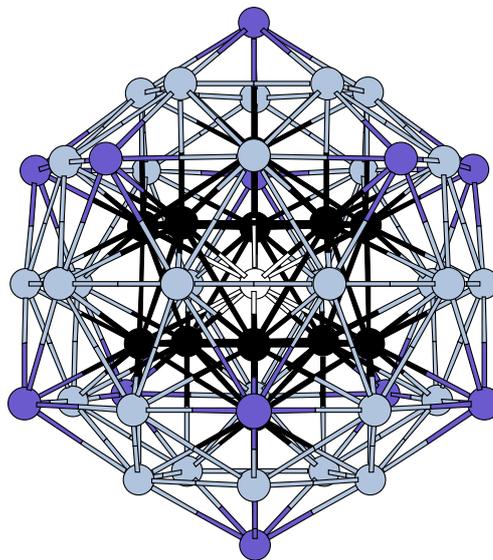


Berücksichtigung von Spinpolarisationseffekten in einem dichtefunktionalbasierten Ansatz

Christof Köhler



Berücksichtigung von Spinpolarisationseffekten in einem dichtefunktionalbasierten Ansatz

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
vorgelegt dem
Department Physik der Fakultät für Naturwissenschaften an
der Universität Paderborn

Christof Köhler

Paderborn, 2003

Der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn als Dissertation vorgelegt.

Tag der Einreichung: 10. Dezember 2003

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Februar 2004

Promotionskommission

Vorsitzender	Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Mimkes
Erstgutachter	Prof. Dr. rer. nat. Thomas Frauenheim
Zweitgutachter	Prof. Dr. rer. nat. Gotthard Seifert
Vertreter der wissensch. Mitarbeiter	Dr. rer. nat. Christof Hoentzsch

Christof Köhler, *Berücksichtigung von Spinpolarisationseffekten in einem dichtefunktionalbasierten Ansatz*. Dissertation (in deutscher Sprache), Department Physik, Fakultät für Naturwissenschaften, Universität Paderborn (2003). 155 Seiten, 36 Abbildungen, 23 Tabellen.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird eine Weiterentwicklung eines dichtefunktionalbasierten Tight-Binding Verfahrens (DFTB) vorgestellt. Ausgehend vom Kohn-Sham Ansatz zur Spin-Dichtefunktionaltheorie (KS-DFT) wird ein approximativer, Tight-Binding artiger Gesamtenergieausdruck erhalten, welcher Ladungsdichte- und Magnetisierungsdichtefluktuationen bis zur zweiten Ordnung enthält. Tests zur Beschreibung von Geometrien, Gesamtenergien und Einteilchenenergien kleiner Moleküle zeigen gute qualitative Übereinstimmung der Ergebnisse des spinpolarisierten DFTB Verfahrens (SDFTB) mit KS-DFT Berechnungen in der lokalen Spindichtenäherung (LSDA).

Im zweiten Teil dieser Arbeit liegt das Hauptaugenmerk auf einer zentralen Größe der Spindichtefunktionaltheorie, nämlich den Spindichten selbst. Es wurden die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten (hfcc) von Protonen, Kohlenstoff und Stickstoff in organischen Molekülen berechnet. Diese werden mit experimentellen sowie mit theoretischen Daten im Rahmen der KS-DFT verglichen. Für die betrachteten 168 Protonen wird eine mit den aus der KS-DFT gewonnenen Resultaten vergleichbare Genauigkeit beobachtet. Bei den schwereren Kohlenstoff- und Stickstoffatomen ist eine etwas niedrigere Genauigkeit verglichen mit KS-DFT Ergebnissen festzustellen, welche dem Einfluß der core-Elektronen zugeschrieben werden kann. Trotzdem ist insgesamt eine gute qualitative Übereinstimmung mit den Referenzdaten der KS-DFT festzustellen.

Des weiteren wurden isotrope hfcc's für paramagnetische Defekte in Halbleitern berechnet. Für die Vakanzen in Diamant und Silizium sind diese in in sehr guter qualitativer Übereinstimmung mit Daten der KS-DFT im Rahmen der LSDA. Allerdings werden für die Kohlenstoff- und die Siliziumvakanzen in 3C-SiC qualitative Abweichungen beobachtet. Diese können Basissatzeffekten und der eingeschränkten Selbstkonsistenz des SDFTB Verfahrens zugeschrieben werden. Die Ergebnisse für einen Anti-Site Vakanzen Defektkomplex in 6H-SiC sowohl in der unrelaxierten als auch in der relaxierten Geometrie bei Berücksichtigung zweier Ladungszustände sind wieder in sehr guter Übereinstimmung mit der LSDA. Daher können die Abweichungen für die Vakanzen in 3C-SiC als Einzelfälle angesehen werden.

Sowohl die Ergebnisse für die organischen Moleküle als auch für die Festkörpersysteme zeigen jedoch, daß die Spindichten und die Austauschkopplung der ungepaarten Elektronen an die tieferen Orbitale in der SDFTB Methode in sehr guter qualitativer Übereinstimmung mit Ergebnissen der KS-DFT sind. Dies erschließt insbesondere das Gebiet der paramagnetischen Resonanz als Anwendungsfeld für die SDFTB Methode.

Im dritten Teil dieser Arbeit werden Ergebnisse der ersten Anwendung eines selbstkonsistenten DFTB Ansatzes auf Übergangsmetallcluster vorgestellt. Dazu wurde ein neuer Ansatz zur Suche auf Potentialhyperflächen unter Berücksichtigung von Spinpolarisationseffekten entwickelt. Neue, energetisch günstige Clusterstrukturen konnten identifiziert werden. Zusätzlich zu den Geometrien und Bindungsenergien wurden auch die magnetischen Momente von Eisenclustern bestimmt. Durch Erweiterung der Beschreibung von Ladungstransfereffekten innerhalb der DFTB Methode wird eine sehr gute qualitative Übereinstimmung mit LSDA Referenzdaten bis zu Fe₁₇ erreicht.

Aufbauend darauf wurden die Potentialhyperflächen von Clustern im Bereich von Fe₁₈ bis Fe₃₂ zum ersten Mal mit einer der LSDA vergleichbaren Genauigkeit unter Verwendung eines genetischen Algorithmus untersucht. Die Evolution der Clusterstrukturen in diesem Bereich wurde charakterisiert. Die magnetischen Momente zeigen global einen Abfall der von zwei Maxima bei Fe₂₅ und Fe₃₁ unterbrochen wird. Diese Daten für Cluster mit 2 bis 32 Atomen bestätigen, daß der Übergang von ikosaedrischen zu nicht-ikosaedrischen Strukturen bei Fe₁₃ mit der damit verbundenen Änderung des magnetischen Momentes im betrachteten Größenbereich einzigartig ist.

In Übereinstimmung mit der LSDA findet man mit der spinpolarisierten DFTB Methode eine nicht-ferromagnetische Spinanordnung für den Fe₁₃ Ikosaeder. Dies ist auch für den Fe₅₅ Mackay Ikosaeder der Fall, für den eine komplexe nicht-ferromagnetische Spinstruktur berechnet wird. Während die berechneten magnetischen Momente für die Cluster bis Fe₃₂ in Übereinstimmung mit dem Experiment sind, ergeben sich für die Cluster Fe₅₄, Fe₅₅ und Fe₅₆ in Abhängigkeit von der Spinstruktur kleine magnetische Momente, die nicht in Übereinstimmung mit experimentellen Daten sind. Diese Ergebnisse für ikosaedrische Cluster verdeutlichen, daß weitere Untersuchungen unter Einbeziehung eines nicht-kollineareren Ansatz für die magnetischen Eigenschaften bei zukünftigen Anwendungen des SDFTB Verfahrens für Cluster in diesem Größenbereich erforderlich sind.

Schlagwörter

Dichtefunktionaltheorie, Tight-Binding, elektronische paramagnetische Resonanz, magnetische Eigenschaften, Übergangsmetalle, Cluster, Spinpolarisation

Christof Köhler, *Berücksichtigung von Spinpolarisationseffekten in einem dichtefunktionalbasierten Ansatz*.
PhD Thesis (in german), Department of Physics, Faculty of Science, University of Paderborn, Germany (2003).
155 pages, 36 figures, 23 tables.

Abstract

In this work developments of a density-functional based Tight-Binding approach (DFTB) are presented. Starting from the Kohn-Sham approach to spin-density-functional theory (KS-DFT) an approximate, Tight-Binding like total energy expression including charge-density and magnetization-density fluctuations up to second order is obtained. Tests of the description of total energies, geometries and single-particle energies of selected small molecules show good qualitative agreement of the spinpolarized DFTB (SDFTB) results to spin-density-functional data in the local spin-density approximation (LSDA).

The focus of the second part of this work is on a central quantity of KS-DFT, the spin-densities themselves. Isotropic hyperfine coupling constants (hfcc) of protons, carbon and nitrogen in organic molecules are obtained. These are compared to experimental data as well as to theoretical results within the KS-DFT. For the 168 protons considered an accuracy comparable to KS-DFT results is found. For the heavier carbon and nitrogen atoms a somewhat lower accuracy compared to the reference results is apparent which can be attributed to the influence of the core electrons. However, overall a very good qualitative agreement to spin-density-functional results is observed.

Furthermore isotropic hfcc's of paramagnetic defects in bulk-semiconductors have been calculated. Very good qualitative agreement to KS-DFT data within the LSDA can be confirmed for the vacancies in diamond and silicon. Qualitative differences are observed for the carbon and silicon vacancies in 3C-SiC. However, these can be largely attributed to basis set effects and the restricted self-consistency of the SDFTB method. Results for an anti-site vacancy defect complex in 6H-SiC in the unrelaxed and relaxed geometry in two different charge states are again in good qualitative agreement with the LSDA. Therefore, the discrepancies for the vacancies in 3C-SiC can be regarded as isolated cases.

Both, the data for the organic molecules and for the defects in semiconductor bulk show that spin-densities and the exchange couplings of the unpaired electrons to the core molecular orbitals obtained from spinpolarized DFTB are in good agreement to high level KS-DFT data. This opens the door for further applications of the SDFTB method in the field of paramagnetic resonance.

In the third part of this work the results of the first application of a self-consistent DFTB approach to transition-metal clusters are presented. Here, a new approach to search the potential hypersurfaces with inclusion of spinpolarization effects has been developed. New energetically favourable cluster structures have been identified. In addition to geometries and binding energies the magnetic moments of iron clusters have been calculated. After extension of the description of charge transfer effects within the DFTB method very good qualitative agreement to LSDA results is observed for clusters up to Fe₁₇.

Building on these results the potential hypersurfaces of clusters from Fe₁₈ to Fe₃₂ have been sampled with an accuracy comparable to the LSDA using a genetic algorithm for the first time. The structural evolution has been characterized. The magnetic moments show an overall decrease with two maxima at Fe₂₅ and Fe₃₁. The data for clusters with 2 to 32 atoms confirms that the transition from icosahedral structures to non-icosahedral ones at Fe₁₃ with its strong effects on the magnetic moments is unique in this size range.

In agreement with LSDA data a non-ferromagnetic spin arrangement has been calculated for the Fe₁₃ icosahedron with the SDFTB method. This is also the case for the Fe₅₅ Mackay icosahedron, here a complex non-ferromagnetic spin structure is obtained. While the magnetic moments of the clusters up to Fe₃₂ are in agreement to experimental data, very small magnetic moments for Fe₅₄, Fe₅₅ and Fe₅₆ are obtained depending on the spin arrangement which are not in agreement with experimental findings. This makes it clear that further studies with inclusion of a non-collinear approach to the magnetic properties are necessary in future applications of the SDFTB method to clusters in this size range.

Keywords

Density-Functional Theory, Tight-Binding, electronic paramagnetic resonance, magnetic properties, transition metals, clusters, spinpolarization

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	v
Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	ix
Einleitung	i
1 Theoretische Grundlagen	1
1.1 Das quantenmechanische Vielteilchenproblem	1
1.2 Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie	2
1.2.1 Die Theoreme von Hohenberg und Kohn	2
1.2.2 Die Kohn-Sham-Gleichung	3
1.3 Spin-Dichtefunktionaltheorie	5
1.4 Die spinpolarisierte DFTB Methode	6
1.4.1 Matricelemente des Hamiltonoperators nullter Ordnung	8
1.4.2 Die dichteﬂuktuationsabhängigen Anteile	10
1.4.3 Das Repulsivpotential	13
1.4.4 Gesamtenergie	14
1.4.5 Bestimmung der Konstanten τ_{AI} und W_{All}	14
1.4.6 Hamiltonoperator und Selbstkonsistenz	16
1.4.7 Kraftberechnung	18
2 Ausgewählte Beispiele	19
2.1 Sauerstoffmolekül O ₂	20
2.2 Methyl CH ₃	22
2.3 HCO Molekül	24
2.4 CH ₂	25
2.5 Zusammenfassung	27
3 Elektronische Paramagnetische Resonanz	29
3.1 Berechnung isotroper Hyperfeinkopplungskonstanten	29
3.1.1 Grundlagen	29
3.1.2 Vorgehen in SDFTB	31
3.2 Organische Moleküle	32
3.2.1 Protonen	33
3.2.2 Schwerere Atome	39
3.2.3 Zusammenfassung	44
3.3 Festkörper	44
3.3.1 Homonukleare Festkörper	45
3.3.2 Heteronukleare Festkörper	47
3.4 Numerische Betrachtungen	55
3.5 Zusammenfassung	59
4 Übergangsmetallcluster	61
4.1 Überblick über experimentelle Ergebnisse	61
4.2 Überblick über theoretische Ergebnisse	63
4.3 Slater-Koster Tabelle und Repulsivpotential für Eisen	64
4.4 Suchalgorithmus und Test der Methodik	69
4.4.1 Ergebnisse mit einem Hubbard U	70
4.4.2 Analyse am Beispiel von Fe ₃	72
4.4.3 Magnetische Eigenschaften mit dreimpulsabhängigen Hubbard U 's	76

4.4.4	Elektronische Eigenschaften von Fe ₁₅	77
4.5	Ergebnisse für Cluster bis Fe ₃₂	83
4.5.1	Clusterstrukturen bis Fe ₁₇	84
4.5.2	Clusterstrukturen von Fe ₁₈ bis Fe ₃₂	87
4.5.3	Bindungslängen und Schwingungsspektren	88
4.5.4	Bindungsenergien und magnetische Momente	89
4.5.5	Vergleich mit Lennard-Jones Clustern	94
4.6	Ausblick: Fe ₅₅	96
4.7	Zusammenfassung	101
5	Zusammenfassung	103
A	Variation und Hamiltonoperator	105
B	Ausdruck für die Kräfte	109
C	U_{AI} und $W_{AII'}$	113
D	EPR Daten	117
D.1	Protonendaten	117
D.2	Kohlenstoffdaten	125
E	Basisfunktionen und Repulsivpotential für Eisen	127
E.1	Gesamtenergie des Eisenatoms	127
E.2	Basisfunktionen des Eisenatoms	127
E.3	Repulsives Paarpotential für Eisen	129
F	Beschreibung von Kristallfeldeffekten	131
	Literaturverzeichnis	133
	Danksagung	141

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema der Einteilchenniveaus des O ₂ Moleküls	21
2.2	Gesamtenergie von O ₂ während einer MD	22
2.3	Schema der Einteilchenniveaus des CH ₃ Moleküls	23
2.4	Gesamtenergie des CH ₂ Moleküls bei Veränderung des Bindungswinkels	26
3.1	Streuplot der theoretischen zu den experimentellen isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten für Protonen.	38
3.2	Änderung der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten bei Änderung des Torsionswinkels im C ₂ H ₄ ⁺ Molekül.	40
3.3	Schematische Darstellung der elektronischen Struktur einer Vakanz in einem Gitter mit Zinkblendestruktur.	45
3.4	Analyse der isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten der nächsten Nachbarn der Kohlenstoffvakanz und der Siliziumvakanz in 3C-SiC.	49
3.5	Molekülmodell für den 3C-SiC Idealkristall.	51
3.6	Der C _{Si} – V _C Defektkomplex in 6H-SiC.	54
4.1	Bandstrukturen von Eisen.	66
4.2	Erste Ableitung des repulsiven Paarpotentials für verschiedene Eisencluster nach dem Atomabstand.	68
4.3	In der GA Suche gefundene Strukturen aus der DFT/PSP Referenz bis Fe ₁₁	71
4.4	Magnetisches Moment pro Atom für die energetisch günstigsten Cluster bis Fe ₁₁ mit einem Hubbard <i>U</i>	72
4.5	Mulliken-Ladungen im Fe ₃ Molekül mit einem Hubbard <i>U</i>	73
4.6	Gesamtenergieanteile im Fe ₃ Molekül bei Verwendung eines Hubbard <i>U</i> 's.	74
4.7	Gesamtenergieanteile im Fe ₃ Molekül bei Verwendung drehimpulsabhängiger Hubbard <i>U</i> 's.	75
4.8	Mulliken-Ladungen im Fe ₃ Molekül mit drehimpulsabhängigen Hubbard <i>U</i> 's.	76
4.9	Magnetisches Moment pro Atom für die energetisch günstigsten Cluster bis Fe ₁₁ mit drehimpulsabhängigen Hubbard <i>U</i> 's.	77
4.10	Fermi-Niveau eines bcc Gitterausschnitts aus 15 Eisenatomen aufgetragen über dem magnetischen Moment pro Atom.	79
4.11	Elektronische Zustandsdichten für einen bcc Gitterausschnitt mit 15 Eisenatomen.	82
4.12	Energiegünstige Clusterstrukturen bis Fe ₁₇	85
4.13	Energetisch günstigste gefundene Clusterstrukturen im Größenbereich Fe ₁₈ bis Fe ₃₂	87
4.14	Weitere energetisch günstige Clusterstrukturen im Größenbereich Fe ₁₈ bis Fe ₃₂	88
4.15	Bindungslängen der Struktur 10.1	89
4.16	Bindungsenergien für die energetisch günstigsten Cluster von Fe ₂ bis Fe ₃₂	91
4.17	Zweite finite Differenz der Gesamtenergie Δ ₂ <i>E</i> der energetisch günstigsten Cluster.	92
4.18	Magnetische Momente der energetisch günstigsten Cluster von Fe ₂ bis Fe ₃₂	93
4.19	Vergleich der magnetischen Momente der energetisch günstigsten mit denen der energetisch zweitbesten Cluster.	94
4.20	Energetisch günstigste Lennard-Jones Cluster im Bereich Fe ₁₂ bis Fe ₂₆	95
4.21	Magnetische Momente der Lennard-Jones Cluster im Bereich Fe ₁₂ bis Fe ₂₆	96
4.22	Clusterstrukturen mit 55 Atomen.	98
4.23	Gesamtenergie aufgetragen über Clustervolumen und magnetischem Moment für den Fe ₅₅ Ikosaeder.	99
4.24	Spinpopulationsdifferenzen und Gesamtmullikenpopulationen im Fe ₅₅ Ikosaeder.	100
E.1	Repulsives Paarpotential <i>U</i> (<i>R</i>) für Eisen.	130

F.1	Kristallfeldaufspaltung der d-Zustände eines Übergangsmetallatoms.	132
-----	--	-----

Tabellenverzeichnis

2.1	Eigenwerte für O ₂ : Vergleich L(S)DA mit (S)DFTB	20
2.2	Eigenwerte für O ₂ : SDFTB Ergebnisse und Gesamtenergien	21
2.3	Eigenwerte für CH ₃ : Vergleich L(S)DA mit (S)DFTB	23
2.4	Eigenwerte für CH ₃ : SDFTB Ergebnisse und Gesamtenergien	24
2.5	Eigenwerte für HCO: Vergleich L(S)DA mit (S)DFTB	24
2.6	Eigenwerte für HCO: SDFTB Ergebnisse und Gesamtenergien	25
3.1	Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten von Protonen: Fitsatz	35
3.1	Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten von Protonen: Fitsatz	36
3.2	Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten von Kohlenstoff: Fitsatz	41
3.3	Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten von Stickstoff: Fitsatz	43
3.4	Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten der Vakanzen in Diamant und Silizium	46
3.5	Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten der Kohlenstoffvakanz und der Siliziumvakanz in 3C-SiC	48
3.6	Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten und Spinpopulationen für das Molekülmodell der V _C	52
3.7	Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten für das Molekülmodell der V _C mit verschiedenen Basissätzen und Funktionalen.	53
3.8	Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten des C _{Si} – V _C Defektes im neutralen Ladungszustand.	54
3.9	Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten des C _{Si} – V _C Defektes im zweifach positiven La- dungszustand.	55
3.10	Gesamtenergien von organischen Radikalen	56
3.11	Hyperfeinkopplungskonstanten von Protonen in organischen Radikalen	57
3.12	Hyperfeinkopplungskonstanten von Protonen in organischen Radikalen	57
3.13	Proportionalitätskonstanten, Standardabweichungen und Korrelationskoeffizienten	59
4.1	Bindungslängen von Eisenclustern	67
4.2	Schwingungsfrequenzen der Clusterstruktur 10.1	90
D.1	Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten für Protonen.	118
D.1	Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten für Protonen.	119
D.1	Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten für Protonen.	120
D.1	Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten für Protonen.	121
D.1	Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten für Protonen.	122
D.1	Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten für Protonen.	123
D.1	Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten für Protonen.	124
D.2	Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten für Kohlenstoff.	125
D.2	Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten für Kohlenstoff.	126

Einleitung

Die dichtefunktionalbasierte Tight-Binding (*density-functional based Tight-Binding, DFTB*) Methode [FWK⁺95, EPJ⁺98, FSE⁺00, FSE⁺02] ermöglicht die Berechnung struktureller und elektronischer Eigenschaften von Molekülen und Festkörpern. Sie ist eine aus der Dichtefunktionaltheorie [KH64] (*density functional theory, DFT*) nach Kohn und Sham (KS-DFT) [KS65] abgeleitete approximative Rechenmethode die oft die Genauigkeit von sogenannten *first principles* Berechnungen in KS-DFT erreicht, andererseits jedoch einen großen Teil des Rechenaufwandes dieses Ansatzes vermeidet. Dadurch wird es wiederum möglich, Systeme mit einer sehr viel größeren Zahl von Freiheitsgraden, seien dies elektronische oder geometrische, zu behandeln als es mit KS-DFT möglich ist.

Die bisherige Formulierung der DFTB Methode schließt allerdings keine Wechselwirkung mit magnetischen Feldern ein. Dies ist vor allem für die Behandlung der Eigenschaften von Systemen mit ungepaarten Elektronenspins, welche mit einem äußeren Magnetfeld wechselwirken können, notwendig. Diese Systeme sind keineswegs selten. Magnetische Resonanzmethoden zur Messung der Aufspaltung der Energieniveaus solcher Systeme (z. B. organische Radikale oder Festkörpern mit paramagnetischen Punktdefekten) gehören zu den analytischen Standardmethoden. Auch existiert ein großes technologisches Interesse an Materialien welche permanenten Magnetismus zeigen. Diese bilden die Grundlage heutiger magnetischer Massenspeicher wie etwa Computerfestplatten und Magnetbändern.

Es gab schon früh Ideen, wie eine Erweiterung der DFTB Methode zur Behandlung von kollinearen Spinpolarisationseffekten analog zum Vorgehen in den Implementationen der Spindichtefunktionaltheorie durchzuführen sei [FSE⁺00]. Diese Arbeit soll sich mit der konkreten Implementation, Vervollständigung und der Charakterisierung der Leistungsfähigkeit dieser Ideen beschäftigen. Gerade diese Charakterisierung führt aber auch von der Methodenentwicklung, welche sich mit der Entwicklung der Theorie, der Programmierung und mit Tests für ausgewählte Modellsysteme zufrieden geben könnte, zur Erschließung erster Anwendungsfelder. Denn erst hier zeigt sich die tatsächliche Leistungsfähigkeit zur Aufklärung der physikalischen Eigenschaften von magnetischen Systemen.

Der Aufbau dieser Arbeit folgt diesem Gedankengang. Im Kapitel 1 wird die Theorie der spinpolarisierten DFTB Methode vorgestellt. Im Kapitel 2 folgen Tests an kleinen ausgewählten Modellsystemen die es ermöglichen, die Beschreibung grundlegender physikalischer Tatsachen durch diese Theorie und ihre Implementierung zu prüfen. Allerdings ist es im allgemeinen nicht möglich den Effekt der Spinpolarisation auf die Energetik und Elektronendichten, der zentralen der Größe der Dichtefunktionaltheorie, für diese Systeme in direkte Beziehung zum Experiment zu setzen. Daher bleibt hier nur der Vergleich mit Dichtefunktionalrechnungen.

Gerade die Elektronendichten der spinpolarisierten Elektronen sind aber eine in der elektronischen paramagnetischen Resonanz zu einem gewissen Grade direkt experimentell zugängliche Größe. Auch ist die Berechnung der Hyperfeinkopplungskonstanten eine mit DFT Methoden schon lange etablierte Vorgehensweise. Die Berücksichtigung der Spinpolarisation im DFTB Verfahren ermöglicht nun ebenfalls die Berechnung dieser Größen und somit können direkte Vergleiche mit dem Experiment einerseits und mit DFT Rechnungen andererseits angestellt werden. Dies erschließt zum einen ein neues Anwendungsfeld und ist zum anderen ein sehr guter Test für die Beschreibung der Spindichten und der über elektronische Austauscheffekte vermittelten Kopplungen. Wie im Kapitel 3 gezeigt werden soll, kann tatsächlich die Genauigkeit sehr viel rechenintensiverer DFT Methoden erreicht werden.

Ein Anwendungsgebiet welches zum einen die Vorteile der DFTB Methode gegenüber voll-

selbstkonsistenten DFT Rechnungen voll zur Geltung bringt und gleichzeitig einen Härte-test für die Methode darstellt sind die Eigenschaften von Übergangsmetallclustern auf welche in Kapitel 4 eingegangen wird. Hier zeigen insbesondere Eisencluster eine Vielzahl von recht überraschenden magnetischen Eigenschaften. Gerade diese sind aber auch die Ursache dafür, daß theoretische Untersuchungen schwierig sind. Zum einen müssen, wie z. B. auch bei Halbleiterclustern, die Potentialhyperflächen mit ausreichender Genauigkeit bekannt sein, da zu vermuten ist das die Struktur die Eigenschaften beeinflusst, zum anderen kommen auch neue magnetische Freiheitsgrade hinzu. Diese vergrößern den Rechenaufwand nicht unerheblich. Die im Vergleich zu voll-selbstkonsistenten DFT Rechnungen große Geschwindigkeit der DFTB Methode ermöglicht es hier, die Potentialhyperflächen sehr weiträumig zu erfassen und gleichzeitig einen recht genauen Einblick in die magnetischen Eigenschaften zu gewinnen. Dazu ist es aber notwendig, auch die Beschreibung von Ladungstransfereffekten in der DFTB Methode im Vergleich zum Vorgehen für organische Moleküle und Halbleiter zu modifizieren. Damit wird dann eine befriedigende Beschreibung im Vergleich zur DFT erreicht. Trotzdem werden hier die Grenzen der Methode und die Grenzen des der Theorie zugrundeliegenden Bildes kollinearere Spinsysteme deutlich. Dies weist den Weg für weitere, zukünftige Entwicklungsschritte.

Kapitel 1

Theoretische Grundlagen

1.1 Das quantenmechanische Vielteilchenproblem

Im stationären Fall kann der Zustand eines Systems aus M Atomkernen in Ortsdarstellung durch eine Schrödingergleichung der Form

$$\hat{H}_{ges}(\{\mathbf{R}_J\}, \{\mathbf{r}_i\})\Psi_{ges}(\{\mathbf{R}_J\}, \{\mathbf{r}_i\}) = E'\Psi_{ges} \quad (1.1)$$

beschrieben werden. Darin ist \hat{H}_{ges} der Hamiltonoperator des Gesamtsystems aus Kernen und Elektronen, Ψ_{ges} ist die Wellenfunktion und E' der Energieeigenwert. Die Menge der Ortsvektoren der Kerne wird hier durch $\{\mathbf{R}_J\}$ bezeichnet, die der Elektronen mit $\{\mathbf{r}_i\}$.

In der Born-Oppenheimer-Näherung wird die langsame Bewegung der schweren Kerne von der schnellen Bewegung der Elektronen getrennt, so daß ihre Schrödingergleichungen nicht simultan gelöst werden müssen. Dazu wird die Wellenfunktion $\Psi_{ges}(\{\mathbf{R}_J\}, \{\mathbf{r}_i\})$ in einem Produktansatz in einen Elektronen- und einen Kernanteil zerlegt. Die Kernkoordinaten gehen dann als Parameter in die Wellenfunktion der Elektronen ein. Diese parametrische Abhängigkeit sowie der Index sollen im folgenden jedoch nicht mehr explizit angegeben werden, d. h.

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = \Psi_{Elektronen}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_J\}).$$

Entsprechend dem Produktansatz für die Wellenfunktion läßt sich auch der Hamiltonoperator des Gesamtsystems in einen elektronischen Anteil $\hat{H}_{el.}$ und einen Anteil der Atomkerne \hat{H}_{Kerne} aufspalten:

$$\hat{H}_{ges}(\{\mathbf{R}_J\}, \{\mathbf{r}_i\}) = \underbrace{\hat{T}_{Kerne} + \hat{v}_{Kerne}}_{\hat{H}_{Kerne}(\{\mathbf{R}_J\})} + \underbrace{\hat{T}_{el.} + \hat{v}_{el.} + \hat{v}_{el.-Kerne}}_{\hat{H}_{el.}(\{\mathbf{r}_i\})}. \quad (1.2)$$

Hier sind \hat{T} und \hat{v} die Operatoren der kinetischen und potentiellen Energie, die Kopplung zwischen Elektronen und Kernen ist im Anteil $\hat{v}_{el.-Kerne}$ berücksichtigt. Der elektronische Hamiltonoperator $\hat{H}_{el.}(\{\mathbf{r}_i\})$ enthält wieder implizit die Kernkoordinaten als Parameter, diese gehen in das Kopplungspotential $\hat{v}_{el.-Kerne}$ ein.

Durch Einsetzen der Produktansätze für Wellenfunktion und Hamiltonoperator in Gleichung 1.1 erhält man zwei getrennte Schrödingergleichungen für Elektronen

$$\hat{H}_{el.}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E_{el.}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (1.3)$$

und Kerne

$$\hat{H}_{Kerne}\Psi_{Kerne} = (\hat{T}_{Kerne} + \hat{v}_{Kerne} + E_{el.})\Psi_{Kerne} = E'\Psi_{Kerne}. \quad (1.4)$$

In dieser Arbeit sollen die Kerne als klassische Teilchen behandelt werden welche nur vermittels der Coulomb-Kraft mit den Elektronen wechselwirken. Die Kerne selbst bewegen sich dann im Potential der

Elektronen. Damit reduziert sich das zu lösende quantenmechanische Problem auf die Schrödingergleichung der Elektronen:

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}). \quad (1.5)$$

Hier wurden alle Indizes die auf die Elektronen hinweisen fallen gelassen. Die Wellenfunktion Ψ , welche nach dieser Gleichung Eigenfunktion zum Hamiltonoperator \hat{H} zum Eigenwert E ist, soll auf eins normiert sein.

Der Hamiltonoperator in obiger Gleichung 1.5 ist immer noch der eines Vielteilchenproblems. Über die Coulomb-Wechselwirkung sind alle Elektronen miteinander verkoppelt. Eine exakte analytische Lösung ist somit nicht möglich. Es wurden daher unterschiedliche Näherungsverfahren zur Lösung entwickelt. Die bekanntesten sind das Hartree-Fock Verfahren [SO89] und diverse davon abgeleitete sog. Post-Hartree-Fock Verfahren [SO89] sowie die Dichtefunktionaltheorie, welche die zentrale Grundlage dieser Arbeit ist.

1.2 Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie in ihrer heutigen Form reiht sich in die Versuche einer statistischen Beschreibung des Atoms ein welche mit der Thomas-Fermi Theorie begannen [Esc96, PY89]. Allerdings sind in ihr grundlegende Defizite dieser früheren Versuche behoben. Gemeinsam ist jedoch allen, daß die Elektronendichte als primäre Größe betrachtet wird und nicht, wie in der Hartree-Fock Theorie und verwandten Ansätzen, die Vielteilchenwellenfunktion. Im folgenden soll ein Überblick über ihre Grundlagen gegeben werden¹.

1.2.1 Die Theoreme von Hohenberg und Kohn

Im folgenden soll ein Hamiltonoperator der Form

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{v} + \hat{v}_{ext} \quad (1.6)$$

zugrundegelegt werden. Darin ist $\hat{v} = 1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ der Operator der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen, das externe Potential \hat{v}_{ext} ist z. B. die Elektron-Kern Wechselwirkung während \hat{T} der Operator der kinetischen Energie ist.

Das externe Potential und die Zahl der Elektronen N die sich im System befinden legen den Hamiltonoperator und damit die Vielteilchenwellenfunktionen Ψ als Lösungen der Schrödingergleichung eindeutig fest. Die Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ ergibt sich dann aus der Einteilchen-Dichtematrix

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = N \int \dots \int \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_n) \Psi^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_n) d^3 r_2 \dots d^3 r_n \quad (1.7)$$

durch die Betrachtung der Diagonalelemente:

$$n(\mathbf{r}) = \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \quad (1.8)$$

Unter Berücksichtigung der Normierung von Ψ ergibt sich aus der Elektronendichte auch wiederum die Anzahl der Elektronen N :

$$N = \int n(\mathbf{r}) d^3 r. \quad (1.9)$$

Grundlage der Dichtefunktionaltheorie sind die Theoreme von Hohenberg und Kohn [KH64] die hier ohne Beweis angegeben werden. Das erste Theorem rechtfertigt die Verwendung der Elektronendichte als zentraler Größe:

¹Im folgenden sollen atomare Einheiten verwendet werden. Die atomare Längeneinheit sind Bohrsche Radien, $1 a_B = \hbar^2 / me^2 \approx 0.529177 \times 10^{-10}$ m, und die Energieeinheit ist das Hartree, $1 \text{ Hartree} = 1 H = me^4 / \hbar^2 \approx 27.2114$ eV [LL79]. Darin ist m die Ruhemasse des Elektrons und e die Elementarladung.

Theorem 1. *Das externe Potential v_{ext} ist ein eindeutiges Funktional der elektronischen Grundzustandsdichte n_0 .*

Somit bestimmt also auch die Grundzustandsdichte zusammen mit der Kenntnis der Elektronenzahl die Wellenfunktion Ψ eindeutig.

Für die Gesamtenergie ausgedrückt als Funktional der Elektronendichte gilt:

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r})] &= T[n(\mathbf{r})] + V[n(\mathbf{r})] + V_{ext}[n(\mathbf{r})] \\ &= T[n(\mathbf{r})] + V[n(\mathbf{r})] + \int v_{ext}n(\mathbf{r})d^3r, \end{aligned} \quad (1.10)$$

wobei $T[n]$ das Funktional der kinetischen Energie, $V[n(\mathbf{r})]$ die elektronische potentielle Energie und $V_{ext}[n(\mathbf{r})]$ der Potentialenergieanteil des externen Potentials sind. Das Dichtefunktional nach Hohenberg und Kohn $F_{HK}[n]$ wird nun als

$$F_{HK}[n] = E[n] - \int v_{ext}n(\mathbf{r}) d^3r \quad (1.11)$$

definiert [Esc96]. Das zweite Theorem von Hohenberg und Kohn garantiert dann das folgende Variationsprinzip:

Theorem 2. *Das Funktional $E[n] = F_{HK} + \int v_{ext}n(\mathbf{r}) d^3r$ nimmt sein Minimum $E_0[n]$ genau an der Grundzustandsdichte n_0 an.*

Die Komplexität der zu lösenden Gleichungen wird durch den Übergang von der Wellenfunktion $\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$, welche von $3N$ Elektronenkoordinaten abhängt, zur Elektronendichte $n(\mathbf{r})$, welche nur von 3 Ortskoordinaten abhängt, stark vereinfacht. Dies und die formal in der Elektronendichte vorhandenen Vielteilchenanteile machen den hauptsächlichen Reiz der Dichtefunktionaltheorie aus, da durch die Verringerung der Freiheitsgrade die Behandlung größerer Systeme möglich wird.

Die angegebenen Theoreme lassen sich sowohl für nicht entartete wie auch für entartete Grundzustände zeigen [Esc96]. Weiterhin ist eine Verallgemeinerung auf angeregte Zustände möglich, wenn man sich auf den Grundzustand einer jeden elektronischen Symmetrie beschränkt [vB79]. Aus den Definitionsbereichen für die Funktionale ergeben sich formale Anforderungen an die zugelassenen Elektronendichten, eine Diskussion ist z. B. in [Esc96] und [PY89] enthalten.

1.2.2 Die Kohn-Sham-Gleichung

Das im vorhergehenden Abschnitt definierte Funktional $F_{HK} = T[n] + V[n]$ der Elektronendichte ist nicht bekannt. Insbesondere das Funktional der kinetischen Energie bereitet hier Schwierigkeiten. Es ist daher notwendig geeignete Approximationen zu finden. Dies wurde zuerst durch die Arbeit von Kohn und Sham [KS65] erreicht welche zu einer Dichtefunktionaltheorie (Kohn-Sham DFT, KS-DFT)² und zur Kohn-Sham-Gleichung führte.

Dazu soll im ersten Schritt ein System aus N wechselwirkungsfreien Elektronen betrachtet werden. Die Wellenfunktion $\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$ eines solchen Systems ist immer als eine Determinante von Einteilchenorbitalen $\psi_i(\mathbf{r})$ mit Besetzungszahlen n_i darstellbar. Die Elektronendichte ergibt sich dann als

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N n_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1.12)$$

²Im Rahmen dieser Arbeit sind DFT und KS-DFT als äquivalent anzusehen. Zwar wird später ein Hybridfunktional [Bec93] verwendet welches aufgrund des orbitalabhängiges Potentials den Rahmen der KS-DFT eigentlich verläßt, jedoch wird auch dann die technische Realisierung der KS-DFT, der Ansatz der KS-DFT für die kinetische Energie sowie die Darstellung der Elektronendichte durch eine Eindeterminanten-Wellenfunktion verwendet.

Im wechselwirkungsfreien Fall ist insbesondere der Ausdruck für die kinetische Energie in Abhängigkeit von den Orbitalen ψ_i bekannt:

$$t = \sum_i^N n_i \langle \psi_i | \hat{t} | \psi_i \rangle = \sum_i^N n_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \Delta | \psi_i \rangle \quad (1.13)$$

Definitionsgemäß nimmt dann F_{HK} die Form

$$F_{HK} = t = \sum_i^N n_i \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \Delta | \psi_i \rangle$$

an, vergleiche Gleichung 1.11.

Für ein wechselwirkendes System ist obige Situation nicht mehr gegeben, insbesondere ist die Darstellung von Ψ durch eine Determinante im allgemeinen nicht mehr möglich. Kohn und Sham schlugen daher vor, ein Referenzsystem aus nicht-wechselwirkenden Elektronen zu betrachten, welches eine Elektronendichte besitzt, die exakt der des wechselwirkenden Systems entspricht. Durch Ausnutzung des Variationsprinzips kann man dann eine effektive Einteilchen Schrödingergleichung für die Einteilchenorbitale ψ_i erhalten:

$$\hat{h}\psi_i = (\hat{t} + v_{eff})\psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (1.14)$$

Die Wellenfunktion des Grundzustandes des wechselwirkungsfreien Referenzsystems ergibt sich als Determinante über die energieniedrigsten Kohn-Sham Orbitale ψ_i . Diese sind Eigenfunktionen des Hamiltonoperators \hat{h} zum Eigenwert ε_i . Die Eigenwerte werden als Lagrange-Multiplikatoren eingeführt und entsprechen, wie auch die Kohn-Sham Orbitale, in ihrer physikalischen Interpretation im allgemeinen nicht den Orbitalen und Einteilchen Energien der Hartree-Fock Theorie, welche wiederum direkt den Wellenfunktionen und Einteilchenniveaus des betrachteten physikalischen Systems entsprechen.

Das effektive Potential v_{eff} enthält die klassische Elektron-Elektron Coulomb-Wechselwirkung

$$v_{ee}(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r'$$

und das externe Potential v_{ext} sowie einen neuen Anteil, das Austausch-Korrelations Potential v_{xc} :

$$v_{eff} = v_{ee} + v_{ext} + v_{xc}. \quad (1.15)$$

Das Austausch-Korrelations Potential ist dabei mit dem sog. Austausch-Korrelations Energiefunktional $E_{xc}[n]$ über

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}$$

verknüpft. Dieses steht wiederum in Beziehung zum Hohenberg-Kohn Funktional F_{HK} :

$$E_{xc}[n] = F_{HK}[n] - t[n] - V_{ee}[n] = T[n] + V[n] - t[n] - V_{ee}[n] \quad (1.16)$$

Hier ist $V_{ee}[n] = \int v_{ee}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3 r$ die elektronische Coulomb-Energie. Das von Kohn und Sham eingeführte Austausch-Korrelations Funktional E_{xc} enthält also zum einen die Korrekturen zur kinetischen Energie des betrachteten wechselwirkungsfreien Referenzsystems, zum anderen aber auch die nichtklassischen Anteile der Elektron-Elektron Wechselwirkung (beides wird unter dem Begriff *Elektronenkorrelation* zusammengefaßt) und die Austauschwechselwirkung.

Im Formalismus der Kohn-Sham Dichtefunktionaltheorie können jetzt also kinetische und Coulomb Energieanteile im nicht-wechselwirkenden Referenzsystem berechnet werden. Da $F_{HK}[n]$ jedoch unbekannt ist, ist auch $E_{xc}[n]$ nicht bekannt. Allerdings sind approximative Ausdrücke für E_{xc} bekannt sowie einige Eigenschaften des exakten Funktionals über die sich ein Überblick in [DdP85] findet. Im einfachsten Fall

wird analog zum Coulomb-Wechselwirkungspotential v_{ee} der Ladungsverteilung ein mittlerer Austausch-term

$$v_{X\alpha} = -\frac{3}{2}\alpha \left(\frac{3}{\pi}n(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \quad (1.17)$$

zur Näherung des Austausch-Korrelations Potentials verwendet. Dies ist die sogenannte $X\alpha$ -Näherung bei der ein großer Anteil der Korrelationseffekte vernachlässigt wird. Der Faktor α wird im allgemeinen als Parameter angesehen welcher zwischen $\frac{2}{3}$ und 1 liegen kann. Ausgehend vom homogenen Elektronengas erhält man die weitergehende Ausdrücke der lokalen Dichtenäherung (*local density approximation, LDA*) welche die Austausch-Korrelations Energie dieses Modellsystems an einer Stelle auswerten und Korrelationseffekte explizit enthalten. Darüber hinaus gehen approximative Funktionale welche auch Gradientenkorrekturen zum homogenen Fall enthalten (*generalized gradient approximation, GGA*). Diese Funktionale erreichen im allgemeinen recht hohe Genauigkeiten verglichen z. B. mit $X\alpha$ oder einfachem Hartree-Fock [Bar96, PY89], jedoch werden auch die analytischen Ausdrücke komplizierter.

Das effektive Potential in der Kohn-Sham Gleichung 1.14 hängt von der zu berechnenden Elektronendichte des elektronischen Grundzustandes ab. Es ist deshalb notwendig, die Gleichung selbstkonsistent zu lösen: Ausgehend von einem Startpotential wird die Gleichung gelöst, aus der Lösung eine Elektronendichte erhalten und damit ein neues effektives Potential berechnet. Dieser iterative Prozess wird solange wiederholt bis sich das Potential von einer Iteration zur nächsten nicht mehr ändert.

Die elektronische Gesamtenergie E_{tot}^{KS} erhält man nach selbstkonsistenter Lösung der Kohn-Sham Gleichung als

$$E_{tot}^{KS} = \sum_{i=1}^{occ.} \langle \Psi_i | -\frac{\Delta}{2} | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d^3r + E_{xc}[n] \quad (1.18)$$

Für die in der Kohn-Sham Dichtefunktionaltheorie zugelassenen Grundzustandsdichten gelten die gleichen Beschränkungen wie für die in den Hohenberg-Kohn Theoremen zugelassenen Grundzustandsdichten.

1.3 Spin-Dichtefunktionaltheorie

Die obigen Ausführungen lassen sich auf externe Potentiale verallgemeinern die nicht skalar, wie das Kernpotential, sondern vektoriell, wie z. B. im Fall der Wechselwirkung mit einem äußeren Magnetfeldes, sind [Esc96]. Insbesondere ist dies für spinabhängige Potentiale erfolgt [vBH72]. Dies führt auf die sogenannte Spin-Dichtefunktionaltheorie in der z. B. Effekte in Systemen mit intrinsischem Magnetfeld (Ferromagnete, radikalische Moleküle) beschrieben werden.

Während die entscheidende Variable in der bisher vorgestellten Theorie die Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ war müssen in der einfachsten Form der Spin-Dichtefunktionaltheorie (kollineare Betrachtung, d. h. die Elektronenspins stehen entweder parallel oder anti-parallel zur Quantisierungsrichtung) die Dichten der Elektronen mit up-spin, $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$, und down-spin, $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$, betrachtet werden. Dabei ist die Spin-Quantisierungsrichtung als Richtung des äußeren Magnetfeldes fest vorgegeben. Alternativ ist als Variablensatz auch die Wahl Gesamtdichte,

$$n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r}), \quad (1.19)$$

und Magnetisierungsdichte,

$$m(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow}(\mathbf{r}), \quad (1.20)$$

möglich da es sich um Linearkombinationen aus up- und down-Elektronendichte handelt.

Die Kohn-Sham Gleichungen werden dann wie folgt verallgemeinert:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2}\Delta + v_{ee} + v_{ext} + v_{xc}^\uparrow\right)\psi_{i\uparrow} &= \varepsilon_{i\uparrow}\psi_{i\uparrow} \\ \left(-\frac{1}{2}\Delta + v_{ee} + v_{ext} + v_{xc}^\downarrow\right)\psi_{i\downarrow} &= \varepsilon_{i\downarrow}\psi_{i\downarrow}. \end{aligned} \quad (1.21)$$

Hier sind v_{xc}^σ , mit der im folgenden gebrauchten Notation $\sigma = \uparrow$ oder \downarrow , die jetzt spinabhängigen Austausch-Korrelations Potentiale:

$$v_{xc}^\sigma(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})}, \quad (1.22)$$

welche wiederum aus einem spinabhängigen E_{xc} hervorgehen, siehe z. B. [Esc96, PY89]. Die Kohn-Sham Spin-Orbitale $\psi_{i\sigma}$ zu den Eigenwerten $\varepsilon_{i\sigma}$ sind auf die übliche Weise mit den Spindichten verknüpft:

$$n_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_i^N n_{i\sigma} |\psi_{i\sigma}|^2. \quad (1.23)$$

Die räumlichen Spindichten und damit das räumliche Verhalten der $\psi_{i\sigma}$ können in diesem Ansatz für up- und down-Elektronen unterschiedlich sein.

Wie auch im spinunpolarisierten Fall läßt sich Janak's Theorem [Jan78] in einer spinabhängigen Version gewinnen:

$$\varepsilon_{i\sigma} = \frac{\partial E_{tot}^{KS}}{\partial n_{i\sigma}}. \quad (1.24)$$

Durch diese Beziehung werden die Kohn-Sham Eigenwerte mit Ableitungen der Gesamtenergie nach den Besetzungszahlen $n_{i\sigma}$ verknüpft.

1.4 Die spinpolarisierte DFTB Methode

Die Kohn-Sham Gleichungen erfordern eine selbstkonsistente Lösung. Dazu müssen insbesondere die Potentiale aus der Elektronendichte jeweils neu berechnet werden was die Notwendigkeit numerisch recht aufwändiger Integrationen mit sich bringt. Mit dem Ziel diesen Aufwand zu vermeiden und trotzdem Resultate von einer mit voll-selbstkonsistenten Dichtefunktionalrechnungen vergleichbaren Qualität zu erzielen wurde die dichtefunktionalbasierte Tight-Binding (*density-functional based Tight-Binding, DFTB*) Methode entwickelt [FWK⁺95]. Diese wurde um Ladungsselbstkonsistenz [EPJ⁺98] und die Behandlung spinpolarisierter Systeme [FSE⁺00, FSE⁺02] erweitert. Sie soll im folgenden dargestellt werden.

Der Gesamtenergieausdruck in der Kohn-Sham Formulierung der Spin-Dichtefunktionaltheorie unter Einbeziehung des Beitrages E_{NN} der Kern-Kern Coulomb-Wechselwirkung lautet:

$$\begin{aligned} E_{tot}^{KS} &= \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ.} n_{i\sigma} \left\{ \langle \psi_{i\sigma} | -\frac{\Delta}{2} + v_{ext} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' | \psi_{i\sigma} \rangle \right\} + \\ &+ E_{xc}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})] + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{IJ}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}_{E_{NN}}. \end{aligned} \quad (1.25)$$

Dabei sind den M Atomkernen die Kernladungszahlen Z_I zugeordnet. Die Summation über die Kohn-Sham Spin-Orbitale $\psi_{i\sigma}$ läuft über alle besetzten Orbitale was durch die obere Summationsgrenze "occ." angedeutet wird.

Dem Ansatz von Foulkes und Haydock [FH89] folgend³, wird nun die elektronische Grundzustandsdichte n um eine Referenzdichte n_0 entwickelt,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^N n_{i\sigma} |\Psi_{i\sigma}|^2 = n_0(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r}). \quad (1.26)$$

Die Differenz zwischen Grundzustands- und Referenzdichte, die Dichtefluktuat, wird mit δn bezeichnet. Entsprechend soll auch die Magnetisierungsdichte entwickelt werden, allerdings ist hier die Referenz ein spinunpolarisierter Zustand⁴:

$$m(\mathbf{r}) = m_0(\mathbf{r}) + \delta m(\mathbf{r}) \quad \text{mit } m_0 = 0. \quad (1.27)$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sollen im folgenden die Ortsvariablen in den Gleichungen nicht mehr überall mitgeführt werden, d. h. $n(\mathbf{r}), n_0(\mathbf{r}), \delta n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r}), \delta m(\mathbf{r})$ sowie $n(\mathbf{r}'), n_0(\mathbf{r}'), \delta n(\mathbf{r}'), m(\mathbf{r}'), \delta m(\mathbf{r}')$ werden durch $n, n_0, \delta n, m, \delta m$ und entsprechend $n', n'_0, \delta n', m', \delta m'$ ersetzt.

Mit diesen Abkürzungen erhält man für den bis zur zweiten Ordnung in δn entwickelten Gesamtenergieausdruck 1.25 unter vorläufiger Ausklammerung der Entwicklung von E_{xc} :

$$\begin{aligned} E_{tot} &= \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ.} n_{i\sigma} \left\{ \langle \Psi_{i\sigma} | -\frac{\Delta}{2} + v_{ext} + \int \frac{n'_0}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + v_{xc}[n_0, m_0] | \Psi_{i\sigma} \rangle \right\} \\ &\quad - \frac{1}{2} \int \int \frac{n'_0(n_0 + \delta n)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' - \int v_{xc}[n_0, m_0](n_0 + \delta n) d^3 r \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \int \frac{\delta n'(n_0 + \delta n)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' + E_{xc}[n_0 + \delta n, m_0 + \delta m] + E_{NN}. \end{aligned} \quad (1.28)$$

Hier wurden Nullen eingeschoben und eine Sortierung nach nur von n_0 und von δn abhängigen Termen erfolgte.

Entsprechend wird auch das Austausch-Korrelations Funktional formal in eine Taylorreihe bis zur zweiten Ordnung in δn und δm entwickelt:

$$\begin{aligned} E_{xc}[n, m] &= E_{xc}[n_0, 0] + \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \Big|_{n_0, 0} \delta n d^3 r + \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta m} \Big|_{n_0, 0} \delta m d^3 r \\ &\quad + \int \int \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}) \delta m(\mathbf{r}')} \Big|_{n_0, 0} \delta n(\mathbf{r}) \delta m(\mathbf{r}') d^3 r d^3 r' + \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \int \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \Big|_{n_0, 0} \delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}') d^3 r d^3 r' + \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \int \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta m(\mathbf{r}) \delta m(\mathbf{r}')} \Big|_{n_0, 0} \delta m(\mathbf{r}) \delta m(\mathbf{r}') d^3 r d^3 r'. \end{aligned} \quad (1.29)$$

Für Austausch-Korrelations Funktionale die keine Spin-Bahn-Kopplung beinhalten gilt in den hier gewählten Variablen $E_{xc}[n, m] = E_{xc}[n, -m]$. Somit müssen der dritte und vierte Term auf der rechten Seite von 1.29 verschwinden, da die Ableitung an der Stelle $m = 0$ Null werden muß. Weiterhin ist zu beachten das keine nicht-lokalen, d. h. von \mathbf{r} und gleichzeitig von \mathbf{r}' abhängigen, Dichtefunktionale bekannt sind. Daher kann man den sechsten Term in Gleichung 1.29 zu:

$$\frac{1}{2} \int \int \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta m(\mathbf{r}) \delta m(\mathbf{r}')} \Big|_{n_0, 0} \delta m(\mathbf{r}) \delta m(\mathbf{r}') d^3 r d^3 r' = \frac{1}{2} \int \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta m(\mathbf{r})^2} \Big|_{n_0, 0} \delta m(\mathbf{r})^2 d^3 r$$

³In der Arbeit von Foulkes und Haydock wird gezeigt, daß der resultierende Energieausdruck nicht variational sondern stationär gegenüber einer Änderung der Ladungsfuktuat ist. Siehe auch [AP90] zum Harris-Funktional Ansatz.

⁴Statt des Variablensatzes n und m wäre es mathematisch auch möglich den äquivalenten Variablensatz n_\uparrow und n_\downarrow für die Entwicklung zu wählen. Allerdings würden sich damit keine Ausdrücke ergeben, welche direkt die spinunpolarisierte DFTB Methode reproduzieren. Insbesondere würden erste Ableitungen nicht prinzipiell verschwinden.

vereinfachen.

Insgesamt ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung 1.29 in Gleichung 1.28 und Zusammenfassen der folgende genäherte Ausdruck für die Gesamtenergie:

$$\begin{aligned}
E_{tot} = & \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ.} n_{i\sigma} \langle \Psi_{i\sigma} | \underbrace{-\frac{\Delta}{2} + v_{ext} + \int \frac{n'_0}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3 r' + v_{xc}[n_0,0]}_{\hat{H}_0[n_0,0]} | \Psi_{i\sigma} \rangle \\
& + E_{NN} + E_{xc}[n_0,0] - \int v_{xc}[n_0,0] n_0 d^3 r - \frac{1}{2} \int \int \frac{n_0 n'_0}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' \\
& + \frac{1}{2} \int \int \left(\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \left. \frac{\delta E_{xc}}{\delta n \delta n'} \right|_{n_0,0} \right) \delta n \delta n' d^3 r d^3 r' + \frac{1}{2} \int \left. \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta m^2} \right|_{n_0,0} \delta m^2 d^3 r
\end{aligned} \tag{1.30}$$

Der Gesamtenergieausdruck der Gleichung 1.30 besteht nun aus zwei Anteilen. Terme welche nur von den Referenzdichten abhängen sind im Hamiltonoperator nullter Ordnung $\hat{H}_0[n_0,0]$ und in der zweiten Zeile, zusammen mit der Kern-Kern Coulomb-Wechselwirkung, gesammelt. Hingegen sind die beiden Terme in der dritten Zeile der Gleichung 1.30 explizit von den Dichtefluktuationen δn und δm abhängig. Im folgenden soll dargestellt werden wie sich die verschiedenen Terme in ein effizientes Tight-Binding-artiges Schema bringen lassen.

1.4.1 Matricelemente des Hamiltonoperators nullter Ordnung

Hier soll auf die Bestimmung der Matricelemente des Hamiltonoperators $H_0[n_0,0]$ eingegangen werden. Dazu werden geeignete Basisfunktionen zur Darstellung der $\Psi_{i\sigma}$ eingeführt bevor die Bestimmung der Referenzdichten beschrieben wird.

Basisfunktionen

Die Kohn-Sham Spin-Orbitale $\Psi_{i\sigma}$ werden durch eine Linearkombination von atomaren Orbitalen ϕ_v vom Slater-Typ (*linear combination of Slater type orbitals, LCSTO*) dargestellt:

$$| \Psi_{i\sigma} \rangle = \sum_v c_{vi\sigma} | \phi_v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \rangle, \quad A = A(v). \tag{1.31}$$

Dabei tragen die Entwicklungskoeffizienten (Wellenfunktionskoeffizienten) $c_{vi\sigma}$ den Spinindex. Die Basisfunktion $\phi_v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$ ist am Atomkern mit der Position \mathbf{R}_A zentriert. Der Index A des Atoms wird dabei durch den Index v der Basisfunktion bestimmt.

Die Basisfunktionen $\phi_v(\mathbf{r})$ selbst sind wiederum Linearkombinationen aus einzelnen Slater-Orbitalen $r^n e^{-\alpha r}$:

$$\phi_v(\mathbf{r}) = \left(\sum_{j=1} \left(\sum_{n=0} a_{jn} r^{l_v+n} \right) e^{-\alpha_j r} \right) Y_{l_v, m_v}(e_r) \tag{1.32}$$

Die Drehimpulsquantenzahl und die magnetische Quantenzahl werden dabei mit l_v und m_v bezeichnet, $Y_{l_v, m_v}(e_r)$ ist die entsprechende reelle Kugelflächenfunktion. Zur Wahl der Exponenten α_j und zur Wahl der oberen Summationsgrenzen wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt [Esc88].

Die Koeffizienten a_{jn} werden durch voll-selbstkonsistente DFT Rechnungen an neutralen, spinunpolarisierten sowie sphärisch symmetrischen sogenannten Pseudoatomen gewonnen. Die Kohn-Sham Gleichung zur Bestimmung der a_{jn} und damit der $\phi_v(\mathbf{r})$ lautet in diesem Fall:

$$(\hat{t} + v_{psat}) | \phi_v(\mathbf{r}) \rangle = \epsilon_v | \phi_v(\mathbf{r}) \rangle \tag{1.33}$$

mit

$$v_{psat} = v_{ee} + v_{ext} + v_{xc} + v_{add}(\mathbf{r}) \tag{1.34}$$

Im Vergleich zu den Gleichungen 1.14 und 1.15 ist hier ein zusätzlicher Potentialanteil v_{add} vorhanden [Esc88, SEB86]:

$$v_{add}(\mathbf{r}) = \left(\frac{r}{r_0} \right)^m. \quad (1.35)$$

Durch dieses Zusatzpotential wird eine Kontraktion der im Vergleich zur Situation in Molekülen ausgehnteren atomaren Elektronendichte, und damit der φ_ν , erreicht [Esc88, SEB86]. Hier wird also versucht, einen Teil des Effektes einer voll-selbstkonsistenten DFT Rechnung vorwegzunehmen. Dies ist im Zusammenhang mit der späteren Berechnung der Matrixelemente von \hat{H}_0 sinnvoll da dort keine Selbstkonsistenz einfließt.

Im Kontext der DFTB Methode wird $m = 2$ gewählt. Der Kompressionsradius r_0 in Gleichung 1.35 wird gewöhnlich zu $r_0 \approx 1.85 \times r_{cov}$ gewählt, r_{cov} ist hier der kovalente Radius des Atoms. Im Zusammenhang mit 3d-Übergangs- und Edelmetallen sind für ähnliche voll-selbstkonsistentes DFT-Verfahren aber auch andere Werte berichtet worden, siehe Abschnitt 4.3.

Basisfunktionen die an verschiedenen Atomen lokalisiert sind werden später als nicht-orthogonal behandelt. Die Überlappmatrix eines mehratomigen Systems enthält also von Null verschiedene Elemente außerhalb der Hauptdiagonalen.

Referenzdichten und Matrixelemente

Durch die selbstkonsistente Lösung von Gleichung 1.33 erhält man für jede Atomsorte die an diesen Atomen zentrierten Basisfunktionen, sowie eine atomare Elektronendichte n_0^A . Einsetzen der Entwicklung 1.31 für die $|\psi_{i\sigma}\rangle$ ergibt für die Matrixelemente von \hat{H}_0 :

$$\langle \psi_{i\sigma} | \hat{H}_0[n_0, 0] | \psi_{i\sigma} \rangle = \sum_{\mu, \nu} c_{\mu i\sigma}^* c_{\nu i\sigma} \langle \varphi_\mu | \hat{H}_0[n_0, 0] | \varphi_\nu \rangle = \sum_{\mu, \nu} c_{\mu i\sigma}^* c_{\nu i\sigma} \hat{H}_{\mu\nu}^0[n_0, 0].$$

Die Referenzladungsdichte n_0 wird als Überlagerung der M atomaren Referenzdichten ausgedrückt⁵,

$$n_0 = \sum_A^M n_0^A.$$

Damit ergibt sich für die Matrixelemente der Ausdruck

$$\sum_{\mu, \nu} c_{\mu i\sigma}^* c_{\nu i\sigma} \hat{H}_{\mu\nu}^0[n_0, 0] = \sum_{\mu, \nu} c_{\mu i\sigma}^* c_{\nu i\sigma} \hat{H}_{\mu\nu}^0 \left[\sum_A^M n_0^A, 0 \right].$$

Im Rahmen einer Zweizentren-Approximation werden nun in der Entwicklung der Referenzladungsdichte alle Terme vernachlässigt, welche nicht von den beiden Atomen stammen an denen φ_ν und φ_μ zentriert sind. Für den Fall das beide Basisfunktionen am gleichen Atom zentriert sind wäre damit das Matrixelement der Eigenwert ϵ_ν in der pseudoatomaren Kohn-Sham Gleichung 1.33. Um das korrekte Dissoziationslimit zu erreichen wird jedoch der Eigenwert $\epsilon_\nu^{\text{freies Atom}}$ des freien Atoms ohne kontrahierendes Zusatzpotential verwendet. Die Matrixelemente für alle anderen als die erwähnten Fälle sind Null, insgesamt gilt also mit der Abkürzung V für die Summe der Potentialbeiträge:

$$\hat{H}_{\mu\nu}^0 = \begin{cases} \epsilon_\nu^{\text{freies Atom}} & : \mu = \nu \\ \langle \varphi_\mu | \hat{t} + V[n_0^{A(\mu)} + n_0^{B(\nu)}] | \varphi_\nu \rangle & : \mu \neq \nu, A(\mu) \neq B(\nu) \\ 0 & : \text{sonst} \end{cases} \quad (1.36)$$

⁵Es ist hier üblich die Basisfunktionen im ersten Schritt wie im Abschnitt 1.4.1 beschrieben mit einem Kompressionsradius r_0^{Basis} zu bestimmen. Mit diesen Basisfunktionen wird in einer weiteren atomaren Rechnung mit einem anderen Kompressionsradius r_0^{Dichte} die endgültige atomare Referenzdichte bestimmt. In ersten Ansätzen zum DFTB Verfahren wurden nicht die atomaren Referenzdichten sondern die atomaren Potentiale überlagert um das Potential für die Matrixelemente zu erhalten. Dabei wurde nur eine atomare Rechnung mit einem Kompressionsradius durchgeführt. Einen Überblick über die Entwicklung gibt [Ste01].

Dabei ist zu beachten, das diese Matrixelemente ohne weitere Selbstkonsistenzzyklen aus den pseudoatomaren Basisfunktionen und Ladungsdichten bestimmt werden.

Durch die oben beschriebene Näherung werden zwei in voll-selbstkonsistenten Rechnungen gewöhnlich enthaltene Potentialbeiträge vernachlässigt. Dies sind zum einen die sogenannten Kristallfeldterme bei denen zwei Basisfunktionen die an ein und demselben Atom zentriert sind mit Potentialbeiträgen wechselwirken die von einem anderen Atom stammen. Zum anderen sind dies allgemeine Dreizentrenterme bei denen die beiden Basisfunktionen von zwei verschiedenen Atomen stammen und mit den Potentialbeiträgen eines dritten Atoms wechselwirken.

Mit dem oben angegebenen Schema können im Prinzip alle elektronischen Zustände im System erfaßt werden. Mit der Zahl der Elektronen im System steigt aber auch die Zahl der benötigten Basisfunktionen φ_ν im System stark an. Daher werden die sogenannten core-Elektronen, z. B. 1s Elektronen bei Elementen der zweiten Reihe, die kaum zur Bindung beitragen in einem Pseudopotentialansatz [SEB86, FSE⁺00] vernachlässigt. Die Matrixelemente werden nur für die Valenzelektronen berechnet und nur diese werden in den Rechnungen mitgeführt. Aufgrund der Vernachlässigung der Kristallfeld- und Dreizentrenterme müssen die erhaltenen $\psi_{i\sigma}$ der Valenzelektronen nicht explizit gegen die Wellenfunktionen der core-Elektronen orthogonalisiert werden [SEB86].

Für die obigen Rechnungen wird jeder (l, m) -Kombination, welche in der Valenzschale des Atoms liegt, genau eine Basisfunktion φ_ν , siehe Gleichung 1.32, zugeordnet. Dieses Vorgehen bezeichnet man als Verwendung einer sogenannten minimalen Basis.

Die Matrixelemente $\hat{H}_{\mu\nu}^0$ wie auch die Elemente $S_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle$ der Überlappmatrix werden dem Schema von Slater und Koster [SK54] entsprechend tabelliert. Durch die endliche radiale Reichweite der Tabellen ist die Wechselwirkung zweier Atome über den Hamiltonoperator nullter Ordnung beschränkt. Bei den hier durchgeführten Rechnungen wurden Wechselwirkungsradien von 5 bis 6 Å benutzt.

1.4.2 Die dichtefluktuationsabhängigen Anteile

Die in der dritten Zeile von Gleichung 1.30 gesammelten Anteile sind zum einen von der Fluktuation der Ladungsdichte δn und zum anderen von der Fluktuation der Magnetisierungsdichte δm abhängig. Hier soll zuerst auf den von δn abhängigen Anteil eingegangen werden.

Ladungsdichtefluktuatation

Die Ladungsdichtefluktuatation im Gesamtenergieanteil

$$E_{\delta n} = \frac{1}{2} \int \int \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \left. \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} \right|_{n_0,0} \right) \delta n \delta n' d^3 r d^3 r' \quad (1.37)$$

wird analog zur Referenzladungsdichte als Summe über atomare Anteile geschrieben, allerdings jetzt per Drehimpuls l :

$$\delta n = \sum_A \sum_{l \in A} \delta n^{Al}. \quad (1.38)$$

Diese atomaren Anteile der Ladungsdichtefluktuatation werden weiterhin nach Kugelflächenfunktionen Y_{LM} mit Koeffizienten c_{LM}^{Al} entwickelt

$$\delta n^{Al}(\mathbf{r}) = \sum_{L,M} c_{LM}^{Al} F_{LM}^{Al}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|) Y_{LM} \quad (1.39)$$

wobei die Radialteile durch unbekannte Funktionen F_{LM}^{Al} gegeben sind.

Im Rahmen einer Monopolnäherung werden jetzt alle Summanden mit $L > 0$ in der Entwicklung vernachlässigt⁶. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß eine atomare Drehimpulsschale in einem sphärisch

⁶Es soll hier die Normierung $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$ gelten

symmetrischen Problem, wie etwa für die Pseudoatome in Abschnitt 1.4.1, eine sphärisch symmetrische Ladungsverteilung liefert ist die Monopolapproximation gerechtfertigt. Die Entwicklungskoeffizienten c_{LM}^{Al} werden mit sogenannten Mulliken-Ladungen q_{Al} identifiziert, siehe dazu auch eine alternative Herleitung in [Els98b]. Diese ergeben sich durch Differenzenbildung zur Valenzelektronenzahl q_0^{Al} des entsprechenden atomaren Orbitals

$$q_{Al} = \left(\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} P_{Al\sigma} \right) - q_0^{Al} \quad (1.40)$$

aus den spinabhängigen Mulliken-Populationen

$$P_{Al\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{occ.} n_{i\sigma} \sum_{\mu \in A,l} \sum_{\nu} (c_{\mu i \sigma}^* c_{\nu i \sigma} S_{\mu\nu} + c_{\nu i \sigma}^* c_{\mu i \sigma} S_{\nu\mu}). \quad (1.41)$$

Die Summation über μ erfaßt dabei alle Basisfunktionen am Atom A zum Drehimpuls l . Die Summation über ν erstreckt sich über alle Basisfunktionen.

Einsetzen in Gleichung 1.37 liefert nun den Ausdruck

$$E_{\delta n} = \frac{1}{2} \sum_A^M \sum_B^M \sum_{l \in A} \sum_{l' \in B} \int \int \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \left. \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta n \delta n'} \right|_{n_0,0} \right) \times \\ \times \frac{F_{00}^{Al}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|) F_{00}^{Bl'}(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_B|)}{4\pi} q_{Al} q_{Bl'} d^3 r d^3 r'. \quad (1.42)$$

Der Integralkern besteht aus zwei Anteilen. Der Anteil proportional zu $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ hat langreichweitigen Charakter. Beim Austausch-Korrelations Anteil muß man hingegen zwei Fälle unterscheiden. Die Radialfunktionen F_{00}^{Al} und $F_{00}^{Bl'}$ fallen mit der vom jeweiligen Atom stammenden Elektronendichte ab. Wenn sie also an zwei verschiedenen Atomen zentriert sind haben sie einen kleinen Überlapp und damit ist auch der entsprechende Austausch-Korrelations Anteil am Integral klein (die Ableitung des Austausch-Korrelations-Funktional wird an der Stelle $(n_0, 0)$ ausgewertet und liefert immer denselben Beitrag). Die größten Austausch-Korrelations Beiträge zum Gesamtintegral ergeben sich wenn $A = B$ gilt, d. h. wenn es sich um einen sogenannte on-site Beitrag handelt, da dann der Überlapp maximal ist.

Um das Doppelintegral 1.42 berechnen zu können soll also zuerst der langreichweitige Anteil proportional zu $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ unter Vernachlässigung des Austausch-Korrelations Beitrages ausgewertet werden:

$$\gamma_{Al,Bl'} = \int \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{F_{00}^{Al}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|) F_{00}^{Bl'}(|\mathbf{r}' - \mathbf{R}_B|)}{4\pi} d^3 r d^3 r' \quad (1.43)$$

Für die Radialfunktionen wird der Ansatz

$$F_{00}^{Al}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|) = \frac{\tau_{Al}^3}{4\sqrt{\pi}} e^{-\tau_{Al}|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \quad (1.44)$$

gemacht, wobei τ_{Al} ein noch zu bestimmender Parameter ist. Der Exponentialteil fällt hier wie eine Basisfunktion vom Slater-Typ ab. Ausrechnen des Doppelintegrals für $R = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B| \neq 0$ liefert dann [Els98a]⁷:

$$\gamma_{Al,Bl'} = \begin{cases} \frac{1}{R} - e^{-\tau_{Al}R} \Gamma(\tau_{Al}, \tau_{Bl'}, R) - e^{-\tau_{Bl'}R} \Gamma(\tau_{Bl'}, \tau_{Al}, R) & : \text{wenn } \tau_{Al} \neq \tau_{Bl'} \\ \frac{1}{R} - e^{-\tau_{Al}R} \left(\frac{1}{R} + \frac{11\tau_{Al}}{16} + \frac{3\tau_{Al}^2 R}{16} + \frac{\tau_{Al}^3 R^2}{48} \right) & : \text{wenn } \tau_{Al} = \tau_{Bl'} \end{cases} \quad (1.45)$$

⁷In der Referenz wird die Rechnung für ein Modell gezeigt, in dem alle Größen vom Atom und nicht zusätzlich vom Drehimpuls abhängig sind. Die Integralauswertung wird davon jedoch nicht beeinflusst, es handelt sich um eine reine Indexverschiebung. Das hier erhaltene Endergebnis läßt sich vollständig in das in der Referenz erhaltene überführen wenn der Drehimpulsindex fallen gelassen wird. Das hier gezeigte Modell wurde in den frühesten DFTB Implementationen verwendet und für diese Arbeit re-implementiert.

Hier wurde die Abkürzung

$$\Gamma(a, b, R) = \left(\frac{b^4 a}{2(a^2 - b^2)^2} - \frac{b^6 - 3b^4 a^2}{(a^2 - b^2)^3 R} \right)$$

verwendet.

Im Grenzfall großer Kernabstände, $R \rightarrow \infty$, fällt 1.45 wie $1/R$ ab. Somit kann dieser Fall, unter Vernachlässigung des Austausch-Korrelations Anteils aus Gleichung 1.37, als Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Mulliken-Ladungen q_{Al} der atomaren Drehimpulsschalen interpretiert werden.

