Protonentransport in Wasserstoffbrückenbindungen

Diplomarbeit von Lars Ismer, studierend an der Technischen Universität Berlin.

9. Juli 2002

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Motivation **4**

2 Theorie **8**

2.1 Born-Oppenheimer-Näherung und Hellman-Feynman-Theorem . . . 8

2.1.1 Wellengleichung eines Vielteilchensystems . . . 8

2.1.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung . . . 9

2.1.3 Hellmann-Feynmann-Theorem . . . 10

2.2 Dichtefunktionaltheorie . . . 12

2.2.1 Hohenberg-Kohn-Theorem [HOHENBERG und KOHN 1964] . . . 12

2.2.2 Kohn-Sham-Formalismus [KOHN und SHAM 1965] . . . 13

2.2.3 Austauschkorrelationsfunktionale . . . 15

2.3 Transition State Theory . . . 17

2.3.1 Terminologie der Transition State Theory: Übergangspunkt, LEP und Reaktionskoordinate . . . 17

2.3.2 Bestimmung von Reaktionsraten mit Hilfe der klassischen Transition State Theory . . . 17

2.3.3 Bestimmung der Reaktionsrate mit Hilfe der semi-quantenmechanischen Transition State Theory . 20

2.3.4 Klassische harmonische Transition State Theory: Beschreibung der Übergangsrate durch Arrhenius-Gesetz . . . 22

2.3.5 Semi-quantenmechanische harmonische Transition State Theory . . . 23

3 Methodik **25**

3.1 Beschreibung der Kohn-Sham-Orbitale durch ebene Wellen . . . 25

3.1.1 Superzelle und Bloch-Theorem: Beschreibung der Kohn-Sham Orbitale durch einen diskreten Satz von ebenen Wellen . . . 25

3.1.2 Die Abschneidenergie: Konvergenz-Parameter für die Qualität des Basissatzes . . . 27

3.1.3 Die FFT-Gitter: Beschreibung der Elektronendichte und der Potentiale . . . 28

3.1.4 K-Punkt Abhängigkeit der Kohn-Sham Orbitale: Bei isolierten Molekülen de facto nicht vorhanden 29

3.1.5 Pseudopotentialkonzept . . . 30

3.1.6 Darstellung des periodischen Kohn-Sham-Operators im Ortsraum . . . 32

3.2 Lösung der Kohn-Sham-Gleichung und Berechnung der Born-Oppenheimer-Oberfläche . . . 34

3.2.1 Matrixdarstellung in der Basis ebener Wellen . . . 34

3.2.2 Berechnung des elektronischen Beitrages zur Gesamtenergie . . . 37

3.2.3 Selbstkonsistenter Zyklus zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichung: *Preconditioned-All-State-Conjugate-Gradient* . . . 38

3.2.4 Berechnung der Born-Oppenheimer-Oberfläche und der Kräfte . . . 40

3.3 Auswertung der Born-Oppenheimer Oberfläche . . . 41

3.3.1 Strukturoptimierung: *Quasi-Newton* . . . 41

3.3.2 Ermittlung der Übergangsstrukturen des Protonentransport: *linearer synchroner transit* gefolgt von *Quasi-Newton* . . . 43

3.3.3 Berechnung der Eigenschwingungen: *Frozen-Phonon*-Kraftkonstantenberechnung . . . 44

4 Resultate **47**
4.1 Vorstellung der untersuchten Systeme . . . 47
4.2 Vorüberlegungen zu den Mechanismen des Protonentransportes . . . 49
4.3 Vorüberlegungen zum tendenziellen Zusammenhang zwischen WBB-Stärke und Protonenbarriere . . . 51
4.4 Vorgehensweise bei der Untersuchung der Systeme . . . 51
4.5 Konvergenzbetrachtung und Fehlerabschätzung . . . 52
4.5.1 Konvergenz hinsichtlich der Vollständigkeit des Basissatzes . . . 52
4.5.2 Konvergenz hinsichtlich der Superzellengrösse . . . 53
4.6 Vergleich mit quantenchemischen Methoden . . . 56
4.6.1 Übersicht der verwendeten Referenzwerte aus quantenchemischen Methoden . . . 56
4.7 Energetik . . . 57
4.7.1 Verhalten von PBE und PBE-LDA in der Berechnung von Wasserstoffbrückenbindungsstärken . . . 57
4.7.2 Verhalten von PBE und PBE-LDA in der Berechnung von Protonenbarrieren . . . 57
4.7.3 Verhalten von PBE und PBE-LDA in der Berechnung der Tautomerisierungsenergie von Formamid 59
4.8 Strukturen . . . 59
4.8.1 Zusammenhang der durch die Wasserstoffbrückenbindung hervorgerufenen Strukturänderungen mit den Mechanismen des Protonentransports . . . 59
4.8.2 Verhalten von PBE und PBE-LDA bei der Beschreibung von wasserstoffbrückengebundenen Gleichgewichts- und Übergangsstrukturen des Protonentransports . . . 59
4.9 Eigenfrequenzen . . . 62
4.9.1 Signifikante Änderungen im Schwingungsspektrum durch die Wasserstoffbrückenbindung und während des Protonentransports . . . 62
4.9.2 Verhalten von PBE und PBE-LDA bei der Beschreibung der Schwingungsspektren . . . 65
4.10 Anklopffrequenzen, quantenmechanische Nullpunktskorrekturen und Transferraten im Rahmen der harmonischen TST . . . 67
4.10.1 Quantenmechanische Nullpunktskorrekturen und klassische Anklopffrequenzen . . . 67
4.10.2 Bestimmung von Transferraten . . . 67

5 Zusammenfassung und Interpretation der Resultate und Ausblick **71**

6 Anhang **75**
6.1 Einheiten . . . 75
6.2 XC-Funktionale und -Potentiale für spinkompensierte Systeme . . . 75
6.2.1 Das LDA-Funktional . . . 75
6.2.2 LDA-Austausch- und -Korrelationspotential . . . 76
6.2.3 Allgemeine Form von Funktionalen des GGA Typs in der kontinuierlichen und in der diskretisierten Darstellung und Berechnungsvorschriften für die Austauschkorrelationspotentiale . . . 76
6.2.4 Das PBE-Austauschkorrelationsfunktional für spinkompensierte Systeme [PERDEW et al. 1996] . . . 77
6.2.5 PBE-Austausch- und Korrelationspotential für die exakte, kontinuierliche Darstellung des Funktionals 78
6.2.6 PBE-Austausch- und Korrelationspotential für die diskretisierte Darstellung des Funktionals . . . 79
6.2.7 Benchmarking und Diskussion der verbesserten Konvergenzeigenschaften für die diskretisierte Darstellung des PBE-Funktionals . . . 80
6.3 Thermodynamische Grössen . . . 81
6.3.1 Kanonisches Ensemble . . . 81
6.3.2 Thermodynamische Zustandsgrössen der Schwingungen eines N-Atomigen Molekülsystems in klassischer harmonischer Näherung . . . 84
6.3.3 Thermodynamische Zustandsgrössen der quantisierten Schwingungen eines N-Atomigen Molekülsystems in harmonischer Näherung . . . 85
6.4 Strukturen und Frequenzen . . . 86

Kapitel 1

Einleitung und Motivation

Die *Wasserstoffbrückenbindung* ist wie die *Van-der-Waals Bindung* und anders als die *chemische Bindun*g keine interatomare Bindung, sondern sie ist eine Bindung zwischen chemisch gesättigten Molekülen (*intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindung) bzw. eine Bindung zwischen chemisch gesättigten Extremitäten ein und des selben Moleküls (*intramolekulare* Wasserstoffbrückenbindung) und wird durch Inhomogenitäten der Ladungsverteilung innerhalb der Moleküle verursacht. In der chemischen Bindung von Wasserstoff an ein elektronegativeres Atom (Sauerstoff, Stickstoff, Fluor, Chlor, Kohlenstoff) halten sich die an der Bindung beteiligten Elektronen bevorzugt beim elektronegativeren Bindungspartner auf und meiden das Proton. Diese Ungleichverteilung der Ladung kann genähert als ein elektrostatischer Dipol aufgefasst werden, wobei das Proton des Wasserstoffs den Plus-Pol und die Überschusselektronenwolke am elektronegativen Bindungspartner *(Donor)* den Minus-Pol bildet. Der Plus-Pol dieses Dipols kann mit einem negativen Zentrum, z.B. einem freien Elektronenpaar eines Atoms (*Akzeptor*) einer anderen chemischen Bindung elektrostatisch wechselwirken:

$$A - H \cdots B$$

Die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung liegt mit ca 1-15 kcal/mol zwischen der der *Van-der-Waals* Bindung (< 1 kcal/mol) und der der *chemischen* Bindung (> 50 kcal/mol) und hängt u.a. von der Elektronegativität von partizierendem Donor und Akzeptor ab. Man unterscheidet hier zwischen stark (> 10 kcal/mol), mittelstark (3 bis 10 kcal/mol) und schwach (< 3 kcal/mol) gebundenen Systemen. Die Wasserstoffbrückenbindung zeichnet sich jedoch nicht ausschliesslich durch eine rein elektrostatische Wechselwirkung von Donor-Dipol und Akzeptor aus. Das elektrische Feld der beteiligten Dipole *induziert* eine Umverteilung der Bindungselektronen, die Wasserstoffbrückenbindung weicht die chemische Bindung zwischen Proton und Donor auf und initiiert eine chemische Bindung zwischen Proton und Akzeptor. Charakteristisches Merkmal der Wasserstoffbrückenbindung ist ausserdem ein Ladungstransport vom Akzeptor zum Donor, der je nach Wasserstoffbrückenbindungsstärke 0.01 bis 0.03 Elektronen beträgt [SCHEINER 1997]. Hinzu kommt eine rein dynamische, Van-der-Waals-artige Wechselwirkung, die in diesem Zusammenhang als *Dispersion* bezeichnet wird und daher rührt, dass durch Fluktuationen in der Ladungsverteilung eines Bindungspartners die momentane Polarisation des anderen Bindungspartners geändert wird. Ein weiteres wesentliches Charakteristikum der Wasserstoffbrückenbindung ist die sogenannte *Kooperativität.* Die Wasserstoffbrückenbindungen eines grösseren Systems interagieren miteinander und zwar in einer Art und Weise, dass sich bei bestimmten Gesamt-Anordnungen jede einzelne Wasserstoffbrückenbindungsstärke erhöhen bzw. erniedrigen kann.

Der *Protonentransport*, wie er in dieser Diplomarbeit verstanden wird, findet bevorzugt in Wasserstoffbrückenbindungen statt und bezeichnet die chemische Reaktion, bei der das Proton die Bindung mit dem Donor aufgibt, um eine Bindung mit dem Akzeptor einzugehen:

$$A - H \cdots B \longrightarrow A \cdots H - B$$

Prinzipiell spricht man aber auch von Protonentransport, wenn die Diffusion von Protonen in grösseren Systemen gemeint ist.

Da das Proton leichter als alle anderen Atomkerne ist, gehört der Protonentransport zu den chemischen Reaktionen, bei denen am ehesten mit dem Einfluss quantenmechanischer Phänomene wie *Nullpunktsschwingung* und *Tunneleffekt* zu rechnen ist. Ein aktueller Gegenstand der Forschung ist hierbei, ob und in wie weit die Bewegung der schwereren Atome der am Protonentransport beteiligten Moleküle in die Reaktionskoordinate mit einzubeziehen sind.[TUCKERMAN und MARX 2001]

Sowohl *Protonentransport* als auch *Wasserstoffbrückenbindung* nehmen eine Schlüsselrolle in der Funktionalität von Biosystemen ein. So ist zum Beispiel die Wasserstoffbrückenbindung verantwortlich für die Stabilität der helikalen Sekundärstruktur von Proteinen und des flüssigen Aggregatzustandes von Wasser bei Zimmertemperatur. Der Protonentransport ist seinerseits der zentrale Mechanismus beim ADP/ATP-Austausch[1], also dem Energie-Transport in der Atmungskette (*Redox-getriebene Protonenpumpe*n) bzw. in der Photo-Synthese (*Licht-getriebene Protonenpumpen*). Ein möglicher Weg, der eingeschlagen werden kann um diese Funktionsweisen und Mechanismen in Biosystemen besser verstehen und quantifizieren zu können, ist die Analyse der Wasserstoffbrückenbindung und des Protonentransports auf molekularer Ebene.

Sogenannte *ab-initio*[2] Methoden erlauben über den Einsatz von Computern die numerische Berechnung der tatsächlichen elektronischen Struktur von Molekülen, Molekülsystemen und Festkörpern. Die Berechnung von isolierten Molekülen und Molekülsystemen fand hierbei in der Vergangenheit zum Grossteil durch sogennante *quantenchemische Methoden* statt, so werden im Rahmen dieser Diplomarbeit alle Methoden genannt, die auf der sogennanten *Hartree-Fock-Näherung* basieren. Diese quantenchemischen Methoden sind prinzipiell in der Lage, durch eine sukzessive Verbesserung in der Beschreibung der sogennanten Elektronen-Korrelation, die definitionsgemäss in der Hartree-Fock-Näherung nicht enthalten ist, die elektronische Struktur und damit die Gesamtenergie des Systems für eine gegebene Kern-Konfiguration beliebig genau zu bestimmen. Die akkurate Beschreibung von Systemen mit mehr als 100 Atomen mit quantenchemischen Methoden ist allerdings aus Rechenzeitgründen aus heutiger Sicht nicht möglich.

Die *Dichtefunktionaltheorie* ist eine *ab-initio* Methode, die es schon mit gegenwärtig verfügbaren Rechenkapazitäten erlaubt, die Grundzustandseigenschaften von Systemen mit mehr als 100 Atomen in angemessener Zeit zu berechnen und könnte somit das Tor in die Welt der Biomoleküle öffnen. Sie hat sich in den vergangenen Dekaden bereits als die wichtigste Methode in der Beschreibung von Grundzustandseigenschaften von Festkörpern und Oberflächen herauskristallisiert und kann die dort relevanten Grössen mit angemessener Genauigkeit und, was ebenso wichtig ist, in angemessener Rechenzeit beschreiben.

Die Energetik von wasserstoffbrückengebundenen Systemen liegt allerdings um eine Grössenordnung unterhalb der Energetik der chemischen oder metallischen Bindung in Molekülen und Festkörpern. Deshalb sind die Anforderungen an die Genauigkeit hier entsprechend höher. Die sogenannte *chemischen Genauigkeit* verlangt, dass der Fehler in der Energetik kleiner als 1 kcal/mol ist und die Frage ist, ob die Dichtefunktionaltheorie diese Anforderung erfüllt.

Die einzige Näherung in der Dichtefunktionaltheorie steckt im sogenannten Austauschkorrelationsfunktional. Der derzeitige Standard ist hier die Verwendung von sogenannten *GGA*-Funktionalen *(Generalized Gradient Approximation)*. Ein häufig benutztes GGA-Funktional ist das PBE-Funktional (*Perdew-Burke-Ernzerhoff* [PERDEW et al. 1996]). In ersten Untersuchungen an ausgewählten Systemen [TUMA et al. 1999] konnten mit dem PBE-Funktional Wasserstoffbrückenbindungstärken mit chemischer Genauigkeit bestimmt [TUMA et al. 1999]werden[3]. Es wird aber auch von einer signifikanten Unterschätzung von Protonenbarrieren in stark wasserstoffbrückengebundenen Systemen berichtet [BARONE und ADAMO 1996, SADHUKHAN et al. 1999].

Die bisherigen DFT-GGA-Berechnungen von Wasserstoffbrückenbindungen und Protonenbarrieren wurden zumeist mit Hilfe von sogenannten *lokalisierten Basissätzen* durchgeführt. Dieses sind Basissätze aus drehimpulsabhängigen, radialen Basisfunktionen, die um die Kernorte lokalisiert sind. Diese Basissätze sind, was den Rechenaufwand angeht, sehr effizient für die Beschreibung der chemischen Bindung in isolierten Molekülen. Sie bringen aber auch Nachteile mit sich, die sich besonders bei der Beschreibung der Wasserstoffbrückenbindung bemerkbar machen. Im allgemeinen geht man nämlich davon aus, dass sowohl Wasserstoffbrückenbindungsstärke als auch Protonenbarriere Grössen sind, die sehr stark von der Wahl des Basissatzes abhängen [BARONE und ADAMO 1996, KIM et al. 1999, TSUZUKI und LÜTHI 2001, SADHUKHAN et al. 1999]. Ein Nachteil bei der Verwendung von lokalisierten Basissätzen ist hierbei, dass der Fehler, der durch eine unzureichende Grösse des Basissatzes verursacht wird, schwer kontrollierbar ist. Ein zweites, praktischeres Problem ist der sogenannte *Basis-Set-Superposition Error* (BSSE), der sich insbesondere bei der Berechnung von Wasserstoffbrückenbindungsstärken bemerkbar macht: für die Beschreibung der isolierten Monomere werden andere, kleinere Basissätze verwendet als für die Beschreibung des wasserstoffbrückengebundenen Molekülsystems. Der grössere Basissatz für das Molekülsystem würde die Beschreibung der Monomere zusätzlich verbessern und deren Energie erniedrigen: dadurch entsteht eine Inkonsistenz im Vergleich der Gesamtenergien beider Systeme[4]. Die bisherigen DFT-GGA Berech-

[1] ADP = Adenosindiphosphat; ATP = Adenosintriphosphat

[2] *Ab-initio* bedeutet hier die vollständige Beschreibung der elektronischen Struktur unter Mitnahme aller Elektronen frei von empirischen oder Fit-Parametern. In der Bioinformatik kann *ab-initio* aber auch die vollständige Beschreibung der atomaren Struktur eines Systems unter Mitnahme aller Atome bedeuten, wobei die Wechselwirkung der Atome dann allerdings lediglich mit Kraftkonstanten, also parametrisiert, beschrieben wird.

