzip im DF-TB Formalismus nicht zur Verfügung. Da die Näherungen des TB auch Einfluß auf das effektive Potential nehmen, ist es zudem unklar, ob durch ab initio Rechnungen ermittelte Startdichten für den DF-TB angemessen wären. Für das TB-Funktional $E^{TB}[\rho]$ gilt nicht das Variationsprinzip, sondern folgende Gleichung [11]:

$$E^{TB}[\rho_{in}] = E[\rho_G] + \frac{1}{2} \int \int \left(\frac{\delta^2 E}{\delta \rho \delta \rho} \right)_{\rho_G} (\rho_{in} - \rho_G)(\rho_{out} - \rho_G) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

ρ_{out} ist die Dichte, die nach einfacher Lösung der Eigenwertproblems des TB-Funktional mit der Dichte ρ_{in} erhalten wird. Somit kann die TB Energie auch kleiner werden als die Grundzustandsenergie. Es macht mit dem TB keinen Sinn, die Kompressionsradien so zu bestimmen, daß die Energie minimal wird. Sie müssen aufgrund der Nichtvariationalität des Funktional so bestimmt werden, daß die KS Grundzustandsenergie möglichst gut approximiert wird. Wenn die Parameter so bestimmt werden, daß die TB-Energie gleich der Grundzustandsenergie ist, dann ist auch sowohl die Startdichte als auch die Dichte ρ_{out} gleich der Grundzustandsdichte, das ist durch das TB-Funktional sichergestellt. Dies gilt entsprechend für die Optimierung der Kompressionsradien der Orbitale. Obwohl das Variationsprinzip nicht gilt, ist dennoch eine Bestimmung der Parameter über die Variation der Gesamtenergie sinnvoll und theoretisch legitimiert. Somit können optimale Werte der Kompressionsradien gesucht werden, indem der Referenzwert aus einer Dichtefunktionalrechnung zu approximieren versucht wird. Bei der optimalen Übereinstimmung der TB Energie mit der KS Energie sind auch die optimale Startdichte als auch optimale Basisfunktionen zu erwarten.

Foulkes und Haydock haben vorgeschlagen, als Referenzsystem Dimere zu verwenden [11]. Diese hätten eine kurze Bindungslänge und der Unterschied zwischen den überlagerten atomaren Dichten zu der Dimergrundzustandsdichte sei mit der entsprechenden Differenz der Dichten bei Festkörpersystemen vergleichbar. Dabei sind die Kompressionsradien der Dichten so zu wählen daß die überlagerten atomaren Dichten mit der Dimergrundzustandsdichte übereinstimmen. Um den Kompressionsradius für die Dichten r^D zu bestimmen hat sich ein Startwert für den Radius $r^D = 3r_0$ als sinnvoll erwiesen. Zur weiteren Optimierung gibt es mehrere Möglichkeiten:

- Dirk Porezag [98] hat vorgeschlagen, die Kompressionsradien der Dichten so zu optimieren, daß eine gute Übereinstimmung des daraus berechneten

Dimerpotentials mit einem ab initio berechneten Potential des Dimers, erhalten wird. Dies liefert eine gute theoretische Fundierung der gewählten Kompressionsradien. Allerdings müssen auf diese Weise nicht automatisch optimale Parameter erhalten werden. Dazu folgende Überlegung: Zur angemessenen Behandlung von Wasserstoffbrücken sind Basisfunktionen mit großer Reichweite nötig. In den Molekülen liegt der Wasserstoff aber meist leicht positiv geladen vor. Durch die positive Ladung wird seine Elektronendichte eher komprimiert. Dies müsste sich in einer Kompression der Elektronendichte bemerkbar machen. Somit sollte die Elektronendichte des Wasserstoffs stärker komprimiert sein, die Orbitale aber schwächer. Dieses Ergebnis ergibt sich aus den nachfolgenden Untersuchungen, und folgt nicht automatisch aus Untersuchungen an Dimeren. Dimere scheinen teilweise nicht repräsentativ für die typischen Bindungssituationen der Atome in Molekülen zu sein.

Drei weitere Möglichkeiten versuchen das Potential und damit die Dichte indirekt zu bestimmen.

- Zum einen lassen sich die Eigenwerte der besetzten elektronischen Zustände des Dimers in Abhängigkeit von den Kontraktionsradien optimieren. Diese sind durch das Potential bestimmt, und damit wird indirekt das Potential und eben die Startdichte optimiert
- Zum anderen kann man die Bandstrukturenergie, die aus der Summe über alle besetzten Eigenzustände resultiert, in Abhängigkeit von den Kontraktionsradien betrachten. Hier wären die Kontraktionsradien so zu wählen, daß das repulsive Potential E_{rep} mit wachsendem Abstand der Atome des Dimers möglichst schnell verschwindet. Da durch die Bindungsladung im Dimer das Kernpotential durch die Elektronendichte bei Abständen größer als dem Gleichgewichtsabstand des Dimers gut abgeschirmt sein sollte, ist das schnelle Abklingen des repulsiven Potentials zu erwarten. Praktisch kann für diese Untersuchung auch ein Molekül verwendet werden, bei dem die überschüssigen Valenzorbitale des Dimers mit Wasserstoffatomen abgesättigt sind. Dieses Vorgehen hat sich als sehr erfolgreich erwiesen, man erhält dadurch sehr gute Werte für die Kontraktionsradien
- Eine weitere Möglichkeit des Vergleichs mit ab initio Rechnungen ist durch folgendes Verfahren gegeben. Man wählt die Kompressionsradien so, daß die Bandstrukturenergie der TB Rechnung optimal mit der Bandstrukturenergie einer DFT Rechnung für einen bestimmten Bereich von Abständen der Dimeratome übereinstimmen.

Da Dimere aber oft nicht repräsentativ für die typischen molekularen Bindungssituationen sind, sollte, wie im Zusammenhang mit der Bestimmung der

Basisfunktionen diskutiert, ein 'Fine-tuning' an repräsentativen Molekülsets vorgenommen werden. Dabei wird der Basissatz und die Startdichte parallel optimiert. Durch wenige Testrechnungen kann dann der Einfluß der Kontraktionsradien der Dichte und der Wellenfunktionen auf wichtige Moleküleigenschaften ermittelt werden. Dabei können Zielkonflikte auftreten. Die Kontraktion nimmt eine selbstkonsistente Rechnung bis zu einem gewissen Grad vorweg. Es ist aber klar, daß in verschiedenen molekularen Umgebungen verschiedene radiale Ausdehnungen der atomaren Dichten auftreten können, was nicht durch einen festgelegten Kontraktionsradius beschrieben werden kann. Hier ist dann ein Kompromiss einzugehen.