Der Grenzwert für $R \rightarrow 0$ ist hingegen durch

$$\gamma_{Al, B'l'} = \frac{\tau_{Al} \tau_{B'l'}}{2(\tau_{Al} + \tau_{B'l'})^3} ((\tau_{Al} + \tau_{B'l'})^2 + \tau_{Al} \tau_{B'l'}) + O(R) \quad (1.46)$$

gegeben [Els98a]. Insbesondere erhält man für den atomaren Fall $A = B$

$$\gamma_{Al, A'l'} = \frac{\tau_{Al} \tau_{A'l'}}{2(\tau_{Al} + \tau_{A'l'})} \left(1 + \frac{\tau_{Al} \tau_{A'l'}}{(\tau_{Al} + \tau_{A'l'})^2} \right) \quad (1.47)$$

sowie für die gleiche Drehimpulsschale, $l = l'$,

$$\gamma_{Al, Al} = \frac{5}{16} \tau_{Al}. \quad (1.48)$$

Hier ist $\gamma_{Al, Al}$ also proportional dem Parameter τ_{Al} . Dieser ist nach Ansatz eine Konstante spezifisch für eine bestimmte atomare Spezies und Elektronen aus der Drehimpulsschale l . Wie im Abschnitt 1.4.5 gezeigt wird kann im Rahmen der DFTB Methode τ_{Al} mit dem entsprechenden Hubbard U des freien Atoms identifiziert werden. Das Hubbard U enthält auch Austausch-Korrelations Beiträge. Geht man davon aus, daß der Austausch-Korrelations Anteil im Integralkern von 1.37 nicht langreichweitig ist so wird er näherungsweise über das Hubbard U berücksichtigt.

Die Kopplung zwischen verschiedenen Drehimpulsschalen am selben Atom $\gamma_{Al, A'l'}$ ist durch Gleichung 1.47 gegeben, hängt also ebenfalls nur von den τ_{Al} der einzelnen Schalen ab. Der zweite Term in der Klammer der Gleichung 1.47 kann in grober Näherung gegenüber 1 vernachlässigt werden. Man erhält dann

$$\gamma_{Al, A'l'} \approx \frac{1}{4} \left(\frac{2\tau_{Al} \tau_{A'l'}}{(\tau_{Al} + \tau_{A'l'})} \right).$$

Der Term in Klammern hat die Gestalt eines harmonischen Mittels zwischen den τ_{Al} .

Insgesamt ergibt sich damit für den von der Ladungsdichtefluktuations abhängigen Anteil der Gesamtenergie der näherungsweise Ausdruck

$$E_{\delta n} = \frac{1}{2} \sum_A^M \sum_B^M \sum_{l \in A'l' \in B} q_{Al} q_{B'l'} \gamma_{Al, B'l'}. \quad (1.49)$$

Dieser enthält nur noch die algebraische, vom interatomaren Abstand abhängige Funktion $\gamma_{Al, B'l'}$ und die von den tabellierten Überlappmatrixelementen und den Wellenfunktionskoeffizienten abhängigen Mulliken-Ladungen. Es treten also keine Integrationen mehr auf.

Magnetisierungsdichtefluktuations

Der von der Magnetisierungsdichtefluktuations abhängige Anteil der Gesamtenergie

$$E_{\delta m} = \frac{1}{2} \int \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta m^2} \Big|_{n_0, 0} \delta m^2 d^3 r \quad (1.50)$$

unterscheidet sich dadurch von seinem ladungsdichtefluktuationsabhängigen Gegenstück 1.37, daß er nur den Austausch-Korrelations Anteil enthält. In Abschnitt 1.4.2 wurde angenommen, daß der Austausch-Korrelations Anteil kurzreichweitig ist. Aufgrund dieser Annahme wurden diese Beiträge in der Auswertung des Integrals zuerst vernachlässigt und fließen dann über die atomaren Konstanten τ_{AI} wieder ein. Dies kann so interpretiert werden, daß sie vor allem einen Wechselwirkungsbeitrag liefern wenn die atomaren Dichtefluktuationsbeiträge, siehe Entwicklung Gleichung 1.39 und Gleichung 1.42, im Integral von einem Atom stammen. Sie haben also "on-site" Charakter, auch wenn sie formal von zwei Ortskoordinaten, \mathbf{r} und \mathbf{r}' , abhängen.

Für den Austausch-Korrelations Beitrag in dem von den Magnetisierungsdichtefluktuationen abhängigen Energieanteil, Gleichung 1.50, wurde also schon angenommen, daß er lokalen Charakter hat, d. h. nur von einer Ortskoordinate abhängt. Im Rahmen des on-site Bildes ist es also konsistent anzunehmen, daß die Spindichten verschiedener Atome nicht über das Integral in Gleichung 1.50 miteinander verkoppelt werden. Wenn man die Magnetisierungsdichtefluktuation δ_m in einer Monopolapproximation wieder als Summe über atomare Beiträge schreibt,

$$\delta m(\mathbf{r}) = \sum_A \sum_{l \in A} p_{Al} f_{Al}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|) \quad (1.51)$$

läßt sich dies dadurch einbringen, daß die Radialfunktionen f_{Al} im Gegensatz zu den F_{00}^{Al} als nicht überlappend angenommen werden. Die Koeffizienten p_{Al} und die Radialanteile sind wieder mit dem Atomindex A und dem Drehimpulsindex l versehen, wobei l über alle Drehimpulse am Atom A läuft. Die Koeffizienten p_{Al} werden analog zum Vorgehen im Abschnitt 1.4.2 mit den Differenzen zwischen up- und down-spin Mulliken-Populationen $q_{Al\sigma}$, siehe Gleichung 1.41, identifiziert:

$$p_{Al} = q_{Al\uparrow} - q_{Al\downarrow}. \quad (1.52)$$

Ein Ansatz ähnlich dem für die F_{00}^{Al} in Abschnitt 1.4.2 ist für die f_{Al} nicht möglich, da die Magnetisierungsdichte ihr Vorzeichen wechseln kann. Einsetzen in Gleichung 1.50 liefert allerdings unter Berücksichtigung des verschwindenden Überlapps der radialen Funktionen:

$$E_{\delta m} = \frac{1}{2} \sum_A \sum_{l \in A} \sum_{l' \in A} p_{Al} p_{Al'} \int f_{Al} \left. \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta m^2} \right|_{n_0,0} f_{Al'} d^3 r. \quad (1.53)$$

In diesem Ausdruck sind alle Größen an einem Atom A zentriert. Es bietet sich somit im Lichte der vorangegangenen Näherungen an, das Integral mit einer atomaren Konstante $W_{Al'l'}$, auf deren Ermittlung in Abschnitt 1.4.5 eingegangen wird, zu identifizieren. Schlußendlich lautet damit der Energieanteil der von der Magnetisierungsdichtefluktuation abhängt

$$E_{\delta m} = \frac{1}{2} \sum_A \sum_{l \in A} \sum_{l' \in A} p_{Al} p_{Al'} W_{Al'l'}. \quad (1.54)$$

Durch diesen Ausdruck werden also im Sinne einer Einzentrenapproximation die Spinpopulationen an einem Atom miteinander verknüpft. Auch dieser Ausdruck enthält keine Integrationen.

1.4.3 Das Repulsivpotential

Mit dem bisher gezeigten läßt sich der Gesamtenergieausdruck im spinpolarisierten DFTB Verfahren als

$$E_{tot} = \underbrace{\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ.} n_{i\sigma} \langle \psi_{i\sigma} | \hat{H}_0[n_0,0] | \psi_{i\sigma} \rangle}_{E_{el}^{DFTB}} + E_{\delta n} + E_{\delta m} + E_{NN} + E_{xc}[n_0,0] - \int v_{xc}[n_0,0] n_0 d^3 r - \frac{1}{2} \int \int \frac{n_0 n'_0}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' \quad (1.55)$$

schreiben. Es sind also noch die in der zweiten Zeile enthaltene Kern-Kern-Repulsion und Terme welche nur von der Referenzdichte abhängen zu behandeln. Diese sind bei Kenntnis der Referenzdichten prinzipiell berechenbar. Wie auch in anderen Tight-Binding Verfahren üblich [FSE⁺00] soll dies jedoch nicht geschehen. Vielmehr werden sie in einem repulsiven Paarpotential $U(|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|)$ zusammengefaßt [FSE⁺00], welches nur vom Kern-Kern-Abstand abhängt und sich effektiv berechnen läßt. Es wird als

$$U(|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|) = E_{tot}^{KS}(|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|) - E_{el}^{DFTB}(|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|)$$

definiert und die Summe über alle Atompaare im System liefert den repulsiven Energieanteil

$$E_{rep}(\{\mathbf{R}_I\}) = \sum_{A,B}^M U(|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|). \quad (1.56)$$

Zur Bestimmung von E_{rep} ist es daher nötig, die Gesamtenergie eines definierten Referenzsystems in Kohn-Sham DFT E_{tot}^{KS} und den elektronischen Energieanteil in SCC-DFTB E_{el}^{DFTB} , siehe Gleichung 1.55, für einen Bereich interatomarer Paarabstände $|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$ zu bestimmen. Durch Differenzbildung ergeben sich dann die repulsiven Paarpotentiale. Diese Berechnung wird für jede Kombination atomarer Spezies durchgeführt und über deren Abstand tabelliert.

1.4.4 Gesamtenergie

Nachdem Ausdrücke für alle Energieanteile bestimmt sind, ist der Gesamtenergieausdruck in DFTB unter Einbeziehung der Ladungsdichtefluktuations und der Magnetisierungsdichtefluktuations gegeben durch:

$$\begin{aligned} E_{tot} &= \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ.} n_{i\sigma} \langle \psi_{i\sigma} | \hat{H}_0[n_0, 0] | \psi_{i\sigma} \rangle + E_{\delta n} + E_{\delta m} + E_{rep} = \\ &= \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ.} n_{i\sigma} \langle \psi_{i\sigma} | \hat{H}_0[n_0, 0] | \psi_{i\sigma} \rangle + \frac{1}{2} \sum_A^M \sum_B^M \sum_{l \in A} \sum_{l' \in B} q_{Al} q_{Bl'} \gamma_{Al, Bl'} + \\ &\quad \frac{1}{2} \sum_A \sum_{l \in A} \sum_{l' \in A} p_{Al} p_{Al'} W_{All'} + E_{rep}. \end{aligned} \quad (1.57)$$

Hier sind also die Ladungsdichtefluktuations durch Mulliken-Ladungen und die Magnetisierungsdichtefluktuations durch die Differenz der Mulliken-Spinpopulationen ersetzt worden. Diese lassen sich effizient bestimmen, da die Überlappmatrixelemente in tabellierter Form vorliegen.

Der Gesamtenergieausdruck zerfällt somit in vier Anteile. Der Hamiltonoperator nullter Ordnung ist nur von den Referenzdichten abhängig. Die Mulliken-Ladungen q_{Al} gehen in den zweiten Term ein, während der dritte Term über die Mulliken-Spinpopulationen p_{Al} die Spinpolarisationsabhängigkeit trägt. Der vierte Term, das Repulsivpotential E_{rep} , hängt allein von den Kernkoordinaten ab.

Durch Vernachlässigung der beiden fluktuationsabhängigen Anteile erhält man einen Energieausdruck, der nur von der Referenzdichte abhängt und dem in traditionellen Tight-Binding Schemata verwendeten entspricht. Dadurch verliert man allerdings die Möglichkeit Spinpolarisationseffekte explizit zu berücksichtigen.

1.4.5 Bestimmung der Konstanten τ_{Al} und $W_{All'}$

Im Gesamtenergieausdruck 1.57 sind die Konstanten τ_{Al} die in die algebraische Funktion $\gamma_{Al, Bl'}$ eingehen und die Konstanten $W_{All'}$ der Spinpolarisationsenergie noch nicht festgelegt. Dies kann anhand des atomaren Falls erfolgen, der Gesamtenergieausdruck lautet dann:

$$\begin{aligned} E_{tot}^A &= \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ.} n_{i\sigma} \langle \psi_{i\sigma} | \hat{H}_0[n_0, 0] | \psi_{i\sigma} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{l \in A} \sum_{l' \in A} q_{Al} q_{Al'} \gamma_{Al, Al'} + \\ &\quad \frac{1}{2} \sum_{l \in A} \sum_{l' \in A} p_{Al} p_{Al'} W_{All'}. \end{aligned} \quad (1.58)$$

Die Konstanten τ_{Al} der Ladungsdichtefluktuation

Wie aus den Gleichungen 1.47 und 1.48 hervorgeht müssen die Konstanten τ_{Al} für eine Drehimpulsschale an einem bestimmten Atomtyp bestimmt werden um die Funktion $\gamma_{Al,B'l}$ insgesamt festzulegen. Zuerst soll jedoch auf einige Besonderheiten der Mulliken-Ladungen q_{Al} und der Mulliken-Spinpopulationen $p_{Al\sigma}$ im atomaren Fall eingegangen werden.

Eine Differentiation nach der Variablen q_{Al} kann durch eine Differentiation nach der Variablen $(p_{Al\uparrow} + p_{Al\downarrow})$, der gesamten Mulliken-Population, ersetzt werden, beide unterscheiden sich nur durch eine additive Konstante, siehe Gleichung 1.40. Die Überlappmatrix $S_{\mu\nu}$ ist eine Diagonalmatrix deren Einträge durch $\delta_{\mu\nu}$, dem Kronecker-Symbol, gegeben sind. Die Basisfunktionen sind fest als Eigenfunktionen des pseudoatomaren Problems, Gleichung 1.33, gewählt und die Eigenlösungen zu festem Drehimpuls l sind $(2l + 1)$ -fach entartet. Da bei der Berechnung der Mulliken-Populationen über die entarteten Orbitale summiert wird spielt die Entartung im folgenden keine Rolle. Daher kann der Index i der Eigenlösung in Gleichung 1.33 durch den Drehimpulsindex l ersetzt werden. Mit dem gerade gesagten ist dann die Mulliken-Spinpopulation und damit die gesamte Mulliken-Population gleich der entsprechenden Besetzungszahl:

$$p_{Al\sigma} = n_{i\sigma} \quad \text{und} \quad (p_{Al\uparrow} + p_{Al\downarrow}) = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow} = n_i \quad (1.59)$$

Die Spinpolarisation soll im folgenden keine Rolle spielen, es wird vom Bezugspunkt des spinunpolarisierten Atoms ausgegangen. Somit sind die $n_{i\sigma}$ gleich und ihre Summe kann durch eine Besetzungszahl n_i ersetzt werden.

Differenziert man nun Gleichung 1.58 zweimal nach q_{Al} , so erhält man unter Berücksichtigung von Gleichung 1.48

$$\frac{\partial^2 E_{tot}^A}{\partial q_{Al}^2} = \frac{\partial^2 E_{tot}^A}{\partial n_i^2} = \gamma_{Al,Al} = \frac{5}{16} \tau_{Al}. \quad (1.60)$$

Andererseits liefert die Differentiation der atomaren Gesamtenergie in Kohn-Sham DFT $E_{tot}^{KS,A}$ nach den Besetzungszahlen

$$\frac{\partial^2 E_{tot}^{KS,A}}{\partial n_i^2} = \frac{\partial \epsilon_i}{\partial n_i}. \quad (1.61)$$

Hier wurde in der letzten Umformung Janak's Theorem [Jan78] ausgenutzt.

Wird jetzt das höchste besetzte molekulare Orbital (*highest occupied molecular orbital, HOMO*)⁸ betrachtet, so ist

$$\frac{\partial \epsilon_{HOMO}}{\partial n_{HOMO}} \approx U_A = I_A - A_A \quad (1.62)$$

gleich dem sogenannten Hubbard U_A des Atoms welches sich mit der Differenz zwischen Ionisationspotential I_A und Elektronenaffinität A_A identifizieren läßt, auf die Verbindung zur sogenannten chemical hardness sei hingewiesen [PY89]. Es ist somit ein Maß für die Energie die aufgewendet werden muß um ein Elektron vom Atom zu entfernen oder es hinzuzufügen. Die Bezeichnung Hubbard U soll jetzt auf die Ableitungen per Drehimpulsschale verallgemeinert werden,

$$U_{Al} = \frac{\partial \epsilon_i}{\partial n_i}$$

Hier gilt, wie schon oben bemerkt, im atomaren Fall, daß der Index i der Eigenlösung für ein sphärisch symmetrisches Atomproblem mit dem Drehimpulsindex l identisch ist wenn die Entartungen in der magnetischen Quantenzahl keine Rolle spielen.

⁸Natürlich wird hier ein Atom und kein Molekül betrachtet. Der Einfachheit halber soll in dieser Arbeit die Bezeichnung HOMO jedoch auch für das höchste besetzte Orbital in Atomen verwendet werden. Dies hat sich auch in der Literatur durchaus eingebürgert, z. B. [FSE⁺00].

Gleichsetzen der Gleichungen 1.60 und 1.61 liefert jetzt:

$$\gamma_{Al,AI} = \frac{5}{16} \tau_{Al} = \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial n_i} = U_{Al} \quad (1.63)$$

Da für die Bestimmung der τ_{Al} von der atomaren Gesamtenergie in Kohn-Sham DFT ausgegangen wird, werden atomare Austausch-Korrelations Beiträge berücksichtigt. Damit wird die Vernachlässigung des Austausch-Korrelations Beitrages in Gleichung 1.42 relativiert.

Die Konstanten $W_{All'}$ der Magnetisierungsdichtefluktuation

Die Konstanten $W_{All'}$ können ebenfalls durch Differentiation aus dem atomaren DFTB Gesamtenergieausdruck 1.58 isoliert werden. Zuvor soll jedoch eine Variablentransformation von dem Satz unabhängiger Variablen Gesamtelektronendichte und Magnetisierungsdichte $\{n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})\}$ zum Satz up- und down-Elektronendichte $\{n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})\}$ vorgenommen werden. Mit dem im vorherigen Abschnitt über den atomaren Fall gesagten hat dies in den Besetzungszahlen die Entsprechung des Überganges von $\{(n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}), (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})\}$ zu $\{n_{i\uparrow}, n_{i\downarrow}\}$. Weiterhin ist zu beachten das alle Elemente und nicht nur die genau einer atomaren Drehimpulsschale zugeordneten bestimmt werden müssen. Differentiation liefert:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_{tot}^A}{\partial p_{Al} p_{Al'}} &= \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2}{\partial n_{l\uparrow} \partial n_{l'\uparrow}} + \frac{\partial^2}{\partial n_{l\downarrow} \partial n_{l'\downarrow}} - \frac{\partial^2}{\partial n_{l\uparrow} \partial n_{l'\downarrow}} - \frac{\partial^2}{\partial n_{l\downarrow} \partial n_{l'\uparrow}} \right) E_{tot}^A = \\ &= W_{All'} \end{aligned} \quad (1.64)$$

Analoges vorgehen für die atomare Energie in Kohn-Sham DFT liefert unter Ausnutzung der spinpolarisierten Version von Janak's Theorem [Jan78]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2}{\partial n_{l\uparrow} \partial n_{l'\uparrow}} + \frac{\partial^2}{\partial n_{l\downarrow} \partial n_{l'\downarrow}} - \frac{\partial^2}{\partial n_{l\uparrow} \partial n_{l'\downarrow}} - \frac{\partial^2}{\partial n_{l\downarrow} \partial n_{l'\uparrow}} \right) E_{tot}^{KS,A} = \\ = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial \varepsilon_{l\uparrow}}{\partial n_{l'\uparrow}} + \frac{\partial \varepsilon_{l\downarrow}}{\partial n_{l'\downarrow}} - \frac{\partial \varepsilon_{l\uparrow}}{\partial n_{l'\downarrow}} - \frac{\partial \varepsilon_{l\downarrow}}{\partial n_{l'\uparrow}} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varepsilon_{l\uparrow}}{\partial n_{l'\uparrow}} - \frac{\partial \varepsilon_{l\downarrow}}{\partial n_{l'\downarrow}} \right) \end{aligned} \quad (1.65)$$

Die letzte Umformung beruht auf der Symmetrie der beiden Spinzustände bei Wahl des spinunpolarisierten Systems als Bezugspunkt.

Gleichsetzen von 1.64 und 1.65 liefert dann den Ausdruck zur Bestimmung der $W_{All'}$:

$$W_{All'} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varepsilon_{l\uparrow}}{\partial n_{l'\uparrow}} - \frac{\partial \varepsilon_{l\downarrow}}{\partial n_{l'\downarrow}} \right) \quad (1.66)$$

1.4.6 Hamiltonoperator und Selbstkonsistenz

Der Gesamtenergieausdruck 1.57 wird nach den Wellenfunktionskoeffizienten $c_{\mu i \sigma}^*$ variiert. Die Teilchenzahlerhaltung wird durch einen Lagrange-Multiplikator $\varepsilon_{i\sigma}$ berücksichtigt:

$$\frac{\delta}{\delta c_{\mu i \sigma}^*} \left(E_{tot} - \varepsilon_{i\sigma} \left(N_{\sigma} - \sum_i \frac{n_{i\sigma}}{2} \sum_{\zeta} \sum_{\eta} (c_{\zeta i \sigma}^* c_{\eta i \sigma} S_{\zeta \eta} + c_{\zeta i \sigma} c_{\eta i \sigma}^* S_{\eta \zeta}) \right) \right) = 0 \quad (1.67)$$

Dabei ist die Zahl der Elektronen mit Spin σ gleich N_{σ} .

Daraus erhält man, siehe Anhang A, eine Säkulargleichung

$$\sum_{\nu} c_{\nu i \sigma} (\hat{H}_{\mu \nu} - \varepsilon_{i\sigma} S_{\mu \nu}) = 0 \quad (1.68)$$

für die Wellenfunktionskoeffizienten mit den Hamiltonmatrixelementen

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\mu \nu} &= \hat{H}_{\mu \nu}^0 + \frac{1}{2} S_{\mu \nu} \sum_C \sum_{l'' \in C}^M (\gamma_{A(\mu)l(\mu), Cl''} + \gamma_{B(\nu)l(\nu), Cl''}) q_{Cl''} + \\ &\delta_{\sigma} \frac{1}{2} S_{\mu \nu} \left(\sum_{l' \in B(\mu)} W_{B(\mu)l(\mu)l'} p_{B(\mu)l'} + \sum_{l' \in B(\nu)} W_{B(\nu)l(\nu)l'} p_{B(\nu)l'} \right) \end{aligned} \quad (1.69)$$

und den Überlappmatrixelementen

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle. \quad (1.70)$$

Hier wurde symbolisch $\delta_\sigma = \pm 1$ geschrieben. Das Vorzeichen “+” gilt für up-Elektronen, “-” für down-Elektronen.

Die Hamiltonmatrix besteht entsprechend den Anteilen der Gesamtenergie aus drei Anteilen. Die Matrixelemente des Hamiltonoperators nullter Ordnung $\hat{H}_0[n_0, 0]$ liegen in tabellierter Form vor. Der zweite Term auf der rechten Seite von 1.69 berücksichtigt den Einfluß der Ladungsdichtefluktuationen. Dabei werden sowohl inter- wie intra-atomare Matrixelemente beeinflusst. Durch die Summation über alle Atome “C” werden die Coulomb-Wechselwirkungen aller Atome im System mit $A(\mu)$ und $B(\nu)$ erfaßt und gewichtet mit dem Überlappmatrixelement $S_{\mu\nu}$ als Korrektur auf die Matrixelemente nullter Ordnung addiert.

Der Spinpolarisationsanteil in Gleichung 1.69 koppelt ebenfalls die Magnetisierungsdichten verschiedener Atome miteinander⁹. Allerdings werden hier nur die Anteile an den beiden Atomen $A(\mu)$ und $B(\nu)$ berücksichtigt im Unterschied zu den Korrekturen durch die Ladungsdichtefluktuation. Die Korrektur wird ebenfalls mit der Überlappmatrix gewichtet. Dies hat allerdings, da nicht alle Atome berücksichtigt werden, einen die Wechselwirkung sehr viel stärker dämpfenden Einfluß als im Fall der Ladungsdichte¹⁰. In [FSE⁺00] wurde der durch erneute Anwendung einer Einzentrennäherung aus Gleichung 1.69 hervorgehende Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\mu\nu\sigma} = & \hat{H}_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_C \sum_{l'' \in C}^M (\gamma_{A(\mu)l(\mu), Cl''} + \gamma_{B(\nu)l(\nu), Cl''}) q_{Cl''} + \\ & + \delta_\sigma \delta_{\mu\nu} \sum_{l'' \in A(\mu)} W_{A(\mu)l(\mu)l''} P_{Al''}. \end{aligned} \quad (1.71)$$

vorgeschlagen. Dieser hat, insbesondere im Fall periodischer Randbedingungen, den Vorteil sehr viel einfacherer Implementierbarkeit, da die Spinkorrektur nur on-site Matrixelemente auf der Hauptdiagonalen beeinflusst (Durch die Einzentrennäherung geht die Überlappmatrix in das Kronecker Delta $\delta_{\mu\nu}$ zwischen Basisfunktionen über). Der Hamiltonoperator 1.71 folgt auch dem Geiste der Herleitung in Abschnitt 1.4.2. Dort wurde die Annahme gemacht, daß die Spindichten verschiedener Atome nicht überlappen und somit keine Wechselwirkung vermittelt wird.

Im folgenden soll auch geprüft werden welche Auswirkungen eine solche Einzentren-Näherung hat, insbesondere bei delokalisierten Spindichten in Radikalen organischer Moleküle. Es ist anzumerken, daß eine ähnliche Näherung im semi-empirischen, Hartree-Fock basierten INDO Verfahren [PBD67, PBD68] mit gutem Erfolg für organische Moleküle angewandt wird.

Die Hamiltonmatrixelemente 1.69 hängen über die Mulliken-Spinpopulationen, siehe Gleichungen 1.41 und 1.40, von den Wellenfunktionskoeffizienten $c_{\mu i \sigma}$ ab, die eigentlich mit Hilfe der Säkulargleichung 1.68 zu bestimmen sind. Daher ist eine selbstkonsistente Lösung des Problems erforderlich, d. h. von einem Ansatz ausgehend wird die Säkulargleichung gelöst. Daraus werden neue Mulliken-Spinpopulationen bestimmt, welche zum Aufbau einer neuen Hamiltonmatrix verwendet werden. Diese geht wiederum in die Säkulargleichung ein. Das wird solange wiederholt bis sich die Lösung nicht mehr ändert, d. h. Selbstkonsistenz erreicht wurde.

Wie auch in Spin-Dichtefunktionaltheorie müssen hier für up- und down-Elektronen getrennte Säkulargleichungssysteme gelöst werden, welche jeweils einen Satz Wellenfunktionskoeffizienten liefern. Dies hat insbesondere zur Folge, daß die Wellenfunktionen für up- und down-Elektronen räumlich verschieden sein können. Dies erhöht die Zahl der Freiheitsgrade der Variation und wirkt somit energieerniedrigend. Weiterhin ergibt sich ein für up- und down-Elektronen unterschiedliches Potential, welches zur Aufspaltung aller Einteilchenenergien für up- und down-Elektronen führt.

⁹Ich bin Herrn Dr. Sternberg an dieser Stelle für den Hinweis auf diese Tatsache und eine klärende Diskussion zur Herleitung des zuerst in [FSE⁺00] angegebenen Hamiltonoperators zu Dank verpflichtet.

¹⁰Für typische Übergangsmetallsysteme sind die Überlappmatrixelemente mit d-Elektronen, welche das atomare Spinmoment tragen, am Gleichgewichtsabstand ca. 10^{-2} . Dies ist um eine Größenordnung kleiner als für die s-Elektronen. Weiterhin sind die Konstanten $W_{Al''}$ um ca. eine Größenordnung kleiner als die τ_{Al} .

1.4.7 Kraftberechnung

Die auf ein Atom C wirkende Kraft \mathbf{F}_C kann analytisch erhalten werden. Dazu wird der Gesamtenergiedruck 1.57 nach den Kernkoordinaten \mathbf{R}_C differenziert. Da nicht nur die Hamilton- und Überlappmatrixelemente sondern auch die Wellenfunktionskoeffizienten von den Kernkoordinaten abhängen, muß als Nebenbedingung Teilchenzahlerhaltung gefordert werden. Dies wird wie in Gleichung 1.67 durch den Lagrange-Multiplikator $\varepsilon_{i\sigma}$ erreicht¹¹:

$$\mathbf{F}_C = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_C} \left(E_{tot} - \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ} \frac{n_{i\sigma}}{2} \varepsilon_{i\sigma} \left(\sum_{\mu} \sum_{\nu} (c_{\mu i \sigma}^* c_{\nu i \sigma} S_{\mu\nu} + c_{\mu i \sigma} c_{\nu i \sigma}^* S_{\nu\mu}) - 1 \right) \right) \quad (1.72)$$

Auswerten des obigen Ausdrucks, siehe Anhang B, liefert dann:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_C = & - \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ} n_{i\sigma} \sum_{\mu\nu} c_{\mu i \sigma}^* c_{\nu i \sigma} \left(\frac{\partial H_{\mu\nu}^0}{\partial \mathbf{R}_C} + \frac{1}{2} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_C} \sum_B \sum_{l' \in B} (\gamma_{A(\mu)l(\mu),Bl'} + \gamma_{A(\nu)l(\nu),Bl'}) q_{Bl'} \right. \\ & + \frac{1}{2} \delta_{\sigma} \frac{\partial S_{\nu\mu}}{\partial \mathbf{R}_C} \left(\sum_{l \in A(\mu)} W_{A(\mu)l'(\mu)} P_{A(\mu)l} + \sum_{l \in A(\nu)} W_{A(\nu)l'(\nu)} P_{A(\nu)l} \right) - \varepsilon_{i\sigma} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_C} \Big) \\ & - \sum_{l \in C} q_{Cl} \sum_B \sum_{l'} q_{Bl'} \frac{\partial \gamma_{Cl,Bl'}}{\partial \mathbf{R}_C} - \frac{\partial E_{rep}}{\partial \mathbf{R}_C} \end{aligned} \quad (1.73)$$

¹¹Unter Berücksichtigung der Säkulargleichung 1.68 werden dadurch die Ableitungen der Wellenfunktionskoeffizienten Null. Man kann dies auch unter dem Gesichtspunkt der Extremaleigenschaft von 1.67 verstehen.

Eine etwaige Abhängigkeit der Besetzungszahlen von den Kernkoordinaten wird dabei außer acht gelassen, was für Systeme mit nichtverschwindender Bandlücke (gap) und ohne Fermiverbreiterung der Besetzung durch Kopplung an ein externes Wärmebad korrekt ist.

Kapitel 2

Ausgewählte Beispiele

Im vorhergehenden Kapitel 1 wurde die theoretische Grundlage des Verfahrens dargestellt. Im folgenden Kapitel soll nun gezeigt werden, wie sich die verschiedenen Vorgehensweisen innerhalb der spinpolarisierten DFTB Methode, nämlich die Einzentrennäherung für den Spinpolarisationsanteil des Hamiltonoperators sowie die Verwendung von drehimpulsabhängigen Hubbard U 's, auf die Ergebnisse für einfache molekulare Systeme im Vergleich zu voll-selbstkonsistenten DFT Resultaten auswirken. Dabei ergibt sich auch eine Einschätzung der zu erwartenden Genauigkeit, was die Gesamtenergien und Änderungen der Einteilchenniveaus angeht.

In den folgenden Kapiteln sollen allgemein die Elektronen mit up-Spin die Majorität sein, während die down-Elektronen die Minorität sind, d. h. es gibt immer mehr up- als down-Elektronen in einem spinpolarisierten System. Im spinunpolarisierten Fall ist ihre Zahl natürlich gleich und up- und down-Elektronen haben im allgemeinen dieselben räumlichen Dichten, wodurch Entartung auftritt. Dann sollen, soweit nicht anders angegeben, nur die Eigenschaften der up-Elektronen betrachtet werden.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die folgenden Abkürzungen für die verschiedenen hier verglichenen Vorgehensvarianten innerhalb der DFTB Methode verwendet:

- (S)DFTB I : Hamiltonoperator 1.69 ohne Verwendung drehimpulsabhängiger Hubbard U 's. Es wird das Hubbard U des höchsten besetzten atomaren Orbitals verwendet.
- (S)DFTB II : Hamiltonoperator 1.69 mit drehimpulsabhängigen Hubbard U 's.
- (S)DFTB III: Einzentren-Spinhamiltonoperator 1.71 ohne Verwendung drehimpulsabhängiger Hubbard U 's. Es wird das Hubbard U des höchsten besetzten atomaren Orbitals verwendet.
- (S)DFTB IV : Einzentren-Spinhamiltonoperator 1.71 mit drehimpulsabhängigen Hubbard U 's.

Das "S" soll zur Kennzeichnung einer spinpolarisierten Rechnung hinzugefügt werden. Die spinunpolarisierten Versionen DFTB I und DFTB III sind untereinander identisch und entsprechen der üblicherweise für Moleküle und Festkörper verwendeten bisherigen Vorgehensweise [FSE⁺00], da die Spinpolarisationsanteile im Hamiltonoperator Null sind. Die in dieser Arbeit verwendeten Werte für die Konstanten U_{AI} und $W_{All'}$ sind in Anhang C angegeben.

Die im folgenden diskutierten Testfälle sind die Moleküle O_2 , CH_3 , HCO und CH_2 . Damit werden die Fälle

- entartungsbedingter Triplett-Grundzustand,
- Dublett-Grundzustand und
- Auftreten einer Entartung bei Änderung der Molekülgeometrie

abgedeckt.

2.1 Sauerstoffmolekül O₂

Als erstes Beispiel soll das Sauerstoffmolekül O₂ untersucht werden. In spinunpolarisierter Rechnung findet man, daß das energiehöchste besetzte molekulare Orbital (*highest occupied molecular orbital, HOMO*) symmetriebedingt zweifach entartet und mit zwei Elektronen statt der möglichen vier besetzt ist. Der Grundzustand des Systems ist somit kein Singulett, wie es aufgrund der geraden Zahl von Elektronen im System zu erwarten wäre, sondern ein Triplett. Die beiden Elektronen im HOMO besetzen dabei zwei π -artige molekulare Orbitale welche orthogonal zueinander sind.

Zuerst werden in Tabelle 2.1 die Kohn-Sham Eigenwerte für das spinunpolarisierte und das spinpolarisierte Molekül in L(S)DA¹ (*local spin-density approximation, LSDA*) und (S)DFTB I verglichen. Dabei soll sich die Betrachtung auf das HOMO, in welchem sich die beiden ungepaarten Elektronen befinden, und das energieniedrigste unbesetzte molekulare Orbital (*lowest unoccupied molecular orbital, LUMO*) beschränken.

	DFTB I	LDA	SDFTB I	LSDA
LUMO _↑	0.624	0.073	0.612	0.070
LUMO _↓			-0.171	-0.179
HOMO _↑	-0.200	-0.223	-0.225	-0.255
HOMO _↓			-0.407	-0.442

Tabelle 2.1: Eigenwerte für das Sauerstoffmolekül in spinunpolarisierter sowie spinpolarisierter Rechnung im Triplett-Zustand. Angegeben sind im spinpolarisierten Fall HOMO und LUMO Energien sowohl für die up- als auch die down-Elektronen (Indizes \uparrow und \downarrow). Alle Energien in Hartree.

Wie aus Tabelle 2.1 ersichtlich ist differieren die HOMO Energien in LDA und DFTB I schon in der spinunpolarisierten Rechnung um 0.023 H. Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO in DFTB I wird im Vergleich zum LDA Ergebnis stark überschätzt. Dies ist typisch für die Verwendung einer minimalen Basis, da diese zu klein für eine gute Darstellung der unbesetzten Orbitale ist [Esc88].

Durch die Spinpolarisation ergeben sich unterschiedliche Potentiale für up- und down-Elektronen. Dadurch werden die Eigenwertleitern aufgespalten wie ebenfalls aus Tabelle 2.1 ersichtlich ist. Im System befinden sich nun sieben up- und fünf down-Elektronen. Das HOMO der spinunpolarisierten Rechnung wird in zwei, aufgrund der Symmetrie weiterhin entartete, Niveaus für up- und down-Elektronen aufgespalten, die Schemazeichnung 2.1 liefert eine Übersicht der Situation und der Bezeichnungen. Im Fall der up-Elektronen ist dieses zweifach entartete Spinorbital mit zwei Elektronen voll besetzt und soll als HOMO_↑ bezeichnet werden. Hingegen ist es im Fall der down-Elektronen unbesetzt und wird im folgenden als LUMO_↓ bezeichnet. Ähnliche Überlegungen zur Bezeichnungsweise gelten für das LUMO und das zweithöchste besetzte molekulare Orbital (HOMO-1) der spinunpolarisierten Rechnung.

Die Energiedifferenz zwischen HOMO_↑ und LUMO_↓ beträgt in LSDA 0.076 H während sie in SDFTB I mit 0.054 H kleiner ausfällt. Bezogen auf das HOMO der spinunpolarisierten Rechnung beträgt die Absenkung des HOMO_↑ in SDFTB I 0.025 H während sie in LSDA 0.032 H ist, d. h. im Vergleich zu LSDA wird die Absenkung in SDFTB I unterschätzt, was mit der zu kleinen Gesamtaufspaltung korreliert. Gleiches gilt somit auch für die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO_↓, welche in SDFTB I 0.029 H groß ist während sie in LSDA 0.044 H erreicht. Absolut gesehen weichen die Energien von HOMO_↑, HOMO_↓ und LUMO_↓ in SDFTB I um nicht mehr als ca. 10 % von der entsprechenden Energie in LSDA ab, was der Abweichung der HOMO Energien im spinunpolarisierten Fall entspricht. Somit bewegt sich in diesem Beispiel die Differenz der Einteilchenenergien im Bereich der Differenz in der spinunpolarisierten Rechnung.

Die erhöhte variationale Freiheit durch Berücksichtigung der Spinfreiheitsgrade des Systems hat eine Absenkung der Gesamtenergie der spinpolarisierten gegenüber der spinunpolarisierten Rechnung zur Folge.

¹Zum in diesem Kapitel verwendeten Programm siehe [PJ90, JP90, PP96], zur Parametrisierung siehe [WP91b, WP91a].

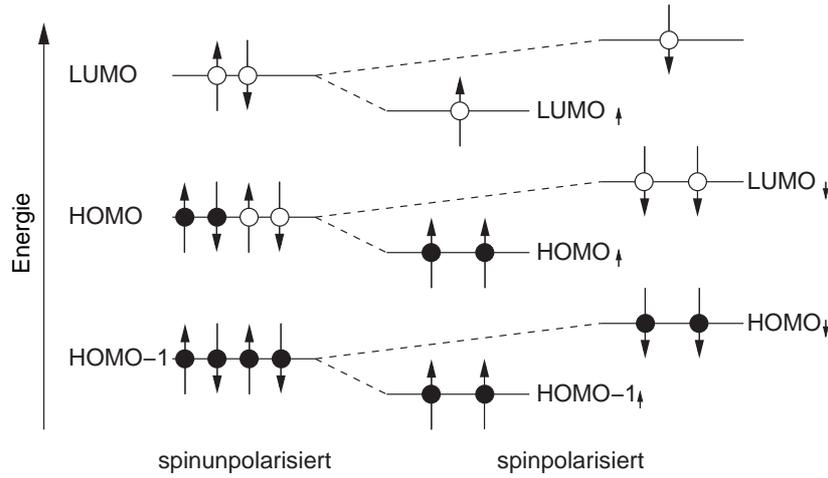


Abbildung 2.1: Durch die Spinpolarisation werden die im spinunpolarisierten Fall entarteten Niveaus der up- und down-Elektronen (links) in zwei getrennte Eigenwertleitern für up-Elektronen (mitte) und down-Elektronen (rechts) aufgespalten. Besetzte Orbitale werden durch ausgefüllte, unbesetzte durch offene Kreise angezeigt; die energetische Entartung im Fall des O₂ Moleküls wurde dabei berücksichtigt, siehe Text. Die Pfeile geben an ob es sich um up- oder down-Elektronen handelt.

Diese Änderung in der Gesamtenergie beträgt in (S)DFTB I 0.027 H während sie in voll-selbstkonsistenter L(S)DA Rechnung mit 0.037 H deutlich größer ausfällt.

In Tabelle 2.2 werden die Ergebnisse der verschiedenen Behandlungsweisen für die Hubbard U 's und die Spinpolarisation miteinander verglichen. Allgemein läßt sich feststellen, daß die Eigenwerte bei Verwen-

	DFTB I	DFTB II	SDFTB I	SDFTB II	SDFTB III	SDFTB IV
LUMO _↑	0.624	0.619	0.612	0.607	0.584	0.579
LUMO _↓			-0.171	-0.176	-0.167	-0.171
HOMO _↑	-0.200	-0.204	-0.225	-0.230	-0.229	-0.234
HOMO _↓			-0.407	-0.412	-0.411	-0.415
E_{tot}	-6.509	-6.509	-6.536	-6.536	-6.536	-6.536

Tabelle 2.2: Vergleich der Energien von HOMO und LUMO sowie der Gesamtenergien E_{tot} für verschiedene Behandlungen der Hubbard U 's und der Spinpolarisation. Alle Energien in Hartree.

dung drehimpulsabhängiger Hubbard U 's, hier für s und p Elektronen, nach unten verschoben werden. Dies ist auf den Unterschied von U_s und U_p zurückzuführen, die Zahlenwerte der Hubbard U 's sind im Anhang C angegeben. Diese Differenz spiegelt sich direkt auf den Hauptdiagonalelementen der Hamiltonmatrix wieder. Dies kann am einfachsten am atomaren Hamiltonoperator ohne Berücksichtigung von Spinpolarisationseffekten erklärt werden. Dieser lautet

$$\hat{H}_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \epsilon_{\mu}^{freies\ Atom} + \frac{1}{2} \delta_{\mu\nu} \sum_{l''} (\gamma_{l(\mu),l''} + \gamma_{l(\nu),l''}) q_{l''}$$

wobei hier $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$ mit dem Kronecker-Symbol $\delta_{\mu\nu}$ gilt. Nimmt man jetzt eine Ladungsfluktuation an, die dazu führt das die Mulliken-Ladungen nicht mehr Null sind, so erkennt man am obigen Ausdruck das die Diagonalelemente (und damit die Eigenwerte des atomaren Problems in DFTB) nicht mehr allein durch die Eigenwerte des freien Atoms $\epsilon_{\mu}^{freies\ Atom}$ bestimmt sind. Vielmehr werden sie um den Betrag der Mulliken-Ladung mal dem Wert der Funktion $\gamma_{l(\mu),l''}$ (hier wurde der Atomindex fallen gelassen) verschoben. Der Wert der Funktion $\gamma_{l(\mu),l''}$ hängt nach Gleichung 1.47 nur noch von den Hubbard U 's der

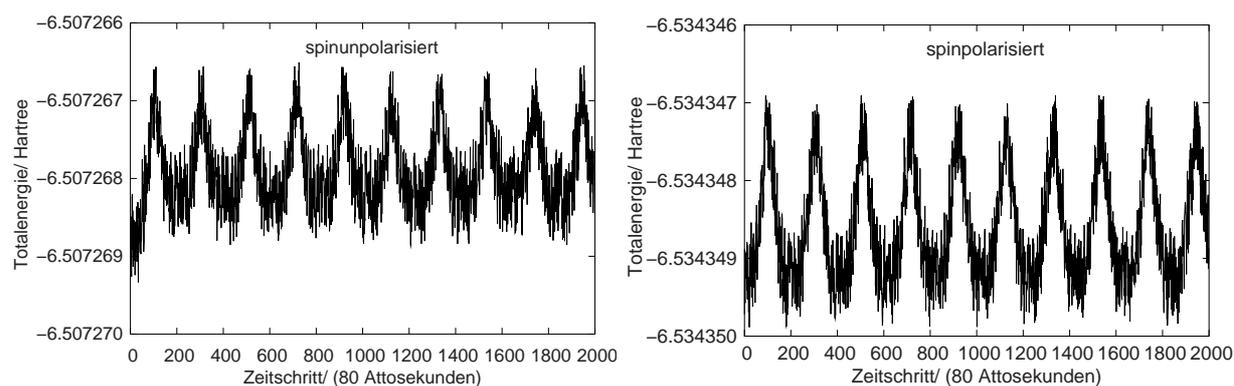


Abbildung 2.2: Gesamtenergie während zwei Molekulardynamiksimulationen eines O_2 Moleküls. Die Grafik links zeigt die spinunpolarisierte Rechnung, die Grafik rechts die spinpolarisierte.

atomaren Drehimpulsschalen ab. Geht man jetzt vom Fall dreimpulsunabhängiger Hubbard U 's zu dreimpulsabhängigen über, so äußert sich dies im Wert von $\gamma_{l(\mu),l'}$, welcher nun orbitalabhängig ist. Bei gleichen angenommenen Mulliken-Ladungen werden die Eigenwerte des atomaren Problems in DFTB also in Abhängigkeit von den Beträgen der Hubbard U 's relativ zu den Eigenwerten bei Verwendung eines Hubbard U 's verschoben.

Um den Einfluß der Näherung für die Spinpolarisation zu charakterisieren können die, was die Behandlung der Hubbard U 's betrifft äquivalenten, Vorgehensweisen SDFTB I und SDFTB III einerseits sowie SDFTB II und SDFTB IV andererseits miteinander verglichen werden. Die besetzten Orbitale werden durch die Einzentrennäherung zu niedrigeren Energien hin verschoben, während die Verschiebung der unbesetzten Orbitale uneinheitlich ist. Allgemein kann jedoch festgestellt werden, daß die Änderungen in den Einteilchenenergien in Tabelle 2.2 kleiner als ca. 3 % und somit im Vergleich zu der Differenz zwischen (S)DFTB und L(S)DA, siehe Tabelle 2.1, vernachlässigbar sind. Auch die Gesamtenergie weist keine signifikante Änderung zwischen den verschiedenen Vorgehensweisen auf.

Eine für die praktische Anwendung ebenfalls wichtige Frage ist die Genauigkeit der Kräfte, welche z. B. einfach über eine Molekulardynamik ohne Ankopplung an ein äußeres Wärmebad überprüft werden kann. Dazu wird eine Auslenkung vorgenommen und die Newtonschen Bewegungsgleichungen werden numerisch über der Zeit aufintegriert. Die Gesamtenergie während einer solchen Dynamik, bei einer Anfangsauslenkung von 0.05 \AA aus der Gleichgewichtslage, ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Die Fluktuation der Gesamtenergie, induziert durch die Ungenauigkeit des Integrationsalgorithmus für die Bewegungsgleichungen, ist für die spinpolarisierte Rechnung von derselben Größenordnung wie im spinunpolarisierten Fall, absolut gesehen unter 10^{-5} H . Eine Nichterhaltung der Gesamtenergie ist über den Zeitraum der Simulation nicht festzustellen.

Bei Verwendung des Hamiltonoperators mit strikter Einzentrennäherung sind die Fluktuationen der Gesamtenergie kleiner als 10^{-4} H , die Gesamtenergie bleibt auch hier erhalten. Der Grund für die höhere Fluktuation ist darin zu suchen, daß die Einzentrennäherung nicht in den Ausdruck 1.73 für die Kräfte eingeht. Dennoch zeigt dieses Ergebnis, daß auch im Einzentrenfall mit dem Kraftausdruck 1.73 genügende Genauigkeit für Geometrieoptimierungen erreicht werden kann.

2.2 Methyl CH_3

Als nächstes System soll das CH_3 Molekül behandelt werden. Dieses Molekül besitzt eine ungerade Zahl von Elektronen, so daß im HOMO ein ungepaartes Elektron zurückbleibt. Diese Situation unterscheidet sich in sofern vom der im O_2 Molekül, daß auch ohne explizite Umbesetzung eine von Null verschiedene Magnetisierungsdichte existiert. Ein solcher Dublett-Zustand liegt oft bei organischen Radikalen vor. Eine Übersicht über die Situation und die verwendeten Bezeichnungen vermittelt Abbildung 2.3.

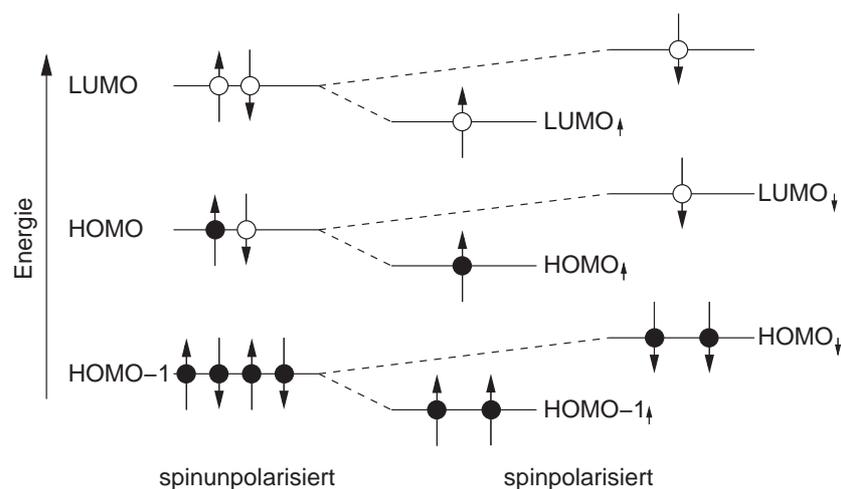


Abbildung 2.3: Durch die Spinpolarisation werden die im spinunpolarisierten Fall entarteten Niveaus der up- und down-Elektronen (links) in zwei getrennte Eigenwertleitern für up-Elektronen (mitte) und down-Elektronen (rechts) aufgespalten. Besetzte Orbitale werden durch ausgefüllte, unbesetzte durch offene Kreise angezeigt; die energetische Entartung im Fall des CH₃ Moleküls wurde dabei berücksichtigt, siehe Text. Die Pfeile geben an, ob es sich um up- oder down Elektronen handelt.

	DFTB I	LDA	SDFTB I	LSDA
LUMO _↑	0.38	0.012	0.377	0.01
LUMO _↓			-0.148	-0.131
HOMO _↑	-0.180	-0.172	-0.199	-0.197
HOMO _↓			-0.330	-0.364
HOMO-1 _↑	-0.345	-0.375	-0.352	-0.378

Tabelle 2.3: Eigenwerte für das CH₃ Molekül in spinunpolarisierter sowie spinpolarisierter Rechnung. Alle Energien in Hartree.

In Tabelle 2.3 werden die Eigenwerte in DFTB I mit denen in LDA verglichen. Wie auch im Fall des O₂ Moleküls wird die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO im spinunpolarisierten Fall von DFTB im Vergleich zu LDA stark überschätzt. Die Abweichungen der Energien der besetzten Orbitale in diesem Fall sind ebenfalls in dem schon vom O₂ Molekül her bekannten 10 % Bereich.

Dieses Intervall spiegelt sich dann auch in den Unterschieden der Eigenwerte des spinpolarisierten Systems wieder. Bei Berücksichtigung der Spinpolarisation wird das HOMO der spinunpolarisierten Rechnung in HOMO_↑ und LUMO_↓ aufgespalten, siehe Abbildung 2.3. Diese Aufspaltung beträgt in SDFTB I 0.051 H und ist somit geringer als in LSDA mit 0.066 H. Die Absenkung des HOMO_↑ in SDFTB I gegenüber dem spinpolarisierten HOMO beträgt 0.019 H, was kleiner als der LSDA Wert von 0.025 H ist. Gleiches gilt für die Anhebung des LUMO_↓ welche in SDFTB I 0.032 H beträgt während man in LSDA 0.041 H erhält. Dies ist natürlich wieder im Lichte der deutlich geringeren Gesamtgröße der Aufspaltung zu sehen. Allerdings ist eine qualitative Übereinstimmung zwischen SDFTB I und LSDA darin gegeben, daß die Anhebung des LUMO_↓ deutlich größer ist als die Absenkung des HOMO_↑. Die Ergebnisse hier entsprechen also in der qualitativen Übereinstimmung denen im Fall des O₂ Moleküls.

Wie auch im vorhergehenden Abschnitt 2.1 sollen in Tabelle 2.4 die verschiedenen Vorgehensweisen innerhalb der DFTB Methode verglichen werden. Man findet, wie schon beim O₂ Molekül, eine Absenkung aller Eigenwerte durch Verwendung von dreimpulsabhängigen Hubbard U 's, während sich die Gesamtenergie nicht signifikant ändert. Ein Vergleich des Einflusses der Näherung für die Spinpolarisation zeigt auch hier ein uneinheitliches Verhalten der Eigenwerte, die Gesamtenergie wird davon aber kaum beein-

	DFTB I	DFTB II	SDFTB I	SDFTB II	SDFTB III	SDFTB IV
LUMO _↑	0.38	0.372	0.377	0.365	0.347	0.339
LUMO _↓			-0.148	-0.164	-0.154	-0.163
HOMO _↑	-0.180	-0.19	-0.199	-0.216	-0.207	-0.216
HOMO _↓			-0.330	-0.343	-0.339	-0.347
HOMO-1 _↑	-0.345		-0.352	-0.365	-0.352	-0.360
E_{tot}	-2.715	-2.715	-2.727	-2.728	-2.727	-2.728

Tabelle 2.4: Vergleich der Eigenwerte sowie der Gesamtenergien E_{tot} für verschiedene Behandlungen der Hubbard U 's und der Spinpolarisation. Alle Energien in Hartree.

fließt (die Änderung liegt im Bereich des Rundungsfehlers).

Die Energieabsenkung durch die Spinpolarisation ist im SDFTB Fall 0.012 H was mit der Absenkung von 0.016 H in LSDA vergleichbar ist.

2.3 HCO Molekül

Das neutrale HCO Molekül besitzt wie auch das CH_3 Molekül eine ungerade Anzahl von Elektronen. Allerdings befinden sich hier zwei unterschiedliche, schwerere Atome, ein Kohlenstoff- und ein Sauerstoffatom, im Molekül. Daher erscheint eine kurze Betrachtung sinnvoll.

Mit den gleichen Bezeichnungen wie in Abbildung 2.3 sind die Eigenwerte im Vergleich zur L(S)DA in Tabelle 2.5 angegeben. Im Gegensatz zu den vorherigen Beispielen wird hier die Energiedifferenz

	DFTB I	LDA	SDFTB I	LSDA
LUMO _↑	-0.058	-0.101	-0.066	-0.108
LUMO _↓			-0.142	-0.132
HOMO _↑	-0.153	-0.161	-0.164	-0.180
HOMO _↓			-0.351	-0.366
HOMO-1 _↑	-0.361	-0.385	-0.371	-0.397

Tabelle 2.5: Eigenwerte für das HCO Molekül in spinunpolarisierter sowie spinpolarisierter Rechnung. Alle Energien in Hartree.

zwischen HOMO und LUMO in DFTB in guter Übereinstimmung mit dem LDA Ergebnis bestimmt. Die Eigenwerte der besetzten Molekülorbitale selber weisen jedoch Abweichungen vom LDA Ergebnis im schon bekannten Bereich von etwa 0.02 H oder 10 % auf. Die Aufspaltung des spinunpolarisierten HOMO in HOMO_↑ und LUMO_↓ wird in SDFTB I im Vergleich zur LSDA wieder zu klein eingeschätzt. Auch der Vergleich der Daten für die verschiedenen Vorgehensweisen für Hubbard U 's und Spinpolarisation in Tabelle 2.6 liefert keine von dem Verhalten in den vorherigen Beispielen abweichenden Resultate. Die Eigenwerte werden durch die Verwendung drehimpulsabhängiger Hubbard U 's um ca. 0.01 H nach unten verschoben. Bei Betrachtung des Einflusses der Näherung für die Spinpolarisation durch Vergleich von SDFTB I und SDFTB III einerseits und SDFTB II und SDFTB IV andererseits fällt auf, daß die Änderung der Eigenwerte zwar uneinheitlich ist aber mit maximal 0.002 H deutlich geringer als in den beiden vorhergehenden Beispielen. Dies geht mit der Tatsache einher, daß das HOMO, in welchem sich das ungepaarte Elektron befindet, hier deutlich delokalisiert ist. Im Fall des CH_3 Moleküls befindet sich das ungepaarte Elektron in einem molekularen Orbital, welches fast ausschließlich aus einer p-Basisfunktionen des Kohlenstoffs gebildet wird während die Wasserstoffe kaum beitragen. Daher ist es vor allem am Kohlenstoffatom lokalisiert. Beim HCO Molekül ist es hingegen so, daß Basisfunktionen aller Atome in etwa gleich stark beitragen. Damit wird das ungepaarte Elektron über das gesamte Molekül delokalisiert.

	DFTB I	DFTB II	SDFTB I	SDFTB II	SDFTB III	SDFTB IV
LUMO _↑	-0.058	-0.068	-0.066	-0.076	-0.068	-0.078
LUMO _↓			-0.142	-0.152	-0.141	-0.150
HOMO _↑	-0.153	-0.163	-0.164	-0.173	-0.166	-0.175
HOMO _↓			-0.351	-0.361	-0.353	-0.363
HOMO-1 _↑	-0.361	-0.371	-0.371	-0.381	-0.370	-0.380
E_{tot}	-5.325	-5.325	-5.330	-5.330	-5.330	-5.330

Tabelle 2.6: Vergleich der Eigenwerte sowie der Gesamtenergien E_{tot} für verschiedene Behandlungen der Hubbard U 's und der Spinpolarisation. Alle Energien in Hartree.

2.4 CH₂

Beim CH₂ Molekül liegt eine grundsätzlich andere Situation vor als in den vorherigen Beispielen. Formal besitzt dieses Molekül eine gerade Anzahl von Elektronen. Damit wäre ein Singulett-Grundzustand zu erwarten. Experimentell findet man jedoch einen Triplett-Grundzustand [Hol85] mit einem H-C-H Bindungswinkel von 134°. Dieser Triplett-Zustand hat experimentell eine um ca. 0.01 H niedrigere Gesamtenergie als der energieniedrigste Singulett-Zustand, welcher einen H-C-H Bindungswinkel von 102° aufweist [Hol85].

Die Ursache dafür ist in der Änderung der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO bei Änderung des Bindungswinkels zu finden. Während die beiden Orbitale bei einem Winkel von 90° energetisch getrennt sind, tritt bei einem Winkel von 180° eine symmetriebedingte energetische Entartung auf. Durch diese symmetriebedingte Entartung werden bei linearem Molekül sowohl ein Triplett-Zustand $^3\Sigma_g$ als auch zwei Singulett-Zustände $^1\Delta_g$ und $^1\Sigma_g^+$ als elektronische Grundzustände möglich [PBD67]. In einer spinunpolarisierten Rechnung ohne Konfigurationswechselwirkung (*configuration interaction, CI*) sind diese Zustände energetisch entartet [PBD67]. Durch die Spinpolarisation wird der Triplett-Zustand gegenüber den Singulett-Zuständen energetisch abgesenkt. Diese energetische Bevorzugung des Triplets tritt auch schon vor der völligen Entartung der Zustände bei einem Bindungswinkel von 180° auf. Daher gibt es schon bei kleineren Bindungswinkeln einen Bereich, in dem der Energiegewinn durch die Spinpolarisation die zur Umbesetzung eines Elektrons aus dem HOMO in das LUMO (zur Realisierung der Triplettbesetzung) benötigte Energie aufwiegt.

Die beiden Singulett-Zustände sind ohne CI Behandlung nicht zu trennen. Insbesondere sind sie in Kohn-Sham DFT eigentlich nicht behandelbar. Im folgenden soll jedoch angenommen werden, daß die durch diese Tatsache induzierten Fehler für die voll-selbstkonsistente DFT Rechnung und DFTB in etwa gleich sind.

In Abbildung 2.4 werden die Verläufe der Gesamtenergien bei Änderung des Bindungswinkels angegeben. Für die Rechnung wurde ein fester C-H Abstand von 1.1 Å angenommen. Eine Abtastung in einem zwei-dimensionalen Raster, welches sowohl den Winkel als auch die Bindungslänge schrittweise variiert, zeigt, daß die Abweichungen von der tatsächlichen Bindungslänge bei gegebenem Winkel kleiner als 0.05 Å mit einer Gesamtenergiedifferenz kleiner als 0.002 H über den gesamten Bereich ist.

Für die spinunpolarisierte Singulett-Besetzung beträgt der Bindungswinkel sowohl in LDA als auch in DFTB etwa 100° was in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ist. Die Gesamtenergiedifferenz zwischen 100° und 180° beträgt in DFTB ca. 0.065 H, die Potentialtiefe ist damit größer als in LDA mit ca. 0.03 H.

In DFTB wurde zusätzlich eine Rechnung durchgeführt bei der zwar ein Triplett besetzt wurde, jedoch die Spinpolarisationskorrekturen zum Hamiltonoperator und zur Gesamtenergie gleich Null gesetzt wurden ("spinunpolarisiertes" Triplett in Abbildung 2.4). Man erkennt, wie sich durch die Umbesetzung die Lage des Minimums auf etwa 128° verschiebt. Durch die Vernachlässigung der Spinpolarisation liegt diese Kurve jedoch energetisch deutlich höher als die des Singulets. Zu erkennen ist auch die bei einem Bindungswinkel von 180° auftretende energetische Entartung des Triplets und des Singulets in der spi-

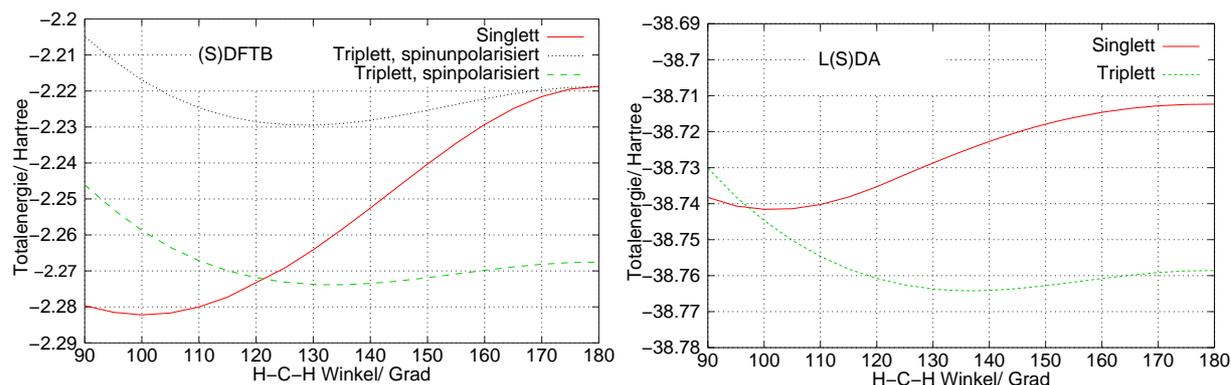


Abbildung 2.4: Gesamtenergie des CH₂ Moleküls bei Veränderung des H-C-H Bindungswinkels in (S)DFTB (links) und L(S)DA (rechts). Bei der DFTB Rechnung ist zusätzlich zur spinunpolarisierten Singulett Kurve und der spinpolarisiert berechneten Triplett Kurve der Verlauf der Gesamtenergie mit Triplett Besetzung jedoch ohne Berücksichtigung der Spinpolarisationsbeiträge zu Hamiltonoperator und Gesamtenergie angegeben.

nunpolarisierten Rechnung.

Bei Berücksichtigung der Spinpolarisationsanteile wird der Triplett-Zustand energetisch stark abgesenkt, der Bindungswinkel bei dem das Minimum der Gesamtenergie erreicht wird verschiebt sich auf ca. 134°. Dies stimmt gut mit dem Experiment und der LSDA Rechnung überein. Auch die Tiefe der Potentials zwischen 134° und 180° von knapp 0.01 H ist mit der LSDA vergleichbar.

Allerdings reicht der Energiegewinn durch die Spinpolarisation in SDFTB nicht aus, um tatsächlich einen Triplett-Grundzustand zu erhalten. Das Minimum der Singulett-Kurve liegt immer noch etwa 0.01 H unterhalb des Minimums der spinpolarisierten Triplett-Kurve. In LSDA findet man hingegen eine deutliche Bevorzugung des Triplett-Zustandes, hier liegt das Minimum etwa 0.02 H niedriger als das Minimum des Singulett-Zustandes.

Die Ursache dafür liegt wieder darin, daß in DFTB die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO im Vergleich zur LSDA (und basierend auf den Gesamtenergien wohl auch zum Experiment) überschätzt wird. In erster Näherung ist die für die Triplettbesetzung aufzubringende Energie die Differenz der Einteilchenenergien von HOMO und LUMO. Diese Energiedifferenz beträgt bei 90° Bindungswinkel in DFTB 0.074 H (dies stimmt mit der Gesamtenergiedifferenz des Singulett- und des spinunpolarisiert gerechneten Triplett-Zustandes in DFTB überein), während sie in LDA nur 0.036 H ist. Damit der Triplett-Zustand der Grundzustand des Systems wird, müßte in SDFTB also ein sehr viel größerer Energiegewinn durch die Spinpolarisation erzielt werden als in LSDA.

Die in DFTB im Vergleich zur LDA überschätzte Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO ist auch für die größere Potentialtiefe im Singulett-Zustand verantwortlich. Bei 90° Bindungswinkel liegt der Triplett-Zustand in spinunpolarisierter Rechnung energetisch sehr viel höher im Bezug auf die Singulett-Kurve als es für eine vergleichbare Rechnung in LDA aufgrund des geringeren Gaps zu erwarten wäre. Bei einem Winkel von 180° muß jedoch in der spinunpolarisierten Rechnung energetische Entartung zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand eintreten. Aufgrund des zu höheren Energien verschobenen angeregten Triplett-Zustandes wird die Potentialmulde des Singulett-Zustandes, die Gesamtenergiedifferenz zwischen dem Minimum bei 100° und 180°, damit tiefer.

Die durch die verschiedenen Varianten des DFTB Verfahrens zur Behandlung von Hubbard U 's und Spinpolarisation induzierten Änderungen haben auch hier keine Auswirkungen auf das qualitative Verhalten.

2.5 Zusammenfassung

Die hier vorgestellten Ergebnisse der Anwendung der spinpolarisierten DFTB Methode auf ausgewählte Testsysteme zeigen, daß im Vergleich zur L(S)DA qualitative richtige Ergebnisse erzielt werden. Allerdings können, wie am Beispiel CH_2 demonstriert, Defizite welche schon in der spinunpolarisierten Methode vorhanden sind nicht kompensiert werden.

Allgemein kann davon ausgegangen werden, daß der Gesamtenergiegewinn durch die Spinpolarisation im Vergleich zur LSDA unterschätzt wird. Obwohl das qualitative Verhalten der Einteilchenenergien korrekt ist wird auch hier im Vergleich zur LSDA eine zu geringe Aufspaltung beobachtet. Basierend auf den hier betrachteten Systemen kann jedoch nicht entschieden werden, ob dies mit der Behandlung der Spinpolarisation zusammen hängt oder seine tiefere Ursache in Defiziten des zugrunde liegenden spinunpolarisierten DFTB Verfahrens hat, siehe [SEB86] für eine Diskussion des Einflusses der Integralnäherungen und Vernachlässigung von Selbstkonsistenz auf die Einteilchenenergien.

Die unterschiedlichen Behandlungsweisen der Hubbard U 's und die Näherungen bei der Behandlung der Spinpolarisation führen zu keiner qualitativen Änderung der Resultate für die hier betrachteten Eigenschaften kleiner organischer Moleküle. Die einfacher zu implementierende Einzentrennäherung für den Spinanteil des Hamiltonoperators erscheint damit im allgemeinen als gerechtfertigt. Im nächsten Abschnitt 3.4 soll allerdings noch der Einfluß auf die Spindichten selbst untersucht werden.

Kapitel 3

Elektronische Paramagnetische Resonanz

Im vorhergehenden Kapitel wurde anhand ausgewählter Beispiele die Beschreibung von Gesamtenergien und Eigenwerten durch die spinpolarisierte DFTB Methode untersucht. Beides sind keine dem Experiment direkt zugänglichen Eigenschaften. Die Kohn-Sham Eigenwerte haben, mit Ausnahme des HOMO, keine direkte physikalische Interpretation und Gesamtenergien sind nur als Differenzen beobachtbar. Hingegen kann eine primäre Größe der Spindichtefunktionaltheorie, die Magnetisierungsdichte am Kernort, direkt mit den experimentellen Daten der elektronischen paramagnetischen Resonanz (EPR) verglichen werden. In diesem Kapitel soll nach Bereitstellung der nötigen theoretischen Werkzeuge gezeigt werden, wie gut sich die spinpolarisierte DFTB Methode zur Berechnung der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten der EPR in organischen Molekülen und in Festkörpern eignet. Dies erschließt weiterhin ein neues Anwendungsfeld der Methode, da sich die Messung von Hyperfeinkopplungskonstanten sowohl für Moleküle als auch für Festkörper als wichtiges experimentelles Werkzeug etabliert hat.

3.1 Berechnung isotroper Hyperfeinkopplungskonstanten

3.1.1 Grundlagen

Sowohl Elektronen als auch Kerne besitzen einen Spinfreiheitsgrad. Während der Betrag der Komponente des Elektronenspins in Richtung der Quantisierungsachse (gewöhnlich der z-Achse) mit $\frac{1}{2}$ fest ist kann der Kernspin je nach Isotop verschiedene Werte, darunter Null, annehmen. Diesen Spins ist ein magnetisches Moment zugeordnet [Sli78]. Befinden sich nun Elektronen und Kerne mit nichtverschwindendem Kernspin im gleichen System, so können zum einen die magnetischen Momente der Teilchen miteinander koppeln, zum anderen kann eine Kopplung an ein externes magnetisches Feld auftreten¹. Weiterhin kommt im allgemeinen die Kopplung zwischen dem Elektronenspin und dem Bahndrehimpuls der Elektronen (Spin-Bahn-Kopplung) hinzu. Im folgenden soll angenommen werden, daß der Erwartungswert des Drehimpulsoperators verschwindet (*orbital quenching*), was in vielen Fällen [Ger02] erfüllt ist. Daher soll die Spin-Bahn-Kopplung, welche z. B. den sogenannten g-Faktor des Elektrons beeinflusst [Bev77], wie auch die Kopplung zwischen Kernspin und Bahnmoment vernachlässigt werden. Für die Berechnungen wird der g-Faktor des freien Elektrons verwendet.

Damit bleiben für die elektronische paramagnetische Resonanz² zwei magnetische Wechselwirkungen zu betrachten:

- Kopplung des Elektronenspins und des elektronischen Bahnmomentes an ein externes Magnetfeld
- Kopplung des Kernspins an den Elektronenspin

¹Die Quantisierungsachse des Elektronenspins soll dann in z-Richtung des äußeren Magnetfeldes liegen.

²Die Kopplung zwischen Elektronen- und Kernspins führt auch zu Effekten, welche Gegenstand der magnetischen Resonanzuntersuchungen an den Kernen sind (*chemical shifts*).

Die erste Kopplung führt zur Zeeman-Aufspaltung der beteiligten Niveaus. Die Kopplung an die Kernspins führt zur Hyperfeinaufspaltung der elektronischen Niveaus im Magnetfeld (*hyperfine interaction, HFI*). Diese kann quantenmechanisch durch den Hamiltonoperator [Sli78, Bev77]

$$\hat{H}_{HFI} = \gamma_e \hbar^2 \sum_A \gamma_A \hat{I}_A \left(\sum_i \left(\frac{8\pi}{3} \delta(r_{iA}) + \frac{3r_{iA} \times r_{iA} - r_{iA}^2 \mathbf{1}}{r_{iA}^5} \right) \cdot \hat{s}_i \right) \quad (3.1)$$

beschrieben werden. Darin ist γ_e das gyromagnetische Verhältnis des freien Elektrons, γ_A ist das gyromagnetische Verhältnis des Atomkerns A und $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ ist der Abstand zwischen dem Atomkern A und dem i -ten Elektron. Der Kernspin-Operator ist \hat{I}_A und der Elektronenspinoperator ist \hat{s}_i .

Der Hamiltonoperator 3.1 hat zwei Anteile. Der erste Summand in der innersten Klammer beschreibt die isotrope Hyperfeinwechselwirkung zwischen einem Atomkern und einem Elektron mit nicht-verschwindender Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort, z. B. für s-artige Zustände. Die anisotrope Hyperfeinwechselwirkung, welche einer klassischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernspins entspricht [Ger02], wird über den zweiten Term einbezogen. Dieser hat die Form einer symmetrischen Matrix. Im folgenden soll es um die isotropen Hyperfeinwechselwirkungen gehen. Die anisotropen Hyperfeinwechselwirkungen können bei Molekülen in Lösung aufgrund von Mittelungseffekten nicht gemessen werden. Sie sind jedoch im Festkörper wichtig und können auch an Molekülen welche in einer Matrix eingefroren oder im Molekulkristall vorliegen gemessen werden. Hierbei ist aber anzumerken, daß im Fall der Moleküle eine starke Abhängigkeit der gemessenen anisotropen Hyperfeinkopplungskonstanten von der Umgebung beobachtet wird [Eri97]. Diese müsste dann in die Berechnung mit einbezogen werden was zu einer starken Erhöhung des Rechenaufwandes führt.

Die experimentellen Ergebnisse andererseits können im Rahmen eines phänomenologischen Hamiltonoperators [Sli78, Bev77]

$$\hat{H}_{HFI}^{exp} = \sum_A (a_A \hat{S} \cdot \hat{I}_A + \hat{S} t_A \hat{I}_A) \quad (3.2)$$

interpretiert werden. Die skalare Größe a_A und der 3×3 Tensor t_A sind dabei die dem Resonanzexperiment zugänglichen Größen, \hat{S} ist der Operator des elektronischen Gesamtspins des Systems [PBD68]. Durch Bildung der Erwartungswerte der Hamiltonoperatoren in den Gleichungen 3.1 und 3.2 läßt sich a_A mit dem isotropen Anteil in 3.1 identifizieren [Bev77]:

$$a_A = \frac{4\pi}{3} \gamma_e \gamma_A \hbar^2 S_z^{-1} \langle \Psi | \sum_i 2\hat{s}_{iz} \delta(r_{iA}) | \Psi \rangle. \quad (3.3)$$

Hier bedeutet S_z^{-1} den Kehrwert des Erwartungswertes der z-Komponente des elektronischen Gesamtspinoperators \hat{S}_z [PBD68] und $\sum_i 2\hat{s}_{iz} \delta(r_{iA})$ ist, mittels der Delta-Funktion $\delta(r_{iA})$, der Operator der Spindichte am Kernort A .