[3] Diese Aussage bezieht sich auf Wasserstoffbrücken des Types, die Sauerstoff und Stickstoff als Donor bzw. Akzeptor enthalten, welche die wichtigsten aus biologischer Sicht sind. Für Systeme des Typs, die auch Kohlenstoff oder aber Fluor oder Chlor enthalten, trifft sie nicht immer zu

[4] Obskurer Weise führte in den frühen, ersten ab-initio Berechnungen von Wasserstoffbrückenbindungsstärken lediglich der BSSE-Fehler zu einer Stabilisierung der wasserstoffbrückengebundenen Systeme gegenüber den nicht gebundenen Systemen. Wie man aus heutiger Sicht weiss, wäre bei korrekter,

nungen von Protonenbarrieren beschränkten sich zudem eher auf einzelne Systeme und nicht auf das breite Spektrum der Wasserstoffbrücken.

Ziel dieser Diplomarbeit ist es daher, die Genauigkeit/Leistungsfähigkeit des PBE-Funktionals bei der Beschreibung des Protonentransports in Systemen mit sehr unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungen zu untersuchen. Speziell wurde der Protonentransport in einem stark (Malonaldehyd), einem mittelstark (Formamid-Wasser) und einem schwach (Ammonium-Dimer) wasserstoffbrückengebundenen System zu untersucht. Anhand des Vergleiches der Resultate mit genaueren Referenzwerten aus der Literatur, die mit quantenchemischen Methoden berechnet wurden, sollen Aussagen darüber gemacht werden wie sich das PBE-Funktional bei der Beschreibung des Protonentransports im Allgemeinen, also für das breite Spektrum von Wasserstoffbückenbindungen verhält.

Hierzu werden die wesentlichen strukturellen Trends der Wasserstoffbrückenbindung und die strukturellen Mechanismen des Protonentransports in den untersuchten Systemen aufgezeigt indem nicht wasserstoffbrückengebundene und wasserstoffbrückengebundene Gleichgewichtsstrukturen und Übergangsstrukturen des Protonentransports jeweils miteinander verglichen werden. Es wird weiterhin untersucht, ob und mit welcher Genauigkeit es dem PBE-Funktional gelingt, diese Trends und Mechanismen wiederzugeben.

Die Studie wird erweitert durch die Analyse der Eigenspektren in den jeweiligen Gleichgewichts- und Übergangsstrukturen. Dies erlaubt die Bestimmung von Änderungen in der Schwingungsentropie und von Nullpunktskorrekturen. Anhand der *semi-quantenmechanischen harmonischen Transition State Theory* kann dann einerseits die Betrachtung von statischen Protonenbarrieren auf die Betrachtung der Änderung in der freien Energie erweitert werden und es kann eine Einschätzung der Bedeutung von Nullpunktskorrekturen für die Bestimmung von *Proton-Transferraten* gemacht werden. Andererseits kann aber auch abgeschätzt werden, wie sich das PBE-Funktional bei der Bestimmung von temperaturabhängigen Proton-Transferraten verhält.

Alle Berechnungen wurden parallel auch mit dem PBE-LDA Funtional durchgeführt. Das PBE-LDA Funktional verbindet die Austauschenergie des PBE-Funktionals mit der Korrelationsenergie des LDA-Funktionals (*Local Density Approximation*). Es wurde in Ref. [TUCKERMAN und MARX 2001] für die Untersuchung des Protonentransports im stark gebundenen Malondehyd verwendet, weil es für dieses System eine deutlich verbesserte statische Protonenbarriere im Vergleich zum PBE-Funktional liefert. Ein weiteres Anliegen dieser Diplomarbeit ist es daher zu untersuchen, ob sich das PBE-LDA-Funktional auch für andere Systeme als verbesserte Alternative zum PBE-Funktional für die Beschreibung des Protonentransports erweist.

Um hierbei die durch die Näherung des Austauschkorrelationsfunktionals verursachten Fehler eindeutig von den durch eine unzureichende Basis verursachten Fehlern separieren zu können, wurde für diese Diplomarbeit die elektronische Struktur im Rahmen des sogenannten *Superzellenansatzes* durch ebene Wellen beschrieben. Da diese vollkommen delokalisiert sind, wirkt die Beschreibung von kleinen, isolierten Molekülen auf den ersten Blick etwas künstlich. Hinzu kommt, dass durch die untrennbar mit der Verwendung von ebenen Wellen verbundene Einführung einer *Superzelle* das Molekül zum Element eines unendlichen Molekülkristalls wird. In diesem Molekülkristall kommt es zu einer unphysikalsischen Wechselwirkung des Moleküls mit seinen nächsten Nachbarn, was der Rechnung eine weitere Fehlerquelle in Form der unzureichenden Superzellengrösse hinzufügt. Die hierdurch verursachten Fehler sind aber durch eine sukzessive Vergrösserung der Superzelle minimierbar und der grosse Vorteil eines Basissatzes aus ebenen Wellen gegenüber lokalisierten Basissätzen ist, dass sich auch die Qualität des Basissatzes durch einen einzigen Parameter, die sogenannte *Abschneideenergie*, kontrollieren lässt. Einen BSSE-Fehler gibt es hier nicht, da ein Basissatz aus ebenen Wellen unabhängig von der atomaren Struktur ist. Somit ist es möglich, den Fehler, der durch eine ungenaue Behandlung von Austausch und Korrelation verursacht wird, klar vom Fehler, der durch einen unzureichenden Basissatz verursacht wird, zu separieren.

Ursprünglich konzipiert ist der Superzellenansatz aber für die Beschreibung von periodischen Systemen. Dies zeigt ein wichtiges Anwendungsgebiet dieses Ansatzes im Hinblick auf die Wasserstoffbrückenbindung und den Protonentransport in grösseren Biosystemen auf. Das ist die Untersuchung der Kooperativität: in Ref.[IRETA et al.] beispielsweise gelang es mittels eines Superzellensatzes zu zeigen, dass in einer periodisch fortgesetzten α-Helix die Stabilität nur über die positive Kooperativität der Wasserstoffbrücken erklärt werden kann. Auf die generellen Vor- und Nachteile des Basissatzes aus ebenen Wellen wird in den entsprechenden Abschnitten dieser Diplomarbeit noch näher eingegangen.

Diese Diplomarbeit ist die erste Arbeit, deren Ergebnisse mit dem neuen SFHIngX-Code [BOECK und NEUGEBAUER] berechnet wurden. SFHIngX ist ein in C++ geschriebenes DFT-plane-wave-Programmpacket und eine Weiterentwicklung des fhi98md-Codes [BOCKSTEDTE et al. 1997]. Ein besonderer Schwerpunkt wurde hierbei auf die „Entwicklerfreundlichkeit“ gelegt, d.h. durch den modularen Ansatz soll es möglichst einfach sein, das Programmpacket durch neue Routinen zu erweitern. Es konnten deshalb auch in relativ unkomplizierter Art und Weise im Rahmen dieser Diplomarbeit die für

den BSSE-Fehler berücksichtigender Behandlung der damals verwendeten Basissätze die Beschreibung der Wasserstoffbrückenbindung innerhalb dieser Basissätze nicht möglich gewesen [SCHEINER 1997]

den Erhalt der Ergebnisse notwendigen Routinen eingebaut werden. Das waren die Strukturoptimierung, die automatisierte Suche nach dem Übergangspunkt des Protonentransports und das PBE-Funktional in seiner diskretisierten Form [WHITE und BIRD 1994].

Da die durch die Wasserstoffbrückenbindung in den Bindungspartnern hervorgerufenen Strukturänderungen relativ gering sind - sie liegen in der Grössenordnung von 0.01 Å - muss natürlich die Strukturoptimierung, die ja die wasserstoffbrückengebundenen Gleichgewichtsstrukturen liefert, entsprechend genau und vor allem effizient sein. Es wurde deshalb im Rahmen dieser Diplomarbeit eine auf dem *Quasi-Newton*-Verfahren basierende Strukturoptimierung in den SFHIngX-Code eingebaut. Diese Strukturoptimierung hat sich als sehr effizient erwiesen, sie konvergiert innerhalb einer Anzahl von Iterationsschritten, die in etwa der Anzahl der Freiheitsgrade des Systems entspricht. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde ausserdem das PBE-Funktional in seiner diskretisierten Darstellung [WHITE und BIRD 1994] in den SFHIngX-Code eingebaut, die eine genauere Bestimmung von Gesamtenergien und Kräften für gegebene Kernkoordinaten erlaubt als die herkömmliche, kontinuierliche Darstellung des PBE-Funktionals. So war es möglich, bei vorgegebener elektronischer Basis und gegebener Superzellengeometrie Gleichgewichtsstrukturen, mit einer Genauigkeit besser als 0.001 Å zu erhalten. Die im Rahmen dieser Diplomarbeit in den SFHIngX-Code eingebaute automatisierte Suche des Übergangspunktes des Protonentransports lieferte die Übergangsstrukturen mit vergleichbarer Genauigkeit. Für die Berechnung der Eigenschwingungen wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit ein *frozen-phonon*-Verfahren in den SFHIngX-Code eingebaut.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Born-Oppenheimer-Näherung und Hellman-Feynman-Theorem

2.1.1 Wellengleichung eines Vielteilchensystems

Wasserstoffbrückengebundene Moleküle sind Vielteilchensysteme, welche aus N^{el} Elektronen an den Orten $\mathbf{x} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_{N^{el}})$ und N^{ion} Atomkernen an den Orten $\mathbf{X} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, ..., \mathbf{R}_{N^{ion}})$ bestehen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Atomkernen und Elektronen wird durch die Gesamtwellenfunktion $\widetilde{\Psi}_\eta(\mathbf{x}, \mathbf{X})$ beschrieben, welche sich aus der Eigenwertgleichung des Gesamthamiltonoperators $\mathcal{H}^{\mathbf{tot}}$ ergibt:

$$\mathcal{H}^{\mathbf{tot}}(\mathbf{x}, \mathbf{X})\widetilde{\Psi}_\eta(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = E_\eta \widetilde{\Psi}_\eta(\mathbf{x}, \mathbf{X}), \tag{2.1}$$

Hierbei soll die Quantentzahl η die Zustände des Systems abzählen. Der Gesamtenhamiltonoperator ergibt sich dabei aus dem Operator für die kinetische Energie der Elektronen $\mathcal{T}^{\mathbf{el}}(\mathbf{x})$, dem für die kinetische Energie der Kerne $\mathcal{T}^{\mathbf{ion}}(\mathbf{X})$, dem Operator der elektrostatischen Elektron-Elektron-Wechselwirkung $\mathcal{V}^{\mathbf{el-el}}(\mathbf{x})$, dem der elektrostatischen Kern-Kern-Wechselwirkung $\mathcal{V}^{\mathbf{ion-ion}}(\mathbf{X})$ und dem der elektrostatischen Elektron-Kern-Wechselwirkung $\mathcal{V}^{\mathbf{el-ion}}(\mathbf{X})$. Bei Verwendung von atomaren Einheiten (vgl auch Anhang 6.1):

$$\mathcal{H}^{\mathbf{tot}}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = \mathcal{T}^{\mathbf{el}}(\mathbf{x}) + \mathcal{V}^{\mathbf{el-el}}(\mathbf{x}) + \mathcal{T}^{\mathbf{ion}}(\mathbf{X}) + \mathcal{V}^{\mathbf{ion-ion}}(\mathbf{X}) + \mathcal{V}^{\mathbf{el-ion}}(\mathbf{x}, \mathbf{X}), \tag{2.2}$$

wobei

$$\mathcal{T}^{\mathbf{el}}(\mathbf{x}) = -\sum_{i=1}^{N^{el}} \frac{\Delta_i}{2}, \tag{2.3}$$

$$\mathcal{V}^{\mathbf{el-el}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{2}\sum_{i \neq j}^{N^{el}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \tag{2.4}$$

$$\mathcal{T}^{\mathbf{ion}}(\mathbf{X}) = -\sum_{J=1}^{N^{ion}} \frac{\Delta_J}{2M_J}, \tag{2.5}$$

$$\mathcal{V}^{\mathbf{ion-ion}}(\mathbf{X}) = \frac{1}{2}\sum_{I \neq J}^{N^{ion}} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \tag{2.6}$$

und

$$\mathcal{V}^{\mathbf{el-ion}}(\mathbf{x}, \mathbf{X}) = -\sum_{J=1}^{N^{ion}} \sum_{i=1}^{N^{el}} \frac{Z_J}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|}. \tag{2.7}$$

Hierbei geben die M_J die Massen der Kerne und die Z_J die Kernladungen an.

Da sich die exakte Schrödingergleichung (Gl. 2.1) dieses Vielteilchensystems i.A. weder analytisch noch numerisch lösen lässt, werden Näherungen angewandt, die das Problem lösbar machen. Die grundlegendste Näherung ist die *Born-Oppenheimer Näherung*.

2.1.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Die Grundidee hinter der *Born-Oppenheimer-Näherung* ist, die Bewegung der Kerne separiert bzw. entkoppelt von der Bewegung der Elektronen zu betrachten. Dabei macht man sich den Umstand zu Nutze, dass sich die Kerne aufgrund ihrer viel höheren Masse viel langsamer als die Elektronen bewegen. Für die Seperation der Bewegung wird ein Produktansatz für die Gesamtwellenfunktion gemacht:

$$\widetilde{\Psi}_\eta(\mathbf{x},\mathbf{X}) = \widetilde{\Psi}_{\nu\mu}(\mathbf{x},\mathbf{X}) = \Psi_\nu(\mathbf{x};\mathbf{X})\varphi_{\nu\mu}(\mathbf{X}). \tag{2.8}$$

Dabei soll gelten:

$$\mathcal{H}^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{x};\mathbf{X})\Psi_\nu(\mathbf{x};\mathbf{X}) = E_\nu^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X})\Psi_\nu(\mathbf{x};\mathbf{X}) \tag{2.9}$$

mit

$$\mathcal{H}^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{x};\mathbf{X}) := \mathcal{T}^{\mathbf{el}}(\mathbf{x}) + \mathcal{V}^{\mathbf{el-el}}(\mathbf{x}) + \mathcal{V}^{\mathbf{el-ion}}(\mathbf{x};\mathbf{X}) + \mathcal{V}^{\mathbf{ion-ion}}(\mathbf{X}). \tag{2.10}$$

Ausserdem soll gelten:

$$\mathcal{H}_\nu^{\mathbf{ion}}(\mathbf{X})\varphi_{\nu\mu}(\mathbf{X}) = E_{\nu\mu}^{\mathbf{tot}}\varphi_{\nu\mu}(\mathbf{X}) \tag{2.11}$$

mit

$$\mathcal{H}_\nu^{\mathbf{ion}}(\mathbf{X}) := \mathcal{T}^{\mathbf{ion}}(\mathbf{X}) + E_\nu^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}). \tag{2.12}$$

Hierbei bezeichnet $\Psi_\nu(\mathbf{x};\mathbf{X})$ die *elektronische Wellenfunktion* und $\varphi_{\nu\mu}(\mathbf{X})$ bezeichnet die *ionische Wellenfunktion*. Der Operator $\mathcal{H}^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{x};\mathbf{X})$ hängt zwar von den Kernorten, nicht aber von den Kernimpulsen ab. Die Gleichung 2.9 kann also vollkommen losgelöst von der Kernbewegung an den jeweiligen Kernorten gelöst werden und die Kernkoordinaten $\mathbf{X}$ können bei der Lösung von Gl. 2.9 somit als feste, externe Parameter verstanden werden, was in den entsprechenden Operatoren und Wellenfunktionen durch ein Semikolon symbolisiert wird. Aus der Lösung der Gl. 2.9 für gegebene Kernkoordinaten $\mathbf{X}$ ergibt sich dann für jede elektronische Quantenzahl ν eine Energieoberfläche $E_\nu^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X})$, die als Potential für die Bewegung der Kerne in die Gl. 2.11 eingeht. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Kerne ergeben sich dann aus der Lösung der Gl. 2.11, wobei die Quantenzahl μ die entsprechenden Eigenniveaus abzählt.