9.2 Geometrien

Molekül	Variable	SCC-TB	AM1	exp.
H_2	$r(HH)$	.735	.667	.742
CH_4	$r(CH)$	1.091	1.112	1.094
C_2H_2	$r(CC)$	1.201	1.195	1.203
	$r(CH)$	1.074	1.060	1.060
C_2H_4	$r(CC)$	1.325	1.325	1.339
	$r(CH)$	1.093	1.098	1.086
	$a(HCC)$	121.5	122.7	121.2
C_2H_6	$r(CC)$	1.516	1.501	1.536
	$r(CH)$	1.098	1.117	1.091
	$a(HCC)$	110.5	110.7	110.9
C_4H_6	$r(C_1C_2)$	1.338	1.334	1.341
	$r(C_2C_3)$	1.459	1.451	1.463
	$a(CCC)$	122.1	123.5	123.3
C_6H_6	$r(CC)$	1.394	1.395	1.397
	$r(CH)$	1.097	1.100	1.084
C_3H_4	$r(C_1C_2)$	1.317	1.317	1.296
	$r(C_2C_3)$	1.508	1.490	1.509
	$r(C_1H)$	1.088	1.069	1.072
	$a(HC_1C_2)$	148.6	151.9	149.9
C_3H_6	$r(CC)$	1.507	1.501	1.510
	$r(CH)$	1.095	1.104	1.089
	$a(HCH)$	115.3	111.7	115.1
C_3H_8	$r(CC)$	1.522	1.530	1.526
	$r(C^1H^4)$	1.098	1.110	1.089
	$r(C^1H^5)$	1.098	1.109	1.094
	$r(C^2H^7)$	1.105	1.115	1.096
	$a(CCC)$	111.2	115.4	112.4
C_4H_{10}	$r(C_1C_2)$	1.521	1.510	1.533
	$r(C_2C_3)$	1.527	1.514	1.539
	$a(CCC)$	111.0	111.6	112.8
CH_2CCH_2	$r(CC)$	1.309	1.298	1.308
	$r(CH)$	1.095	1.100	1.087
	$a(HCH)$	117.8	115.4	118.2
CH_3CCCH_3	$r(C_1C_2)$	1.462	1.425	1.467
	$r(C_2C_3)$	1.206	1.198	1.213
	$r(CH)$	1.100	1.121	1.115
	$a(HCC)$	110.2	110.6	110.7
CH_3CCH	$r(C_1C_2)$	1.461	1.427	1.459
	$r(C_2C_3)$	1.204	1.197	1.206
	$r(C_1H)$	1.099	1.121	1.105

<i>CHCCCH</i>	$r(C_3H)$	1.073	1.060	1.056
	$a(HC_1C_2)$	110.0	110.5	110.2
	$r(CH)$	1.074	1.060	1.046
	$r(C_1C_2)$	1.211	1.198	1.205
<i>CH₂CHCCH</i>	$r(C_2C_3)$	1.393	1.356	1.376
	$r(C_1C_2)$	1.208	1.198	1.208
	$r(C_2C_3)$	1.435	1.409	1.431
	$r(C_3C_4)$	1.337	1.336	1.341
<i>CH₃CHCHCH₃</i>	$a(C_2C_3C_4)$	122.3	124.3	123.1
	$r(C_1C_2)$	1.496	1.475	1.508
	$r(C_2C_3)$	1.335	1.336	1.347
	$a(C_1C_2C_3)$	122.6	124.0	123.8
<i>CH₃CHCH₂</i>	$r(C_1C_2)$	1.496	1.478	1.496
	$r(C_2C_3)$	1.330	1.331	1.336
	$a(C_1C_2C_3)$	122.9	123.9	124.3
	$r(C_1C_2)$	1.335	1.336	1.330
<i>CH₂H(CH₃)₂</i>	$r(C_2C_3)$	1.501	1.483	1.508
	$a(C_1C_2C_3)$	121.8	122.4	122.4
	$r(CC)$	1.553	1.544	1.548
	$r(CH)$	1.101	1.109	1.133
<i>cyclobutane</i>	$a(HCH)$	109.8	109.6	108.1
	$r(C_1C_2)$	1.356	1.355	1.342
	$r(C_2C_3)$	1.544	1.525	1.517
	$r(C_1C_2)$	1.592	1.568	1.566
<i>cyclobutadiene (MNDO)</i>	$r(C_1H)$	1.095	1.075	1.083
	$r(C_3H)$	1.102	1.104	1.094
	$a(HC_3H)$	113.0	111.0	114.6
	$r(CC)$	1.540	1.521	1.546
<i>cyclopentan</i>	$r(CH)$	1.104	1.160	1.114
	$a(HCC)$	108.2	111.0	114.6
	$r(C_1C_2)$	1.335	1.359	1.342
	$r(C_2C_3)$	1.504	1.471	1.469
<i>cyclopentadien</i>	$r(C_3C_4)$	1.542	1.509	1.509
	$r(CC)$	1.532	1.515	1.536
	$r(CH)$	1.104	1.121	1.121
	$a(CCC)$	110.5	111.3	111.4
<i>cyclohexan</i>	$a(HCH)$	107.3	107.4	107.5
	$a(CCCC)$	66.0	55.1	54.9
	$r(C_1C_2)$	1.334	1.334	1.335
	$r(C_2C_3)$	1.503	1.485	1.504
<i>cyclohexen</i>				

<i>fulven</i>	$r(C_3C_4)$	1.526	1.517	1.515
	$r(C_4C_5)$	1.525	1.514	1.550
	$a(C_1C_2C_3C_4)$	16.0	14.0	28.3
	$r(C_1C_2)$	1.474	1.483	1.470
	$r(C_2C_3)$	1.355	1.363	1.355
	$r(C_3C_4)$	1.468	1.477	1.476
	$r(C_1C_6)$	1.345	1.332	1.349
<i>CH</i>	$r(CH)$	1.123	.000	1.120
<i>CH₂</i>	$r(CH)$	1.112	.000	1.111
<i>NH₃</i>	$r(NH)$	1.018	1.007	1.012
<i>N₂(MNDO)</i>	$a(HNH)$	105.0	105.3	106.7
	$r(NN)$	1.110	1.103	1.094
<i>HCN</i>	$r(CN)$	1.156	1.160	1.154
<i>CH₃NH₂</i>	$r(CH)$	1.076	1.069	1.063
	$r(CN)$	1.464	1.432	1.474
	$r(NH)$	1.026	1.004	1.011
<i>(H₃C)₂NH</i>	$a(HNC)$	106.6	111.3	112.0
	$a(HNH)$	104.6	109.0	105.9
	$r(CN)$	1.471	1.437	1.462
	$r(NH)$	1.033	1.003	1.019
	$a(CNC)$	108.4	114.6	112.2
<i>(CH₃)₃N</i>	$a(HNC)$	105.9	109.0	108.9
	$r(CN)$	1.479	1.447	1.451
	$a(CNC)$	107.6	112.8	110.9
<i>Pyrrol</i>	$r(N^1C^2)$	1.373	1.391	1.370
	$r(C^2C^3)$	1.386	1.401	1.382
	$r(C^3C^4)$	1.418	1.436	1.417
	$r(NH)$	1.017	.984	.996
	$r(C^2H)$	1.091	1.089	1.076
	$r(C^3H)$	1.090	1.085	1.077
	$a(HC^2C^3)$	130.3	130.0	130.8
	$a(HC^3C^2)$	126.1	126.8	125.5
<i>Pyridin</i>	$r(N^1C^2)$	1.348	1.347	1.338
	$r(C^2C^3)$	1.396	1.408	1.394
	$r(C^3C^4)$	1.392	1.396	1.392
	$r(C^2H)$	1.103	1.047	1.086
	$r(C^3H)$	1.096	1.096	1.082
	$r(C^4H)$	1.096	1.100	1.081
	$a(C^6NC^2)$	115.7	117.6	116.9
	$a(NC^2C^3)$	124.3	123.4	123.8