Führt man nun für die elektronische Spindeterminante Ψ eine LCAO Entwicklung analog zu 1.31 ein, so findet man:

$$\langle \Psi | \sum_i 2\hat{s}_{iz} \delta(r_{iA}) | \Psi \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \rho_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\mathbf{R}_A) \phi_{\nu}(\mathbf{R}_A). \quad (3.4)$$

In diesem Ausdruck ist

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_i (n_{i\uparrow} c_{\mu i\uparrow} c_{\nu i\uparrow} - n_{i\downarrow} c_{\mu i\downarrow} c_{\nu i\downarrow}) \quad (3.5)$$

ein Element der sogenannten Spindichtematrix³ und $\phi_{\mu}(\mathbf{R}_A)$ ist der Wert der Basisfunktion am Kernort. Daher kann Gleichung 3.4 mit der Magnetisierungsdichte $m(\mathbf{r})$ auch als

$$\langle \Psi | \sum_i 2\hat{s}_{iz} \delta(r_{iA}) | \Psi \rangle = m(\mathbf{R}_A)$$

³In Molekülen und in Festkörpern, bei Beschränkung auf den sogenannten Γ -Punkt ($\vec{k} = 0$), sind die Wellenfunktionen und damit die Wellenfunktionskoeffizienten (bei reellen Basisfunktionen) reell und nicht komplex.

geschrieben werden.

Insgesamt ergibt sich dann folgender Ausdruck für die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante:

$$a_A = \frac{4\pi}{3} \gamma_e \gamma_A \hbar^2 S_z^{-1} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \rho_{\mu\nu} \Phi_{\mu}(\mathbf{R}_A) \Phi_{\nu}(\mathbf{R}_A) = \frac{4\pi}{3} \gamma_e \gamma_A \hbar^2 S_z^{-1} m(\mathbf{R}_A). \quad (3.6)$$

Bei der direkten Berechnung dieses Ausdrucks in DFT muß eine gute Beschreibung der Wellenfunktion in Kernnähe gewährleistet werden. Gewöhnliche LCAO Basen, wie z. B. die Pople-Basen [SO89] vom split-valence Typ, sind dazu weniger geeignet, da gerade die core-Elektronen nur schlecht berücksichtigt werden. In dieser Arbeit soll für Vergleichsrechnungen ein speziell zur Berechnung von Hyperfeinkopplungskonstanten entwickelter Basissatz [Bar96] eingesetzt werden. Weiterhin hat sich gezeigt, daß die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten auch stark vom Dichtefunktional abhängen können [Bar96]. Dies ist ein Resultat des Kopplungsmechanismus zwischen den ungepaarten Elektronenspins und den formal gepaarten core-Elektronen. Während der ungepaarte Spin schon in der LSDA gut beschrieben wird, ist diese weniger geeignet um die indirekte, über Austausch-Wechselwirkungen vermittelte, Kopplung der core-Elektronen schwererer Atome (bzw. im Fall einer Valenzelektronenbeschreibung wie in SDFTB der mit zwei Elektronen vollbesetzten Molekülorbitale) an den ungepaarten Spin zu beschreiben [Bar96]. Diese Beschreibung ist aber gerade, neben Effekten der Elektronenkorrelation von höherer Ordnung, für die genaue *ab initio* Berechnung der isotropen Hyperfeinkopplungskonstante entscheidend. Bessere Ergebnisse liefern GGA Funktionale und vor allem Hybridfunktionale wie das B3LYP Funktional [Bec93] welches einen Hartree-Fock Austauschterm beinhaltet [Bar96]. Daher soll dieses in den folgenden Untersuchungen verwendet werden. *Funktional und Basis sind im Programm Gaussian98 [Gau98] verfügbar und sollen, soweit nicht anders gekennzeichnet, in diesem Abschnitt über die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten von Atomen in organischen Molekülen einfach als DFT bezeichnet werden.*

3.1.2 Vorgehen in SDFTB

Im Prinzip kann der obige Ausdruck 3.6 für die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante in der spinpolarisierten DFTB Methode, wie auch in DFT, komplett berechnet werden. Allerdings dürfen hier zwei wichtige Unterschiede der Behandlung der Spinpolarisation in DFTB zur Behandlung in voll-selbstkonsistenter DFT nicht außer acht gelassen werden.

Zum einen wird in der DFTB Methode von einer Valenzelektronenbeschreibung ausgegangen. Die core-Elektronen, z. B. die 1s-Elektronen bei Atomen der zweiten Reihe, werden nicht explizit berücksichtigt, siehe Abschnitt 1.4.1. Daher ist es nur für Wasserstoff und Helium möglich die Elektronendichte am Kernort tatsächlich zu berechnen. Zum anderen wird bei der Formulierung der Spinpolarisation innerhalb des DFTB Verfahrens von einer Einzentrennäherung mit nicht-überlappenden Spindichten der einzelnen Atome ausgegangen. Im Sinne dieser Näherung sollte also der Beitrag einer am Atom B zentrierten Basisfunktion nicht in die Summation in Gleichung 3.6 einfließen um die Spindichte am Ort des Atoms A zu berechnen.

Ähnliche Beschränkungen beinhaltet die semi-empirische, aus dem Hartree-Fock Verfahren [SO89] abgeleitete, INDO Methode [PBD67], welche schon sehr früh zur Berechnung von isotropen und, mit geringerer Verbreitung, anisotropen Hyperfeinkopplungskonstanten [BMJ71] eingesetzt wurde. Im Ausdruck 3.6 für die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante a_A wurde im Zusammenhang mit der auch im INDO vorhandenen Einzentrennäherung für die Spinpolarisation die Summation auf Basisfunktionen beschränkt, welche am Atomkern unter Betrachtung zentriert sind:

$$a_A = \frac{4\pi}{3} \gamma_e \gamma_A \hbar^2 S_z^{-1} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} \rho_{\mu\nu} \Phi_{\mu}(\mathbf{R}_A) \Phi_{\nu}(\mathbf{R}_A).$$

Von den an einem Atomkern zentrierten Basisfunktionen weisen jedoch nur s-Funktionen einen nicht verschwindenden Funktionswert am Kernort auf. Von diesen werden in einer minimalen Basis, siehe Ab-

schnitt 1.4.1, nur Valenzfunktionen (1s für Wasserstoff, 2s für Kohlenstoff) berücksichtigt. Damit vereinfacht sich die Gleichung 3.6 schlußendlich zu:

$$a_A = S_z^{-1} \underbrace{\left[\frac{4\pi}{3} \gamma_e \gamma_A \hbar^2 |\phi_{s_A}(\mathbf{R}_A)|^2 \right]}_{=C_A=const.} \rho_{s_A s_A}. \quad (3.7)$$

Hier ist nun $|\phi_{s_A}(\mathbf{R}_A)|^2$ das Betragsquadrat der am Atomkern A zentrierten s-Valenzbasisfunktion ausgewertet am Kernort und $\rho_{s_A s_A}$ ist das entsprechende Spindichtematrixelement. Da alle im folgenden betrachteten Moleküle einen Dublett Grundzustand haben ist $S_z^{-1} = 2$.

Der in eckigen Klammern stehende Vorfaktor C_A des Spindichtematrixelements in Gleichung 3.7 ist eine Konstante, welche im Prinzip berechenbar ist. Im Zusammenhang mit den im INDO Verfahren benutzten Basisfunktionen vom Slater-Typ wurde jedoch festgestellt, daß ein berechneter Vorfaktor keine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt [SK81]⁴. Weiterhin wird bei einem solchen Vorgehen der Einfluß der bei schwereren Kernen eventuell vorhandenen core-Elektronen ignoriert. Beide Defizite lassen sich aber ausgleichen, wenn man den Vorfaktor C_A nicht berechnet sondern durch einen Fit an einem Satz von Molekülen bestimmt. Darin geht dann als Voraussetzung ein, daß der Einfluß der core-Elektronen von der tatsächlichen chemischen Umgebung des Kerns weitestgehend unabhängig ist. Dies ist, wie später gezeigt wird, für die in dieser Arbeit betrachteten schwereren Kerne der zweiten Reihe recht gut erfüllt. Allerdings ist bekannt das der Einfluß der core-Elektronen bei Übergangsmetallatomen in LSDA nur schwer beschrieben werden kann [GO99].

Dieses Vorgehen hat sich in der Vergangenheit für die INDO Methode bewährt. Aus diesem Grunde und wegen der dem spinpolarisierten DFTB sehr ähnlichen Behandlung von Spinpolarisation und Basisfunktionen soll für die Berechnung von isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten mit der spinpolarisierten DFTB Methode derselbe Weg beschritten werden. Für diese ersten Versuche wird im Einklang mit obigen Näherungen zur Berechnung der a_A und wegen der leichteren Implementierbarkeit für den Festkörper der Hamiltonoperator aus Gleichung 1.71 verwendet. In Kapitel 2 wurde gezeigt, daß die Behandlung der Hubbard U 's sowie die gewählte Näherung für den Spinhamiltonoperator kaum Einfluß auf die Eigenwerte und Gesamtenergien haben. Es kann somit davon ausgegangen werden, daß auch der Einfluß auf die Spindichten klein ist. Dennoch soll dieser Punkt im Abschnitt 3.4 untersucht werden.

3.2 Organische Moleküle

Bei der konkreten Berechnung von Hyperfeinkopplungskonstanten geht ein zusätzlicher Parameter ein welcher bis jetzt nicht betrachtet wurde und alle theoretischen Ansätze beeinflusst, nämlich die Geometrie. Tatsächlich reagieren die Hyperfeinkopplungskonstanten oft sehr sensitiv auf die Molekülgeometrie. Dies eröffnet die Möglichkeit eines Wechselspiels zwischen Theorie und Experiment, bei dem theoretisch vorgeschlagene Strukturen aufgrund der Hyperfeinkopplungskonstanten verifiziert werden können.

Andererseits bedeutet dies aber auch, daß ein Vergleich allein mit dem Experiment für den hier verfolgten Zweck einer Einschätzung des Leistungsvermögens der spinpolarisierten DFTB Methode nicht sinnvoll ist. Sollten starke Abweichungen zwischen der in SDFTB berechneten Molekülgeometrie und der experimentellen Geometrie auftreten, so ist es wahrscheinlich, daß zwar die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten für die SDFTB Geometrie korrekt berechnet werden, diese aber aufgrund der unterschiedlichen Geometrie nicht mit den experimentellen übereinstimmen. Andererseits hat sich gezeigt, daß für organische Moleküle oft Geometrien mit SDFTB berechnet werden welche sehr gut den Voraussagen der DFT entsprechen [Els98b, EPJ⁺98, FSE⁺00]. Deshalb soll zusätzlich zu dem Vergleich mit experimentellen Werten auch ein Vergleich mit DFT Werten durchgeführt werden.

Um die direkte Vergleichbarkeit der beiden theoretischen Methoden zu sichern wird die DFT Rechnung mit der DFTB Geometrie durchgeführt, was aufgrund des oben gesagten gerechtfertigt erscheint. Dies eli-

⁴In den üblichen INDO Implementationen weisen auch die Radialteile von s-Funktionen einen Knoten am Kernort auf [PBD68].

miniert einen möglichen Unterschied in den theoretischen Geometrien als Unsicherheitsfaktor. Weiterhin wird dadurch die Möglichkeit eröffnet, die Vorhersagegenauigkeit der beiden Methoden im Vergleich zum Experiment einzuschätzen. Diese Vorhersagegenauigkeit ist allerdings nicht nur von der Reproduktion der Geometrie in der Rechnung, sondern auch von der korrekten Beschreibung der elektronischen Struktur durch die theoretische Methode abhängig. Für den Vergleich der mit der INDO Methode erzielten Ergebnisse mit dem Experiment wurden im Übrigen auch Modellgeometrien angenommen [PBD68].

Während die Rechnung auch das Vorzeichen der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten liefert ist dies in der Messung oft nicht bestimmbar. Es wird hier darauf verzichtet wie in anderen Arbeiten, z. B. [PBD68], eine Zuordnung des Vorzeichens der experimentellen Konstanten basierend auf den theoretischen Resultaten vorzunehmen. Stattdessen werden nur Absolutwerte verglichen. Die Vorzeichen der aus der SDFTB und aus der DFT Rechnung erhaltenen Konstanten stimmen überein, so daß auch dort eine Betrachtung des Absolutwertes für die hier verfolgten Zwecke ausreichend ist. In Abschnitt 3.2.1 wird jedoch gezeigt wie auch das Vorzeichen zur Bestimmung einer Molekülgeometrie eingesetzt werden kann. Ebenfalls soll hier darauf verzichtet werden, die Genauigkeit der experimentellen Ergebnisse in die Betrachtung einfließen zu lassen was bei einigen der zum Vergleich herangezogenen Moleküle aufgrund verschiedener Messungen im Prinzip möglich wäre. Stattdessen soll nur einer der eventuell verfügbaren Meßwerte herangezogen werden.

Die in diesem Kapitel betrachteten Isotope sind ^1H , ^{13}C , ^{14}N , und ^{29}Si . Insbesondere in der Festkörperspektroskopie ist die Angabe der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten in MHz üblich. Die Umrechnung ist hier $1 \text{ mT} = 28.025 \text{ MHz}$.

3.2.1 Protonen

Das im Abschnitt 3.1.2 dargestellte Vorgehen wurde für Radikale organischer Moleküle entwickelt. Daher sollen diese zuerst betrachtet werden. Wie oben diskutiert ist der einfachste Fall hier wiederum die Berechnung von isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten von Protonen, d. h. den im Molekül vorhandenen Wasserstoffatomkernen, da keine core-Elektronen eingehen. Für Protonen in einfach gebundenen Gruppen, z. B. CH_3 Gruppen, wurde eine Mittelung über die drei isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten durchgeführt. Dies trägt der Tatsache Rechnung, daß diese Gruppen bei Messung in Lösung sehr leicht um die Einfachbindung rotieren können. Somit erhält man ein gemittelttes Signal.

Im ersten Schritt zur Berechnung der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten a_H der Protonen ist die Bestimmung der entsprechenden Proportionalitätskonstanten C_H erforderlich. In Tabelle 3.1 sind die experimentellen Werte der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten a_H^{exp} in ausgewählten Molekülen angegeben (diese entstammen sämtlich dem in den Arbeiten zum INDO Verfahren verwendeten Satz). Aufgrund von Gleichung 3.7 ist ein linearer Zusammenhang der Art $f(x) = a * x$ zwischen dem Spindichtematrixelement ρ_{ss} , siehe Tabelle 3.1, und dem experimentellen Wert der isotropen Hyperfeinkopplungskonstante zu erwarten. Hier ist x mit ρ_{ss} , $f(x)$ mit a_H^{exp} und a mit C_H zu identifizieren. Ein das mittlere Fehlerquadrat minimierender Fit (*least-squares fit*) von ρ_{ss} gegenüber den a_H^{exp} aus Tabelle 3.1 liefert dann $C_H = (55.0515 \pm 1.568) \text{ mT}$.

An dieser Stelle kann recht einfach überprüft werden, ob die Beziehung zwischen ρ_{ss} und a_H^{exp} dem erwarteten Zusammenhang 3.7 folgt oder ob etwa eine konstante Verschiebung entsprechend $f(x) = a * x + b$ mit $b \neq 0$ vorliegt. Ein least-squares fit unter Verwendung dieses Zusammenhanges liefert $C_H = (55.5443 \pm 1.849) \text{ mT}$ und $b = -0.021 \text{ mT}$. Da sich der Wert von C_H bei Annahme dieses funktionalen Zusammenhanges nur um etwa 1 % ändert und zudem der Betrag der Konstanten b klein ist kann davon ausgegangen werden, daß keine systematische konstante Verschiebung zwischen a_H^{exp} und ρ_{ss} vorliegt. In der folgenden Diskussion kann daher von dem einfachen Zusammenhang $f(x) = a * x$ ausgegangen werden.

Für die Einschätzung der praktischen Einsetzbarkeit des SDFTB Verfahrens zur Berechnung isotroper Hyperfeinkopplungskonstanten sind jedoch nicht die aus dem Fit erhaltenen Fehlerbalken der Proportionalitätskonstanten entscheidend, sondern weitere statistische Größen. Dies sind die empirische Standardabweichung s_H^{SDFTB} zwischen den theoretischen a_H^{SDFTB} und den experimentellen a_H^{exp} und der

empirische Korrelationskoeffizient k_H^{SDFTB} des Zusammenhanges zwischen ρ_{ss} und a_H^{exp} . Mit den für diesen Fall geltenden Formeln [PBD68] erhält man bezogen auf die in Tabelle 3.1 angegebenen Werte $s_H^{SDFTB} = 0.231$ mT und $k_H^{SDFTB} = 0.95$. In guter Näherung kann also davon ausgegangen werden, daß bei Annahme normalverteilter Abweichungen mindestens 68.3 % der berechneten Werte in einem Intervall von $\pm \frac{s_H^{SDFTB}}{2} = \pm \frac{0.231}{2}$ mT = ± 0.116 mT um den experimentellen Wert liegen⁵. Tatsächlich stellt man fest das etwa 72 % der Werte in diesem Intervall der Abweichung liegen. Der empirische Korrelationskoeffizient kann Beträge zwischen 1 und 0 annehmen, wobei ein Wert von 1 auf eine sehr gute Übereinstimmung mit dem angenommenen funktionalen Zusammenhang, hier $f(x) = a * x$, hindeutet während ein Wert von 0 auf eine schlechte Übereinstimmung hinweist. Der hier vorliegende Wert von $k_H^{SDFTB} = 0.95$ zeigt daher eine rechte gute Übereinstimmung an.

Zur Einordnung obiger Ergebnisse kann die gleiche Statistik auf den Vergleich der DFT Werte a_H^{DFT} mit dem Experiment angewandt werden. Man erhält eine Standardabweichung von $s_H^{DFT} = 0.218$ mT und einen Korrelationskoeffizienten von $k_H^{DFT} = 0.98$. Beide Werte unterscheiden sich kaum von den Ergebnissen im SDFTB Fall. Die Standardabweichung ist um 0.013 mT geringer, während der Korrelationskoeffizient mit einem Wert von 0.98 etwas höher ist. Es kann also davon ausgegangen werden, daß die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten der Protonen der Moleküle in Tabelle 3.1 durch SDFTB mit etwa derselben statistischen Genauigkeit beschrieben werden wie durch voll-selbstkonsistente DFT.

Die fünf betragsmäßig größten Abweichungen der berechneten Werte gegenüber dem Experiment wurden in Tabelle 3.1 farblich hinterlegt (mit Ausnahme des Nitrobenzen Ions, siehe dazu auch die Diskussion in Abschnitt 3.2.2, sind alle anderen Abweichungen innerhalb des Intervalls der Standardabweichung). Man kann erkennen, daß DFT und SDFTB auch im detaillierten Vergleich der Einzelwerte ähnliches Verhalten zeigen und somit die Übereinstimmung nicht nur rein statistischer Natur ist. Beide Methoden zeigen für die Moleküle Vinyl, trans-Butadien und m-Dinitrobenzen übereinstimmend große Abweichungen vom Experiment. Insbesondere ist auch die Art der Abweichung in beiden Fällen ähnlich. Beim Vinyl Radikal wird für dasselbe Proton ein stark vom Experiment abweichender Wert berechnet, allerdings ist das Vorzeichen der Differenz zwischen SDFTB und DFT entgegengesetzt. Darauf soll weiter unten noch einmal eingegangen werden. Im Fall des trans-Butadien Ions wird mit beiden theoretischen Methoden ein zu großer Wert für die isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten bestimmt. Für das negativ geladene m-Dinitrobenzen Molekül wird für zwei Protonen einmal ein zu großer und einmal ein zu kleiner Wert von a_H berechnet. Die 0.3 mT Abweichung in den SDFTB Daten gehört allerdings nicht zu den fünf größten. Durch die Abweichung wird bei diesem Molekül insbesondere die relative Ordnung der Kopplungskonstanten der drei Protonen verändert, was bei einem unbekanntem Molekül die Zuordnung der gemessenen zu den berechneten Werten erschweren oder unmöglich machen würden. Die Abweichungen bei Molekülen die Nitrogruppen enthalten sollen auch im Abschnitt 3.2.2 behandelt werden.

Für das Phenyl Radikal und das o-Benzosemiquinon Ion zeigen die SDFTB Werte starke Abweichungen vom Experiment welche in den DFT Daten nicht festzustellen sind. Die Differenz zu a_H^{exp} ist im Falle des Phenyl Radikals jedoch prozentual relativ klein und ändert das Größenverhältniss der Kopplungskonstanten der drei Protonen nicht. Im Falle des o-Benzosemiquinons wird für die beiden nichtäquivalenten Protonen des Moleküls mit der SDFTB Methode ein dem Experiment genau entgegengesetztes Verhältniss der Beträge der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten berechnet. Allerdings ist hier zu bemerken, daß auch mit DFT keine Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt wird, den beiden Protonen werden etwa dieselben isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten zugeordnet.

⁵Der Vertrauensbereich des Mittelwertes einer Verteilung ist eigentlich durch $\frac{t}{\sqrt{N}}s$ gegeben, wobei t der Wert der Student'schen Verteilungsfunktion für ein vorbestimmtes Prozentintervall, N die Zahl der Freiheitsgrade und s der Wert der Standardabweichung ist. Legt man ein Intervall von 68.3 % zugrunde, so kann der Wert von t für die in dieser Arbeit auftretenden Zahl von Wertepaaren mit 1 und \sqrt{N} mit 2 abgeschätzt werden, womit sich die Abschätzung im Haupttext ergibt [BS91].

Tabelle 3.1: Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten a_H für Protonen in mT. Die Werte des Experiments (Spalte Exp.) sowie die in SDFTB, DFT und INDO [PBD67] berechneten werden verglichen. Der Absolutwert des Spindichthematrixelements ρ_{ss} in SDFTB wird ebenfalls angegeben. In der Spalte Δ ist für die berechneten Werte von a_H jeweils die Differenz zum experimentellen Wert in mT sowie, in Klammern, die prozentuale Abweichung bezogen auf den experimentellen Wert aufgeführt. Für die Moleküle werden die deutschen Trivialnamen angegeben.

Name	Exp. a_H^{exp}	SDFTB			DFT		INDO a_H^{INDO}
		ρ_{ss}	a_H^{SDFTB}	Δ	a_H^{DFT}	Δ	
C ₂ H ₃ Vinyl	[Hel65]	0.0106	0.584	0.756	2.454	-1.114	1.71
		0.0667	3.672	0.028	3.986	-0.286	2.12
		0.1164	6.408	0.092	6.498	0.002	5.51
C ₄ H ₆ Transbutadien	[Hel80a]	0.0216	1.188	-0.426	1.049	-0.287	0.980
		0.0070	0.388	-0.109	0.279	0.000	0.080
C ₆ H ₅ Phenyl	[PBD68]	0.0205	1.128	0.822	1.804	0.146	1.870
		0.0082	0.451	0.199	0.607	0.043	0.610
		0.0067	0.368	0.038	0.218	0.188	0.690
C ₁₀ H ₈ Naphthalin	[Hel80a]	0.0116	0.641	-0.146	0.603	-0.108	0.53
		0.0033	0.181	0.006	0.178	0.009	0.09
C ₁₀ H ₈ Azulen	[PBD68]	0.0173	0.953	-0.071	0.939	-0.057	0.940
		0.0112	0.619	0.003	0.658	-0.036	0.700
		0.0089	0.492	-0.097	0.473	-0.078	0.300
		0.0013	0.070	0.064	0.156	-0.022	0.390
C ₁₄ H ₁₀ Anthracen	[Hel80b]	0.0113	0.621	0.032	0.662	-0.009	0.66
		0.0066	0.363	-0.057	0.344	-0.038	0.29
		0.0024	0.134	0.004	0.121	0.017	0.06
C ₆ H ₄ O ₂ o-Benzosemiqui.	[Hel80a]	0.0087	0.481	-0.386	0.273	-0.178	0.020
		0.0053	0.290	0.075	0.226	0.139	0.190
C ₆ H ₄ O ₂ p-Benzosemiqui.	[Hel80a]	0.0058	0.320	-0.085	0.238	-0.003	0.090

Tabelle 3. 1: Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten a_H für Protonen in mT. Die Werte des Experiments (Spalte Exp.) sowie die in SDFTB, DFT und INDO [PBD67] berechneten werden verglichen. Der Absolutwert des Spindichtematrixelements ρ_{ss} in SDFTB wird ebenfalls angegeben. In der Spalte Δ ist für die berechneten Werte von a_H jeweils die Differenz zum experimentellen Wert in mT sowie, in Klammern, die prozentuale Abweichung bezogen auf den experimentellen Wert aufgeführt. Für die Moleküle werden die deutschen Trivialnamen angegeben.

Name	Exp. a_H^{exp}	SDFTB			DFT		INDO a_H^{INDO}
		ρ_{ss}	a_H^{SDFTB}	Δ	a_H^{DFT}	Δ	
$C_4H_4N_2^-$ Pyridazin	[He165] 0.016 0.647	0.0004 0.0156	0.024 0.860	-0.008 (-52.8) -0.213 (-32.9)	0.086 0.823	-0.070 (-437.5) -0.176 (-27.2)	0.110 0.360
$C_8H_4N_2^-$ Phthalonitril	[He165] 0.424 0.033	0.0090 0.0008	0.497 0.046	-0.073 (-17.3) -0.013 (-40.8)	0.487 0.085	-0.063 (-14.9) -0.052 (-157.6)	0.400 0.150
$C_8H_4N_2^-$ Isophthalonitril	[PBD68] 0.829 0.144 0.008	0.0159 0.0023 0.0005	0.876 0.124 0.029	-0.047 (-5.7) 0.020 (13.7) -0.021 (-260.2)	0.984 0.221 0.072	-0.155 (-18.7) -0.077 (-53.5) -0.064 (-800.0)	0.760 0.260 0.150
$C_8H_6N_2^-$ Phthalazin	[He165] 0.591 0.464 0.214	0.0110 0.0128 0.0035	0.607 0.703 0.193	-0.016 (-2.7) -0.239 (-51.6) 0.021 (9.6)	0.638 0.643 0.206	-0.047 (-8.0) -0.179 (-38.6) 0.008 (3.7)	0.640 0.520 0.090
$C_8H_6N_2^-$ 1-4- Diazanaphthalin	[PBD68] 0.232 0.332 0.100	0.0051 0.0101 0.0034	0.280 0.557 0.189	-0.048 (-20.8) -0.225 (-67.6) -0.089 (-89.3)	0.289 0.390 0.167	-0.057 (-24.6) -0.058 (-17.5) -0.067 (-67.0)	0.180 0.200 0.040
$C_8H_6N_2^-$ 1-5- Diazanaphthalin	[PBD68] 0.169 0.295 0.577	0.0041 0.0041 0.0125	0.224 0.228 0.690	-0.055 (-32.3) 0.067 (22.7) -0.113 (-19.5)	0.269 0.176 0.679	-0.100 (-59.2) 0.119 (40.3) -0.102 (-17.7)	0.060 0.150 0.380
$C_6H_4N_2O_4^-$ m- Dinitrobenzen	[He180a] 0.310 0.420 0.110	0.0002 0.0146 0.0023	0.010 0.804 0.126	0.300 (96.8) -0.384 (-91.4) -0.016 (-14.1)	0.013 0.825 0.211	0.297 (95.8) -0.405 (-96.4) -0.101 (-91.8)	0.040 0.780 0.190
$C_6H_5NO_2^-$ Nitrobenzen	[PBD68] 0.339 0.397 0.109	0.0066 0.0133 0.0000	0.362 0.730 0.003	-0.023 (-6.8) -0.333 (-83.8) 0.106 (97.7)	0.388 0.604 0.120	-0.049 (-14.5) -0.207 (-52.1) -0.011 (-10.1)	0.360 0.380 0.190

Bei Betrachtung der prozentualen Abweichungen ergibt sich kein klares Bild. Entsprechend der Übereinstimmung zwischen SDFTB und DFT bei den Absolutwerten ergeben sich sehr ähnliche prozentuale Abweichungen vom Experiment. Es ist festzustellen, daß die größten prozentualen Abweichungen für Protonen auftreten die im Experiment eine sehr kleine Hyperfeinkopplungskonstante aufweisen. Dies ist aber nur Ausdruck des verglichen mit dem Wert der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten prozentual sehr großen Unsicherheitsfaktors der Proportionalitätskonstanten C_H .

Die mit der INDO Methode berechneten Werte sind in der letzten Spalte der Tabelle 3.1 angegeben. Da diese auf der Grundlage einer anderen Modellgeometrie berechnet wurden sind sie nicht direkt mit dem SDFTB und DFT Werten vergleichbar. Allerdings wurde auch in der Originalarbeit ein direkter Vergleich mit dem Experiment angestellt, so daß eine Aufnahme dieser Werte in die hier geführten Überlegungen gerechtfertigt erscheint⁶. Es ist festzustellen, daß die Abweichungen zum Experiment tendenziell etwas größer sind als in SDFTB. Für einen Fitsatz von 141 Protonen wird für die INDO Methode eine Standardabweichung von 0.729 mT und ein Korrelationskoeffizient von 0.88 bestimmt. Diese deuten auf eine sehr viel größere Vorhersagegenauigkeit als im Falle der SDFTB Methode hin. Der Wert der Proportionalitätskonstante C_H der INDO Methode ist mit 53.986 mT dem Wert in SDFTB hingegen sehr ähnlich.

Es stellt sich somit die Frage, in wie weit die Größe und Komposition des Fitsatzes bzw. eines davon möglicherweise unabhängigen Vergleichssatzes das Ergebnis der hier versuchten Einschätzung der Genauigkeit der SDFTB Methode beeinflusst. Daher wurde der in Tabelle 3.1 angegebene Satz mit 43 Werten auf 168 Werte erweitert, siehe Tabelle D.1 in Anhang D. Ein Fit an den experimentellen Daten ergibt dann $C_H = (53.0651 \pm 1.109)$ mT, dieser wurde zur Berechnung der a_H^{SDFTB} in der Tabelle D.1 verwendet. Die Standardabweichung der SDFTB Daten von a_H^{exp} liegt damit bei $s_H^{SDFTB} = 0.200$ mT mit einem Korrelationskoeffizienten von $k_H^{SDFTB} = 0.96$. Somit ändern sich die Proportionalitätskonstante C_H und die Standardabweichung s_H^{SDFTB} kaum durch eine Vergrößerung bzw. Veränderung des Fitsatzes, die Standardabweichung zum Experiment wird sogar etwas kleiner während der Korrelationskoeffizient etwas größer wird.

Ein analoges Ergebnis findet man beim Vergleich der DFT Daten in Tabelle D.1 zum Experiment. Die Standardabweichung s_H^{DFT} geht etwas auf 0.179 mT zurück, während der Korrelationskoeffizient k_H^{DFT} mit 0.98 gleich bleibt. Somit zeigen DFT und SDFTB auch bei diesem großen Wertesatz ähnliche statistische Genauigkeiten.

Mit dem Wert $C_H = 55.0515$ mT, der an den 43 Werten der Tabelle 3.1 bestimmt wurde, findet man beim Vergleich mit den experimentellen Werte der 168 Protonen in Tabelle D.1 $s_H^{SDFTB} = 0.200$ mT und $k_H^{SDFTB} = 0.96$. Das Ausbleiben einer Veränderung zeigt, daß der genaue Wert der Proportionalitätskonstante die statistische Übereinstimmung nur wenig beeinflusst.

Die Abweichungen der theoretischen Werte der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten der Protonen zu den experimentellen Werten sind im Diagramm 3.1 aufgetragen. Während die Abweichungen der SDFTB Werte zum Experiment auf der waagerechten x-Achse aufgetragen sind, wird die senkrechte y-Koordinate eines jeden Punktes im Diagramm durch die Abweichung der DFT Kopplungskonstante vom Experiment bestimmt. Somit bedeutet ein bei Null zentrierter Datenpunkt, daß mit beiden Methoden ein mit dem Experiment übereinstimmender Wert der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten berechnet wird. Man erkennt deutlich eine starke Häufung um den Nullpunkt des Diagramms innerhalb eines Intervalls welches etwa der Standardabweichung der beiden Methoden entspricht. Nur etwa 30 von 168 Datenpunkten befinden sich außerhalb dieses Intervalls. Weiterhin ist eine Elongation der Verteilung entlang der Winkelhalbierenden zu sehen. Dies bedeutet, daß die Abweichungen der beiden Rechnungen vom Experiment oft ähnliche Vorzeichen und Beträge zeigen.

Das Diagramm 3.1 zeigt jedoch auch einige Datenpunkte mit betragsmäßig großen Abweichungen zum Experiment, bei denen zudem noch teilweise unterschiedliche Vorzeichen der Abweichungen zwischen den beiden Rechenmethoden auftreten. Die jeweils drei Datenpunkte mit den betragsmäßig größten Abweichungen sind dabei in der Grafik durch Buchstaben gekennzeichnet. Der Punkt "C" ist in beiden Men-

⁶Die in [PBD68] verwendeten Moleküle wurden nach dem Kriterium ausgesucht, daß eine gute Kenntnis der Geometrie aufgrund chemischer Überlegungen zu erwarten ist.

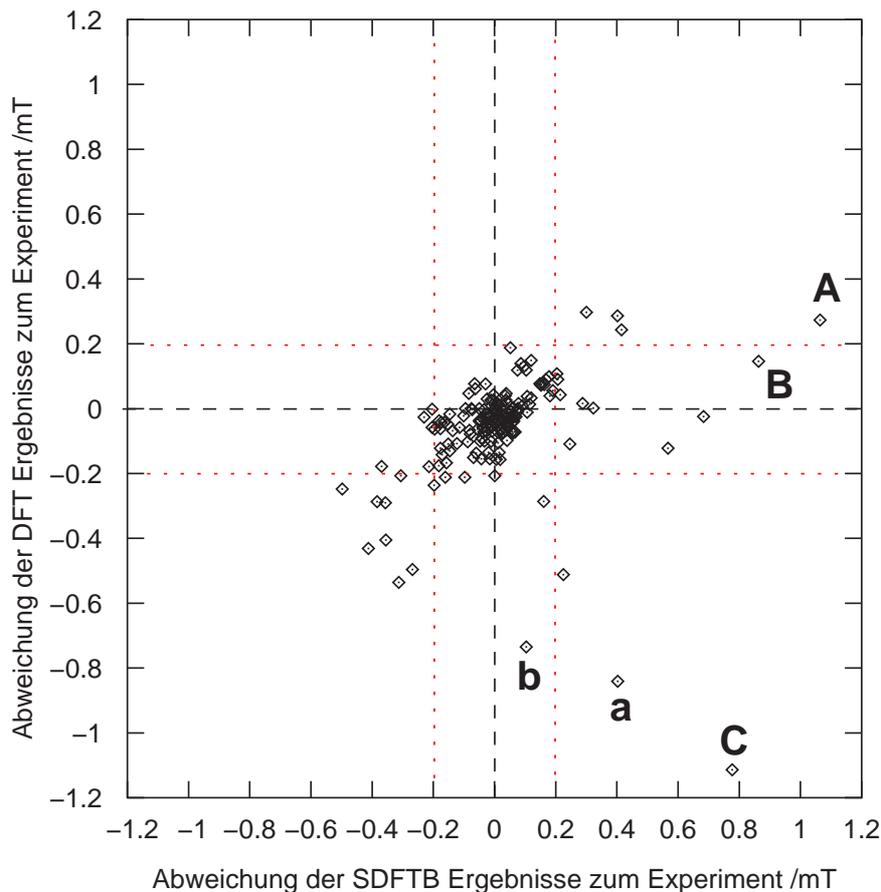


Abbildung 3.1: Abweichungen der SDFTB und der DFT Ergebnisse für die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten von Protonen zum Experiment. Es wurden die Daten aus Tabelle D.1 verwendet. Ein Intervall von ± 0.2 mT ist zusätzlich eingetragen.

gen enthalten. Im einzelnen stellt man folgendes fest:

- A** Beim $C_{10}H_7$ (2-Naphthyl) Molekül tritt die größte Abweichung von a_H^{SDFTB} gegenüber dem Experiment auf. Dadurch und durch die kleineren Abweichungen für die anderen Protonen im Molekül wird das relative Verhältnis der Kopplungskonstanten der drei Protonen am Molekül verändert, siehe Tabelle D.1. Die Reihenfolge der Werte stimmt allerdings mit den DFT Ergebnissen überein, auch hier ist eine recht große Abweichung zum Experiment festzustellen.
- B** Dieser Punkt in Abbildung 3.1 ist mit dem auch in Tabelle 3.1 gekennzeichneten Proton des C_6H_5 Phenyl Radikals verknüpft. Wie schon früher bemerkt handelt es sich um eine Abweichung in den SDFTB Daten vom Experiment die keine Entsprechung in den DFT Daten hat.
- C** Auch dieser Datenpunkt ist schon aus Tabelle 3.1 bekannt, es handelt sich um ein Proton im C_2H_3 Vinyl Radikal. Hier zeigen beide Methoden eine sehr große Abweichung vom Experiment.
- a** Dieses Proton befindet sich am C_6H_8N 1-H-4-Methylpyridinyl Radikal. Der Wert der isotropen Hyperfeinkopplungskonstante wird von DFT stark überschätzt und von SDFTB leicht unterschätzt. Auch für ein zweites Proton dieses Moleküls sind die relativen Abweichungen groß, so daß insgesamt eine schlechte Übereinstimmung der Rechnung mit dem Experiment vorliegt. Beide theoretische Methoden zeigen aber sehr ähnliche Abweichungen.

- b** Die zweitgrößte Abweichung der mit DFT berechneten Kopplungskonstanten vom Experiment tritt für das C_6H_9O Radikal auf. Auch hier zeigt sich in SDFTB eine relativ große Differenz zum Experiment, allerdings für das zweite Proton, siehe Tabelle D.1, für das experimentelle Daten vorliegen.

Die genaue Ursache für diese Abweichungen kann im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt werden, insbesondere da es sich nur um einen Bruchteil der betrachteten 168 Werte handelt welcher auch keine Systematik erkennen läßt. Nur für das Vinyl Radikal, Punkt "C" in Abbildung 3.1, ist auch aus der Literatur bekannt, daß die Kopplung des nicht im π - sondern im σ -Elektronensystems befindlichen ungepaarten Spins an die core-Elektronen nur schwer zu beschreiben ist [Bar96]. Dies äußert sich in einer starken Abhängigkeit der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten aller Atome des Moleküls von dem in der DFT Rechnung verwendeten Basissatz und dem Dichtefunktional [Bar96]. Es ist zu erwarten, daß auch die Kopplung an die gepaarten Valenzelektronen ähnlich schwer beschreibbar ist was die Abweichungen des SDFTB Ergebnisses vom Experiment erklären würde. In den anderen Fällen kann nur vermutet werden, daß auch dort entweder Probleme mit der Austausch-Kopplung des ungepaarten Spins vorliegen oder aber das die räumliche Elektronendichte des ungepaarten Spins nicht in Übereinstimmung zum Experiment ist, was ebenfalls zu Unterschieden der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten führen würde (natürlich kann auch beides der Fall sein). Dabei werden allerdings mögliche Effekte der Geometrie, siehe auch Abschnitt 3.2.1, außer acht gelassen.

Insgesamt läßt sich jedoch feststellen, daß sowohl statistisch wie auch im direkten Vergleich die Genauigkeit der spinpolarisierten SDFTB Methode bei der Berechnung von isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten mit der der voll-selbstkonsistenten DFT vergleichbar ist. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist recht gut wie man direkt aus Abbildung 3.1 oder den statistischen Daten dieses Abschnitts entnehmen kann.

Geometrieabhängigkeit der a_H

In der bisherigen Diskussion wurden die Vorzeichen der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten außer acht gelassen, da zum einen Moleküle in Lösung betrachtet wurden bei denen sie nicht meßbar sind und zum anderen die Rechnungen in den Vorzeichen übereinstimmen. Wenn allerdings das Molekül in einer Festkörpermatrix eingebettet ist oder als Molekülkristall vorliegt, ist auch das Vorzeichen der isotropen Hyperfeinkopplungskonstante bestimmbar. Es zeigt sich, daß das Vorzeichen abhängig vom Molekül stark geometrieabhängig sein kann. Dies kann man sich zu nutze machen wenn der Betrag der Hyperfeinkopplungskonstante nicht ausreichend ist.

Zur Demonstration soll kurz auf das $C_2H_4^+$ Ion eingegangen werden. Während der experimentelle Torsionswinkel 25° beträgt wird ein Wert von ± 0.3 mT der isotropen Hyperfeinkopplungskonstante gemessen [Eri97]. Der Verlauf der isotropen Hyperfeinkopplungskonstante in der SDFTB Rechnung bei Änderung des Torsionswinkels ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Man erkennt das sowohl bei einem Winkel von etwa 25° als auch bei einem Winkel von etwa 18° a_H^{SDFTB} einen Betrag von 0.3 mT annimmt. In Übereinstimmung mit der DFT Rechnung [Eri97] ist das Vorzeichen beim experimentellen Torsionswinkel von 25° positiv.

3.2.2 Schwerere Atome

Kohlenstoff

Wie schon in Abschnitt 3.1.2 erläutert wurde ist die Existenz von core-Elektronen beim Kohlenstoff eine zusätzliche Schwierigkeit für die Berechnung der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten a_C des Kohlenstoffs. Zusätzlich kommt hinzu, daß im Vergleich zu den Protonen wesentlich weniger experimentelle Daten für Kohlenstoff leicht und systematisch zugänglich sind. Im vorhergehenden Abschnitt 3.2.1 wurde jedoch gezeigt, daß für die Protonen eine recht gute Übereinstimmung zwischen SDFTB, DFT und dem Experiment herrscht. Daher soll in diesem Kapitel eine etwas andere Vorgehensweise als in Abschnitt 3.2.1 gewählt werden. Der konstante Faktor C_C zwischen dem Spindichtematrixelement und der isotropen Hyperfeinkopplungskonstante a_C^{SDFTB} wird wie zuvor durch einen Fit an experimentellen Daten ermittelt.

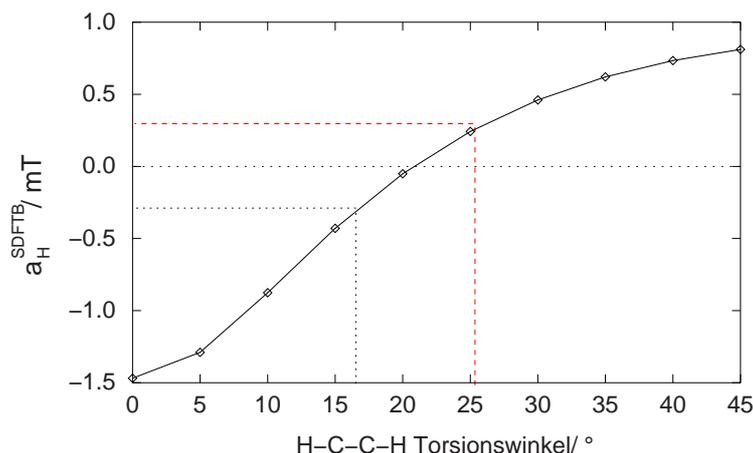


Abbildung 3.2: Änderung der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten a_H^{SDFTB} in mT bei Änderung des Torsionswinkels im $C_2H_4^+$ Molekül.

Hier kann ein direkter Vergleich zwischen DFTB, DFT und dem Experiment erfolgen. Da dieser Fitsatz nur 17 Wertepaare enthält soll später ein weiterer Vergleich mit den DFT Werten eines mit 83 Wertepaaren sehr viel größeren Vergleichssatzes erfolgen.

Die Daten des Fitsatzes sind aus Tabelle 3.2 ersichtlich. Ein Fit unter Annahme des funktionalen Zusammenhangs $f(x) = a * x$ liefert $C_C = (73.4526 \pm 6.289)$ mT. Die Überprüfung auf eine konstante Verschiebung durch einen Fit unter der Annahme $f(x) = a * x + b$ ergibt demgegenüber $C_C = 61.7735$ mT und $b = 0.102$ mT. Während also eine konstante Verschiebung aufgrund der core-Elektronen nicht auszuschließen ist, siehe auch Abschnitt 3.3.1 zum Einfluß der core-Elektronen in Festkörpern, deutet der relativ große Unterschied in den erhaltenen Proportionalitätskonstanten C_C auf einen im Vergleich zu den Protonen etwas schlechteren Zusammenhang zwischen ρ_{ss} und a_C^{exp} hin. Tatsächlich findet man, mit $C_C = 73.4526$ mT, eine Standardabweichung von $s_C^{SDFTB} = 0.172$ mT bei einem Korrelationskoeffizient von $k_C^{SDFTB} = 0.87$ welcher deutlich geringer als der für die Protonen ist. Die Standardabweichung ist zwar etwas geringer als im Fall der Protonen, jedoch findet man für den Vergleich der a_C^{DFT} mit dem Experiment eine noch deutlich kleinere Standardabweichung $s_C^{DFT} = 0.123$ mT bei einer stärkeren Korrelation von $k_C^{DFT} = 0.93$. Die Standardabweichung und der empirische Korrelationskoeffizient der DFTB Daten im Vergleich zum Experiment sind also deutlich schlechter als die entsprechenden Größen im Vergleich der DFT Ergebnisse zum Experiment.

Andererseits kann man die SDFTB Daten in Tabelle 3.2 mit den DFT Daten des Fitsatzes vergleichen. Auch bei diesem Vergleich zeigt sich keine bessere Übereinstimmung, $s_C^{SDFTB} = 0.239$ mT und $k_C^{SDFTB} = 0.74$. Auf dem Vergleichssatz, Tabelle D.2, mit 83 Werten findet man eine mit $s_C^{SDFTB} = 0.267$ mT ähnlich große Standardabweichung. Während die Übereinstimmung der DFT Rechnung mit dem Experiment also gut ist wird sichtbar, daß die Berechnung isotroper Hyperfeinkopplungskonstanten schwererer Atome mit der SDFTB Methode mit einem im Vergleich zu den Protonen recht großen Fehler behaftet ist.

In Tabelle 3.2 wurden erneut jeweils die drei Werte mit der größten Abweichung vom Experiment farbig unterlegt. Entsprechend den Unterschieden in der Standardabweichung zum Experiment findet man, daß die a_C^{SDFTB} bei beinahe allen Molekülen im Vergleich zu den a_C^{DFT} für mindestens ein Kohlenstoffatom um eine Größenordnung stärker vom Experiment abweichen. Nur im Falle des $C_6H_4O_2^-$ p-Benzosemiquinon Moleküls zeigen DFT und SDFTB (bei Betrachtung der größten drei Unterschiede) für das gleiche Molekül eine Abweichung vom Experiment, wenn auch für verschiedene Kohlenstoffatome. Bei Betrachtung der vier betragsmäßig größten Abweichungen ist dies auch noch für $C_7H_5N^-$ Benzonitril und das $C_8H_4N_2^-$ Terephthalonitril Molekül der Fall.

Tabelle 3.2: Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten a_C für Kohlenstoff in mT. Die Werte des Experiments (Spalte Exp.) sowie die in SDFTB, DFT und INDO [PBD67] berechneten werden verglichen. Der Absolutwert des Spindichthematrixelements ρ_{ss} in SDFTB wird ebenfalls angegeben. In der Spalte Δ ist für die berechneten Werte von a_C jeweils die Differenz zum experimentellen Wert in mT sowie, in Klammern, die prozentuale Abweichung bezogen auf den experimentellen Wert aufgeführt. Für die Moleküle werden die Trivialnamen angegeben.

Name	Exp. a_C^{exp}	SDFTB			DFT		INDO
		ρ_{ss}	a_C^{SDFTB}	Δ	a_C^{DFT}	Δ	a_C^{INDO}
$C_8H_8^-$ Cyclooctatetraen	[PBD68] 0.30	0.0044	0.32	0.020 (6.6)	0.08	-0.224 (-74.6)	0.128
$C_{10}H_8^-$ Naphthalin	[PBD68] 0.71	0.0119	0.88	0.166 (23.4)	0.73	0.020 (2.8)	0.93
$C_{14}H_{10}^-$ Anthracen	[PBD68] 0.12	0.0004	0.03	-0.092 (-76.9)	0.16	0.040 (33.3)	0.03
	[PBD68] 0.46	0.0039	0.29	-0.171 (-37.2)	0.48	0.017 (3.6)	0.34
	0.03	0.0008	0.06	0.035 (138.1)	0.06	0.039 (157.4)	0
	0.36	0.0066	0.48	0.124 (34.8)	0.38	0.025 (7.1)	0.46
	0.88	0.0125	0.92	0.039 (4.5)	0.78	-0.097 (-11.1)	1.24
$C_{14}H_{10}^+$ Anthracen	[PBD68] 0.45	0.0040	0.29	-0.160 (-35.5)	0.46	0.014 (3.0)	0.33
	0.85	0.0127	0.93	0.084 (9.9)	0.80	-0.049 (-5.8)	1.18
	0.04	0.0009	0.07	0.029 (77.6)	0.07	0.034 (91.2)	0.02
$C_6H_4O_2^-$ p-Benzosemiquinon	[PBD68] 0.04	0.0038	0.28	0.242 (605.8)	0.02	-0.024 (-59.1)	0.1
	0.06	0.0016	0.12	0.060 (100.9)	0.37	0.307 (521.1)	0.69
$C_7H_5N^-$ Benzonitril	[He165] 0.61	0.0053	0.39	-0.220 (-36.0)	0.83	0.213 (34.8)	0.66
$C_4H_4N_2^-$ Pyrazin	[PBD68] 0.29	0.0006	0.04	-0.246 (-85.5)	0.38	0.097 (33.6)	0.18
$C_8H_4N_2^-$ Terephthalonitril	[PBD68] 0.78	0.0055	0.40	-0.380 (-48.6)	0.86	0.075 (9.6)	0.67
	0.88	0.0110	0.81	-0.070 (-8.0)	0.75	-0.129 (-14.6)	0.97
	0.20	0.0001	0.01	-0.192 (-96.9)	0.24	0.045 (22.9)	0.07

Die recht gute Übereinstimmung der DFT Werte mit den experimentellen Daten deutet im übrigen darauf hin, daß die Geometrien, die ja mit DFTB berechnet wurden, nicht die Ursache für die Unterschiede sind. Bei einer durch unterschiedliche Geometrien induzierten Änderung der a_C im Vergleich zum Experiment wäre dann nämlich zu erwarten, daß die Ergebnisse beider Rechenverfahren gleichermaßen betroffen wären. Hier kann also nur vermutet werden, daß sich hier die im SDFTB Vorgehen vernachlässigten core-Elektronen negativ in der Genauigkeit bemerkbar machen.

Die Werte für das INDO Verfahren [PBD67] sind wieder in der letzten Tabellenspalte von 3.2 angegeben. Zwar ist hier kein Unterschied zu der Genauigkeit der SDFTB Methode zu erkennen. Für den in [PBD68] betrachteten Satz mit 26 Datenpunkten wurde jedoch eine Standardabweichung von 2.378 mT bei einem Korrelationskoeffizienten von 0.92 gefunden, was deutlich schlechter als die Werte für die SDFTB Methode ist.

Stickstoff

Schließlich sollen die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten von Stickstoffatomen a_N betrachtet werden. Hier sind in Standardtabellen noch weniger experimentelle Werte zugänglich als für Kohlenstoff. Wie für Kohlenstoff und auch für die Protonen gezeigt wurde reicht jedoch schon ein relativ kleiner Wertesatz aus, um eine gegenüber der Vergrößerung des Molekülsatzes recht stabile Einschätzung der relativen Genauigkeiten der theoretischen Verfahren zu erhalten. Daher soll hier nur eine Untermenge des in [PBD68] benutzten Fit- und Vergleichssatzes benutzt werden, welcher 14 Stickstoffatome in 14 Molekülen enthält, siehe Tabelle 3.3.

Ein Fit an den in Tabelle 3.3 enthaltenen experimentellen Werten a_N^{exp} liefert für die Proportionalitätskonstante des SDFTB Verfahrens $C_N = (95.7916 \pm 21.490)$ mT. Damit erhält man eine Standardabweichung von $s_N^{SDFTB} = 0.309$ mT und einen Korrelationskoeffizienten von $k_N^{SDFTB} = 0.45$. Dies scheint die schon für Kohlenstoff beobachtete sehr viel schlechtere Vorhersagegenauigkeit des SDFTB Verfahrens für schwerere Atome zu bestätigen. Allerdings findet man auch, daß die Standardabweichung der DFT Ergebnisse zum Experiment mit $s_N^{DFT} = 0.276$ mT und einem Korrelationskoeffizienten von $k_N^{DFT} = 0.57$ verglichen mit der Übereinstimmung die beim Kohlenstoff erreicht wurde eher schlecht sind. SDFTB und DFT sind also hier wieder sehr ähnlich in ihren Genauigkeiten. Dies bestätigt sich auch, wenn man die Standardabweichung und den Korrelationskoeffizienten der SDFTB Daten gegenüber den berechneten DFT Werten bestimmt. In diesem Vergleich beträgt die Standardabweichung nur noch 0.076 mT und der Korrelationskoeffizient wächst auf 0.98 was eine sehr gute Korrelation anzeigt. Dabei wurde der am Experiment bestimmte Proportionalitätsfaktor verwendet und nicht etwa ein neuer Fit durchgeführt.

Eine Analyse der Daten in Tabelle 3.3, in der die drei betragsmäßig größten Abweichungen der theoretischen Ergebnisse vom Experiment wieder farblich unterlegt wurden, zeigt die Ursache dieses etwas überraschenden Ergebnisses der statistischen Analyse. Während eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen a_N für Moleküle vorliegt in denen nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff vorhanden sind ergeben sich für die Moleküle die Nitrogruppen enthalten signifikante Abweichungen. Sowohl mit DFT als auch mit SDFTB und auch mit der INDO Methode werden für die Stickstoffe in den Nitrogruppen sehr viel kleinere a_N berechnet als experimentell gefunden werden. Da für die INDO Berechnungen eine andere Modellgeometrie zugrunde gelegt wurde als für die DFT und SDFTB Rechnungen scheidet diese als Ursache aus. Insbesondere zeigt eine Geometrieoptimierung mit DFT, daß die mit SDFTB erhaltene Geometrie bis auf wenige Prozent mit dieser übereinstimmt. Man muß also vielmehr davon ausgehen, daß keine der drei theoretischen Methoden ausreichend genau ist um die Spindichte im Umfeld der Nitrogruppe, welche im neutralen Fall eine partielle Doppelbindung beinhaltet und daher mit zwei Resonanzstrukturen veranschaulicht werden muß [Mur63], korrekt zu beschreiben.

Bei einer erneuten Analyse der Protonendaten in den Tabellen 3.1 und D.1 stellt man fest, daß auch die, mit beiden Methoden berechneten, isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten der Protonen in den Nitroverbindungen sehr große Abweichungen aufweisen. Allerdings wird dieser Effekt von den noch größeren Unterschieden zum Experiment für kleine Moleküle, wie Phenyl und Vinyl, überdeckt.

Tabelle 3.3: Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten a_N für Stickstoff in mT. Die Werte des Experiments (Spalte Exp.) sowie die in SDFTB, DFT und INDO [PBD67] berechneten werden verglichen. Der Absolutwert des Spindichthematrixelements ρ_{ss} in SDFTB wird ebenfalls angegeben. In der Spalte Δ ist für die berechneten Werte von a_N jeweils die Differenz zum experimentellen Wert in mT sowie, in Klammern, die prozentuale Abweichung bezogen auf den experimentellen Wert aufgeführt. Für die Moleküle werden die Trivialnamen angegeben.

Name	Exp.		SDFTB			DFT		INDO
	[PBD68]	a_N^{exp}	ρ_{ss}	a_N^{SDFTB}	Δ	a_N^{DFT}	Δ	a_N^{INDO}
$C_2H_2N_4^-$ s-Tetrazin	[PBD68]	0.53	0.0060	0.57	0.045 (8.5)	0.48	-0.051 (-9.7)	0.58
$C_4H_4N_2^-$ Pyrazin	[PBD68]	0.72	0.0092	0.88	0.159 (22.1)	0.70	-0.019 (-2.6)	0.83
$C_4H_4N_2^-$ Pyridazin	[PBD68]	0.59	0.0060	0.57	-0.018 (-3.0)	0.52	-0.070 (-11.8)	0.77
$C_7H_5N^-$ Benzoxazol	[PBD68]	0.21	0.0024	0.23	0.018 (8.2)	0.22	0.007 (3.2)	0.24
$C_8H_4N_2^-$ Phthalonitril	[PBD68]	0.18	0.0018	0.17	-0.008 (-4.7)	0.16	-0.017 (-9.2)	0.19
$C_8H_4N_2^-$ Isophthalonitril	[PBD68]	0.10	0.0013	0.12	0.019 (18.8)	0.10	0.001 (1.1)	0.13
$C_8H_4N_2^-$ Terephthalonitril	[PBD68]	0.18	0.0019	0.18	0.004 (2.0)	0.18	-0.005 (-2.8)	0.20
$C_8H_6N_2^-$ 1-5-Diazanaphthalin	[PBD68]	0.34	0.0045	0.43	0.097 (28.9)	0.31	-0.025 (-7.5)	0.49
$C_8H_6N_2^-$ Phthalazin	[PBD68]	0.09	0.0002	0.02	-0.068 (-76.7)	0.07	-0.015 (-16.6)	0.03
$C_8H_5NO^-$ p-Cyanobenzaldehyd	[PBD68]	0.14	0.0016	0.15	0.009 (6.5)	0.14	0.000 (0.3)	0.1
$C_6H_5NO_2^-$ Nitrobenzen	[PBD68]	1.03	0.0018	0.17	-0.862 (-83.5)	0.27	-0.763 (-73.9)	0.71
$C_7H_5NO_3^-$ p-Nitrobenzaldehyd	[PBD68]	0.58	0.0002	0.02	-0.560 (-96.1)	0.06	-0.519 (-89.0)	0.05
$C_6H_4N_2O_4^-$ m-Dinitrobenzen	[PBD68]	0.47	0.0012	0.12	-0.351 (-75.0)	0.14	-0.326 (-69.7)	0.05
$C_6H_4N_2O_4^-$ p-Dinitrobenzen	[PBD68]	0.17	0.0002	0.02	-0.153 (-88.0)	0.02	-0.157 (-90.1)	0.0

3.2.3 Zusammenfassung

Die obigen Ergebnisse zeigen, daß die SDFTB Methode zur Zuordnung und Vorhersage isotroper Hyperfeinkopplungskonstanten ähnliche Beiträge liefern kann wie eine mit sehr viel größerem Aufwand verknüpfte voll-selbstkonsistente DFT Rechnung. Für Protonen ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment, während für schwerere Kerne, wie aufgrund der Näherungen zu erwarten, größere Abweichungen zum Experiment sichtbar werden. Das Beispiel der in Nitrogruppen enthaltenen Stickstoffatome zeigt jedoch besonders, daß SDFTB auch im Charakter der Abweichungen vom Experiment denen der DFT entspricht.

Aufgrund der hier präsentierten Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, daß für molekulare Systeme experimentelle Spindichten durch SDFTB befriedigend genau wiedergegeben werden. Insbesondere wird die Ankopplung der s-Elektronen an den im allgemeinen in einem elektronischen π -System befindlichen Spin durch die DFTB Methode in sehr verschiedenen molekularen Umgebungen gut beschrieben.

3.3 Festkörper

Ein weiteres Anwendungsfeld der spinpolarisierten SDFTB Methode sind Defekte in Festkörpern. Hier sollen genauer Halbleiter betrachtet werden. Ein oft auftretender Fall ist dann symmetriebedingte Entartung der Defektniveaus, wobei oft verschiedene Ladungszustände realisiert werden können. Dadurch können ungepaarte Elektronenspins im System entstehen.

Für die Berechnung isotroper Hyperfeinkopplungskonstanten mit der SDFTB Methode ergeben sich gleich mehrere Herausforderungen. Die betrachteten Kerne sind im allgemeinen schwerere Kerne mit im SDFTB nicht berücksichtigten core-Elektronen. Wie schon am Beispiel der Moleküle gezeigt, ist eine Berechnung der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten für diese zwar möglich, es ist aber ein recht großer Fehlerbalken zu erwarten.

Ein implementierungsbedingtes Problem kann auch die Behandlung geladener Defekte innerhalb des SDFTB Verfahrens sein. Der Festkörper wird hier durch die sogenannte Superzellenmethode beschrieben. Dabei werden periodische Randbedingungen auf eine Anzahl von Elementarzellen des Festkörpers, der Superzelle, angewandt um den unendlich ausgedehnten Festkörper auf ein endliches System abzubilden. Befindet sich nun innerhalb einer solchen Superzelle eine Überschußladung, so kommt es durch die periodischen Randbedingungen zu einer Selbstwechselwirkung welche sich z. B. in den Gesamtenergien niederschlägt. Diese Selbstwechselwirkungen können im Prinzip durch eine kompensierende positive Hintergrundladung (Jellium) und weitere Korrekturen eliminiert werden [MP95]. Eine solche Vorgehensweise wurde für alle bisherigen Implementationen des DFTB Verfahrens nicht durchgeführt, vielmehr wird ohne Ladungskompensation gerechnet. Es ist zu prüfen ob eventuelle Differenzen zu DFT Resultaten auf das Fehlen dieser Korrektur zurückzuführen sind. Im Übrigen gibt es hier noch über die Implementierung einer solchen Kompensation innerhalb von DFTB hinausgehende theoretische und technische Fragen [GDR⁺03].

Einer der einfachsten denkbaren Defekte im Festkörper ist die Vakanz. Im den folgenden Abschnitten sollen ausgehend von Vakanz in einem homonuklearen Festkörper die Vakanz in einem heteronuklearen Festkörper untersucht werden, bevor am Schluß auf einen komplizierteren Antisite-Vakanz-Komplex eingegangen wird. Allerdings sind selbst für die Vakanz in einem homonuklearen Festkörper oft weder Geometrien noch Hyperfeinkopplungskonstanten für alle theoretisch vorhergesagten Ladungszustände bekannt. Daher soll auch hier wieder vor allem mit DFT Resultaten verglichen werden. Als Referenz dienen LSDA Ergebnisse des auf Greenschen Funktionen basierenden LMTO/ASA Verfahrens [GJA83, GAO00]. In diesem Verfahren kann auf eine Superzellennäherung verzichtet und stattdessen tatsächlich ein isolierter Defekt in einem unendlich ausgedehnten Idealkristall betrachtet werden. Es wurde gezeigt, daß sich mit diesem Verfahren bei der Berechnung isotroper wie auch anisotroper Hyperfeinkopplungskonstanten sehr gute Ergebnisse erzielen lassen [Ger02].

Für die SDFTB Rechnungen wurden Superzellen mit 216 Atomen benutzt. Die k -Raum Integration beschränkte sich auf den Γ -Punkt bei $k=0$.

3.3.1 Homonukleare Festkörper

Sowohl Vakanzen in Diamant als auch in Silizium, welche beide in der Zinkblendestruktur kristallisieren, sind experimentell und theoretisch vielfach untersuchte Systeme. Diese Materialien haben weiterhin den Vorteil das ihre Kombination – Siliziumkarbid SiC – ein technologisch wichtiger Halbleiter und daher von großem Interesse ist. Somit bieten sich diese Materialien also an, um das oben dargelegte Programm vom einfachen zum komplizierten vorgehend zu verfolgen.

Allerdings ist dabei zu beachten, daß in beiden Fällen symmetrierniedrigende Jahn-Teller Verzerrungen [Ger02] aufgrund der Entartungen zu erwarten sind. Durch den Defekt wird in der Bandlücke des idealen Kristalls ein t_2 Zustand (der Defekt hat lokal Tetraedersymmetrie) erzeugt. Dieser kann sechs Elektronen aufnehmen, enthält jedoch im neutralen Ladungszustand nur zwei Elektronen. Dies führt im allgemeinen zum Einsetzen einer Jahn-Teller Verzerrung. Um ein gut definiertes Referenzsystem zu erhalten soll hier der Defekt in der unrelaxierten Geometrie betrachtet werden. Dies vermeidet die sehr komplizierten elektronischen und geometrischen Verhältnisse die bei dieser Verzerrung auftreten können [Ger02].

Die Kohlenstoff- oder Siliziumatome im Kristallgitter sind sp^3 hybridisiert. Ein zentrales Atom besitzt vier Bindungen zu seinen nächsten Nachbarn welche durch diese sp^3 Hybridorbitale vermittelt werden. Im Idealkristall sind darin acht Valenzelektronen enthalten (jeweils zwei gepaarte pro Bindung). Nur diese werden im Defektmolekülmodell [CK57] betrachtet, welches im folgenden kurz erläutert werden soll und schon die grundlegenden Effekte qualitativ korrekt beschreibt.

Entfernt man das zentrale Atom samt seiner vier Valenzelektronen, so bleiben vier ungesättigte Bindungen (*dangling bonds*) zurück. Betrachtet man nur die Wechselwirkung dieser *dangling bonds* und vernachlässigt die Wechselwirkungen mit dem umgebenden Kristall, so findet man, daß sich zwei linear unabhängige Linearkombinationen der *dangling bonds* ergeben. Eine ist gegenüber der Ausgangssituation energetisch abgesenkt und entspricht in der Punktsymmetrie des Defektes einer a_1 Darstellung, kann also zwei Elektronen aufnehmen. Die andere Linearkombination entspricht einer t_2 Darstellung und hat eine erhöhte Energie. Sie kann mit maximal sechs Elektronen besetzt werden. Berücksichtigt man nun noch Spineffekte so werden die Niveaus, nicht verschwindenden Gesamtspin vorausgesetzt, noch einmal aufgespalten.

Diese elektronischen Verhältnisse einer solchen Vakanz in einem Kristall mit Zinkblendestruktur sind in Abbildung 3.3 schematisch veranschaulicht, siehe dazu auch [Ger02]. In der Figur ist die Zahl der up-

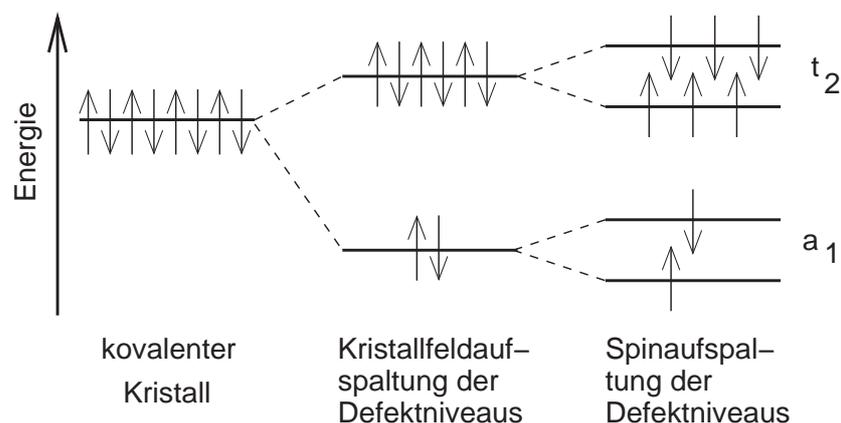


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der elektronischen Struktur einer Vakanz in einem Gitter mit Zinkblendestruktur. Die Elektronen sind durch Pfeile angedeutet. An der linken Seite ist eine Energieskala angedeutet während an der rechten Seite die Symmetriebezeichnungen der elektronischen Niveaus angegeben sind. Zur Kristallfeldaufspaltung siehe auch Anhang F.

und down-Elektronen die das entsprechende Niveau aufnehmen kann durch Pfeile angedeutet. Das a_1 Niveau befindet sich bei den hier betrachteten Systemen unterhalb des Fermi-Niveaus im Valenzband und

ist somit immer voll besetzt. Der zur t_2 Darstellung gehörende Zustand befindet sich jedoch oft, abhängig von der Besetzung, in der Bandlücke der Halbleiter. Er ist beim neutralen Defekt mit den zwei nicht im a_1 Niveau befindlichen verbliebenen Elektronen aus dem Defektmolekülmodell nicht voll besetzt. Es ist also möglich, zusätzliche Elektronen in diesen Zustand einzubringen (negative Ladung des Defektes) oder Elektronen zu entfernen (positive Ladung des Defektes). Allerdings kann es sein, daß nicht alle Ladungszustände realisiert werden können wenn das Niveau bei gegebener Besetzung unter die Valenzbandkante gedrückt oder über die Leitungsbandkante angehoben wird. Im folgenden sollen die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten für die Ladungszustände +1 bis -3 der Vakanz berechnet werden. In den beiden anderen Ladungszustände +2 und -4 liegen keine ungepaarten Elektronen vor.

		Diamant			Silizium		
		LMTO/ASA [Ger]		SDFTB	LMTO/ASA [Ger]		SDFTB
Ladung	Pos.	mit core	ohne core		mit core	ohne core	
+1	(111)	3.82	4.88	4.04	-3.65	-3.85	-3.69
	(220)	-0.04	-0.02	-0.13	-0.13	-0.15	-0.11
	(331)	0.22	0.28	0.15	-0.30	-0.32	-0.21
0	(111)	4.01	5.04	4.06	-3.85	-4.04	-3.76
	(220)	-0.04	-0.02	-0.13	-0.14	-0.16	-0.12
	(331)	0.24	0.29	0.15	-0.33	-0.35	-0.22
-1	(111)	4.24	5.24	4.19	-4.06	-4.24	-3.93
	(220)	-0.03	-0.02	-0.12	-0.16	-0.18	-0.14
	(331)	0.25	0.31	0.16	-0.35	-0.39	-0.23
-2	(111)	4.48	5.44	4.40	-4.25	-4.42	-4.29
	(220)	-0.02	-0.01	-0.12	-0.17	-0.20	-0.18
	(331)	0.27	0.32	0.16	-0.38	-0.39	-0.26
-3	(111)	4.70	5.62	4.59	-4.49	-4.66	-4.63
	(220)	-0.02	-0.01	-0.12	-0.19	-0.21	-0.22
	(331)	0.29	0.34	0.16	-0.41	-0.42	-0.28

Tabelle 3.4: Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten im Umfeld der Vakanz in Diamant und Silizium. Die Positionen der Atome sind in der zweiten Spalte angegeben. Die SDFTB Werte werden mit den Ergebnissen der LMTO/ASA Rechnungen unter Verwendung der LSDA verglichen. Dabei sind sowohl die Werte unter Berücksichtigung der core-Elektronen als auch unter alleiniger Berücksichtigung der Valenzelektronen angegeben. Alle Werte in mT.

In Tabelle 3.4 sind die berechneten isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten für verschiedene Nachbarn der Vakanz in Silizium und Diamant angegeben. Wie schon für die Moleküle ist es auch hier notwendig die Proportionalitätskonstanten C_C und C_{Si} zur Umrechnung der Spindichten der SDFTB Methode zu bestimmen. Dazu wurde an den LMTO/ASA Ergebnissen unter Einbeziehung der core-Elektronen unter Annahme eines linearen Zusammenhangs ohne konstante Verschiebung gefittet. Man erhält dann $C_C=50.28$ mT und $C_{Si}=68.11$ mT. Damit muß im Festkörper für C_C , um die Absolutwerte der LMTO/ASA Rechnung zu reproduzieren, ein um ca. 30 % kleinerer Wert gewählt werden als im molekularen Fall. Die genaue Ursache konnte in der hier vorgestellten Untersuchung nicht ermittelt werden. Da die neuen Konstanten aber an Elementhalbleitern bestimmt wurden kann vermutet werden, daß die Ursache im Charakter (z. B. Lokalisation der ungepaarten Elektronen, Kopplung von der atomaren 2p- an die atomare 2s-Schale) des Festkörpersystems selbst und nicht etwa in der Materialkombination liegt.

Aufgrund der sehr beschränkten Zahl der Fitpunkte erscheint eine detaillierte statistische Betrachtung nicht sinnvoll. Allerdings lassen sich einige qualitative Details direkt aus Tabelle 3.4 ablesen. Zum einen kann man feststellen, daß die Vernachlässigung der core-Elektronen in der LMTO/ASA Rechnung zu einer Vergrößerung der Beträge der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten der (111) Nachbarn führt während die Werte für die weiter entfernten (220) und (331) Nachbarn praktisch gleich bleiben. Die Änderung der

Hyperfeinkopplungskonstante für den (111) Nachbarn durch die Vernachlässigung der core-Elektronen bei Änderung des Ladungszustandes entspricht aber in guter Näherung einer additiven Konstante. Daher kann davon ausgegangen werden, daß die Vernachlässigung der core-Elektronen im SDFTB keinen wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis, d. h. die Differenzen zwischen den einzelnen Ladungszuständen, hat.