Damit der Produkansatz (Gl. 2.8) die Gleichung 2.2 erfüllt, muss gelten:

$$\sum_{I=1}^{N^{ion}} \frac{1}{2M_I}\left(2\frac{\partial\varphi_{\nu\mu}}{\partial\mathbf{R}_I}\frac{\partial\Psi_\nu}{\partial\mathbf{R}_I} + \varphi_{\nu\mu}\frac{\partial^2\Psi_\nu}{\partial\mathbf{R}_I^2}\right) = 0. \tag{2.13}$$

Die Anwendung des Gesamhamiltonoperators, der sich auch schreiben lässt wie

$$\mathcal{H}^{\mathbf{tot}}(\mathbf{x},\mathbf{X}) = \mathcal{H}^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{x};\mathbf{X}) + \mathcal{H}_\nu^{\mathbf{ion}}(\mathbf{X}) - E_\nu^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}), \tag{2.14}$$

auf den Produktansatz ergibt dann:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}^{\mathbf{tot}}(\mathbf{x},\mathbf{X})\widetilde{\Psi}_{\nu\mu}(\mathbf{x},\mathbf{X}) &= \mathcal{H}_\nu^{\mathbf{ion}}(\mathbf{X})\widetilde{\Psi}_{\nu\mu}(\mathbf{x},\mathbf{X}) + \varphi_{\nu\mu}(\mathbf{X})\mathcal{H}^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{x};\mathbf{X})\Psi_\nu(\mathbf{x};\mathbf{X}) - \\
&- \varphi_{\nu\mu}(\mathbf{X})E_\nu^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X})\Psi_\nu(\mathbf{x};\mathbf{X}) \\
&= \mathcal{H}_\nu^{\mathbf{ion}}(\mathbf{X})\widetilde{\Psi}_{\nu\mu}(\mathbf{x};\mathbf{X}) \\
&= \Psi_\nu(\mathbf{x};\mathbf{X})\mathcal{H}_\nu^{\mathbf{ion}}(\mathbf{X})\varphi_{\nu\mu}(\mathbf{X}) - \sum_{I=1}^{N^{ion}} \frac{1}{2M_I}\left(2\frac{\partial\varphi_{\nu\mu}}{\partial\mathbf{R}_I}\frac{\partial\Psi_\nu}{\partial\mathbf{R}_I} + \varphi_{\nu\mu}\frac{\partial^2\Psi_\nu}{\partial\mathbf{R}_I^2}\right) \\
&= E_{\nu\mu}^{\mathbf{tot}}\widetilde{\Psi}_{\nu\mu}(\mathbf{x};\mathbf{X}).
\end{aligned} \tag{2.15}$$

Die Bedeutung des Terms auf der linken Seite von Gl. 2.13 für die Gesamtenergie ergibt sich aus der Betrachtung des Gesamthamiltonoperators $\mathcal{H}^{\mathbf{tot}}(\mathbf{x},\mathbf{X})$ im Hilbertraum der Eigenzustände $\Psi_\nu(\mathbf{x};\mathbf{X})$ des Operators $\mathcal{H}^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{x};\mathbf{X})$. Multpliziert man Gl. 2.13 von links mit $\Psi^*_\gamma(\mathbf{x};\mathbf{X})$ und integriert über den Konfigurationsraum der Elektronen, erhält man:

$$-\sum_{I=1}^{N^{ion}}(\frac{1}{M_I}(<\Psi_\gamma|\frac{\partial}{\partial\mathbf{R}_I}|\Psi_\nu>)\frac{\partial\varphi_{\nu\mu}}{\partial\mathbf{R}_I}+(<\Psi_\gamma|\frac{\Delta_I}{2M_I}|\Psi_\nu>)\varphi_{\nu\mu}) \quad = \quad 0 \tag{2.16}$$

Der erste Term bezeichnet hier mögliche elektronische Übergänge in Folge der Veränderung der Kernkoordinaten. Der zweite Term ist der Beitrag zur kinetischen Energie der Elektronen, der von der Mitbewegung der Elektronen mit den Kernen herrührt. Dieser zweite Term wird nun gegenüber der kinetischen Energie der Elektronen $-\sum_{i=1}^{N^{el}}<\Psi_\gamma|\frac{\Delta_i}{2}|\Psi_\nu>$ vernachlässigt, da sich die Kerne aufgrund ihrer höheren Masse $M_I>1000$ viel langsamer bewegen als die Elektronen, der Beitrag ihrer Bewegung zur kinetischen Energie der Elektronen also gering ist. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wird nur der elektronische Grundzustand $|\Psi_g(\mathbf{X})>$ betrachtet, also auch keine elektronischen Übergänge, der erste Term ist also hier Null. Die Vernachlässigung der beiden Terme, die die sogenannte *Elektron-Phonon-Kopplung* darstellen, bezeichnet man als *Born-Oppenheimer-Näherung*. Die Energieoberflächen $E_\nu^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X})$ bezeichnet man als *Born-Oppenheimer-Oberflächen*. Die Born-Oppenheimer-Oberfläche des Grundzustandes $E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X})$ bezeichnet man als eigentlich *Grundzustands-Born-Oppenheimer-Oberfläche*. Da im Rahmen dieser Diplomarbeit nur der elektronische Grundzustand betrachtet wird, wird die Grundzustands-Born-Oppenheimer-Oberfläche aber einfach Born-Oppenheimer-Oberfläche genannt.

Es wird im folgenden die *elektronische Grundzustandsenergie* $E_g(\mathbf{X})$ definiert durch:

$$E_g(\mathbf{X}) := <\Psi_g(\mathbf{X})|\mathcal{H}^{\mathbf{el}}(\mathbf{X})|\Psi_g(\mathbf{X})> \tag{2.17}$$

mit dem *elektronischen Hamiltonoperator*

$$\mathcal{H}^{\mathbf{el}}(\mathbf{x};\mathbf{X}) := \mathcal{H}^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{x};\mathbf{X}) - \mathcal{V}^{\mathbf{ion-ion}}(\mathbf{X}). \tag{2.18}$$

Das elektrostatische Wechselwirkunspotential $\mathcal{V}^{\mathbf{el-ion}}(\mathbf{x};\mathbf{X})$ wird für die Lösung des elektronischen Hamiltonoperators im folgenden als festes, externes, durch die Kernkoordinaten parametrisiertes Potential $\mathcal{V}^{\mathbf{ext}}(\mathbf{x})$ verstanden:

$$\mathcal{V}^{\mathbf{ext}}(\mathbf{x}) := \mathcal{V}^{\mathbf{el-ion}}(\mathbf{x};\mathbf{X}) \tag{2.19}$$

Für die Born-Oppenheimer-Oberfläche gilt bei obigen Definitionen:

$$E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}) = E_g(\mathbf{X}) + \mathcal{V}^{\mathbf{ion-ion}}(\mathbf{X}) \tag{2.20}$$

2.1.3 Hellmann-Feynmann-Theorem

Die Kraft $\mathbf{F}_I$, die auf einen Atomkern I bei Gesamtlage $\mathbf{X}$ der Atomkerne und elektronischem Grundzustand $|\Psi_g>$ wirkt, ist die Änderung in der Born-Oppenheimer-Energie $dE_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X})$ bezogen auf eine infinitesimale Verschiebung $d\mathbf{R}_I$ des Atomkerns. Aus Gl. 2.20 folgt damit:

$$\mathbf{F}_I(\mathbf{X}) := -\frac{dE_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X})}{d\mathbf{R}_I} = -\frac{dE_g(\mathbf{X})}{d\mathbf{R}_I} - \frac{d\mathcal{V}^{\mathbf{ion-ion}}}{d\mathbf{R}_I}. \tag{2.21}$$

Bei der Berechnung der Änderung in der elektronischen Grundzustandsenergie $E_g(\mathbf{X})$ muss sowohl die Abhängigkeit des elektronischen Hamiltonoperators $\mathcal{H}^{\mathbf{el}}$, als auch die implizite Abhängigkeit des Grundzustandes $|\Psi_g>$ von den Kernkoordinaten berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned}
-\frac{dE_g(\mathbf{X})}{d\mathbf{R}_I} &= -\frac{d}{d\mathbf{R}_I}<\Psi_g(\mathbf{X})|\mathcal{H}^{\mathbf{el}}(\mathbf{X})|\Psi_g(\mathbf{X})> \\
&= -(<\frac{d}{d\mathbf{R}_I}\Psi_g(\mathbf{X})|\mathcal{H}^{\mathbf{el}}(\mathbf{X})|\Psi_g(\mathbf{X})> + \\
&+ <\Psi_g(\mathbf{X})|\mathcal{H}^{\mathbf{el}}(\mathbf{X})|\frac{d}{d\mathbf{R}_I}\Psi_g(\mathbf{X})> + \\
&+ <\Psi_g(\mathbf{X})|\frac{d}{d\mathbf{R}_I}\mathcal{H}^{\mathbf{el}}(\mathbf{X})|\Psi_g(\mathbf{X})>).
\end{aligned} \tag{2.22}$$

Die ersten beiden Terme aus Gleichung 2.22 ergeben aber zusammen Null, denn es gilt wegen Gl. 2.17:

$$\begin{aligned}
< \frac{d}{d\mathbf{R}_I}\Psi_g(\mathbf{X})|\mathcal{H}^{\mathbf{el}}(\mathbf{X})|\Psi_g(\mathbf{X}) > \quad &+ \quad < \Psi_g(\mathbf{X})|\mathcal{H}^{\mathbf{el}}(\mathbf{X})|\frac{d}{d\mathbf{R}_I}\Psi_g(\mathbf{X}) > \\
&= \quad < \frac{d}{d\mathbf{R}_I}\Psi_g(\mathbf{X})|E_g(\mathbf{X})|\Psi_g(\mathbf{X}) > + < \Psi_g(\mathbf{X})|E_g(\mathbf{X})|\frac{d}{d\mathbf{R}_I}\Psi_g(\mathbf{X}) > \\
&= \quad E_g(\mathbf{X})\left[< \frac{d}{d\mathbf{R}_I}\Psi_g(\mathbf{X})|\Psi_g(\mathbf{X}) > + < \Psi_g(\mathbf{X})|\frac{d}{d\mathbf{R}_I}\Psi_g(\mathbf{X}) >\right] \\
&= \quad E_g(\mathbf{X})\left[\frac{d}{d\mathbf{R}_I} < \Psi_g(\mathbf{X})|\Psi_g(\mathbf{X}) >\right] \\
&= \quad E_g(\frac{d}{d\mathbf{R}_I}N^{el}) \\
&= \quad 0
\end{aligned} \tag{2.23}$$

Damit ergibt sich durch Einsetzen von Gl. 2.22 in Gl. 2.21 das *Hellmann-Feynman-Theorem*:

$$\mathbf{F}_I(\mathbf{X}) = - < \Psi_g(\mathbf{X})|\frac{d\mathcal{H}^{\mathbf{el}}(\mathbf{X})}{d\mathbf{R}_I}|\Psi_g(\mathbf{X}) > - \frac{d\mathcal{V}^{\mathbf{ion-ion}}}{d\mathbf{R}_I} \tag{2.24}$$

Das totale Differential im ersten Term von Gl. 2.24 lässt sich nun zerlegen. Der eine Teil dieser Zerlegung ist die partielle Ableitung der Grundzustandsenergie nach den Kernkoordinaten, die sich aus der expliziten Abhängigkeit des elektronischen Hamiltonoperators von den Kernkoordinaten ergibt. Der andere Teil ist die sogenannte *Pulay-Kraft* $F_I^{Pulay}(\mathbf{X})$, die sich aus einer zusätzlichen impliziten Abhängigkeit des elektronischen Hamiltonoperators von den Kernkoordinaten über seine Abhängigkeit von der elektronischen Basis, in der er dargestellt wird, ergibt. Da

$$\frac{d\mathcal{V}^{\mathbf{ion-ion}}}{d\mathbf{R}_I} = \frac{\partial\mathcal{V}^{\mathbf{ion-ion}}}{\partial\mathbf{R}_I} \tag{2.25}$$

gilt, lässt sich für die Kraft schreiben:

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_I(\mathbf{X}) \quad &= \quad -\left(< \Psi_g(\mathbf{X})|\frac{\partial\mathcal{H}^{\mathbf{el}}(\mathbf{X})}{\partial\mathbf{R}_I}|\Psi_g(\mathbf{X}) > + \frac{\partial\mathcal{V}^{\mathbf{ion-ion}}}{\partial\mathbf{R}_I}\right) + \mathbf{F}_I^{Pulay}(\mathbf{X}) \\
&= \quad -\left(\frac{\partial E_g(\mathbf{X})}{\partial\mathbf{R}_I} + \frac{\partial\mathcal{V}^{\mathbf{ion-ion}}}{\partial\mathbf{R}_I}\right) + \mathbf{F}_I^{Pulay}(\mathbf{X}) \\
&= \quad -\frac{\partial E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X})}{\partial\mathbf{R}_I} + \mathbf{F}_I^{Pulay}(\mathbf{X}) \\
&= \quad \mathbf{F}_I^{HF}(\mathbf{X}) + \mathbf{F}_I^{Pulay}(\mathbf{X}).
\end{aligned} \tag{2.26}$$

Dabei wurde die sogenannte *Hellmann-Feynman-Kraft* $\mathbf{F}_I^{HF}(\mathbf{X})$ eingeführt, die die partielle Ableitung der Born-Oppenheimer-Oberfläche nach den Kernkoordinaten bezeichnet. Wird nun der elektronische Hamiltonoperator (bzw. der Kohn-Sham-Operator, vergl. Abschnitt 2.2) in einer Basis aus ebenen Wellen dargestellt, dann verschwindet die Pulay-Kraft, da eine Basis aus ebenen Wellen nicht von den Kernkoordinaten abhängt. Bei der Verwendung eines Basissatzes aus ebenen Wellen gilt also:

$$\mathbf{F}_I(\mathbf{X}) = \mathbf{F}_I^{HF}(\mathbf{X}). \tag{2.27}$$

Bei der Verwendung eines um die Kernkoordinaten lokalisierten Basissatzes trifft Gl. 2.27 i. A. nicht zu, da die Pulay-Kräfte dort nicht verschwinden.

Die Hellmann-Feynman-Kräfte sind recht einfach als „Nebenprodukt“ des elektronischen Grundzustandes (bzw. der Kohn-Sham-Orbitale) berechenbar (vgl. auch Abschnitt 3.2.4). Für die Pulay-Kräfte ist das nicht der Fall, sie müssen numerisch über die Energiedifferenzen abgeschätzt werden [PAYNE et al. 1992]. Für Verfahren, die sich mit der Auswertung der Born-Oppenheimer-Oberfläche befassen, also beispielsweise für die Strukturoptimierung oder die Berechnung von Eigenfrequenzen des Molekülsystems bringt deshalb hier die Verwendung eines Basissatzes aus ebenen Wellen gegenüber der Verwendung eines lokalisierten Basissatzes eine Vereinfachung und auch eine höhere Genauigkeit.

2.2 Dichtefunktionaltheorie

Die Elektronen eines Molekülsystems bewegen sich im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung für gegebene Kernkoordinaten $\mathbf{X}$ in einem festen, externen Potential $\mathcal{V}^{\mathbf{ext}}(\mathbf{X})$. Sie bilden dabei ein sogenanntes *inhomogenes Elektronengas*. Da jedes Elektron dieses inhomogenen Elektronengases über das langreichweitige Coulombpotential $\mathcal{V}^{\mathbf{el-el}}$ mit allen anderen Elektronen wechselwirkt, ist die direkte Berechnung des Viel-Elektronen-Grundzustandes $|\Psi g>$ und damit der Grundzustandsenergie $E_g(\mathbf{X})$ i.A. zu aufwendig, bzw. nicht möglich.

Die *Dichtefunktionaltheorie* ermöglicht über den *Kohn-Sham-Formalismus* die prinzipiell exakte Abbildung eines beliebigen inhomogenen Elektronengases auf ein System nicht wechselwirkender Elektronen, die sich alle in einem effektiven Potential $\mathcal{U}$ bewegen, wobei beide Systeme die gleiche Grundzustandselektronendichte haben und das Potential $\mathcal{U}$ sich in eindeutiger Weise aus dem externen Potential $\mathcal{V}^{\mathbf{ext}}$ ergibt.

Dadurch ergibt sich ein effizientes und genaues Verfahren zur Berechnung der elektronischen Grundzustandselektronendichte und Grundzustandsenergie.

2.2.1 Hohenberg-Kohn-Theorem [HOHENBERG und KOHN 1964]

Im folgenden werden Systeme betrachtet, deren Grundzustand nicht entartet ist. Dann existiert zu jedem externen Potential $\mathcal{V}^{\mathbf{ext}}(\mathbf{r})$ genau eine Grundzustandswellenfunktion $|\Psi_g>$ und damit genau eine Grundzustandselektronendichte

$$n_g(\mathbf{r}) =< \Psi_g|\Sigma_{i=1}^{N^{el}}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)|\Psi_g> . \tag{2.28}$$

Das *Hohenberg-Kohn-Theorem* besagt nun, dass umgekehrt auch zu jeder Grundzustandselektronendichte genau ein externes Potential gehört, wie auch zu jeder Grundzustandswellenfunktion genau ein externes Potential gehört (*Hohenberg-Kohn-Theorem I*). Es gibt also keine zwei unterschiedlichen externen Potentiale mit der gleichen Grundzustandselektronendichte und es existiert ein Funktional $E_g[n]$, das jeder Grundzustandselektronendichte $n_g(\mathbf{r})$ in eindeutiger Weise ihre Grundzustandsenergie $E_g = E_g[n_g]$ zuordnet.