CH_2N_2	$a(C^2C^3C^4)$	118.9	118.3	118.5
	$a(C^3C^4C^5)$	117.9	118.9	118.4
	$a(HC^2C^3)$	119.1	120.8	120.2
	$a(HC^3C^2)$	120.3	120.5	120.1
	$r(CN)$	1.320	1.294	1.320
	$r(NN)$	1.153	1.139	1.120
	$r(CH)$	1.104	1.099	1.080
CH_3CN	$a(HCH)$	114.2	121.2	127.0
	$r(CC)$	1.461	1.440	1.458
	$r(CN)$	1.160	1.163	1.157
	$r(CH)$	1.098	1.120	1.104
CH_3NC	$a(HCC)$	109.8	110.1	109.5
	$r(CN)$	1.418	1.395	1.424
	$r(NC)$	1.167	1.181	1.166
	$r(CH)$	1.105	1.125	1.101
	$a(HC^1N)$	110.2	110.1	109.1
CH_2CHCN	$r(CC)$	1.335	1.334	1.339
	$r(CC)$	1.438	1.420	1.426
	$r(CN)$	1.163	1.164	1.164
	$a(CCC)$	121.9	123.2	122.6
	$r(NC)$	1.481	1.455	1.475
HNC_2H_4	$r(CC)$	1.488	1.495	1.481
	$r(NH)$	1.033	1.002	1.016
	$r(HC)$	1.074	1.052	1.057
	$r(CC)$	1.210	1.197	1.205
$HCCCN$ (MNDO)	$r(CC)$	1.396	1.372	1.378
	$r(CN)$	1.166	1.163	1.159
	$r(CN)$	1.165	1.160	1.174
	$r(CH)$	1.005	1.069	1.020
H_2O	$r(OH)$	.963	.962	.957
	$a(HOH)$	107.5	103.4	104.5
H_2O_2	$r(OO)$	1.453	1.300	1.475
	$r(OH)$	.982	.983	.950
	$a(HOO)$	101.6	105.9	94.8
	$a(HOOH)$	180.0	128.3	119.8
O_2	$r(OO)$	1.215	1.087	1.216

O_3	$r(OO)$	1.251	1.160	1.278
	$a(OOO)$	114.2	120.9	116.8
CO	$r(CO)$	1.098	1.171	1.128
CO_2	$r(CO)$	1.170	1.189	1.162
CH_2O	$r(CO)$	1.199	1.228	1.208
	$r(CH)$	1.129	1.110	1.116
CH_3OH	$a(HCH)$	114.9	115.6	116.5
	$r(CO)$	1.418	1.410	1.425
	$r(CH)$	1.100	1.119	1.094
	$r(OH)$	.975	.964	.945
CH_3CHO	$a(COH)$	107.5	107.2	108.5
	$a(HCO)$	108.4	105.1	107.0
	$r(CO)$	1.208	1.231	1.216
	$r(CC)$	1.512	1.489	1.501
	$r(CH)$	1.133	1.117	1.114
$(CH_3)_2CO$	$a(CCO)$	123.2	123.5	123.9
	$r(CO)$	1.215	1.236	1.222
	$r(CC)$	1.517	1.495	1.507
	$a(CCC)$	116.0	115.5	117.2
CH_2CO	$r(C^1C^2)$	1.321	1.307	1.314
	$r(C^2O)$	1.166	1.193	1.161
	$r(C^1H)$	1.089	1.095	1.083
	$a(HC_1H)$	120.5	117.2	122.6
C_2H_4O	$r(CO)$	1.446	-	1.435
	$r(CC)$	1.475	-	1.470
	$r(CH)$	1.101	-	1.084
	$a(HCH)$	115.9	-	116.3
OC_3H_4	$r(CO)$	1.206	-	1.191
	$r(CC)$	1.481	-	1.475
	$r(CC)$	1.559	-	1.575
$CHCCHO$	$r(C^1C^2)$	1.208	-	1.209
	$r(C^2C^3)$	1.463	-	1.445
	$r(C^3O)$	1.209	-	1.215
	$r(C^1H)$	1.075	-	1.055
	$r(C^3H)$	1.130	-	1.106
	$a(C^1C^2C^3)$	176.9	-	178.4
	$a(C^2C^3O)$	123.0	-	123.6
CH_2CHCHO	$a(C^2C^3H)$	114.3	-	113.9
	$r(C^1C^2)$	1.335	-	1.345
	$r(C^2C^3)$	1.482	-	1.470

CH_2CHCHO	$a(C^2C^3H)$	114.3	-	113.9
	$r(C^1C^2)$	1.335	-	1.345
	$r(C^2C^3)$	1.482	-	1.470
	$r(C^3O)$	1.215	-	1.219
	$r(C^3H)$	1.132	-	1.108
	$a(C^1C^2C^3)$	120.9	-	119.8
	$a(C^2C^3O)$	122.7	-	123.2
	$a(C^2C^3H)$	115.5	-	115.1
HCO^1O^2H	$r(CO^1)$	1.215	1.230	1.202
	$r(CO^2)$	1.361	1.356	1.343
	$r(O^2H)$	.978	.972	.927
	$r(CH)$	1.121	1.103	1.097
	$a(O^1CO^2)$	121.5	117.6	124.9
	$a(CO^2H)$	107.9	110.6	106.3
	$a(HCO^1)$	125.2	130.1	124.1
$CH_3CO^1O^2H$	$r(CO^1)$	1.221	1.234	1.214
	$r(CO^2)$	1.368	1.365	1.364
	$r(CC)$	1.504	1.486	1.520
	$r(O^2H)$	.977	.971	.970
	$a(CCO^2)$	114.0	114.0	110.6
	$a(CCO^1)$	125.5	129.4	126.6
	$a(HO^2C)$	107.6	110.0	107.0
$(CH_3)_2O$	$r(CO)$	1.429	1.417	1.410
	$a(COC)$	109.3	112.9	111.7
	$r(O^1C^2)$	1.366	1.397	1.362
$uran$	$r(C^2C^3)$	1.370	1.397	1.361
	$r(C^3C^4)$	1.428	1.447	1.431
	$a(O^1C^2H)$	118.0	114.3	115.9
$O(CH)OCH_3$	$a(HC^3C^4)$	126.8	125.5	128.0
	$r(O^1C^2)$	1.211	1.230	1.200
	$r(C^2O^3)$	1.370	1.364	1.334
	$r(O^3C^4)$	1.432	1.429	1.437
	$a(O^1C^2O^1)$	120.9	119.1	125.9
	$a(C^4O^3C^2)$	114.4	117.3	114.8
	$r(CO)$	1.207	1.229	1.207
	$r(CC)$	1.532	1.508	1.525
$(CHO)_2$	$r(CH)$	1.133	1.111	1.116
	$a(OCC)$	121.9	121.0	121.2
	$a(HCC)$	116.2	115.9	112.2

<i>Formamid</i>	$r(CN)$	1.389	1.365	1.376
	$r(CO)$	1.224	1.242	1.193
	$r(CH)$	1.129	1.117	1.102
	$r(NH_1)$	1.018	.990	1.014
	$r(NH_2)$	1.018	.986	1.002

Tabelle 32: Gleichgewichtsgeometrien (Bindungslängen in Å, Winkel im Grad) von Molekülen eines Testsets, im Vergleich mit dem AM1 Hamiltonian und den experimentellen Werten (siehe Text). Die Geometrien von den Molekülen, die mit MNDO gekennzeichnet sind, sind mit dem MNDO Hamiltonian ermittelt, da hier für den AM1 keine Werte vorliegen.