Die Variation der Spindichte auf dem (111) Nachbarn mit dem Ladungszustand in SDFTB ist in recht guter Übereinstimmung mit den LMTO/ASA Vergleichswerten. Man findet eine Zunahme der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten, allerdings ist diese verglichen mit den LMTO/ASA Ergebnissen für Diamant vom einfach positiven zum einfach negativen Ladungszustand etwas kleiner. Die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten auf den (220) Nachbaratomen bleiben wie auch die der (331) Nachbarn praktisch konstant. Beim Diamant sind die mit SDFTB berechneten Konstanten auf den (220) Nachbarn etwas zu groß. Alle Abweichungen bewegen sich in dem schon von den Molekülen bekannten Abweichungsbereich von rund 0.2 mT und können in sofern nicht als signifikant unterschiedlich vom Molekülfall oder von der LMTO/ASA Referenz bezeichnet werden.

Experimentell sind zu den theoretischen Ergebnissen in Tabelle 3.4 nur zwei Werte bekannt. Für den (111) nächsten Nachbarn der einfach negative Vakanz in Diamant wurde ein Wert von 3.63 mT gemessen [IKU⁺92], für die positive Vakanz in Silizium ist dieser Meßwert -3.69 mT [Wat65]. Die Abweichungen lassen sich größtenteils durch den Einfluß der hier nicht berücksichtigten Gitterrelaxation erklären [KSG⁺01].

Zusammenfassend kann also davon ausgegangen werden, daß trotz der leichten Abweichungen im Diamant in homonuklearen Festkörpern eine zufriedenstellende Beschreibung der Spindichten und der Austauschkopplung der gepaarten an die ungepaarten Elektronen durch die SDFTB Methode möglich ist. Dies gilt insbesondere da insgesamt nicht nur eine gute Übereinstimmung für den nächsten sondern auch für den zweit- und drittnächsten Nachbarn beobachtet wird.

3.3.2 Heteronukleare Festkörper

Vakanzen in 3C-SiC

Als Beispiel für einen heteronuklearen Festkörper sollen Vakanzen im kubischen 3C Polymorph von Siliziumkarbid, 3C-SiC, betrachtet werden. Dabei ist entweder die Siliziumvakanz V_{Si} oder die Kohlenstoffvakanz V_C möglich. In beiden Fällen ist die elektronische Struktur des Defektes im Rahmen des Defektmolekülmodells analog zu den Vakanzen in den homonuklearen Festkörpern des Abschnitts 3.3.1 erklärbar. Der einzige Unterschied ist, daß die verbleibenden vier nächsten Nachbaratome der dem fehlenden Atom entgegengesetzten Atomsorte angehören.

In Tabelle 3.5 sind die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten für den nächsten und den übernächsten Nachbarn der Vakanzen angegeben. Im Falle der V_C ist der nächste Nachbar in Richtung (111) ein Siliziumatom während der übernächste Nachbar, welcher in (220) Richtung liegt, ein Kohlenstoffatom ist. Für die Siliziumvakanz V_{Si} ist dies genau umgekehrt.

Man erkennt aus Tabelle 3.5 deutlich, daß wie auch im Fall der Vakanz in den Elementhalbleitern die Spindichte vor allem an den nächsten Nachbarn des Defektes lokalisiert ist. In diesem Punkt stimmen die Ergebnisse beider Rechnungen überein. Bei der Betrachtung des Verhaltens des Betrages der Hyperfeinkopplungskonstanten in Abhängigkeit vom Ladungszustand des Defektes stellt man hingegen qualitative Unterschiede zwischen den LMTO/ASA und den SDFTB Ergebnissen fest. Während die Spindichte⁷ auf den (111) Nachbarn der V_C bei Erhöhung der Zahl der Elektronen (Änderung der Ladung von +1 nach -2) in der LMTO/ASA Rechnung erst zu und dann wieder abnimmt, findet man in der spinpolarisierten DFTB Rechnung eine monotone Zunahme. Im Falle der V_{Si} findet man ein entgegengesetztes Bild. Das Ergebnis der LMTO/ASA Rechnung zeigt eine monotone Zunahme der Spindichte auf dem (111) nächsten Nachbarn. Mit der spinpolarisierten DFTB Methode erhält man zuerst eine Abnahme und dann wieder eine

⁷Hier wird natürlich nur der in die Berechnung der isotropen Hyperfeinkopplungskonstante eingehende Teil der Spindichte erfasst.

Ladung	S_z^{-1}	Pos.	V_C			V_{Si}		
			LMTO/ASA [Ger]		SDFTB	LMTO/ASA [Ger]		SDFTB
			mit core	ohne core		mit core	ohne core	
+1	2	(111)	-5.22	-5.43	-6.78	1.88	2.97	4.07
		(220)	0.29	0.37	0.21	0.16	0.16	-0.41
0	1	(111)	-5.33	-5.53	-7.12	2.09	3.06	3.34
		(220)	0.30	0.37	0.21	0.15	0.15	-0.34
-1	2/3	(111)	-5.16	-5.35	-7.28	2.26	3.21	3.15
		(220)	0.29	0.36	0.22	0.14	0.14	-0.31
-2	1	(111)	-5.05	-5.23	-7.65	2.46	3.35	3.44
		(220)	0.28	0.35	0.23	0.14	0.14	-0.31
-3	2	(111)				2.69	3.51	3.69
		(220)				0.13	0.13	-0.30

Tabelle 3.5: Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten in mT für den ersten und zweiten Nachbarn der Kohlenstoffvakanz und der Siliziumvakanz in 3C-SiC. In der LMTO/ASA Rechnung existiert der Ladungszustand -3 der V_C nicht, d. h. der t_2 Zustand liegt unterhalb der Valenzbandkante.

Zunahme der Spindichte. Auch für die (220) Nachbarn der Vakanz zeigen sich Unterschiede zwischen den beiden Rechnungen. Zwar erscheint es aufgrund der Kleinheit der Hyperfeinkopplungskonstanten (sie sind im Bereich der bei Molekülen gefundenen Standardabweichung) nicht sinnvoll die Änderung mit der Ladung des Defektes zu betrachten, allerdings weichen im Gegensatz zu den (111) Nachbarn die Vorzeichen der (220) Nachbarn im Falle der V_{Si} voneinander ab. Dies deutet auf eine Verlagerung von positiver Spindichte an eine andere Stelle, z. B. den (111) Nachbarn, hin, so daß, da die Zahl der ungepaarten Elektronen konstant ist, negative Spindichte zurückbleibt.

Die Abweichungen lassen sich mit Hilfe der ebenfalls in Tabelle 3.5 angegebenen Kehrwerte des S_z Erwartungswertes näher interpretieren. Dabei soll sich diese Diskussion auf die LMTO/ASA Ergebnisse mit Berücksichtigung der core-Elektronen beschränken, die LMTO/ASA Werte ohne core-Elektronen weisen zwar bei der V_{Si} eine quantitative aber in beiden Fällen keine qualitative Änderung auf. Zudem wurden die Proportionalitätskonstanten der SDFTB Methode an den Elementhalbleitern mit Berücksichtigung der core-Elektronen bestimmt. In der DFTB Methode ergibt sich der Wert der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten durch Multiplikation des Spindichtematrixelements mit eben diesen Proportionalitätskonstanten C_A und dem Kehrwert von S_z , siehe Gleichung 3.7. Während C_A sich für die einzelnen Ladungszustände in Tabelle 3.5 nicht ändert zeigt S_z^{-1} eine recht große Änderung und nimmt insbesondere Werte größer und kleiner Eins an. Damit werden die Werte für die Ladungszustände +1 und -3 gegenüber 0 und +2 angehoben während -1 demgegenüber abgesenkt wird.

Der genaue Verlauf der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten, d. h. ob sie einen monotonen Verlauf bei Änderung des Ladungszustandes zeigen oder nicht, hängt damit sowohl vom Absolutwert des Spindichtematrixelements an einer Stelle als auch von der Änderung desselben mit dem Ladungszustand ab. In Abbildung 3.4 sind für die beiden Vakancen sowohl die Beträge der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten an den nächsten Nachbarn als auch die mit S_z multiplizierten Werte gezeigt. Man erkennt, daß der Verlauf der mit S_z multiplizierten Werte von SDFTB im Vergleich zur LMTO/ASA Rechnung qualitativ korrekt wiedergegeben wird. Bei zunehmender Anzahl von Elektronen nimmt der Wert von $S_z a_{Si}$ bzw. $S_z a_{Si}$ von links nach rechts erst zu und dann wieder ab. Dies entspricht der Zahl der ungepaarten Elektronen im System. Auch das leichte Abknicken zwischen den Ladungszuständen -1 und -3 in den SDFTB Ergebnissen für die V_{Si} findet man, wenn auch im kleineren Umfang, in den LMTO/ASA Referenzwerten.

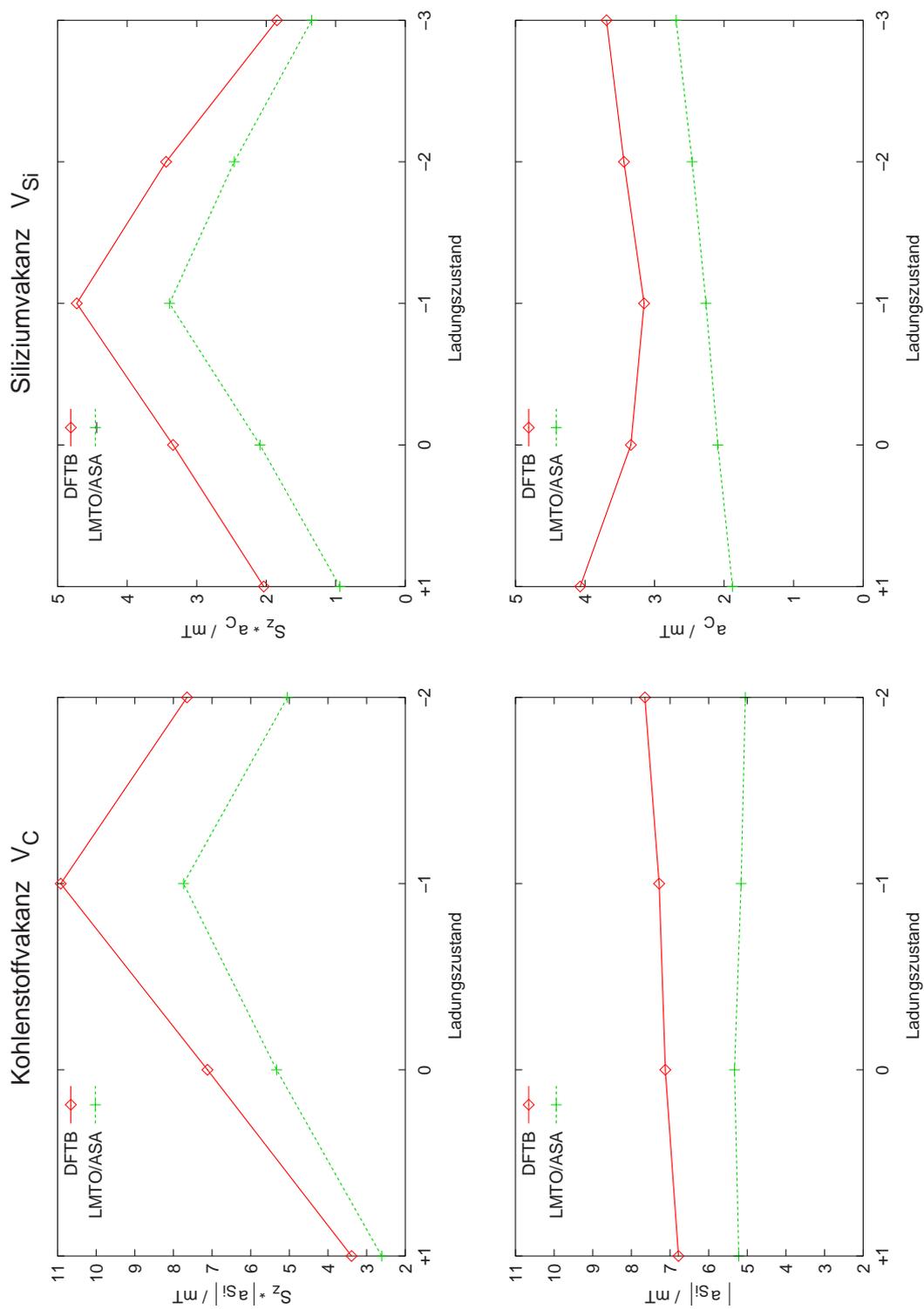


Abbildung 3.4: Beträge der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten (unten) und mit S_z multiplizierte Beträge der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten (oben) der nächsten Nachbarn der Kohlenstoffvakanz (links) und der Siliziumvakanz (rechts) in 3C-SiC. Die LMTO/ASA Ergebnisse beinhalten die core-Elektronen.

Festzustellen ist jedoch, daß die SDFTB Werte für $S_z a_C$ bzw. $S_z a_{Si}$ größer sind als die LMTO/ASA Werte. Dies soll weiter unten an einem Molekülmodell weiter untersucht werden. Diese Überschätzung führt letztendlich zu dem qualitativ unterschiedlichen Verhalten der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten, was insbesondere an den Daten für V_{Si} deutlich wird. Obwohl die Steigung der beiden Kurven für $S_z a_C$ im Bereich +1 bis -1 sehr ähnlich ist ergibt sich ein qualitativ unterschiedlicher Verlauf der isotropen Hyperfeinkopplungskonstante a_C . Für den Ladungszustand +1 ist $S_z^{-1} = 2$, so daß dieser Wert bezogen auf den neutralen Ladungszustand angehoben wird während -1 abgesenkt wird da dann $S_z^{-1} = 2/3$ ist. Für die LMTO/ASA Werte gleicht dies gerade so aus, daß sich ein monotoner Anstieg der a_C ergibt. Die SDFTB Werte sind aber etwa doppelt so groß was dazu führt, daß a_C für den neutralen Ladungszustand kleiner als a_C für den einfach positiven Ladungszustand ist. Entsprechendes gilt für den einfach negativen Ladungszustand.

Aus Tabelle 3.5 ergibt sich, daß der Einfluß der core-Elektronen nur zum Teil die Abweichungen in den Beträgen der isotropen Hyperfeinkopplungskonstante zwischen den beiden Methoden erklären kann, da der Betrag der Änderung zu klein ist. Außerdem wurden die in der SDFTB Methode benötigten Proportionalitätskonstanten C_C und C_{Si} unter Berücksichtigung der core-Elektronen im homonuklearen System bestimmt. Hier sind also weitere Untersuchungen notwendig. Dies soll im nächsten Abschnitt geschehen.

Vakanzen im Molekülmodell

Im folgenden soll versucht werden zu klären, warum für die homonuklearen Festkörper eine sehr gute qualitative Übereinstimmung der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten vorliegt während für heteronukleare Systeme offensichtliche Unterschiede erkennbar sind. Die Ursache für die im Vergleich zu den LMTO/ASA Referenzdaten zu großen Absolutwerte von $S_z a_C$ bzw. $S_z a_{Si}$, Abschnitt 3.3.2, kann in den Proportionalitätskonstanten C_A oder in den Mulliken-Spinpopulationen des SDFTB Verfahrens liegen, siehe Gleichung 3.7. Während es nicht möglich ist die C_A zu verifizieren, soll versucht werden die Mulliken-Spinpopulationen zu überprüfen.

Allerdings ist zuerst ein geeigneter Vergleich zu finden, da die einem Atom in einem Festkörper oder Molekül zugeordnete Elektronenpopulation eine schlecht definierte Größe ist. Das bezüglich der SDFTB Methode intrinsische Maß für die einem Atom zugeordnete Population sind die Mulliken-Populationen, siehe Abschnitt 1.4.2. Diese sind eine, wenn überhaupt, nur für minimale Basissätze, wie sie in SDFTB verwendet werden, sinnvolle Größe. Bei Verwendung größerer Basissätze mit zusätzlichen Polarisationsfunktionen und vor allem diffusen Funktionen ist seit langem bekannt, daß die Populationsanalyse nach Mulliken teilweise physikalisch unsinnige Populationen liefert und somit kein geeignetes Maß ist [SK81, RWW85]. Die LMTO/ASA Methode, siehe für Details [Ger02], beruht auf einer Zelleinteilung des Raumes. In den die Atome enthaltenden Zellen werden vollnumerisch bestimmte Basisfunktionen mit im Prinzip beliebig hohen Drehimpulsen verwendet. Eine der Mulliken-Population äquivalente Größe ist somit nicht definierbar. Nur die durch Integration der Elektronendichte in den Zellen erhaltenen Elektronenzahlen zugänglich. Zwar ist dies auch im SDFTB Verfahren möglich (die Elektronendichte ergibt sich mit den Wellenfunktionskoeffizienten aus den Basisfunktionen), aber dies ist nicht das Maß für die Population welches in den Hamiltonoperator eingeht. Insofern gibt es keine *a priori* als gut erkennbare Möglichkeit Populationen und Populationsdifferenzen zwischen den beiden Verfahren zu vergleichen.

Auch Programme welche auf ebenen Wellen als Basisfunktionen beruhen lassen keinen Vergleich mit Mulliken-Populationen zu. Daher bleibt nur der Vergleich mit Ergebnissen von Rechnungen welche einen lokalisierten Basissatz benutzen. Hier kann eine sogenannte STO-3G Basis [SO89] verwendet werden, in der jedem Atomorbital ein Slaterorbital zugeordnet ist, welches wiederum durch eine Linearkombination von drei Gaußorbitalen dargestellt wird. Da keine Polarisationsfunktionen oder diffusen Funktionen hinzugefügt wurden handelt es sich um eine minimale Basis. Durch eine solche minimale Basis ergeben sich zwar Probleme in der Beschreibung von Bandlücken und Energetiken [SO89], es ist jedoch zu erwarten das Elektronenverteilungen mit ausreichender Genauigkeit wiedergegeben werden. Dies muß insbesondere unter dem Gesichtspunkt gesehen werden, daß in SDFTB ebenfalls eine minimale Basis ohne Polarisationsfunktionen oder diffuse Funktionen benutzt wird (die Vernachlässigung der core-Elektronen spielt

hier kein Rolle).

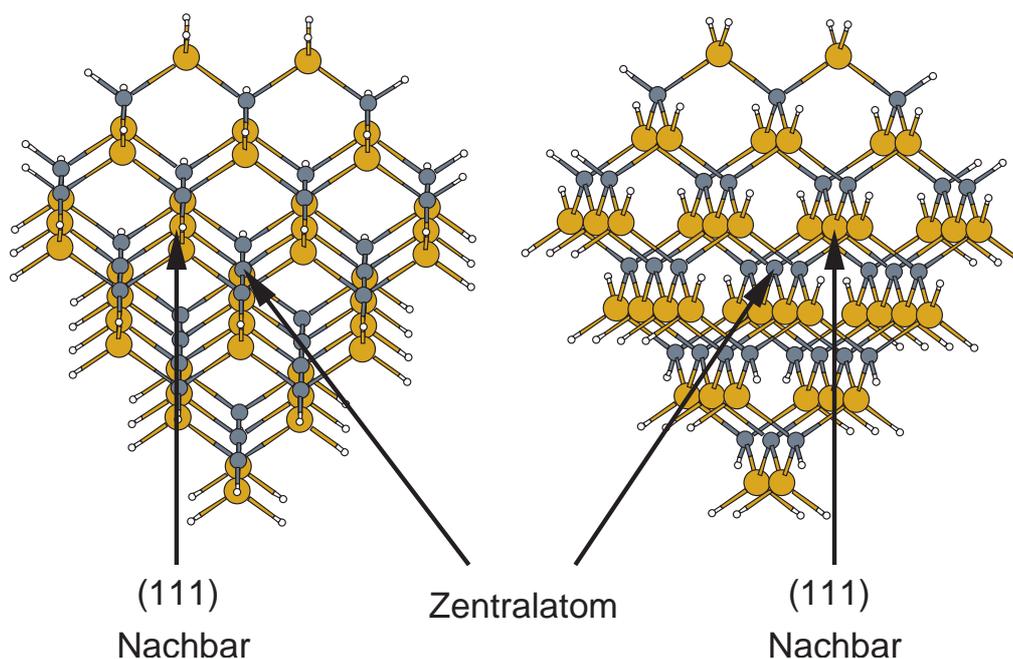


Abbildung 3.5: Das verwendete Molekülmodell für den 3C-SiC Idealkristall mit einem Kern aus 71 Atomen Silizium und Kohlenstoff. Das Zentralatom wird zur Modellierung der Vakanz entfernt. Einer der vier nächsten Nachbarn in (111) Richtung ist gekennzeichnet, die (220) übernächsten Nachbarn schließen sich daran an. Kohlenstoffatome sind als kleine dunkle Kugeln und Siliziumatome durch große helle Kugeln dargestellt, die absättigenden Wasserstoffatome durch kleine weiße Kugeln.

Als Programm für diese Rechnungen soll wieder das schon für die Moleküle verwendete Programm Gaussian 98 [Gau98] genutzt werden (in den momentan verfügbaren Versionen steht kein speziell für die Beschreibung der core-Elektronen des Siliziums optimierter Basissatz wie im Falle des Kohlenstoffs zur Verfügung). Mit diesem Programm ist es allerdings nicht möglich Rechnungen mit periodischen Randbedingungen durchzuführen. Daher muß auf ein Molekülmodell bestehend aus 71 Atomen Silizium und Kohlenstoff plus einer Absättigung der freien Bindungen an der Oberfläche durch Wasserstoff zurückgegriffen werden, siehe Abbildung 3.5. Die Geometrie des SiC Kerns entspricht dabei den experimentellen Werten für den 3C-SiC Idealkristall. Es können dann sowohl Mulliken-Populationen⁸ sowie nach Formel 3.6 berechnete isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten bestimmt werden, wobei hier einschränkend noch einmal auf die recht schlechte Beschreibung der core-Elektronen durch die STO-3G Basis hingewiesen sei. Als Funktional wird hier ein LSDA Funktional benutzt.

Die Einschränkung auf einen minimalen Basissatz macht eine Behandlung der V_{Si} unmöglich. Im Gegensatz zur V_C kommt es dort in der DFT Rechnung zu einer symmetriebrechenden Ladungs- und Spinlokalisierung auf einem der vier eigentlich äquivalenten nächsten Nachbarn. Dies hat seine Ursache in der sehr viel kleineren räumlichen Ausdehnung der Kohlenstoff 2p Orbitale im Vergleich zu den Silizium 3p Orbitalen. Während der Erwartungswert des Ortsoperators für das 2p Orbital des Kohlenstoffs $1.71 a_B$ beträgt ist er für das Silizium 3p Orbital $2.75 a_B$ [FF77]. Dies führt im Falle der Siliziumvakanz zu einem sehr viel geringeren Überlapp der atomaren Hybridorbitale als im Fall der Kohlenstoffvakanz. Um eine

⁸Es ist mit diesem Programm im Prinzip auch möglich eine Natural Population Analysis basierend auf Natural Atomic Orbitals durchzuführen [RWW85, RW85, RCW85]. Dies eliminiert den direkten Einfluß des Basissatzes, jedoch nicht basissatzinduzierte Unterschiede in der selbstkonsistenten Elektronendichte, aus der Populationsanalyse. Diese Populationen sind insofern direkt mit Mulliken-Populationen vergleichbar, als das sie bei Verwendung einer minimalen Basis praktisch identisch sind [RWW85, RW85, RCW85]. Leider ist selbst das hier verwendete vergleichsweise kleine Molekülmodell für eine Berechnung dieser Art mit der momentanen Programmversion von Gaussian98 zu groß.

ausreichende numerische Stabilität zu erzielen wäre eine sehr viel größere Basis mit diffusen Funktionen notwendig. In den SDFTB Rechnungen tritt das Problem nicht auf. Die folgenden Vergleichsrechnungen beschränken sich daher auf die V_C .

Ladung	$S_z^- 1$	LMTO/ASA [Ger]	LSDA/STO-3G [Gau98]		SDFTB	
		a_{Si}^{DFT}/mT	a_{Si}^{DFT}/mT	$p_{s\uparrow} - p_{s\downarrow}$	$p_{s\uparrow} - p_{s\downarrow}$ Mol.	$p_{s\uparrow} - p_{s\downarrow}$ FK
+1	2	-5.22	-6.29	0.038	0.033	0.032
0	1	-5.33	-6.98	0.085	0.068	0.066
-1	2/3	-5.16	-7.73	0.144	0.107	0.103
-2	1	-5.05	-8.42	0.106	0.075	0.072

Tabelle 3.6: Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten sowie Differenzen zwischen den Mulliken-Spinpopulationen der s-Valenzelektronen ($p_{s\uparrow} - p_{s\downarrow}$) für das Molekülmodell der V_C in verschiedenen Ladungszuständen. Im Fall der SDFTB Ergebnisse ist zusätzlich zum Wert im Molekülmodell, Spalte “Mol.”, noch der Wert im Festkörper, Spalte “FK”, angegeben.

In Tabelle 3.6 sind für die verschiedenen Ladungszustände der V_C sowohl isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten aus der LMTO/ASA und der Gaussian 98 Rechnung (STO-3G Basissatz, LSDA Funktional) als auch die Differenzen der Mulliken-Spinpopulationen der s-Valenzorbitale angegeben. Für die SDFTB Ergebnisse ist es möglich die Populationsdifferenzen im Molekül mit denen im Festkörper zu vergleichen. Diese sind in hervorragender Übereinstimmung was darauf hindeutet, daß das Molekülmodell eine ausreichende Größe für die Beschreibung der Vakanz im Rahmen der spinpolarisierten DFTB Methode besitzt. Damit wird auch deutlich, daß die in der Superszelle vorhandene Überschußladung die SDFTB Ergebnisse für die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten nicht beeinflusst.

Der Vergleich zwischen den SDFTB und Gaussian 98 Populationsdifferenzen zeigt eine noch befriedigende Übereinstimmung. Es ist festzustellen, daß in der DFT Rechnung mit der minimalen Basis sogar noch größere Differenzen erhalten werden als mit SDFTB. Bei einer Berechnung der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten aus den Spindichtematrixelementen der Gaussian 98 Rechnung würde man also auch eine monotone Änderung der isotropen Hyperfeinkopplungskonstante im Gegensatz zum LMTO/ASA Ergebnis erhalten. Erstaunlich ist, daß auch die durch Berechnung des Ausdrucks 3.6 direkt aus der räumlichen Elektronendichte erhaltene isotrope Hyperfeinkopplungskonstante in dieser Rechnung monoton ansteigt. Wie schon in Abschnitt 3.1.1 erwähnt wurde zeigen die in KS-DFT berechneten isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten insbesondere für schwerere Atome oft eine starke Abhängigkeit vom Basissatz und vom verwendeten Dichtefunktional. In Tabelle 3.7 werden daher die Ergebnisse von Gaussian 98 Rechnungen mit verschiedenen Dichtefunktionalen und Basisätzen den LMTO/ASA und SDFTB Ergebnissen für den Festkörper gegenübergestellt. Dabei wurden sowohl LSDA Funktionale als auch das schon für die organischen Moleküle verwendete B3LYP [Bec93] Hybridfunktional mit einbezogen. Die Basissätze reichen von der schon erwähnten minimalen STO-3G Basis über eine 6-31G* Basis, bei der jedes core-Orbital durch eine kontrahierte Linearkombination aus 6 Gaußorbitalen dargestellt wird [SO89], bis zu der D95 [DJH77] Basis die auch für core-Orbitale *double-zeta* Charakter hat, also die beste Beschreibung der core-Elektronen liefern sollte.

Man kann aus den Daten in Tabelle 3.7 deutlich erkennen, daß der Einfluß des Dichtefunctionals beträchtlich ist, die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten ändern sich um bis zu 1.48 mT bei der 6-31G* Basis. Eine Vergrößerung des Basissatzes ausgehend von der minimalen STO-3G Basis führt nicht in allen Fällen zu einer Abnahme des Betrages der isotropen Hyperfeinkopplungskonstante, allerdings kommen die Beträge in den Bereich der LMTO/ASA Referenzrechnung. Es kann also vermutet werden, daß die zu großen Beträge der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten in der SDFTB Rechnung auf Basissatzeffekte oder Effekte der nicht-Selbstkonsistenz bei der Berechnung der Matrixelemente des Hamiltonoperators nullter Ordnung zurückzuführen sind⁹. Insbesondere findet man in allen Gaussian 98 DFT Rechnungen

⁹Die Elektronendichte im DFTB Verfahren wird maßgeblich durch den Hamiltonoperator nullter Ordnung bestimmt, die Ef-

Funktional	Ladung	LMTO/ASA [Ger]	STO-3G	6-31G*	D95	SDFTB
LSDA	+1	-5.22	-6.29	-4.38	-5.32	-6.78
	0	-5.33	-6.98	-4.5	-5.57	-7.12
	-1	-5.16	-7.73	-4.51	-5.63	-7.28
	-2	-5.05	-8.42	–	–	-7.65
B3LYP	+1	–	-6.28	-4.70	-5.89	-6.78
	0	–	-6.89	-5.17	-6.55	-7.12
	-1	–	-7.62	-5.53	-7.11	-7.28
	-2	–	-8.46	–	-7.54	-7.65

Tabelle 3.7: Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten für das Molekülmodell der V_C in verschiedenen Ladungszuständen in mT. Es wurden verschiedene Dichtefunktionale (LSDA und B3LYP) sowie, in den Gaussian 98 Rechnungen, verschiedene Basissätze (STO-3G [SO89], 6-31G* [SO89] und D95 [DJH77]) verwendet. Beim Ladungszustand -2 konnte teilweise keine Konvergenz der DFT Rechnungen erreicht werden. Für die LMTO/ASA Rechnung stand nur ein LSDA Funktional zur Verfügung. In den Spalten LMTO/ASA und SDFTB sind die Werte des Defektes im Festkörper angegeben.

eine Zunahme der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten im Einklang mit dem SDFTB Ergebnis. Dies steht im Widerspruch zum LMTO/ASA Resultat für den Defekt im Festkörper. Dieser Unterschied kann hier jedoch nicht weiter untersucht werden.

Nach diesen Ergebnissen ist davon auszugehen, daß die SDFTB Methode das im Rahmen der ihr eigenen Näherungen beste Ergebnis liefert. Die Beträge der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten liegen im Schwankungsbereich der DFT Ergebnisse und auch der Trend mit Änderung des Ladungszustandes ist im Einklang mit den DFT Ergebnissen für das Molekülmodell. Ein klarer Grund für die Unterschiede zur LMTO/ASA Referenzrechnung kann leider nicht angegeben werden. Vielmehr zeigt dieses negative Ergebnis, daß man die Abweichungen zur LMTO/ASA Methode, welche im allgemeinen isotrope und anisotrope Hyperfeinkopplungskonstanten mit hoher Präzision und Vorhersagesicherheit liefert, nicht überbewerten darf.

$C_{Si} - V_C$ Defektkomplex in 3C-SiC

Im bisherigen Verlauf dieses Abschnitts stellte sich heraus, daß in homonuklearen Festkörpern zwar eine hohe Genauigkeit erreicht werden kann, in heteronuklearen Systemen aber Abweichungen auftreten können die das qualitative Ergebnis einer Rechnung stark beeinflussen. Jedoch handelt es sich bei den Vakanzen, obwohl die Geometrie des Defektes sehr einfach ist, um Systeme deren elektronische Struktur schwer zu beschreiben ist wie obige Ergebnisse demonstrieren.

Im folgenden soll das Beispiel des $C_{Si} - V_C$ Defektkomplexes in hexagonalem 6H-SiC Siliziumkarbid betrachtet werden. Dabei liegt eine Kohlenstoffvakanz vor die einem Kohlenstoffatom auf einem Siliziumplatz direkt benachbart ist. Dieser Defekt besitzt also eine relativ komplizierte Geometrie, allerdings ist auch eine klare Abhängigkeit der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten von der Ladung festzustellen wie im folgenden gezeigt wird.

Aufgrund experimenteller Ergebnisse und theoretischer Überlegungen [LGWS⁺01] wurde der Defekt im neutralen und im zweifach positiven Ladungszustand jeweils mit Tripletbesetzung betrachtet. Da diese angeregten elektronischen Vielteilchenzustände durch ihre Symmetrie von anderen Vielteilchenzuständen getrennt sind bleibt die Dichtefunktionaltheorie in der Formulierung nach Kohn und Sham anwendbar [LGWS⁺01, vB79].

Defekte der Selbstkonsistenz sind formal kleine Korrekturen. Die Referenzdichte ändert sich während der Rechnung nicht mehr. Hingegen beeinflusst ein Basissatzwechsel in einer voll-selbstkonsistenten DFT Rechnung sowohl die Darstellung der Elektronendichte als auch die Elektronendichte selbst (aufgrund der Selbstkonsistenz). Dieser Effekt kann im DFTB Verfahren nicht wiedergegeben werden.

Die Geometrie des Defektkomplexes ohne Berücksichtigung der Gitterrelaxation ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Diese Geometrie wurde unter Verwendung der SDFTB Methode ohne Berücksichtigung der Spin-

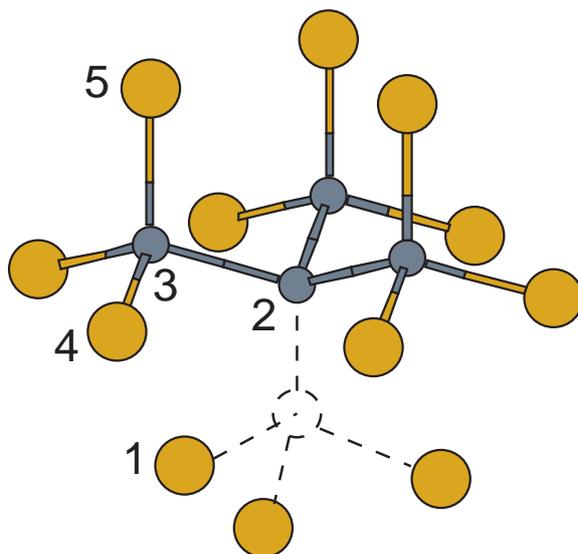


Abbildung 3.6: Der $C_{Si} - V_C$ Defektkomplex in 6H-SiC. Gezeigt ist die unrelaxierte Geometrie, zur relaxierten Geometrie siehe [LGWS⁺01]. Die Position der Vakanz ist durch einen offenen Kreis angedeutet, die Atome für die isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten berechnet wurden sind durch Zahlen gekennzeichnet. Kohlenstoffatome sind dunkel als kleine Kugeln, Siliziumatome hell als große Kugeln dargestellt.

polarisation aber in der korrekten Tripletbesetzung relaxiert [LGWS⁺01]. Auch für diese relaxierte Geometrie wurden isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten berechnet, so daß sich auch die Beschreibung des Einflusses einer Geometrieänderung auf die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten im Festkörper untersuchen läßt.

Die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten für den neutralen Defekt sind in Tabelle 3.8 wiedergegeben. Man kann deutlich erkennen, daß der Spin an den nächsten Siliziumnachbarn der Vakanz (Atom Nummer 1) und am auf der Siliziumposition befindlichen Kohlenstoffatom (Atom Nummer 2) lokalisiert ist. Die Werte für die anderen Atome sind um eine Größenordnung geringer. Während die spinpolarisierte DFTB Rechnung auf dem Siliziumatom Nummer 1 eine leicht höhere isotrope Hyperfeinkopplungskonstante ergibt als die LMTO/ASA Rechnung wird für das Kohlenstoffatom Nummer 2 eine deutlich kleinere isotrope Hyperfeinkopplungskonstante berechnet.

Atom	Nummer	unrelaxiert		relaxiert	
		LMTO/ASA [KSG ⁺ 01]	SDFTB	LMTO/ASA [KSG ⁺ 01]	SDFTB
Si	1	-4.85	-5.32	-5.35	-5.64
C	2	7.06	5.89	3.10	3.64
C	3	0.25	0.18	-0.21	-0.25
Si	4	0.01	0.05	-0.14	-0.05
Si	5	-0.34	-0.13	-0.89	-0.86

Tabelle 3.8: Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten des $C_{Si} - V_C$ Defektes im neutralen Ladungszustand. Die Atomnummern entsprechen denen in Abbildung 3.6.

Die Relaxation (Geometrieoptimierung) des Defektes führt dann zu einer deutlichen Abnahme des Betrages der isotropen Hyperfeinkopplungskonstante des Kohlenstoffatom und einer leichten Zunahme derselben für das Siliziumatom. Diese Änderung wird von SDFTB qualitativ richtig wiedergegeben, es ist

sogar eine etwas bessere quantitative Übereinstimmung verglichen mit den Daten der unrelaxierten Struktur festzustellen. Die Werte der weiter entfernten Atome 3 bis 5 weisen keine nennenswerten Änderungen auf.

Für den zweifach positiven Ladungszustand sind die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten in Tabelle 3.9 angegeben. Sowohl für die relaxierte als auch für die unrelaxiert Defektgeometrie ist zu erkennen, daß die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante des Siliziumatoms in nächster Nachbarschaft zur Vakanz deutlich abnimmt. Die beiden entfernten Elektronen waren also dort lokalisiert. Hingegen bleibt der Wert für das Kohlenstoffatom mit der Nummer 2 praktisch konstant verglichen mit der entsprechenden Geometrie beim neutralen Defekt. Auch hier herrscht eine gute Übereinstimmung zwischen den SDFTB und den LMTO/ASA Resultaten.

		unrelaxiert		relaxiert	
Atom	Nummer	LMTO/ASA[KSG ⁺ 01]	SDFTB	LMTO/ASA[KSG ⁺ 01]	SDFTB
Si	1	-0.86	-0.41	-0.57	-0.18
C	2	6.78	5.96	3.21	3.60
C	3	0.11	0.14	-0.04	-0.25
Si	4	+0.00	0.05	-0.07	-0.07
Si	5	-0.43	-0.14	-0.79	-0.82

Tabelle 3.9: Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten des $C_{Si} - V_C$ Defektes im zweifach positiven Ladungszustand. Die Atomnummern entsprechen denen in Abbildung 3.6.

Insgesamt ist also festzustellen, daß für diesen Defekt eine sehr gute Beschreibung des Verhaltens der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten durch die SDFTB Methode verglichen mit den vollselbstkonsistenten LMTO/ASA Rechnungen gefunden wird obwohl sich für die Vakanzen im heteronuklearen Fall Abweichungen ergaben. Dies wird durch zwei Faktoren bedingt. Zum einen ist die qualitative Änderung der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten bei Umladung sehr viel deutlicher als bei den Vakanzen. Zum anderen liegt hier in beiden Fällen ein Triplettzustand vor, so daß der bei den Vakanzen vorhandene Einfluß des Vorfaktors S_z^{-1} herausfällt.

Zusätzlich wird auch der Einfluß der Geometrieänderung, welcher nicht mit der Ladungsänderung verknüpft ist, korrekt beschrieben. Dies weist auf eine sehr gute Beschreibung der Spindichte und ihrer Kopplung an die s-Valenzelektronen in der SDFTB Methode bei diesem Defekt hin.

3.4 Numerische Betrachtungen

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels soll versucht werden zu klären, wie stark die berechneten Eigenschaften von Molekülen und Festkörpern vom genauen Wert der Konstanten $W_{All'}$ abhängen. Abgesehen von der prinzipiellen Bedeutung dieser Frage vom Standpunkt der Methodenentwicklung aus ergeben sich aus den vorherigen Kapiteln ganz konkrete Gründe diese Frage zu stellen.

Im Kapitel 2 wurde gezeigt, daß die qualitativen Effekte der Spinpolarisation auf Eigenwerte und Gesamtenergien durch die spinpolarisierte DFTB Methode korrekt wiedergegeben werden. Allerdings zeigte sich insbesondere am Beispiel des CH_2 Moleküls im Abschnitt 2.4, daß der Energiegewinn durch die Spinpolarisation in der spinpolarisierten DFTB Methode systematisch unterschätzt wird. Zwar konnte dort gezeigt werden, daß dies im Falle des CH_2 Moleküls durch Unterschiede in den Einteilchenniveaus zur vollselbstkonsistenten DFT bedingt ist. Dies erklärt aber nicht die Abweichungen beim O_2 Molekül welches einen Triplett Grundzustand besitzt. Hier kann nur vermutet werden, daß in der SDFTB Methode Austausch-Korrelations Beiträge nicht korrekt berücksichtigt werden. Man könnte jedoch versucht sein, den Betrag der Konstanten $W_{All'}$ so weit zu vergrößern das die Änderung der Gesamtenergie korrekt beschrieben wird. Dies führt dann aber zwangsläufig auf die Frage, welchen Preis man an anderer Stelle dafür zahlt.

Eine Änderung der $W_{All'}$ hat immer auch eine Änderung der Spindichten und Austauschkopplungen und damit der Spindichtematrixelemente zur Folge. Dies bietet die Möglichkeit direkt durch Vergleich mit den Referenzergebnissen und dem Experiment herauszufinden, was eine Änderung tatsächlich bewirkt. Dabei bieten sich als Vergleich insbesondere inäquivalente Protonen an. Das *Verhältnis* der Beträge der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten ist zum einen charakteristisch für das System und zum anderen wird durch die Verhältnisbildung die dem SDFTB Ansatz eigenen Proportionalitätskonstante C_A , siehe Gleichung 3.7, aus der Diskussion entfernt. Diese kann sich dann auf die Spindichtematrixelemente der s-Valenzelektronen beschränken. Im Zuge dieser Untersuchung kann auch detailliert darauf eingegangen werden, wie sich die Einzentrennäherung im Spinpolarisationsanteil des Hamiltonoperators auf die Spindichtematrixelemente der Moleküle auswirkt.

Die Untersuchung soll sich aber auf den einfachsten denkbaren Ansatz, die Multiplikation aller $W_{All'}$ mit demselben Vorfaktor, beschränken. Hier sollen die Auswirkungen einer Änderung der $W_{All'}$ auf Moleküle untersucht werden. Dabei sollen Phenyl (C_6H_5), Naphthalin ($C_{10}H_8^-$) und Anthrazen ($C_{14}H_{10}^+$), siehe Tabelle 3.1, als konkrete Testsysteme dienen. Beim Phenyl liegen sehr große isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten vor während in Naphthalin und Anthrazen das im π -System befindliche ungepaarte Elektron stark delokalisiert ist. Besonders für ein solches delokalisiertes System wäre ein starker Effekt der Einzentrennäherung im Hamiltonoperator zu erwarten.

In Tabelle 3.10 sind die Gesamtenergien dieser Moleküle in Abhängigkeit vom verwendeten Hamiltonoperator, siehe Kapitel 2, und im Abhängigkeit vom Wert der $W_{All'}$ angegeben. Dabei bedeutet ein Faktor 1.0, daß die in Anhang C angegebenen Konstanten, wie im gesamten vorherigen Teil dieses Kapitels, Verwendung fanden. Die Spalte "Faktor 2.0" enthält dann die Werte, welche sich durch Verdoppelung der in Anhang C enthaltenen Konstanten $W_{All'}$ ergeben. Entsprechendes gilt für die mit "Faktor 0.5" bezeichnete Spalte. Wie klar zu erkennen ist ergeben sich keine Unterschiede in der Gesamtenergie durch die Einzen-

	Faktor 1.0		Faktor 2.0		Faktor 0.5	
	SDFTB III	SDFTB I	SDFTB III	SDFTB I	SDFTB III	SDFTB I
C_6H_5	-12.074	-12.074	-12.088	-12.089	-12.070	-12.070
$C_{10}H_8^-$	-20.189	-20.189	-20.192	-20.192	-20.188	-20.188
$C_{14}H_{10}^+$	-27.548	-27.548	-27.551	-27.551	-27.547	-27.547

Tabelle 3.10: Gesamtenergien in Hartree von organischen Radikalen bei Verwendung der Ansätze SDFTB III und SDFTB I, siehe Kapitel 2, für den Hamiltonoperator und Multiplikation der $W_{All'}$ mit dem in der Kopfzeile angegeben Faktor.

trennähierung für den Spinpolarisationsanteil des Hamiltonoperators. Dies stimmt mit dem Ergebnis des Kapitels 2 überein. Durch die Verdoppelung der Konstanten wird die Gesamtenergie erniedrigt. Der größte Effekt ergibt sich dabei mit ca. 0.014 H für das Phenyl, der Effekt auf die Moleküle mit stark delokalisiertem ungepaarten Elektron ist mit ca. 0.003 H deutlich geringer. Diese Absenkung zeigt auch, daß eine Verdoppelung durchaus eine realistische Größenordnung im Hinblick auf die Energetik des in der Einleitung dieses Abschnitts erwähnten CH_2 Moleküls darstellt. Um dessen Energetik korrekt zu beschreiben wäre eine Absenkung um mindestens etwa diesen Betrag erforderlich. Die Halbierung der Konstanten hat hingegen einen sehr viel kleineren Einfluß, der Unterschied zwischen dem Phenyl Molekül mit seinen stark lokalisierten Elektronen und den aromatischen Molekülen ist marginal und die maximale Änderung der Gesamtenergie beträgt nur 0.04 H.

Tabelle 3.11: Experimentelle sowie mit DFT [Gau98] berechnete isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten von Protonen in organischen Radikalen sowie die entsprechenden Spindichtematrixelemente für die s-Valenzelektronen in den Ansätzen SDFTB III und SDFTB I, siehe Kapitel 2. Der Faktor mit dem die W_{AI} multipliziert wurden ist jeweils über den entsprechenden Spalten mit Spindichtematrixelementen angegeben.

Name	Exp. a_H^{exp}	DFT		Faktor 1.0		Faktor 2.0		Faktor 0.5	
		d_H^{DFT}	a_H^{DFT}	SDFTB III	SDFTB I	SDFTB III	SDFTB I	SDFTB III	SDFTB I
C_6H_5 phenyl	[PBD68]	1.950	1.804	0.0205	0.0205	0.0602	0.0564	0.0184	0.0184
		0.650	0.607	0.0082	0.0086	-0.0215	-0.0170	0.0105	0.0106
		0.406	0.218	0.0067	0.0064	0.0335	0.0294	0.0054	0.0053
$C_{10}H_8^-$ naphthalene	[He180a]	0.495	0.603	0.0116	0.0113	0.0386	0.0368	0.0048	0.0048
		0.187	0.178	0.0033	0.0032	0.0046	0.0044	0.0016	0.0016
$C_{14}H_{10}^+$ anthracene	[He180b]	0.653	0.662	0.0113	0.0106	0.0397	0.0367	0.0046	0.0043
		0.306	0.344	0.0066	0.0061	0.0217	0.0198	0.0027	0.0026
		0.138	0.121	0.0024	0.0022	0.0035	0.0032	0.0012	0.0011

Tabelle 3.12: Experimentelle sowie mit DFT [Gau98] berechnete isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten von Protonen in organischen Radikalen sowie die entsprechenden Spindichtematrixelemente für die s-Valenzelektronen im Ansatz SDFTB III, siehe Kapitel 2. Direkt hinter den Werten ist, farblich hinterlegt, das Verhältnis zum größten Wert im jeweiligen Molekül angegeben.

Name	Exp. a_H^{exp}	DFT		Faktor 1.0		Faktor 2.0		Faktor 0.5	
		d_H^{DFT}	a_H^{DFT}	SDFTB III	SDFTB III	SDFTB III	SDFTB III	SDFTB III	SDFTB III
C_6H_5 phenyl	[PBD68]	1.950	1.804	0.0205	0.0205	0.0602	0.0602	0.0184	0.0184
		0.650	0.607	0.0082	0.0082	2.5	-0.0215	0.0105	1.8
		0.406	0.218	0.0067	0.0067	3.1	0.0335	0.0054	3.4
$C_{10}H_8^-$ naphthalene	[He180a]	0.495	0.603	0.0116	0.0116	0.0386	0.0386	0.0048	0.0048
		0.187	0.178	0.0033	0.0033	3.5	0.0046	0.0016	3.0
$C_{14}H_{10}^+$ anthracene	[He180b]	0.653	0.662	0.0113	0.0113	0.0397	0.0397	0.0046	0.0046
		0.306	0.344	0.0066	0.0066	1.7	0.0217	0.0027	1.7
	0.138	0.121	0.0024	0.0024	4.7	0.0035	0.0012	3.8	

In Tabelle 3.11 sind die zugehörigen isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten in mT (Experiment und DFT) sowie die Spindichtematrixelemente aus den spinpolarisierten SDFTB Rechnungen angegeben. Bei Betrachtung der Spindichtematrixelemente ist festzustellen, daß praktisch keine Abhängigkeit vom Hamiltonoperator vorliegt. Mit Ausnahme des Phenylmoleküls mit verdoppelten $W_{All'}$ sind die Änderungen durch Aufgabe der strikten Einzentrennäherung im Hamiltonoperator unter 10% des jeweiligen Spindichtematrixelements. Bei Multiplikation mit den entsprechenden Proportionalitätskonstante C_A ist zu erwarten, daß diese Änderungen im Vergleich zum Experiment durch andere Effekte, z. B. den Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Proportionalitätskonstanten C_A , überdeckt werden.

Die Verhältnisse der Beträge der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten bzw. der Spindichtematrixelemente werden in Tabelle 3.12 verglichen. Man kann deutlich erkennen, daß die Ergebnisse der SDFTB Rechnung mit den Konstanten $W_{All'}$ aus Anhang C (Tabellenspalte "Faktor 1.0") in recht guter Übereinstimmung mit den experimentellen und besonders den DFT Ergebnissen sind. Eine Halbierung der $W_{All'}$ (Tabellenspalte "Faktor 0.5") ändert diese Übereinstimmung nicht grundlegend. Es ist allerdings festzustellen, daß das Verhältnis zum größten Spindichtematrixelement tendenziell kleiner wird.

Die Verdoppelung der $W_{All'}$ (Tabellenspalte "Faktor 2.0") führt hingegen zu qualitativen Veränderungen. Der Effekt ist für das Phenylmolekül mit seinem recht lokalisierten ungepaarten Elektron am größten. Hier wird zum einen bei einem Proton das Vorzeichen des Spindichtematrixelementes, und damit der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten, verglichen mit den anderen theoretischen Ergebnissen geändert. Zum anderen werden die Größenverhältnisse der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten verschoben. Dem Proton mit dem kleinsten experimentellen Wert würde nach dieser Rechnung ein Wert zugeordnet der größer ist als der Wert für das Proton mit der experimentell zweitgrößten isotropen Hyperfeinkopplungskonstante. Die Vorzeichenumkehr deutet darauf hin, daß zu viel Spindichte mit positivem Vorzeichen an anderer Stelle, also auf den anderen beiden Protonen, konzentriert wurde. Bei dieser Wahl der Konstanten $W_{All'}$ und bei diesem Molekül treten auch die größten Unterschiede zwischen den beiden Ansätzen für den Hamiltonoperator, SDFTB III und SDFTB I, auf.

Ähnliche qualitative Abweichungen treten bei den beiden anderen Molekülen auf. Beim Naphthalin ist festzustellen, daß die Spindichte sehr viel stärker konzentriert wird was dem Experiment widerspricht. Beim Anthrazen ändert sich zwar das Verhältnis des Spindichtematrixelementes des Protons mit der zweitgrößten experimentellen isotropen Hyperfeinkopplungskonstante zu dem mit der größten experimentellen Konstante nicht. Aber für das Proton mit der drittgrößten tritt wieder eine recht große Abweichung auf. Auch in diesem Fall wird die Spindichte im Vergleich zum Experiment zu stark auf den Protonen mit großen experimentellen Werten konzentriert.

Dieses Verhalten läßt sich wie folgt verstehen. Eine Vergrößerung der $W_{All'}$ hat eine Vergrößerung des Energiegewinns pro an einem Atom (im Bild der Mulliken-Population) lokalisierten ungepaarten Elektron zur Folge. Daher kann weitere Spindichte an den Orten lokalisiert werden an denen schon viel Spindichte vorhanden ist. Diese muß dann natürlich aus anderen Regionen abgezogen werden. Mit der Zwangsbedingung einer vorgegebenen Zahl ungepaarter Elektronen kann dies auch zu dem oben beschriebenen Vorzeichenwechsel führen.

Insgesamt lassen sich also für die Moleküle drei Ergebnisse feststellen:

- Die Spindichtematrixelemente zeigen insgesamt nur eine kleine Abhängigkeit von der Behandlung der Spinpolarisation im SDFTB Hamiltonoperator. Damit sind auch die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten kaum beeinflusst. Weiterhin kann damit davon ausgegangen werden, daß auch die räumlichen Spindichten sehr ähnlich sind.
- Bei einer Verdoppelung der $W_{All'}$ treten bei den hier betrachteten Molekülen qualitative Abweichungen zum Experiment auf. Dies zeigt, daß eine starke Vergrößerung der $W_{All'}$ allein keine Möglichkeit darstellt Energetiken zu verbessern wenn gleichzeitig eine Reproduktion der experimentellen Hyperfeinkopplungskonstanten angestrebt wird. Eine Halbierung hat einen deutlich geringeren Einfluß und führt nicht zu qualitativen Abweichungen.
- Es kann angenommen werden, daß die Ergebnisse nicht sehr empfindlich auf den genauen Wert der

$W_{All'}$ reagieren. Eine starke Änderung der Ergebnisse dieses Kapitels durch eine leichte Änderung der $W_{All'}$ ist nicht zu erwarten. In sofern kann man von numerischer Stabilität der hier vorgestellten spinpolarisierten DFTB Methode sprechen.

3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, daß sowohl die Spindichten an sich als auch die Kopplung derselben an die s-Valenzelektronen in organischen Molekülen und Halbleitern mit der spinpolarisierten SDFTB Methode in befriedigender Übereinstimmung mit experimentellen Daten und voll-selbstkonsistenten DFT Ergebnissen sind. Insbesondere für die organischen Moleküle findet man eine der DFT vergleichbare Leistungsfähigkeit die eine Einsetzbarkeit der spinpolarisierten DFTB Methode zur quantitativen Vorhersage von isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten erwarten läßt. Auch für den Festkörper können sehr gute qualitative Ergebnisse erzielt werden.

Die erhaltenen Proportionalitätskonstanten C_A in Molekülen und Festkörpern sowie die statistischen Daten sind in Tabelle 3.13 zusammengefaßt. Dabei sind für die schwereren Atome in Molekülen auch die Vergleiche zu theoretischen DFT Werten angegeben. Zu beachten ist dabei, daß die an den experimentellen Werten bestimmten Proportionalitätskonstanten auch für diesen Vergleich verwendet wurden. Die Tabelle zeigt auch die im Vergleich zum INDO Verfahren deutlich bessere Genauigkeit der DFTB Methode.

Atomsorte A	N	C_A /mT	s_A^{DFTB} /mT	k_A^{DFTB}	s_A^{INDO} /mT [PBD68]
H (exp.)	168	53.0651 ± 1.109	0.200	0.96	0.729
C (exp.)	17	73.4526 ± 6.289	0.172	0.87	2.378
N (exp.)	14	95.7916 ± 21.490	0.309	0.45	0.234
C (theor.)	17	–	0.239	0.74	–
N (theor.)	14	–	0.076	0.98	–
C (FK)	–	50.28	–	–	–
Si (FK)	–	68.11	–	–	–

Tabelle 3.13: Zusammenfassung der Proportionalitätskonstanten C_A , empirischen Standardabweichungen s_A^{DFTB} und empirischen Korrelationskoeffizienten k_A^{DFTB} für verschiedene Atomsorten in Molekülen bezogen auf experimentelle (exp.) und theoretische DFT (theor.) Daten und im Festkörper (FK). Zusätzlich ist die Zahl N der Datenpunkte und die empirische Standardabweichung des INDO Verfahrens s_A^{INDO} angegeben.

Ein nennenswerter Einfluß der Einzentrennäherung im Hamiltonoperator auf die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten konnte in den hier vorgestellten Ergebnissen nicht gefunden werden. Auch eine starke Empfindlichkeit der Ergebnisse gegenüber dem genauen Wert der $W_{All'}$ kann ausgeschlossen werden. Es wurde aber auch gezeigt, daß die Konstanten $W_{All'}$ nicht nur Aufgrund der theoretischen Formulierung sondern auch Aufgrund der Ergebnisse des Abschnitts 3.4 einmal festzulegende Parameter und keine frei wählbaren empirischen Größen sind.

Die in diesem Kapitel auch deutlich gewordenen Einschränkungen der spinpolarisierten DFTB Methode sind oft mit denen voll-selbstkonsistenter KS-DFT vergleichbar, wobei auch dort die Wahl der genauen Implementation und des Basissatzes sehr großen Einfluß haben kann [Bar96].

Kapitel 4

Übergangsmetallcluster

Übergangsmetallcluster¹² sind seit langem ein aktives Forschungsgebiet. Dabei stehen die überraschenden magnetischen Eigenschaften im Vordergrund die zu einer Fülle von experimentellen Effekten führen. Darüber soll im Abschnitt 4.1 ein Überblick gegeben werden. Natürlich ergeben sich aus den experimentellen Ergebnissen eine Reihe von Fragen die nur mit den Mitteln der Theorie beantwortet werden können, da aus den experimentellen Daten z. B. keine eindeutigen atomaren Konfigurationen folgen. In der Vergangenheit wurde dazu eine ganze Reihe von Rechnungen durchgeführt, deren Fokus vor allem auf dem Verständnis der Abhängigkeit der magnetischen Momente bei konstanter Temperatur von der Clustergröße und damit der atomaren Konfiguration lag. Der Überblick in folgenden Abschnitt 4.2 macht deutlich, daß diese Studien größtenteils auf Modellstrukturen oder Cluster mit sehr wenigen Atomen beschränkt blieben. Es kann jedoch vermutet werden, daß Korrelationen zwischen Struktur und magnetischen und elektronischen Eigenschaften auftreten welche mit Modellstrukturen nur schwer beschreibbar sind. Für die Entwicklung der spinpolarisierten DFTB Methode ergeben sich mehrere Herausforderungen um letztendlich zum Verständnis der Physik großer Übergangsmetallcluster beitragen zu können. Es gibt keine Erfahrungen mit Anwendungen der DFTB Methode in ihrer Formulierung mit Ladungselbstkonsistenz auf Metallcluster im allgemeinen. In dieser Arbeit soll zusätzlich noch versucht werden Spinpolarisationseffekte zu beschreiben. Die Frage nach dem Erfolg dieses Ansatzes soll nach den beiden einführenden Abschnitten dieses Kapitels beantwortet werden.

4.1 Überblick über experimentelle Ergebnisse

Die ersten Untersuchungen mit einem Stern-Gealach Versuchsaufbau wurden 1985 von Cox und Mitarbeitern für Eisencluster durchgeführt [CTW⁺85]. In diesem Experiment wurde gezeigt, daß die magnetischen Momente kleiner Cluster deutlich größer als das des Festkörpers sind. Dies wurde durch spätere, genauere Experimente bestätigt und auf Nickel und Kobalt ausgedehnt [BBCdH93, BCdH97, Kni02, BDB91]. Für die Eisencluster kann weiterhin festgestellt werden, daß das magnetische Moment pro Atom in einem weiten Größenbereich von mehreren hundert Atomen praktisch konstant ist [CTW⁺85, BCdH97, BBCdH93]. Dies geht mit einer sehr langsamen Konvergenz gegen den Wert im Festkörper einher, man findet noch bei Clustern mit etwa 700 Atomen nennenswerte Abweichungen [BCdH97]. Hingegen deuten die Experimente für Nickel und Kobalt darauf hin, daß hier schon bei wenigen hundert Atomen das magnetische Moment des Festkörpers angenommen wird [BCdH97]. In diesen Messungen konnte weiterhin festgestellt werden, daß die magnetischen Momente mit steigendem äußeren Magnetfeld größer werden was auf ein paramagnetisches Verhalten hindeutet [CTW⁺85, BCdH97].

¹In dieser Arbeit soll die Bezeichnung Übergangsmetall für die 3d Übergangsmetalle der Eisenserie (Eisen, Kobalt und Nickel) reserviert bleiben. In der Literatur werden unter diesem Begriff auch Elemente wie Zn, Sc, Ti und sogar Cu oder auch 4d und 5d Übergangsmetalle verstanden.

²In der chemischen Literatur, siehe z. B. [Hol85], werden auch Komplexe die ein Zentrum aus mehreren Metallatomen umgeben von organischen Liganden enthalten oder mehrere Metallatome ohne direkten Kontakt als Übergangsmetallcluster bezeichnet. In dieser Arbeit soll unter einem Cluster zunächst ein homonukleares Gebilde verstanden werden.

Messungen des gesamten Ablenkungsspektrums hinter dem Stern-Gerlach Magneten zeigen für alle Übergangsmetallcluster eine Nettoablenkung, d. h. man findet nicht etwa wie beim Atom des klassischen Stern-Gerlach Versuches [GS22] ein $(2S+1)$ -fach aufgespaltenes symmetrisches Ablenkungsmuster (wenn S der Spin des Atoms ist) sondern eine unsymmetrische Ablenkung in Richtung größerer Stärke des äußeren Magnetfeldes [dHMC90, BMdH91]. Da für ein freies isoliertes Teilchen, als welches der Cluster im Molekularstrahl angenommen werden kann, Drehimpulserhaltung gelten muß ist dies nur mit Hilfe eines Relaxationsmechanismus für den Spin erklärbar [BMdH91]. Dabei kommt hinzu, daß die magnetischen Momente von Übergangsmetallclustern eine komplizierte Temperaturabhängigkeit aufweisen [BBCdH93]. Zur Erklärung des Relaxationsmechanismus und der Temperaturabhängigkeiten sind in der Literatur zwei Ansätze, welche verschiedene Bereiche abdecken, zu finden [BBCdH93, BMdH91, KL91]. Im Falle einer überschallschnellen Ausdehnung des Trägergases, und somit effektiver Kühlung der Cluster, findet man eine nichtlineare Abhängigkeit des magnetischen Momentes vom äußeren Magnetfeld sowie eine Temperaturabhängigkeit welche nicht proportional zur inversen Quelltemperatur ist. In diesem Regime kann davon ausgegangen werden, daß die Spinrelaxation durch Kopplung des Spinsystems an die Rotationsfreiheitsgrade des Kerngerüsts via magnetischer Anisotropie vermittelt wird [BMdH91, BBCdH93]. Das zweite Modell [KL91] beschreibt Magnetismus und Temperaturabhängigkeit im Falle einer langsamen Ausdehnung des Trägergas/Cluster Gemisches sehr erfolgreich [BBCdH93]. Es wird davon ausgegangen, daß ein Übergangsmetallcluster durch eine magnetische Domäne beschrieben wird und das die Spins ferromagnetisch gekoppelt sind. Allerdings soll die magnetische Anisotropieenergie sehr viel kleiner als die thermische Energie sein (im Falle langsamer Ausdehnung ist davon auszugehen das die Cluster eine Temperatur von einigen Hundert Kelvin erreichen [BBCdH93]). Damit kann angenommen werden, daß thermische Fluktuationen in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes zu einem Verschwinden des magnetischen Momentes der Cluster führen. Wenn man nun das äußere Feld einschaltet richten sich die Spins aus was einem paramagnetischen Verhalten, wenn auch mit sehr großen magnetischen Momenten, entspricht. Für dieses Modell wurde die Bezeichnung Superparamagnetismus geprägt [KL91]. Es gilt die von Langevin entwickelte Theorie des Paramagnetismus [KL91, Jooge]. Danach ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegeben durch:

$$\mu_{eff} = \mu \left[\coth \left(\frac{N\mu H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{N\mu H} \right]. \quad (4.1)$$

Darin ist N die Atomanzahl, μ das magnetische Moment des Atoms, T die Temperatur und H das makroskopische magnetische Feld. Im Falle schwacher Felder, d. h. $N\mu H \ll k_B T$, wird darin eine lineare Abhängigkeit des magnetischen Momentes vom äußeren Feld und eine inverse Abhängigkeit von der Temperatur vorhergesagt. Bei großen Feldern tritt Sättigung ein. Beides wird im Experiment bestätigt [BBCdH93]. Durch dieses Modell ist es also möglich von den gemessenen Daten auf die tatsächlichen magnetischen Momente der Cluster zu schließen.

Allerdings können durch diese Modelle nicht alle Temperatureffekte erklärt werden. Insbesondere das Verhalten der Curie Temperatur mit der Clustergröße ist unverständlich [BBCdH93, BCdH97]. Jüngere Arbeiten deuten auch insbesondere für kleine Cluster mit bis zu etwa 10 Atomen auf große Beiträge des Bahnmomentes der an der Oberfläche befindlichen Clusteratome hin [Kni02].

Neben den magnetischen Eigenschaften wurden Photoelektronenspektren gemessen [WCF95, LZW01, GE96]. Hier konnte insbesondere gezeigt werden, daß sich die elektronische Struktur der Eisencluster bei 16, 19 und 23 Atomen stark ändert [WCF95]. Diese fällt mit beobachteten Größen energetisch außerordentlich stabiler Clusterisomere zusammen [SWSS99] und deckt sich mit den Ergebnissen von Reaktionsratenmessungen [WCTK85, RPL⁺85, Kni02]. Allerdings ist es nicht möglich die Photoelektronenspektren im Detail mit Hilfe von berechneten Einteilchenenergien zu verstehen, da vor allem Vielteilcheneffekte der ungepaarten d-Elektronen dann nicht berücksichtigt werden [WCF95].

Auch in den magnetischen Eigenschaften findet man eine Feinstruktur die bestimmte Clustergrößen auszeichnet [BBCdH93, Kni02], nämlich Cluster mit 13, 55, 110 und ca. 225, 325 und 625 Atomen. Hier gibt es markante Erhöhungen des magnetischen Momentes. Als Erklärung wurde das Auftreten von ikosaedrischen Strukturen vorgeschlagen, allerdings paßt dies nur für die Cluster mit 13 und 55 Atomen gut zu

den experimentellen Daten (Ikosaeder lassen sich für 13, 55, 147, 309, 561 und 923 Atome konstruieren) [BBCdH93].

4.2 Überblick über theoretische Ergebnisse

Die Möglichkeiten mit theoretischen Methoden Einblick in die verschiedenen Eigenschaften von Übergangsmetallclustern zu erhalten sind technisch vor allem durch die Rechenzeit begrenzt. Es zeigt sich, daß schon das Atom und homonukleare Dimere eine sehr komplexe elektronische Struktur aufweisen [HJ78, HJ79, BRKSI00, NBPT94]. Im atomaren Fall findet man in LDA, daß der spinunpolarisierte Grundzustand des Eisenatoms einer $3d^7 4s^1$ Besetzung entspricht. Durch die Spinpolarisation verschiebt sich dies in Richtung der experimentellen $3d^6 4s^2$ Konfiguration. Abhängig von der genauen LSDA Parametrisierung ist die Energiedifferenz zwischen den beiden Konfiguration des Eisenatoms praktisch Null [HJ78], siehe dazu auch Anhang E und die Diskussion nicht-ganzzahliger Besetzungszahlen in [AP92]. Eine ähnliche Unterschätzung der $s \rightarrow d$ Transferenergien beobachtet man für alle Atome von Kalzium bis Kupfer [HJ78], es handelt sich also um einen systematischen Fehler der LSDA.

Für die Dimere findet man eine Vielzahl energetisch dicht liegender elektronischer Zustände [HJ79], welche je nach der verwendeten Parametrisierung des Funktionals unterschiedliche Grundzustände ergeben [BRKSI00]. Dies macht die detaillierte Beschreibung der Elektronik Rechnungen unter Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkungen notwendig [BRKSI00, NBPT94]. Insgesamt wird in LSDA die Bindungsenergie für das Eisendimer im Vergleich zum Experiment deutlich überschätzt und auch die Schwingungsfrequenz ist deutlich zu groß [CWJP91, CS94]. Eine Berücksichtigung von Gradientenkorrekturen im Austausch-Korrelations Funktional zeigt keine klare Verbesserung von Bindungsenergien, Bindungslängen und Schwingungsfrequenzen [CS93, BRKSI00, CJS97]. Populationsanalysen [Cas97] und das Verhalten der Eigenwerte [HJ79] legen es nahe davon auszugehen, daß das Potential im Eisendimer durch eine Überlagerung atomarer Potentiale mit $3d^7 4s^1$ Konfiguration recht gut beschrieben wird.

Frühere DFT basierte Untersuchungen für Eisencluster konzentrierten sich auf kleine Systeme mit bis zu sieben Atomen [CWJP91, CJS97, Cas97, BJ95, GZ95, CS94, CS93] oder auf hochsymmetrische Strukturen wie kubische Gitterausschnitte [YJS⁺81, LCD84, PLKJ89]. Zwar wurde für die hochsymmetrischen Strukturen eine schnelle Konvergenz gegen die elektronische und magnetische Struktur des Festkörpers festgestellt. Jedoch sind im Fall eines Clusters auch atomare Konfigurationen mit sehr viel niedrigerer Symmetrie möglich, für die andere elektronische und magnetische Eigenschaften zu erwarten sind. Tatsächlich findet man in einem detaillierten Vergleich, daß hochsymmetrische kubische Strukturen für diese kleinen Cluster energetisch ungünstig sind und stattdessen kompakte Strukturen bevorzugt werden [CWJP91, CS94]. Diese besitzen im allgemeinen kürzere Bindungslängen als sie im Festkörper vorkommen und weisen deutlich höhere magnetische Momente pro Atom auf. In allen Studien findet man jedoch ein von der Koordination des Atoms abhängiges magnetisches Moment.

Erst in jüngster Zeit wurde es möglich auch die Potentialhyperflächen größerer Eisencluster bis zu etwa 26 Atomen mit DFT Methoden zu untersuchen [BPJS⁺02, DAR⁺01, BPJSH02] und die Spinbeiträge zum magnetischen Moment zu berechnen. Dabei beschränkt der hohe Rechenaufwand aber immer noch den möglichen Umfang der Suche nach günstigen Clusterstrukturen und macht Molekulardynamikrechnungen (*simulated annealing*) oder die Anwendungen von genetischen Algorithmen unmöglich. Stattdessen wurden für diese zwei Arbeiten andere Ansätze gewählt. Zum einen kann eine Anzahl von Zufallsstrukturen erzeugt werden. Diese Geometrien werden dann optimiert womit man das nächstliegende lokale Minimum auf der Potentialhyperfläche findet. Es ist aber bekannt, daß dieser in [DAR⁺01] verfolgte Ansatz nur bei einer sehr großen Zahl von Startstrukturen gute Ergebnisse liefern kann, welche aufgrund des Aufwands oft nicht zu erreichen ist [Sie00]. Ein anderer möglicher Ansatz ist die Generierung von Kandidatenstrukturen mit einem anderem Verfahren, etwa einer Tight-Binding Rechnung, und nachfolgender Untersuchung der Kandidatenstrukturen mit voll-selbstkonsistenter DFT. Dieser, schon für Siliziumcluster bewährte [Sie00, SPF⁺97], Weg wurde in [BPJS⁺02] und [BPJSH02] gewählt und auf die Besonderheiten von Eisenclustern angepaßt, siehe Abschnitt 4.4. Aber auch hier muß man sich darauf beschränken

wenige Kandidatenstrukturen für das in der Suche gefundene beste Minimum zu überprüfen. Daher ist es notwendig in der Tight-Binding Rechnung eine ausreichend genaue Vorauswahl zu treffen.

In der Vergangenheit wurde eine große Zahl von Tight-Binding Rechnungen zu Übergangsmetallclustern durchgeführt. Dabei wurden vor allem zwei Ansätze verfolgt. Zum einen wurden empirische Tight-Binding Ansätze um die Berücksichtigung von Spinpolarisation und Ladungstransfer erweitert [AM98, MCLA94, MA99]. Der zweite Ansatz geht von einem Hubbard-Modell für die d-Elektronen aus [PDDDB89]. Dieser Ansatz wurde später auf 4s und 4p Elektronen erweitert [VDDDBP93] und auch die Spin-Bahn-Kopplung [DDP98] kann berücksichtigt werden um Beiträge des Bahndrehimpulses zum magnetischen Moment oder magnetische Anisotropieenergien zu ermitteln [GLDDP03]. Beiden Ansätzen gemeinsam ist jedoch, daß nur Modellstrukturen (Kristallgitterausschnitte mit kubischer Symmetrie, Iko-saeder oder ein- und zweidimensionale Modellstrukturen) in die Untersuchungen mit einbezogen wurden [FVAG99, RDP98, GL01, GPLW97]. Dies erschwert die quantitative Übertragung dieser Ergebnisse auf das Experiment insbesondere im Hinblick auf magnetische Anisotropieenergien [DDP98] und Beiträge des Bahndrehimpulses zu den magnetischen Eigenschaften.

Bis jetzt wurde nur ein Versuch gemacht die Temperaturabhängigkeiten der magnetischen Momente aus quantenmechanischer Sicht zu erklären [LUPB00]. In dieser Rechnung wurde ein Hubbard-Modell basierter Tight-Binding Hamiltonoperator verwendet. Man findet qualitative Übereinstimmung mit einigen experimentellen Daten.