Für ein gegebenes externes Potential $\mathcal{V}^{\mathbf{ext}}(\mathbf{r})$ lässt sich deswegen auch die zugehörige Grundzustandselektronendichte $n_g[\mathcal{V}^{\mathbf{ext}}]$ und Grundzustandsenergie E_g aus einem Variationsverfahren bestimmen (*Hohenberg-Kohn Theorem II*):

$$E_g = \min_n E[n] \tag{2.29}$$

mit

$$E[n] = \widetilde{E}[\Psi[n]]. \tag{2.30}$$

Hierbei ist $\widetilde{E}[\Psi]$ der Erwartungswert

$$\widetilde{E}[\Psi] =< \Psi|\mathcal{T}^{\mathbf{el-el}} + \mathcal{V}^{\mathbf{el-el}} + \mathcal{V}^{\mathbf{ext}}|\Psi> . \tag{2.31}$$

Für das Funktional $E[n]$ folgt:

$$\begin{aligned} E[n] &= \widetilde{E}[\Psi[n]] \\ &= \int d^3\mathbf{r}\mathcal{V}^{\mathbf{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + <\Psi[n]|\mathcal{T}^{\mathbf{el-el}} + \mathcal{V}^{\mathbf{el-}el}|\Psi[n]> \\ &= \int d^3\mathbf{r}\mathcal{V}^{\mathbf{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + F[n] \end{aligned} \tag{2.32}$$

mit

$$F[n] =< \Psi[n]|\mathcal{T}^{\mathbf{el-el}} + V^{\mathbf{el-el}}|\Psi[n]> . \tag{2.33}$$

Das zum externen Potential $\mathcal{V}^{\mathbf{ext}}$ gehörende Funktional $E[n]$ hat also ein absolutes Minimum an der zu $\mathcal{V}^{\mathbf{ext}}$ gehörenden Grundzustandselektronendichte $n_g[\mathcal{V}^{\mathbf{ext}}]$. Um das Funktional $E[n]$ zu berechnen, müssen das Funktional $\int d^3\mathbf{r}\mathcal{V}^{\mathbf{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})$ und das Funktional $F[n]$ berechnet werden.

Das Funktional $\int d^3\mathbf{r}\mathcal{V}^{\mathbf{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})$ ist bekannt, es lässt sich aus der Elektronendichte und den Kernkoordinaten berechnen. Das Funktional $F[n] =< \Psi[n]|\mathcal{T}^{\mathbf{el-el}} + \mathcal{V}^{\mathbf{el-el}}|\Psi[n]>$ ist universell, d.h. es hängt nicht vom externen Potential ab. Wäre es bekannt, könnte man es deshalb für beliebige Viel-Elektronen-ysteme anwenden. Das Funktional ist aber nicht bekannt. Eine Hauptaufgabe im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie ist es, eine gute Näherung für das universelle Funktional $F[n]$ zu finden.

2.2.2 Kohn-Sham-Formalismus [KOHN und SHAM 1965]

Die Grundzustandselektronendichte $n_g(\mathbf{r})$ für ein gegebenes externes Potential $\mathcal{V}^{\mathbf{ext}}(\mathbf{r})$ ergibt sich aus dem Minimum des zugehörigen Funktionals $E[n]$ bei Variation der Elektronendichte. Es gilt also

$$\frac{\delta}{\delta n}\left[E[n]-\left[\mu\int d^3\mathbf{r}' n(\mathbf{r}')-N^{el}\right]\right]_{n_g} = 0 \tag{2.34}$$

$$\Leftrightarrow \mathcal{V}^{\mathbf{ext}}(\mathbf{r})+\left[\frac{\delta F[n]}{\delta n}\right]_{n_g}-\mu=0 \tag{2.35}$$

wobei der Lagrange-Parameter μ die Teilchenzahl $N^{el}=\int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r})$ erhalten soll. Die Grundidee hinter dem Kohn-Sham-Formalismus ist es nun, die direkte Berechnung des Funktionals $F[n]$ für das System wechselwirkender Elektronen zu umgehen und stattdessen ein System **nicht** wechselwirkender Elektronen mit der gleichen Grundzustandselektronendichte zu betrachten. Hierzu wird zunächst das universelle Funktional $F[n]$ zerlegt:

$$F[n]=T^{\mathbf{s}}[n]+E^{\mathbf{XC}}[n]+E^{\mathbf{H}}[n]. \tag{2.36}$$

Für die Grundzustandsenergie des Systems wechselwirkender Elektronen gilt dann:

$$E_g=E[n_g]=T^{\mathbf{s}}[n_g]+E^{\mathbf{H}}[n_g]+E^{\mathbf{XC}}[n_g]+\int d^3\mathbf{r}\mathcal{V}^{\mathbf{ext}}(\mathbf{r})n_g(\mathbf{r}). \tag{2.37}$$

Hierbei ist

$$E^{\mathbf{H}}[n]=\frac{1}{2}\int d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'\frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \tag{2.38}$$

die *Hartree-Energie*, $T^{\mathbf{s}}[n]$ ist die kinetische Energie von N^{el} nicht miteinander wechselwirkender Elektronen (Gl. 2.53) und $E^{\mathbf{XC}}[n]$ bezeichnet die sogenannte *Austauschkorrelationsenergie*, die alle nicht in den ersten beiden Termen enthaltenen Beiträge enthält:

$$E^{\mathbf{XC}}[n]\rightarrow E^{\mathbf{XC}}_{\mathbf{LDA}}[n],\ E^{\mathbf{XC}}_{\mathbf{PBE}}[n]\ ,\ \ldots \text{ vgl. Abschnitt 2.2.3.}$$

Ausgehend von Gl. 2.35 und dieser Zerlegung gilt:

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n}|_{n_g}+\mathcal{V}^{\mathbf{ext}}(\mathbf{r})+\mathcal{V}^{\mathbf{H}}[n_g](\mathbf{r})+\mathcal{V}^{\mathbf{XC}}[n_g](\mathbf{r})-\mu=0 \tag{2.39}$$

Dabei ist

$$\mathcal{V}^{\mathbf{H}}[n](\mathbf{r})=\frac{\delta E^{\mathbf{H}}[n]}{\delta n}=\int d^3\mathbf{r}'\frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \tag{2.40}$$

das *Hartree-Potential*. Da es nur von $\mathbf{r}$ und nicht auch von $\mathbf{r}'$ abhängt, spricht man von einem lokalen Potential und

$$\mathcal{V}^{\mathbf{XC}}[n](r)=\frac{\delta E^{\mathbf{XC}}[n]}{\delta n} \tag{2.41}$$

ist hierbei das lokale *Austauschkorrelationspotential*.

In den Beweis des Hohenberg-Kohn-Theorems geht die Art der Elektron-Elektron-Wechselwirkung $\mathcal{V}^{\mathbf{el-el}}$ nicht ein. Daher gilt analog für die Grundzustandselektronendichte $\widetilde{n}_g(\mathbf{r})$ eines Systems von N^{el} **nicht** miteinander wechselwirkender Elektronen, die sich in einem externen Potential $\mathcal{U}(\mathbf{r})$ bewegen nach dem Hohenberg-Kohn-Theorem II:

$$\left[\frac{\delta T_s[n]}{\delta n}\right]_{\widetilde{n}_g}+\mathcal{U}(\mathbf{r})-\mu=0. \tag{2.42}$$

Das Potential $\mathcal{U}(\mathbf{r})$ kann hierbei frei gewählt werden und es soll gelten:

$$\mathcal{U}(\mathbf{r})=\mathcal{V}^{\mathbf{ext}}(\mathbf{r})+\mathcal{V}^{\mathbf{H}}[n_g](\mathbf{r})+\mathcal{V}^{\mathbf{XC}}[n_g](\mathbf{r}) \tag{2.43}$$

Dann gilt aber

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n}|_{\widetilde{n}_g} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n}|_{n_g}. \tag{2.44}$$

Gleichung 2.39 ist also sowohl für n_g als auch für $\widetilde{n}_g$ erfüllt. Wegen des Hohenberg-Kohn-Theorems I muss dann gelten:

$$\widetilde{n}_g = n_g, \tag{2.45}$$

d.h. die beiden Systeme haben ein und die selbe Grundzustandselektronendichte. Deswegen lässt sich die Grundzustandselektronendichte $n_g = \widetilde{n}_g$ des Systems wechselwirkender Elektronen nun auch über die Grundzustandseigenfunktion $|\Phi_g>$ des Hamiltonoperators des Systems nicht wechselnder Elektronen, des sogenannten *Kohn-Sham-Operators*

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{\mathbf{KS}} &= -\frac{1}{2}\Delta + \mathcal{U}(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{1}{2}\Delta + \mathcal{V}^{\mathbf{ext}}(\mathbf{r}) + \mathcal{V}^{\mathbf{H}}[n_g](\mathbf{r}) + \mathcal{V}^{\mathbf{XC}}[n_g](\mathbf{r}) \end{aligned} \tag{2.46}$$

bestimmen. Der grosse Vorteil ist, dass jetzt nur noch eine Einelektroneneigenwertgleichung gelöst werden muss. Da die Elektronen hier nicht miteinander wechselwirken, lässt sich die Eigenfunktion des Kohn-Sham-Operators nämlich durch einen Produktansatz ermitteln:

$$\mathcal{H}^{\mathbf{KS}}|\Phi_g> = \widetilde{E_g}[n_g]|\Phi_g> \tag{2.47}$$

mit

$$|\Phi_g> = |\varphi_1>|\varphi_2>\ldots|\varphi_{N^{el}}>, \tag{2.48}$$

$$\mathcal{H}^{\mathbf{KS}}\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}), \tag{2.49}$$

und

$$<\varphi_i|\varphi_j> = \delta_{ij}, \tag{2.50}$$

mit dem Kronecker-Delta δ_{ij}. Hierbei bezeichnet Gl. 2.49 die sogenannte *Kohn-Sham-Gleichung* und die Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_i(\mathbf{r})$ werden häufig als *Kohn-Sham-Orbitale* bezeichnet.

Für die Grundzustandselektronendichte (Gl. 2.28) gilt dann:

$$n_g(\mathbf{r}) = \sum_i^{bes} |f_i^{occ}\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \tag{2.51}$$

Hierbei sind nach dem Pauli-Prinzip jeweils die N^{el} tiefsten Eigenniveaus zu besetzen. f_i^{occ} ist die Besetzungszahl für die Einteilchenzustände $\varphi_i(\mathbf{r})$. Im Rahmen dieser Diplomarbeit werden ausschliesslich spin-kompensierte Systeme mit einer endlichen Bandlücke betrachtet: die Ortszustände sind daher entweder doppelt oder garnicht besetzt.

Da das Hartree- und das Austauschkorrelationspotential von der Grundzustandselektronendichte abhängen, diese aber eben gerade bestimmt werden soll, muss Gleichung 2.49 in einem zur Selbstkonsistenz führenden Zyklus gelöst werden (vgl. auch Abschnitt 3.2.3).

Die Grundzustandsenergie des Sytems nicht wechselwirkender Elektronen $\widetilde{E_g}[n_g]$ ist gleich der Summe der Einteilchenenergien und es gilt:

$$\widetilde{E_g}[n_g] = \sum_i^{bes} f_i^{occ}\varepsilon_i = \mathcal{T}^{\mathbf{s}}[n_g] + \int d^3\mathbf{r}\,\mathcal{U}(\mathbf{r})n_g(\mathbf{r}) \tag{2.52}$$

mit

$$\mathcal{T}^{\mathbf{s}}[n_g] = -\frac{1}{2}\sum_i^{bes} f_i^{occ}\int d^3\mathbf{r}\varphi_i^*(\mathbf{r})\Delta\varphi_i(\mathbf{r}). \tag{2.53}$$

Durch Auflösen von Gleichung 2.52 nach $T^{\mathbf{s}}[n_g]$ und Einsetzen in Gleichung 2.37 erhält man für die Grundzustandsenergie $E_g[n_g]$ des wechselwirkenden Viel-Elektronen-Systems

$$E_g = \sum_i^{bes} f_i\varepsilon_i - E^{\mathbf{H}}[n_g] - \int d^3r\,\mathcal{V}^{\mathbf{XC}}[n_g](r)n_g(r) + E^{\mathbf{XC}}[n_g]. \tag{2.54}$$

Diese lässt sich aber auch direkt durch Einsetzen der Grundzustandselektronendichte $n_g(r)$ in Gl. 2.37 berechnen.

Gleichungen 2.51, 2.49 und 2.37 bzw. 2.54 bilden den *Kohn-Sham-Formalismus,* der im Prinzip die exakte ab-initio Berechnung von Grundzustandselektronendichten und -energien für beliebige externe Potentiale erlaubt. Der grosse Vorteil dabei ist, dass die Viel-Elektronen-Schrödingergleichung 2.17 durch eine effektive Ein-Elektronen-Schrödingergleichung 2.49 ersetzt wird. In den Gleichungen 2.51, 2.49 und 2.37 bzw. 2.54 sind alle Grössen bis auf das Austauschkorrelationsfunktional $E^{\mathbf{XC}}[n]$ bekannt. Für $E^{\mathbf{XC}}[n]$ müssen Näherungen eingeführt werden.

2.2.3 Austauschkorrelationsfunktionale

Die ursprüngliche Definition der Austausch- und der Korrelationsenergie stammt aus dem Hartree-Fock-Ansatz. Die Austauschenergie beruht darauf, dass die Wellenfunktion eines Viel-Elektronen-Systems antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen sein muss. Diese Antisymmetrie produziert eine räumliche Trennung zwischen Elektronen mit gleichem Spin und vermindert so die Coulombenergie des Systems. Die Austauschenergie lässt sich im Hartree-Fock-Ansatz exakt berechnen. Die Korrelationsenergie ist definiert durch die Differenz aus der im Hartree-Fock-Ansatz berechneten Gesamtenergie und der tatsächlichen Gesamtenergie. Sie beruht auf einer, durch Korrelation in der Bewegung der Elektronen hervorgerufenen, zusätzlichen räumlichen Trennung der Elektronen, die zu einer zusätzlichen Erniedrigung der Coulombenergie und der Gesamtenergie führt.

Post-Hartree-Fock-Ansätze, die im Rahmen dieser Diplomarbeit *quantenchemische Ansätze* genannt werden, versuchen, basierend auf dem exakten Hartree-Fock-Austausch, die Korrelation durch die Hinzunahme von angeregten Zuständen in den Lösungsraum zu berücksichtigen (*Configuration Interaction* kurz CI, *Coupled Cluster* kurz CC*)* bzw. sie durch einen störungstheoretischen Ansatz einzuschalten (*Moeller-Plesset-Pertubation-Theory*, kurz MP). Dabei ist die Genauigkeit in der Beschreibung der Elektronenkorrelation dadurch gegeben, ob nur die Anregungen einzelner Elektronen (CIS, CCS , das S steht für „single“) oder auch die zwei-Elektronen-Anregungen (CISD, CCSD, das D steht für „double“) oder gar die drei-Elektronen-Anregungen (CISDT, CCSDT, das T steht für „triple“) berücksichtigt werden, bzw. in welcher Ordnung die Störungstheorie betrieben wird (MP2, MP3, MP4).

Im Gegensatz zu den quantenchemischen Ansätzen wird in der Dichtefunktionaltheorie die Korrelationsenergie von-vornherein berücksichtigt. Austausch- und Korrelationsenergie werden hier durch Aufsummation zur Austauschkorrelationsenergie zusammengefasst

$$E^{\mathbf{XC}}[n] = E^{\mathbf{X}}[n] + E^{\mathbf{C}}[n] \tag{2.55}$$

und es wird versucht, sowohl für das Austausch- als auch für das Korrelationsfunktional, eine möglichst gute Näherung zu finden. Dadurch, dass sowohl Austausch- als auch Korrelation näherungsweise berechnet werden, kann es aber auch zur Fehler-Kompensation zwischen beiden Termen kommen.

Lokale Dichte Näherung (LDA) Bei der *Lokalen-Dichte-Näherung (LDA)* geht man davon aus, dass sich die Austauschkorrelationsenergie als Integral über eine lokale Austauschkorrelationsenergie darstellen lässt:

$$E^{\mathbf{XC}}_{LDA}[n] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon^{\mathbf{XC}}_{LDA}(\mathbf{r}). \tag{2.56}$$

Dabei ist die lokale Austauschkorrelationsenergiedichte $\varepsilon^{\mathbf{XC}}_{LDA}(\mathbf{r})$ durch die Austauschkorrelationsenergie pro Elektron eines homogenen Elektronengases der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ gegeben:

$$\varepsilon^{\mathbf{XC}}_{LDA}(\mathbf{r}) = \varepsilon^{\mathbf{XC}}_{hom}(n(\mathbf{r})). \tag{2.57}$$

Die Austauschenergie eines homogenen Elektronengases ist über den Hartree-Fock-Ansatz analytisch berechenbar und es gilt:

$$\varepsilon^{\mathbf{X}}_{hom}(n) = -\frac{3}{4}\left[\frac{3n}{\pi}\right]^{\frac{1}{3}}. \tag{2.58}$$

Die Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases wurde von [CEPERLEY und ALDER 1980] für eine weite Bandbreite von Elektronendichten mittels *QMC (Quantum Monte Carlo)* numerisch berechnet und lässt sich parametrisieren [PERDEW und ZUNGER 1981] (vgl. auch Anhang 6.2.1).

Aus dem Austauschkorrelationsfunktional lässt sich durch Bildung der Variationsableitung das Austauschkorrelationspotential berechnen (vgl. auch Anhang 6.2.2).