9.3 Frequenzen

Molekül	Symmetrie	SCC-TB	exp.	expharm	BLYP/6-31G*	Fehler (%)	Fehler
H_2	Σ	4479.0	4160.0	4401.0	4373	7.7	319.0
CH_4	A_1	2952.0	2917.0	3137.0	2980.0	1.2	35.0
		1567.4	1534.0	1567.0	1557.0	2.2	33.4
		1392.4	1306.0	1375.0	1339.0	6.6	86.4
		3130.6	3019.0	3158.0	3188.0	3.7	111.6
C_2H_2	Σ_g	3435.0	3374.0	4397.0	3460.0	1.8	61.0
		2190.0	1974.0	2011.0	2019.0	10.9	216.0
		3306.0	3289.0	3415.0	3364.0	.5	17.0
		530.6	612.0	624.0	420.0	-13.3	-81.4
C_2H_4	Π_g	716.4	730.0	747.0	743.0	-1.9	-13.6
		3037.7	3026.0	3153.0	3082.0	.4	11.7
		1854.9	1623.0	1655.0	1664.0	14.3	231.9
		1367.0	1342.0	1370.0	1360.0	1.9	25.0
C_2H_4	Π_u	1044.7	1023.0	1044.0	1040.0	2.1	21.7
		3024.8	2989.0	3147.0	3169.0	1.2	35.8
		1437.6	1444.0	1473.0	1458.0	-.4	-6.4
		874.0	943.0	959.0	907.0	-7.3	-69.0
C_2H_4	B_{2g}	3146.9	3106.0	3234.0	3160.0	1.3	40.9
		867.7	826.0	843.0	814.0	5.0	41.7
		3129.8	3103.0	3232.0	3134.0	.9	26.8
		1253.6	1236.0	1245.0	1217.0	1.4	17.6
C_2H_6	B_{3g}	917.5	949.0	969.0	940.0	-3.3	-31.5
		2931.4	2954.0	3043.0	2967.0	-.8	-22.6
		1477.7	1388.0	1449.0	1414.0	6.5	89.7
		1103.3	995.0	1016.0	975.0	10.9	108.3
C_2H_6	A_{1u}	264.0	289.0	303.0	307.0	-8.7	-25.0
		2939.0	2986.0	3061.0	2982.0	-1.6	-47.0
		1438.0	1375.0	1438.0	1390.0	4.6	63.0
		3052.9	2969.0	3175.0	3014.0	2.8	83.9
C_2H_6	E_g	1506.1	1468.0	1552.0	1495.0	2.6	38.1
		1259.0	1190.0	1246.0	1203.0	5.8	69.0
		3065.7	2985.0	3140.0	3039.0	2.7	80.7
		1521.1	1469.0	1526.0	1502.0	3.5	52.1
NH_3	E_u	884.5	822.0	822.0	813.0	7.6	62.5
		3473.3	3337.0	3506.0	3305.0	4.1	136.3
		1288.4	950.0	1022.0	1128.0	35.6	338.4
		3649.8	3444.0	3577.0	3433.0	6.0	205.8
NH_3	A_1	1735.2	1627.0	1691.0	1690.0	6.7	108.2
		2495.0	2331.0	2360.0	2337.0	7.0	164.0
		3506.3	3325.0	-	3392	5.5	181.3

<i>HCN</i>	<i>B</i>	3392.1	3280.0	-	3277.0	3.4	112.1
		1784.2	1587.0	-	1675.0	12.4	197.2
		1634.3	1275.0	-	1320.0	28.2	359.3
		1413.7	1098.0	-	1103.0	28.8	315.7
		1082.5	780.0	-	780.0	38.8	302.5
		363.5	377.0	-	388.0	-3.6	-13.5
		3509.6	3350.0	-	3400.0	4.8	159.6
		3407.6	3314.0	-	3256.0	2.8	93.6
		1836.2	1628.0	-	1660.0	12.8	208.2
		1582.6	1275.0	-	1283.0	24.1	307.6
<i>CNH</i>	Σ	1224.0	966.0	-	1040.0	26.7	258.0
		3356.6	3311.0	3442.0	3387.0	1.4	45.6
		2318.5	2097.0	2129.0	2119.0	10.6	221.5
<i>LSD</i>	Π	699.1	712.0	727.0	727.0	-1.8	-12.9
	Σ	3860.3	3620.0	3842.0	3718.0	6.6	240.3
<i>CH₂NH</i>	<i>A'</i>	2293.7	2029.0	2067.0	2041.0	13.0	264.7
		506.5	477.0	490.0	494.0	6.2	29.5
		3390.9	3297.0	-	3355.0	2.8	93.9
<i>CH₃NH₂</i>	<i>A'</i>	3224.7	3036.0	-	3040.0	6.2	188.7
		2887.8	2924.0	-	2937.0	-1.2	-36.2
		1901.7	1640.0	-	1690.0	16.0	261.7
		1619.4	1453.0	-	1426.0	11.5	166.4
	<i>A''</i>	1446.0	1347.0	-	1289.0	7.3	99.0
		1152.2	1059.0	-	1059.0	8.8	93.2
		1125.7	1123.0	-	1040.0	.2	2.7
		977.9	1063.0	-	1025.0	-8.0	-85.1
	<i>A'</i>	3441.9	3361.0	-	3445.0	2.4	80.9
		2983.4	2961.0	-	3004.0	.8	22.4
		2858.9	2820.0	-	2893.0	1.4	38.9
		1682.5	1623.0	-	1588.0	3.7	59.5
	<i>A''</i>	1511.7	1473.0	-	1423.0	2.6	38.7
		1474.5	1430.0	-	1385.0	3.1	44.5
		1268.4	1130.0	-	1127.0	12.2	138.4
		1101.3	1044.0	-	1084.0	5.5	57.3
		998.1	780.0	-	785.0	28.0	218.1
3569.2		3427.0	-	3533.0	4.1	142.2	
3034.8		2985.0	-	3049.0	1.7	49.8	
1522.8		1485.0	-	1450.0	2.5	37.8	
1413.6		1419.0	-	1281.0	-.4	-5.4	
1022.9		1195.0	-	939.0	-14.4	-172.1	
291.3		268.0	-	309.0	8.7	23.3	

O_2	Σ	1633.0	1556.0	1580.0	11518.0	4.9	77.0
CO	Σ	2229.0	2143.0	2170.0	2105.0	4.0	86.0
CO_2	Σ_g	1355.4	1333.0	-	1304	1.7	22.4
	Σ_u	2361.4	2349.0	-	2345	.5	12.4
H_2O	Π_u	542.6	667.0	-	602	-18.7	-124.4
	A_1	3823.0	3832.0	3657.0	3568.0	-.2	-9.0
		1571.0	1595.0	1648.0	1682.0	-1.5	-24.0
H_2CO	B_2	4054.0	3756.0	3943.0	3690.0	7.9	298.0
	A_1	2681.8	2783.0	2944.0	2806.0	-3.6	-101.2
		1836.6	1746.0	1764.0	1774.0	5.2	90.6
		1481.4	1500.0	1563.0	1522.0	-1.2	-18.6
H_3COH	B_2	2733.0	2843.0	3009.0	2841.0	-3.9	-110.0
		1281.3	1249.0	1287.0	1242.0	2.6	32.3
	B_1	1060.2	1167.0	1191.0	1151.0	-9.2	-106.8
	A'	3780.2	3681.0	-	3589.0	2.7	99.2
		3033.3	3000.0	-	3046	1.1	33.3
		2854.4	2844.0	-	2905	.4	10.4
		1500.2	1477.0	-	1502	1.6	23.2
		1475.6	1455.0	-	1470	1.4	20.6
		1390.4	1345.0	-	1366	3.4	45.4
		1118.2	1060.0	-	1061	5.5	58.2
		1091.2	1033.0	-	1012	5.6	58.2
	A''	2955.1	2960.0	-	2940	-.2	-4.9
		1509.1	1477.0	-	1483	2.2	32.1
		1200.5	1165.0	-	1145	3.0	35.5
		285.3	250.0	-	347	14.1	35.3