4.3 Slater-Koster Tabelle und Repulsivpotential für Eisen

Wie im den beiden vorhergehenden Abschnitten dargestellt wurde konzentriert sich das Hauptinteresse der Forschung auf Eisencluster aufgrund ihrer unter den Übergangsmetallen hervorstechenden Eigenschaften. Im ersten Schritt zur Behandlung mit der spinpolarisierten DFTB Methode ist es notwendig die Tabelle mit den Matrixelementen des Hamiltonoperators nullter Ordnung, sowie dann das Repulsivpotential zu erzeugen und zu testen. Dieser Schritt bestimmt die erreichbare Genauigkeit in nicht unerheblichem Maße, da sowohl die Beiträge durch die Ladungsdichtefluktuations als auch die Beiträge der Magnetisierungsdichtefluktuations in der formalen Reihenentwicklung der Gesamtenergie, siehe Abschnitt 1.4 und Gleichung 1.28, nur von zweiter Ordnung sind.

Zur Erzeugung der Slater-Koster Integraltabelle [SK54] für Eisen sind einige Festlegungen zu treffen. Für die Bestimmung der Basisfunktionen und der atomaren Dichten, siehe Gleichung 1.33, sind vor allem die Kompressionsradien, möglicherweise abhängig von der Drehimpuls- oder von der Hauptquantenzahl, und die elektronische Konfiguration des Atoms festzulegen. Experimentelle und theoretische Ergebnisse deuten darauf hin, daß einem Eisenatom im Festkörper [RPP⁺02] wie auch im Molekül [Cas97] eher eine Konfiguration $3d^7 4s^1$ als die experimentelle $3d^6 4s^2$ Konfiguration des freien Atoms zuzuordnen ist. Dementsprechend wurde auch diese Konfiguration für Berechnungen, z. B. zur Erzeugung von Pseudopotentialen, explizit verwendet [DAR⁺01, PLKJ89] oder gehen implizit in die Matrixelemente empirischer Tight-Binding Rechnungen ein.

Als Kriterium für die Wahl dieser Parameter bietet sich hier die elektronische Bandstruktur des Festkörpers (Eisen in der kubisch-raumzentrierten (*body centred cubic, bcc*) Phase) an. Diese Berechnung kann ohne Kenntnis des Repulsivpotentials durchgeführt werden, wenn man sich auf die experimentelle Gitterkonstante beschränkt. Der Vergleich ist hier entsprechend der Konstruktion des Hamiltonoperators nullter Ordnung eine spinunpolarisierte Bandstruktur wie sie in [Esc88], berechnet mit einem der DFTB Methode verwandten voll-selbstkonsistenten DFT Ansatz, gefunden werden kann.

Die Literatur liefert einige Hinweise zur Wahl der Kompressionsradien. In sehr frühen Veröffentlichungen mit einem der DFTB Methode verwandten voll-selbstkonsistenten Ansatz wird für Kupfer, welches eine kubisch-flächenzentrierte (*face centred cubic, fcc*) Kristallstruktur besitzt, als optimaler Wert $r_0 = 0.5a$ mit $m = 2$ für alle Orbitale angegeben, wobei a die Gitterkonstante ist [EB78]. Für Eisen würde dies einen Kompressionsradius von $r_0 = 2.705 a_B$ bedeuten wenn man die experimentelle Gitterkonstante von $5.41 a_B$ [Esc88] zugrunde legt. In neuesten Arbeiten, die auf den Ideen aus [Esc88] aufbauen, wird ein Ex-

ponent $m = 4$ benutzt (die Ergebnisse sind daher nicht direkt auf die DFTB Methode übertragbar) und für Eisen ergeben sich dann Kompressionsradien zwischen $(1.05r_{NN}/2)^{3/2}$ und $(1.3r_{NN}/2)^{3/2}$ in Abhängigkeit vom Orbital, wobei r_{NN} der nächste Nachbar Abstand ist [KE99]. Für eine bcc Struktur wie Eisen ist mit einer Gitterkonstante von $5.41 a_B$ dann $r_{NN} = 4.68 a_B$ und somit liegen die Kompressionsradien zwischen $3.85 a_B$ und $5.31 a_B$. Allerdings ist trotz der größeren Radien die Kompression stärker als nach der Vorschrift [EB78] da $m = 4$ ist. Daher ist zu erwarten, daß eine stärkere Kompression gewählt werden muß als es bisher für die DFTB Methode üblich war: der bisher benutzte Richtwert $r_0 \approx 1.85r_{cov}$, siehe Abschnitt 1.4.1, wäre hier $r_0 \approx 4.1 a_B$ mit $m = 2$. Diese Werte geben natürlich nur einen Hinweis darauf wie die Kompression zur Erzeugung der Basisfunktionen zu wählen ist und geben keine Möglichkeit den Radius für die Dichtekompression abzuschätzen.

Um einen Überblick über den Einfluß verschiedener Parameter zu erhalten werden in Abbildung 4.1 Bandstrukturen für Eisen in der bcc Phase an der experimentellen Gitterkonstante von $5.41 a_B$ miteinander verglichen. Auf der linken Seite sind Bandstrukturen bei der atomaren Konfiguration $3d^64s^2$ gezeigt und auf der rechten Seite mit $3d^74s^1$. Weiterhin wurden die oberen Bandstrukturen (a und c) mit einem Kompressionsradius $r_0^{Dichte} = 10 a_B$ berechnet während für die unteren (b und d) eine Kompressionsradius für die Dichte von $r_0^{Dichte} = 14 a_B$ verwendet wurde. Dies entspricht üblichen Radien [Ste01]. In jedem Einzelbild von Abbildung 4.1 sind weiterhin zwei Bandstrukturen überlagert. Die mit durchgezogenen Linien gezeichnete Bandstruktur wurde mit einem Kompressionsradius $r_0^{Basis} = 3.2 a_B$ für die Basisfunktionen berechnet. Ein Kompressionsradius $r_0^{Basis} = 4.2 a_B$ wurde für die Bandstrukturen mit durchbrochenen Linien verwendet.

Man kann klar erkennen, daß die Breite der Valenzbänder³, gemessen vom Fermi-Niveau bis zum energieniedrigsten Niveau am Γ -Punkt, in den Bandstrukturen auf der linken Seite (atomare Konfiguration $3d^64s^2$) um etwa 2 eV geringer ist als in denen auf der rechten Seite. Die Wahl der Kompressionsradien hat darauf nur geringen Einfluß. Die Referenzbandstruktur [Esc88] zeigte eine Valenzbandbreite von etwa 9.5 eV, die auch von den Bandstrukturen auf der rechten Seite mit etwa 7.5 eV nicht ganz erreicht wird. Weiterhin kann man feststellen, daß eine Änderung des Kompressionsradius für die Dichten kaum Änderungen bewirkt, während eine Änderung des Kompressionsradius für die Basisfunktionen deutliche Änderungen der tiefe der parabelförmigen Bänder am Γ -Punkt hervorruft.

Im Teil a der Abbildung 4.1 sind markante Stellen mit den Ziffern 1 bis 4 gekennzeichnet. Diese befinden sich am N-Punkt und am Γ -Punkt der Bandstruktur und betreffen sowohl Valenz- wie Leitungsbänder. Beim Vergleich findet man qualitative Differenzen zwischen den beiden Wahlen für die atomare Konfiguration und bei der $3d^74s^1$ Konfiguration auch für verschiedene Kompressionen. In den Bandstrukturen mit der $3d^74s^1$ Konfiguration sind die beiden mit "1" bezeichneten Bänder entartet, was mit der Referenz in [Esc88] übereinstimmt, während dies in den Bandstrukturen mit $3d^64s^2$ Konfiguration nicht der Fall ist. Hingegen findet man am Punkt "2" eine Entartung für die $3d^64s^2$ Konfiguration die in den anderen Bandstrukturen weniger stark ausgeprägt ist und bei Wahl einer $3d^74s^1$ atomaren Konfiguration mit $r_0^{Basis} = 3.2 a_B$ und $r_0^{Dichte} = 14 a_B$ gerade aufgehoben wird. Auch diese Aufhebung entspricht der Referenz [Esc88]. Im Falle der $3d^74s^1$ Konfiguration findet man, daß durch eine stärkere Kompression der Basisfunktionen parabelförmige Leitungsbänder am Γ -Punkt im Teil c der Abbildung 4.1 (diese Stelle ist in Teil a mit einer "3" gekennzeichnet) nach oben gedrückt werden. Einen ähnlichen Effekt hat die Verringerung der Kompression der Referenzdichte wie man durch Vergleich der Teile c und d sieht. Zuletzt findet man deutliche Änderungen der Bandverläufe an der mit "4" bezeichneten Stelle. Auch dabei zeigt sich, daß die Bandstruktur mit den Parametern $3d^74s^1$, $r_0^{Basis} = 3.2 a_B$ und $r_0^{Dichte} = 14 a_B$ zur Erzeugung der Matrixelemente der Referenz am besten entspricht. Ein ähnliches Ergebnis findet man beim Vergleich mit spinpolarisierten Bandstrukturen sowohl in LSDA als auch GGA [HJF85, LCH91].

³Das zur Berechnung der Bandstrukturen verwendete Programm *dylax* benutzt einen sehr einfachen Algorithmus zur Brillouin-Zonen Integration. Dadurch können sich relativ große Fehler von bis zu 0.5 eV bei der Bestimmung des Fermi-Niveaus ergeben.

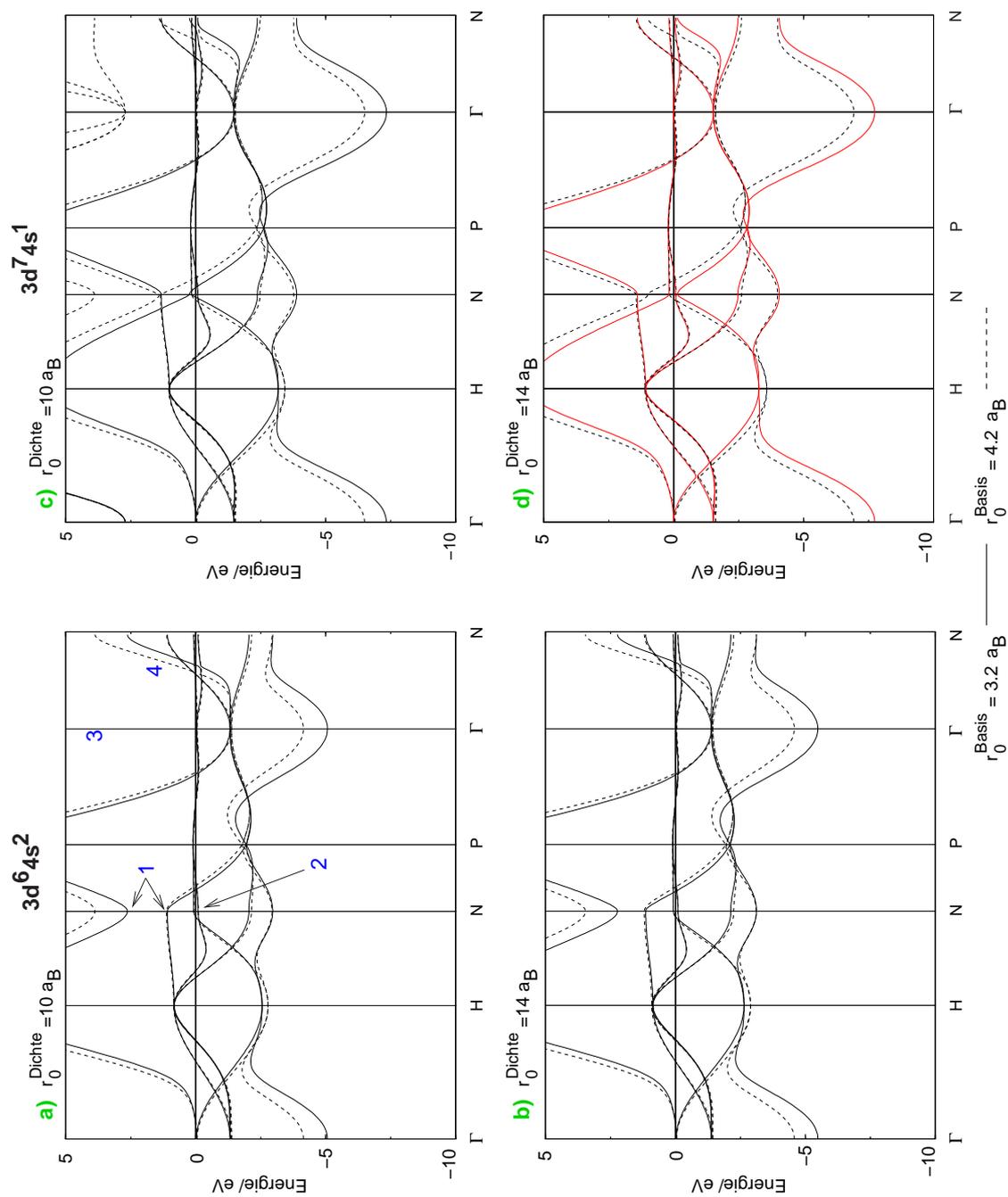


Abbildung 4.1: Bandstrukturen von Eisen an der experimentellen Gitterkonstante von 5.41 a_B für verschiedene elektronische Konfigurationen des Eisenatoms und verschiedene Werte der Kompressionsradien. Die Bandstrukturen wurden so verschoben, daß das Fermi-Niveau bei 0 eV liegt. Die zu den letztendlich gewählten Parametern gehörende Bandstruktur ist zusätzlich farblich gezeichnet.

Im folgenden soll also ein aus einer atomaren $3d^7 4s^1$ Konfiguration mit den Kompressionsradien $r_0^{Basis} = 3.2 a_B$ und $r_0^{Dichte} = 14 a_B$ erzeugter Hamiltonoperator nullter Ordnung verwendet werden, andernfalls wird explizit darauf hingewiesen. Eine Notwendigkeit verschiedene Kompressionsradien für die stark lokalisierten 3d und die schwach lokalisierten 4s und 4p Elektronen zu verwenden läßt sich nicht ableiten, es wird eine zufriedenstellende Übereinstimmung zur voll-selbstkonsistenten DFT Referenz erreicht. Dies folgt der Prämisse so wenig Änderungen wie möglich im Vergleich zur bisher üblichen Vorgehensweise einzuführen. Die verwendeten Basisfunktionen sind in Anhang E angegeben.

Nach der Festlegung des Hamiltonoperators nullter Ordnung kann das Repulsivpotential E_{rep} bzw. das repulsive Paarpotential U , siehe Abschnitt 1.4.3, bestimmt werden. Für organische Moleküle bietet es sich aufgrund der Bindungsverhältnisse an, durch Wasserstoffabsättigung von Dimeren die Bindungszahl zu variieren und für jeden Bindungstyp (Einfach-, Doppel- und Dreifachbindung) einen Teil des gesamten Repulsivpotentials zu bestimmen [Ste01]. Diese Vorgehensweise ist für Übergangsmetallsysteme im weitesten Sinne nicht offensichtlich geeignet. Dafür gibt es mehrere Gründe:

- Übergangsmetalle bilden mit Wasserstoff Komplexe aus. Im Falle zweier Übergangsmetallatome befinden sich bei experimentell nachgewiesenen Strukturen die Wasserstoffatome zwischen den Übergangsmetallatomen [Hol85]. Es besteht somit keine direkte Verbindung zwischen den beiden Übergangsmetallatomen die sich als n-fach Bindung interpretieren ließe und in der n durch Änderung der Zahl der zur "Absättigung" eingesetzten Wasserstoffatome veränderlich wäre, im Gegensatz zum Verhalten z. B. von Elementen der zweiten Reihe (C, O, N).
- Auch mit anderen Liganden werden im allgemeinen Komplexe (auch Koordinationsverbindungen genannt) ausgebildet. Die Bindungsverhältnisse können z. B. im Rahmen der Ligandenfeld-Theorie (LF-Theorie) verstanden werden [Hol85, Ket72] und sind Gegenstand der Organometallchemie. Beide Beschreibungsweisen legen nahe, daß die Bindungsverhältnisse deutlich von denen der kovalenten Bindung in organischen Molekülen verschieden sind. Es macht vor allem keinen Sinn von n-fach Bindungen wie im Rahmen kovalenter Molekülorbitaltheorie zu sprechen. Auch damit erscheint ein Vorgehen analog zum Fit der Repulsivpotentiale für organische Moleküle fraglich.

In diesem Kapitel soll es um die Beschreibung der magnetischen Eigenschaften von *reinen* Übergangsmetallclustern gehen. Dazu ist das Repulsivpotential zwischen den Übergangsmetallatomen zu bestimmen. Wie oben dargestellt wurde gibt es Gründe zu vermuten, daß die Vorgehensweise die für organische Moleküle entwickelt wurde ungeeignet ist. Es soll daher alternativ versucht werden das Repulsivpotential an Clustern die platonische Körper (Tetraeder, Kubus, Oktaeder, Ikosaeder) bilden zu bestimmen. Hinzu kommt das Dimer. Dabei kann man hoffen die in den Clustern herrschende Metallbindung zu beschreiben, die Koordinationszahl eines Atoms variiert mit dem verwendeten Körper. Die Beschränkung auf die platonischen Körper ergibt sich daraus, daß für die Bestimmung des Repulsivpotentials nur ein inäquivalentes Atom bzw. eine inäquivalente Bindung vorliegen darf. Die Rechnungen werden für den spinunpolarisierten Referenzzustand der DFTB Methode durchgeführt. In Tabelle 4.1 sind die Bindungslängen dieser

	Dimer	Tetraeder	Kubus	Oktaeder	Ikosaeder
Bindungslänge/ Å	1.83	2.17	2.10	2.22	2.28

Tabelle 4.1: Bindungslängen von Eisenclustern berechnet mit DFT/GGA [PBE96] ohne Berücksichtigung der Spinpolarisation.

Cluster berechnet mit voll-selbstkonsistenter DFT angegeben. Dabei ist festzustellen, daß nur die Bindungslänge des Dimers signifikant von denen der anderen Cluster abweicht. Bei diesen beträgt die Breite des Intervalls der Bindungslängen nicht mehr als etwa 10 % der mittleren Bindungslänge.

Für die Bestimmung des repulsiven Paarpotentials ist die Energieänderung bei Änderung der Bindungslänge, also die erste Ableitung, von größter Bedeutung da hierdurch der Anteil des Repulsivpotentials an der Kraft festgelegt wird. Demgegenüber ist der Absolutwert an einer bestimmten Stelle von eher

untergeordneter Bedeutung da er bei einer Parallelverschiebung nur die Bindungsenergie beeinflusst. Die erste Ableitung des Paarpotentials U , siehe Abschnitt 1.4.3, wird in Abbildung 4.2 gezeigt. Das Verhalten

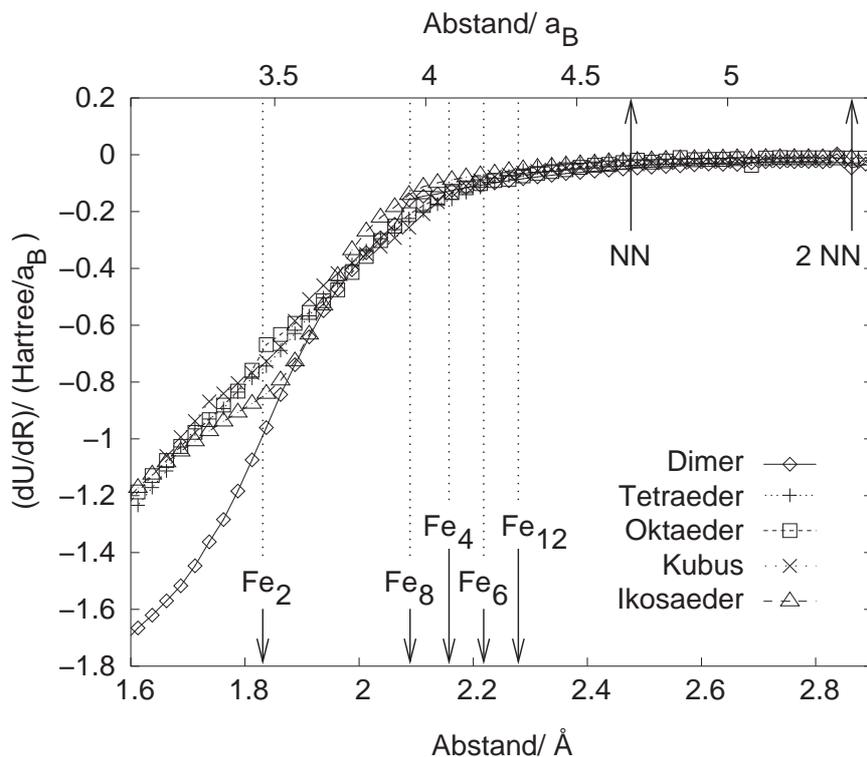


Abbildung 4.2: Erste Ableitung des repulsiven Paarpotentials für verschiedene Eisencluster nach dem Atomabstand. Zusätzlich sind die Bindungslängen aus der DFT/GGA [PBE96] Rechnung, siehe Tabelle 4.1, für das Dimer (Fe₂), den Tetraeder (Fe₄), den Oktaeder (Fe₆), den Kubus (Fe₈) und den Ikosaeder (Fe₁₂) sowie der nächste Nachbar (NN) und der übernächste Nachbar (2 NN) Abstand im Festkörper bei der experimentellen Gitterkonstante eingezeichnet.

der ersten Ableitungen ist ähnlich zu dem der Bindungslängen. Während die Steigung des repulsiven Paarpotentials für das Dimer am Gleichgewichtsabstand relativ groß ist, sind die Kurven für die vier anderen betrachteten Cluster sehr ähnlich zueinander und am Gleichgewichtsabstand sehr flach. Auch die Kurve des Dimers wird diesen im Abstandsbereich von mehr als etwa 2.0 \AA ähnlich. Die Flachheit der ersten Ableitungen zeigt, daß zum einen ein langreichweitiges Potential vorliegt und das zum anderen sehr kleine durch das Repulsivpotential bedingte Energiedifferenzen zwischen verschiedenen Strukturen zu erwarten sind.

Aufgrund der Literatur, z. B. [DAR⁺01, BPJS⁺02], sind für spinpolarisierte Eisencluster Bindungslängen im Bereich 2.2 \AA bis 2.6 \AA (etwa 4.2 a_B bis 4.9 a_B) zu erwarten. Dies deckt den Bereich des nächsten Nachbar Abstandes im Festkörper ab. Somit wird eine Minimallänge für das Repulsivpotential definiert. Die übernächsten Nachbarn im bcc Gitter haben einen Abstand der gleich der Gitterkonstanten ist. Dies definiert einen Maximalwert für den Abschneideradius bei dem das repulsive Paarpotential zu Null gebracht wird.

Die der Abbildung 4.2 zugrunde liegenden repulsiven Paarpotentiale können analog dem Vorgehen für organische Moleküle [Ste01] in verschiedener Weise untereinander und mit verschiedenen Werten für den Abschneideradius kombiniert werden um das endgültige repulsive Paarpotential zu bestimmen. Die Energetik spinunpolarisierter Fe₁₀ Cluster wurde dabei als Auswahlkriterium herangezogen. Die Parameter des endgültigen repulsiven Paarpotentials, welches aus Anteilen des Dimers und des Kubus zusammengefügt ist, sind in Anhang E angegeben. Die Qualität eines Repulsivpotentials richtet sich natürlich nicht danach,

wie gut die gefitteten Moleküle oder ein anderes während des Fits herangezogenes Kriterium reproduziert wird. Vielmehr erkennt man ein gutes Repulsivpotential daran, daß es für eine möglichst große Klasse von der Fitprozedur unabhängiger Moleküle und Bindungssituationen gute Ergebnisse liefert. Dabei kommt hier noch hinzu, daß das Repulsivpotential für den spinunpolarisierten Referenzzustand der DFTB bestimmt wurde, später jedoch auf spinpolarisierte Cluster mit großen magnetischen Momenten angewandt werden soll. Wie gut dieses Repulsivpotential also tatsächlich ist soll in den nächsten Abschnitten geklärt werden.

4.4 Suchalgorithmus und Test der Methodik

Zur Strukturgenerierung und Bestimmung der magnetischen Momente soll später ein mehrstufiges Verfahren angewandt werden [BPJS⁺02]:

- Die Clusterstrukturen werden mit Hilfe eines genetischen Algorithmus (*genetic algorithm, GA*) erzeugt welcher sich schon für Siliziumcluster bewährt hat [RSH⁺00].
- Der Einfluß der Spinpolarisation wird dabei durch eine Anpassung der Besetzung der Molekülorbitale modelliert. Entsprechend dem erwarteten magnetischen Moment des Clusters wird eine Zahl von Molekülorbitalen einfach besetzt. Dies vermittelt den Effekt der Besetzung in einer Rechnung mit voller Berücksichtigung der Spinpolarisation, läßt aber den Effekt der Magnetisierungsdichtefluktuations auf die Gesamtenergie und die Kräfte außer acht. Die auf dem genetischen Algorithmus beruhende Suche auf der Potentialhyperfläche wird mit einer Wahl für die Besetzung durchgeführt, diese richtet sich nach dem magnetischen Moment des energetisch günstigsten nächstkleineren Clusters. Auch die Ladungsfluktuationsbeiträge zur Gesamtenergie, welche in einem homonuklearen System als klein angenommen werden können, werden nicht berücksichtigt. Die elektronischen Eigenschaften und der elektronische Anteil der Gesamtenergie werden somit ausschließlich vom Hamiltonoperator nullter Ordnung bestimmt.
- Von diesem Ansatz für die Suche kann nicht erwartet werden, daß er eine Aussage über das magnetische Moment der Elektronenspins des Clusters liefert. Dies ist Aufgabe des folgenden Schrittes. Während in [BPJS⁺02] voll-selbstkonsistente KS-DFT Rechnungen durchgeführt wurden soll hier die DFTB Methode unter voller Berücksichtigung von Spinpolarisations- und Ladungstransfereffekten Verwendung finden. Dazu wird für energetisch günstige Cluster (gewöhnlich die 10 Cluster mit größter Bindungsenergie) aus der GA Suche die Zahl der ungepaarten Elektronen variiert. Dies entspricht einer Variation des magnetischen Momentes, siehe Abschnitt 4.4.4. Für jede Zahl ungepaarter Elektronen wird eine Geometrieoptimierung durchgeführt. Als elektronischer Grundzustand soll dann jener Zustand in Abhängigkeit von der Zahl der ungepaarten Elektronen bezeichnet werden welcher die größte Bindungsenergie, also die niedrigsten Gesamtenergie, besitzt (eine Verbindung zum Bandmodell des Magnetismus wird in Abschnitt 4.4.4 hergestellt).
- Aus der Minimierung der Gesamtenergie in Abhängigkeit von der Zahl der ungepaarten Elektronen ergibt sich dann die relative Energetik der in der GA Suche gefundenen Cluster zusammen mit ihren tatsächlichen magnetischen Momenten.

Hierbei wird natürlich von der Annahme ausgegangen, daß die Suche auf der Potentialhyperfläche mit einer eingeschränkten Berücksichtigung der Spinpolarisation tatsächlich Strukturen liefert welche auch bei Berücksichtigung aller Spinpolarisationseffekte energetisch günstig sind. Im Idealfall sollte auch das globale Minimum darunter sein, obwohl dies nicht gezeigt werden kann⁴. Ob diese Annahme in der Realität gerechtfertigt ist hängt nicht nur davon ab, ob die elektronischen Effekte näherungsweise korrekt sind,

⁴Es läßt sich zeigen, daß kein Algorithmus existiert der das Auffinden des globale Minimums auf einer beliebigen Potentialhyperfläche in endlicher Zeit garantiert [Sie00].

sondern auch davon, ob das Repulsivpotential transferabel ist. Transferabilität soll in diesem Zusammenhang bedeuten, daß nicht nur die Moleküle für die der Fit gemacht wurde beschrieben werden, sondern das dies auch für eine möglichst große Anzahl anderer Bindungssituationen gilt.

Andererseits muß im letzten Schritt die Energetik der Cluster unter voller Berücksichtigung der Spinpolarisation richtig bewertet werden. Hier wäre es *a priori* als kritisch anzusehen, wenn zwar in der GA Suche verglichen mit den DFT Referenzen gute Strukturen gefunden würden, diese aber in der abschließenden Energiebewertung verglichen mit anderen als ungünstig eingestuft würden. Außerdem muß in diesem Schritt auch das magnetische Moment korrekt beschrieben werden.

Die Anwendbarkeit des Gesamtalgorithmus ist also mit der Genauigkeit beider Schritte verknüpft, die beide untrennbar voneinander abhängig sind. Als Test für das Repulsivpotential und die Beschreibung der magnetischen Momente bieten sich kleine Cluster an bei denen nicht zu erwarten ist, daß eine Vielzahl von energetisch eng benachbarten Isomeren existiert. Für den Größenbereich bis zu sieben Atomen sind sehr detaillierte DFT Resultate publiziert worden [CJS97, Cas97, CS94, CWJP91]. Neuere Arbeiten geben sogar einen sehr detaillierten Einblick in die Eigenschaften größerer Cluster bis Fe₁₇ [DAR⁺01].

Der Vergleich soll hier generell mit den von der DFTB Methode unabhängigen DFT Resultaten aus [DAR⁺01] erfolgen (In [BPJS⁺02] wurde die DFTB Methode zur Strukturgenerierung benutzt. Diese Resultate sind also im Sinne des hier verfolgten Vergleichszwecks nicht unabhängig, insbesondere konzentrierte sich diese Arbeit auf die Potentialhyperflächen einiger ausgewählter Clustergrößen.). In [DAR⁺01] wurde ein Pseudopotential (pseudo-potential, PSP) benutzt. In diesem Kapitel wird auf diese Arbeit als DFT/PSP Bezug genommen.

Konkret soll der folgende Weg beschrrieben werden:

- Die Strukturgenerierung mit Hilfe des GA wird für Cluster mit mehr als sieben Atomen wie oben beschrieben durchgeführt. Für die kleineren Cluster wird die in der DFT/PSP Referenz beschriebene Struktur [DAR⁺01] benutzt.
- Aus den generierten Strukturen werden die in der DFT/PSP Referenz berichteten energetisch günstigen Strukturen ausgewählt wenn sie gefunden wurden. Dies liefert Hinweise auf die Anwendbarkeit des Vorgehens für die GA Suche und die Transferabilität des Repulsivpotentials.
- Für diese ausgewählten Strukturen wird der zweite Schritt, also die Geometrieoptimierung unter voller Berücksichtigung der Spinpolarisation und mit verschiedenen magnetischen Momenten, durchgeführt. Dies liefert erste Hinweise auf die Qualität der Beschreibung der magnetischen Eigenschaften mit der spinpolarisierten DFTB Methode.

4.4.1 Ergebnisse mit einem Hubbard U

Im Kapitel 2 und im Abschnitt 3.4 wurde gezeigt, daß für organische Moleküle praktisch keine Einflüsse der Behandlung der Spinpolarisation im Hamiltonoperator (strikte Einzentrennäherung) oder der Verwendung drehimpulsabhängiger Hubbard U 's auf die Ergebnisse festzustellen sind. Daher soll auch hier von dem Hamiltonoperator 1.69 unter Verwendung des Hubbard U 's der 4s-Elektronen ausgegangen werden.

In Abbildung 4.3 sind die mit dem genetischen Algorithmus gefundenen Strukturen gezeigt. Die Kennzeichnung in der Abbildung entspricht der energetischen Abfolge aus der SDFTB Rechnung. Im Bereich bis zu Clustern mit 11 Atomen wurden alle energetisch günstigen Strukturen aus der DFT/PSP Referenzrechnung gefunden. Im Bereich der höherenergetischen Isomere treten Abweichungen auf. Im Vergleich zur Referenzrechnung sind die Strukturen 11.2 und 11.3 vertauscht, wobei 11.3 nur ähnlich zu Referenz ist. Es läßt sich aber trotzdem feststellen, daß die energetisch günstigsten Cluster der Referenz und auch die nächst ungünstigeren Cluster gefunden werden. Damit kann angenommen werden, daß die Vorgehensweise in der GA Suche die DFT Potentialhyperfläche in diesem Größenbereich recht genau beschreibt. Dies gilt insbesondere, da es keine Gründe gibt eine eins zu eins Übereinstimmung zur DFT/PSP Referenz zu erwarten.

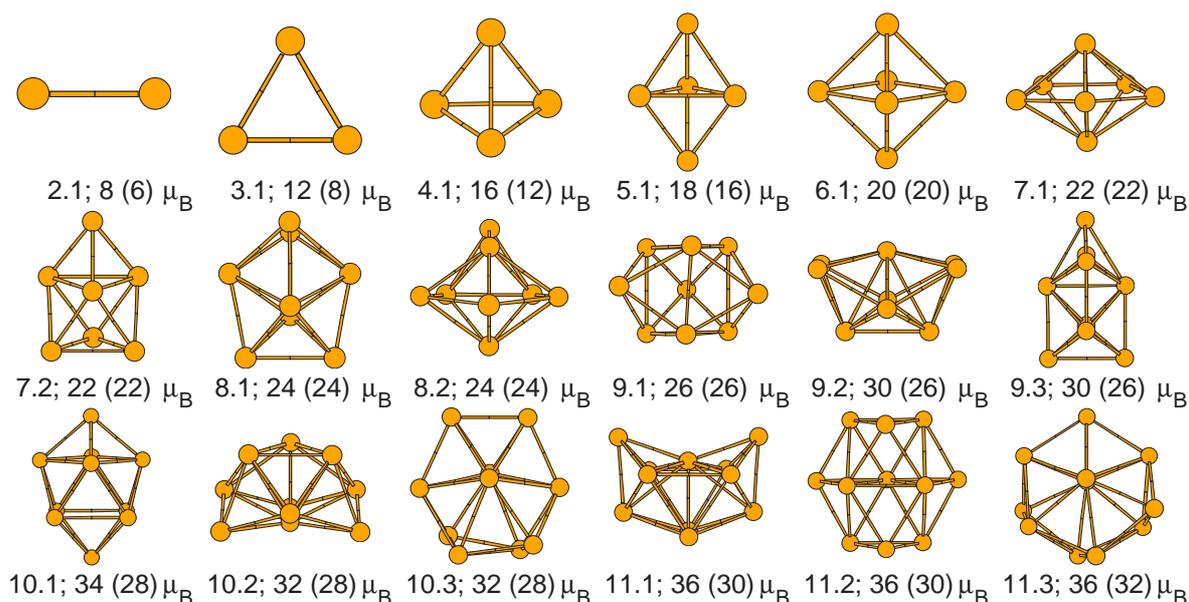


Abbildung 4.3: In der GA Suche gefundene Strukturen aus der DFT/PSP Referenz. Jede Struktur ist mit einer Zahl gekennzeichnet. Die Ziffern vor dem Punkt geben die Anzahl der Atome im Cluster an, die Ziffern hinter dem Punkt entsprechen der relativen Energetik innerhalb einer Clustergröße. Dabei kennzeichnet eine “1” den energetisch günstigsten Cluster, eine “2” kennzeichnet den energetisch zweitgünstigsten Cluster usw. Hinter dem Semikolon ist das totale magnetische Moment berechnet mit spinpolarisiertem DFTB angegeben, in Klammern der zugehörige Wert aus der DFT/PSP Referenzrechnung.

Die magnetischen Momente der Cluster, die im zweiten Schritt des Gesamtalgorithmus durch Variation der Zahl der ungepaarten Elektronen bestimmt werden, weisen hingegen sehr deutliche Unterschiede zu den Referenzergebnissen der DFT/PSP Rechnung auf. In Abbildung 4.4 sind, ergänzend zu den totalen magnetischen Momenten aus Abbildung 4.3, die Momente pro Atom aus der SDFTB und der DFT/PSP Rechnung gezeigt. Die magnetischen Momente werden in der SDFTB Rechnung mit einem aus einer atomaren $3d^7 4s^1$ Konfiguration hervorgehenden Hamiltonoperator Nullter Ordnung tendenziell stark überschätzt. Insbesondere für die kleinen Cluster mit bis zu vier Atomen findet man mit SDFTB ein konstantes magnetisches Moment von $4 \mu_B/\text{Atom}$. Dies ist deutlich höher als für den hier betrachteten Spinanteil am magnetischen Moment zu erwarten wäre. Im atomaren Fall existieren maximal vier ungepaarte Elektronen die ein magnetisches Moment von $4 \mu_B/\text{Atom}$ zur Folge hätten. Da diese ungepaarten Elektronenspins aufgrund der im Cluster eingegangenen Bindungen teilweise kompensiert werden ist ein kleinerer Wert für das magnetische Moment der Elektronenspins als im Atom zu erwarten. Nimmt man hier weiter an, daß die Bindung im Cluster hauptsächlich durch die 4s Elektronen vermittelt wird und die 3d Elektronen aufgrund ihrer starken Lokalisation⁵ weitgehend inert bleiben, so ist ein maximales magnetisches Moment von etwa $3 \mu_B/\text{Atom}$ zu erwarten, was dem maximalen Anteil der 3d Elektronen im Atom entspricht.

Zuerst soll überprüft werden, welchen Einfluß die Wahl der atomaren Konfiguration bei der Erzeugung der Integraltabellen hat. Um dies abschätzen zu können wurden für die energetisch günstigsten Cluster aus Abbildung 4.3 eine Gesamtenergieberechnung unter Annahme einer atomaren $3d^6 4s^2$ Konfiguration für den Hamiltonoperator nullter Ordnung durchgeführt. Das Ergebnis ist auch in Abbildung 4.4 im Vergleich zur DFT/PSP Referenz gezeigt. Hier wird das magnetische Moment im Vergleich zur Referenz tendenziell deutlich unterschätzt, im Mittel findet man Werte von $2.5 \mu_B/\text{Atom}$ was deutlich geringer ist als der

⁵Der Erwartungswert des Ortsoperators ist für die 3d Elektronen des Atoms $1.07 a_B$ während der für die 4s Elektronen $3.26 a_B$ beträgt [FF77]. Die Annahme lokalisierter Spins in einer chemisch inerten 3d Schale entspricht dem Anderson bzw. Heisenberg-Modell des Magnetismus. Es ist jedoch bekannt, daß dieses für Übergangsmetalle nicht anwendbar ist [Sla74].

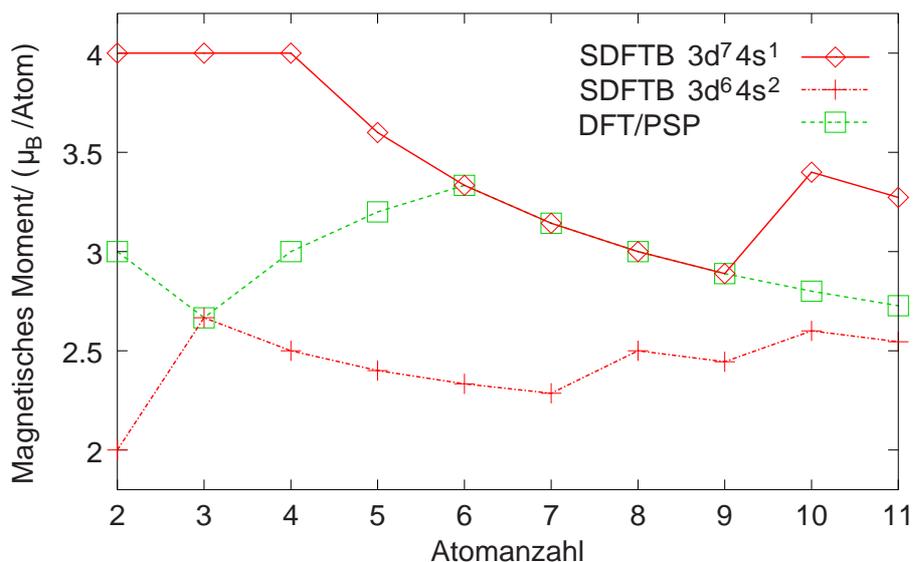


Abbildung 4.4: Magnetisches Moment pro Atom für die energetisch günstigsten Cluster aus Abbildung 4.3 mit einem Hubbard U . In dieser Abbildung sind neben den DFT/PSP Referenzwerten die magnetischen Momente für SDFTB Rechnungen mit aus den atomaren $3d^6 4s^2$ und $3d^7 4s^1$ Konfigurationen bestimmten Hamiltonoperatoren Nullter Ordnung angegeben.

Richtwert von etwa $3 \mu_B/\text{Atom}$ den man aus den oben dargestellten Überlegungen erhält.

Insgesamt betrachtet fällt hier folgendes auf: Bei einer atomaren $3d^7 4s^1$ Konfiguration beträgt das maximale Moment der 3d Elektronen im Atom $3 \mu_B$ während es in der $3d^6 4s^2$ Konfiguration $4 \mu_B$ beträgt, also größer ist. Bei den Clustern findet man hingegen ein entgegengesetztes Verhalten. Die magnetischen Momente die mit einer $3d^6 4s^2$ Konfiguration zur Erzeugung des Hamiltonoperators für die Cluster berechnet werden sind deutlich kleiner als die DFT/PSP Referenzwerte und auch deutlich kleiner als die mit einer $3d^7 4s^1$ Konfiguration berechneten Momente, welche wiederum deutlich größer sind als die DFT/PSP Referenzwerte.

Man findet also, daß unabhängig von der Wahl der atomaren Konfiguration bei der Berechnung der Matrixelemente des Hamiltonoperators nullter Ordnung signifikante Unterschiede zur DFT/PSP Referenz auftreten. Dies und die Art der Abweichung deutet in beiden Fällen darauf hin, daß der Grund in der Verteilung der Elektronen zwischen aus 3d und aus 4s bzw. 4p Atomorbitalen gebildeten Molekülorbitalen liegt. Dies soll am Beispiel des Fe_3 Trimers, welches ein gleichschenkliges Dreieck ist, untersucht werden.

4.4.2 Analyse am Beispiel von Fe_3

Die Analyse dieses Abschnitts soll sich auf die elektronischen Energieanteile des Fe_3 Moleküls konzentrieren. Daher wurde die Geometrie festgehalten, so daß für jede Zahl ungepaarter Elektronen nur eine Gesamtenergieberechnung ohne Geometrieoptimierung durchgeführt werden mußte. Der Energieanteil des Repulsivpotentials bleibt also konstant.

Bevor jedoch eine quantitative Analyse versucht wird, soll auf den Annahmen des vorausgehenden Abschnitts aufbauend zuerst eine modellhafte Überlegung durchgeführt werden. Im Abschnitt 4.4.1 wurde, um eine Abschätzung für das zu erwartende magnetische Moment des Cluster zu erhalten, angenommen, daß die lokalisierten 3d Elektronen nicht zur Bindung beitragen. Geht man in diesem Modell jetzt von einem spinunpolarisierten Cluster aus (oder einem kleinen magnetischen Moment von 1 bis $2 \mu_B/\text{Atom}$), so bedeutet die Erhöhung des magnetischen Momentes das Umklappen von Spins in der chemisch inerten 3d Elektronenschale. Dem sind jedoch dadurch Grenzen gesetzt, daß die Zahl der d-Zustände des Atoms begrenzt ist. Im Falle der atomaren $3d^7 4s^1$ Konfiguration von Eisen kann, wie schon oben bemerkt, das

Spinmoment durch die 3d Elektronen maximal $3 \mu_B/\text{Atom}$ betragen. Soll das magnetische Moment noch weiter erhöht werden, so muß entweder ein Elektronentransfer aus der 3d Schale in andere Zustände (in diesem Bild also durch die 4s und 4p Funktionen aufgespannte MO's) stattfinden oder es muß im Bereich der chemisch aktiven 4s und 4p Orbitalen ein ungepaarter Spin erzeugt werden. Bei einem realen Cluster ist zu erwarten, daß das maximale Spinmoment der 3d Elektronen kleiner als $3 \mu_B/\text{Atom}$ ist und das daher eventueller Elektronentransfer früher einsetzt.

Bei der Betrachtung der Spinpopulationen der einzelnen Orbitale, die hier nicht gezeigt werden, bestätigt sich das im vorherigen Absatz entwickelte Bild, daß sich zuerst vor allem die Spinpopulationsdifferenz in der 3d Schale erhöht wenn sich das magnetische Moment vergrößert. Viel interessanter sind jedoch die Mulliken-Gesamtpopulationen bzw. die Mulliken-Ladungen. Die Abbildung 4.5 zeigt die Mulliken-Ladungen per Atom und Orbital im Fe_3 Molekül bezogen auf die atomare $3d^7 4s^1$ Konfiguration. Die

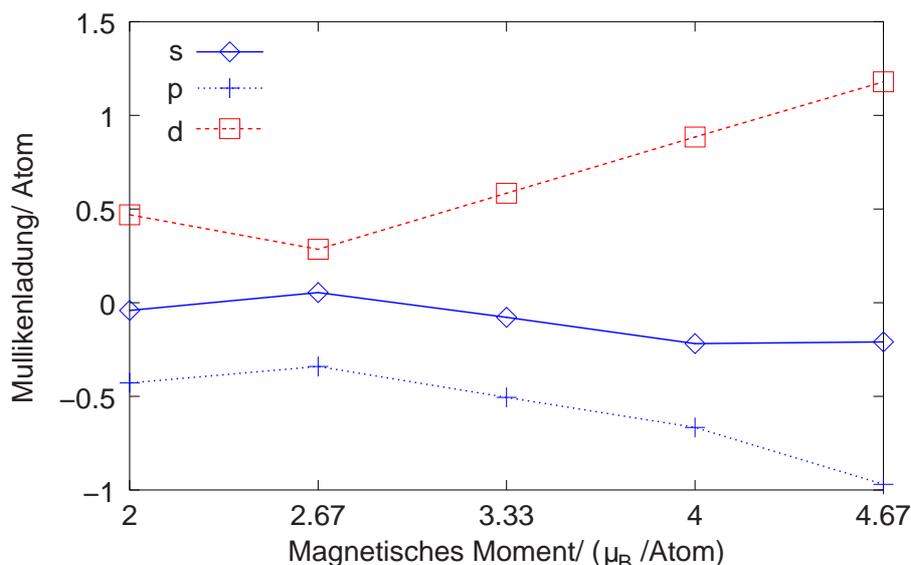


Abbildung 4.5: Mulliken-Ladungen der verschiedenen Orbitale eines Atoms im Fe_3 Molekül. Aufgrund der Symmetrie sind alle drei Atome äquivalent. Die Ladungen wurden als Differenz zwischen den Mulliken-Populationen und den atomaren Besetzungen in der $3d^7 4s^1$ Konfiguration berechnet.

Population des d-Orbitals ändert sich bei Variation der Zahl der ungepaarten Elektronen, d. h. des magnetischen Momentes, um knapp ein Elektron. Dieses wird vor allem dem p-Orbital und zu einem kleineren Anteil dem s-Orbital hinzugefügt. Die Gesamtpopulation auf einem Atom bleibt hingegen mit acht Elektronen konstant, da alle Atome äquivalent sind und es daher keinen Ladungstransfer gibt. Somit kann man diese Daten tatsächlich in dem Bild interpretieren, daß ungepaarte Elektronen aus den lokalisierten atomaren 3d Schalen heraus verlagert werden.

Dieser intra-atomare Ladungstransfer äußert sich jedoch nicht in der Energetik die in Abbildung 4.6 gezeigt wird. Da die Hubbard U 's der 3d, 4s und 4p Orbitale gleich gewählt wurden und jedes Atom insgesamt acht Elektronen trägt, also neutral ist, sind die Beiträge E_{δ_n} der Ladungsdichtefluktuation zur Gesamtenergie Null. Die Energetik bei festgehaltener Geometrie wird allein durch die direkt von der Besetzung abhängigen Beiträge des Hamiltonoperators nullter Ordnung und dem Beitrag E_{δ_m} der Spinpolarisation bestimmt, die einander entgegenwirken. Wie man aus der Gesamtenergiekurve sieht sind diese Beiträge für das Minimum der Gesamtenergie bei einem magnetischen Moment von $4 \mu_B/\text{Atom}$ verantwortlich. Der Beitrag des Repulsivpotentials ändert dieses Ergebnis auch bei freier Relaxation der Geometrie nicht.

Die Realisierung größerer magnetischer Momente hat also eine Umbesetzung von Elektronen aus lokalisierten Zuständen in energetisch höher liegende Molekülorbitale zur Folge. Diese Umbesetzung wird durch den Spinpolarisationsbeitrag energetisch begünstigt, während ihr der Beitrag des Hamiltonoperators nullter Ordnung entgegenwirkt. Geht man davon aus, daß die Differenzen zwischen den SDFTB und

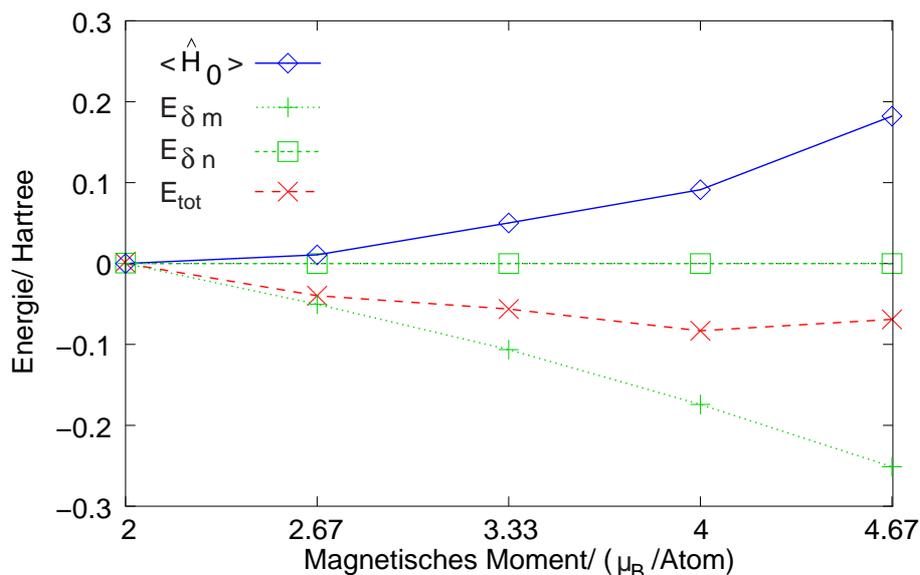


Abbildung 4.6: Die Änderung der Gesamtenergie des Fe_3 Moleküls und ihre Anteile aufgetragen über dem magnetischen Moment pro Atom relativ zu den Werten für ein magnetisches Moment von $2 \mu_B/\text{Atom}$. Dabei ist $\langle \hat{H}_0 \rangle = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{\text{occ}} n_{i\sigma} \langle \psi_{i\sigma} | \hat{H}_0[n_0, 0] | \psi_{i\sigma} \rangle$, siehe Abschnitt 1.4.4. Der repulsive Energieanteil, welcher aufgrund der festgehaltenen Geometrie mit 0.0594 H konstant ist, wird nicht gezeigt.

DFT/PSP Ergebnissen für die magnetischen Momente durch ein Problem in der Beschreibung der Spinpolarisation an sich (und nicht etwa durch Probleme im Repulsivpotential oder im Hamiltonoperator nullter Ordnung, siehe Abschnitt 4.3) bedingt sind, so legt die Energetik nahe, daß bisher ein dem Spinpolarisationsbeitrag entgegenwirkender Energiebeitrag nicht berücksichtigt wurde⁶.

Der einzige Beitrag der außer dem Repulsivpotential für die Energetik in Abbildung 4.6 keine Rolle spielt ist der Ladungsfluktuationsbeitrag $E_{\delta n}$. Wie schon oben bemerkt ist er mit dem bis jetzt verwendeten Modell für die Elektronik der Cluster Null, obwohl Abbildung 4.5 einen relativ großen intra-atomaren Ladungstransfer zeigt. Bei der Berechnung der Hubbard U 's der verschiedenen atomaren Orbitale findet man jedoch, daß sich Übergangsmetalle qualitativ anders als Elemente der zweiten Reihe verhalten, siehe Anhang C. Während zum Beispiel für Kohlenstoff Unterschiede in den Hubbard U 's der einzelnen Orbitale von etwa 10 % findet, zeigt Eisen unabhängig von der atomaren Konfiguration einen Unterschied von etwa 200 % zwischen dem Hubbard U der 3d Elektronen einerseits und denen der 4s und 4p Elektronen andererseits. Dies findet man auch für Nickel und ist ein Ausdruck der stark unterschiedlichen Lokalisation der Elektronen⁵. Es wäre daher zu erwarten, daß bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Hubbard U 's der verschiedenen Orbitale durch den intra-atomaren Ladungstransfer ein Energiebeitrag hervorgerufen wird.

Dabei sind allerdings zwei Punkte zu beachten. Erstens wurde bisher im Zusammenhang mit der DFTB Methode nur ein Hubbard U , nämlich das des höchsten besetzten atomaren Orbitals, verwendet. Zweitens ergeben sich bei der Verwendung erweiterter Basissätze Probleme wie man z. B. an Silizium und Schwefel, siehe Anhang C, sieht. Für die dort unbesetzten 3d Orbitale findet man negative Werte der Hubbard U 's. Um hier Konsistenz zu älteren Arbeiten zu gewährleisten und gleichzeitig numerische Probleme bei der Verwendung erweiterter Basissätze zu vermeiden soll für Eisen das folgende Vorgehen versucht werden. Für die 4s und 4p Elektronen wird das Hubbard U der 4s Elektronen verwendet, für die 3d Elektronen das der 3d Elektronen. Dies entspricht der Verwendung des Hubbard U 's des höchsten besetzten Orbitals einer

⁶Natürlich hängt der Betrag des Energiegewinns durch die Spinpolarisation auch vom Wert der $W_{All'}$ ab. Allerdings zeigt Abschnitt 3.4 das dieser nicht willkürlich gewählt werden kann. Eine Verwendung der mit LSDA berechneten Konstanten aus dem Anhang C ergibt keine Änderung, da sich bei Summation über alle Orbitale wieder eine Null ergibt.

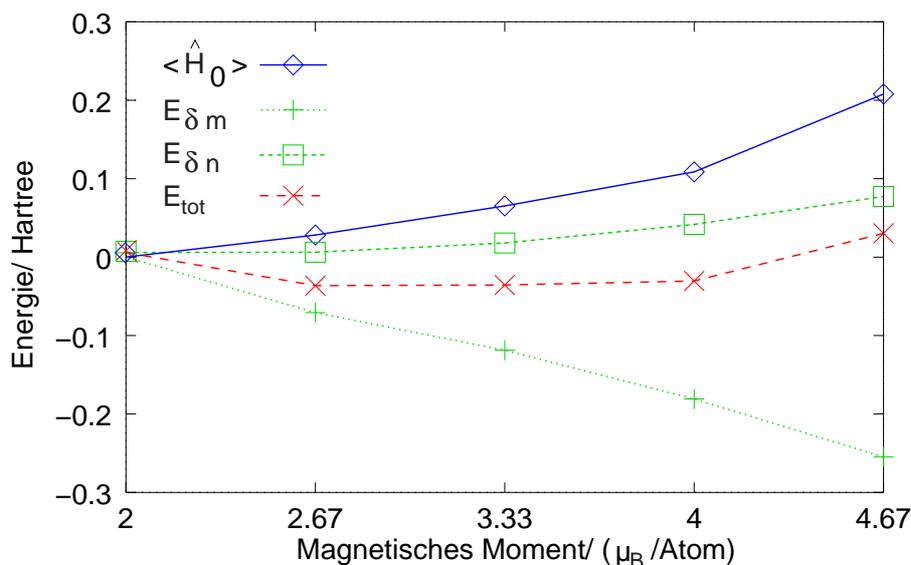


Abbildung 4.7: Die Änderung der Gesamtenergie des Fe_3 Moleküls und ihre Anteile aufgetragen über dem magnetischen Moment pro Atom relativ zu den Werten für ein magnetisches Moment von $2 \mu_B/\text{Atom}$. Dabei ist $\langle \hat{H}_0 \rangle = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ} n_{i\sigma} \langle \psi_{i\sigma} | \hat{H}_0[n_0, 0] | \psi_{i\sigma} \rangle$, siehe Abschnitt 1.4.4. Der repulsive Energieanteil, welcher aufgrund der festgehaltenen Geometrie mit 0.0594 H konstant ist, wird nicht gezeigt. Es wurden drehimpulsabhängige Hubbard U 's verwendet.

jeden atomaren Schale bzw. Hauptquantenzahl für alle Orbitale dieser Schale. Dies ergibt für Elemente der zweiten Reihe das alte Vorgehen bei dem das Hubbard U der 2p Elektronen für die 2p und die 2s Orbitale verwendet wurde. Für Schwefel und Silizium wird dann das Hubbard U der 3p Elektronen verwendet da im Atom keine 3d Elektronen existieren. Die Hubbard U 's werden damit also letztendlich nicht mehr abhängig von der Drehimpulsquantenzahl sondern von der Hauptquantenzahl gewählt. Trotzdem soll die Bezeichnung "drehimpulsabhängige Hubbard U 's" im folgenden beibehalten werden.

Mit diesem Vorgehen ergibt sich die in Abbildung 4.7 gezeigte Energetik. Im Vergleich zu den Energiebeiträgen in der Rechnung mit einem Hubbard U , Abbildung 4.6, stellt man kaum Änderungen im Verhalten der Energiebeiträge $\langle \hat{H}_0 \rangle$ und $E_{\delta m}$ fest. Jedoch führt der intra-atomare Ladungstransfer zu einem nicht verschwindendem Beitrag $E_{\delta n}$ der dem Energiegewinn durch die Spinpolarisation entgegenwirkt. In der Summe dieser Beiträge verschiebt sich das Minimum der Gesamtenergie E_{tot} von $4 \mu_B/\text{Atom}$ nach $2.67 \mu_B/\text{Atom}$, dem Wert der DFT/PSP Referenz. Allerdings ist der Gesamtenergieunterschied zwischen $2.67 \mu_B/\text{Atom}$ und $3.33 \mu_B/\text{Atom}$ immer noch sehr klein.

Die zugehörigen Mulliken-Ladungen pro Atom werden in Abbildung 4.8 gezeigt. Dabei sind nur kleine Unterschiede zu den in Abbildung 4.5 gezeigten, mit einem Hubbard U berechneten, Mulliken-Ladungen festzustellen. Die Mulliken-Ladung auf dem 3d Orbital sinkt über den gesamten Kurvenverlauf etwas, wobei die größte Änderung bei $2 \mu_B/\text{Atom}$ auftritt. Die Besetzung wird also der im atomaren Referenzfall ähnlicher. Auch für das 4s Orbital ergibt sich eine leichte Änderung in Richtung der atomaren Referenz. Das 4p Orbital wird hingegen tendenziell etwas stärker mit Elektronen aus dem 3d und dem 4s Orbital besetzt, was man besonders bei $2 \mu_B/\text{Atom}$ deutlich sehen kann. Entsprechend den Mulliken-Ladungen zeigen sich auch beim Vergleich der Spinpopulationsdifferenzen kaum Unterschiede.

Zusammenfassend entspricht also die Änderung des magnetischen Momentes des Clusters im der SDFTB Methode zugrunde liegenden Bild atomarer Mulliken-Ladungen einem intra-atomarer Ladungstransfer von den 3d in 4s und 4p Orbitale. Die stark unterschiedliche Lokalisation dieser Orbitale äußert sich in stark unterschiedlichen Hubbard U 's. Anders als bei den Elementen der zweiten Reihe ist es hier essentiell, den dadurch induzierten Energiebeitrag zu berücksichtigen. Es wurde gezeigt, daß sich keine qualitativen Änderungen in den Mulliken-Ladungen selbst feststellen lassen. Allerdings gibt es Auswirkungen auf die

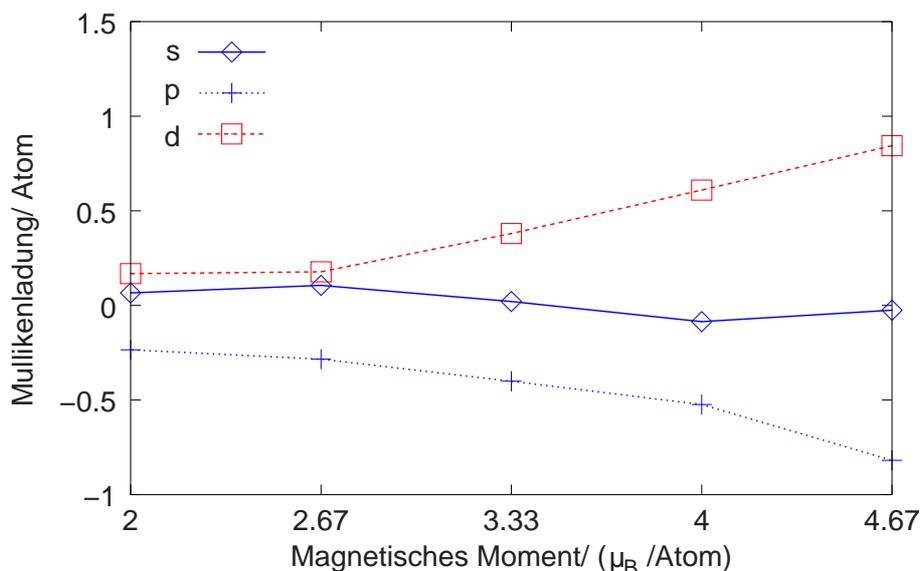


Abbildung 4.8: Mulliken-Ladungen der verschiedenen Orbitale eines Atoms im Fe_3 Molekül. Aufgrund der Symmetrie sind alle drei Atome äquivalent. Die Ladungen wurden als Differenz zwischen den Mulliken-Populationen und den atomaren Besetzungen in der $3d^7 4s^1$ Konfiguration berechnet. Es wurden dreihimpulsabhängige Hubbard U 's verwendet.

Eigenwerte welche im Zusammenhang mit einer detaillierten Analyse der elektronischen Zustandsdichte in Abschnitt 4.4.4 diskutiert werden sollen.

4.4.3 Magnetische Eigenschaften mit dreihimpulsabhängigen Hubbard U 's

Die in den vorherigen Abschnitten dargestellte Analyse war auf den einfachen Fall des Fe_3 Moleküls beschränkt. Es ist also noch zu prüfen, ob die bei diesem Beispiel gefundene Ursache für die Abweichung zur DFT/PSP Referenz, die Nichtberücksichtigung des Energiebeitrags des intra-atomaren Ladungstransfers, auch bei anderen Atomanzahlen und geometrischen Konfigurationen die Unterschiede bedingt. Daher wurde analog zur Vorgehensweise des Abschnitts 4.4.1 eine Berechnung der magnetischen Momente der energetisch günstigsten Cluster aus Abbildung 4.3 durchgeführt, allerdings unter Verwendung dreihimpulsabhängiger Hubbard U 's nach der Vorschrift des Abschnitts 4.4.2. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.9 gezeigt. Dabei sind die Ergebnisse für Hamiltonoperatoren nullter Ordnung, die mit atomaren $3d^6 4s^2$ und $3d^7 4s^1$ Konfigurationen erzeugt wurden, zusammen in das Diagramm eingezeichnet.

Es ist eine deutlich bessere Übereinstimmung beider SDFTB Ergebnisse mit der DFT/PSP Referenz als bei den mit einem Hubbard U erzielten Ergebnissen, siehe Abbildung 4.4, festzustellen. Darüber hinaus findet man eine eins zu eins Übereinstimmung zwischen den SDFTB Resultaten. Dies zeigt, daß die Unterschiede zur Referenz für beide Wahlen der für den Hamiltonoperator nullter Ordnung zugrunde gelegten atomaren Konfiguration die gleiche Ursache haben.

Die einzige Abweichung zu den DFT/PSP Referenzwerten findet man für das Fe_5 Molekül. Hier findet man mit der SDFTB Methode einen zu kleinen Wert des magnetischen Momentes. Allerdings beträgt der Unterschied zur Referenz absolut gesehen nur zwei ungepaarte Elektronen, was die minimale Änderung des magnetischen Momentes ist wenn nur ganzzahlige Änderungen zugelassen werden. Da auch die Energieunterschiede zwischen verschiedenen magnetischen Momenten oft klein sind, ist diese Abweichung vor dem Hintergrund der sehr viel besseren Übereinstimmung für alle anderen betrachteten Cluster zunächst nicht als kritisch anzusehen. Sie zeigt aber schon den für die SDFTB Ergebnisse mindestens anzunehmenden möglichen Abweichungsbalken zu DFT Rechnungen auf.

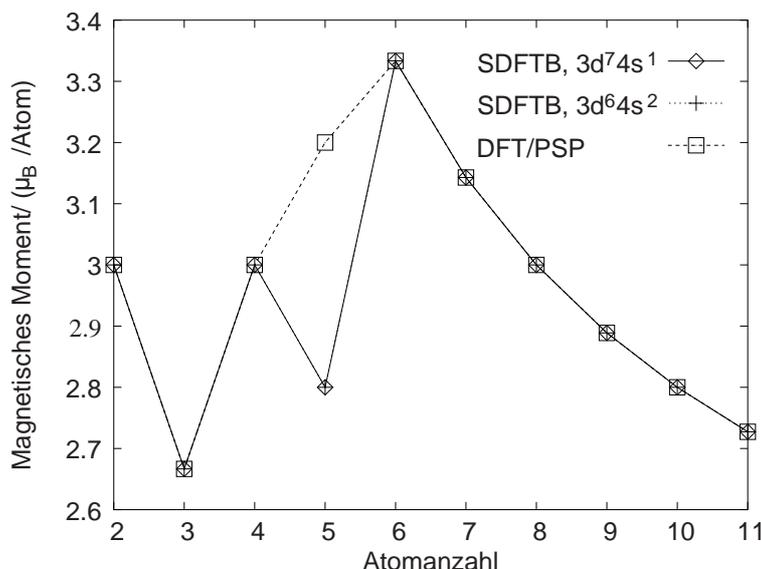


Abbildung 4.9: Magnetisches Moment pro Atom für die energetisch günstigen Cluster aus Abbildung 4.3 berechnet mit dreihimpulsabhängigen Hubbard U 's. In dieser Abbildung sind neben den DFT/PSP Referenzwerten die magnetischen Momente für SDFTB Rechnungen mit aus den atomaren $3d^64s^2$ und $3d^74s^1$ Konfigurationen bestimmten Hamiltonoperatoren Nullter Ordnung angegeben. Diese beiden Kurven sind nicht zu unterscheiden, die Ergebnisse sind identisch.

4.4.4 Elektronische Eigenschaften von Fe₁₅

Die Berücksichtigung der Drehimpulsabhängigkeit der Hubbard U 's führt zu einer deutlichen Verbesserung der Beschreibung der magnetischen Momente, ohne das in den Mulliken-Ladungen eine drastische Änderung zu erkennen war. Die Beschreibung der magnetischen Momente läßt jedoch keine zwingenden Rückschlüsse auf die Beschreibung der elektronischen Eigenschaften des Moleküls zu. Im Energiebandmodell des Magnetismus [Sla68, Sla74] ist es vielmehr so, daß die Elektronenstruktur die magnetischen Eigenschaften bedingt.

Aufgrund der inhärenten Näherungen der SDFTB Methode, wie z. B. der Vernachlässigung von Dreizentren- und Kristallfeldtermen deren Auswirkungen in Anhang F diskutiert werden, ist auch keine exakte Übereinstimmung mit voll-selbstkonsistenten DFT Resultaten zu erwarten. Allerdings sollte es möglich sein die elektronische Zustandsdichte (*density of states, DOS*) sowie die Lage des Fermi-Niveaus bei verschiedenen magnetischen Momenten zu vergleichen. Hier können auch die Auswirkungen der Verwendung dreihimpulsabhängiger Hubbard U 's auf das Eigenwertspektrum diskutiert werden.

Dies soll konkret am Beispiel eines bcc Gitterausschnitts (O_h Symmetrie) mit 15 Atomen erfolgen (Struktur 15.3 in Abbildung 4.12). Aufgrund der Nicht-Äquivalenz von Atomen und damit einhergehendem Transfer von Ladungs- und Spindichte in diesem Cluster ist er für die Analyse der magnetischen Eigenschaften analog zum Abschnitt 4.4.2 weniger geeignet. Allerdings wurde für diese Geometrie eine detaillierte, auf $X\alpha$ -Ergebnissen beruhende, Analyse veröffentlicht [YJS⁺81] die um die Ergebnisse einer eigenen DFT Rechnung unter Verwendung der LSDA⁷ ergänzt werden soll. Nach der Diskussion in Abschnitt 4.4.2 soll von nun an nur noch der in Abschnitt 4.3 beschriebene, auf einer $3d^74s^1$ atomaren Konfiguration beruhende Hamiltonoperator nullter Ordnung mit dem dazugehörigen Repulsivpotential Verwendung finden.

⁷Zum in diesem Kapitel für die DFT/LSDA Vergleichsrechnungen verwendeten Programm siehe [PJ90, JP90, PP96], zur LSDA Parametrisierung [WP91b, WP91a].

Magnetische Momente – Verbindung zum Bandmodell des Magnetismus

In Abbildung 4.10 ist das Fermi-Niveau in Abhängigkeit vom magnetischen Moment des Clusters, berechnet mit verschiedenen Ansätzen, gezeigt. Entsprechend dem Energiebandmodell [Sla68, Sla74] findet man den folgenden Zusammenhang im Ergebnis der DFT/LSDA Rechnung, Abbildung 4.10a:

- Bei kleinen magnetischen Momenten ist das Fermi-Niveau der Majoritäts-Spinträger niedriger als das der Minoritätsträger.
- Damit ist es energetisch günstig, wenn Minoritäts- in Majoritätsträger umgewandelt werden (in der technischen Realisierung durch manuelle Änderung der Zahl der ungepaarten Elektronen). Dies hat eine Vergrößerung des magnetischen Momentes, welches sich als Differenz zwischen der Zahl der Majoritäts- und Minoritätsträger ergibt, zur Folge.
- Die Änderung der Besetzung hat eine Änderung der Potentiale für die zu den Majoritäts- wie auch den Minoritäts-Spinträgern gehörenden Elektronen zur Folge. Dadurch ändern sich auch die jeweiligen Fermi-Niveaus.
- Im Fall großer magnetischer Momente steigt dadurch schließlich das Fermi-Niveau der Majoritätsträger über das der Minoritätsträger.
- Zwischen diesen beiden Extremen befindet sich ein Punkt bei dem die Fermi-Niveaus beinahe gleich sind. Würde man nicht-ganzzahlige Änderungen der Elektronenzahl zulassen, so würde man zwischen den Datenpunkten der Abbildung einen Punkt finden bei dem beide Fermi-Niveaus exakt gleich wären. Dieser Punkt bestimmt nach dem Energiebandmodell das intrinsische magnetische Moment [Sla68, Sla74].

Im Energiebandmodell folgt also das magnetische Moment allein aus der Betrachtung der elektronischen Eigenschaften ohne Einbeziehung der Gesamtenergie⁸. Die bisher veröffentlichten, auf vollselbstkonsistenten DFT Berechnungen beruhenden Arbeiten zu kleinen Eisenclustern, z. B. [BPJS⁺02] und [DAR⁺01], gehen jedoch implizit von einem anderen Ansatz aus, der auch für Abbildung 4.10 Verwendung fand. Dabei handelt es sich um eine Suche nach dem Grundzustand mit externen Zwangsbedingungen. Wie aus Abbildung 4.10a ersichtlich ist, sind die Fermi-Niveaus bei vorgegebenem magnetischen Moment nicht zwangsläufig identisch. Dies entspricht der Wirkung eines äußeren Magnetfeldes und stellt die von außen vorgegebene Zwangsbedingung dar [GLP92]. Identische Fermi-Niveaus zeigen ein verschwindendes äußeres Magnetfeld an.

Rechnungen dieser Art wurden zuerst zur Beschreibung magnetischer Phasenübergänge durchgeführt [Mor86, MMSM86]. In dieser Vorgehensweise ist der magnetische Grundzustand des Systems bei fester Geometrie durch den Punkt gegeben, an dem die Gesamtenergie als Funktion des magnetischen Momentes ein Minimum annimmt bzw. genauer die erste Ableitung der Gesamtenergie nach dem magnetischen Moment Null wird. Hier ist also die Gesamtenergie sowohl von der atomaren Konfiguration als auch vom äußeren Magnetfeld abhängig. Da im Molekularstrahlexperiment allerdings die atomare Konfiguration des Clusters und damit auch sein Volumen frei ist liefert eine solche Rechnung im Experiment nicht beobachtbare Größen. Daher beschränkt man sich im allgemeinen darauf, bei fest vorgegebenem magnetischem Moment eine Geometrieoptimierung durchzuführen. Aufgetragen über dem magnetischen Moment gibt das Minimum dieser Energien den magnetischen Grundzustand an.

⁸In Arbeiten die diesem Ansatz folgen wird das gemeinsame Fermi-Niveau selbstkonsistent bestimmt. Dies kann allerdings zu numerischen Problemen führen [Con67, MMSM86].