Das LDA-Funktional liefert exakte Ergebnisse für das homogene Elektronengas, bzw. für inhomogene Elektronengase mit sehr schwachen Schwankungen in der Elektronendichte. Wie auch bei [PAYNE et al. 1992] erwähnt wird, liefert das LDA-Funktional aber erstaunlicher Weise auch für inhomogene Elektronengase, wie sie z.B. im Festkörper auftreten für eine Vielzahl von Systemen und Materialien sehr genaue Gleichgewichtsstrukturen (Fehler < 0.1 Å) und Energiedifferenzen (Fehler < 10%). Für die Berechnung von chemischen Bindungsenergien (also Energiedifferenzen von gebundenen Festkörpern bzw. Molekülen zu isolierten Atomen) ist das LDA-Funktional allerdings nicht geeignet. LDA überschätzt diese Energien erheblich: der Fehler liegt hier bei durchschnittlich 30 % [PERDEW et al. 1996]. Für die Beschreibung von wasserstoffbrückengundenen Systemen ist das LDA-Funktional ebenfalls ungeeignet [LAASONEN et al. 1992, LAASONEN et al. 1993].

Verallgemeinerte Gradienten-Näherung (GGA)

Dass die Genauigkeit des LDA-Funktionals nicht ausreicht, um alle physikalischen Eigenschaften von beliebigen inhomogenen Elektronengasen exakt zu beschreiben, hängt offensichtlich damit zusammen, dass das LDA-Funktional an jedem Ort $\mathbf{r}$ lediglich den Einfluss der dortigen Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ auf die Austauschkorrelationsenergiedichte $\varepsilon^{\mathbf{XC}}(\mathbf{r})$ berücksichtigt, der Einfluss von mehr oder weniger starken Schwankungen in der Elektronendichte aber nicht berücksichtigt wird. In diesem Sinne wird versucht, die Beschreibung von inhomogenen Elektronengasen dadurch zu verbessern, dass an jedem Ort $\mathbf{r}$ nicht nur den Einfluss der dortigen Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ berücksichtigt wird, sondern auch die Stärke der Änderung in der dortigen Elektronendichte $|\nabla n(\mathbf{r})|$:

$$E^{\mathbf{XC}}_{GGA}[n] = \int d^3\mathbf{r}\, f^{\mathbf{XC}}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) \tag{2.59}$$

Bei der Erstellung von Austauschkorrelationsfunktionalen gibt es zwei unterschiedliche Herangehensweisen. Die eine Herangehensweise versucht in empirischer Weise durch geschickte Optimierung der freien Parameter die Funktionale auf einen (möglichst grossen) Satz von Systemen (beispielsweise kleine Moleküle) zu *fitten*. Die andere Herangehensweise generiert echte ab-initio Funktionale, indem sie ihre Parameter aus universell für das korrekte Austauschkorrelationsfunktional geltenden Regeln ableitet.

PBE - ein pures ab-initio GGA-Funktional [PERDEW et al. 1996]

Das PBE-Funktional ist als pures ab-initio GGA-Funktional dahingehend konstruiert, dass es möglichst viele und möglichst wichtige universell für das tatsächliche Austauschkorrelationsfunktional geltende Regeln erfüllt. Solche Regeln lassen sich beispielsweise aus dem asymptotischen Verhalten oder auch als Summenregeln für das sogenannte Austausch-Korrelationsloch analytisch ableiten. Das Austauschkorrelationsloch ergibt sich aus einer alternativen Definition für die Austauschkorrelationsenergie, in der die Austauschkorrelationsenergie die elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Elektronen an jedem Ort $\mathbf{r}$ mit dem sie dort umgebenden Austauschkorrelationsloch $n^{\mathbf{XC}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}+\mathbf{u})$ ist, es wird hier aber nicht näher auf das Austauschkorrelationsloch eingegangen, da es nicht direkt Gegenstand dieser Diplomarbeit ist.

Das PBE-Funktional zeigt eine deutliche Verbesserung in der Berechnung von chemischen Bindungsenergien gegenüber dem LDA-Funktional, der Fehler ist hier kleiner als 10%[PERDEW et al. 1996]. Es wird besonders bei der Berechnung von Grundzustandseigenschaften von Festkörpern und Oberflächen sehr häufig verwendet.

In ersten Untersuchungen an ausgewählten Systemen [TUMA et al. 1999] konnten mit dem PBE-Funktional Wasserstoffbrückenbindungstärken mit chemischer Genauigkeit bestimmen werden. Es wird aber auch von einer signifikanten Unterschätzung von Protonenbarrieren in stark wasserstoffbrückengebundenen Systemen berichtet [BARONE und ADAMO 1996, SADHUKHAN et al. 1999]. Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, ist daher ein Schwerpunkt dieser Arbeit, eindeutige Trends im Verhalten des PBE-Funktionals bei der Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindung und Protonentransport in unterschiedlich stark WBB-gebundenen Systemen aufzuzeigen.

PBE-LDA- eine empirisch motivierte Alternative zu PBE [TUCKERMAN und MARX 2001]

Das PBE-LDA-Funktional wird im Rahmen dieser Diplomarbeit so genannt, weil es den PBE-Austausch mit der LDA-Korrelation verbindet:

$$E^{\mathbf{XC}}_{PBE-LDA}[n] = E^{\mathbf{X}}_{PBE}[n] + E^{\mathbf{C}}_{LDA}[n]. \tag{2.60}$$

Man kann es als degeneriertes GGA-Funtional bezeichnen, weil es die $|\nabla n(r)|$-Abhängigkeit in der Korrelation nicht berücksichtigt.

Das PBE-LDA-Funktional wurde von [TUCKERMAN und MARX 2001] zur Beschreibung des stark intramolekular WBB-gebundenen Malonaldehyds verwendet, weil es in diesem System einen gegenüber dem PBE-Funktional deutlich verbesserten Wert für die Protonenbarriere angibt. Systematische Studien zur Leistungsfähigkeit dieses Funktionals wurden bisher aber nicht durchgeführt. Um die Qualität dieser möglichen Alternative zum PBE-Funtional zu untersuchen, wurde daher das PBE-LDA Funktional in die Studie mit aufgenommen.

2.3 Transition State Theory

Die Transition State Theory bildet den allgemeinen Rahmen für die statistische Analyse der Born-Oppenheimer-Oberfläche im Hinblick auf die zu untersuchende chemische Reaktion. Als quantitatives Ergebnis liefert sie im Falle des Protonentransports die *Proton-Transferrate* pro Zeiteinheit und Molekülsystem in Abhängigkeit von der Temperatur.

Ein Weg zur Bestimmung von Reaktionsraten kann hierbei die direkte Exploration des Phasenraums durch *Molekular-Dynamik* bzw. *importance-sampling-Monte-Carlo-Methoden* sein. Dieser Weg liefert prinzipiell exakte Ergebnisse, ist allerdings im allgemeinen sehr rechenzeitaufwendig und deshalb ab einer gewissen Systemgrösse nicht mehr beschreitbar.

Ein alternativer Weg, der im Rahmen dieser Diplomarbeit beschritten wird, ist die Berechnung der Reaktionsraten über die *harmonische Transition State Theory*. Die *harmonische Transition State Theory* beschränkt sich auf die Beschreibung der Born-Oppenheimer-Oberfläche an den extremalen Punkten der *Reaktionskoordinate*, also am zum Reaktionsedukt gehörenden lokalen Minimum und am *Überganspunkt* der Reaktion. Sie schätzt den Einfluss der Korreliertheit der chemischen Reaktion auf die Reaktionsrate durch die harmonische Näherung der Born-Oppenheimer-Oberfläche an diesen Punkten ab und ersetzt die *Aktivierungsenergien* aller möglichen Reaktionswege durch die des niedenergetischsten und somit wahrscheinlichsten Reaktionsweges (*lowest energy pathway*, im folgenden kurz LEP).

Die *semi-quantenmechanische Transition-State-Theory* lässt hierbei eine Quantisierung der Bewegung, bzw. Schwingung zu, mit der Einschränkung, dass sie die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate weiterhin klassisch behandelt. Damit ermöglicht sie im Rahmen der harmonischen Näherung die Berücksichtigung einer *Nullpunktskorrektur* bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie.

2.3.1 Terminologie der Transition State Theory: Übergangspunkt, LEP und Reaktionskoordinate

Jeder stabile Gleichgewichtszustand eines Molekülsystems lässt sich mit einem lokalen Minimum der Born-Oppenheimer-Oberfläche identifizieren. Diese lokalen Minima haben Einzugsgebiete bzw. *Domänen* und teilen so den Konfigurationsraum der Kernkoordinaten unter sich auf (vgl. auch Abb. 2.1).

Eine *chemische Reaktion* im Sinne der Transition State Theory ist der Übergang eines Molekülsytems von der Domäne A eines lokalen Minimums $\mathbf{X}_A$ der Born-Oppenheimer-Oberfläche in die Domäne B eines benachbarten lokalen Minimums $\mathbf{X}_B$. Von allen möglichen *Reaktionswegen*, also Wegen, die von $\mathbf{X}_A$ nach $\mathbf{X}_B$ führen, zeichnet sich ein Reaktionsweg dadurch aus, dass sein Maximum bezüglich der Energie kleiner oder gleich dem aller anderen Reaktionswege ist und dass er lokal immer parallel zum Gradienten der Born-Oppenheimer-Oberfläche ist. Dieser Reaktionsweg heisst *lowest-energy-pathway* (LEP) und sein Maximum bezeichnet den *Übergangspunkt* $\mathbf{X}_{\mathrm{tr}}$ der chemischen Reaktion.

Der Übergangspunkt ist ein *Sattel-Punkt* der Born-Oppenheimer-Oberfläche, d.h. die Hesse-Matrix H am Übergangspunkt

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X})}{\partial \mathbf{X}_i \partial \mathbf{X}_j} |_{\mathbf{X}_{\mathrm{tr}}} \tag{2.61}$$

hat dort genau einen negativen Eigenwert. Die *Reaktionskoordinate s* bezeichnet die Parametrisierung des LEP, gibt also an, welche Strukturänderung im Molekülsystem zu welchem Zeitpunkt der Reaktion stattfindet. Die Grenzfläche S zwischen den Domänen A und B ist hierbei dadurch definiert, dass sie $\mathbf{X}_{\mathrm{tr}}$ enthält und die Äquipotentiallinien der Born-Oppenheimer-Oberfläche immer senkrecht auf ihr stehen.

2.3.2 Bestimmung von Reaktionsraten mit Hilfe der klassischen Transition State Theory

Die Reaktionsrate Γ für ein *kanonisches Ensemble* (vgl. auch Anhang 6.3.1) von Molekülsystemen im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Anzahl $I_{A\to B}$ von Molekülsystemen pro Zeiteinheit, die eine Strukturänderung der Art vollziehen, dass sie sich auf der Born-Oppenheimer-Oberfläche von A nach B bewegen (also S in Richtung B passieren) bezogen auf die Anzahl K_A von Molekülkomplexen die sich in der Domäne A befinden:

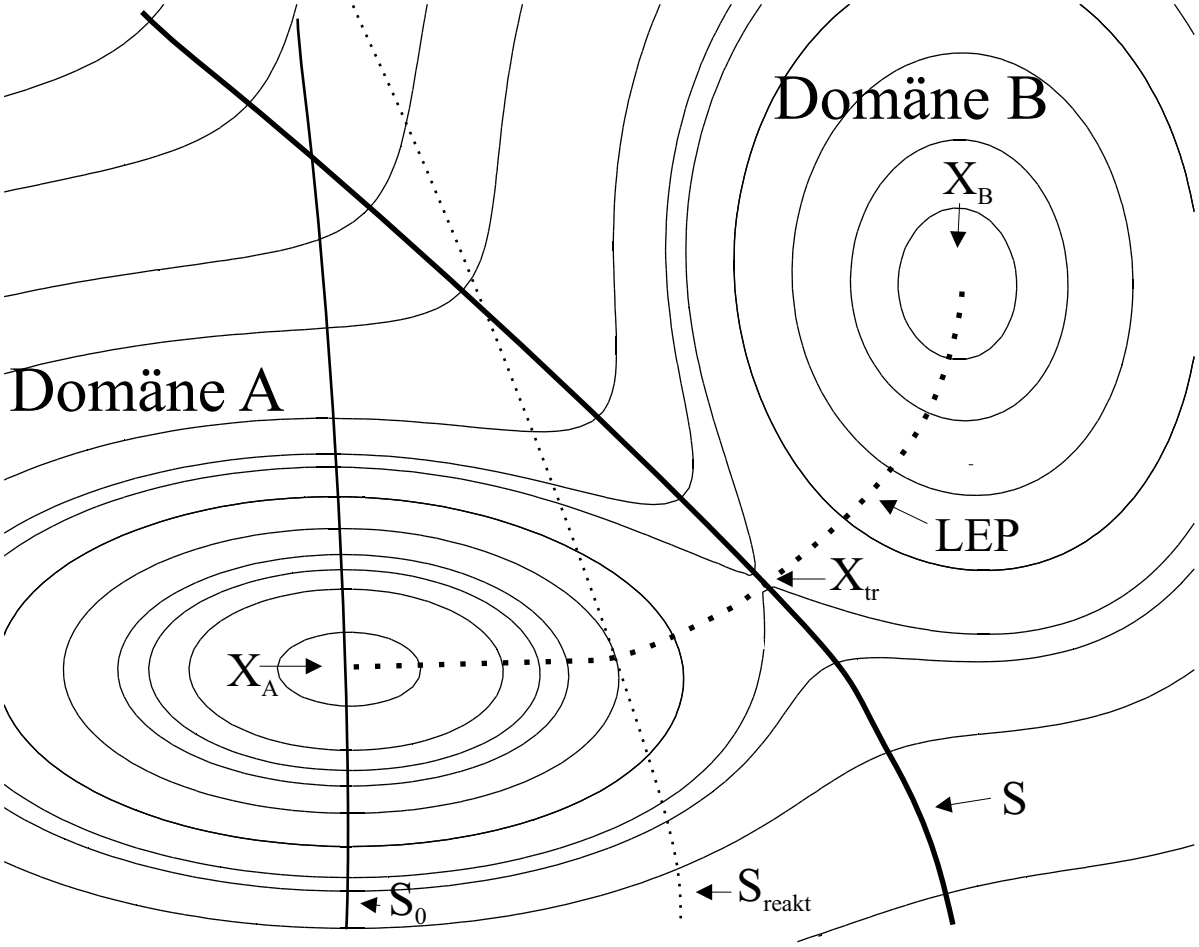


Abbildung 2.1: Schematische, 2-dimensionale Darstellung einer Born-Oppenheimer-Oberfläche: die Trennfläche S teilt den Konfigurationsraum in die zum lokalen Minimum $\mathbf{X}_A$ gehörende Domäne A des Reaktionseduktes und die die zum lokalen Minimum $\mathbf{X}_B$ gehörende Domäne B des Reaktionsproduktes auf. Der LEP (*lowest energy pathway*) bezeichnet den wahrscheinlichsten, weil energetisch günstigsten Reaktionsweg. Das Maximum $\mathbf{X}_{\mathrm{tr}}$ des LEP bezeichnet den Übergangspunkt der Reaktion (vgl. auch Abschnitt 2.3.1). Die Flächen S_0 bzw. S_{reakt} entstehen durch Verschieben der Fläche S entlang des LEP's unter Einhaltung der Orthogonalität zum LEP (vgl. auch Abschnitt 2.3.3).

$$k_{st} = \frac{I_{A\to B}}{K_A}. \tag{2.62}$$

Hierbei ist K_A das *Konfigurationsraumintegral* über A:

$$K_A = \int_A d\mathbf{X} \exp(-\frac{E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X})}{k_B T}). \tag{2.63}$$

Für den "Fluss" $I_{A\to B}$ von Molekülkomplexen von A nach B gilt:

$$I_{A\to B} = \int_{\mathbf{X}\in S} d\mathbf{S}(\mathbf{X}) \int_{[\mathbf{S}(\mathbf{X})\,.\,\mathbf{V}]>0} d\mathbf{V}\mathbf{V} \exp(-\frac{E^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}) + E^{\mathbf{kin}}(\mathbf{V})}{k_B T}). \tag{2.64}$$

Hierbei bezeichnet $\mathbf{V} = (\mathbf{V}_1, \mathbf{V}_2, ..., \mathbf{V}_{N^{ion}})$ mit $\mathbf{V}_I = \frac{d}{dt}\mathbf{R}_I(t)$ die Geschwindigkeit der Kerne und $E^{\mathbf{kin}}(\mathbf{V}) = \frac{1}{2}\sum_{I=1}^{N^{ion}} M_I\,(\mathbf{V}_I)^2$ die zugehörige kinetische Energie. Um das Integral in Gl. 2.64 auszuwerten, müssen massebezogene Koordinaten eingeführt werden:

$$\widetilde{\mathbf{X}}(\mathbf{X}) = (\widetilde{\mathbf{R}}_1(\mathbf{R}_1), \widetilde{\mathbf{R}}_2(\mathbf{R}_2), ..., \widetilde{\mathbf{R}}_{N^{ion}}(\mathbf{R}_{N^{ion}})) \tag{2.65}$$

mit

$$\widetilde{\mathbf{R}}_I(\mathbf{R}_I) = \sqrt{M_I}\mathbf{R}_I\,. \tag{2.66}$$

Damit folgt

$$\widetilde{\mathbf{V}}_I = \sqrt{M_I}\mathbf{V}_I\,. \tag{2.67}$$

und

$$\widetilde{E}^{\mathbf{BOS}}(\widetilde{\mathbf{X}}) = E^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}), \tag{2.68}$$

$$\widetilde{E}^{\mathbf{kin}}(\widetilde{\mathbf{V}}) = E^{\mathbf{kin}}(\mathbf{V}) = \frac{1}{2}(\widetilde{\mathbf{V}})^2 \tag{2.69}$$

$\widetilde{S}$ ist die Menge aller $\widetilde{\mathbf{X}}$ für die gilt, dass $\mathbf{X}(\widetilde{\mathbf{X}})$ auf S liegt und $\widetilde{A}$ ist die Menge aller Punkte, für die gilt, dass $\mathbf{X}(\widetilde{\mathbf{X}})$ in A liegt.