Tabelle 33: Schwingungsfrequenzen von kleinen Molekülen (Set 1, siehe Text), im Vergleich mit experimentellen, harmonischen experimentellen und DFT-GGA Werten, soweit vorhanden. Für die mit LSD gekennzeichneten Moleküle sind die Schwingungsfrequenzen mit LDA, anstatt wie in der Kopfzeile mit GGA (BLYP) bezeichnet, berechnet (siehe Text). Die Fehler beziehen sich auf die experimentellen Werte.

Molekül	Symmetrie	SCC-TB	exp.	Fehler (%)	Fehler
$CH_2CHCHCH_2$	A_g	3151.5	3087.0	2.0	64.5
		3040.7	3003.0	1.3	37.7
		3034.5	2992.0	1.4	42.5
		1840.0	1630.0	12.9	210.0
		1459.8	1438.0	1.5	21.8
		1339.5	1280.0	4.6	59.5
		1238.1	1196.0	3.5	42.1
		843.9	894.0	-5.6	-50.1
		512.5	512.0	.1	.5
	A_u	1026.9	1013.0	1.4	13.9
		844.9	908.0	-6.9	-63.1
		491.9	522.0	-5.8	-30.1
		143.6	162.0	-11.4	-18.4
	B_g	962.4	976.0	-1.4	-13.6
		958.4	912.0	5.1	46.4
		744.5	770.0	-3.3	-25.5
	B_u	3151.5	3101.0	1.6	50.5
		3047.2	3055.0	-.3	-7.8
		3033.7	2984.0	1.7	49.7
		1821.8	1596.0	14.1	225.8
		1397.2	1381.0	1.2	16.2
		1308.6	1294.0	1.1	14.6
		1010.1	990.0	2.0	20.1
		296.8	301.0	-1.4	-4.2
		1151.2	1008.0	14.2	143.2
		3079.0	3191.0	-3.5	-112.0
C_6H_6 <i>harmonische</i>	A_{1g}	1371.4	1367.0	.3	4.4
	A_{2g}	652.7	686.0	-4.9	-33.3
	A_{2u}	1020.2	1024.0	-.4	-3.8
	B_{1u}	3054.9	3174.0	-3.8	-119.1
	B_{2g}	671.5	718.0	-6.5	-46.5
		918.8	990.0	-7.2	-71.2
	B_{2u}	1185.2	1167.0	1.6	18.2
		1425.5	1386.0	2.8	39.5
	E_{1g}	827.8	847.0	-2.3	-19.2
	E_{1u}	1120.4	1058.0	5.9	62.4
		1605.8	1494.0	7.5	111.8
		3059.8	3181.0	-3.8	-121.2
	E_{2g}	616.7	613.0	.6	3.7
		1199.2	1178.0	1.8	21.2

C_3H_6	E_{2u}	1798.5	1607.0	11.9	191.5
		3059.3	3174.0	-3.6	-114.7
		371.5	407.0	-8.7	-35.5
		918.5	967.0	-5.0	-48.5
	A_1'	3007.6	3038.0	-1.0	-30.4
		1546.0	1479.0	4.5	67.0
		1292.8	1188.0	8.8	104.8
		1138.1	1126.0	1.1	12.1
	A_1''	1069.1	1070.0	-.1	-.9
		3127.2	3103.0	.8	24.2
		851.3	854.0	-.3	-2.7
		3003.2	3025.0	-.7	-21.8
	E'	1438.2	1438.0	.0	.2
		1118.1	1029.0	8.7	89.1
950.4		866.0	9.7	84.4	
3003.6		3082.0	-2.5	-78.4	
CH_2CCH_2	E''	3117.0	3082.0	1.1	35.0
		1209.8	1188.0	1.8	21.8
		802.8	739.0	8.6	63.8
		3011.1	3015.0	-.1	-3.9
	A_1	1505.7	1443.0	4.3	62.7
		1177.3	1073.0	9.7	104.3
		857.0	865.0	-.9	-8.0
		3007.6	3007.0	.0	.6
	B_1	2249.1	1957.0	14.9	292.1
		1382.8	1398.0	-1.1	-15.2
		3109.1	3086.0	.7	23.1
		1039.6	999.0	4.1	40.6
	B_2	754.5	841.0	-10.3	-86.5
		288.2	355.0	-18.8	-66.8
2915.8		2916.0	.0	-.2	
2554.9		2240.0	14.1	314.9	
CH_3CCCH_3	A_1'	1440.5	1380.0	4.4	60.5
		805.9	725.0	11.2	80.9
		.0	.0	0.0	.0
		2917.8	2938.0	-.7	-20.2
	A_1''	1466.8	1382.0	6.1	84.8
		1279.9	1152.0	11.1	127.9
		3038.5	2973.0	2.2	65.5
		1484.2	1456.0	1.9	28.2

CH_3CCCH	E''	1102.8	1054.0	4.6	48.8	
		182.3	213.0	-14.4	-30.7	
		3037.2	2966.0	2.4	71.2	
		1482.7	1448.0	2.4	34.7	
		1085.1	1029.0	5.5	56.1	
	A_1	254.4	371.0	-31.4	-116.6	
		3385.0	3334.0	1.5	51.0	
		2923.6	2918.0	.2	5.6	
		2387.4	2142.0	11.5	245.4	
		1436.1	1382.0	3.9	54.1	
$CHCCCH$	E	1044.2	931.0	12.2	113.2	
		3044.9	3008.0	1.2	36.9	
		1479.0	1452.0	1.9	27.0	
		1093.2	1053.0	3.8	40.2	
		559.8	633.0	-11.6	-73.2	
	Σ_g	275.7	328.0	-15.9	-52.3	
		3370.3	3293.0	2.3	77.3	
		2397.3	2184.0	9.8	213.3	
		985.2	874.0	12.7	111.2	
		3374.5	3329.0	1.4	45.5	
CH_3CN	Σ_u	2256.0	2020.0	11.7	236.0	
		Π_g	563.6	627.0	-10.1	-63.4
			393.8	482.0	-18.3	-88.2
	Π_u	530.2	630.0	-15.8	-99.8	
		188.0	231.0	-18.6	-43.0	
	A_1	2938.6	2954.0	-.5	-15.4	
		2526.8	2267.0	11.5	259.8	
		1436.3	1385.0	3.7	51.3	
	E	1029.9	920.0	11.9	109.9	
		3063.4	3009.0	1.8	54.4	
1474.4		1448.0	1.8	26.4		
1094.0		1041.0	5.1	53.0		
337.8		362.0	-6.7	-24.2		
CH_3NC	A_1	3191.9	2966.0	7.6	225.9	
		2476.5	2166.0	14.3	310.5	
		1663.9	1429.0	16.4	234.9	
		1166.2	945.0	23.4	221.2	
	E	3253.9	3014.0	8.0	239.9	
		1636.6	1467.0	11.6	169.6	
		1373.4	1129.0	21.6	244.4	