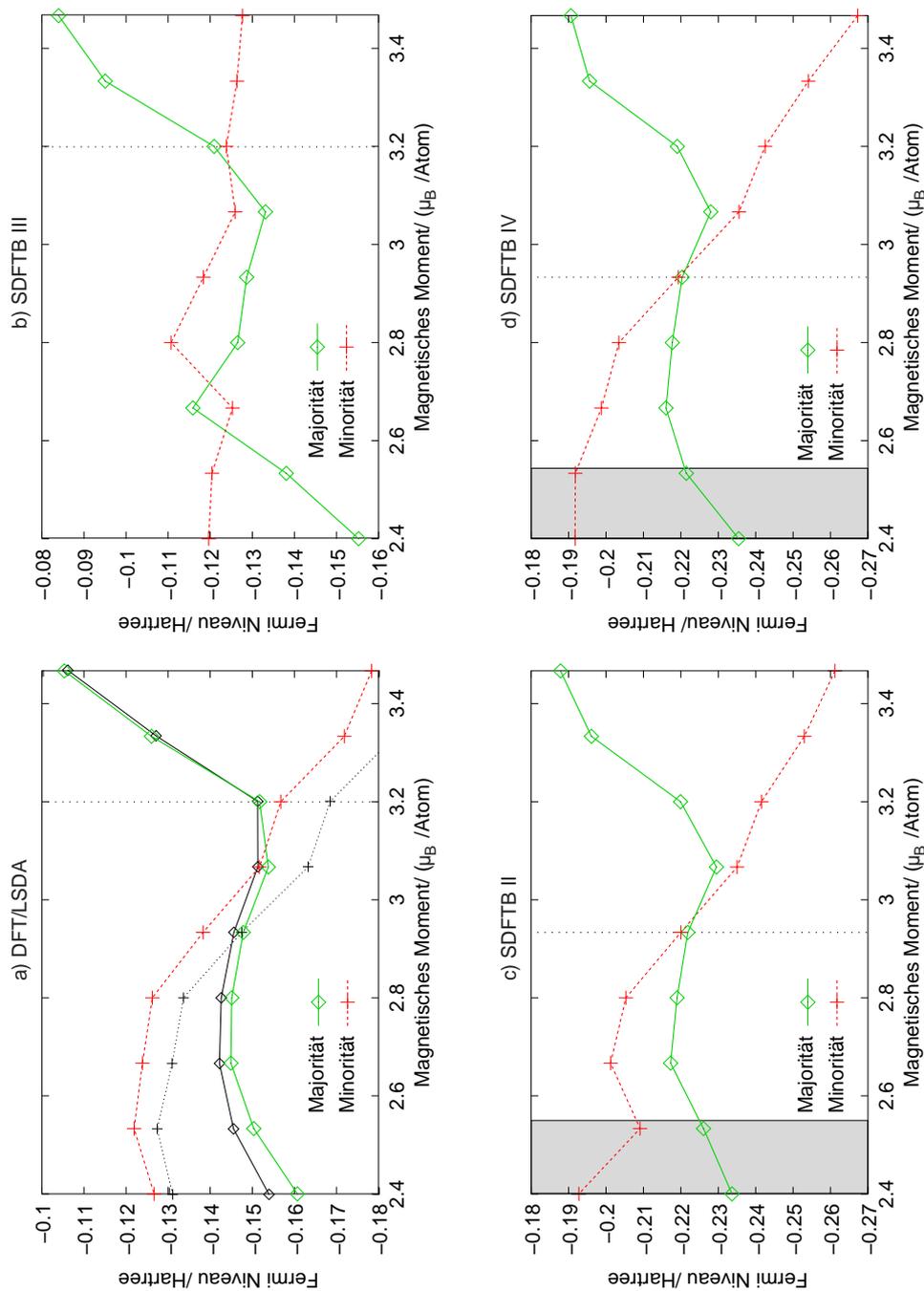


Abbildung 4.10: Fermi-Niveau eines bcc Gitterausschnitts aus 15 Eisenatomen aufgetragen über dem magnetischen Moment pro Atom. Die mit spinpolarisiertem DFTB gefundenen Geometrie wurde für alle Rechnungen verwendet und festgehalten. Teilfigur a: Ergebnis einer DFT Rechnung in LSDA; die Kurven am Gleichgewichtsabstand in LSDA sind in schwarz mit kleinen Symbolen gezeichnet. Teilfigur b: Ergebnis einer spinpolarisierten DFTB Rechnung mit einem Hubbard U unter Verwendung des Hamiltonoperators 1.71; Teilfiguren c und d: Ergebnis einer spinpolarisierten DFTB Rechnung mit dreimpulsabhängigen Hubbard U 's unter Verwendung des Hamiltonoperators 1.71 (c) bzw. 1.69 (d). Die Abkürzungen SDFTB II, SDFTB III, SDFTB IV entsprechen denen aus Kapitel 2.

Fermi-Niveau

Zusätzlich zu dem DFT/LSDA Ergebnis sind in Abbildung 4.10 die Fermi-Niveaus der Majoritäts- und Minoritäts-Spinträger aus SDFTB Ergebnissen, Teilabbildungen 4.10b bis 4.10d, gezeigt. Die magnetischen Momente für die das Minimum der Gesamtenergie erreicht wird sind jeweils durch eine gestrichelte senkrechte Linie im Diagramm angezeigt. Dabei ist zu beachten, daß die Clustergeometrie festgehalten wurde. Es wurde die in SDFTB erhaltene Geometrie verwendet. Dies macht sich im Falle der DFT/LSDA Rechnung dadurch bemerkbar, daß das Minimum der Gesamtenergie nicht wie im Falle voller Relaxation bei $2.93 \mu_B/\text{Atom}$, sondern bei $3.2 \mu_B/\text{Atom}$ angenommen wird obwohl die Fermi-Niveaus deutlich verschieden sind. In einer Rechnung mit der voll relaxierten DFT/LSDA Geometrie findet man hingegen identische Fermi-Niveaus am Minimum der Gesamtenergie bei dann $2.93 \mu_B/\text{Atom}$, die Kurven werden verschoben. Die zu dieser optimalen Geometrie in DFT/LSDA gehörenden Fermi-Niveaus sind in Abbildung 4.10a in schwarz eingezeichnet. Für die folgende Diskussion macht es keinen Unterschied welche Kurven betrachtet werden da die qualitativen Eigenschaften erhalten bleiben.

Beim Vergleich der mit dem Vorgehen SDFTB III, siehe Kapitel 2 zur Bezeichnungsweise, erhaltenen Kurve in Abbildung 4.10b mit dem DFT/LSDA Resultat aus Abbildung 4.10a stellt man qualitative Differenzen fest. Im diesem mit einem Hubbard U erzielten SDFTB Ergebnis findet man statt einem zwei Schnittpunkte der beiden Fermi-Niveaus. Auch der Verlauf der Kurven bei Änderung des magnetischen Momentes unterscheidet sich durch seine Flachheit zwischen den Schnittpunkten deutlich vom DFT/LSDA Ergebnis. Es ist allerdings unwahrscheinlich, daß diese Unterschiede durch die festgehaltene Geometrie induziert werden. Diese machte sich in der DFT/LSDA Rechnung dadurch bemerkbar, daß das Minimum der Gesamtenergie bei einem magnetischen Moment mit deutlich unterschiedlichen Fermi-Niveaus angenommen wurde. Das ist hier nicht der Fall. Weiterhin hatte die festgehaltene Geometrie in der DFT/LSDA Rechnung auch nur eine Verschiebung der Kurven ohne Änderung ihres Verlaufs zur Folge.

Die Verläufe der beiden mit dreimpulsabhängigen Hubbard U 's berechneten Kurven, Abbildungen 4.10c und 4.10d, sind hingegen in sehr guter qualitativer Übereinstimmung mit dem DFT/LSDA Ergebnis. Man findet genau einen Kreuzungspunkt im betrachteten Bereich und auch die Krümmungen sind vergleichbar. Da sich in der Änderung des Fermi-Niveaus direkt die Änderung des elektronischen Potentials widerspiegelt ist die qualitative Übereinstimmung mit dem DFT/LSDA Ergebnis ein weiterer Hinweis darauf, daß eine Berücksichtigung der unterschiedlichen Hubbard U 's für die korrekte Beschreibung von Übergangsmetallsystemen notwendig ist. Hier ist allerdings anzumerken, daß die beiden Datenpunkte im grau hinterlegten Bereich auf schlechter konvergierten Ergebnissen beruhen als die anderen Datenpunkte⁹.

Im Gegensatz zum unendlich ausgedehnten Festkörper ist der Absolutwert des Fermi-Niveaus eines Clusters eine im Prinzip experimentell zugängliche Größe. Beim Vergleich dieser Absolutwerte in Abbildung 4.10 stellt man eine starke Änderung durch die Berücksichtigung dreimpulsabhängiger Hubbard U 's fest. Während das Fermi-Niveau in der DFT/LSDA Rechnung im Bereich von etwa -0.14 H liegt, verschiebt es sich in den SDFTB Rechnungen, Abbildung 4.10c und 4.10d, auf etwa -0.22 H. Die Erklärung hierfür liegt, wie schon in Kapitel 2 bemerkt, direkt in den Diagonalelementen des Hamiltonoperators. Die zu den d-Elektronen gehörenden Diagonalelemente werden in erster Näherung um die Differenz zwischen U_d und U_s , siehe Anhang C, relativ zum in Abbildung 4.10b gezeigten Fall eines Hubbard U 's nach unten verschoben. Dies überträgt sich direkt auf das Fermi-Niveau.

Diese doch recht starke Verschiebung ist jedoch im Lichte anderer Ergebnisse zu sehen. Während man mit der $X\alpha$ Näherung ein Fermi-Niveau von etwa -0.2 H erhält [YJS⁺81] findet man in neueren DFT Rechnungen mit einem anderen LSDA Funktional ein Fermi-Niveau von etwa -0.15 H [LCD84]. Dies zeigt, daß der genaue Wert des Fermi-Niveaus durchaus von den numerischen Details und dem Austausch-Korrelations Funktional der Berechnung abhängt. Aus experimentellen Photoelektronenspektren entnimmt man vertikale Elektronenaffinitäten von etwa 1.3 bis 2.2 eV für Cluster im Größenbereich von 3 bis 24 Atomen

⁹Für die hier präsentierten Ergebnisse wurde ansonsten eine Konvergenz von mindestens 10^{-8} Hartree in der Gesamtenergie und eine Konvergenz von mindestens 10^{-3} Elektronen in der Ladungsänderung erreicht. Bei den DFT/LSDA und SDFTB Rechnungen dieses Kapitels wurde eine Fermi-Verbreiterung verwendet, ohne diese ist bei den auftretenden Mehrfachentartungen am HOMO keine Konvergenz zu erreichen.

[WCF95]. Es kann also vermutet werden, daß auch die Fermi-Niveaus aus den DFT Rechnungen relativ große Abweichungen zum Experiment aufweisen¹⁰. Daher kann aus dieser Verschiebung allein nicht auf ein generelles Defizit der Beschreibung mit der spinpolarisierten DFTB Methode geschlossen werden.

In den Abbildungen 4.10c und 4.10d werden schließlich die Fermi-Niveaus in Abhängigkeit vom magnetischen Moment für die beiden Hamiltonoperatoren der Gleichungen 1.69 und 1.71, also mit und ohne strikte Einzentrennäherung für die Spinpolarisationsbeiträge, verglichen. Im Bereich der gut konvergier-ten Datenpunkte (die Punkte für die nur eine weniger guter Konvergenz erreicht werden konnte sind grau hinterlegt, siehe oben) findet man keine qualitativen Unterschiede zwischen den beiden Kurven, sondern vielmehr quantitative Übereinstimmung. Die Änderungen der Energien sind kleiner als 0.002 H.

Elektronischen Zustandsdichte

Der Vergleich der Fermi-Niveaus in diesem Abschnitt 4.4.4 lieferte vor allem Aufschluß über die Beschreibung der Änderung der elektronischen Potentiale für Majoritäts- und Minoritäts-Spinträger bei Änderung des magnetischen Momentes. Allerdings lassen sich aus diesen Daten keine Rückschlüsse über die gesamte Elektronenstruktur ziehen da das Fermi-Niveau eine skalare Größe ist. Ein detaillierterer Einblick, ohne die räumliche Elektronenstruktur Orbital für Orbital zu analysieren, läßt sich aus der elektronischen Zustandsdichte gewinnen.

In Abbildung 4.11 sind für den betrachteten Fe₁₅ Cluster die elektronischen Zustandsdichten berechnet mit DFT/LSDA und SDFTB gezeigt. Diese wurden durch Verbreiterung der Kohn-Sham Einteilchenenergien mit einer Gaußfunktion der Breite 0.2 eV, entsprechend 0.007 H, erhalten. Wegen des Unterschiedes in der absoluten Lage des Fermi-Niveaus wurden die Kurven so verschoben, daß das Fermi-Niveau bei Null liegt. Wie man am mit "1" bezeichneten Maximum der Zustandsdichte erkennt ist die Gesamttiefe (Energiedifferenz zwischen "1" und dem Fermi-Niveau) des SDFTB Eigenwertspektrums um etwa 0.5 eV geringer als die des DFT/LSDA Eigenwertspektrums. Dies korrespondiert damit, daß die Valenzbandbreite der DFTB Bandstruktur des Festkörpers geringer ist als die der DFT Referenz, siehe Abschnitt 4.3. Dies äußert sich weiterhin in einer Stauchung des Spektrums, die bei der gewählten Verbreiterung dazu führt, daß Strukturen die in der DFT/LSDA Zustandsdichte gerade noch unterscheidbar sind in der SDFTB Zustandsdichte ununterscheidbar werden, was z. B. an den mit "4" und "9" bezeichneten Maxima erkennbar wird.

Die Grundlegende Struktur der Zustandsdichte bleibt jedoch erhalten und ist in guter Übereinstimmung mit der DFT/LSDA Vergleichsrechnung. Insbesondere die Lage des Fermi-Niveaus relativ zu den Maxima "5" und "9" stimmt überein. Die Zusammensetzung der molekularen Orbitale aus den atomzentrierten Basisfunktionen wurde in [YJS⁺81] ausführlich untersucht. In Übereinstimmung mit dieser Analyse findet man durch Betrachtung der SDFTB Mulliken-Populationen per Eigenzustand:

- Die Maxima "1" und "6" resultieren aus einem einzigen Eigenwert. Das zugehörige molekulare Orbital ist eine Linearkombination aus der 4s Basisfunktion des Zentralatoms des Clusters und 4s Basisfunktionen der anderen Atome. Beiträge von Basisfunktionen mit anderen Drehimpulsen gibt es nur von den äußeren Atomen. Diese sind um eine Größenordnung geringer als die Beiträge der 4s Basisfunktionen. Auch dies stimmt qualitativ mit der Referenz [YJS⁺81] überein.
- Für das mit "2" bezeichnete Maximum in Abbildung 4.11 findet man einen Übergang von Molekülorbitalen die ausschließlich aus den 4p Basisfunktionen des Zentralatoms und Funktion der äußeren Atome gebildet werden zu Molekülorbitalen die ausschließlich aus 3d Basisfunktionen des Zentralatoms und Basisfunktionen der anderen Atome gebildet werden.
- Dieses Bild ändert sich für die mit "3" und "8" bezeichneten Maxima. Hier findet man einen vernachlässigbaren Beitrag des Zentralatoms zu den entsprechenden Molekülorbitalen. Sie werden

¹⁰Probleme mit der Interpretation der Kohn-Sham Eigenwerte als physikalische Einteilchenenergien sollen hier unberücksichtigt bleiben.

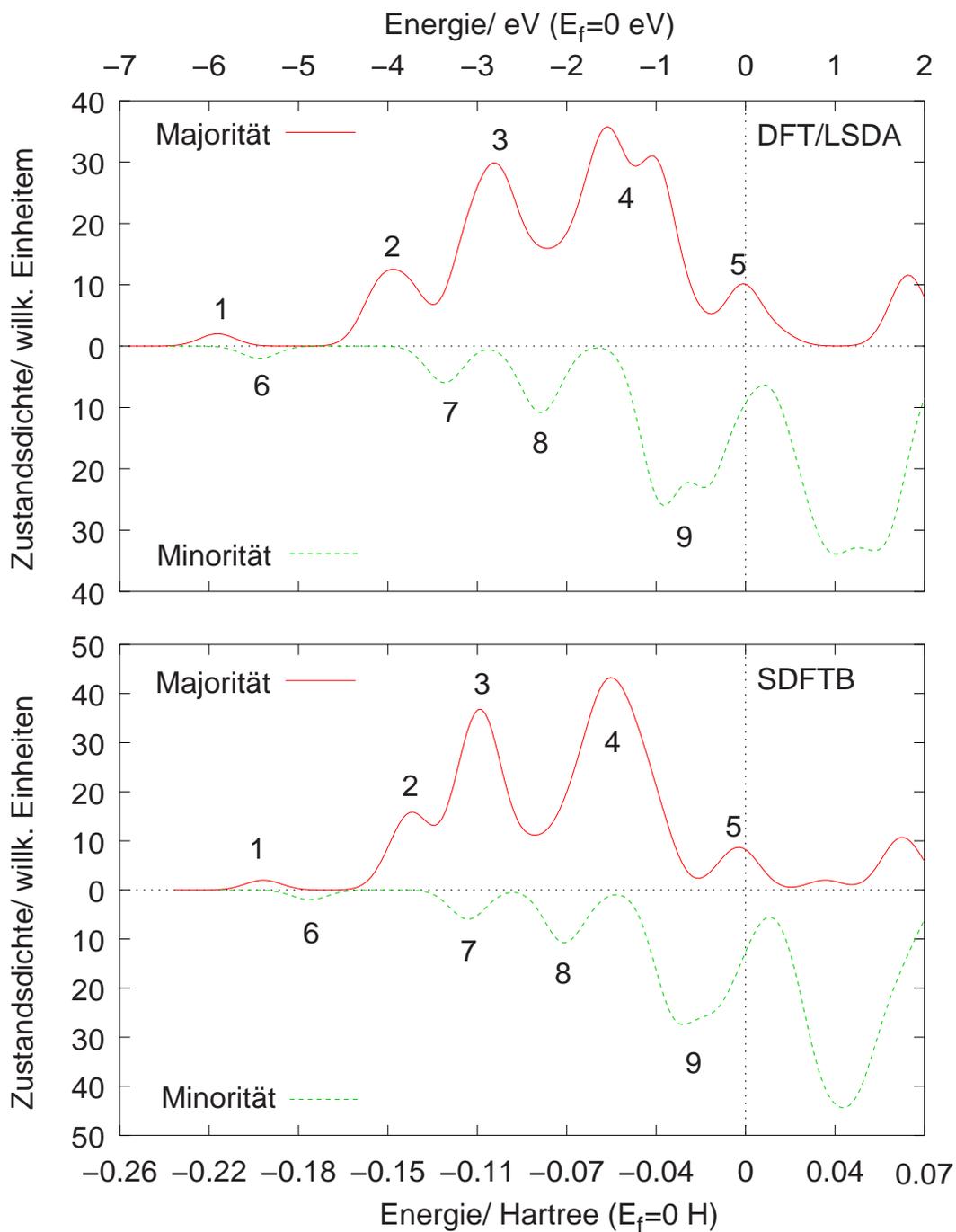


Abbildung 4.11: Elektronische Zustandsdichten für einen bcc Gitterausschnitt mit 15 Eisenatomen berechnet mit DFT/LSDA und SDFTB. Die Zustandsdichte der Minoritätsträger wurde nach unten gezeichnet. Die Zustandsdichten wurden so verschoben, daß das Fermi-Niveau bei 0 H liegt.

hauptsächlich durch die 3d Basisfunktionen der 14 äußeren Atome aufgespannt. Auch dies entspricht der Referenz und ist durch die Symmetrie des Clusters bedingt [YJS⁺81].

- Die Maxima “4” und “9” enthalten schließlich Molekülorbitale die durch Linearkombinationen aller Basisfunktionen gebildet werden.
- Auch für das mit “5” bezeichnete Maximum in der Zustandsdichte der Majoritäts-Spinträger läßt sich keine klare Zuordnung zu bestimmten Basisfunktionen oder Atomen treffen.

Ein signifikanter Unterschied zur $X\alpha$ Vergleichsrechnung [YJS⁺81] tritt jedoch mit der Existenz des mit “7” bezeichneten Maximums in der Zustandsdichte der Minoritäts-Spinträger auf. Dieses wird in [YJS⁺81] nicht beschrieben. Das Maximum ist von der Zusammensetzung, die für den niederenergetischen Teil von “2” in der Zustandsdichte der Majorität im SDFTB Ergebnis gefunden wird. In der in Abbildung 4.11 gezeigten DFT/LSDA Zustandsdichte ist dieses Maximum jedoch in Übereinstimmung mit dem SDFTB Resultat vorhanden, was weiterhin in Übereinstimmung mit neueren DFT Rechnungen für das gleiche System ist [LCD84]. Es kann somit davon ausgegangen werden, daß dieser Unterschied Ausdruck verschiedener Approximationen für das Austausch-Korrelations Funktional oder verschiedener numerischer Behandlung (in [YJS⁺81] wird eine Atomsphären-Näherung verwendet während in [LCD84] weniger starke Approximationen Verwendung finden) ist.

Das HOMO_↑ der Majoritäts-Spinträger ist in der spinpolarisierten DFTB Rechnung mit einem Elektron besetzt und dreifach entartet während HOMO_↓ nicht entartet ist. Dies entspricht dem DFT/LSDA Ergebnis für das gleiche magnetische Moment sowohl bei der hier verwendeten festgehaltenen als auch bei freigegebener Geometrie des Clusters.

In der $X\alpha$ Rechnung [YJS⁺81] erhält man ein magnetisches Moment von nur $2.7 \mu_B/\text{Atom}$ während [LCD84] $2.9 \mu_B/\text{Atom}$ ergibt. Dies zeigt noch einmal die starke Empfindlichkeit der Berechnung von den verwendeten Dichtefunktionalen und eventuellen numerische Näherungen, die natürlich die Matrixelemente des DFT Hamiltonoperators beeinflussen. Auch in [YJS⁺81] findet man einen metallischen Grundzustand, HOMO_↑ hat e_g Symmetrie und ist mit einem Elektron besetzt während HOMO_↓ dreifach entartet (t_g Symmetrie) und mit zwei Elektronen besetzt ist.

4.5 Ergebnisse für Cluster bis Fe_{32}

Dieser Abschnitt dient zwei Zwecken. Zum einen sollen die SDFTB Ergebnisse bis einschließlich Fe_{17} präsentiert werden. Diese können mit den Ergebnissen der DFT/PSP Literaturreferenz sowie mit eigenen DFT/LSDA Rechnungen verglichen werden, so daß sich ein sehr viel besserer Überblick über die Leistungsfähigkeit der spinpolarisierten DFTB Methode ergibt. Insbesondere konnte in dem vorausgehenden Abschnitt 4.4 an kleinen Clustern noch nicht gezeigt werden, wie gut die Energiebewertung der Cluster mit der spinpolarisierten DFTB Methode im Vergleich zur DFT ist.

Zum anderen ist aus dem Experiment bekannt, daß in dem Größenbereich bis Fe_{32} mehrere energetisch sehr stabile Cluster liegen und das die magnetischen Momente teilweise stark variieren. Hier soll versucht werden diese Cluster zu identifizieren und wenn möglich Korrelationen zwischen Struktur und magnetischen und elektronischen Eigenschaften aufzuzeigen.

In dem vorhergehenden Abschnitt 4.4 dieses Kapitels wurden verschiedene Vorgehensweisen innerhalb der spinpolarisierten DFTB Methode im Hinblick auf ihren Einfluß auf die Beschreibung magnetischer und elektronischer Eigenschaften untersucht. Diese Ergebnisse begründen folgende Wahl für den Rest dieses Kapitels:

- Es wird die im Kapitel 4.3 und im Anhang E beschriebene Integraltabelle für den Hamiltonoperator nullter Ordnung beruhend auf einer $3d^7 4s^1$ Konfiguration des zugrunde liegenden Pseudoatoms mit den Kompressionsradien $r_0^{Basis} = 3.2 a_B$ und $r_0^{Dichte} = 14 a_B$ verwendet.
- Es werden drehimpulsabhängige Hubbard U 's verwendet. Dabei ist das Hubbard U der 4p Elektronen gleich dem der 4s Elektronen.

- Es wird der Hamiltonoperator aus Gleichung 1.69 verwendet.

Zum Vergleich sollen, wie schon im vorhergehenden Teil dieses Kapitels, die DFT/PSP Literaturreferenz [DAR⁺01], auf die im folgenden nur noch als DFT/PSP Bezug genommen werden soll, sowie eine eigene DFT/LSDA Rechnung unter Berücksichtigung aller Elektronen herangezogen werden.

4.5.1 Clusterstrukturen bis Fe₁₇

In Abbildung 4.12 sind in der GA Suche gefundene energetisch günstige Clusterstrukturen bis zu 17 Eisenatomen gezeigt. Neben den magnetischen Momenten sind auch die Bindungsenergien angegeben, wobei diese im Falle der SDFTB und der DFT/LSDA Resultate auf das Atom in 3d⁷4s¹ Konfiguration bezogen sind (der Energieunterschied zum 3d⁶4s² Atom kann dem Anhang E entnommen werden). Die Bezeichnung der Cluster entspricht dem schon in Abbildung 4.3 verwendeten Schema, tatsächlich sind die Strukturen und magnetischen Momente bis Fe₁₁ identisch mit den schon in Abschnitt 4.4 präsentierten Ergebnissen.

Beim Vergleich zu den voll-selbstkonsistenten KS-DFT Resultaten sind drei Parameter von Interesse: die gefundenen Strukturen an sich, die ihnen zugeordneten magnetischen Momente und die Bindungsenergien bzw. die relative Energetik innerhalb einer Clustergröße. Für die in Abbildung 4.12a angegeben, energetisch günstigsten in der DFTB basierten GA Suche gefundenen Isomere findet man eine sehr gute Übereinstimmung der gefundenen Strukturen zur DFT/PSP Literaturreferenz. Einzig im Falle von Fe₁₄ wird in der DFTB basierten GA Suche eine Struktur gefunden die sich im zweiten Schritt des Suchalgorithmus unter voller Berücksichtigung der Spinpolarisation, siehe Abschnitt 4.4, als günstiger als die in der DFT/PSP Referenz gefundene beste Struktur entpuppt und dort auch nicht beschrieben wird. Diese Struktur besteht aus zwei Sechsringen, einem Zentralatom zwischen den Ringen auf der Achse und einem Atom welches eine Kappe bildet. Die energetisch günstigste Struktur mit 15 Atomen geht aus ihr durch Hinzufügen eines weiteren kappenden Atoms hervor. In sofern ist diese neue Struktur keineswegs außergewöhnlich, sondern reiht sich direkt in das Wachstumsmuster der aus der DFT/PSP Referenz bekannten Strukturen ein.

Diese neue Struktur muß auch im Zusammenhang mit der Energetik der in Abbildung 4.12b angegebenen energetisch ungünstigeren Isomere und den DFT/LSDA Ergebnissen gesehen werden. Die DFT/LSDA Rechnung zeigt, daß die neue Struktur 14.1 auch in voll-selbstkonsistenter DFT energetisch im selben Bereich wie die beiden in der DFT/PSP Literaturreferenz beschriebenen Strukturen 14.2 und 14.3 liegt. Weiterhin stimmen auch die beiden DFT Rechnungen nicht in der energetischen Reihenfolge der beiden Strukturen 14.2 und 14.3 überein. Somit ist die Struktur 14.1 auch vom energetischen Standpunkt plausibel. Es wird aber auch deutlich, daß Energieunterschiede im Bereich von 0.01 eV/Atom für Eisencluster im allgemeinen noch nicht signifikant sind.

Für die energetisch weniger günstigen Isomere, Abbildung 4.12b, stellt man weitere Unterschiede zwischen den SDFTB und den DFT/PSP Ergebnissen fest. Im Falle der Fe₁₁ Isomere werden statt der energetisch zweitbesten Struktur der Referenz zwei sehr ähnliche Strukturen gefunden, die in der Abbildung mit 11.3 und 11.4 bezeichnet werden. Sie liegen energetisch um 0.02 eV/Atom bzw. 0.03 eV/Atom höher als die auch in der DFT/PSP Arbeit gefundene Struktur 11.2 der Abbildung. Dies deckt sich mit der DFT/LSDA Rechnung. Die energetisch beste Struktur 11.1 ist mit einer Energiedifferenz von 0.12 eV/Atom klar von der Struktur 11.2 der Abbildung abgesetzt, was durch die DFT Ergebnisse bestätigt wird.

Die Strukturen 12.2 und 12.3 werden mit spinpolarisiertem DFTB und mit DFT/LSDA als iso-energetisch eingestuft, während in der DFT/PSP Referenz ein kleiner Unterschied zugunsten von 12.3 gefunden wird. Die energetisch günstigste Struktur 12.1 ist hingegen wieder deutlich von diesen getrennt, mit SDFTB findet man eine Energiedifferenz von 0.06 eV/Atom was der Größenordnung in den DFT Rechnungen, 0.07 eV/Atom bzw. 0.09 eV/Atom, entspricht.

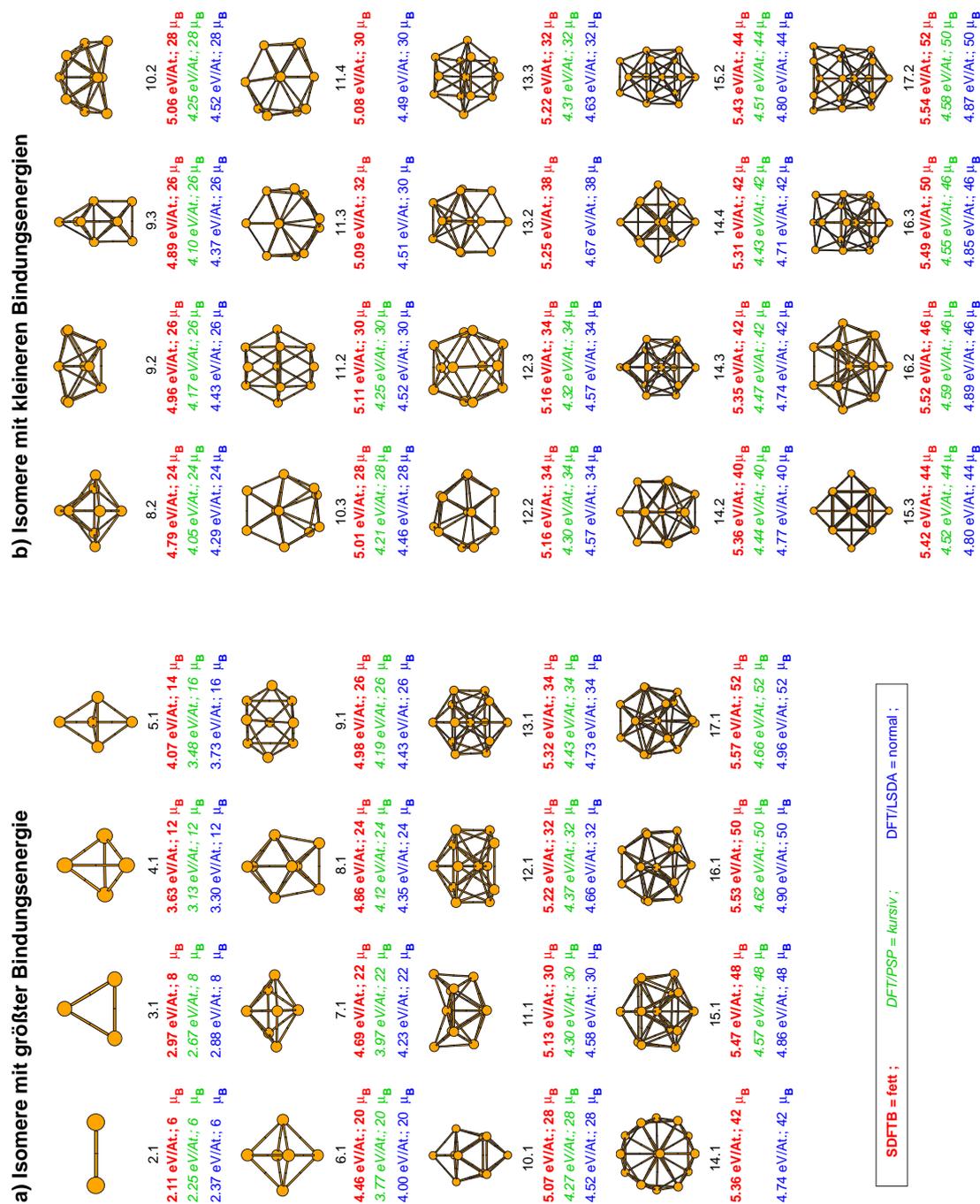


Abbildung 4.12: Übersicht über in der GA Suche gefundenen energiegiinstige Clusterstrukturen bis einschließlich Fe_{17} . Die mit der spinpolarisierten DFTB Methode erzielten Ergebnisse werden mit den Ergebnissen der DFT/PSP Referenz [DAR⁺01] und eigenen DFT/LSDA Resultaten verglichen. Angegeben sind die Bindungsenergien und die totalen magnetischen Momente.

Für Fe_{13} wird in der DFTB gestützten GA Suche, dem ersten Schritt des in Abschnitt 4.4 dargestellten Vorgehens, die in der DFT/PSP Referenz erwähnte energetisch zweitgünstigste Struktur nicht gefunden. Diese ergibt sich aus der Struktur 13.1 in Abbildung 4.12a durch Verdrehung eines Ringes um die fünfzählige Achse, so daß die Atome beider Ringe direkt übereinander stehen. Auch in der spinpolarisierten DFTB Rechnung ist diese Struktur nicht stabil, sie ist vielmehr ein Sattelpunkt welcher auf die energiegünstigste Struktur 13.1, den Ikosaeder, zurückführt.

Auch bei den anderen energetisch ungünstigeren Isomeren mit 13 Atomen ergeben sich Abweichungen. Die Struktur 13.2 aus der DFTB Suche findet keine Erwähnung in der DFT/PSP Referenz, allerdings stimmt die relative Energetik dieser Struktur bezogen auf 13.1 mit der DFT/LSDA Rechnung überein. Der auch in der DFT/PSP Referenz beobachtete Anti-Kuboktaeder ist mit einer Bindungsenergie-differenz von 0.1 eV/Atom zum Ikosaeder energetisch deutlich ungünstiger, was wieder im Einklang sowohl mit der DFT/PSP Literaturreferenz als auch mit der DFT/LSDA Rechnung ist. Allerdings handelt es sich um ein sehr flaches lokales Minimum. Der bcc Gitterausschnitt aus der DFT/PSP Referenz, welcher dort 0.16 eV/Atom über 13.1 liegt, ist in der SDFTB Rechnung nicht stabil.

Während auf die für Fe_{14} gefundenen Clusterstrukturen schon weiter oben eingegangen wurde, werden im Falle von Fe_{15} alle in der DFT/PSP Arbeit beschriebenen lokalen Minima gefunden. Dabei sind die Strukturen 15.2 und 15.3 wieder als iso-energetisch anzusehen, die energetische Reihenfolge ist im SDFTB Ergebnis gegenüber DFT/PSP vertauscht, während die Strukturen in der DFT/LSDA Rechnung in den gewählten Einheiten exakt iso-energetisch sind.

Für Fe_{16} stimmt die relative Energetik für die drei hier betrachteten energetisch günstigen Isomere aus der SDFTB Rechnung mit den beiden DFT Rechnungen überein. Im Falle von Fe_{17} findet man einige energetisch eng benachbarte Isomere, von denen hier nur die beiden auch in der DFT/PSP Literaturreferenz beschriebenen Strukturen 17.1 und 17.2 in Abbildung 4.12 gezeigt sind.

Bei der Betrachtung der energetisch günstigsten in der DFTB Suche gefundenen Strukturen der Abbildung 4.12a ist festzustellen, daß sich um Fe_{13} herum eine klare Änderung der Clusterstrukturen zeigt. Während 12.1 und 13.1 fünfzählige Achsen besitzen, findet man für 14.1 und 15.1 sechszählige Achsen. Hier liegt also ein Übergang von ikosaedrischen Strukturen (13.1 ergibt sich durch Kappung eines Ringes aus 12.1) zu Strukturen mit anderer Symmetrie vor. Allerdings bleibt der Ikosaeder als Bauelement der energetisch weniger günstigen Clusterstrukturen 14.3 und 15.2 erhalten. Dabei handelt es sich um die energetisch günstigsten Lennard-Jones Strukturen, siehe Abschnitt 4.5.5.

Leistungsfähigkeit des Suchalgorithmus

Generell kann zum Suchalgorithmus, siehe Abschnitt 4.4, an dieser Stelle folgendes festgestellt werden. Die energetische Reihenfolge der in der GA Suche gefundenen Strukturen bestätigt sich meistens auch bei voller Berücksichtigung der Spinpolarisation, siehe auch [BPJS⁺02]. Im betrachteten Bereich von 2 bis 17 Atomen findet man nur für Fe_{12} eine andere Situation. Im Resultat der GA Suche ist die in Abbildung 4.12 mit 12.3 bezeichnete Struktur die energetisch günstigste. Die in der voll spinpolarisierten DFTB Rechnung dann als energetisch günstigste identifizierte Struktur 12.1 liegt 0.1 eV/Atom über dieser. Erst die Berücksichtigung der Spinpolarisationseffekte ergibt dann die im Einklang mit den DFT Resultaten stehende energetische Reihenfolge. Hier fällt allerdings auf, daß die beiden Strukturen ein um $2 \mu_B$ unterschiedliches magnetisches Moment aufweisen, welches für die geänderte Energetik verantwortlich sein könnte. Das dem nicht so ist kann man aus den Daten für 12.2 erkennen. Diese liegt in den vollspinpolarisierten Rechnungen iso-energetisch oder beinahe iso-energetisch zu 12.3, im GA Suchresultat ohne Spinpolarisation ist die Struktur 12.2 aber um 0.15 eV/Atom ungünstiger als 12.3.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß der in Abschnitt 4.4 dargestellte Algorithmus zum Auffinden energetisch günstiger Kandidatenstrukturen sehr gute Resultate liefert. Die Details der energetischen Reihenfolge können aber teilweise stark von den Spinpolarisationseffekten abhängen. Insbesondere zeigen die Daten für Fe_{12} auch, daß die relative Energetik starken Verschiebungen unterliegt.

4.5.2 Clusterstrukturen von Fe_{18} bis Fe_{32}

In den Abbildungen 4.13 und 4.14 sind die energetisch günstigsten in der GA Suche gefundenen Strukturen im Bereich Fe_{18} bis Fe_{32} gezeigt. Im allgemeinen sind die in Abbildung 4.14 gezeigten Strukturen energetisch etwas ungünstiger als die in Abbildung 4.13 gezeigten. Aufgrund der schon im vorherigen Abschnitt deutlich gewordenen Unsicherheit von mindestens 0.01 eV/Atom in der energetischen Bewertung sind sie aber oft als iso-energetisch anzusehen.

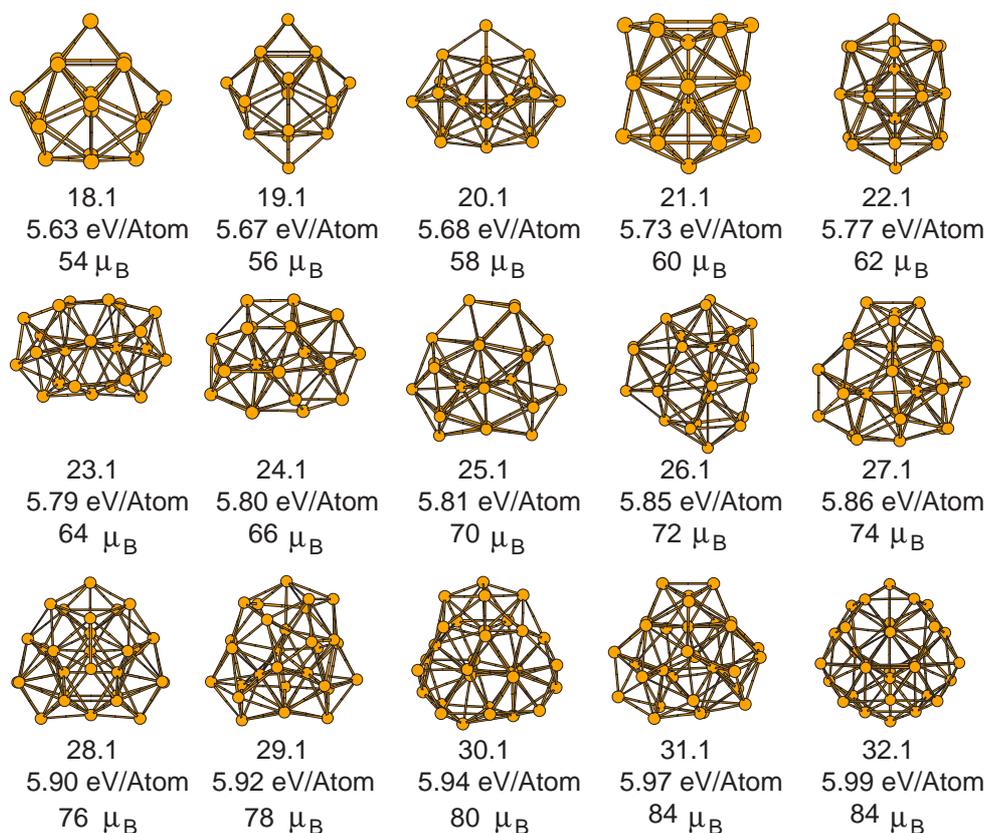


Abbildung 4.13: Energetisch günstigste gefundene Clusterstrukturen im Größenbereich Fe_{18} bis Fe_{32} . Angegeben ist die Bindungsenergie und das magnetische Moment.

Aus den beiden Abbildungen sind klare Wachstumspfade für die kleineren Cluster zu erkennen. Aus 18.1 entsteht die Struktur 19.1 direkt durch Hinzufügen eines Atoms. Bei 20.1 handelt es sich um eine Grundstruktur mit Icosaedersymmetrie (Doppelikosaeder, fünfzählige Achse horizontal) an die ein Atom angelagert ist. Der ikosaedrische Kern entspricht dabei dem energetisch günstigsten Lennard-Jones (LJ) Cluster mit 19 Atomen [WD97], diese Struktur ist allerdings im Falle der Eisencluster energetisch ungünstig [BPJS⁺02].

Das Hinzufügen eines weiteren Atoms zu 19.1 ermöglicht auch die Ausbildung von zwei Sechsringen im Cluster 20.2. Darin kann man wiederum die Struktur 15.1, siehe Abbildung 4.12, die mit einem Überbau aus fünf Atomen versehen ist, erkennen. Diese Struktur unterscheidet sich durch die sechszählige Symmetrie des unteren Teils deutlich von 20.1.

Die beiden Strukturen 21.1 und 21.2 realisieren die beiden offensichtlichen Möglichkeiten ein Atom zu 20.2 hinzuzufügen. In 21.1 werden drei Sechsringe gebildet, auf der sechszähligen Symmetrieachse befinden sich drei weitere Atome, von denen eines eine Kappe für einen Ring bildet. Diese Struktur 21.1 kann wiederum als aus einem Sechsring und 15.1 zusammengesetzt gedacht werden. Die Struktur 21.2 realisiert die zweite Möglichkeit, die Bildung eines Sechsrings und eines Fünfrings mit Kappen. Zwei weitere Atome befinden sich entlang der Achse, das Bauelement des Clusters 15.1 bleibt erhalten.

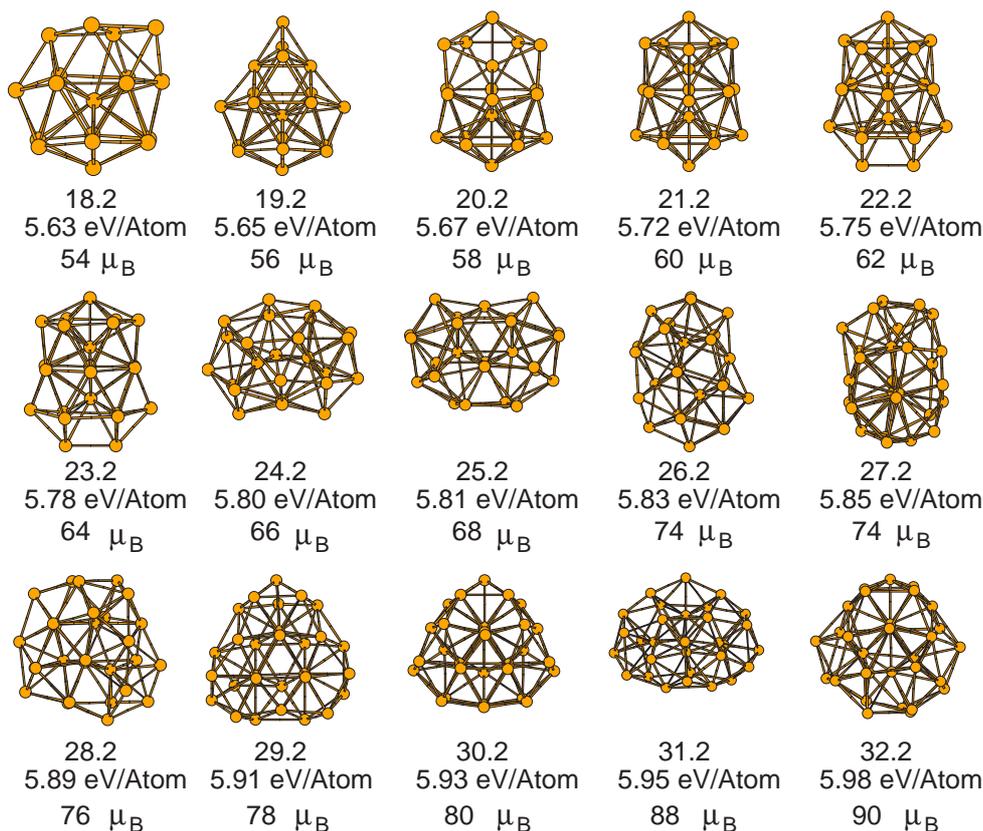


Abbildung 4.14: Weitere energetisch günstige Clusterstrukturen im Größenbereich Fe_{18} bis Fe_{32} . Angegeben ist die Bindungsenergie und das magnetische Moment. Diese Strukturen sind teilweise iso-energetisch zu den in Abbildung 4.13 gezeigten.

Entsprechend entstehen die Strukturen 22.1 und 22.2 direkt aus 21.1 und 21.2. Bei 22.1 liegen drei Sechsringe, von denen zwei Kappen tragen, vor. Zwei weitere Atome befinden sich auf der sechszähligen Achse. Diese Struktur kann als aus zwei Clustern des Typs 15.1, unter Berücksichtigung gemeinsamer Atome, bestehend angesehen werden. In 22.2 wurde dem den Sechsring abdeckenden Atom des Clusters 21.2 ein weiteres Atom beiseite gestellt was Ähnlichkeiten zu 16.1 ergibt. Während keine direkte Ähnlichkeit von 23.1 zu einer der früheren Strukturen erkennbar ist, findet man mit 23.2 eine Struktur die sowohl aus 22.1 als auch 22.2 durch Hinzufügen eines Atoms entstehen kann. In 23.2 sind drei Sechsringe realisiert, von denen einer mit einer einfachen und der anderen mit einer zweifachen Kappe versehen ist.

Dieser klare Evolutionspfad geht für die größeren Cluster verloren. Zwar ist z. B. in 25.1, 27.1 oder 29.1 ein struktureller Kern auf Basis der Struktur 20.1 erkennbar, jedoch treten mit 28.1 und 29.2 Cluster auf die deutlich von den anderen verschieden sind. Die Strukturen 28.1, 30.2 und 32.1 zeichnen sich durch Spiegelebenen aus, während die anderen Strukturen dieses Größenbereiches keine Symmetrieelemente erkennen lassen.

4.5.3 Bindungslängen und Schwingungsspektren

Die mit der spinpolarisierten DFTB Methode berechneten Bindungslängen entsprechen bis auf etwa 5 % den DFT Ergebnissen. Einzige Ausnahme ist das Dimer, für das man eine etwas größere Differenz zu DFT Daten findet. Hier wird mit SDFTB eine Bindungslänge von 2.18 Å berechnet während DFT Ergebnisse zwischen 2.02 Å (DFT/LSDA) und 1.96 Å (DFT/PSP) liegen. Alle theoretischen Bindungslängen sind allerdings in in einem 10 % Intervall um das Experiment, man findet dort Werte zwischen 1.87 Å [MS80] und 2.02 Å [PMSM82] für das in einer Edelgasmatrix eingebettete Dimer.

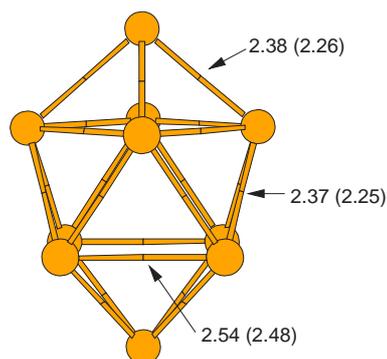


Abbildung 4.15: Bindungslängen der mit 10.1 bezeichneten Clusterstruktur in Å. In Klammern sind die Werte aus einer DFT/LSDA Rechnung [BPJS⁺02] angegeben.

Die Bindungslängen der Clusterstruktur 10.1 sind exemplarisch in Abbildung 4.15 angegeben. Man findet eine Übereinstimmung im oben angegebenen 5 % Intervall zu den in Klammern angegebenen DFT/LSDA [BPJS⁺02] Werten. Die DFT/PSP Literaturreferenz gibt für diesen Cluster ein Bindungslängenintervall von 2.27 Å bis 2.55 Å an, was ebenfalls mit den in der Abbildung gezeigten Daten kompatibel ist. Insgesamt kann also davon ausgegangen werden, daß nicht nur die Clusterformen sondern auch die mit SDFTB erhaltenen Bindungslängen der Eisencluster denen der DFT Referenz gut entsprechen.

Eine über die Bindungslängen hinausgehende Frage stellen die Schwingungsfrequenzen der Eisencluster dar. Experimentelle Schwingungsspektren sind nur für das Dimer und das Trimer bekannt. Es zeigt sich, daß DFT Ergebnisse in eher schlechter Übereinstimmung mit diesen sind, die Frequenzen sind in der Rechnung um 150 bis 200 cm^{-1} zu groß, die Berücksichtigung von Gradientenkorrekturen im Rahmen der GGA ergibt keine qualitative Verbesserung [CJS97]. Dies findet man auch in den mit der spinpolarisierten DFTB Methode erzielten Ergebnissen.

Allerdings kann man natürlich die SDFTB Ergebnisse mit DFT/LSDA Ergebnissen [BPJS⁺02] vergleichen. Auch dies soll wieder exemplarisch für die Clusterstruktur 10.1 in Tabelle 4.2 geschehen. Man erkennt deutlich, daß eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen den beiden Ergebnissen vorhanden ist. Die bei weitem größte Infrarotintensität wird in beiden Fällen für Frequenzen von über 300 cm^{-1} berechnet. Allerdings ist das gesamte mit SDFTB berechnete Spektrum im Vergleich zu den DFT/LSDA Werten um etwa 10 bis 35 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Es ist also davon auszugehen, daß die Krümmung der SDFTB Potentialhyperfläche der in DFT Rechnungen gefundenen ähnlich ist, wenn auch keine genaue Übereinstimmung vorliegt.

4.5.4 Bindungsenergien und magnetische Momente

In Abbildung 4.16 sind die Bindungsenergien der energetisch günstigsten Cluster (d. h. der Cluster mit den größten Bindungsenergien) aus den Abbildungen 4.12 und 4.13 gezeigt. Die mit der spinpolarisierten DFTB Methode erhaltenen Bindungsenergien sind im allgemeinen deutlich größer als die mit DFT berechneten, allerdings besteht auch zwischen den DFT/PSP und den DFT/LSDA Ergebnissen ein Unterschied im Bereich 0.2 eV/Atom bis 0.3 eV/Atom. Beim Dimer findet man noch eine recht gute Übereinstimmung der Bindungsenergien. Danach wird die Differenz zu den DFT Ergebnissen schnell größer, bis die Kurven ab etwa Fe_{12} wieder parallel verlaufen. Die Bindungsenergie des Festkörpers beträgt mit spinpolarisiertem DFTB, siehe Abschnitt 4.6 zu Details der Rechnung, 7.5 eV/Atom während man mit DFT/LSDA [KE99] (unter Verwendung der atomaren Totalenergie aus Anhang E) einen Wert von 6.6 eV /Atom erhält.

Hierfür kann es prinzipiell zwei Ursachen geben. Zum einen kann ein zu niedriger Absolutwert des repulsiven Paarpotentials zu einer Überschätzung der Bindungsenergie (sogenanntes *overbinding*) führen. Dies ließe sich durch eine Parallelverschiebung des im Anhang E angegebenen Paarpotentials beheben, die inter-atomaren Kräfte ändern sich durch eine solche nicht. Allerdings erhöht sich dann die Reichweite

SDFTB		DFT/LSDA [BPJS ⁺ 02]	
Frequenz/ cm ⁻¹	Intensität/ (D/Å ²)	Frequenz/ cm ⁻¹	Intensität/ (D/Å ²)
153	0.01	143	0.00
153	0.01	143	0.00
162	0.00	151	0.00
162	0.00	152	0.00
164	0.00	160	0.00
164	0.00	162	0.00
180	0.00	165	0.00
186	0.00	168	0.00
207	0.00	171	0.00
207	0.00	187	0.00
229	0.02	214	0.00
233	0.00	231	0.00
233	0.00	232	0.00
299	0.00	261	0.00
299	0.00	261	0.00
321	0.00	269	0.04
321	0.00	270	0.04
321	0.00	282	0.00
321	0.00	282	0.00
345	0.00	316	0.08
353	0.30	316	0.08
353	0.30	318	0.01
372	0.32	322	0.08
375	0.00	340	0.00

Tabelle 4.2: Schwingungsfrequenzen und Infrarotintensitäten der Clusterstruktur 10.1 berechnet mit der spinpolarisierten DFTB Methode und mit DFT/LSDA [BPJS⁺02]. Für die Berechnung der Schwingungsintensitäten in SDFTB wurde eine Dipolnäherung basierend auf den Mulliken-Populationen benutzt.

des repulsiven Potentials wenn ein, im Hinblick auf Schwingungsspektren, möglichst glatter Übergang zu Null gewünscht wird. Diese Reichweitenerhöhung kann dann zu Problemen führen, wenn nicht nur nächste Nachbarn sondern auch übernächste Nachbarn in den Bereich des Repulsivpotentials geraten. Weiterhin stellt man fest, daß sich für das Dimer im Vergleich zu den DFT Rechnungen im spinpolarisierten DFTB sogar etwas zu niedrige Bindungsenergien ergeben. Dies zeigt das zumindest der Absolutwert im Bereich der Dimer-Bindungslänge recht gut ist.

Ein Hinweis auf eine weitere mögliche Ursache für die Überschätzung der Bindungsenergie ergibt sich aus der Betrachtung der mittleren Koordinationszahl eines Atoms im Cluster. Hier findet man für Fe₁₀ eine mittlere Koordinationszahl von 4.8, für Fe₁₂ eine von 6.00 und schließlich für Fe₁₇ eine von 6.59, d. h. ab etwa Fe₁₂ ändert sich die mittlere Koordinationszahl kaum noch mit zunehmender Clustergröße während sie zuvor stark ansteigt. Hier kann also auch ein von der Koordinationszahl abhängiger Effekt, der mit der Vernachlässigung der Dreizentren- und Kristallfeldtermen in der DFTB Methode oder der Vernachlässigung von Korrelationseffekten durch den approximativen Energieausdruck verbunden ist, vorliegen. Dies ist mit den verfügbaren theoretischen Werkzeugen aber nicht abschließend zu klären.

In allen drei Kurven der Abbildung 4.16 findet man jedoch, wenn man den Bereich stark zunehmender Bindungsenergien bis etwa Fe₁₀ aus der Betrachtung ausschließt, bei 15 Atomen eine auffällige Änderung der Steigung in der ansonsten monoton zunehmenden Bindungsenergiekurve. Diese deutet darauf hin, daß es sich bei dem energetisch günstigsten Fe₁₅ Isomer um eine energetisch besonders stabile Struktur handelt. In diesem Zusammenhang wird auch von energetisch magischen Clustergrößen gesprochen

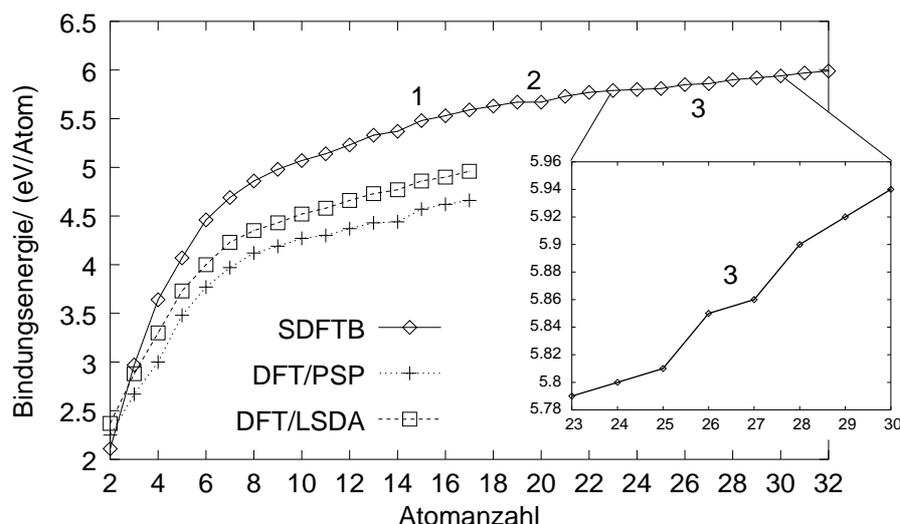


Abbildung 4.16: Bindungsenergien für die energetisch günstigsten Cluster der Abbildungen 4.12 und 4.13 aus den SDFTB, DFT/PSP und DFT/LSDA Rechnungen. Der Bereich von Fe_{23} bis Fe_{30} ist zusätzlich vergrößert dargestellt. Änderungen der Steigung die auf besonders stabile Strukturen hindeuten sind gekennzeichnet.

[BPJS⁺02]. In den mit der spinpolarisierten DFTB Methode berechneten Daten findet man einen solchen Sprung der Steigung auch bei Fe_{19} was ebenfalls mit DFT Ergebnissen übereinstimmt [BPJS⁺02]. Im Bereich von Fe_{26} befindet sich ein weiterer Punkt, wie aus dem vergrößerten Kurvenabschnitt der Abbildung 4.16 hervorgeht.

Diese Identifikation energetisch magischer Cluster wird durch die Betrachtung der zweiten finiten Differenz der Gesamtenergien $\Delta_2 E$, Abbildung 4.17, unterstützt. Auch hier soll der Bereich bis etwa 10 Atomen aus der Betrachtung ausgenommen werden, alle drei Kurven zeigen hier keine Übereinstimmungen untereinander. Für die größeren Cluster findet man in allen Kurven bei 13 und 15 Atomen Maxima die besonders stabile Strukturen anzeigen. Wie schon erwähnt ist auch Fe_{19} eine magische Größe was sich ebenfalls in einem Maximum äußert. In der SDFTB Kurve ist weiterhin ein deutliches Maximum bei Fe_{26} und Fe_{28} erkennbar, was mit dem Punkt "3" in der Bindungsenergiekurve, Abbildung 4.16, übereinstimmt. Einen schwächer ausgeprägtes Maximum findet man bei Fe_{23} . Hier ist aber, auch aufgrund der umgebenden Datenpunkte, nicht klar ob es sich nicht um ein durch Ungenauigkeiten in den berechneten Energien bedingtes Maximum handelt.

Experimentelle Massenspektren deuten auf magische Strukturen mit 7, 13, 15, 19 und 23 Atomen hin [SWSS99]. Die theoretischen Daten sind also im allgemeinen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Feststellungen. Dabei ist jedoch zu beachten das die Experimente an geladenen Clustern durchgeführt wurden während in den theoretischen Literaturreferenzen [DAR⁺01, BPJS⁺02] und in dieser Arbeit neutrale Cluster behandelt werden. Dies kann natürlich zu Unterschieden, wie etwa den starken Maxima bei Fe_{26} und Fe_{28} und dem diffusen Maximum bei Fe_{23} welche nicht in guter Übereinstimmung mit dem Experiment sind, führen.

Die durchschnittlichen magnetischen Momente durch den Spinmagnetismus der energetisch günstigsten Cluster sind in Abbildung 4.18 gezeigt. Im gesamten Vergleichsbereich von Fe_2 bis Fe_{17} findet man eine gute Übereinstimmung der SDFTB mit den DFT/PSP Ergebnissen für die magnetischen Momente. Die einzigen Abweichungen ergeben sich für Fe_5 und Fe_{14} . Bei Fe_{14} wird die Abweichung durch das Vorhandensein einer neuen Struktur induziert, siehe Abschnitt 4.5.1. Beide Abweichungen betragen jedoch absolut gesehen nur $2 \mu_B$.

An diesen Differenzen, sowie an den Unterschieden für die Cluster 11.3 und 16.3 der Abbildung 4.12 zu den DFT Referenzen, läßt sich allerdings ablesen, daß man bei Verwendung der spinpolarisierten DFTB Methode von einem Fehlerbalken von $\pm 2 \mu_B$ im magnetischen Moment relativ zu DFT Berechnungen aus-

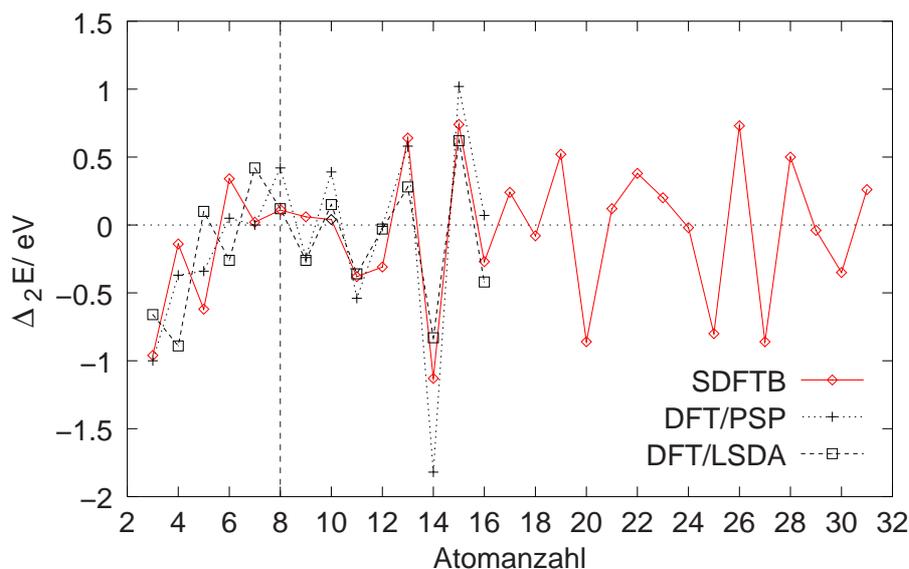


Abbildung 4.17: Zweite finite Differenz der Gesamtenergie $\Delta_2 E$ der energetisch günstigsten Cluster. Für die Endpunkte Fe_2 und Fe_{32} sind nur links- bzw. rechtsseitige Ableitungen definiert die bei Verwendung einer Dreipunktformel zur numerischen Differentiation gleich denen an den Stellen Fe_3 bzw. Fe_{31} sind. Diese Punkte liefern also keine Information.

gehen muß. Dies wird auch durch die Flachheit der Potentialhyperflächen bei Änderung des magnetischen Momentes bedingt. So beträgt die Energiedifferenz zwischen den magnetischen Momenten $2.67 \mu_B/\text{Atom}$ und $3.33 \mu_B/\text{Atom}$ des Fe_3 Clusters, dessen Energetik bei festgehaltener Geometrie schon in Abschnitt 4.4.2 diskutiert wurde, auch bei voller Relaxation nur 0.01 eV zu Gunsten des kleineren Momentes. Dies gibt allerdings auch das Intervall des kleinsten energetischen Abstandes im Größenbereich von Fe_2 bis Fe_{32} an.

Der Verlauf des magnetischen Momentes über den gesamten Größenbereich von Fe_2 bis Fe_{32} zeigt vor allem einen markanten Bereich. Das magnetische Moment sinkt ausgehend von seinem größten Wert von $3.33 \mu_B/\text{Atom}$ bei Fe_6 bis auf einen sehr kleinen Wert von $2.62 \mu_B/\text{Atom}$ beim Fe_{13} Ikosaeder ab, um dann wieder sprunghaft auf $3.2 \mu_B/\text{Atom}$ bei Fe_{15} anzusteigen. Dieses Verhalten spiegelt sich in den SDFTB Daten deutlich wieder und ist der Ausdruck des Auftretens einer nicht-ferromagnetischen Spinanordnung im Rahmen der DFT/LSDA Rechnungen [BPJSH02] worauf im Abschnitt 4.6 näher eingegangen werden soll. Für die Strukturen 12.1 und 14.3 aus Abbildung 4.12, die beide deutlich ikosaedrische Symmetrieelemente enthalten, findet man auf dem Zentralatom sehr kleine, teilweise negative, Spinpopulationen gepaart mit sehr kleinen Energieunterschieden für verschiedene magnetische Momente. Für andere Cluster in diesem Größenbereich konnte die Ausbildung einer nicht-ferromagnetischen Spinordnung in den SDFTB Ergebnissen nicht beobachtet werden. Ausgehend vom Maximum bei Fe_{15} kommt es wieder zu einem relativ stetigen Abfall des magnetischen Momentes welcher von zwei kleinen Maxima bei Clustern mit 25 und 31 Atomen durchbrochen wird.

Die starke Änderung des magnetischen Momentes um Fe_{13} herum ist mit dem Auftreten zweier energetisch magischer Cluster, nämlich Fe_{13} bei dem das Minimum und Fe_{15} bei dem das Maximum des magnetischen Momentes angenommen wird, verknüpft. Dies ist auch klar mit einer Änderung der geometrischen Struktur verknüpft wie aus Abbildung 4.12 zu erkennen ist: die Struktur 12.1 besitzt eine deutlich sichtbare fünfzählige Achse und ist somit wie auch 13.1 der Ikosaedersymmetrie zuzuordnen, hingegen hat 14.1 eine sechszählige Achse und geht durch Hinzufügen eines Atoms auf der Achse direkt in 15.1 über. Sechsringe bleiben dann auch in den Isomeren mit 16 und 17 Atomen erhalten und auch bei den noch größeren Clustern kann die Struktur 15.1 oft als Strukturelement identifiziert werden.

Eine solche klare Verknüpfung von Änderungen des strukturellen Aufbaus mit Änderungen der Energetik

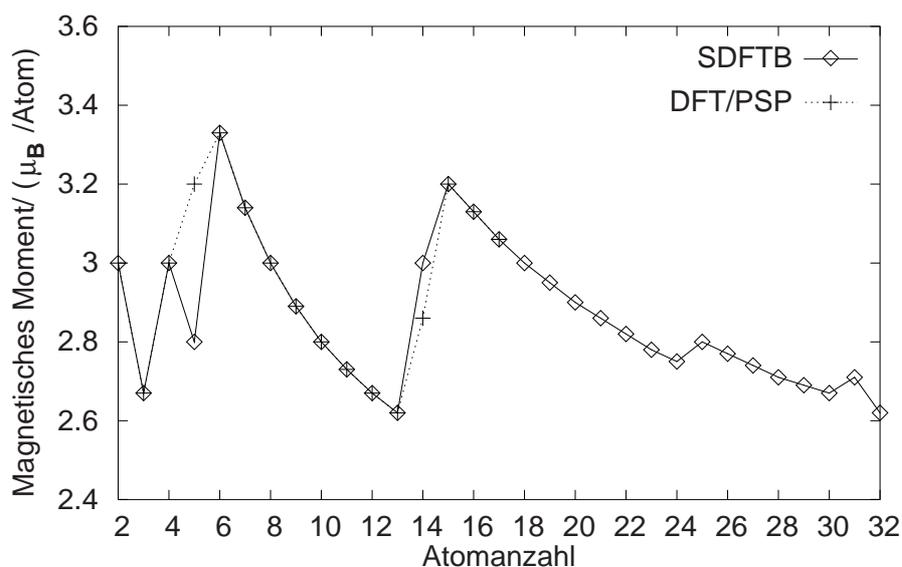


Abbildung 4.18: Magnetische Momente der energetisch günstigsten Cluster aus den Abbildungen 4.12 und 4.13. Gezeigt sind die Ergebnisse der DFT/PSP Literaturreferenz bis Fe_{17} sowie die SDFTB Ergebnisse, die DFT/LSDA Ergebnisse unterscheiden sich nicht von denen der DFT/PSP Rechnung.

und des magnetischen Momentes ist weder für die beiden kleinen Maxima in der Kurve des magnetischen Momentes bei Fe_{25} und Fe_{31} , noch für den energetisch magischen Fe_{19} Cluster zu erkennen. Bei Fe_{19} fehlt ein Maximum in der Kurve der magnetischen Momente, vielmehr befindet sich dieser Cluster auf der abfallenden Flanke. Bei den Clustergrößen Fe_{25} und Fe_{31} findet sich keine eins zu eins Beziehung zu den energetisch besonders stabilen Clustergrößen. Die symmetrischen Cluster, d. h. Cluster mit zumindest einer Spiegelebene, sind über den gesamten Größenbereich verteilt, so daß auch hier eine exakte Zuordnung fehlschlägt. Das Verhalten um den Fe_{13} Icosaeder herum ist also im hier betrachteten Größenbereich einzigartig.

Wie aus der bisherigen Diskussion ersichtlich ist, weisen die magnetischen Momente der energetisch günstigsten gefundenen Clusterstrukturen eine starke Variation mit der Atomanzahl auf. Dies erstreckt sich auch auf die magnetischen Momente der energetisch ungünstigeren Strukturen wie aus Abbildung 4.19 ersichtlich ist. Dort sind die magnetischen Momente der energetisch günstigsten Strukturen denen der energetisch zweitbesten Strukturen einer jeden Größe gegenübergestellt. Man erkennt hier, daß insbesondere im Größenbereich um 13 Atome auch innerhalb einer Clustergröße eine starke Variation auftritt. In den Bereichen von 8 bis 11 und 17 bis 24 Atomen stimmen die magnetischen Momente hingegen überein. Bei 25 und 31 Atomen findet man wiederum korrespondierend mit den Maxima in den magnetischen Momenten der energetisch günstigsten Isomere kleine Variationen der magnetischen Momente der energetisch höher liegenden Cluster. Man kann also im Kehrschluß davon ausgehen, daß das magnetische Moment des energetisch günstigsten Clusters einer Größe dem magnetischen Moment eines energetisch höher liegenden Clusters recht gut entspricht solange man nicht an einer Stelle ist, an der sich auch die magnetischen Momente der energetisch günstigsten Cluster sprunghaft ändern. Das magnetische Moment ist also relativ unempfindlich gegenüber Änderung der Clustergeometrie. Dies erklärt warum auch mit Modellclustern eine relativ gute Beschreibung des qualitativen Verhaltens bei Betrachtung eines weiten Größenbereiches erhalten wird.

Vergleich mit experimentellen Daten

Die Resultate für die durchschnittlichen magnetischen Momente des Elektronenspins sind für die größeren Cluster in recht guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Für Fe_{25} findet man im Experiment

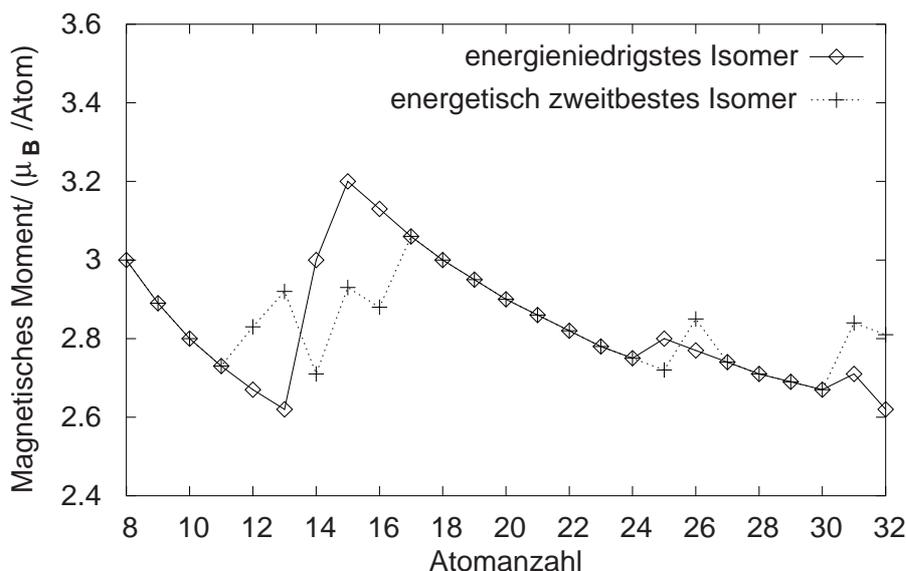


Abbildung 4.19: Mit der SDFTB Methode berechnete magnetische Momente der Cluster der Abbildungen 4.12a und 4.13 (energieniedrigste Isomere) sowie 4.12b und 4.14 (energetisch zweitbeste Isomere).

einen Wert von $2.95 \pm 0.2 \mu_B/\text{Atom}$ [BBCdH93, Kni02] bzw. $2.71 \pm 0.06 \mu_B/\text{Atom}$ [Kni02] was gut zum theoretischen Wert von $2.8 \mu_B/\text{Atom}$ paßt. Das berechnete magnetische Moment des Fe_{32} Clusters beträgt $2.65 \mu_B/\text{Atom}$, was innerhalb des experimentellen Fehlerbalkens für Cluster dieser Größe ist [BBCdH93]. Für die kleinen Cluster mit bis zu etwa 12 Atomen findet man im Experiment hingegen sehr große magnetische Momente von bis zu $5.4 \pm 0.4 \mu_B/\text{Atom}$, was bei Fe_{12} erreicht wird [Kni02]. Der theoretische Wert für das magnetische Spinnmoment dieses Clusters beträgt $2.67 \mu_B/\text{Atom}$. Dies deutet darauf hin, daß der Beitrag des Bahnmomentes zum gesamten magnetischen Moment des Clusters, welcher bis zu $3 \mu_B/\text{Atom}$ ausmachen kann, noch nicht völlig durch die Bindung im Cluster neutralisiert wurde. Für größere Cluster findet man im Experiment einen schnellen Rückgang des gesamten magnetischen Momentes auf etwa $3 \mu_B/\text{Atom}$ oder darunter was auf eine Neutralisation des Bahnbeitrages schließen läßt.