In jedem Punkt auf $\widetilde{S}$ lässt sich die Bewegung $\widetilde{\mathbf{V}}$ zerlegen in die Bewegung $\widetilde{\mathbf{V}}_{\|}$ auf der Fläche $\widetilde{S}$ und die Bewegung $\widetilde{\mathbf{V}}_{\perp}$ senkrecht zu ihr und es gilt:

$$\begin{aligned}
I_{A\to B} &= \int_{\widetilde{\mathbf{X}}\in\widetilde{S}} d\widetilde{\mathbf{S}}(\widetilde{\mathbf{X}}) \int_{[\widetilde{\mathbf{S}}(\widetilde{\mathbf{X}})\,.\,\widetilde{\mathbf{V}}]>0} d\widetilde{\mathbf{V}}\widetilde{\mathbf{V}} \exp(-\frac{\widetilde{E}^{\mathbf{BOS}}(\widetilde{\mathbf{X}}) + \widetilde{E}^{\mathbf{kin}}(\widetilde{\mathbf{V}}_{\perp})}{k_B T} \\
&= \int_{\widetilde{\mathbf{X}}\in\widetilde{S}} d\widetilde{\mathbf{S}}(\widetilde{\mathbf{X}}) \int d\widetilde{\mathbf{V}}_{\perp}\widetilde{\mathbf{V}}_{\perp} \exp(-\frac{\widetilde{E}^{\mathbf{BOS}}(\widetilde{\mathbf{X}}) + \widetilde{E}^{\mathbf{kin}}(\widetilde{\mathbf{V}}_{\perp})}{k_B T}) \\
&= \int_{\widetilde{S}} d\widetilde{\mathbf{X}} \exp(-\frac{E^{\mathbf{BOS}}(\widetilde{\mathbf{X}})}{k_B T}) \int_0^{\infty} d\widetilde{V}_{\perp}\widetilde{V}_{\perp} \exp(-\frac{\widetilde{V}_{\perp}^2}{k_B T}) \\
&= \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi}} \int_{\widetilde{S}} d\widetilde{\mathbf{X}} \exp(-\frac{\widetilde{E}^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X})}{k_B T}) \\
&= \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi}} K_{\widetilde{S}}(T),
\end{aligned} \tag{2.70}$$

mit

$$K_{\widetilde{S}}(T) = \int_{\widetilde{S}} d\widetilde{\mathbf{X}} \exp(-\frac{\widetilde{E}^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X})}{k_B T}).$$

Diese Abspaltung der Bewegung in $\widetilde{S}$ von der Reaktionsrichtung führt auf die klassische Formel für die Berechnung der Reaktionsrate [VINEYARD 1957]:

$$k_{st}(T) = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi}} \frac{K_{\widetilde{S}}(T)}{K_{\widetilde{A}}(T)} = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi}} \frac{K_S(T)}{K_A(T)} \tag{2.71}$$

2.3.3 Bestimmung der Reaktionsrate mit Hilfe der semi-quantenmechanischen Transition State Theory

Gleichung 2.71 lässt sich überführen in eine semi-quantenmechanische Formulierung, indem die Konfigurationsraumintegrale K_S, K_A auf Zustandssummen Q_S, Q_A (vgl. auch Anhang 6.3.1) überführt werden, die dann quantisiert werden können. Hierzu soll die Grenzfläche S entlang des LEP verschoben und so in eine entsprechende Fläche S_0 in $\mathbf{X}_A$ überführt werden, die dadurch definiert ist, dass sie dieselbe Form hat wie S, aber in $\mathbf{X}_A$ so gedreht wird, dass sie dort wieder senkrecht auf dem LEP steht. Die Flächen, die während der Verschiebung entlang des Reaktionsweges bzw. der Reaktionskoordinate s auf dieselbe Art und Weise entstehen, werden im folgenden $S_{\text{reakt}}(s)$ genannt (vgl. auch Abb. 2.1).

Es soll im folgenden näherungsweise davon ausgegangen werden, dass sich die Bewegung auf den Flächen $S_{\text{reakt}}(s)$ entkoppelt von der Bewegung entlang der Reaktionskoordinate betrachten lässt. Diese Näherung impliziert, dass der relevante Teil der **Flächen** $S_{\text{reakt}}(s)$ dem entsprechenden Ausschnitt einer **Ebene** entspricht und dies entspricht einer harmonischen Näherung für die Bewegung senkrecht zur Reaktionskoordinate. Diese Näherung ist umso schlechter, je stärker die Krümmung des LEP's ist. Es sollen analog zu Abschnitt 2.3.2 wieder massebezogene Koordinaten eingeführt werden. Die Orthogonalität der Fläche $\widetilde{S}_{\text{reakt}}(\widetilde{s})$ zur Reaktionskoordinate gewährleistet, dass die Zustandssumme $Q_{d\widetilde{s}_\perp}(\widetilde{s})$ der Bewegung im Volumen $\widetilde{S}_{\text{reakt}}(\widetilde{s}) \cdot d\widetilde{s}$

$$Q_{d\widetilde{s}_\perp}(\widetilde{s}) := \int_{\widetilde{\mathbf{X}} \in \widetilde{\mathbf{S}}_{\text{reakt}} \cdot d\widetilde{s}} d\widetilde{\mathbf{S}}_{\text{reakt}}(\widetilde{\mathbf{X}}) \int d\widetilde{\mathbf{V}} \exp\left(-\frac{\widetilde{E}^{\mathbf{BOS}}(\widetilde{\mathbf{X}}) + \widetilde{E}^{\mathbf{kin}}(\widetilde{\mathbf{V}})}{k_B T}\right) \tag{2.72}$$

jeweils in die Zustandssumme $Q_{\widetilde{S}_{\text{reakt}}}(\widetilde{s})$ für die Bewegung $\widetilde{\mathbf{V}}_\parallel$ auf der Fläche $\widetilde{S}_{\text{reakt}}(\widetilde{s})$

$$Q_{\widetilde{S}_{\text{reakt}}}(\widetilde{s}) = \int_{\widetilde{S}_{\text{reakt}}} d\widetilde{\mathbf{X}} \int d\widetilde{\mathbf{V}}_\parallel \exp\left(-\frac{\widetilde{E}^{\mathbf{BOS}}(\widetilde{\mathbf{X}}) + \widetilde{E}^{\mathbf{kin}}(\widetilde{\mathbf{V}}_\parallel)}{k_B T}\right) \tag{2.73}$$

und den Freiheitsgrad der Bewegung[1] $q_{tr}^{kl,qu} \cdot d\widetilde{s}$ entlang der Reaktionsrichtung faktorisiert:

$$Q_{d\widetilde{s}_\perp}(\widetilde{s}) = Q_{\widetilde{S}_{\text{reakt}}}(\widetilde{s}) \cdot q_{tr}^{kl,qu} \cdot d\widetilde{s}. \tag{2.74}$$

Bei klassischer Behandlung der Reaktionskoordinate lässt sich die Zustandssumme $Q_{\widetilde{A}}$ durch ein Integral über die einzelnen Zustandssummen $Q_{d\widetilde{s}_\perp}(\widetilde{s})$ entlang der Reaktionskoordinate $\widetilde{s}$ berechnen:

$$Q_{\widetilde{A}} = \int d\widetilde{s}\, q_{tr}^{kl,qu} Q_{\widetilde{S}_{\text{reakt}}}(\widetilde{s}) = q_{tr}^{kl,qu} \int d\widetilde{s}\, Q_{\widetilde{S}_{\text{reakt}}}(\widetilde{s}), \tag{2.75}$$

bzw.

$$Q_A = \sqrt{2\pi k_B T} \int ds\, Q_{S_{\text{reakt}}}(s) \tag{2.76}$$

Bei klassischer Behandlung der Bewegung auf den Ebenen S_{reakt} faktorisieren die Zustandssumme in Konfigurationsraumintegrale und Freiheitsgrade der Bewegung:

$$Q_{S_{\text{reakt}}}(s) = K_{S_{\text{reakt}}}(s) \left(2\pi k_B T\right)^{\frac{3N-1}{2}} \tag{2.77}$$

$$Q_S = K_S \left(2\pi k_B T\right)^{\frac{3N-1}{2}} \tag{2.78}$$

Dann gilt wegen:

$$Q_A = q_{tr}^{kl,qu} q_{tr}^{3N-1} \int ds\, K_{S_{\text{reakt}}}(s) = q_{tr}^{kl,qu} q_{tr}^{3N-1} K_A \tag{2.79}$$

[1] Die Kürzel kl,qu stehen für „klassisch, quantenmechanisch“ und sollen symbolisch den Freiheitsgrad der Translation entlang der Reaktionsrichtung von den anderen Freiheitsgraden abheben. Dieser Freiheitsgrad muss im Rahmen einer eventuellen Quantisierung der anderen Freiheitsgrade auch quantisiert werden.

das

$$\frac{K_S}{K_A} = q_{tr}^{kl,qu} \frac{Q_S}{Q_A}. \tag{2.80}$$

Einsetzen in Gl. 2.71 ergibt:

$$k_{st}(T) = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi}} q_{tr}^{kl,qu} \frac{Q_S(T)}{Q_A(T)} \tag{2.81}$$

Durch Einsetzen der freien Energien (vgl. auch Anhang 6.3.1) in Gl. 2.81 erhält man eine allgemeinere Formel für die Transferrate:

$$\begin{aligned} k_{st}(T) &= \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi}} q_{tr}^{kl,qu} \frac{Q_S(T)}{Q_A(T)} \\ &= \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi}} q_{tr}^{kl,qu} \exp\left(\ln(Q_A(T)) - \ln(Q_S(T))\right) \\ &= \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi}} q_{tr}^{kl,qu} \exp(-\frac{\Delta F}{k_B T}) \\ &= \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi}} q_{tr}^{kl,qu} \exp(\frac{\Delta S}{k_B}) \exp(-\frac{\Delta U}{k_B T}). \end{aligned} \tag{2.82}$$

Dabei soll gelten:

$$\Delta F = F_S - F_A;\ \Delta U = U_S - U_A;\ \Delta S = S_S - S_A \tag{2.83}$$

Hierbei bezeichnet

$$F_A = -k_B T \ln Q_A \tag{2.84}$$

die freie Energie für die Bewegung in der Domäne A,

$$F_S = -k_B T \ln Q_S \tag{2.85}$$

bezeichnet die freie Energie für die Bewegung auf der Trennfläche S und U_A, U_S und S_A, S_S bezeichnen die entsprechenden inneren Energien und Entropien. Für eine Definition dieser Grössen vgl. auch Anhang 6.3.1.

Um auf eine *semi-quantenmechanische* Formulierung der Transition State Theory zu kommen, werden die Zustandssummen Q_S, Q_A und q_{tr} quantisiert[2]:

$$Q_S \longrightarrow Q_S^{qu} \tag{2.86}$$

$$Q_A \longrightarrow Q_A^{qu} \tag{2.87}$$

$$q_{tr}^{kl,qu} \cdot ds \longrightarrow q_{tr}^{qu} \cdot ds = \frac{\sqrt{2\pi k_B T}}{h} \tag{2.88}$$

Der problematische Vorgang ist hierbei die Quantisierung der Bewegung entlang der Reaktionsrichtung in Gl. 2.88, denn die Gleichung 2.76 ist bei quantenmechanischer Behandlung der Reaktionsrichtung nicht mehr korrekt. In einer vollständig quantenmechanischen Behandlung müsste die komplette Reaktionskoordinate in einem betrachtet werden und auch die ursprüngliche Definition der Reaktionsrate 2.62 hält einer quantenmechanischen Behandlung nicht stand. Wird dieser Umstand näherungsweise vernachlässigt, also die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate klassisch behandelt, erhält man durch Ersetzen der Zustandssummen in Gl.2.81 eine *semi-quantenmechanische* Formulierung für die Übergangsrate:

$$k_{st}^{squ}(T) = \frac{k_B T}{h} \exp(\frac{\Delta S^{qu}}{k_B}) \exp(-\frac{\Delta U^{qu}}{k_B T}) \tag{2.89}$$

[2] das hochgestellte 'qu' soll im folgenden die quantenmechanische Behandlung der Zustandssummen symbolisieren, während das hochgestellte 'kl' die klassische Behandlung symbolisieren soll

2.3.4 Klassische harmonische Transition State Theory: Beschreibung der Übergangsrate durch Arrhenius-Gesetz

Entwickelt man die Domäne A um das zu A gehörende lokale Minimum $\mathbf{X}_A$ und entsprechend die Trennfläche S um den Übergangspunkt $X_{\mathbf{tr}}$ in eine Taylorreihe und bricht nach dem harmonischen Glied ab, kommt man durch Einsetzen der entsprechenden Zustandsgrössen (vgl. auch Anhang 6.3.2) in die Gleichung 2.82 auf:

$$\begin{aligned} k_{st}^{kl}(T) &= k_B T \exp(\frac{\Delta S}{k_B}) \exp(-\frac{\Delta U}{k_B T}) \\ &= k_B T \exp(\sum_{i=1}^{3N^{ion}-7} (1+\ln(2\pi k_B T) - \ln(\omega_i')) - \sum_{i=1}^{3N^{ion}-6} (1+\ln(2\pi k_B T) - \ln(\omega_i)) * \\ * &\quad k_B T \exp(-\frac{E^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{tr}) - E^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_A) - k_B T}{k_B T}) \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{\prod_{i=1}^{3N^{ion}-6} \omega_i}{\prod_{i=1}^{3N^{ion}-7} \overline{\omega}_i} \exp(-\frac{E^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{tr}) - E^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_A)}{k_B T}). \end{aligned} \tag{2.90}$$

Die ω_i bezeichnen hierbei die $3N^{ion} - 6$ reellen Eigenfrequenzen des Molekülsystems für die Schwingungen um die zum lokalen Minimum $\mathbf{X}_A$ gehörende Gleichgewichtslage und die $\overline{\omega}_i$ bezeichnen die $3N^{ion} - 7$ reellen Eigenfrequenzen des Molekülsystems für die Schwingungen innerhalb der Übergangsebene S um die zum Übergangspunkt $\mathbf{X}_{tr}$ gehörende Gleichgewichtslage.[3]

Gleichung 2.90 ergibt ein *Arrhenius-Gesetz* für die Übergangsrate:

$$k_{st}^{kl}(T) = A \exp(-\frac{E^A}{k_B T}). \tag{2.91}$$

Der temperaturunabhängige *Arrhenius-Faktor*

$$A =: \nu^{\mathbf{eff}} = \frac{1}{2\pi} \frac{\prod_{i=1}^{3N-6} \omega_i}{\prod_{i=1}^{3N-7} \omega_i'} \tag{2.92}$$

kann auch als effektive Anklopffrequenz $\nu^{\mathbf{eff}}$ verstanden werden und beinhaltet die Entropieänderung vom Reaktionsedukt hin zum Übergangszustand. Die ebenfalls temperaturunabhängige *Aktivierungsenergie* E^A ergibt sich aus der Energiedifferenz zwischen Übergangspunkt $\mathbf{X}_{tr}$ und lokalem Minimum $\mathbf{X}_A$:

$$E_A = E^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{tr}) - E^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_A).$$

I.A. werden Reaktionsraten durch einen sogenannten *Arrhenius-Plot* dargestellt, wobei auf der x-Achse die *reziproke Temperatur*

$$\beta = \frac{1}{T} \tag{2.93}$$

und auf der y-Achse die logarithmische Reaktionsrate $\log[k_{st}(T)]$ abgebildet wird. In dieser Darstellung ergibt Gleichung 2.90 eine Gerade mit der Steigung

$$\frac{\partial \ln(k_{st}^{kl})}{\partial \beta} = -\frac{E_A}{k_B} \tag{2.94}$$

und für $\beta = 0$ gilt:

$$\ln(k_{st}^{kl}) \mid_{\beta=0} = \ln A.$$

Da die Reaktionsrate exponentiell von der Aktivierungsenergie abhängt, können Fehler in der Bestimmung der Aktivierungsenergie relativ schnell zu sehr grossen Fehlern bei der Bestimmung der Reaktionsrate führen. Um den Fehler in der Reaktionsrate kleiner als eine Grössenordnung zu halten, muss für den Fehler in der Aktivierungsenergie ΔE_A gelten:

[3] Die Zahl der Freiheitsgrade für die Bewegung in der Domäne A ergibt sich aus der Gesamtzahl der Freiheitsgrade, also $3N^{ion}$ minus jeweils 3 Freiheitsgraden für die Translation und die Rotation des Gesamtsystems zu $3N^{ion} - 6$. Für die auf die Fläche S eingeschränkte Bewegung fällt ein zusätzlicher Freiheitsgrad weg, die Zahl der Freiheitsgrade ist hier also $3N^{ion} - 7$.

$$\Delta E_A < \ln(10) k_B T \tag{2.95}$$

Bei 300 Kelvin beispielsweise darf der Fehler in der Aktivierungsenergie nicht grösser sein als 1.4 kcal/mol. Dieser Wert entspricht in etwa der sogenannten *chemischen Genauigkeit*, welche in der Quantenchemie als noch akzeptierbarer Fehler betrachtet wird.