C_2H_4NH	A'	260.9	263.0	-.8	-2.1
		3412.0	3338.0	2.2	74.0
		3092.4	3079.0	.4	13.4
		2971.0	3015.0	-1.5	-44.0
		1519.0	1482.0	2.5	37.0
		1346.2	1211.0	11.2	135.2
		1304.6	1095.0	19.1	209.6
		1114.5	1090.0	2.2	24.5
		1024.0	998.0	2.6	26.0
		934.3	856.0	9.1	78.3
	A''	829.8	773.0	7.3	56.8
		3083.1	3079.0	.1	4.1
		2969.7	3015.0	-1.5	-45.3
		1447.1	1463.0	-1.1	-15.9
		1292.0	1268.0	1.9	24.0
		1153.1	1237.0	-6.8	-83.9
		1070.3	1131.0	-5.4	-60.7
		937.4	904.0	3.7	33.4
		896.6	817.0	9.7	79.6
		3078.4	3001.0	.0	77.4
CH_3CH_2CN	A'	2949.8	2995.0	-1.5	-45.2
		2921.5	2900.0	.7	21.5
		2519.5	2254.0	11.8	265.5
		1510.1	1465.0	3.1	45.1
		1473.7	1433.0	2.8	40.7
		1449.8	1387.0	4.5	62.8
		1396.2	1319.0	5.9	77.2
		1142.9	1077.0	6.1	65.9
		1091.3	1005.0	8.6	86.3
		928.0	836.0	11.0	92.0
	A''	530.1	545.0	-2.7	-14.9
		198.3	226.0	-12.3	-27.7
		3080.5	3001.0	2.6	79.5
		2998.7	2849.0	5.3	149.7
		1504.3	1465.0	2.7	39.3
		1289.3	1256.0	2.7	33.3
		1142.6	1022.0	11.8	120.6
		830.4	768.0	8.1	62.4
		342.1	378.0	-9.5	-35.9
		183.6	222.0	-17.3	-38.4

CH_3CHO	A'	3097.4	3005.0	3.1	92.4
		2951.5	2917.0	1.2	34.5
		2677.1	2822.0	-5.1	-144.9
		1810.1	1743.0	3.8	67.1
		1480.7	1441.0	2.8	39.7
		1430.1	1400.0	2.1	30.1
		1392.9	1352.0	3.0	40.9
		1142.8	1113.0	2.7	29.8
		957.1	919.0	4.1	38.1
		518.0	509.0	1.8	9.0
	A''	3069.2	2967.0	3.4	102.2
		1480.2	1420.0	4.2	60.2
		1086.4	867.0	25.3	219.4
		762.7	763.0	.0	-.3
		109.4	150.0	-27.1	-40.6
CH_3COCH_3	A_1	3098.4	3019.0	.0	79.4
		2953.1	2937.0	.5	16.1
		1789.9	1731.0	3.4	58.9
		1483.0	1435.0	3.3	48.0
		1406.9	1364.0	3.1	42.9
		1092.2	1066.0	2.5	26.2
	A_2	850.6	777.0	9.5	73.6
		362.3	385.0	-5.9	-22.7
		3070.5	2963.0	3.6	107.5
		1482.3	1426.0	3.9	56.3
		933.4	877.0	6.4	56.4
		45.5	105.0	-56.7	-59.5
	B_2	3098.1	3019.0	2.6	79.1
		2951.9	2937.0	.5	14.9
		1480.9	1410.0	5.0	70.9
		1421.3	1364.0	4.2	57.3
		1259.4	1216.0	3.6	43.4
		966.6	891.0	8.5	75.6
	B_1	529.8	530.0	.0	-.2
		3071.5	2972.0	3.3	99.5
		1483.9	1454.0	2.1	29.9
		1106.9	1091.0	1.5	15.9
		457.5	484.0	-5.5	-26.5
		79.8	109.0	-26.8	-29.2
C_2H_4O	A_1	2938.5	3006.0	-2.2	-67.5

<i>CH₂CHCHO</i>	<i>A₂</i>	1535.3	1498.0	2.5	37.3
		1329.0	1271.0	4.6	58.0
		1101.3	1120.0	-1.7	-18.7
		920.9	877.0	5.0	43.9
		3047.6	3063.0	-.5	-15.4
		1153.2	1300.0	-11.3	-146.8
	<i>B₂</i>	1039.0	860.0	20.8	179.0
		2937.8	3006.0	-2.3	-68.2
		1438.8	1472.0	-2.3	-33.2
	<i>B₁</i>	1152.1	1151.0	.1	1.1
		876.0	892.0	-1.8	-16.0
		3058.9	3065.0	-.2	-6.1
		1087.4	1142.0	-4.8	-54.6
		830.0	822.0	1.0	8.0
		3140.7	3103.0	1.2	37.7
<i>HCOOH</i>	<i>A'</i>	3061.6	3028.0	1.1	33.6
		3023.6	3000.0	.8	23.6
		2686.0	2800.0	-4.1	-114.0
		1838.6	1724.0	6.6	114.6
		1761.2	1625.0	8.4	136.2
		1429.6	1420.0	.7	9.6
	<i>A''</i>	1384.5	1360.0	1.8	24.5
		1308.4	1275.0	2.6	33.4
		1165.6	1158.0	.7	7.6
		964.6	912.0	5.8	52.6
		572.1	564.0	1.4	8.1
		316.3	327.0	-3.3	-10.7
	<i>A'</i>	987.3	993.0	-.6	-5.7
		924.6	980.0	-5.7	-55.4
		891.4	959.0	-7.0	-67.6
		536.5	593.0	-9.5	-56.5
		137.0	157.0	-12.7	-20.0
		3758.9	3570.0	5.3	188.9
	<i>A''</i>	2825.3	2943.0	-4.0	-117.7
		1758.4	1770.0	-.7	-11.6
		1401.7	1387.0	1.1	14.7
		1297.1	1229.0	5.5	68.1
		1128.4	1105.0	2.1	23.4
		610.0	625.0	-2.4	-15.0
	<i>A''</i>	937.2	1033.0	-9.3	-95.8

CH_3COOH	A'	591.6	638.0	-7.3	-46.4
		3762.9	3583.0	5.0	179.9
		3107.2	3051.0	1.8	56.2
		2959.9	2944.0	.5	15.9
		1772.1	1788.0	-.9	-15.9
		1480.9	1430.0	3.6	50.9
		1430.7	1382.0	3.5	48.7
		1329.0	1264.0	5.1	65.0
		1235.6	1182.0	4.5	53.6
		1025.1	989.0	3.7	36.1
	A''	906.5	847.0	7.0	59.5
		562.2	657.0	-14.4	-94.8
		405.5	581.0	-30.2	-175.5
		3077.4	2996.0	2.7	81.4
		1479.6	1430.0	3.5	49.6
		1054.0	1048.0	.6	6.0
		592.1	642.0	-7.8	-49.9
		489.2	534.0	-8.4	-44.8
		52.4	93.0	-43.7	-40.6
		3039.9	2996.0	1.5	43.9
CH_3OCH_3	A_1	2853.6	2817.0	1.3	36.6
		1505.9	1464.0	2.9	41.9
		1465.5	1452.0	.9	13.5
		1281.6	1244.0	3.0	37.6
		954.7	928.0	2.9	26.7
		421.2	418.0	.8	3.2
	A_2	2955.6	2952.0	.1	3.6
		1490.9	1464.0	1.8	26.9
		1165.3	1150.0	1.3	15.3
		183.8	203.0	-9.5	-19.2
	B_2	3038.6	2996.0	1.4	42.6
		2849.5	2817.0	1.2	32.5
		1503.6	1464.0	2.7	39.6
		1456.0	1452.0	.3	4.0
		1191.8	1227.0	-2.9	-35.2
	B_1	1115.9	1102.0	1.3	13.9
		2949.9	2925.0	.9	24.9
		1488.5	1464.0	1.7	24.5
		1209.9	1179.0	2.6	30.9
		201.8	242.0	-16.6	-40.2