Diese Beiträge des elektronischen Bahnmomentes zum gesamten magnetischen Moment des Clusters wurden weder in den hier präsentierten SDFTB Rechnungen noch in den DFT Referenzrechnungen berücksichtigt. Dazu wäre eine Rechnung unter Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung (welche ein im Grunde relativistischer Effekt ist) notwendig, was eine starke Erhöhung des Rechenaufwands zur Folge hätte. Es wurden jedoch Tight-Binding Rechnungen für Modellcluster durchgeführt [GLDDP03]. Diese zeigen, daß die Bahnmomente per Raumrichtung für Gitterausschnitte vom bcc oder fcc Typ im allgemeinen unter $0.3 \mu_B/\text{Atom}$ und ab etwa 20 Atomen sogar unter $0.2 \mu_B/\text{Atom}$ liegen. Für ikosaedrische Strukturen findet man Bahnmomente die für kleine Cluster mit bis zu 20 Atomen deutlich größer sind als die Bahnmomente für die bcc und fcc Strukturen. Bei etwa 10 Atomen beträgt es etwa $0.45 \mu_B/\text{Atom}$. Aber auch für ikosaedrische Strukturen sinken sie ab 20 Atomen schnell ab und liegen dann für größere Cluster auf dem Niveau für die bcc oder fcc Modellstrukturen. Daher kann man davon ausgehen, daß trotz der Vernachlässigung der Bahnmomente in der Rechnung die Resultate für die größeren Cluster mit dem Experiment vergleichbar sind.

4.5.5 Vergleich mit Lennard-Jones Clustern

Wie im vorherigen Abschnitt 4.5.4 gezeigt wurde, sind die magnetischen Momente von Eisenclustern außerhalb der Bereiche starker Fluktuation (die natürlich nicht *a priori* bekannt sind) relativ unempfindlich gegenüber Änderungen der Clustergeometrie. Es kann somit auch versucht werden, mit Hilfe einfacher Modellpotentiale, wie etwa dem Lennard-Jones (LJ) Potential, erzeugte Cluster als Approximation an die

tatsächlichen Minimalenergiestrukturen zu verwenden.

Dabei ist natürlich zuerst von Interesse, wie diese LJ Cluster sich strukturell und energetisch zu den aus den Abschnitten 4.5.1 und 4.5.2 bekannten Minimalenergiestrukturen der GA Suche verhalten. Die Strukturen

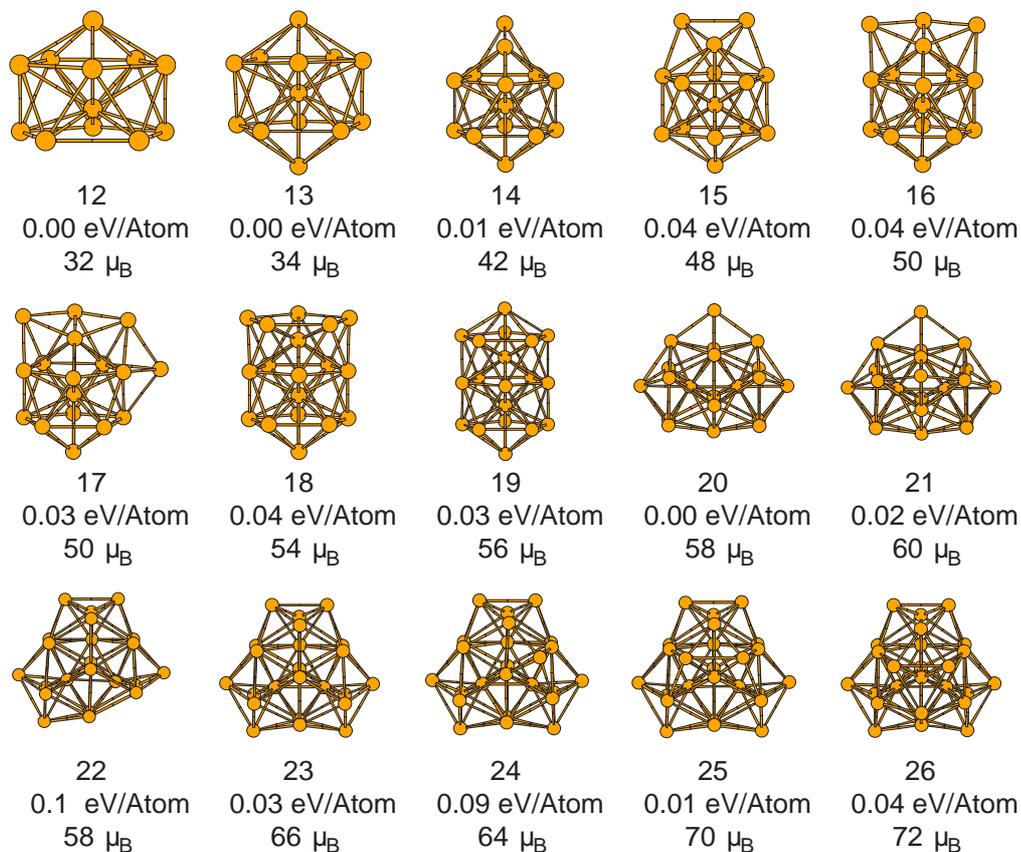


Abbildung 4.20: Die energetisch günstigsten Lennard-Jones Cluster im Bereich 12 bis 26 Atome nach [WD97]. Angegeben sind die mit der spinpolarisierten DFTB Methode berechneten magnetischen Momente sowie die Bindungsenergieunterschiede zu den energetisch günstigsten Clustern der Abschnitte 4.5.1 und 4.5.2.

sowie ihre relativen Bindungsenergien und magnetischen Momente sind in Abbildung 4.20 gezeigt. Die oberste Reihe in der Abbildung enthält Strukturen welche schon aus der GA Suche mit der DFTB Methode bekannt sind. Es handelt sich dabei um die energetisch günstigsten Strukturen die im Falle der Cluster mit 12 und 13 Atomen ikosaedrische Symmetrieelemente enthalten. Die Strukturen mit 14, 15 und 16 Atome wurden auch in der GA gefunden, sind aber nicht die energetisch günstigsten Strukturen der Suche. Die LJ Strukturen mit mehr als 16 Atomen sind im allgemeinen ebenfalls deutlich von den energetisch günstigsten Clustern der GA Suche abgesetzt, nur im Fall von Fe_{20} ist eine LJ Struktur auch wieder energetisch günstigste Struktur in der auf DFTB beruhenden GA Suche. Auch der LJ Cluster mit 25 Atomen energetisch recht günstig. Der Vergleich der SDFTB Energetik für den LJ Cluster mit 19 Atomen (Doppelikosaeder) mit DFT Ergebnissen [BPJS⁺02] läßt vermuten, daß LJ Strukturen möglicherweise in den SDFTB Ergebnissen energetisch zu günstig eingestuft werden.

Die strukturelle Evolution der LJ Cluster setzt auf dem Ikosaeder als Bauelement auf. Die Struktur mit 12 Atomen hat ikosaedrische Symmetrie, dann folgt der Fe_{13} Ikosaeder und dieser bleibt auch in den Strukturen mit bis zu 18 Atomen erhalten. Es wird nur ein Überbau angefügt. Der LJ Cluster mit 19 Atomen ist ein Doppelikosaeder welcher dann bis zu 26 Atomen als grundlegendes Bauelement erhalten bleibt. Dies steht im Gegensatz zu dem in der GA Suche gefundenen Muster, bei dem ab etwa 15 Atomen bevorzugt Strukturen mit Sechsringen gefunden werden die keine fünfzähligen Achsen wie im Ikosaeder

aufweisen.

Die zu den Strukturen in Abbildung 4.20 gehörenden magnetischen Momente sind im Vergleich zu denen der energetisch günstigsten Strukturen aus der GA Suche in Abbildung 4.21 eingetragen. Man erkennt vor

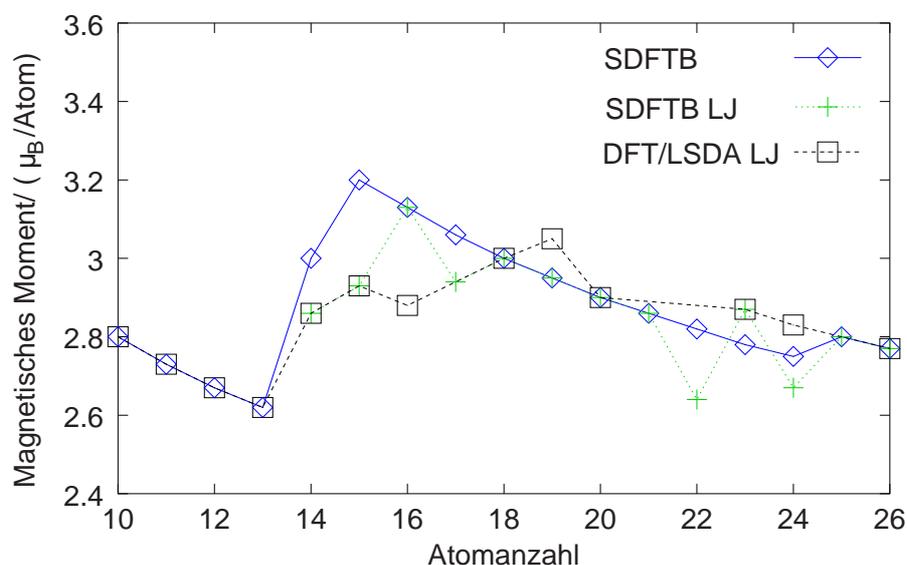


Abbildung 4.21: Magnetische Momente der Lennard-Jones Cluster aus der Abbildung 4.20 berechnet mit der spinpolarisierten DFTB Methode (SDFTB LJ) im Vergleich zu DFT/LSDA Ergebnissen für diese Strukturen (DFT/LSDA LJ) [BPJS⁺02] und den Ergebnissen für die energetisch günstigsten Cluster aus den GA Suche (SDFTB), Abschnitte 4.5.1 und 4.5.2.

allem, daß die starke Änderung des magnetischen Momentes um Fe₁₃ herum verwischt wird. Dies ist eine direkte Konsequenz der Tatsache, daß die Struktur der LJ Cluster, wie schon oben diskutiert wurde, mit ihren ikosaedrischen Elementen anders ist als die Struktur der in der GA Suche gefundenen Cluster. Für den LJ Cluster mit 16 Atomen, Struktur 16.3 aus Abbildung 4.12, findet man mit dem spinpolarisierten DFTB Verfahren im Vergleich zur DFT Rechnung eine zu großes magnetisches Moment. Zieht man für diese Struktur also nur die DFT Resultate in Betracht, so wird der Unterschied zu den magnetischen Momenten der in der DFTB basierten GA Suche gefundenen Strukturen noch deutlicher.

Für die größeren Cluster findet man den schon beschriebenen relativ monotonen Abfall, hier unterscheiden sich die Resultate nur um Absolutbeträge von 2 μ_B, was dem den SDFTB Ergebnissen mindestens zuzurechnenden Fehlerbalken entspricht. Hier ergibt sich also auch kein Hinweis auf starke Änderungen des magnetischen Momentes.

Die Abweichungen der mit den LJ Clustern erzielten Ergebnisse von den SDFTB Daten im Übergangsbereich um Fe₁₃ herum sind eine direkte Folge der strukturellen Unterschiede der Cluster. Es ist also davon auszugehen, daß LJ Cluster eher ungeeignet sind um strukturell induzierte Änderungen des magnetischen Momentes im Detail zu beschreiben. Es ist aber sicher gerechtfertigt sie zur Bestimmung globaler Verläufe heranzuziehen. Man muß allerdings bemerken, daß global gesehen ein Abfall des magnetischen Momentes gegen den Wert im Festkörper stattfinden muß und somit genau die Feinstruktur dieses Abfalls, die im betrachteten Größenbereich mit LJ Clustern nicht sehr genau beschrieben wird, von Interesse ist.

4.6 Ausblick: Fe₅₅

Aus den bisher präsentierten Ergebnissen wird deutlich, daß der Fe₁₃ Ikosaeder eine Sonderstellung im betrachteten Größenbereich von 2 bis 32 Atomen einnimmt. Dies bestätigt sich nicht nur bei der Analyse des totalen magnetischen Momentes, sondern zeigt sich auch bei der Betrachtung der Mulliken-

Spinpopulationen auf den einzelnen Atomen. Für das Zentralatom des Ikosaeders findet man eine Differenz zwischen den Spinpopulationen von -1.4 Elektronen während die äußeren Atome Spinpopulationsdifferenzen von +2.9 Elektronen aufweisen. Dabei ist außerdem festzustellen, daß die Gesamtpopulation auf dem Zentralatom 8.6 Elektronen beträgt während die äußeren Atome 7.95 Elektronen tragen. Das Zentralatom weist also im Vergleich zu den äußeren Atomen ein umgekehrtes Vorzeichen der Spindichte und eine deutlich negative Ladung auf, was durch DFT/LSDA Ergebnisse bestätigt wird. Die Vorzeichenumkehr der Spindichten ist in qualitativer Übereinstimmung mit den DFT/PSP Resultaten der Literaturreferenz [DAR⁺01] und mit DFT/LSDA Resultaten. Im Bild kollinear Spins, d. h. die Elektronenspins können nur parallel oder anti-parallel zur fest vorgegebenen Richtung des Magnetfeldes stehen, bedeutet eine Umkehr des Vorzeichens der Spinpopulation das es sich um eine anti-ferromagnetische Spinanordnung handelt.

Eine detaillierte Studie der Abhängigkeit des magnetischen Momentes und der Spinanordnung vom Volumen des Clusters und dem Dichtefunktional bestätigt, daß der Grundzustand des Fe_{13} Ikosaeders in LSDA ein nicht-ferromagnetischer Zustand mit einem magnetischen Moment von $34 \mu_B$ ist [BPJSH02]. Bei symmetriehaltender Vergrößerung des Clustervolumens findet man jedoch, daß einen ferromagnetischen Zustand mit einem magnetischen Moment von $44 \mu_B$ zunehmend energetisch günstiger wird [BPJSH02]. Bei Verwendung eines GGA Funktionals [PBE96] ist dieser ferromagnetische Zustand dann der Grundzustand des Systems, der anti-ferromagnetische Zustand ist energetisch deutlich ungünstiger [BPJSH02]. Dies geht damit einher, daß die mit der GGA berechneten Bindungslängen größer sind als die mit LSDA berechneten, was also der Volumenvergrößerung in der LSDA Rechnung entspricht. Dies zeigt Analogien zum Verhalten von ferromagnetischen Festkörpern bei Änderung des Volumens bzw. der Gitterkonstanten [Sl74].

Aus den experimentellen Daten ist bekannt, daß Cluster im Bereich von 55 Atomen ein hohes magnetisches Moment von etwa $3.2 \mu_B/\text{Atom}$ aufweisen. Für kleinere Cluster beträgt das Moment nur etwa $2.6 \mu_B/\text{Atom}$ und auch für größere Cluster ist ein Abfall zu erkennen. Tatsächlich läßt sich für 55 Atome der sogenannte Mackay Ikosaeder konstruieren [WD97]. Auch hier nimmt also möglicherweise eine ikosaedrische Struktur eine Sonderrolle ein [BBCdH93]. Es ist daher interessant zu untersuchen, ob sich die experimentellen Daten durch die Theorie diesem Ikosaeder zuordnen lassen und ob es wie beim 13 atomigen Ikosaeder Hinweise auf nicht-ferromagnetische Spinausrichtungen gibt. Es muß allerdings betont werden, daß diese magnetischen Phänomene möglicherweise deutlich über das hinausgehen, was mit den hier vorgestellten theoretischen Methoden behandelt werden kann.

Ausgehend vom Ikosaeder wurde eine GA Suche analog dem Vorgehen für die kleineren Cluster durchgeführt. Die vier energetisch günstigsten Strukturen sind in Abbildung 4.22 gezeigt. Auch in der GA Suche wird das Lennard-Jones Minimum, der Fe_{55} Ikosaeder, als energetisch günstigste Struktur gefunden. Die Struktur 55.2 zeigt noch einen ikosaedrischen Kern, während die Strukturen 55.3 und 55.4 hier stellvertretend für eine ganze Reihe von ungeordneten Clusterstrukturen betrachtet werden sollen welche energetisch deutlich vom Ikosaeder getrennt sind. Die Struktur 55.2 liegt etwa 0.06 eV/Atom über dem Ikosaeder während 55.3 und 55.4 etwa 0.1 eV/Atom ungünstiger sind.

Unter den Strukturen sind jeweils die zugehörigen Gesamtenergien aufgetragen über dem magnetischen Moment gezeigt. Die Geometrie zu jedem Datenpunkt wurde optimiert. Dabei treten Konvergenzprobleme auf, welche vor allem bei den Strukturen 55.3 und 55.4 zu Unstetigkeiten führen. Daher wurde auch der betrachtete Bereich des magnetischen Momentes für diese Strukturen eingeschränkt. Wie man erkennen kann ist der Verlauf der Gesamtenergie recht abhängig von der Clustergeometrie. Während man für den Ikosaeder 55.1 einen sehr flachen Kurvenverlauf für größere Momente und ein deutlich ausgeprägtes Minimum bei etwa $2 \mu_B/\text{Atom}$ findet, erhält man für die weniger symmetrische Struktur 55.2 einen sehr flachen Verlauf der Gesamtenergiekurve im gesamten Bereich von etwa $2.6 \mu_B/\text{Atom}$ bis etwa $2 \mu_B/\text{Atom}$. Dies setzt sich bei den ungeordneten Strukturen 55.3 und 55.4 dahingehend fort, daß bei diesen das Minimum der Gesamtenergie nach etwa $2.7 \mu_B/\text{Atom}$ verschoben wird.

Während sich aus Abbildung 4.22 nicht klar entnehmen läßt ob es tatsächlich zwei Minima in der Gesamtenergiekurve gibt zeigt die Abbildung 4.23, bei der Volumen und magnetisches Moment in Schritten variiert wurden, dies deutlich. Man erkennt ein deutlich ausgeprägtes Minimum bei etwa $2 \mu_B/\text{Atom}$ und

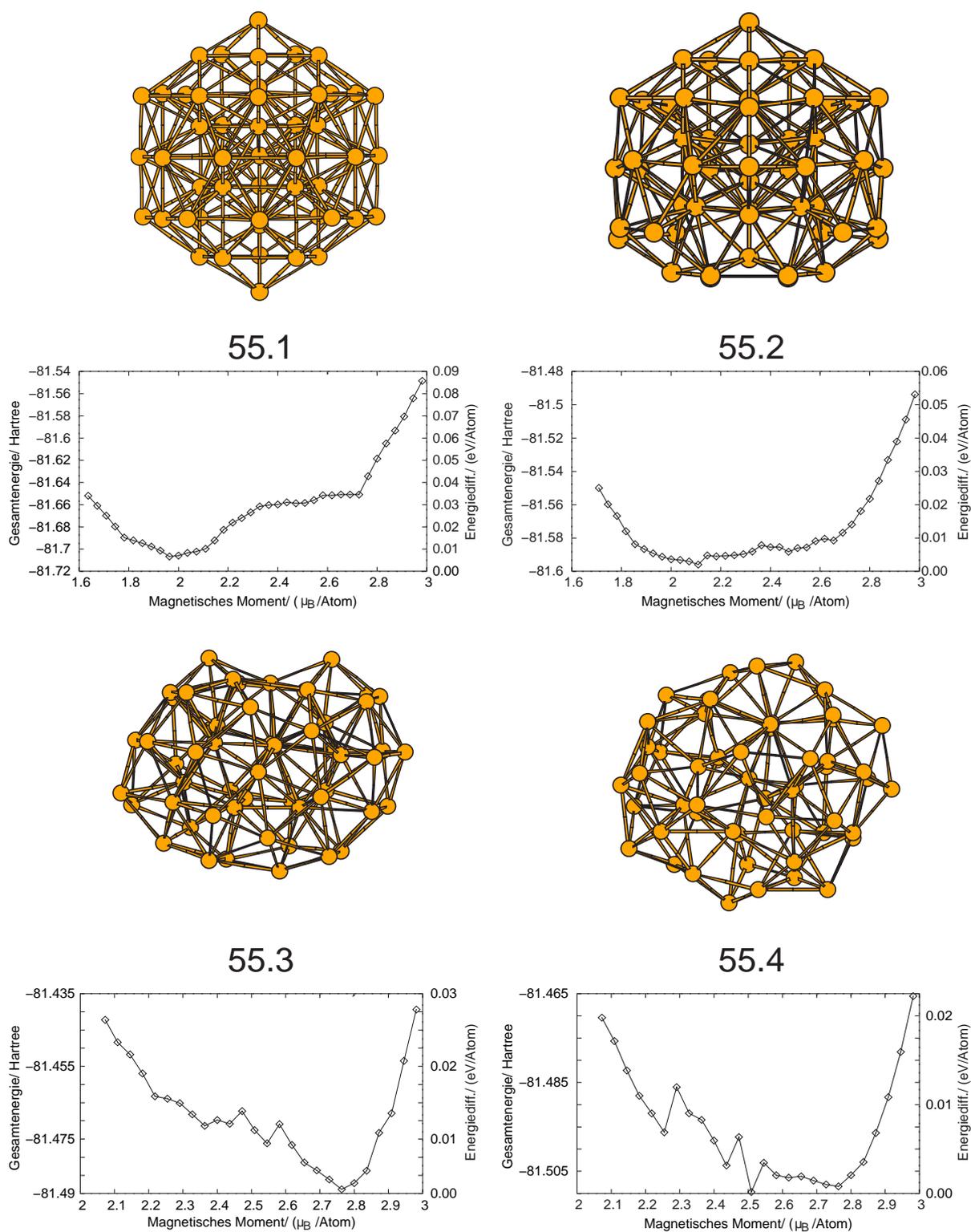


Abbildung 4.22: Energetisch günstigste in der GA Suche gefundene Clusterstrukturen mit 55 Atomen. Bei der Struktur 55.1 handelt es sich um den Mackay Icosaeder [WD97]. Unter den Strukturen ist jeweils die Gesamtenergie aufgetragen über dem magnetischen Moment gezeigt. Die Geometrie wurde für jedes magnetische Moment optimiert.

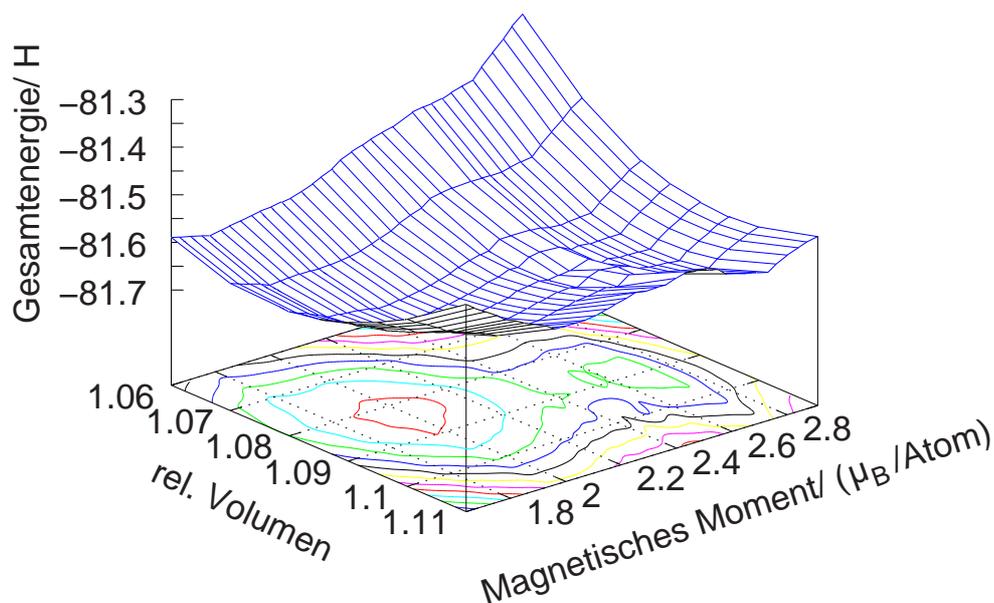


Abbildung 4.23: Gesamtenergie aufgetragen über Clustervolumen und magnetischem Moment. Bei dem Volumen 1.00 sind die drei unterschiedlichen Abstände vom Zentralatom aus gesehen 2.25 Å, 3.87 Å und 4.46 Å. Jede Höhenlinie entspricht einer Energiedifferenz von 0.02 H oder ca. 0.01 eV/Atom.

ein weiteres bei etwa 2.65 μ_B /Atom. Weiterhin kann festgestellt werden, daß sich die Clustervolumina an den beiden Minima kaum unterscheiden. Die durch die Änderung des magnetischen Momentes induzierte Geometrieänderung ist also, bei der hier gewählten symmetrienerhaltenden Volumenänderung, sehr klein. Insbesondere kann daraus auch der Schluß gezogen werden, daß das Repulsivpotential für den Effekt an sich keine Rolle spielt da es für jedes einzelne Volumen konstant ist (in Abbildung 4.23 sieht man also bei festgehaltenem Volumen den reinen Energiebeitrag der elektronischen Anteile). Bis zu einem magnetischen Moment von 3.4 μ_B /Atom konnte bei einem relativen Volumen von 1.09 kein ferromagnetischer Zustand wie beim Fe_{13} Ikosaeder gefunden werden.

Es zeigt sich also, daß in dieser Rechnung eine ähnliche Sonderrolle des Ikosaeders im Vergleich zu den höher energetischen Isomeren festzustellen ist wie sie schon bei Fe_{13} beobachtet wurde. Allerdings sind der berechnete Werte des magnetischen Momentes von etwa 2.65 μ_B /Atom und 2 μ_B /Atom nicht im Einklang mit dem experimentellen Daten. Vielmehr bewegt sich der Wert für das tiefere Minimum im Bereich des Wertes des magnetischen Momentes des Festkörpers, welcher mit der spinpolarisierten DFTB Methode zu 1.98 μ_B /Atom berechnet¹¹ wird (der experimentelle Wert ist 2.22 μ_B /Atom, DFT Werte schwanken zwischen 2.04 μ_B /Atom und 2.17 μ_B /Atom [KE99]).

Dieses sehr niedrige magnetische Moment des Ikosaeders deutet wieder auf eine, im Bild kollinearer Elektronenspins, anti-ferromagnetische Ordnung innerhalb des Clusters hin. In Abbildung 4.24 sind die aus den Mulliken-Populationen berechneten Spinpopulationsdifferenzen und Gesamtpopulationen für die einzelnen Atome im Cluster an den Minima aus Abbildung 4.23 gezeigt. Die Verteilungen folgen im allgemeinen der Ikosaedersymmetrie welche zu vier inäquivalenten Atomen (Zentralatom, den Atomen der ersten Ikosaederschale und den zweit- und drittnächsten Nachbarn des Zentralatoms, welche die äußere Ikosaederschale bilden) im Cluster führt. Nur bei der Gesamtpopulation zum magnetischen Moment 1.93 μ_B /Atom ist die Differenz zwischen Zentralatom und äußeren Atomen unterhalb des Rundungsfehlers.

¹¹Hier wurden, wie auch für die Cluster, dreihimpulsabhängige Hubbard U 's verwendet. Die spinunpolarisierte Bandstruktur ändert sich dadurch im Vergleich zu 4.1 nicht, nur das Fermi-Niveau wird verschoben. Das magnetische Moment mit einem Hubbard U ist 1.93 μ_B /Atom. Es wurde eine Superzelle mit 250 Atomen unter Berücksichtigung des Γ -Punktes zur Brillouin-Zonen Integration verwendet.

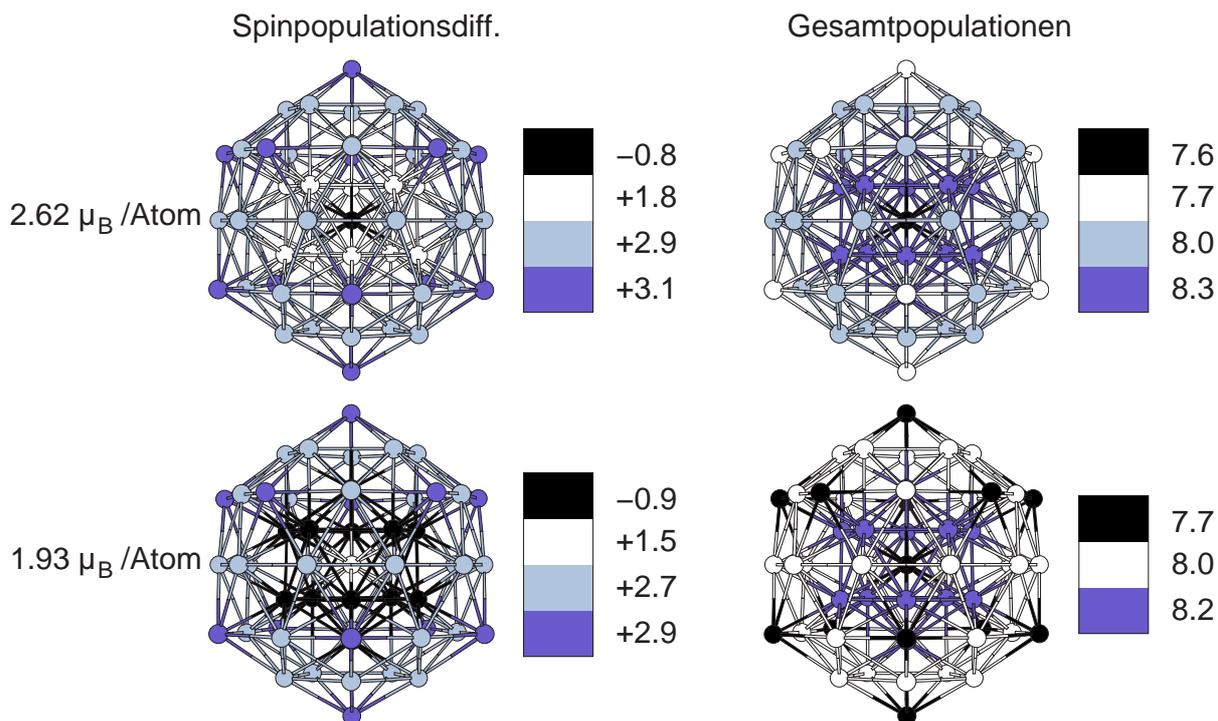


Abbildung 4.24: Spinpopulationsdifferenzen und Gesamtmullikenpopulationen im Fe_{55} Icosaeder. Die Einheit der Zahlenwerte sind Elektronen.

Bei einem magnetischen Moment von $2.62 \mu_B/\text{Atom}$ findet man eine negative Spinpopulationsdifferenz auf dem Zentralatom, eine relativ kleine positive Spinpopulationsdifferenz auf den 12 Atomen der ersten Icosaederschale und große positive Spinpopulationsdifferenzen im Bereich von 3 Elektronen, entsprechend $3 \mu_B$, auf den Atomen der zweiten, äußeren, Icosaederschale. Die Verkleinerung des magnetischen Momentes auf $1.93 \mu_B/\text{Atom}$ hat eine Verlagerung der negativen Spinpopulationsdifferenz vom Zentralatom auf die innere Icosaederschale zur Folge. Das Zentralatom weist dann eine kleine positive Spinpopulationsdifferenz von 1.5 Elektronen auf, während man auf der äußeren Icosaederschale keine qualitative Änderung findet. Weiterhin fällt auf, daß der Betrag der negativen Spinpopulationsdifferenz in beiden Fällen etwa 1 Elektron beträgt.

Während die Beträge also erhalten bleiben ändert sich die Lokalisation der negativen Spinpopulationsdifferenz. Die Gesamtänderung auf einem der 12 Atome der inneren Icosaederschale beträgt dabei etwa 2.7 Elektronen. Multipliziert mit der Zahl der Atome der inneren Icosaederschale (12 Atome) und dividiert durch die Gesamtzahl der Atome im Cluster (55 Atome) bedeutet dies allein eine Änderung des magnetischen Momentes von etwa $0.6 \mu_B/\text{Atom}$, was beinahe die gesamte Änderung des magnetischen Momentes des Clusters von $2.62 \mu_B/\text{Atom}$ auf $1.93 \mu_B/\text{Atom}$ ausmacht.

Bei den Gesamtpopulationen ist hingegen festzustellen, daß sich diese bei Änderung des magnetischen Momentes praktisch nicht ändern. Die Ladungsverteilung im Cluster bleibt also trotz der starken Verschiebung der Spinpopulationsdifferenzen erhalten. Dabei tragen die äußeren Atome negative Ladungen während die inneren Atome leicht positiv geladen sind. Diese großräumige Verteilung der Überschusselektronen über die äußeren Atome minimiert die Abstoßung zwischen den Elektronen und ist damit im Einklang mit elektrostatischen Überlegungen.

Bei den benachbarten Clustergrößen mit 54 und 56 Atomen findet man ebenfalls vom Icosaeder abgeleitete energiegünstigste Strukturen in der GA Suche. Der energetisch günstigste Fe_{54} Cluster entsteht aus dem Fe_{55} Icosaeder durch Entfernung des Zentralatoms, während beim energetisch günstigsten Fe_{56} Cluster ein Atom auf der äußeren Icosaederschale hinzugefügt wird. Da hiervon die innere Icosaederschale

kaum beeinflußt wird ergibt sich für diese beiden Cluster ein ähnliches Bild wie für den Fe_{55} Ikosaeder, nämlich sehr kleine magnetische Momente die, im kollinearen Bild, von einem anti-ferromagnetischen Kern herrühren.

Insgesamt ist also festzustellen, daß mit den hier durchgeführten Rechnungen das große magnetische Moment des Fe_{55} Clusters im Experiment nicht erklärt werden kann. Vielmehr treten magnetische Phänomene auf, die über das ferromagnetische Verhalten der kleineren Cluster (mit Ausnahme des Fe_{13} Ikosaeders) hinausgehen. Diese deuten im Bild kollinearere Elektronenspins unter Berücksichtigung der Mullikennnäherung im SDFTB Verfahren auf das Auftreten nicht-ferromagnetischer Ordnung hin. Da sich die hier durchgeführten Rechnungen auf den Fall kollinearen Spins beschränken kann aber nicht sicher von anti-ferromagnetischem Verhalten gesprochen werden, die den Atomen in Abbildung 4.24 zugeordneten Spinvektoren können eine komplexe räumliche Struktur bilden die durch die kollineare Behandlung gänzlich überdeckt wird. Wie das Beispiel des Fe_{13} Ikosaeders [BPJSH02] zeigt sind die Ergebnisse in voll-selbstkonsistenter DFT aber auch zu einem gewissen Grade vom Dichtefunktional abhängig. Somit ist es auch nicht auszuschließen, daß sich die im SDFTB Verfahren gemachten, die Austausch-Korrelations Anteile betreffenden, Näherungen bis zu einem gewissen Grade bemerkbar machen. Allerdings werden die LSDA Ergebnisse für den Fe_{13} Ikosaeder bei freier Relaxation durch SDFTB reproduziert.

Zur Klärung dieser Frage wären also extensive SDFTB und DFT Rechnungen unter Verwendung eines nicht-kollinearen Formalismus notwendig wie sie für den Festkörper berichtet wurden [KHSW88]. Hier wäre aber auch über eine Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung nachzudenken, welche letztendlich die Spinfreiheitsgrade der Elektronen an das Kerngerüst koppelt und zu magnetischen Anisotropien (harte und weiche magnetische Richtungen in Ferromagneten) führt [KHSW88]. Hierbei handelt es sich letztendlich um einen relativistischen Effekt [Sla68]. Dies geht aber weit über den Rahmen dieser Arbeit und über den Fokus üblicher DFT Rechnungen hinaus und muß der Zukunft vorbehalten bleiben.

4.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde zum ersten mal ein selbstkonsistenter DFTB Ansatz zur Berechnung der Eigenschaften von Metallclustern eingesetzt. Die Strukturen und magnetischen Eigenschaften von Eisenclustern im Größenbereich von 2 bis 32 Atomen wurden untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die spinpolarisierte DFTB Methode die Ergebnisse sehr viel aufwändigerer DFT Rechnungen mit guter qualitativer Genauigkeit reproduziert. Dazu ist es allerdings nicht ausreichend die Methode nur um die Beschreibung von Spinpolarisationseffekten zu erweitern. Vielmehr stellt es sich als notwendig heraus auch eine Erweiterung der Beschreibung von Ladungstransfereffekten vorzunehmen. Dies geschieht durch die Verwendung drehimpulsabhängiger Hubbard U 's. Damit fließt letztendlich die unterschiedlich starke Lokalisation der 3d und der 4s und 4p Elektronen der Übergangsmetallatome in den Gesamtenergieausdruck der DFTB Methode ein.

Im Bereich des Fe_{13} Ikosaeders findet man eine starke Änderung des magnetischen Spinmomentes, die mit einem Übergang von Strukturen mit ikosaedrischer Symmetrie zu Strukturen mit sechszähligen Achsen einhergeht. Dabei konnte für Fe_{14} eine neue, energetisch günstige Struktur identifiziert werden welche diesen Übergang verdeutlicht. Diese Cluster mit sechszähligen Achsen unterscheiden sich strukturell und in ihren magnetischen Momenten deutlich von Lennard-Jones Strukturen die den Fe_{13} Ikosaeder als Bauelement enthalten.

Auch im, hier zum ersten mal mit Hilfe eines genetischen Algorithmus erkundeten, Größenbereich von 18 bis 32 Atomen findet man, daß sich die gefundenen Clusterstrukturen, mit Ausnahme des energetisch günstigsten Fe_{20} Clusters, energetisch deutlich von Lennard-Jones Clustern unterscheiden. Die magnetischen Momente zeigen einen Abfall der nur von zwei kleinen Maxima bei Fe_{25} und Fe_{31} durchbrochen wird. Eine klare Korrelation zwischen magnetischen, energetischen und strukturellen Eigenschaften wie im Bereich des Fe_{13} Ikosaeders ist jedoch nicht zu erkennen.

Die hier berechneten magnetischen Spinmomente der Cluster ab Fe_{25} liegen im Bereich der experimentellen Daten [Kni02, BBCdH93]. Es kann daher, im Einklang mit anderen theoretischen Ergebnis-

sen [GLDDP03], davon ausgegangen werden, daß Orbitalbeiträge zum magnetischen Moment in diesem Größenbereich keine Rolle mehr spielen. Es gibt allerdings experimentelle Hinweise darauf, daß die magnetischen Bahnmomente für kleine Cluster einen Beitrag liefern der zum Vergleich mit dem Experiment berücksichtigt werden muß [Kni02].

Die hier durchgeführten Untersuchungen weisen aber auch deutlich auf eine Sonderrolle der Ikosaedersymmetrie hin, welche bei Fe_{13} und Fe_{55} eine nicht-ferromagnetische Spinordnung und damit verminderte magnetische Momente bedingt. Insbesondere für den Mackay Ikosaeder mit 55 Atomen ergeben sich damit im Vergleich zum Experiment sehr niedrige Beiträge des Elektronenspins zum magnetischen Moment des Clusters. Aufgrund der Daten für Cluster bis zu 32 Atomen kann aber andererseits davon ausgegangen werden, daß die Beiträge der Bahnmomente zum magnetischen Gesamtmoment des Clusters klein sind. Hier sind also weitere, zukünftige Untersuchungen notwendig. Dabei ist es unvermeidlich nicht-kollineare Spinanordnungen zu berücksichtigen. Dies vermeidet die in den hier durchgeführten Rechnungen vorhandene Gefahr, durch die technische Beschränkung auf den kollinearen Fall künstliche Minima in der Gesamtenergie und künstliche anti-ferromagnetische Spinanordnungen zu erzwingen. Untersuchungen dieser Art gehen aber über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Diese Arbeit hatte die Erweiterung der DFTB Methode zur Behandlung von Spinpolarisationseffekten zum Ziel. Die hier entwickelte Vorgehensweise entspricht dem Stand der Technik heutiger DFT Programme. Dabei wurde gezeigt, wie ausgehend von dem Gesamtenergieausdruck in Kohn-Sham Spindichtefunktionaltheorie ein approximativer Gesamtenergieausdruck für die spinpolarisierte DFTB Methode erhalten werden kann. Dieser geht bei Vernachlässigung von Spinpolarisationseffekten in den Gesamtenergieausdruck des spinunpolarisierten DFTB Verfahrens mit Berücksichtigung von Ladungsdichtefluktuationen über.

In den ersten Ideen zu dieser Erweiterung wurde ein Hamiltonoperator für die spinpolarisierte DFTB Methode vorgeschlagen, welcher eine strikte Einzentrennäherung in seinem Spinpolarisationsanteil enthält. Dieser bietet für periodische Systeme den Vorteil einfacherer Implementierbarkeit verglichen mit dem direkt aus dem Gesamtenergieausdruck folgenden Hamiltonoperator, und wurde mit gutem Erfolg zur Berechnung isotroper Hyperfeinkopplungskonstanten in Molekülen und Festkörpern eingesetzt. Es konnte in dieser Arbeit demonstriert werden, daß diese beiden Hamiltonoperatoren bei Betrachtung von Gesamtenergien, Einteilchenniveaus und isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten praktisch identische Ergebnisse liefern.

Die Anwendung der spinpolarisierten DFTB Methode zur Berechnung von isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten zeigt, daß diese für die Protonen organischer Moleküle in einer mit voll-selbstkonsistenter DFT vergleichbaren Genauigkeit berechnet werden können. Für die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten von Kohlenstoff und Stickstoff in diesen Molekülen findet man im Vergleich zu DFT Ergebnissen immer noch eine befriedigende Genauigkeit. Allgemein ist festzustellen, daß die Abweichungen der spinpolarisierten DFTB von den experimentellen Daten denen der DFT Rechnung folgen. Es kann somit davon ausgegangen werden, daß die experimentellen Spindichten und Austauschkopplungen in organischen Moleküle im Rahmen der Möglichkeiten der Theorie befriedigend wiedergeben werden und daß die SDFTB Methode ebensogut wie voll-selbstkonsistente DFT zur Zuordnung experimenteller Daten geeignet ist.

Auch der Vergleich von mit der spinpolarisierten DFTB Methode berechneten isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten im Festkörper zu DFT Ergebnissen zeigt eine insgesamt sehr gute qualitative Übereinstimmung. Zwar treten für Vakanz in 3C-SiC qualitative Abweichungen vom DFT Ergebnis auf. Diese sind aber weniger ein Hinweis auf ein Versagen der DFTB Methode als auf die Härte des Testproblems wie durch weitere DFT Rechnungen gezeigt wurde. Für einen Vakanz-Antisite Komplex in 6H-SiC erhält man wieder eine befriedigende Übereinstimmung zu DFT Referenzwerten.

Weiterhin erlaubt das Studium der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten auch eine Abschätzung der numerischen Abhängigkeit der Ergebnisse von den in der spinpolarisierten DFTB Methode verwendeten und durch eine atomare DFT Rechnung bestimmten Konstanten W_{All} . Es wurde an ausgewählten Beispielmolekülen demonstriert, daß kleine Änderungen der Konstanten nur kleine Änderungen der isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten zur Folge haben. Von diesen kann erwartet werden, daß sie im der spinpolarisierten DFTB Methode zuzurechnenden Fehlerbalken untergehen. In sofern ist das hier dargestellte Verfahren numerisch stabil. Allerdings eignen sich die W_{All} nicht zur Einstellung von z. B. Energiegewinnen durch die Berücksichtigung der Spinpolarisation. Die dazu notwendigen großen Änderungen führen

zu qualitativen Differenzen der berechneten zu den experimentellen Werten.

In dieser Arbeit wurde zum ersten mal eine erfolgreiche Anwendung der DFTB Methode zur Berechnung der Eigenschaften von Metallclustern unter Berücksichtigung von Spinpolarisationseffekten demonstriert. Die Berechnung magnetischer Eigenschaften von Eisenclustern macht eine Modifikation des für organische Moleküle und Halbleiter bewährten Vorgehens zur Berücksichtigung des Einflusses von Ladungsdichtefluktuationen notwendig. Die Änderung des magnetischen Momentes drückt sich im Bild atomarer Mulliken-Populationen durch einen intra-atomaren Ladungstransfer von der 3d in die 4s und 4p Schale aus. Die damit zusammenhängende Transferenergie muß im Gesamtenergieausdruck der spinpolarisierten DFTB Methode durch die Verwendung unterschiedlicher Hubbard U 's für die atomaren Schalen berücksichtigt werden. Mit dieser Modifikation erhält man eine Beschreibung von elektronischen, magnetischen und strukturellen Eigenschaften die oft in quantitativer Übereinstimmung zu DFT Daten ist wie Tests für die Cluster von Fe_2 bis Fe_{17} zeigen.

Die Potentialhyperflächen im gesamten Größenbereich von 2 bis 32 Atomen wurden mit Hilfe eines genetischen Algorithmus abgesucht. Für die dabei gefundenen Clusterstrukturen wurden die Bindungsenergien und die magnetischen Momente berechnet. In Übereinstimmung mit DFT Ergebnissen findet man eine starke Änderung des durch die Elektronenspins erzeugten magnetischen Momentes der Cluster beim Fe_{13} Ikosaeder. Diese ist mit einer klaren Änderung der Struktur des energetisch günstigsten Clusters einer jeden Größe verknüpft. Während bis zum Fe_{13} Ikosaeder Cluster mit ikosaedrischen Symmetrieelementen (fünzfähligen Achsen) energetisch bevorzugt sind werden beginnend mit Fe_{14} Clusterstrukturen mit sechszähligen Achsen energetisch günstiger. Diese beiden Strukturelemente stehen dabei in diesem Übergangsbereich in Konkurrenz.

Für die noch größeren Cluster findet man in den DFTB Daten einen relativ stetigen Abfall des magnetischen Momentes welcher nur von zwei kleinen Maxima bei Fe_{25} und Fe_{31} unterbrochen wird. Es ist allerdings keine Zuordnung zu Änderungen in der Clusterstruktur möglich. In sofern ist der Übergangsbereich um den Fe_{13} Ikosaeder herum in diesem Größenbereich einzigartig. Dies zeigt sich auch bei der Betrachtung der Energetik. Man findet im Einklang mit dem Experiment, daß sowohl Fe_{13} als auch Fe_{15} energetisch außerordentlich stabil sind. Dies trifft auch auf Fe_{19} zu. Hingegen kann der nächste im Experiment gefundene energetisch "magische" Cluster Fe_{23} in den SDFTB Daten nicht klar identifiziert werden, stattdessen findet man das Fe_{26} und Fe_{28} energetisch ausgezeichnete Strukturen sind. Hier kann nur vermutet werden, daß sich die im Experiment beobachteten geladenen Clusterstrukturen deutlich von den hier betrachteten neutralen unterscheiden.

Die hier gefundenen Strukturen unterscheiden sich im übrigen energetisch deutlich von Lennard-Jones Clustern, die in der überwiegenden Zahl der Fälle energetisch deutlich ungünstiger sind. Es wurde gezeigt, daß sich mit Lennard-Jones Clustern zwar globale Trends in den magnetischen Momenten erfassen lassen, das aber andererseits gerade in Übergangsbereichen deutliche Abweichungen zu den magnetischen Momenten der mit dem spinpolarisierten DFTB Verfahren gefundenen energieniedrigsten Cluster auftreten.

Wie oben bemerkt nimmt der Fe_{13} Ikosaeder eine Sonderstellung ein. Ein Ikosaeder läßt sich wieder für Cluster mit 55 Atomen konstruieren. Hier findet man in den experimentellen Daten ein markantes Maximum des magnetischen Momentes. Die Rechnung zeigt, daß auch hier der Ikosaeder eine energetisch sehr günstige Struktur für Cluster mit 55 Atomen ist. Auch die gefundenen energetisch günstigsten Strukturen mit 54 und 56 Atomen sind vom Ikosaeder abgeleitet.

Allerdings findet man mit der spinpolarisierten DFTB Methode kein großes magnetisches Moment für diesen Cluster, sondern vielmehr zwei Minima in der Gesamtenergie die zu zwei verschiedenen, relativ kleinen magnetischen Momenten gehören. Die Analyse der Verteilung der Spinpopulationen im Cluster zeigt, daß es hier zu einer Fluktuation des Vorzeichens der einem Atom zugeordneten Spinpopulationsdifferenz kommt. Dies ist sehr ähnlich zum Verhalten des Fe_{13} Ikosaeders. Dieses Ergebnis weist darauf hin, daß in diesem Größenbereich magnetische Phänomene auftreten, die über die Möglichkeiten des hier entwickelten Verfahrens, welches auf der Annahme kollinearere Spins beruht, hinausgehen. Während man also die Eigenschaften kleinerer Eisencluster mit sehr guter Genauigkeit beschreiben kann, sind weitere methodische Entwicklungen für größere Cluster notwendig.

Anhang A

Variation und Hamiltonoperator

Um den mit dem Gesamtenergieausdruck 1.57 verknüpften Hamiltonoperator zu erhalten ist die Variation in Gleichung 1.67 auszuführen. Dies soll im folgenden im Detail gezeigt werden, wobei das Repulsivpotential keine Rolle spielt da es nicht von der Wellenfunktion abhängt.

Es werden die symbolische Schreibweisen $A(\mu)$ und $l(\mu)$ benutzt. Diese bedeuten das der Atomindex A bzw. der Drehimpulsindex l entsprechend der Basisfunktion mit dem Index μ zu wählen sind, die Basisfunktionen sind in der hier verwendeten Basis eindeutig einem Atom und einem Drehimpuls zugeordnet. Summation über alle Drehimpulse an einem bestimmten Atom A wird durch $\sum_{l \in A}$ gekennzeichnet, dabei entspricht $\sum_A \sum_{l \in A} \sum_{\zeta \in A, l} = \sum_v$ einer Summation über alle Basisfunktionen, Index v , im System.

Zuerts soll die Ableitung des mit dem Lagrange-Multiplikator $\varepsilon_{i\sigma}$ verknüpften Anteils gezeigt werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial c_{\mu i \sigma}^*} \varepsilon_{i \sigma} \left(N_{\tau} - \sum_j \frac{n_{j \tau}}{2} \sum_{\zeta} \sum_{\eta} (c_{\zeta j \tau}^* c_{\eta j \tau} S_{\zeta \eta} + c_{\zeta j \tau} c_{\eta j \tau}^* S_{\eta \zeta}) \right) = \\ = n_{i \sigma} \varepsilon_{i \sigma} \sum_v c_{v i \sigma} S_{\mu v} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Der Gesamtenergieausdruck 1.57 besteht aus drei Summanden die hier beginnend mit dem Hamiltonoperator nullter Ordnung behandelt werden sollen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial c_{\mu i \sigma}^*} \sum_{\tau=\uparrow, \downarrow} \sum_j^{occ} n_{j \tau} \langle \Psi_{j \sigma} | \hat{H}_0[n_0, 0] | \Psi_{j \sigma} \rangle = \\ = \frac{\partial}{\partial c_{\mu i \sigma}^*} \sum_{\tau=\uparrow, \downarrow} \sum_j^{occ} n_{j \tau} \sum_{\zeta} \sum_{\eta} c_{\zeta j \tau}^* c_{\eta j \tau} \langle \Phi_{\zeta} | \hat{H}_0[n_0, 0] | \Phi_{\eta} \rangle = \\ = n_{i \sigma} \sum_v c_{v i \sigma} \hat{H}_{\mu v}^0 \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

unter Umbenennung von Indizes.

Für die beiden Behandlung der Gesamtenergieanteile E_{δ_n} und E_{δ_m} soll zuerst die Ableitung der Mulliken-Spinpopulationen $p_{A l \sigma}$ nach den $c_{\mu i \sigma}$ zur Verfügung gestellt werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial c_{\mu i \sigma}^*} p_{A l \tau} &= \frac{\partial}{\partial c_{\mu i \sigma}^*} \frac{1}{2} \sum_j n_{j \tau} \sum_{\zeta \in A, l} \sum_v (c_{\zeta j \tau}^* c_{v j \tau} S_{\zeta v} + c_{\zeta j \tau} c_{v j \tau}^* S_{v \zeta}) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_j n_{j \tau} \sum_{\zeta \in A, l} \sum_v \left(\frac{\partial}{\partial c_{\mu i \sigma}^*} c_{\zeta j \tau}^* c_{v j \tau} S_{\zeta v} + \frac{\partial}{\partial c_{\mu i \sigma}^*} c_{\zeta j \tau} c_{v j \tau}^* S_{v \zeta} \right) = \\ &= \frac{1}{2} n_{i \sigma} \left(\sum_v c_{v i \sigma} \sum_{\zeta \in A, l} \delta_{\zeta \mu} \delta_{AB(\mu)} S_{\zeta v} + \sum_{\zeta \in A, l} c_{\zeta i \sigma} S_{\mu \zeta} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Hierbei ist zu beachten das die Ableitung nach $c_{\mu i \sigma}$ nicht nur ein Kronecker-Delta in den Basisfunktionsindizes, $\delta_{\zeta \mu}$, induziert. Da die Summe über ζ nur Orbitale an einem Atom umfasst wird ein zusätzliches Kronecker-Delta in den Atomindizes, $\delta_{AB(\mu)}$, erzeugt.

Mit obiger Neberechnung lassen sich die Ableitungen der fluktuationsabhängigen Anteile recht schnell berechnen:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial c_{\mu i \sigma}^*} E_{\delta n} &= \frac{\partial}{\partial c_{\mu i \sigma}^*} \frac{1}{2} \sum_A \sum_B \sum_{l \in A} \sum_{l' \in B} \gamma_{Al, B l'} q_{Al} q_{B l'} = \\
&= \frac{\partial}{\partial c_{\mu i \sigma}^*} \sum_A \sum_B \sum_{l \in A} \sum_{l' \in B} \gamma_{Al, B l'} \left(q_{Al} \left(\frac{\partial}{\partial c_{\mu i \sigma}^*} q_{B l' \uparrow} + \frac{\partial}{\partial c_{\mu i \sigma}^*} q_{B l' \downarrow} \right) \right) = \\
&= \frac{1}{2} n_{i \sigma} \sum_A \sum_B \sum_{l \in A} \sum_{l' \in B} \gamma_{Al, B l'} q_{Al} \left(\sum_{\nu} c_{\nu i \sigma} \sum_{\zeta \in B, l'} \delta_{\zeta \mu} \delta_{BC(\mu)} S_{\zeta \nu} + \sum_{\zeta \in B, l'} c_{\zeta i \sigma} S_{\mu \zeta} \right) = \\
&= \frac{1}{2} n_{i \sigma} \left(\sum_{\nu} c_{\nu i \sigma} \sum_A \sum_B \sum_{l \in A} \sum_{l' \in B} \sum_{\zeta \in B, l'} \delta_{\zeta \mu} \delta_{BC(\mu)} \gamma_{Al, B l'} q_{Al} S_{\zeta \nu} + \right. \\
&\quad \left. + \sum_A \sum_B \sum_{l \in A} \sum_{l' \in B} \sum_{\zeta \in B, l'} c_{\zeta i \sigma} \gamma_{Al, B l'} q_{Al} S_{\mu \zeta} \right) = \\
&= \frac{1}{2} n_{i \sigma} \left(\sum_{\nu} c_{\nu i \sigma} \sum_A \sum_{l \in A} \gamma_{Al, B(\mu) l'(\mu)} q_{Al} S_{\mu \nu} + \sum_A \sum_{l \in A} \sum_{\nu} c_{\nu i \sigma} \gamma_{Al, B(\nu) l'(\nu)} q_{Al} S_{\mu \nu} \right) = \\
&= \frac{1}{2} n_{i \sigma} \left(\sum_{\nu} c_{\nu i \sigma} S_{\mu \nu} \sum_A \sum_{l \in A} (\gamma_{Al, B(\nu) l'(\nu)} + \gamma_{Al, B(\mu) l'(\mu)}) q_{Al} \right) \tag{A.4}
\end{aligned}$$

In der vorletzten Zeile wurden die Summen über B, l' und ζ zu einer Summe über alle Orbitale ν zusammengefaßt. Nochmaliges Umbenennen von Indizes liefert das Endergebnis:

$$\frac{\partial}{\partial c_{\mu i \sigma}^*} E_{\delta n} = \frac{1}{2} n_{i \sigma} \left(\sum_{\nu} c_{\nu i \sigma} S_{\mu \nu} \sum_C \sum_{l'' \in C} (\gamma_{A(\mu) l(\mu), C l''} + \gamma_{B(\nu) l'(\nu), C l''}) q_{C l''} \right) \tag{A.5}$$

Für den Spinpolarisationsanteil ergibt sich ähnlich:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial c_{\mu i \sigma}^*} E_{\delta m} &= \frac{\partial}{\partial c_{\mu i \sigma}^*} \frac{1}{2} \sum_A \sum_{l \in A} \sum_{l' \in A} p_{Al} p_{Al'} W_{Al l'} = \sum_A \sum_{l \in A} \sum_{l' \in A} W_{Al l'} p_{Al'} \frac{\partial}{\partial c_{\mu i \sigma}^*} p_{Al} = \\
&= \sum_A \sum_{l \in A} \sum_{l' \in A} W_{Al l'} p_{Al'} \left(\frac{\partial}{\partial c_{\mu i \sigma}^*} p_{Al \uparrow} - \frac{\partial}{\partial c_{\mu i \sigma}^*} p_{Al \downarrow} \right) = \\
&= \delta_{\sigma} \sum_A \sum_{l \in A} \sum_{l' \in A} W_{Al l'} p_{Al'} \left(\frac{1}{2} n_{i \sigma} \left(\sum_{\nu} c_{\nu i \sigma} \sum_{\zeta \in A, l} \delta_{\zeta \mu} \delta_{AB(\mu)} S_{\zeta \nu} + \sum_{\zeta \in A, l} c_{\zeta i \sigma} S_{\mu \zeta} \right) \right) = \\
&= \delta_{\sigma} \frac{1}{2} n_{i \sigma} \left(\sum_{\nu} \sum_A \sum_{l \in A} \sum_{l' \in A} \sum_{\zeta \in A, l} \delta_{\zeta \mu} \delta_{AB(\mu)} W_{Al l'} p_{Al'} c_{\nu i \sigma} S_{\zeta \nu} + \right. \\
&\quad \left. + \sum_A \sum_{l \in A} \sum_{l' \in A} \sum_{\zeta \in A, l} W_{Al l'} p_{Al'} c_{\zeta i \sigma} S_{\mu \zeta} \right) = \\
&= \delta_{\sigma} \frac{1}{2} n_{i \sigma} \left(\sum_{\nu} \sum_{l \in B(\mu)} \sum_{l' \in B(\mu)} \sum_{\zeta \in B(\mu), l(\mu)} \delta_{\zeta \mu} W_{B(\mu) l(\mu) l'} p_{B(\mu) l'} c_{\nu i \sigma} S_{\zeta \nu} + \right. \\
&\quad \left. + \sum_{\nu} \sum_{l' \in B(\nu)} W_{B(\nu) l(\nu) l'} p_{B(\nu) l'} c_{\nu i \sigma} S_{\mu \nu} \right) = \\
&= \delta_{\sigma} \frac{1}{2} n_{i \sigma} \left(\sum_{\nu} \sum_{l' \in B(\mu)} W_{B(\mu) l(\mu) l'} p_{B(\mu) l'} c_{\nu i \sigma} S_{\mu \nu} + \sum_{\nu} \sum_{l' \in B(\nu)} W_{B(\nu) l(\nu) l'} p_{B(\nu) l'} c_{\nu i \sigma} S_{\mu \nu} \right) = \\
&= \delta_{\sigma} \frac{1}{2} n_{i \sigma} \sum_{\nu} c_{\nu i \sigma} S_{\mu \nu} \left(\sum_{l' \in B(\mu)} W_{B(\mu) l(\mu) l'} p_{B(\mu) l'} + \sum_{l' \in B(\nu)} W_{B(\nu) l(\nu) l'} p_{B(\nu) l'} \right) \quad (\text{A.6})
\end{aligned}$$

Wiedereinsetzen der Ausdrücke für die einzelnen Ableitungen liefert das Säkulargleichungssystem 1.68 für die Koeffizienten und die Hamiltonmatrixelemente 1.69.

Anhang B

Ausdruck für die Kräfte

Die Ableitungen der Wellenfunktionskoeffizienten $c_{\mu i \sigma}$ nach den Kernkoordinaten verschwinden aufgrund des Lagrange-Multiplikators. Im folgenden sollen sie nicht berücksichtigt werden. Die Ableitungen der Gesamtenergie nach den Komponenten der Kernkoordinaten, $s = x, y, z$ ist eine kartesische Raumrichtung, lauten damit im einzelnen, beginnend mit dem Hamiltonoperator nullter Ordnung:

$$\frac{\partial}{\partial R_C^s} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ} n_{i\sigma} \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i \sigma}^* c_{\nu i \sigma} \hat{H}_{\mu\nu}^0 = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ} n_{i\sigma} \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i \sigma}^* c_{\nu i \sigma} \frac{\partial}{\partial R_C^s} \hat{H}_{\mu\nu}^0 \quad (\text{B.1})$$

Für die Berechnung der Ableitung der Anteile $E_{\delta n}$ und $E_{\delta m}$ soll zuerst folgende Nebenrechnung durchgeführt werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial R_C^s} p_{A i \sigma} &= \frac{\partial}{\partial R_C^s} \frac{1}{2} \sum_i^{occ} n_{i\sigma} \sum_{\mu \in A, l} \sum_{\nu} (c_{\mu i \sigma}^* c_{\nu i \sigma} S_{\mu\nu} + c_{\mu i \sigma} c_{\nu i \sigma}^* S_{\nu\mu}) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_i^{occ} n_{i\sigma} \sum_{\mu \in A, l} \sum_{\nu} \left(c_{\mu i \sigma}^* c_{\nu i \sigma} \frac{\partial}{\partial R_C^s} S_{\mu\nu} + c_{\mu i \sigma} c_{\nu i \sigma}^* \frac{\partial}{\partial R_C^s} S_{\nu\mu} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Damit erhält man dann für die Ableitung des von der Ladungsdichtefluktuation abhängigen Energieanteils:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial R_C^s} E_{\delta n} &= \frac{\partial}{\partial R_C^s} \frac{1}{2} \sum_A \sum_B \sum_{l \in A, l' \in B} \sum \gamma_{A l, B l'} q_{A l} q_{B l'} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_A \sum_B \sum_{l \in A, l' \in B} \left(q_{A l} q_{B l'} \frac{\partial}{\partial R_C^s} \gamma_{A l, B l'} + 2 \gamma_{A l, B l'} q_{B l'} \frac{\partial}{\partial R_C^s} q_{A l} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Die beiden Terme in Gleichung B.3 sollen jetzt getrennt ausgewertet werden, beginnend mit dem ersten:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_A \sum_B \sum_{l \in A, l' \in B} \sum \left(q_{A l} q_{B l'} \frac{\partial}{\partial R_C^s} \gamma_{A l, B l'} \right) &= \frac{1}{2} \sum_A \sum_B \sum_{l \in A, l' \in B} \sum \left(q_{A l} q_{B l'} 2 \delta_{AC} \frac{\partial}{\partial R_C^s} \gamma_{A l, B l'} \right) = \\ &= \sum_{l \in C} q_{C l} \sum_B \sum_{l'} q_{B l'} \frac{\partial}{\partial R_C^s} \gamma_{C l, B l'} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Für den zweiten Term in B.3 folgt:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \sum_A \sum_B \sum_{l \in A} \sum_{l' \in B} \left(2\gamma_{Al,Bl'} q_{Bl'} \frac{\partial}{\partial R_C^s} q_{Al} \right) = \sum_A \sum_B \sum_{l \in A} \sum_{l' \in B} \left(\gamma_{Al,Bl'} q_{Bl'} \frac{\partial}{\partial R_C^s} q_{Al} \right) = \\
& = \sum_A \sum_B \sum_{l \in A} \sum_{l' \in B} \left(\gamma_{Al,Bl'} q_{Bl'} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \frac{1}{2} \sum_i^{occ} n_{i\sigma} \sum_{\mu \in A, l} \sum_{\nu} c_{\mu i \sigma}^* c_{\nu i \sigma} \frac{\partial}{\partial R_C^s} S_{\mu\nu} + c_{\mu i \sigma} c_{\nu i \sigma}^* \frac{\partial}{\partial R_C^s} S_{\nu\mu} \right) = \\
& = \left(\frac{1}{2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ} n_{i\sigma} \sum_A \sum_B \sum_{l \in A} \sum_{l' \in B} \sum_{\mu \in A, l} \sum_{\nu} \gamma_{Al,Bl'} q_{Bl'} c_{\mu i \sigma}^* c_{\nu i \sigma} \frac{\partial}{\partial R_C^s} S_{\mu\nu} \right) + \\
& + \left(\frac{1}{2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ} n_{i\sigma} \sum_A \sum_B \sum_{l \in A} \sum_{l' \in B} \sum_{\mu \in A, l} \sum_{\nu} \gamma_{Al,Bl'} q_{Bl'} c_{\mu i \sigma} c_{\nu i \sigma}^* \frac{\partial}{\partial R_C^s} S_{\nu\mu} \right) = \\
& = \left(\frac{1}{2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ} n_{i\sigma} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_B \sum_{l' \in B} \gamma_{A(\mu)l(\mu),Bl'} q_{Bl'} c_{\mu i \sigma}^* c_{\nu i \sigma} \frac{\partial}{\partial R_C^s} S_{\mu\nu} \right) + \\
& + \left(\frac{1}{2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ} n_{i\sigma} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_B \sum_{l' \in B} \gamma_{A(\mu)l(\mu),Bl'} q_{Bl'} c_{\mu i \sigma} c_{\nu i \sigma}^* \frac{\partial}{\partial R_C^s} S_{\nu\mu} \right) = \\
& = \left(\frac{1}{2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ} n_{i\sigma} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_B \sum_{l' \in B} \gamma_{A(\mu)l(\mu),Bl'} q_{Bl'} c_{\mu i \sigma}^* c_{\nu i \sigma} \frac{\partial}{\partial R_C^s} S_{\mu\nu} \right) + \\
& + \left(\frac{1}{2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ} n_{i\sigma} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_B \sum_{l' \in B} \gamma_{A(\nu)l(\nu),Bl'} q_{Bl'} c_{\nu i \sigma} c_{\mu i \sigma}^* \frac{\partial}{\partial R_C^s} S_{\mu\nu} \right) = \\
& = \frac{1}{2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ} n_{i\sigma} \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i \sigma}^* c_{\nu i \sigma} \frac{\partial}{\partial R_C^s} S_{\mu\nu} \sum_B \sum_{l' \in B} (\gamma_{A(\mu)l(\mu),Bl'} + \gamma_{A(\nu)l(\nu),Bl'}) q_{Bl'} \tag{B.5}
\end{aligned}$$

Hier wurden, wie auch bei der Herleitung der Hamiltonmatrixelemente in Anhang A, Summationen über Atome A , Drehimpulse $l \in A$ und Basisfunktionen $\mu \in A, l$ zu einer Summation über alle μ zusammengefasst. Weiterhin wurden bei der Vertauschung der Indizes μ und ν im vorletzten Schritt die Symmetrie der Überlappmatrix und die Summation über alle Basisfunktionen in beiden Indizes ausgenutzt.

Insgesamt lautet damit der von der Ladungsdichtefluktuation abhängige Kraftanteil:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial R_C^s} E_{\delta n} & = \sum_{l \in C} q_{Cl} \sum_B \sum_{l'} q_{Bl'} \frac{\partial}{\partial R_C^s} \gamma_{Cl,Bl'} + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ} n_{i\sigma} \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i \sigma}^* c_{\nu i \sigma} \frac{\partial}{\partial R_C^s} S_{\mu\nu} \sum_B \sum_{l' \in B} (\gamma_{A(\mu)l(\mu),Bl'} + \gamma_{A(\nu)l(\nu),Bl'}) q_{Bl'} \tag{B.6}
\end{aligned}$$

Für den von den Fluktuationen der Magnetisierungsdichte abhängigen Kraftanteil erhält man mit analo-

gem Vorgehen bei der Behandlung der Indizes:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial R_C^s} E_{\delta m} &= \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial R_C^s} \sum_A \sum_{l \in A} \sum_{l' \in A} W_{Al'l} P_{Al} P_{Al'} = \\
&= \sum_A \sum_{l \in A} \sum_{l' \in A} W_{Al'l} P_{Al} \frac{\partial}{\partial R_C^s} P_{Al'} = \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ} \delta_{\sigma} n_{i\sigma} \sum_A \sum_{l \in A} \sum_{l' \in A} W_{Al'l} P_{Al} \sum_{\mu \in A, l'} \sum_{\nu} \left(c_{\mu i \sigma}^* c_{\nu i \sigma} \frac{\partial}{\partial R_C^s} S_{\mu\nu} + c_{\mu i \sigma} c_{\nu i \sigma}^* \frac{\partial}{\partial R_C^s} S_{\nu\mu} \right) = \\
&= \frac{1}{2} \left(\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ} \delta_{\sigma} n_{i\sigma} \sum_{\nu} \sum_A \sum_{l' \in A} \sum_{\mu \in A, l'} \sum_{l \in A} W_{Al'l} P_{Al} c_{\mu i \sigma}^* c_{\nu i \sigma} \frac{\partial}{\partial R_C^s} S_{\mu\nu} \right) + \\
&+ \frac{1}{2} \left(\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ} \delta_{\sigma} n_{i\sigma} \sum_{\nu} \sum_A \sum_{l' \in A} \sum_{\mu \in A, l'} \sum_{l \in A} W_{Al'l} P_{Al} c_{\nu i \sigma} c_{\mu i \sigma}^* \frac{\partial}{\partial R_C^s} S_{\nu\mu} \right) = \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ} \delta_{\sigma} n_{i\sigma} \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i \sigma}^* c_{\nu i \sigma} \frac{\partial}{\partial R_C^s} S_{\mu\nu} \left(\sum_{l \in A(\mu)} W_{A(\mu)l'l'(\mu)} P_{A(\mu)l} + \sum_{l \in A(\nu)} W_{A(\nu)l'l'(\nu)} P_{A(\nu)l} \right)
\end{aligned} \tag{B.7}$$

Schlußendlich liefert die Ableitung der Zwangsbedingung:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial R_C^s} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ} \frac{n_{i\sigma}}{2} \epsilon_{i\sigma} \left(\sum_{\mu} \sum_{\nu} (c_{\mu i \sigma}^* c_{\nu i \sigma} S_{\mu\nu} + c_{\mu i \sigma} c_{\nu i \sigma}^* S_{\nu\mu}) - 1 \right) = \\
&= \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_i^{occ} n_{i\sigma} \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i \sigma}^* c_{\nu i \sigma} \epsilon_{i\sigma} \frac{\partial}{\partial R_C^s} S_{\mu\nu}
\end{aligned} \tag{B.8}$$

Anhang C

U_{Al} und $W_{All'}$

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Konstanten U_{Al} und $W_{All'}$ tabellarisch für jede Atomsorte angegeben. Die Konstanten wurden mit dem Programm “scfatom”, welches von dem Programm “twocnt” für die Erzeugung der Integraltabellen abgeleitet ist, berechnet¹. Die Konstanten ergeben sich durch einmaliges numerisches Ableiten der atomaren Eigenwerte nach den Besetzungszahlen, es wird eine Schrittweite von 0.01 verwendet. Je nach Besetzung (leere oder volle Schalen) wurden einseitige Differenzen verwendet. Alle Rechnungen wurden an spinunpolarisierten Pseudoatomen bzw. mit dem spinunpolarisierten Pseudoatom als Referenzpunkt durchgeführt. Im Falle des Eisens ist die atomare Elektronenkonfiguration explizit angegeben.