2.3.5 Semi-quantenmechanische harmonische Transition State Theory

Da das Proton leichter als alle anderen Atomkerne ist, gehört der Protonentransport zu den chemischen Reaktionen, bei denen am ehesten mit dem Einfluss quantenmechanischer Phänomene wie Nullpunktsschwingung und Tunneleffekt zu rechnen ist. Die *semi-quantenmechanische harmonische Transition State Theory*, die im folgenden abgeleitet wird, berücksichtigt die Nullpunktsschwingungen, vernachlässigt aber den Tunneleffekt, d.h. die Möglichkeit für die Reaktion, durch die Protonenbarriere zu tunneln. In Bereichen tiefer Temperatur liefert sie deswegen i. A. eine zu kleine Reaktionsrate.

Einsetzen der Zustandsgrössen für quantenmechanische Oszillatoren (vgl. auch Anhang 6.3.3) in Gleichung 2.89 liefert[4]:

$$k_{st}^{squ}(T) = \frac{k_B T}{h} exp(\frac{\Delta S_{vib}^{qu}}{k_B}) exp(-\frac{\Delta U_{vib}^{qu}}{k_B T}). \tag{2.96}$$

In der Arrhenius-Darstellung hat diese Funktion die (temperaturabhängige) Steigung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln(k_{st}^{squ})}{\partial \beta} &= -\frac{1}{\beta} + \frac{1}{k_B}\frac{\partial}{\partial \beta}\Delta S_{vib}^{qu} - \frac{1}{k_B}\Delta U_{vib}^{qu} - \frac{1}{k_B}\beta\frac{\partial}{\partial \beta}\Delta U_{vib}^{qu} && (2.97) \\ &= -\frac{1}{\beta} - \frac{1}{k_B}\Delta U_{vib}^{qu}. && (2.98) \end{aligned}$$

Hierbei wurde genutzt, das gilt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_B}\frac{\partial}{\partial \beta}\Delta S_{vib}^{qu} &= \frac{1}{k_B}\frac{\partial T}{\partial \beta}\frac{\partial}{\partial T}\Delta S_{vib}^{qu} \\ &= \frac{1}{k_B}\frac{\partial T}{\partial \beta}\left[-(\frac{1}{T^2})(\Delta U_{vib}^{qu} - \Delta F_{vib}^{qu}) + \frac{\Delta S_{vib}^{qu}}{T} + \frac{1}{T}\frac{\partial \Delta U_{vib}^{qu}}{T}\right] \\ &= \frac{1}{k_B}\frac{\partial T}{\partial \beta}\left[\frac{1}{T}\frac{\partial \Delta U_{vib}^{qu}}{\partial T}\right] \\ &= \frac{1}{k_B}\beta\frac{\partial}{\partial \beta}\Delta U_{vib}^{qu}. && (2.99) \end{aligned}$$

Setzt man Gleichung 2.98 in die Gleichung 2.94 ein mit dem Ziel, wieder eine Art Arrhenius-Gesetz zu konstruieren, erhält man die Aktivierungsenergie:

$$E_A = \frac{k_B}{\beta} + \Delta U_{vib}^{qu}. \tag{2.100}$$

Durch Vergleich von Gl. 2.91 mit Gl. 2.96 erhält mann dann den Arrhenius-Faktor:

$$A = e\frac{k_B T}{h}\exp(\frac{\Delta S_{vib}^{qu}}{k_B}). \tag{2.101}$$

Sowohl Arrhenius-Faktor als auch Aktivierungsenergie sind hier temperaturabhängig. Es lässt sich aber sowohl für Arrhenius-Faktor als auch Aktivierungsenergie das Verhalten jeweils für sehr niedrige und für sehr hohe Temperaturen angeben:

- Für niedrige Temperaturen ($k_B T << \hbar\omega$) gilt:

$$E_A \rightarrow E^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{tr}) - E^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_A) - \Delta E^{vib} \tag{2.102}$$

[4]hier wird die Änderung in der freien Rotationsenergie des Molekülsystems, die zum Beispiel in der Form der Näherung des starren Rotators berücksichtigt werden könnte, vernachlässigt. Das wird dadurch gerechtfertigt, dass es sich beim Protonentransport um eine unimolekulare Reaktion handelt und die Änderung in der freien Rotationsenergie somit relativ gering ist

mit der *Nullpunktskorrektur*

$$\Delta E^{vib} = \sum_{i=1}^{3N^{ion}-6} \frac{\hbar\omega_i}{2} - \sum_{i=1}^{3N^{ion}-7} \frac{\hbar\overline{\omega}_i}{2} \tag{2.103}$$

und für den Arrhenius Faktor gilt bei $k_B T \to 0$:

$$A \to e\frac{k_B T}{h}. \tag{2.104}$$

- Für sehr hohe Temperaturen ($k_B T >> \hbar\omega$) lässt sich die Bewegung wieder klassisch beschreiben, d.h. die Aktivierungsenergien und Arrhenius-Faktoren müssen in die klassische Formulierung übergehen. Für die Aktivierungsenergie gilt dann:

$$E_A \to E^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{tr}) - E^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_A). \tag{2.105}$$

Für den Arrhenius-Faktor gilt:

$$A \to \frac{1}{2\pi}\frac{\prod_{i=1}^{3N-6}\omega_i}{\prod_{i=1}^{3N-7}\omega_i'}. \tag{2.106}$$

Die Aktivierungsenergie ist also über den gesamten Temperaturbereich durch die Gleichung 2.102 und 2.105 nach oben und unten beschränkt. Da nun die Nullpunktskorrekturen i.A. kleiner als die klassische Aktivierungsenergie (Gl. 2.105) sind und der Arrhenius- Faktor nicht exponentiell in die Transferrate eingeht, erhält man in der Arrhenius-Darstellung oft doch wieder eine über recht weite Temperaturbereiche konstante Steigung für log k_s^{squ}, also ein Arrhenius-Gesetz mit konstantem Arrhenius-Faktor und konstanter Aktivierungsenergie.

Kapitel 3

Methodik

3.1 Beschreibung der Kohn-Sham-Orbitale durch ebene Wellen

3.1.1 Superzelle und Bloch-Theorem: Beschreibung der Kohn-Sham Orbitale durch einen diskreten Satz von ebenen Wellen

Die Kohn-Sham-Orbitale (vgl. auch Abschnitt 2.2.2) werden im Rahmen dieser Diplomarbeit als *Bloch-Funktionen* in einer Basis aus ebenen Wellen beschrieben. Dieses Verfahren ist von seiner Konzeption her ursprünglich zur Beschreibung von periodischen Systemen, also beispielsweise Kristallen, gedacht. Er soll im folgenden kurz erläutert werden:

Es sei ein periodisches Sytem gegeben, also ein Gitter, bzw. Kristall aus Atomen, für dessen externes Potential gilt:

$$\mathcal{V}^{\mathbf{ext}}(\mathbf{r}) = \mathcal{V}^{\mathbf{ext}}(\mathbf{r}+\mathbf{A}). \tag{3.1}$$

Hierbei sollen die Gittervektoren $\mathbf{A}$ aus ganzzahligen Linearkombinationen der Basisvektoren $\mathbf{a}_i$ der sogenannten *Superzelle* $\underline{\Omega}$ gebildet werden:[1]

$$\mathbf{A} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \text{ mit } n_i \in Z \tag{3.2}$$

$$\Omega = \mathrm{span}(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$$

Hierbei ist Z die Menge der ganzen Zahlen ist. Die Kohn-Sham Orbitale $\varphi_i(\mathbf{r})$ eines solchen Systems sind *Bloch-Funktionen*. Es gilt das *Bloch-Theorem*:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \varphi_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})u_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{3.3}$$

mit

$$u_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{A}).$$

Die Kohn-Sham-Orbitale eines solchen mit den Gittervektoren $\mathbf{A}$ periodischen Systems lassen sich also darstellen als Produkt aus einer ebenen Welle $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ mit charakteristischem Ausbreitungsvektor $\mathbf{k}$ und einer gitterperiodischen Modulation $u_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{A})$ dieser ebenen Welle. Die Quantenzahl ν zählt die Eigenniveaus des Kohn-Sham Operators bei festgehaltenem $\mathbf{k}$ ab. Der Ausbreitungsvektor $\mathbf{k}$ wird als Quantenzahl aufgefasst und es gibt zu jeder Quantenzahl ν eine quasi-kontinuierliche Schar von Eigenfunktionen $\varphi_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ und ein quasi-kontinuierliches Spektrum von Eigenwerten $\varepsilon_{\nu,\mathbf{k}}$:

$$\mathcal{H}^{\mathbf{KS}}(\mathbf{r})\varphi_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\nu,\mathbf{k}}\varphi_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{3.4}$$

Die mit den Gittervektoren $\mathbf{A}$ periodischen Modulationen $u_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ lassen sich durch eine auf den Gittervektoren $\mathbf{G}$ des sogenannten *reziproken Gitters* diskretisierte Fourierreihe beschreiben:

$$u_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{G})\exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}). \tag{3.5}$$

Entsprechend gilt für die Bloch-Funktionen bzw. Kohn-Sham-Orbitale:

[1] Die Formulierung „span($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$)“ meint hier die Menge aller Punkte, die im von $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ und $\mathbf{a}_3$ aufgespannten Volumen liegen, für den Betrag des Volumens wird im Folgenden die Bezeichnung $\underline{\Omega}$ verwendet.

$$\varphi_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \exp(i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}). \tag{3.6}$$

Die *reziproken Gittervektoren* **G** ergeben sich hierbei aus ganzzahligen Linearkombination der Basisvektoren $\mathbf{b}_i$ der sogenannten *Brillouinzone* Ω_r*:*

$$\mathbf{G} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3 \text{ mit } n_i \in Z, \tag{3.7}$$

$$\Omega_r = \text{span}(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3) \tag{3.8}$$

Die $\mathbf{b}_i$ sind in eindeutiger Weise durch die Basisvektoren $\mathbf{a}_i$ des Ortsraumgitters festgelegt zu:

$$\mathbf{b}_i = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\underline{\Omega}} \text{mit } (i,j,k) \text{ zyklisch.} \tag{3.9}$$

Den Zusammenhang zwischen Einteilchenenergien und Ausbreitungsvektor (also $\varepsilon_{\nu,\mathbf{k}}$), (vgl. auch Gl. 3.4) bezeichnet man als *Dispersionsrelation*. Die *Dispersion* charakterisiert **hier** die Bewegung der Elektronen im periodischen Festkörper, die ja bedingt durch den die Bindung erzeugenden Überlapp der Valenzorbitale nicht mehr an ein bestimmtes Valenzorbital bzw. eine bestimmte Superzelle Ω gebunden sind, sondern sich mehr oder weniger frei im Festkörper bewegen können. Im Grenzfall ganz freier Elektronen ist die Dispersionsrelation gegeben durch:

$$\varepsilon_{\nu,\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{k}^2}{2}. \tag{3.10}$$

Im Grenzfall stark gebundener Elektronen (z.B. Rumpf-Elektronen) verschwindet die Dispersion:

$$\varepsilon_{\nu,\mathbf{k}} = const. \tag{3.11}$$

Die Dichte der $\mathbf{k}-$Punkte im reziproken Raum wird durch die Normierung der Bloch-Funktionen $\varphi_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ im Orts-Raum bestimmt. Es muss nämlich formal immer ein endliches sogennantes *periodisches Grundgebiet V* festgelegt werden, auf dem die Elektronen „eingesperrt“ bzw. periodisch sind (vgl. auch Abb. 3.1). Dadurch ist nur noch ein diskreter Satz von **k** - Punkten erlaubt, der sich aus ganzzahligen Linearkombinationen der Basisvektoren des periodischen Grundgebiets $\widetilde{\mathbf{a}}_\mathbf{i}$ ergibt. Das periodische Grundgebiet V muss natürlich ein Vielfaches der Superzelle Ω sein:

$$\widetilde{\mathbf{a}}_i = L_i\mathbf{a}_i \text{ mit } L_i \geq 1. \tag{3.12}$$

Der Abstand der **k**-Punkte ergibt sich somit aus der Grösse des Periodizitätsgebietes zu:

$$\frac{1}{L_i}|\mathbf{b}_i|. \tag{3.13}$$

Natürlich kann das periodische Grundgebiet prinzipiell beliebig gross gemacht werden, deshalb wird die Verteilung der **k**-Punkte auch als quasi-kontinuierlich bezeichnet.

Die Einführung einer Superzelle, also die Beschreibung der Kohn-Sham-Orbitale als Bloch-Funktionen durch ebene Wellen hat für die Beschreibung von *tatsächlich* periodischen Systemen zwei herausragende Vorteile. Der eine Vorteil ist, dass die gitterperiodischen Modulationen $u_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ für einen Bereich von nahe zusammenliegenden **k**-Punkten praktisch identisch sind. Somit kann in der Elektronendichte und damit in der Gesamtenergie ein ganzer Bereich der Brillouinzone durch einen einzigen **k**-Punkt und die zugehörige Eigenfunktion repräsentiert werden [BALDERESCHI 1973]. Das hat zur Folge, dass nicht mehr alle Eigenzustände des Systems (bei Festkörpern typischerweise 10^{23}) sondern nur noch einige wenige beschrieben werden müssen[2]. Der zweite Vorteil ist, dass sich (unabhängig von der Wahl der **k**-Punkt-Abtastung) die Bloch-Zustände durch einen auf den **G**-Vektoren diskretisierten Satz aus ebenen Wellen beschreiben lassen (vgl. auch Gl. 3.6). Dieser diskrete Basissatz wiederum lässt sich im Rahmen des Pseudopotentialkonzepts durch Festlegung einer Abschneideenergie sinnvoll beschränken (vgl. auch Abschnitt 3.1.2) und man erhält einen endlichen, in seiner Qualität durch einen einzigen Parameter (die Abschneideenergie) kontrollierbaren Basissatz.

Der zweite beschriebene Vorteil ermöglicht eine Kontrollierbarkeit und Abschätzbarkeit des durch die unzureichende Basis verursachten Fehlers, die so beispielsweise bei lokalisierten Basissätzen nicht gegeben ist. Er gilt auch für die Beschreibung von nicht periodischen Systemen, also beispielsweise isolierten Molekülen bzw. Molekülsystemen und ist einer

[2] Es muss hier allerdings angemerkt werden, dass für metallische Systeme die Fermi-Oberfläche sehr genau bestimmt werden muss und deswegen die Dichte der **k**-Punkte dort entsprechend höher sein muss.

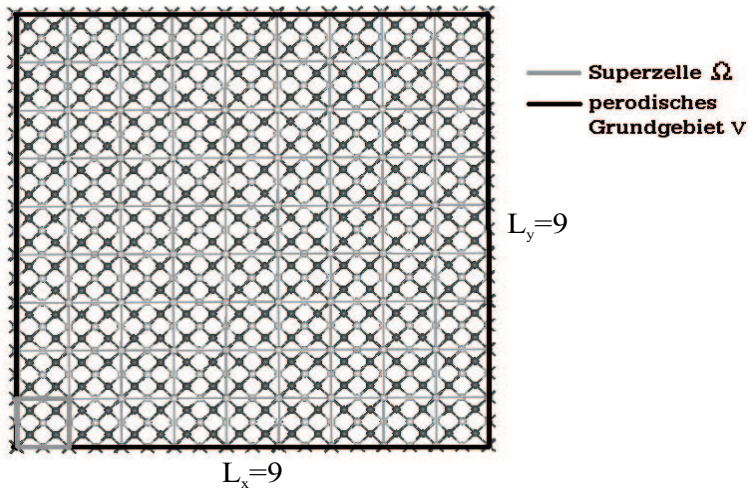


Abbildung 3.1: Das periodische Grundgebiet als Vielfaches der Superzelle: der Kohn-Sham-Operator ist periodisch mit der Superzelle Ω, das periodische Grundgebiet V ist das Normierungsgebiet für die Bloch-Funktionen (Kohn-Sham-Orbitale) (vgl. auch Abschnitt 3.1.1)

der Gründe für die Verwendung eines Basissatzes aus ebenen Wellen zur Beschreibung von wasserstoffbrückengebundenen Systemen im Rahmen dieser Diplomarbeit.