CH_3OCH_3	A_1	52.4	93.0	-43.7	-40.6
		3039.9	2996.0	1.5	43.9
		2853.6	2817.0	1.3	36.6
		1505.9	1464.0	2.9	41.9
		1465.5	1452.0	.9	13.5
		1281.6	1244.0	3.0	37.6
		954.7	928.0	2.9	26.7
	A_2	421.2	418.0	.8	3.2
		2955.6	2952.0	.1	3.6
		1490.9	1464.0	1.8	26.9
		1165.3	1150.0	1.3	15.3
		183.8	203.0	-9.5	-19.2
	B_2	3038.6	2996.0	1.4	42.6
		2849.5	2817.0	1.2	32.5
		1503.6	1464.0	2.7	39.6
		1456.0	1452.0	.3	4.0
		1191.8	1227.0	-2.9	-35.2
$HCOOCH_3$	B_1	1115.9	1102.0	1.3	13.9
		2949.9	2925.0	.9	24.9
		1488.5	1464.0	1.7	24.5
		1209.9	1179.0	2.6	30.9
		201.8	242.0	-16.6	-40.2
	A'	3012.6	3045.0	-1.1	-32.4
		2883.1	2969.0	-2.9	-85.9
		2672.6	2943.0	-9.2	-270.4
		1769.2	1754.0	.9	15.2
		1496.5	1454.0	2.9	42.5
		1465.0	1445.0	1.4	20.0
		1404.5	1371.0	2.4	33.5
		1251.8	1207.0	3.7	44.8
		1134.8	1166.0	-2.7	-31.2
		1020.7	925.0	10.3	95.7
		621.6	767.0	-19.0	-145.4
		395.7	318.0	24.4	77.7

	A''	3021.0	3012.0	.3	9.0
		1482.1	1443.0	2.7	39.1
		1195.3	1168.0	2.3	27.3
		914.3	1032.0	-11.4	-117.7
		395.7	332.0	19.2	63.7
		184.6	130.0	42.0	54.6

Tabelle 34: Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) von Molekülset 2 (siehe Text) im Vergleich mit experimentellen Werten. Einzig die experimentellen Frequenzen des Benzols C_6H_6 sind harmonische. Angegeben ist der jeweilige Fehler in % und in der Abweichung in der Wellenzahl.

Literatur

- [1] C. Möller, M. S. Plesset, Phys. Rev. **46** (1934) 618
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **B 136** (1964) 864
- [3] W. D. Cornell et al., J. Am. Chem. Soc., **117** (1995) 5179
- [4] A. D. MacKerell et al., J. Am. Chem. Soc., **117** (1995) 11946
- [5] J. R. Maple et al., J. Am. Chem. Soc., **115** (1994) 162
- [6] W. L. Jorgensen, J. T. Rives, J. Am. Chem. Soc., **110** (1988) 1657
- [7] M. C. Zerner, Semiempirical Molecular Orbital Methods, in: Lipkowitz, Boyd (Hrg.), Reviews in Computational Chemistry, Vol.2, VCH Publishers, New York 1991
- [8] M. J. S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. soc. **99** (1977) 4899 M. J. S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. soc. **99** (1977) 4907
- [9] M. J. S. Dewar et al., J. Am. Chem. soc. **107** (1985) 3902
- [10] J. J. P. Stewart, J. Comp. Chem. **10** (1989) 221
- [11] W. M. Foulkes, R. Haydock, Phys. Rev. **B 39** (1989) 12520
- [12] D. Chadi, Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 79
- [13] J. C. Slater, G. F. Koster, Phys. Rev. **94** (1954) 1498
- [14] W. A. Harrison, Phys. Rev. **B 27** (1983) 3592
- [15] M. Peyrard (ed), Nonlinear excitations in Biomolecules, Springer 1995
- [16] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, Springer-Verlag, Berlin, 1990
- [17] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford 1989
- [18] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. **A 140** (1965) 1133
- [19] Linear scaling methods for electronic structure calculations and quantum molecular dynamics simulations, G. Galli, Current Opinion in Solid State & and Materials Science **1**, 864 (1996)
- [20] W. Yang, Phys. Rev. Lett. **66**, 1438 (1991).

- [21] S. Baroni and P. Giannozzi, Europhys. Lett. **17**, 547 (1991);
- [22] M. Aoki, Phys. Rev. Lett. **71**, 3842 (1993).
- [23] G. Galli and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **69**, 3547 (1992).
- [24] W.-L. Wang and M. Teter, Phys. Rev. B **46**, 12798 (1992).
- [25] F. Mauri, G. Galli, and R. Car, Phys. Rev. B **47**, 9973 (1993); F. Mauri, G. Galli, Phys. Rev. B **50**, 4316 (1994).
- [26] X.-P. Li, R. Nunes, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **47**, 10891 (1993);
- [27] M. S. Daw, Phys. Rev. B **47**, 10895 (1993).
- [28] W. Kohn, Chem. Phys. Lett. **208**, 167 (1993).
- [29] P. Ordejón, D. Drabold, M. Grunbach, and R. Martin, Phys. Rev. B **48**, 14646 (1993) and Phys. Rev. B **51**, 1456 (1995).
- [30] J. Kim, F. Mauri, G. Galli, Phys. Rev. B **52**, 1640 (1995).
- [31] G. Galli and F. Mauri, Phys. Rev. Lett. **73**, 3471 (1994).
- [32] J. Harris, Phys. Rev. **B 31** (1985) 1770
- [33] C. H. Xu, C. Z. Wang, K. M. Ho, J. Phys.: Cond. Matt. **4** (1992) 6047
- [34] L. Goodwin, A. J. Skinner, D. G. Pettifor, Europhysics Lett. **9** (1989) 701
- [35] B. N. Davidson, W. E. Pickett, Phys. Rev. **B 49** (1994) 11253
- [36] D. Porezag et al., Phys. Rev. **B 51** (1995) 12947
- [37] D. Porezag, Development of Ab-Initio and Approximate Density Functional Methods and their Application to Complex Fullerene Systems, Dissertation an der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Chemnitz-Zwickau
- [38] G. Seifert, H. Eschrig, Phys. Stat. Sol. (b) **127** (1985) 573 G. Seifert, H. Eschrig, W. Bieger, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **267** (1986) 629
- [39] W., J., Hehre, L. Radom, P., R. Schleyer, J. A. Pople, Ab initio Molecular Orbital Theorie, New York 1986
- [40] H. Eschrig, I. Bergert, Phys. Stat. Sol. (b) **90** (1978) 621
- [41] J. C. Slater, *Quantum theory of molecules and solids. Vol. 4 The Self-Consistent field for molecules and solids* Mc Graw-Hill, New York 1994