Wie man erkennen kann sind für die Elemente der zweiten Reihe (H,C,N und O) die Hubbard U 's der 2s- und 2p-Schale nur um einige Prozent unterschiedlich. Dieser Unterschied wurde in der bisherigen Anwendung des DFTB Verfahrens vernachlässigt, das Hubbard U der 2p-Schale wurde auch für die Elektronen der 2s-Schale verwendet. Für Übergangsmetalle, hier am Beispiel von Eisen und Nickel, ist der Unterschied zwischen der 3d-Schale einerseits und den 4s-Elektronen andererseits jedoch beträchtlich. Dies ist Ausdruck der verschiedenen Lokalisierung dieser Elektronen, die 3d-Elektronen sind verglichen mit 4s und 4p stark lokalisiert.

Aus Symmetriegründen ist zu erwarten, daß die Kopplungselemente $W_{All'}$ gegen Vertauschung der Indizes l und l' symmetrisch sind. Dies wird auch in der numerischen Rechnung bis zur angegebenen Genauigkeit bestätigt.

Im folgenden werden zu Vergleichszwecken Werte für die Konstanten $W_{All'}$ welche mit DFT/L(S)DA [WP91b, WP91a] und mit DFT/PBE [PBE96], einem GGA Funktional, berechnet wurden angegeben. Die durch die Wahl der Approximation für das Austausch-Korrelations-Funktional bedingten Änderungen sind im allgemeinen klein. Sie liegen im Bereich von ca. 1% des Absolutwertes für Elemente der zweiten Reihe. Für die Übergangsmetalle sind sie für $l = l'$ ebenfalls von dieser Größe. In dieser Arbeit wurden die PBE Werte verwendet.

Für die unbesetzten 3d Schalen der Elemente S und Si erhält man negative Werte für die Hubbard U 's. Dies bedeutet, daß es energetisch günstig ist diese mit Elektronen zu besetzen. In der konkreten DFTB Rechnung würde eine Berücksichtigung dieser Werte dazu führen, daß so viele Elektronen wie möglich in Molekülorbitale besetzt werden welche d-Anteile enthalten. Dies ist als unphysikalisch anzusehen.

¹“scfatom” ist tatsächlich der Atomteil des “twocnt” Programs.

Atomsorte	Konstante	DFT/LDA	DFT/PBE
H	U_s	0.406	0.419
	W_{ss}	-0.064	-0.072
C	U_s	0.397	0.399
	U_p	0.364	0.365
	W_{ss}	-0.028	-0.031
	W_{sp}	-0.024	-0.025
	W_{ps}	-0.024	-0.025
	W_{pp}	-0.022	-0.023
N	U_s	0.462	0.464
	U_p	0.430	0.431
	W_{ss}	-0.030	-0.033
	W_{sp}	-0.026	-0.027
	W_{ps}	-0.026	-0.027
	W_{pp}	-0.025	-0.026
O	U_s	0.527	0.529
	U_p	0.495	0.495
	W_{ss}	-0.032	-0.035
	W_{sp}	-0.028	-0.030
	W_{ps}	-0.028	-0.030
	W_{pp}	-0.027	-0.028
S	U_s	0.374	0.375
	U_p	0.328	0.329
	U_d	-0.972	-1.701
	W_{ss}	-0.019	-0.021
	W_{sp}	-0.016	-0.017
	W_{sd}	0.000	0.000
	W_{ps}	-0.016	-0.017
	W_{pp}	-0.014	-0.016
	W_{pd}	0.000	0.000
	W_{ds}	0.000	0.000
	W_{dp}	0.000	0.000
	W_{dd}	-0.010	-0.080
Si	U_s	0.299	0.299
	U_p	0.248	0.248
	U_d	-0.987	-1.254
	W_{ss}	-0.018	-0.020
	W_{sp}	-0.013	-0.015
	W_{sd}	0.000	0.000
	W_{ps}	-0.013	-0.015
	W_{pp}	-0.012	-0.014
	W_{pd}	0.000	0.000
	W_{ds}	0.000	0.002
	W_{dp}	0.000	0.002
	W_{dd}	-0.019	-0.032

Atomsorte	Konstante	DFT/LDA	DFT/PBE
Fe 3d ⁶ 4s ²	U_s	0.240	0.237
	U_p	0.218	0.214
	U_d	0.449	0.447
	W_{ss}	-0.012	-0.015
	W_{sp}	-0.009	-0.012
	W_{sd}	-0.003	-0.003
	W_{ps}	-0.009	-0.012
	W_{pp}	-0.010	-0.019
	W_{pd}	-0.001	-0.001
	W_{ds}	-0.003	-0.003
	W_{dp}	-0.001	-0.001
	W_{dd}	-0.016	-0.017
Fe 3d ⁷ 4s ¹	U_s	0.221	0.201
	U_p	0.188	0.156
	U_d	0.369	0.363
	W_{ss}	-0.013	-0.016
	W_{sp}	-0.009	-0.012
	W_{sd}	-0.003	-0.003
	W_{ps}	-0.009	-0.012
	W_{pp}	-0.011	-0.029
	W_{pd}	-0.001	-0.001
	W_{ds}	-0.003	-0.003
	W_{dp}	-0.001	-0.001
	W_{dd}	-0.015	-0.015
Ni	U_s	0.256	0.252
	U_p	0.227	0.222
	U_d	0.487	0.486
	W_{ss}	-0.009	-0.016
	W_{sp}	-0.009	-0.012
	W_{sd}	-0.003	-0.003
	W_{ps}	-0.009	-0.012
	W_{pp}	-0.010	-0.022
	W_{pd}	-0.001	-0.001
	W_{ds}	-0.003	-0.003
	W_{dp}	-0.001	-0.001
	W_{dd}	-0.017	-0.018

Anhang D

EPR Daten

D.1 Protonendaten

Tabelle D.1: Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten a_H für Protonen in mT.

Name	Exp.	SDFTB			DFT			INDO a_H^{INDO}
		ρ_{ss}	a_H^{SDFTB}	Δ	a_H^{DFT}	Δ		
C_2H_3 Vinyl	[He165]	0.0106 0.0667 0.1164	0.563 3.539 6.177	0.777 0.161 0.323	2.454 3.986 6.498	(58.0) (4.4) (5.0)	-1.114 -0.286 0.002	1.71 2.12 5.51
$C_4H_6^-$ Transbutadien	[He180a]	0.0216 0.0070	1.146 0.374	-0.384 -0.095	1.049 0.279	(-50.4) (-34.1)	-0.287 0.000	0.980 0.080
C_6H_5 Phenyl	[PBD68]	0.0205 0.0082 0.0067	1.087 0.435 0.354	0.863 0.215 0.052	1.804 0.607 0.218	(44.3) (33.1) (12.8)	0.146 0.043 0.188	1.870 0.610 0.690
C_7H_7 Benzyl	[He177]	0.0344 0.0104 0.0021 0.0110	1.826 0.550 0.114 0.582	-0.196 -0.035 0.065 0.035	1.693 0.587 0.250 0.577	(-12.0) (-6.8) (36.3) (5.7)	-0.063 -0.072 -0.071 0.040	
C_8H_9 Cyclooctatrienyl	[He177]	0.0132 0.0121 0.0205 0.0044	0.699 0.642 1.087 0.235	0.041 0.288 -0.097 0.415	0.838 0.914 1.202 0.407	(5.5) (31.0) (-9.8) (63.8)	-0.098 0.016 -0.212 0.243	
C_8H_9 p-Methylbenzyl	[He177]	0.0336 0.0101 0.0020 0.0080	1.784 0.539 0.108 0.424	-0.177 -0.026 0.067 0.246	1.669 0.583 0.247 0.779	(-11.0) (-5.1) (38.3) (36.7)	-0.062 -0.070 -0.072 -0.109	
$C_{10}H_7$ 1-Naphthyl	[He177]	0.0251 0.0079 0.0081	1.333 0.419 0.430	0.567 0.181 -0.230	2.022 0.561 0.226	(29.8) (30.2) (-115.0)	-0.122 0.039 -0.026	
$C_{10}H_7$ 2-Naphthyl	[He177]	0.0254 0.0171 0.0087	1.345 0.906 0.460	0.225 1.064 0.120	2.082 1.697 0.547	(14.3) (54.0) (20.7)	-0.512 0.273 0.033	

Tabelle D.1: Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten a_H für Protonen in mT.

Name	Exp.	SDFTB			DFT		INDO a_H^{INDO}
		ρ_{ss}	a_H^{SDFTB}	Δ	a_H^{DFT}	Δ	
$C_{10}H_8^-$ Naphthalin	[He180a] 0.495 0.187	0.0116 0.0033	0.618 0.175	-0.123 0.012	0.603 0.178	-0.108 0.009	0.53 0.09
$C_{10}H_8^-$ Azulen	[PBD68] 0.882 0.622 0.395 0.134 0.027	0.0173 0.0112 0.0089 0.0013 0.0008	0.918 0.596 0.474 0.067 0.042	-0.036 0.026 -0.079 0.067 -0.015	0.939 0.658 0.473 0.156 0.051	-0.057 -0.036 -0.078 -0.022 -0.024	0.940 0.700 0.300 0.390 0.0
$C_{14}H_9$ 1-Anthracyl	[He177] 2.100 0.600	0.0267 0.0077	1.417 0.409	0.683 0.191	2.124 0.544	-0.024 0.056	
$C_{14}H_{10}^+$ Anthracen	[He180b] 0.653 0.306 0.138	0.0113 0.0066 0.0024	0.598 0.350 0.129	0.055 -0.044 0.009	0.662 0.344 0.121	-0.009 -0.038 0.017	0.66 0.29 0.06
$C_{14}H_{12}^-$	[Eri97] 0.290 0.090 0.390 0.030 0.190 0.270	0.0043 0.0004 0.0070 0.0003 0.0043 0.0056	0.230 0.020 0.369 0.017 0.226 0.299	0.060 0.070 0.021 0.013 -0.036 -0.029	0.332 0.115 0.451 0.051 0.222 0.194	-0.042 -0.025 -0.061 -0.021 -0.032 0.076	
$C_{18}H_{12}^+$ Tetracen	[He165] 0.506 0.169 0.103	0.0088 0.0041 0.0018	0.468 0.218 0.095	0.038 -0.049 0.008	0.459 0.209 0.106	0.047 -0.040 -0.003	
$C_{22}H_{14}^+$ Pentacen	[He180b] 0.098 0.355 0.076 0.508	0.0028 0.0067 0.0014 0.0082	0.147 0.356 0.072 0.433	-0.049 -0.001 0.004 0.075	0.134 0.388 0.067 0.512	-0.036 -0.033 0.009 -0.004	

Tabelle D.1: Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten a_H für Protonen in mT.

Name	Exp.	SDFTB			DFT			INDO a_H^{INDO}
		ρ_{ss}	a_H^{SDFTB}	Δ	a_H^{DFT}	Δ		
$C_{26}H_{14}^+$	[Eri97]	0.0045	0.236	0.054	0.316	-0.026	(-9.0)	
		0.0004	0.019	0.051	0.097	-0.027	(-38.6)	
		0.0072	0.382	0.038	0.486	-0.066	(-15.7)	
		0.0004	0.021	0.029	0.076	-0.026	(-52.0)	
		0.0045	0.239	-0.009	0.266	-0.036	(-15.7)	
	0.430	0.0079	0.418	0.536	-0.106	(-24.7)		
C_6H_9O	[Hel77]	0.0490	2.598	-0.498	2.348	-0.248	(-11.8)	
		0.0493	2.616	0.104	3.455	-0.735	(-27.0)	
$C_{13}H_8O^-$ Fluorenol	[Hel77]	0.0004	0.023	0.204	0.119	0.108	(47.6)	
		0.0033	0.178	-0.146	0.049	-0.017	(-53.1)	
		0.0040	0.212	0.157	0.290	0.079	(21.4)	
		0.0000	0.001	0.077	0.077	0.001	(1.3)	
		0.0045	0.236	-0.161	0.287	-0.212	(-282.7)	
9-Hydroxyfluorenyl	[Hel77]	0.0051	0.273	0.021	0.362	-0.068	(-23.1)	
		0.0004	0.019	0.041	0.113	-0.053	(-88.3)	
		0.0058	0.305	0.045	0.402	-0.052	(-14.9)	
		0.0005	0.029	0.047	0.114	-0.038	(-50.0)	
		0.0031	0.163	0.115	0.265	0.013	(4.7)	
$C_{13}H_{10}O$ Benzophenon	[Hel77]	0.0003	0.017	0.078	0.079	0.016	(16.8)	
		0.0065	0.345	0.009	0.388	-0.034	(-9.6)	
$C_{13}H_{11}O$	[Hel77]	0.0056	0.295	-0.004	0.248	0.043	(14.8)	
		0.0058	0.310	0.011	0.394	-0.073	(-22.7)	
		0.0011	0.060	0.063	0.161	-0.038	(-30.9)	
		0.0064	0.337	0.027	0.437	-0.073	(-20.1)	
$C_6H_4O_2^-$ o-Benzosemiquinon	[Hel80a]	0.0087	0.464	-0.369	0.273	-0.178	(-187.4)	0.020
		0.0053	0.279	0.086	0.226	0.139	(38.1)	0.190
$C_6H_4O_2^-$ p-Benzosemiquinon	[Hel80a]	0.0058	0.308	-0.073	0.238	-0.003	(-1.3)	0.090

Tabelle D.1: Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten a_H für Protonen in mT.

Name	Exp.	SDFTB			DFT		INDO a_H^{INDO}
		ρ_{ss}	a_H^{SDFTB}	Δ	a_H^{DFT}	Δ	
$C_8H_6O_2^-$ cis-	[RF62]	0.0077	0.407	-0.026	0.398	-0.017	(-4.5)
Terephthalaldehyd		0.0028	0.150	-0.034	0.119	-0.003	(-2.6)
$C_8H_6O_2^-$ trans-	[RF62]	0.0031	0.166	-0.012	0.128	0.026	(16.9)
Terephthalaldehyd		0.0077	0.407	-0.018	0.405	-0.016	(-4.1)
C_5H_6N 1-H-Pyridinyl	[Hel77]	0.0032	0.171	0.037	0.182	0.026	(12.5)
		0.0027	0.145	-0.075	0.070	0.000	(0.0)
C_6H_8N 1-H-4-Methylpyridinyl	[Hel77]	0.0114	0.607	-0.268	0.835	-0.496	(-146.3)
		0.0110	0.582	0.006	0.744	-0.156	(-26.5)
		0.0008	0.040	0.058	0.169	-0.071	(-72.4)
		1.161	1.181	-0.020	1.296	-0.135	(-11.6)
$C_4H_4N_2^-$ Pyridazin	[Hel65]	0.0110	0.582	-0.313	0.805	-0.536	(-199.3)
		0.0109	0.580	0.018	0.755	-0.157	(-26.3)
$C_8H_4N_2^-$ Phthalonitril	[Hel65]	0.0011	0.056	0.060	0.192	-0.076	(-65.5)
		1.232	0.829	0.403	2.073	-0.841	(-68.3)
$C_8H_4N_2^-$ Isophthalonitril	[PBD68]	0.0004	0.024	-0.008	0.086	-0.070	(-437.5)
		0.0156	0.829	-0.182	0.823	-0.176	(-27.2)
$C_8H_6N_2^-$ Phthalazin	[Hel65]	0.0090	0.479	-0.055	0.487	-0.063	(-14.9)
		0.0008	0.045	-0.012	0.085	-0.052	(-157.6)
$C_8H_4N_2^-$ Isophthalonitril	[PBD68]	0.0159	0.844	-0.015	0.984	-0.155	(-18.7)
		0.0023	0.120	0.024	0.221	-0.077	(-53.5)
$C_8H_6N_2^-$ Phthalazin	[Hel65]	0.0008	0.028	-0.020	0.072	-0.064	(-800.0)
		0.0110	0.585	0.006	0.638	-0.047	(-8.0)
		0.0128	0.678	-0.214	0.643	-0.179	(-38.6)
		0.0035	0.186	0.028	0.206	0.008	(3.7)

Tabelle D.1: Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten a_H für Protonen in mT.

Name	Exp.	SDFTB			DFT			INDO a_H^{INDO}
		ρ_{ss}	a_H^{SDFTB}	Δ	a_H^{DFT}	Δ		
$C_8H_6N_2^-$ Quinoxalin	[PBD68]	0.0051 0.0101 0.0034	0.270 0.536 0.182	-0.038 -0.204 -0.082	0.289 0.390 0.167	(-16.4) (-61.4) (-82.0)	-0.057 -0.058 -0.067	0.180 0.200 0.040
$C_8H_6N_2^-$ 1-5- Diazanaphthalin	[PBD68]	0.0041 0.0041 0.0125	0.216 0.220 0.665	-0.047 0.075 -0.088	0.269 0.176 0.679	(-27.8) (25.4) (-15.3)	-0.100 0.119 -0.102	0.060 0.150 0.380
$C_8H_6N_2^-$ 1-8- Diazanaphthalin	[Hel80a]	0.0051 0.0031 0.0134	0.270 0.164 0.712	0.168 -0.114 -0.043	0.348 0.108 0.824	(38.4) (-228.0) (-6.4)	0.090 -0.058 -0.155	(20.5) (-116.0) (-23.2)
$C_8H_6N_2^-$ 2-6- Diazanaphthalin	[Hel80a]	0.0127 0.0013 0.0110	0.673 0.069 0.585	-0.171 -0.024 -0.146	0.644 0.015 0.569	(-34.1) (-53.3) (-33.3)	-0.142 0.030 -0.130	(-28.3) (66.7) (-29.6)
$C_8H_6N_2^-$ 2-7- Diazanaphthalin	[Hel80a]	0.0145 0.0036 0.0097	0.770 0.193 0.514	-0.033 0.004 -0.151	0.837 0.210 0.472	(-4.5) (2.0) (-41.6)	-0.100 -0.013 -0.109	(-13.6) (-6.6) (-30.0)
$C_6H_4N_2O_4^-$ m- Dinitrobenzen	[Hel80a]	0.0002 0.0146 0.0023	0.010 0.775 0.121	0.300 -0.355 -0.011	0.013 0.825 0.211	(96.8) (-84.5) (-10.0)	0.297 -0.405 -0.101	(95.8) (-96.4) (-91.8)
$C_6H_4N_2O_4^-$ o-Dinitrobenzen	[Hel80a]	0.0006 0.0061	0.032 0.324	-0.011 -0.153	0.078 0.219	(-52.4) (-89.5)	-0.057 -0.048	(-271.4) (-28.1)
$C_6H_5NO_2^-$ Nitrobenzen	[PBD68]	0.0066 0.0133 0.0000	0.349 0.703 0.002	-0.010 -0.306 0.107	0.388 0.604 0.120	(-2.9) (-77.1) (98.2)	-0.049 -0.207 -0.011	(-14.5) (-52.1) (-10.1)

Tabelle D.1: Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten a_H für Protonen in mT.

Name	Exp.	SDFTB			DFT		INDO a_H^{INDO}
		ρ_{ss}	a_H^{SDFTB}	Δ	a_H^{DFT}	Δ	
$C_6H_6NO_2$ 1-H-4- Carboxypyridinyl	[He177]	0.0005	0.027	0.024	0.055	-0.004	(-7.8)
		0.0099	0.527	0.001	0.735	-0.207	(-39.2)
		0.0075	0.400	-0.069	0.482	-0.151	(-45.6)
		0.0090	0.480	-0.042	0.529	-0.091	(-20.8)
$C_7H_4N_2O_2^-$ m- Nitrobenzotrill		0.0010	0.052	-0.004	0.022	0.026	(54.2)
		0.0006	0.030	0.104	0.015	0.119	(88.8)
	[He180a]	0.0029	0.156	0.162	0.244	0.074	(23.3)
		0.0153	0.811	-0.357	0.744	-0.290	(-63.9)
$C_7H_4N_2O_2^-$ o- Nitrobenzotrill		0.0010	0.056	0.043	0.141	-0.042	(-42.4)
		0.0097	0.515	-0.157	0.525	-0.167	(-46.6)
	[He180a]	0.0014	0.074	0.056	0.162	-0.032	(-24.6)
		0.0108	0.572	-0.177	0.517	-0.122	(-30.9)
$C_{10}H_6N_2O_4^-$ 1-5- Dinitronaphthalin		0.0027	0.145	-0.065	0.003	0.077	(96.2)
		0.0029	0.152	0.148	0.223	0.077	(25.7)
	[He180a]	0.0046	0.242	0.000	0.244	-0.002	(-0.8)
		0.0018	0.094	-0.050	0.044	0.000	(0.0)
$C_{10}H_6N_2O_4^-$ 1-8- Dinitronaphthalin		0.0079	0.419	-0.137	0.350	-0.068	(-24.1)
		0.0065	0.348	0.015	0.498	-0.135	(-37.2)
	[He180a]	0.0004	0.020	0.075	0.105	-0.010	(-10.5)
		0.0107	0.570	-0.197	0.609	-0.236	(-63.3)
$C_{10}H_6N_2O_4^-$ 2-6- Dinitronaphthalin		0.0076	0.402	-0.181	0.258	-0.037	(-16.7)
		0.0007	0.035	-0.029	0.035	-0.029	(-483.3)
	[He180a]	0.0094	0.268	-0.174	0.136	-0.042	(-44.7)
		0.0148	0.785	-0.412	0.804	-0.431	(-115.5)
$C_{10}H_6N_2O_4^-$ 2-7- Dinitronaphthalin		0.0011	0.056	0.120	0.027	0.149	(84.7)
		0.0049	0.260	-0.204	0.058	-0.002	(-3.6)

Tabelle D.1: Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten a_H für Protonen in mT.

Name	Exp.	SDFTB			DFT		INDO a_H^{INDO}
		ρ_{ss}	a_H^{SDFTB}	Δ	a_H^{DFT}	Δ	
$C_{13}H_9NO^-$ 1- Aminofluoren	[Hel77]	0.120	0.221	-0.101	0.142	-0.022	(-18.3)
		0.305	0.198	0.107	0.267	0.038	(12.5)
		0.064	0.024	0.040	0.045	0.019	(29.7)
		0.201	0.023	0.178	0.102	0.099	(49.3)
$C_{13}H_9NO^-$ 2- Aminofluoren	[Hel77]	0.500	0.098	0.402	0.214	0.286	(57.2)
		0.258	0.167	0.091	0.249	0.009	(3.5)
		0.049	0.008	0.041	0.073	-0.024	(-49.0)
		0.066	0.024	0.042	0.094	-0.028	(-42.4)
		0.049	0.133	-0.084	0.002	0.047	(95.9)
		0.258	0.051	0.207	0.168	0.090	(34.9)
$C_{13}H_9NO^-$ 3- Aminofluoren	[Hel77]	0.160	0.008	0.152	0.088	0.072	(45.0)
		0.070	0.133	-0.063	0.009	0.061	(87.1)
		0.160	0.065	0.095	0.031	0.129	(80.6)
		0.070	0.009	0.061	0.067	0.003	(4.3)
		0.160	0.220	-0.060	0.297	-0.137	(-85.6)
		0.060	0.224	-0.164	0.102	-0.042	(-70.0)
		0.0001	0.007	0.153	0.085	(46.9)	

D.2 Kohlenstoffdaten

Tabelle D.2: Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten a_C für Kohlenstoff in mT.

Name	DFT	SDFTB			
	a_C^{DFT}	ρ_{ss}	a_C^{SDFTB}	Δ	
C ₁₀ H ₈ ⁻ Azulen	0.033	0.0029	0.210	-0.176	(-529.8)
	0.424	0.0041	0.303	0.121	(28.5)
	0.645	0.0101	0.739	-0.095	(-14.7)
	0.643	0.0101	0.738	-0.095	(-14.7)
	0.547	0.0098	0.719	-0.172	(-31.4)
	0.873	0.0066	0.481	0.392	(44.9)
	1.246	0.0179	1.315	-0.069	(-5.6)
C ₁₄ H ₁₀ ⁺ Anthracen	0.464	0.0040	0.290	0.173	(37.4)
	0.348	0.0068	0.498	-0.150	(-43.1)
	0.799	0.0127	0.932	-0.133	(-16.7)
	0.071	0.0009	0.066	0.005	(7.1)
C ₁₃ H ₁₀ O Benzophenon	0.211	0.0024	0.173	0.038	(18.0)
	0.419	0.0004	0.033	0.386	(92.2)
	0.224	0.0031	0.225	-0.000	(-0.1)
	0.241	0.0021	0.154	0.087	(36.1)
	0.369	0.0023	0.169	0.199	(54.1)
	0.365	0.0015	0.112	0.253	(69.3)
C ₆ H ₄ O ₂ ⁻ o-Benzosemiquinon	0.097	0.0075	0.549	-0.452	(-468.1)
	0.018	0.0026	0.193	-0.175	(-990.6)
	0.514	0.0024	0.174	0.340	(66.1)
C ₆ H ₄ O ₂ ⁻ p-Benzosemiquinon	0.016	0.0038	0.282	-0.266	(-1624.7)
	0.366	0.0016	0.119	0.248	(67.7)
C ₈ H ₆ O ₂ ⁻ trans-Terephthalaldehyd	0.189	0.0009	0.068	0.121	(64.1)
	0.023	0.0003	0.025	-0.002	(-7.3)
	0.177	0.0059	0.433	-0.256	(-144.8)
	0.122	0.0020	0.144	-0.022	(-17.9)
C ₈ H ₆ O ₂ ⁻ cis-Terephthalaldehyd	0.109	0.0008	0.061	0.048	(44.1)
	0.110	0.0004	0.032	0.078	(71.0)
	0.190	0.0059	0.434	-0.244	(-128.2)
	0.134	0.0019	0.142	-0.008	(-6.0)
C ₆ H ₈ N 1-H-4-Methylpyridinyl	1.116	0.0076	0.557	0.560	(50.1)
	1.072	0.0073	0.540	0.533	(49.7)
	0.647	0.0087	0.640	0.007	(1.1)
	0.580	0.0082	0.605	-0.025	(-4.3)
	0.744	0.0055	0.404	0.340	(45.6)
	1.778	0.0212	1.555	0.223	(12.5)
C ₄ H ₄ N ₂ ⁻ Pyridazin	0.695	0.0136	1.002	-0.307	(-44.2)
	0.927	0.0077	0.564	0.364	(39.2)
	0.927	0.0077	0.565	0.363	(39.1)
	0.702	0.0137	1.008	-0.307	(-43.7)

Tabelle D.2: Isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten a_C für Kohlenstoff in mT.

Name	DFT	SDFTB			
	a_C^{DFT}	ρ_{ss}	a_C^{SDFTB}	Δ	
C ₈ H ₆ N ₂ ⁻ Quinoxalin	0.579	0.0047	0.346	0.234	(40.3)
	0.583	0.0048	0.352	0.231	(39.7)
	0.394	0.0102	0.746	-0.352	(-89.4)
	0.215	0.0013	0.093	0.122	(56.6)
	0.058	0.0010	0.071	-0.014	(-23.6)
	0.099	0.0004	0.029	0.070	(70.3)
	0.188	0.0016	0.117	0.071	(37.9)
	0.406	0.0101	0.742	-0.337	(-83.1)
C ₈ H ₄ N ₂ ⁻ Isophthalonitril	0.517	0.0043	0.319	0.197	(38.2)
	1.107	0.0159	1.170	-0.063	(-5.7)
	0.065	0.0039	0.288	-0.224	(-346.5)
	1.113	0.0087	0.636	0.476	(42.8)
	0.452	0.0029	0.211	0.241	(53.4)
	0.063	0.0039	0.287	-0.223	(-352.9)
	1.104	0.0159	1.167	-0.062	(-5.6)
	0.453	0.0029	0.211	0.241	(53.3)
C ₈ H ₄ N ₂ ⁻ Phthalonitril	0.589	0.0091	0.669	-0.080	(-13.5)
	0.677	0.0055	0.406	0.271	(40.0)
	0.385	0.0078	0.571	-0.186	(-48.3)
	0.821	0.0052	0.379	0.442	(53.9)
C ₈ H ₆ N ₂ ⁻ 1,5-Diazanaphthalin	0.627	0.0049	0.358	0.270	(43.0)
	0.763	0.0128	0.940	-0.177	(-23.2)
	0.068	0.0009	0.064	0.004	(6.4)
	0.213	0.0010	0.075	0.138	(65.0)
C ₆ H ₅ NO ₂ ⁻ Nitrobenzen	0.358	0.0051	0.377	-0.019	(-5.3)
	0.560	0.0040	0.291	0.269	(48.1)
	0.387	0.0032	0.233	0.154	(39.7)
	0.799	0.0140	1.026	-0.227	(-28.4)
C ₇ H ₄ N ₂ O ₂ ⁻ m-Nitrobenzonitril	0.505	0.0089	0.653	-0.148	(-29.3)
	0.689	0.0060	0.439	0.250	(36.3)
	0.254	0.0033	0.245	0.009	(3.5)
	0.968	0.0163	1.201	-0.232	(-24.0)
	0.144	0.0009	0.065	0.079	(54.7)
	0.532	0.0024	0.180	0.353	(66.2)
	0.077	0.0005	0.038	0.040	(51.0)
C ₇ H ₄ N ₂ O ₂ ⁻ o-Nitrobenzonitril	0.059	0.0003	0.024	0.035	(58.8)
	0.313	0.0001	0.010	0.304	(96.9)
	0.124	0.0049	0.363	-0.239	(-192.7)
	0.646	0.0110	0.810	-0.163	(-25.3)
	0.513	0.0068	0.501	0.011	(2.2)
	0.641	0.0056	0.408	0.233	(36.3)
	0.601	0.0042	0.308	0.293	(48.8)

Anhang E

Basisfunktionen und Repulsivpotential für Eisen

Für die in diesem Anhang enthaltenen Berechnungen wurde sowohl im DFTB als auch in der DFT Referenz ein GGA Funktional [PBE96] verwendet. Dieses enthält eine L(S)DA [WP91b, WP91a] Parametrisierung auf welche die Gradientenkorrekturen aufgesetzt werden. Die L(S)DA Referenzen im Abschnitt E.1 wurden mit dieser Parametrisierung bestimmt.

E.1 Gesamtenergie des Eisenatoms

Mit älteren L(S)DA Parametrisierungen, wie sie z. B. in [HJ78] verwendet wurden, findet man, daß die Energiedifferenz zwischen der $3d^6 4s^2$ und der $3d^7 4s^1$ Konfiguration des Eisenatoms in spinpolarisierter Rechnung verschwindet. Mit einer neueren Parametrisierung und mit einem Gradientenkorrekturen enthaltendem Funktional ergeben sich die folgenden Gesamtenergien:

		$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^1$
spinpolarisiert	LDA	-1261.17206269	-1261.16642926
spinpolarisiert	GGA	-1263.39215045	-1263.38372288
spinunpolarisiert	LDA	-1261.04204130	-1261.08395075
spinunpolarisiert	GGA	-1263.25545383	-1263.29548831

Während man in spinpolarisierter Rechnung, unter der Annahme ganzzahliger Besetzungszahlen, tatsächlich die $3d^6 4s^2$ Elektronenkonfiguration als atomaren Grundzustand erhält, ist in der spinunpolarisierten Atomrechnung die dem Hamiltonoperator nullter Ordnung zugrunde liegt die $3d^7 4s^1$ Besetzung energetisch günstiger. Wenn man nicht-ganzzahlige Besetzungen zuläßt findet man als Grundzustand des Eisenatoms in LSDA hingegen $3d^{6.4} 4s^{1.6}$ was in guter Übereinstimmung mit der Literatur ist [AP92].

E.2 Basisfunktionen des Eisenatoms

Die Basisfunktionen, siehe Abschnitt 1.4.1, haben die allgemeine Form:

$$\varphi_{\nu}(\mathbf{r}) = \left(\sum_{j=1} \left(\sum_{n=0} a_{jn} r^{l_{\nu}+n} \right) e^{-\alpha_j r} \right) Y_{l_{\nu}, m_{\nu}}(\mathbf{e}_r)$$

Um die Basisfunktionen und damit letztendlich den Hamiltonoperator nullter Ordnung festzulegen ist es notwendig zu jeder Hauptquantenzahl und jedem Drehimpuls (zwischen Orbitalen mit unterschiedlicher magnetischer Quantenzahl wird nur durch die Kugelflächenfunktion unterschieden) die Exponenten α_j und die Polynomkoeffizienten a_{jn} anzugeben.

Die verwendeten Exponenten sind für alle Basisfunktionen gleich:

$$\alpha_1 = 26.00000, \alpha_2 = 3.64110, \alpha_3 = 0.50990, \alpha_4 = 0.07140, \alpha_5 = 0.01000$$

Der Koeffizient α_5 ist sehr klein was zu einer sehr diffusen Funktion führt. Wie man aus den folgenden am atomaren Problem optimierten Polynomkoeffizienten sehen kann spielt dieser Exponent praktisch keine Rolle. Die Basis entspricht somit einer Quadrupel-Zeta Basis.

Die Polynomkoeffizienten werden im folgenden per Hauptquantenzahl und Drehimpuls tabellarisch angegeben. Die Zuordnung ist dann wie folgt wobei N die Hauptquantenzahl und L die Drehimpulsquantenzahl ist:

a_{50}	a_{51}	a_{52}
a_{53}	a_{54}	a_{40}
a_{41}	a_{42}	a_{43}
a_{44}	a_{30}	a_{31}
a_{32}	a_{33}	a_{34}
a_{20}	a_{21}	a_{22}
a_{23}	a_{24}	a_{10}
a_{11}	a_{12}	a_{13}
a_{14}	N	L

1.373252553937e-08	-1.237150612033e-10	3.918062261500e-13
-5.164178243963e-16	2.390399410774e-19	-4.674657500297e-06
3.377298757276e-07	-8.772380305864e-09	9.589993912395e-11
-3.925826111656e-13	4.347830657833e-04	-2.411109667686e-04
4.973767039492e-05	-4.303553890679e-06	1.468371515467e-07
-1.670595024282e-02	7.037044161873e-02	-1.145888427648e-01
7.632980539075e-02	-2.093040297053e-02	2.604325416397e+02
-1.648069301919e+01	1.421640144816e+03	-1.830140753421e+03
2.614877903042e+03	1	0

-3.515811243790e-06	3.137422770118e-08	-9.853444303126e-11
1.289373905425e-13	-5.931831755837e-17	1.715468394402e-03
-1.183255808323e-04	2.928965229282e-06	-3.062341437738e-08
1.195243274193e-10	-2.912616628234e-01	1.561910780066e-01
-3.059393087841e-02	2.523505172688e-03	-7.981270144178e-05
5.251510579460e+01	-1.579407311151e+02	1.891783128034e+02
-1.017787349058e+02	2.264861440965e+01	-1.306746482504e+02
-1.015606009365e+03	-3.792006856689e+03	-1.633908583656e+04
2.016490030634e+04	2	0

-4.398629380701e-07	3.916639448854e-09	-1.227703164848e-11
1.603849461280e-14	-7.368229561184e-18	2.378079608889e-04
-1.614752503304e-05	3.937373055424e-07	-4.062156842171e-09
1.564443990234e-11	-4.655065998288e-02	2.576282762853e-02
-5.100319510171e-03	4.198442664405e-04	-1.300610092589e-05
-3.348745973881e+01	1.210444562430e+02	-7.889917917812e+01
3.147734911564e+01	-2.952222454898e+00	6.307236505960e+01
6.182465159099e+02	3.790481358076e+03	7.395414494791e+03
6.073310115832e+04	3	0

1.726147970843e-05	-1.534329462976e-07	4.802158699093e-10
-6.265219111079e-13	2.875097703248e-16	-1.025690626768e-02
6.852228970015e-04	-1.646385763171e-05	1.677299370929e-07
-6.381991956851e-10	5.203438510919e+00	-2.427702379093e+00
4.113942875477e-01	-2.975769874809e-02	8.129287212190e-04
1.230202966601e+01	-8.476336660897e+01	5.285101975391e+01
-5.736298072674e+01	4.378732944488e+00	-2.889291788195e+01
-3.076175354887e+02	-2.416120317490e+03	-1.493459401235e+03
-5.988321833692e+04	4	0
-1.784499355061e-08	1.330504254261e-10	-3.455152182389e-13
3.705789651837e-16	-1.388379635097e-19	7.578811059546e-05
-4.440842637975e-06	9.223241231239e-08	-8.072537608053e-10
2.557944298762e-12	-1.102763120479e-01	5.061317027682e-02
-8.253489082993e-03	5.665657248608e-04	-1.418777317668e-05
8.576720762950e+01	-2.583660051651e+02	2.919594315450e+02
-1.442275470700e+02	2.716904215328e+01	4.703403742290e+02
3.027605915363e+03	7.921001642918e+04	-2.756343749649e+05
1.915066099110e+06	2	1
7.393656367183e-09	-5.504412108182e-11	1.427512933375e-13
-1.529166830886e-16	5.722217042767e-20	-3.458352111268e-05
1.994916486768e-06	-4.085950607697e-08	3.532692032491e-10
-1.106950475259e-12	8.059669119178e-02	-3.552691902723e-02
5.533799243013e-03	-3.620183643301e-04	8.591913860216e-06
-3.403791717943e+01	1.949967254231e+02	-2.173848492495e+02
1.126426655446e+02	-2.084622976405e+01	-1.690042739159e+02
-1.154969652568e+03	-2.954332770268e+04	9.923970192161e+04
-7.315061948615e+05	3	1
-6.870720992610e-13	4.720461335682e-15	-1.131393910044e-17
1.119208990807e-20	-3.852630754448e-24	1.683196155247e-08
-8.427313517096e-10	1.495866527069e-11	-1.120376438339e-13
3.018592911015e-16	-2.516925041254e-04	9.919172710618e-05
-1.366362602363e-05	7.837779877861e-07	-1.599808163253e-08
8.143821955946e+01	-1.335457112334e+02	1.260586081713e+02
-5.244078114873e+01	1.094500769653e+01	1.374374802746e+02
-2.189268326693e+03	5.390691493508e+04	-2.756695134436e+05
8.874697840114e+05	3	2

Die Einteilchenenergien des freien Atoms in der $3d^7 4s^1$ Besetzung sind damit:

$$3d = -0.1445388 \text{ H}, 4s = -0.1519555 \text{ H}, 4p = -0.0318935 \text{ H}$$

E.3 Repulsives Paarpotential für Eisen

In Abbildung E.1 ist das repulsive Paarpotential für Eisen gezeigt. Der Abschneideradius beträgt hier $x_0 = 4.93593 a_B$. Mit ihm läßt sich das repulsive Paarpotential durch folgendes Polynom darstellen:

$$U(R) = -0.00315656 * (x_0 - R)^8 + 0.02895269 * (x_0 - R)^6 + 0.04279070 * (x_0 - R)^2 - 841.407742$$

Die Konstante im Polynom dient der Parallelverschiebung der Fitpunkte und wurde auch auf die y-Koordinate der Fitpunkte in Abbildung E.1 addiert.

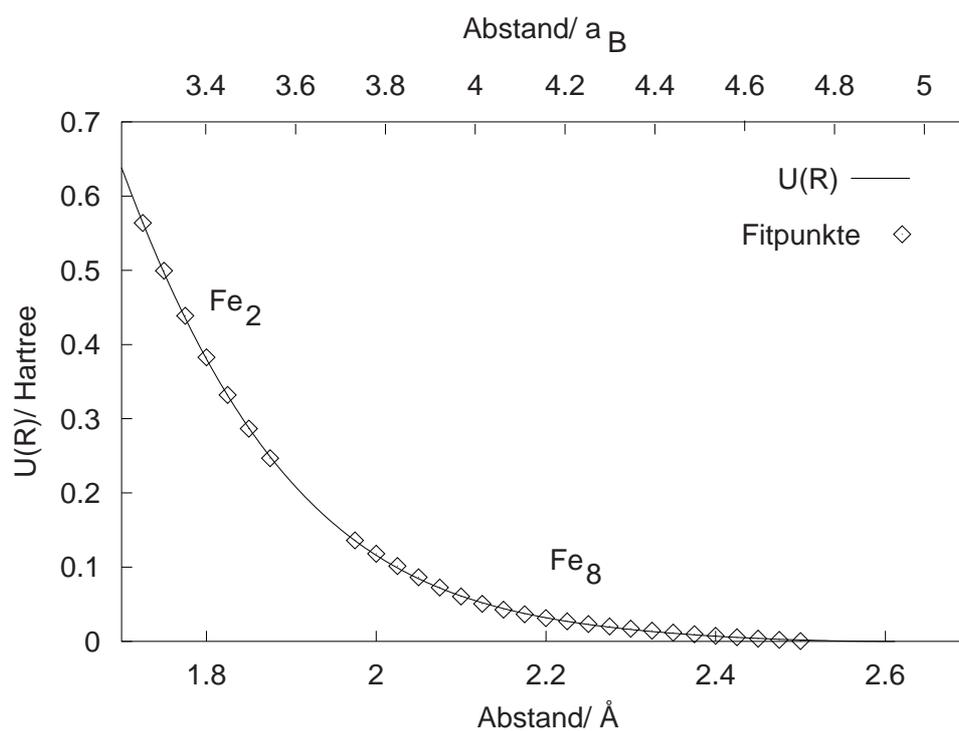


Abbildung E.1: Repulsives Paarpotential U für Eisen aufgetragen über dem interatomaren Abstand R . Neben der Kurve $U(R)$ sind auch die verwendeten Fitpunkte, die für kleine Abstände vom Fe_2 Dimer und für große Abstände vom Fe_8 Kubus stammen, eingetragen.

Anhang F

Beschreibung von Kristallfeldeffekten

Im Hamiltonoperator nullter Ordnung, siehe Abschnitt 1.4.1, werden die gemeinhin als Kristallfeld- und Dreizentrenterme bezeichneten Anteile explizit vernachlässigt. Nach der Kristallfeldtheorie, siehe z. B. [Ket72] für eine Einführung, verursachen aber genau diese Wechselwirkungen eine Aufspaltung der d-Zustände der Übergangsmetallatome die vor allem die Eigenschaften von Organo-Übergangsmetallverbindungen (die Gegenstand der Komplexchemie sind) bestimmt. Auch für die hier betrachteten homonuklearen Übergangsmetallcluster ist ein Einfluß zu erwarten, allerdings spielen hier auch Hybridisierungseffekte welche im DFTB beschrieben werden eine Rolle.

Bei der Diskussion der Kristallfeldeffekte wird jedoch oft nicht völlig berücksichtigt, daß hier auch die Symmetrie an sich eine Aufspaltung verursachen würde, die auch ohne explizite Berücksichtigung von Kristallfeld- und Dreizentrentermen im Hamiltonoperator sichtbar werden kann. Dies soll am Beispiel eines Systems aus Wasserstoffen und einem Metallatom mit, der Einfachheit halber, abgeschlossener 3d-Schale, nämlich Kupfer, durch Vergleich von DFTB Resultaten mit der Kristallfeldtheorie gezeigt werden. In Abbildung F.1 ist schematisch die Aufspaltung der d-Orbitale eines Übergangsmetalls in Kristallfeldern verschiedener Symmetrie gezeigt. In oktaedrischen und in tetraedrischen Feldern werden die fünf d-Niveaus in eine e -Darstellung, welche das $d_{x^2-y^2}$ und das d_{x^2} Orbital enthält, und eine t_2 -Darstellung, welche d_{xy} , d_{yz} und d_{zx} umfaßt, aufgespalten. Die beiden Fälle unterscheiden sich in der energetischen Lage der aufgespaltenen Niveaus relativ zum freien Atom. Der Fall des quadratischen Feldes kann aus dem Aufspaltungsmuster im oktaedrischen Feld durch Entfernung zweier Wasserstoffe abgeleitet werden, dies ist in der Zeichnung des Moleküls oberhalb des Termschemas angedeutet. Beim Übergang zum quadratischen Feld wird die Symmetrie des Problems noch einmal vermindert. Dies führt zu weiteren Aufspaltungen.

In der tatsächlichen DFTB Rechnung findet man eine exakte Übereinstimmung der Aufspaltungen zur Vorhersage der Kristallfeldtheorie im tetraedrischen und im oktaedrischen Fall. Der Fall des quadratischen Feldes wird hingegen nicht korrekt wiedergegeben. Während die e_g Darstellung korrekt aufgespalten wird zeigt sich keine Aufspaltung der Orbitale der t_{2g} Darstellung. Dies ist der einzige für die hier betrachteten Symmetrien festzustellende Effekt der Vernachlässigung von Kristallfeld- und Dreizentrentermen im DFTB Hamiltonoperator nullter Ordnung. Es kann somit davon ausgegangen werden, daß sich dies nur in speziellen niedrigen Symmetrien zeigt während hochsymmetrische Umgebungen beschreibbar sind.

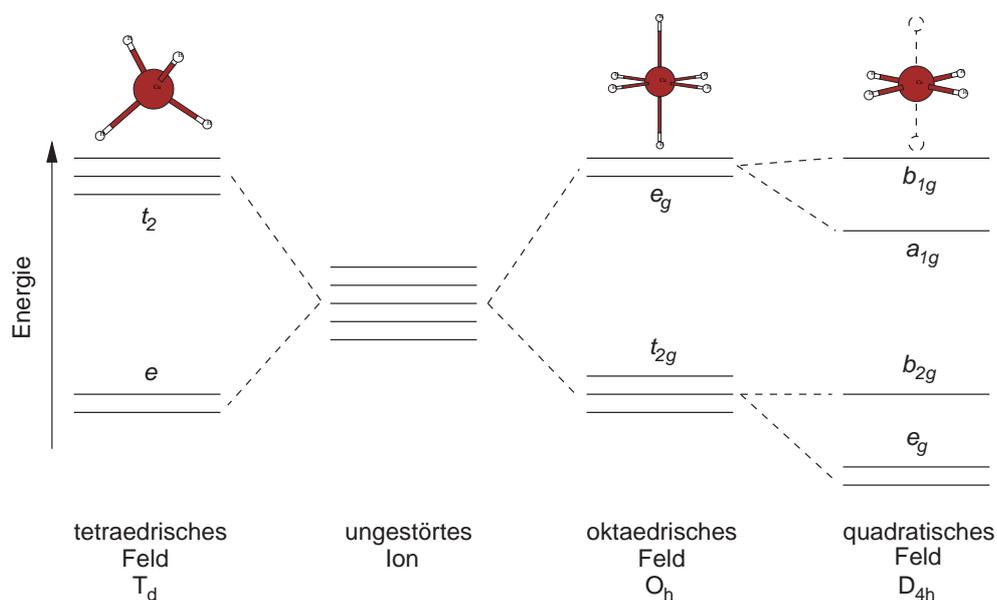


Abbildung F.1: Schema der Aufspaltung der d-Zustände eines Übergangsmetallatoms (hier durch waagerechte Striche angedeutet) durch das Kristallfeld von Ligandenatomen in verschiedenen Geometrien. Das Verhältnis der Aufspaltungen ist nicht maßstäblich eingezeichnet. Die gruppentheoretischen Symbole sind angegeben. Die im quadratischen Fall relativ zum oktaedrischen Fall entfernten Atome sind im Bild des Moleküls gestrichelt eingezeichnet.

Literaturverzeichnis

- [AM98] A. N. Andriotis and M. Menon. Tight-binding molecular-dynamics study of ferromagnetic clusters. *Phys. Rev. B*, 57:10069, 1998.
- [AP90] F. W. Averill and G. S. Painter. Harris functional and related methods for calculating total energies in density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 41:10344, 1990.
- [AP92] F. W. Averill and G. S. Painter. Steepest-descent determination of occupation numbers and energy minimization in the local-density approximation. *Phys. Rev. B*, 46:2498, 1992.
- [Bar96] V. Barone. Chapter 8: Structure, Magnetic Properties and Reactivities of Open-Shell Species From Density Functional and Self-Consistent Hybrid Methods. In D. P. Chong, editor, *Recent Advances in Density Functional Methods. Part I*. World Scientific Publishing Co., 1996.
- [BBCdH93] I. M. L. Billas, J. A. Becker, A. Chatelain, and W. A. de Heer. Magnetic Moments of Iron Clusters with 25 to 700 Atoms and Their Dependence on Temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 71:4067, 1993.
- [BCdH97] I. M. L. Billas, A. Chatelain, and W. A. de Heer. Magnetism of Fe, Co and Ni clusters in molecular beams. *J. Mag. Mag. Mat.*, 168:64, 1997.
- [BDB91] J. P. Bucher, D. C. Douglas, and L. A. Bloomfield. Magnetic Properties of Free Cobalt Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 66:3052, 1991.
- [Bec93] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98:5648, 1993.
- [Bev77] B. L. Beveridge. Approximate Molecular Orbital Theory of Nuclear and Electron Magnetic Resonance Parameters. In G. A. Segal, editor, *Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation, Part B: Applications*, chapter 5. Plenum Press, 1977.
- [BJ95] P. Ballone and R. O. Jones. Structure and spin in small iron clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 233:632, 1995.
- [BMdH91] P. Ballone, P. Milani, and W. A. de Heer. Pseudospin relaxation in ferromagnetic clusters. *Phys. Rev. B*, 44:10350, 1991.
- [BMJ71] D. L. Beveridge and J. W. McIver Jr. INDO Molecular Orbital Study of Hyperfine Tensors: Theory, Methodology, and Applications to CH, CH₃, and Radicaloid Derivatives of Malonic Acid. *J. Chem. Phys.*, 54:4681, 1971.
- [BPJS⁺02] P. Bobadova-Parvanova, K. A. Jackson, S. Srinivas, M. Horoi, C. Köhler, and G. Seifert. Scanning the potential energy surface of iron clusters: A novel search strategy. *J. Chem. Phys.*, 116:3576, 2002.

- [BPJSH02] P. Bobadova-Parvanova, K. A. Jackson, S. Srinivas, and M. Horoi. Density-functional investigations of the spin ordering in Fe₁₃ clusters. *Phys. Rev. B*, 66:195402, 2002.
- [BRKSI00] C. J. Barden, J. C. Rienstra-Kiracofe, and H. F. Schaefer III. Homonuclear 3d transition-metal diatomics: A systematic density functional theory study. *J. Chem. Phys.*, 113:690, 2000.
- [BS91] I. N. Bronstein and K. A. Semendjajew. *Taschenbuch der Mathematik*. Teubner, 1991.
- [Cas97] M. Castro. The Role of the Jahn-Teller Distortions on the Structural, Binding and, Magnetic Properties of Small Fe_n Clusters, $n \leq 7$. *Int. J. Quant. Chem.*, 64:223, 1997.
- [CJS97] M. Castro, C. Jamorski, and D. R. Salahub. Structure, bonding, and magnetism of small Fe_n, Co_n, and Ni_n clusters, $n \leq 5$. *Chem. Phys. Lett.*, 271:133, 1997.
- [CK57] C. A. Coulson and M. J. Kearsley. Colour centres in irradiated diamonds. *Proc. Roy. Soc. London A*, 241:433, 1957.
- [Con67] J. W. D. Connolly. Energy Bands in Ferromagnetic Nickel. *Phys. Rev.*, 159:415, 1967.
- [CS93] M. Castro and D. R. Salahub. Theoretical study of the structure and binding of iron clusters: Fe_n, $n \leq 5$. *Phys. Rev. B*, 47:10955, 1993.
- [CS94] M. Castro and D. R. Salahub. Density-functional calculations for small iron clusters: Fe_n, Fe_n⁺, and Fe_n⁻ for $n \leq 5$. *Phys. Rev. B*, 49:11842, 1994.
- [CTW⁺85] D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten, E. A. Rohlfing, and A. Kaldor. Magnetic behavior of free-iron and iron oxide clusters. *Phys. Rev. B*, 32:7290, 1985.
- [CWJP91] J. L. Chen, C. S. Wang, K. A. Jackson, and M. R. Pederson. Theory of magnetic and structural ordering in iron clusters. *Phys. Rev. B*, 44:6558, 1991.
- [DAR⁺01] O. Diguez, M. M. G. Alemany, C. Rey, P. Ordejón, and Gallego L. J. Density-functional calculations of the structures, binding energies, and magnetic moments of Fe clusters with 2 to 17 atoms. *Phys. Rev. B*, 63:205407, 2001.
- [DdP85] R. M. Dreizler and J. da Providencia. *Density Functional Methods in Physics, Proceedings of a NATO ASI Held in Alcabideche, Portugal, September, 1983*. Plenum Press, 1985.
- [DDP98] J. Dorantes-Dávila and G. M. Pastor. Magnetic Anisotropy of One-Dimensional Nanostructures of Transition Metals. *Phys. Rev. Lett.*, 81:208, 1998.
- [dHMC90] W. A. de Heer, P. Milani, and A. Chatelain. Spin Relaxation in Small Free Iron Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 65:488, 1990.
- [DJH77] T. H. Dunning Jr. and P. J. Hay. In H. F. Schaefer III, editor, *Modern Theoretical Chemistry*, page 1. Plenum Press, 1977.
- [EB78] H. Eschrig and I. Bergert. An Optimized LCAO Version for Band Structure Calculations; Application to Copper. *phys. stat. sol. (b)*, 90:621, 1978.
- [Els98a] J. Elsner. *Surfaces and Extended Defects in Wurzite GaN*. PhD thesis, Universität Paderborn, 1998.
- [Els98b] M. Elstner. *Weiterentwicklung quantenmechanischer Rechenverfahren für organische Moleküle und Polymere*. PhD thesis, Universität Paderborn, 1998.

- [EPJ⁺98] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Phys. Rev. B*, 58(11):7260–7268, 1998.
- [Eri97] L. Eriksson. In M. Springborg, editor, *Density functional methods in chemistry and materials science*, chapter 6. Wiley, 1997.
- [Esc88] H. Eschrig. *Optimized LCAO Method and the Electronic Structure of Extended Systems*. Akademie Verlag, 1988.
- [Esc96] Helmut Eschrig. *The fundamentals of density functional theory*. Teubner, 1996.
- [FF77] C. Froese-Fisher. *The Hartree-Fock Method for Atoms*. Wiley, 1977.
- [FH89] W. Foulkes and R. Haydock. Tight-binding models and density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 39:12520, 1989.
- [FSE⁺00] Th. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, Z. Hajnal, G. Jungnickel, D. Porezag, S. Suhai, and R. Scholz. A Self-Consistent Charge Density-Functional Based Tight-Binding Method for Predictive Materials Simulations in Physics, Chemistry and Biology. *phys. stat. sol. (b)*, 217:41, 2000.
- [FSE⁺02] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, T. Niehaus, C. Köhler, M. Amkreutz, M. Sternberg, Z. Hajnal, A. Di Carlo, and S. Suhai. Atomistic simulations of complex materials: ground-state and excited-state properties. *J. Phys.: Condens. Matter*, 14:3015, 2002.
- [FVAG99] J. A. Franco, A. Vega, and F. Aguilera-Granja. Average magnetization and local magnetic moments of Fe_N clusters ($N \leq 230$). *Phys. Rev. B*, 60:434, 1999.
- [FWK⁺95] Th. Frauenheim, F. Weich, Th. Köhler, S. Uhlmann, D. Porezag, and G. Seifert. Density-functional based construction of transferable nonorthogonal tight-binding potentials for Si and SiH. *Phys. Rev. B*, 52:11492, 1995.
- [GAO00] U. Gerstmann, M. Amkreutz, and H. Overhof. Paramagnetic Defects. *Phys. Stat. Sol. B*, 217/1:665, 2000.
- [Gau98] Gaussian. Gaussian 98, (Revision A.7), 1998.
- [GDR⁺03] U. Gerstmann, P. Deák, R. Rurali, B. Aradi, Th. Frauenheim, and H. Overhof. Charge corrections for supercell calculations of defects in semiconductors. *Proc. of the ICDS22*, in print (2003).
- [GE96] G. Ganteför and W. Eberhardt. Localization of 3d and 4d Electrons in Small Clusters: The “Roots” of Magnetism. *Phys. Rev. Lett.*, 76:4975, 1996.
- [Ger] U. Gerstmann. private Mitteilung.
- [Ger02] U. Gerstmann. *Einfluß von Gitterverzerrungen auf Anregungsenergien und Hyperfeinparameter paramagnetischer Defekte*. PhD thesis, Universität Paderborn, 2002.
- [GJA83] O. Gunnarson, O. Jepsen, and O. K. Andersen. Self-consistent impurity calculations in the atomic-spheres approximation. *Phys. Rev. B*, 27:7144, 1983.
- [GL01] R. Guirado-López. Magnetic anisotropy of fcc transition-metal clusters: Role of surface relaxation. *Phys. Rev. B*, 63:174420, 2001.

- [GLDDP03] R. A. Guirado-López, J. Dorantes-Dávila, and G. M. Pastor. Orbital Magnetism in Transition-Metal Clusters: From Hund's Rules to Bulk Quenching. *Phys. Rev. Lett.*, 90:226402, 2003.
- [GLP92] V. A. Gubanov, A. I. Liechtenstein, and A. V. Postnikov. *Magnetism and the Electronic Structure of Crystals*. Springer, 1992.
- [GO99] U. Gerstmann and H. Overhof. Influence of generalized gradient approximations on theoretical hyperfine fields of paramagnetic defects. *Physica B*, 273-274:88, 1999.
- [GPLW97] J. Guevara, F. Parisi, A. M. Llois, and M. Weissmann. Electronic properties of transition-metal clusters: Consideration of the spillover in a bulk parametrization. *Phys. Rev. B*, 55:13283, 1997.
- [GS22] W. Gerlach and O. Stern. *Z. Physik*, 9:349, 1922.
- [GZ95] X. G. Gong and Q. Q. Zheng. Local spin-density electronic structures and magnetic properties of small iron clusters. *J. Phys.: Condens. Matter*, 7:2421, 1995.
- [Hel65] K.-H. Hellwege, editor. *Landolt-Börnstein, Neue Serie*, volume II, Band 1. Springer, 1965.
- [Hel77] K.-H. Hellwege, editor. *Landolt-Börnstein, Neue Serie*, volume II, Band 9b. Springer, 1977.
- [Hel80a] K.-H. Hellwege, editor. *Landolt-Börnstein, Neue Serie*, volume II, Band 9d1. Springer, 1980.
- [Hel80b] K.-H. Hellwege, editor. *Landolt-Börnstein, Neue Serie*, volume II, Band 9d2. Springer, 1980.
- [HJ78] J. Harris and R. O. Jones. Density functional theory of 3d-transition element atoms. *J. Chem. Phys.*, 68:3316, 1978.
- [HJ79] J. Harris and R. O. Jones. Density functional theory and molecular bonding. III. Iron-series dimers. *J. Chem. Phys.*, 70:830, 1979.
- [HJF85] K. B. Hathaway, H. J. F. Jansen, and A. J. Freeman. Total-energy local-spin-density approach to structural and electronic properties of ferromagnetic iron. *Phys. Rev. B*, 31:7603, 1985.
- [Hol85] A. F. Hollemann. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, 1985.
- [IKU⁺92] J. Isoya, H. Kanda, Y. Uchida, S. C. Lawson, S. Yamasaki, H. Itoh, and Y. Morita. EPR identification of the negatively charged vacancy in diamond. *Phys. Rev. B*, 45:1436, 1992.
- [Jan78] J. F. Janak. Proof that $\partial E/\partial n_i = \epsilon_i$ in Density Functional Theory. *Phys. Rev. B*, 18:7165–7168, 1978.
- [Jooge] G. Joos. *Lehrbuch der Theoretischen Physik*. Akademische Verlagsgesellschaft Wiesbaden, 1980, 14. Auflage.
- [JP90] K. A. Jackson and M. R. Pederson. Accurate forces in a local-orbital approach to the local-density approximation. *Phys. Rev. B*, 42:3276, 1990.
- [KE99] K. Koepnik and H. Eschrig. Full-potential nonorthogonal local-orbital minimum-basis band-structure scheme. *Phys. Rev. B*, 59:1743, 1999.
- [Ket72] S. F. A. Kettle. *Koordinationsverbindungen*. Verlag Chemie, 1972.

- [KH64] W. Kohn and P. Hohenberg. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [KHSW88] J. Kübler, K.-H. Höck, J. Sticht, and A. R. Williams. Density functional theory of non-collinear magnetism. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 18:469, 1988.
- [KL91] S. N. Khanna and S. Linderoth. Magnetic Behavior of Clusters of Ferromagnetic Transition Metals. *Phys. Rev. Lett.*, 67:742, 1991.
- [Kni02] M. B. Knickelbein. Adsorbate induced enhancement of the magnetic moments of iron clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 353:221, 2002.
- [KS65] W. Kohn and L. P. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [KSG⁺01] C. Köhler, G. Seifert, U. Gerstmann, M. Elstner, H. Overhof, and Th. Frauenheim. Approximate density-functional calculations of spin densities in large molecular systems and complex solids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3:5109, 2001.
- [LCD84] K. Lee, J. Callaway, and S. Dhar. Electronic structure of small iron clusters. *Phys. Rev. B*, 30:1724, 1984.
- [LCH91] T. C. Leung, C. T. Chan, and B. N. Harmon. Ground-state properties of Fe, Co, Ni, and their monoxides: Results of the generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 44:2923, 1991.
- [LGWS⁺01] Th. Lingner, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth, U. Gerstmann, E. Rauls, Z. Hajnal, Th. Frauenheim, and H. Overhof. Structure of the silicon vacancy in 6H-SiC after annealing identified as the carbon vacancy-carbon antisite pair. *Phys. Rev. B*, 64:245212, 2001.
- [LL79] L. D. Landau and E. M. Lifschitz. *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band III*. Akademie Verlag, 1979.
- [LUPB00] F. López-Urías, G. M. Pastor, and K. H. Bennemann. Calculation of finite temperature magnetic properties of clusters. *J. Appl. Phys.*, 87:4909, 2000.
- [LZW01] S. R. Liu, H. J. Zhai, and L. S. Wang. Electronic and structural evolution of Co_n clusters ($n=1-108$) by photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 64:153402, 2001.
- [MA99] M. Menon and A. Andriotis. Self-consistent tight-binding molecular-dynamics method for cluster studies. *Phys. Rev. B*, 59:15942, 1999.
- [MCLA94] M. Menon, J. Connolly, N. Lathiotakis, and A. Andriotis. Tight-binding molecular dynamics study of transition-metal clusters. *Phys. Rev. B*, 50:8903, 1994.
- [MMSM86] V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, K. Schwarz, and P. Mohn. Ferromagnetic phases of bcc and fcc Fe, Co, and Ni. *Phys. Rev. B*, 34:1784, 1986.
- [Mor86] V. L. Moruzzi. Singular Volume Dependence of Transition-Metal Magnetism. *Phys. Rev. Lett.*, 57:2211, 1986.
- [MP95] G. Makov and M. C. Payne. Periodic boundary conditions in ab initio calculations. *Phys. Rev. B*, 51:4014, 1995.
- [MS80] P. A. Montano and G. K. Shenoy. EXAFS study of iron monomers and dimers isolated in solid argon. *Solid State Commun.*, 35:53, 1980.
- [Mur63] J. N. Murrell. *Elektronenspektren organischer Moleküle*. Bibliographisches Institut AG, 1963.

- [NBPT94] T. Noro, C. Ballard, M. H. Palmer, and H. Tatewaki. The ground state of the Fe₂ molecule. *J. Chem. Phys.*, 100:452, 1994.
- [PBD67] J. A. Pople, D. L. Beveridge, and P. A. Dobosh. Approximate Self-Consistent Molecular-Orbital Theory. V. Intermediate Neglect of Differential Overlap. *J. Chem. Phys.*, 47:2026, 1967.
- [PBD68] J. A. Pople, D. L. Beveridge, and P. A. Dobosh. Molecular Orbital Theory of the Electronic Structure of Organic Compounds. II. Spin Densities in Paramagnetic Species. *J. Am. Chem. Soc.*, 90:4201, 1968.
- [PBE96] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996.
- [PDDB89] G. M. Pastor, J. Dorantes-Davila, and K. H. Bennemann. Size and structural dependence of the magnetic properties of small 3d-transition-metal clusters. *Phys. Rev. B*, 40:7642, 1989.
- [PJ90] M. R. Pederson and K. A. Jackson. Variational mesh for quantum-mechanical simulations. *Phys. Rev. B*, 41:7453, 1990.
- [PLKJ89] M. R. Press, F. Liu, S. N. Khanna, and P. Jena. Magnetism and local order. II. Self-consistent cluster calculations. *Phys. Rev. B*, 40:399, 1989.
- [PMSM82] H. Purdum, P. A. Montano, G. K. Shenoy, and T. Morrison. Extended-x-ray-absorption-fine-structure study of small Fe molecules isolated in solid neon. *Phys. Rev. B*, 25:4412, 1982.
- [PP96] D. Porezag and M. R. Pederson. Infrared intensities and Raman-scattering activities within density-functional theory. *Phys. Rev. B*, 54:7830, 1996.
- [PY89] R. G. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989.
- [RCW85] A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold. Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor Acceptor Viewpoint. *Chem. Rev.*, 88:899, 1985.
- [RDP98] J. L. Rodriguez-López, J. Dorantes-Dávila, and G. M. Pastor. Orbital magnetism at the surfaces of 3d transition metals. *Phys. Rev. B*, 57:1040, 1998.
- [RF62] P. H. Rieger and G. K. Fraenkel. *J. Chem. Phys.*, 37:2813, 1962.
- [RPL⁺85] S. C. Richtsmeier, E. K. Parks, K. Liu, L. G. Pobo, and S. J. Riley. Gas phase reactions of iron clusters with hydrogen. I. Kinetics. *J. Chem. Phys.*, 82:3659, 1985.
- [RPP⁺02] S. Raj, H. C. Padhi, P. Palit, D. K. Basa, M. Polasik, and F. Pawlowski. Relative K x-ray intensity studies of the valence electronic structure of 3d transition metals. *Phys. Rev. B*, 65:193105, 2002.
- [RSH⁺00] I. Rata, A. A. Shvartsburg, M. Horoi, Th. Frauenheim, and K. A. Jackson. Single-Parent Evolution Algorithm and the Optimization of Si Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 85:546, 2000.
- [RW85] A. E. Reed and F. Weinhold. Natural localized molecular orbitals. *J. Chem. Phys.*, 83:1736, 1985.
- [RWW85] A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold. Natural population analysis. *J. Chem. Phys.*, 83:735, 1985.

- [SEB86] G. Seifert, H. Eschrig, and W. Bieger. Eine approximative Variante des LCAO-X α -Verfahrens. *Z. phys. Chemie, Leipzig*, 267:529, 1986.
- [Sie00] A. Sieck. *Structure and physical properties of silicon clusters and of vacancy clusters in bulk silicon*. PhD thesis, Universität Paderborn, 2000.
- [SK54] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem. *Phys. Rev.*, 94:1498, 1954.
- [SK81] M. Scholz and H.-J. Köhler. *Quantenchemie*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1981.
- [Sla68] J. C. Slater. *Quantum Theory of Matter*. McGraw-Hill, 1968.
- [Sla74] J. Slater. *Quantum Theory of Molecules and Solids: Volume 4*. McGraw-Hill, 1974.
- [Sli78] C. P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer, 1978.
- [SO89] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. McGraw-Hill, 1989.
- [SPF⁺97] A. Sieck, D. Porezag, Th. Frauenheim, M. R. Pederson, and K. A. Jackson. Structure and vibrational spectra of low-energy silicon clusters. *Phys. Rev. A*, 56:4890, 1997.
- [Ste01] M. Sternberg. *The Atomic Structure of Diamond Surfaces and Interfaces*. PhD thesis, Universität Paderborn, 2001.
- [SWSS99] M. Sakurai, K. Watanabe, K. Sumiyama, and K. Suzuki. Magic numbers in transition metal (Fe, Ti, Zr, Nb, and Ta) clusters observed by time-of-flight mass spectrometry. *J. Chem. Phys.*, 111:235, 1999.
- [vB79] U. von Barth. Local-density theory of multiplet structure. *Phys. Rev. A*, 20:1693, 1979.
- [vBH72] U. von Barth and L. Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin-polarized case: I. *J. Phys. C*, 5:1629, 1972.
- [VDDBP93] A. Vega, J. Dorantes-Dávila, L. C. Balbás, and G. M. Pastor. Calculated sp-electron and spd-hybridization effects on the magnetic properties of small Fe_N clusters. *Phys. Rev. B*, 47:4742, 1993.
- [Wat65] G. D. Watkins. In P. Baruch, editor, *Radiation Damage in Semiconductors*, pages 97–113. Dunod, 1965.
- [WCF95] L. S. Wang, H. S. Cheng, and J. Fan. Photoelectron spectroscopy of size-selected transition metal clusters: Fe_n⁻, n=3-24. *J. Chem. Phys.*, 102:9480, 1995.
- [WCTK85] R. L. Whetten, D. M. Cox, D. J. Trevor, and A. Kaldor. Correspondence between Electron Binding Energy and Chemisorption Reactivity of Iron Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 54:1494, 1985.
- [WD97] D. J. Wales and J. P. K. Doye. Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms. *J. Phys. Chem. A*, 101:5111, 1997.
- [WP91a] Y. Wang and J. P. Perdew. Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling. *Phys. Rev. B*, 44:13298, 1991.

- [WP91b] Y. Wang and J. P. Perdew. Spin scaling of the electron-gas correlation energy in the high-density limit. *Phys. Rev. B*, 43:8911, 1991.
- [YJS⁺81] C. Y. Yang, K. H. Johnson, D. R. Salahub, J. Kaspar, and R. P. Messmer. Iron clusters: electronic structure and magnetism. *Phys. Rev. B*, 24:5673, 1981.

Danksagung

Zuerst möchte ich Herrn Professor Frauenheim für die Überlassung des Themas, eine stets freundliche Unterstützung und vor allem die Möglichkeit danken, dieses Thema frei nach eigenen Ideen zu bearbeiten. Mein weiterer Dank gilt auch Herrn Professor Seifert, der mich durch seine Kenntnisse der dem DFTB Verfahren zugrunde liegenden physikalischen Konzepte und ihrer technischen Umsetzung in vielen detaillierten Diskussionen unterstützt hat. Sein Sachverstand und seine Erfahrung waren bei den Anwendungen eine stete Hilfe.

Herr Professor Suhai hat mich während meiner Zeit als Angestellter des Deutschen Krebsforschungszentrums in Heidelberg stets freundlich aufgenommen und für eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre gesorgt. Daran hatte auch Frau Anke Retzmann einen großen Anteil.

Für die Überlassung eines sehr gut gewarteten Rechnersystems und wegen des Hinweises auf die Besonderheiten des spinpolarisierten DFTB Hamiltonoperators möchte ich hiermit Herrn Dr. Michael Sternberg danken. Bei der weiteren Erhaltung und beim Ausbau des Rechnersystems der theoretischen Physik haben mich Peter König, Marc Amkreutz und Zoltan Hajnal unterstützt, mit denen ich diese Arbeit zusammen geleistet habe. Auch Michael Hoffmann darf hier wegen seiner steten Hilfsbereitschaft nicht unerwähnt bleiben.

Die LMTO/ASA Vergleichsrechnungen für die isotropen Hyperfeinkopplungskonstanten im Festkörper wurden von Uwe Gerstmann durchgeführt, der mir auch bei Fragen technischer und physikalischer Art zur Seite stand. Danke !

Der Anstoß für die Arbeiten zu den Eisenclustern geht auch auf eine Zusammenarbeit mit Professor Jackson von der Central Michigan University zurück. Hier wurde es mir ermöglicht, zu einem Forschungsaufenthalt in die USA zu reisen. Von dort, und von Mark Pederson am Naval Research Laboratory in Washington D. C., kommt auch das für die DFT/LSDA Vergleichsrechnungen benutzte Programm NRLMOL. Ohne dieses Programm wären die hier geleisteten methodischen Entwicklungen nahezu unmöglich gewesen.

Die für diese Arbeit implementierten Erweiterungen des ladungselbstkonsistenten DFTB Verfahrens setzen auf die von Michael Haugk und Dirk Porezag stammende und auf noch früheren Quellen fußende Programmbasis auf. Die zur Erstellung der Integraltabellen und zur Berechnung der Konstanten im DFTB Verfahren benutzten Programme `twocnt` und `scfatom` gehen auf Dirk Porezag zurück. Gerd Jungnickel ist Verfasser des Programms `dylax`, welches für die Bandstrukturechnungen und für die GA Suche verwendet wurde.

Allen diesen Programmautoren, auch denen, die wegen meiner Unkenntnis der Ursprünge der verwendeten Programme ungenannt bleiben, gebührt für ihre technischen und kreativen Leistungen mein Dank und meine Achtung.

Zu guter letzt ist für das Gelingen einer solchen Arbeit ein gutes Arbeitsumfeld unerlässlich. Dafür gilt mein Dank allen Mitgliedern der Arbeitsgruppen der theoretischen Physik, insbesondere auch jenen die meine unangekündigten Besuche in ihren Büros geduldig ertrugen und sogar noch etwas Zeit aufbrachten, mir zuzuhören.

Ich habe beim Lesen der Danksagungen in verschiedene Promotionsschriften festgestellt, daß normalerweise die betreuenden Professoren zuerst und die Familienmitglieder, die unter der Promotion zu leiden hatten, zuletzt genannt werden. Diese Reihenfolge entbehrt zwar nicht einer gewissen Logik, allerdings spiegelt sie nicht unbedingt die Reihenfolge wieder, die eigentlich vorliegen sollte. In diesem Sinne möchte ich meiner Mutter für ihre Geduld und die Möglichkeit danken, weitgehend frei von familiären Pflichten meine Promotion zu betreiben.