- [42] O. F. Sankey, D. J. Nicklewski, Phys. Rev. **B 49** (1989) 3979
- [43] W. A. Harrison, Phys. Rev. B **31** (1985) 2121
- [44] F. Bechstedt, D. Reichart, R. Enderlein, phys. stat. sol. (b) **131** (1985) 643
J. A. Majewski, P. Vogl, Phys. Rev. **B 35** (1987) 9666
- [45] W. Kutzelnigg, Einführung in die Theoretische Chemie Bd.2, Verlag Chemie, Weinheim 1975
- [46] M. Scholz, H.-J. Köhler, Quantenchemie Bd.3, Hüthig Verlag, Heidelberg (1981)
- [47] H.-H. Schmidtke, Quantenchemie, VCH-Verlag, Weinheim 1994
- [48] G. J. Klopman, J. Am. Chem. soc. **86** (1964) 4450 K. Ohno, Theoret. chim. Acta [Berlin] **2** (1964) 219
- [49] Gaussian 94, Revision C.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [50] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98** (1993) 5648
- [51] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. **B 37** (1988) 785
- [52] B. Johnson et al., Chem. Phys. Lett. **98** (1993) 5612
- [53] K. Hermansson, L. Ojamäe, Solid State Ionics **77** (1995) 34
- [54] R. V. Stanton, K. M. Merz, J. Chem. Phys. **101** (1994) 6658
- [55] R. Kaschner, G. Seifert, Int. J. Quant. Chem. **52** (1994) 957
- [56] M. Kieninger, S. Suhai, Int. J. Quant. Chem. **52** (1994) 465
- [57] S. Suhai, J. Chem. Phys. **101** (1994) 9766
- [58] V. Barone et al., Chem. Phys. Lett. **231** (1994) 295
- [59] C. Mijoule et al., Chem. Phys. Lett. **208** (1993) 364

- [60] K.Luth, S. Scheiner, J. Phys. Chem. **97** (1992) 7507
- [61] J. A. Platts, K. E. Laidig, J. Phys. Chem. **100** (1996) 13455
- [62] M. Kolb, W. Thiel, J. Comp. Chem., **14** (1993) 775
- [63] S. Scheiner, Calculating the Properties of Hydrogen Bonds by ab initio Methods, in: Reviews in Computational Chemistry, Vol.2, VCH Publishers, New York 1991
- [64] J. Andzelm, E.Wimmer, J. Chem. Phys. **96** (1992) 1280
- [65] K. Schulten, I. Ohmine and M. Karplus, J. Chem. Phys. **64**, 4422 (1976)
- [66] S. Suhai, Phys. Rev. B **51**, 16553 (1995)
- [67] D.S. Bourdreaux, R.R. Chance, J.L. Bredas, R.Silbey, Phys. Rev. B **12** (1983) 6927
- [68] R.E.Peierls, Quantum Theory of Solids (Claredon,Oxford) 1955
- [69] L.Ye, A.J.Freeman, D.E.Ellis, B.Delley, Phys. Rev. B **40** (1989) 6285
- [70] L.Salem, The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems (Benjamin,New York 1966) J.A.Pople, J.H. Wamsley, Mol. Phys. **5** (1962) 15 M.A. Hann, A.D. Mc Lachlen, H.H. Dearman, H.M. Mc Connel, J. Chem. Phys **37**, (1962) 361,3008 H.C. Longuet-Higgins, L. Salem Proc. R.Soc. London Ser. A **251** (1959) 172
- [71] I.B. Goldberg, H.R. Crowe, P.R. Newman, A.J. Heeger, A.G. Mac Diarmid, J. Chem. Phys **70** (1979) 1132
- [72] H. Shirikawa,T. Ito, S. Ikeda, Makromol. Chem. **179** (1978) 1565
- [73] W.P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett. **42** (1979) 1698
- [74] W.P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, Phys. Rev. B **22** (1980) 2099
- [75] W.P. Su, J. R. Schrieffer, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **77** (1980) 5626
- [76] A.J.Heeger, S.Kivelson, J. R. Schrieffer, W.P. Su, Rev. Mod. Phys. **60** (1988) 781
- [77] R. H. Friend, D. D. C. Bradley, P. D. Townsend, J. Phys. D. **20** (1987) 1367
- [78] B.R. Weinberger, E.Ehrenfreund, A. J. Heeger, A.G. Mac Diarmid, J. Chem. Phys **72** (1980) 4749

- [79] F.Guinea, Phys. Rev. B 30 (1984) 1884
- [80] C. Kuhn, W.F. van Gusteren, Solid State Comm. 87 (1993) 203
- [81] C. Kuhn, Synth. Met. (1993) 4350
- [82] W. Förner, Adv. Quant. Chem 25 (1994) 207
- [83] S. Kivelson, W.-J. Wu, Phys. Rev. B 34 (1986) 5423
- [84] R.Ball, W.P. Su, J. R. Schrieffer, J.Phys. C3 (1983) 429
- [85] N.F.Colaneri, R.H.Friend, H.E.Schaffer, A. J. Heeger, Phys. Rev. B 38 (1987) 3960
- [86] R.H. Friend, D.D.C. Bradley, P.D. Townsend, J. Phys. D 20 (1987) 1367
- [87] D.Yu. Paraschuk, T.A. Kulakow, V.M, Kobryanskii, Phys. Rev. B 50 (1994) 907
- [88] D.Yu. Paraschuk, T.A. Kulakow, V.M, Kobryanskii, Synth. Met.71 (1995) 1715
- [89] C.V. Shank, R. Yen, J. Orenstein, G.L. Baker, Phys. Rev. B 28 (1983) 6095
- [90] A.R.Bishop, D.K. Campbell, P.S. Lomdahl, B. Horowitz, S.R. Phillip, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 671
- [91] D.K.Campbell, M. Peyrard, Physika 18D (1986) 47
- [92] T. Cretigny et al., Pysika D (1998) in Press
- [93] O. Bang, M. Peyrard, Phys. Rev. E **53** (1996) 4143
- [94] S. Nose, Mol. Phys. **52** (1984) 255; W. Hoover, Phys. Rev. A **31** (1981) 1695
- [95] T. H. Dunning and P.Z. Hay, Modern Theoretical Chamistry, Plenum, New York 1976, p.1
- [96] B. G. Johnson, P. M. W. Gill and J. A. Pople, J. Chem. Phys. **18**, 5612 (199)
- [97] C .R. Fincher, Jr., C.-E. Chen, A. J. Heeger, A. G. macDiarmid and J. B. Hasting s, Phys. Rev. Lett. **48**, 100 (1982)
- [98] Dirk Porezag, persönliche Mitteilung
- [99] T. Niehaus, M.Elstner, T. Frauenheim, S.Suhai, to be published
- [100] M. Sternberg, G. Galli, T. Frauenheim, to be published

Erklärung

Ich versichere, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe. Ich erkläre, daß ich nicht bereits früher oder gleichzeitig bei anderen Hochschulen oder an dieser Universität ein Promotionsverfahren beantragt habe. Die Promotionsordnung für das Fach Physik im Fachbereich Physik der Universität - Gesamthochschule - Paderborn vom 1. März 1988 (GABI.NW.S.196) ist mir bekannt.