Es muss an dieser Stelle aber erwähnt werden, dass sich bei der Beschreibung von isolierten Systemen durch die Einführung der Superzelle auch Probleme ergeben. So wird durch den Superzellenansatz eine Wechselwirkung zwischen benachbarten Superzellen, bzw. in ihnen enthaltenen Molekülen geschaffen. Dies führt zu einer Dispersion der elektronischen Zustände, die unerwünscht und unphysikalisch ist und das Ergebnis verfälscht (vgl. auch Abb. 3.2). Dieser Fehler lässt sich durch genügend grosse Abstände zwischen den benachbarten Molekülen, also durch genügend grosse Superzellen minimieren. Da die Wechselwirkung zwischen benachbarten Superzellen verschwindend gering sein muss, man also nicht die Delokalisierung der Elektronen über mehrere Superzellen betrachtet, kann natürlich $V = \Omega$ bzw $L = 1$ gesetzt werden, die Brioullinzone enthält also nur einen $\mathbf{k}-$Punkt. Andererseits wird durch die Vergrösserung der Superzelle der Abstand der $\mathbf{G}$-Vektoren entsprechend klein (vgl. auch Gl. 3.9). Damit vergrössert sich die Basis aus ebenen Wellen (vgl. auch Abschnitt 3.1.2) und es erhöht sich die Rechenzeit, ohne dass die Beschreibung der physikalischen Eigenschaften des Systems verbessert wird (es wird lediglich ein unphysikalisches Artefakt minimiert).

3.1.2 Die Abschneidenergie: Konvergenz-Parameter für die Qualität des Basissatzes

Nach dem Bloch-Theorem sind die Kohn-Sham-Orbitale im Superzellenansatz durch eine diskrete Fourierentwicklung über alle, also unendlich viele reziproke Gittervektoren $\mathbf{G}$ gegeben. Die Singularität der Kernpotentiale an den Kernorten verlangt dabei prinzipiell, das hierbei auch ebene Wellen mit sehr hohen Frequenzen in der Basis enthalten sind.

Durch die Einführung des Pseudopotentialkonzepts ist es aber möglich, die Kohn-Sham-Orbitale, bzw. die für die chemische Bindung zuständigen Valenzorbitale, durch im für die chemische Bindung irrelevanten Rumpfbereich geglättete Pseudoorbitale zu ersetzen (vgl. auch Abschnitt 3.1.5). Diese Pseudoorbitale lassen sich nun durch einen deutlich verkleinerten Basissatz beschreiben, in dem hochfrequente Komponenten zunehmend vernachlässigbar sind.

In diesem Sinne bedeutet also die Vernachlässigung von ebenen Wellen mit hoher kinetischer Energie $\frac{(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2}{2} > E^{cut}$ eine sinnvolle Einschränkung der Basis auf endlich viele Elemente. Die Abschneideenergie E^{cut} ist hierbei ein Konvergenzparamter, d.h., durch die Erhöhung von E^{cut} wird die Qualität der Basis verbessert und die Gesamtenergie des in der zugehörigen Basis beschriebenen Grundzustandes konvergiert nach dem Ritzschen Prinzip von oben gegen die korrekte Gesamtenergie der vollständigen Basis.

Aus praktischen und historischen Gründen wird die Abschneidenergie in Rydberg und nicht in Hartree angegeben. Für eine gegebene Abschneideenergie E^{cut} und gegebenen k-Punkt $\mathbf{k}$ ergibt sich die Basis aus allen $|\mathbf{k}+\mathbf{G}>$, für die gilt:

$$(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2 < E^{cut}. \tag{3.14}$$

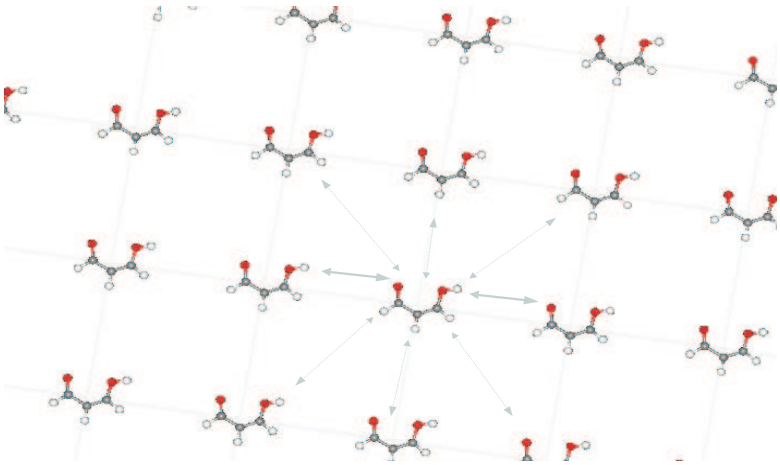


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der unphysikalischen Wechselwirkung der Moleküle einer Superzelle mit den Molekülen aus den Nachbarzellen. Die gepunkteten Linien geben die Grenzen der Superzelle an, die Pfeile sollen die unphysikalische Wechsewirkung der Moleküle mit ihren nächsten Nachbarn symbolisieren (vgl. auch Abschnitt 3.1.4, 4.5.2)

Die Entwicklung eines Kohn-Sham-Orbitals lässt sich dann schreiben wie[3]:

$$\varphi_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}:\ (\mathbf{k}+\mathbf{G})^2 < E^{cut}} c_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \exp(i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}) \tag{3.15}$$

3.1.3 Die FFT-Gitter: Beschreibung der Elektronendichte und der Potentiale

Zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichung in der Basis der ebenen Wellen, also im Impulsraum, ist es vorteilhaft, gewisse Grössen, z.B. die Elektronendichte oder das Austauschkorrelationspotential, zunächst im Ortsraum zu berechnen, da die Darstellung ihrer Operatoren dort diagonal ist, und dann auf den Impulsraum zu transformieren. Umgekehrt lassen sich andere Grössen, beispielsweise der Gradient der Elektronendichte, besser im Impulsraum berechnen, um sie dann auf den Ortsraum zu transformieren. Die Transformationen geschehen dabei durch die sogenannte schnelle Fouriertransformation bzw. die inverse schnelle Fouriertransformation. Transformiert wird zwischen *Impulsraum-Gitter* (Impulsraum) und *Ortsraum-Gitter* (Ortsraum).

Das Impulsraum-Gitter ist ein 3-dimensionales Gitter, dessen Stützpunkte bei gegebener ebenen-Wellen-Basis mit Abschneideenergie E^{cut} die reziproken Gittervektoren mit

$$\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3 \text{ mit } m_i \in Z \text{ und } \mathbf{G}^2 \leq 4E^{cut} \tag{3.16}$$

sind. Das die Superzelle abtastende Ortsraum-Gitter muss aus Bijektivitätsgründen natürlich die gleiche Anzahl von Stützpunkten haben wie das Impulsraum-Gitter und für den Abstand $|\mathbf{r}_i|$ benachbarter Stützpunkte muss deshalb gelten:

$$|\mathbf{r}_i| = \frac{\pi}{2\sqrt{E^{cut}}}. \tag{3.17}$$

Die Abschneideenergie E^{cut} lässt sich also auch als Auflösungsparameter im Ortsraum auffassen.

[3]Im folgenden wird in den Summen eine Schreibweise verwendet, bei der der Doppelpunkt sich liest wie „für die gilt, dass“. Der Ausdruck $\mathbf{G}$: $(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2 < E^{cut}$ meint also alle **G,** für die gilt, dass $(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2 < E^{cut}$.

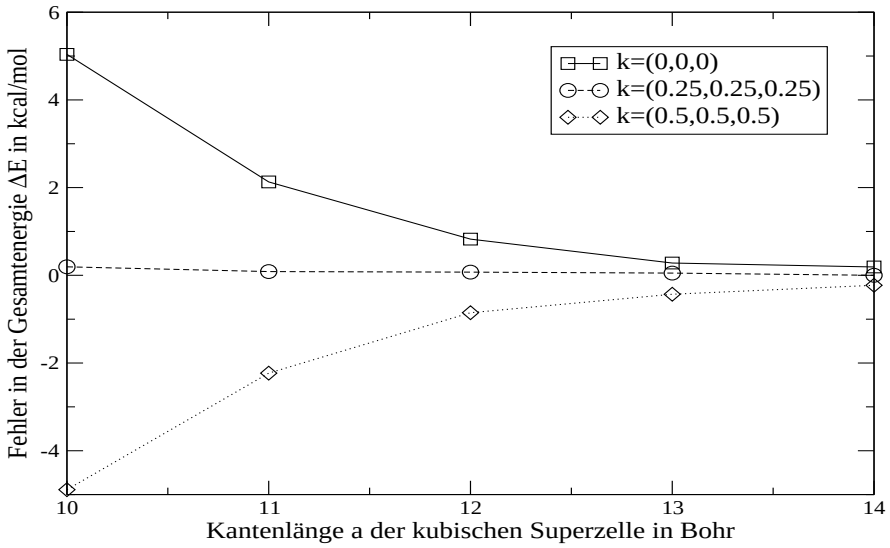


Abbildung 3.3: Konvergenz der Gesamtenergie eines Methan-Moleküls bezüglich der Superzellengrösse für verschiedene k-Punkte: als Referenzwert wurde die Gesamtenergie am k-Punkt $\mathbf{k} = (0.25, 0.25, 0.25)$ bei der Kantenlänge a=14 Bohr der kubischen Superzelle verwendet. Die Gesamtenergie zeigt optimierte Konvergenzeigenschaften bezüglich der Superzellengrösse bei Verwendung des die nicht-bindenden Orbitale repräsentierenden k-Punktes (aus der Mitte der Brioullinzone bei $\mathbf{k} = (0.25, 0.25, 0.25)$) im Vergleich zu dem die bindenden Orbitale repräsentierende Punkt (auf dem Rand der BZ bei $\mathbf{k} = (0.5, 0.5, 0.5)$) und dem die anti-bindenende Orbitale repräsentierenden Γ-Punkt (bei $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$) (vgl. auch Abschnitt 3.1.4)

Wichtig ist hierbei, dass zur Elektronendichte auch Fourierkomponenten mit $(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2 > E^{cut}$ beitragen, da wegen Gl. 2.51 und Gl. 3.15 gilt:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k},\nu} f^{occ}_{\nu,\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}:\,(\mathbf{G}+\mathbf{k})^2<E^{cut}} \sum_{\mathbf{G}':\,(\mathbf{G}'+\mathbf{k})^2<E^{cut}} c_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{G}) c^*_{\mathbf{k},\nu}(\mathbf{G}') \exp(i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\mathbf{r}). \tag{3.18}$$

Die maximale Länge des Differenzvektors $(\mathbf{G}-\mathbf{G}')$ in den ebenen Wellen dieser Fourierreihe (Gl. 3.18) beträgt $4E^{cut}$. Deshalb muss bei einer gegebenen ebenen-Wellen-Basis mit Abschneideenergie E^{cut} zur korrekten Beschreibung der Elektronendichte ein entsprechend grösseres Impulsraum-Gitter mit allen Stützpunkten, für die $\mathbf{G}^2 < 4E^{cut}$ gilt, verwendet werden.

3.1.4 K-Punkt Abhängigkeit der Kohn-Sham Orbitale: Bei isolierten Molekülen de facto nicht vorhanden

Bei der Berechnung von isolierten Molekülen bzw. Molekülsystemen muss die Dispersion und auch jede sonstige Wechselwirkung zwischen den Superzellen (beispielsweise elektrostatische) nach Möglichkeit minimiert werden. Idealerweise müsste die Superzelle, bzw. das Periodizitätsgebiet unendlich gross sein. Dann würde sich die Brioullinzone wegen Gl. 3.9 auf einen **k**-Punkt, den sogenannten Γ-Punkt bei $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ zusammenziehen, und es wäre keine Dispersion möglich. Praktisch ist die Verwendung von unendlich grossen Superzellen natürlich nicht möglich, da der Abstand der **G** -Vektoren dann infinitesimal klein wäre, und somit auch bei endlicher Abschneideenergie E^{cut} die ebenen-Wellen-Basis unendlich viele Elemente enthielte. Die Superzellengrösse ist vielmehr wie die Abschneideenergie ein Konvergenzparameter. Sie muss so gross wie nötig und so klein wie möglich sein. Durch die endliche Superzellengrösse hat auch die Brillouinzone eine endliche Grösse und es ergibt sich immer eine, wenn auch sehr kleine, unphysikalische Dispersion. Man kann

aber die Kenntnis vom ungefähren Verlauf der Dispersionsrelation in der Brillouinzone dazu nutzen, die Konvergenz der Gesamtenergie bezüglich der Superzellengrösse zu optimieren:

Betrachtet man genähert nur die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn (was eine sehr gute Näherung ist), so entsprechen die Eigenwerte an den Durchstosspunkten der reziproken Basisachsen $\varepsilon_\nu(\mathbf{k} = \pm\frac{\mathbf{b}_i}{2})$ gerade dem bindenden Niveau und der Eigenwert am Gamma-Punkt $\varepsilon_\nu(\mathbf{k} = \Gamma)$ gerade dem anti-bindenden Niveau der Aufspaltung eines Kohn-Sham-Molekülniveaus ε_ν bei Annäherung zweier isolierter Moleküle auf die Distanz der Superzellenlänge $|\mathbf{a}_i|$. Die Dispersionsrelation hat also Maxima am Γ-Punkt und an den Durchstosspunkten der Symmetrieachsen durch die Bergrenzung der Brioullinzone. Man kann deshalb die Konvergenz bezüglich der Superzellengrösse beschleunigen (vgl. auch Abb. 3.3), indem man den $\mathbf{k}$-Punkt nicht auf den Γ-Punkt, bzw. auf den Rand der Brioullinzone setzt, sondern in die Mitte der Brioullinzone, da der Eigenwert $\varepsilon_{\nu,\mathbf{k}}$ eines $\mathbf{k}$-Punktes aus der Mitte der Brioullinzone eine bessere Abschätzung für das tatsächliche Molekülniveau ε_ν gibt und das führt zu einer deutlichen Verbesserung der Rechenzeiteffizienz.

3.1.5 Pseudopotentialkonzept

Die chemischen Eigenschaften eines Moleküls lassen sich nahezu komplett durch die Valenz-Elektronen der beteiligten Atome beschreiben. Die Rumpf-Elektronen der inneren Schalen dagegen haben praktisch keinen Einfluss auf die chemische Bindung, da sich die Kerne im gebunden Molekül nicht so nahe sind, dass die stark lokalisierten Rumpforbitale überlappen könnten. Die explizite Mitnahme der Rumpforbitale ist deshalb überflüssig, und es werden in der sogenanten *Näherung der starren Rümpfe*, die gewissermassen eine Vorstufe der Pseudopotentialnäherung darstellt, die Rumpfwellenfunktionen (und damit natürlich auch die entsprechenden Kohn-Sham-Orbitale) als unveränderlich angesehen. Die Kohn-Sham-Gleichungen werden dann nur noch für die Valenzelektronen gelöst und das Kernpotential wird durch ein *Rumpfpotential* ersetzt, d.h. die Kerne mit ihrer positiven Kernladung werden durch starre Ionenrümpfe mit der positiven Valenzladung ersetzt.

Die Valenzwellenfunktionen haben aufgrund des im Rumpfbereich stark abfallenden, an den Kernorten singulären, externen Kernpotentials einerseits und ihrer Orthogonalität zu den Rumpfwellenfunktionen andererseits starke Oszillationen im Rumpfbereich, zu deren korrekter Beschreibung eine sehr hohe Abschneideenergie E^{cut} von Nöten wäre. Ausserhalb des Rumpfbereichs hingegen verlaufen die Valenzwellenfunktionen verhältnissmässig glatt und knotenfrei.

Für die chemischen Eigenschaften spielt der Rumpfbereich keine Rolle, es wird daher das Rumpfpotential durch ein sogenanntes *normerhaltendes Pseudopotential* [BACHELET et al. 1982] ersetzt, das einerseits gewährleistet, dass die neuen *Pseudowellenfunktionen* ausserhalb des Rumpfbereichs, also im chemisch relevanten Bereich mit den Valenzwellenfunktionen übereinstimmen, andererseits wird das Pseudopotential aber auch so gewählt, dass die Pseudowellenfunktionen im Rumpfbereich möglichst glatt und knotenfrei verlaufen und somit bereits mit einer vergleichsweise geringen Abschneideenergie beschreibbar sind.

Näherung der starren Rümpfe

Die Menge der Kohn-Sham-Orbitale $\{\psi\}$ setzt sich im Sinne der Näherung der starren Rümpfe aus den von der chemischen Umgebung unabhängigen, unveränderlichen atomaren Rumpforbitalen $\{\psi^R\}$ und den für die chemische Aktivität massgeblichen, veränderlichen und zu berechnenden Valenzorbitalen $\{\psi^V\}$ zusammen. Danach gilt

$$n(\mathbf{r}) = n^R(\mathbf{r}) + n^V(\mathbf{r}). \tag{3.19}$$

Einsetzen von Ausdruck 3.19 in den Kohn-Sham-Operator (Gl. 2.46) ergibt:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}^{\mathbf{KS}} &= \frac{\Delta}{2} + \mathcal{V}^{\mathbf{ext}}(\mathbf{r}) + \mathcal{V}^{\mathbf{H}}[n^R + n^V](\mathbf{r}) + \mathcal{V}^{\mathbf{XC}}[n^R + n^V](\mathbf{r}) && (3.20)\\
&= \frac{\Delta}{2} + \mathcal{V}^{\mathbf{ext}}(\mathbf{r}) + \mathcal{V}^{\mathbf{H}}[n^R](\mathbf{r}) + \mathcal{V}^{\mathbf{H}}[n^V](\mathbf{r}) + \mathcal{V}^{\mathbf{XC}}[n^V](\mathbf{r}) && (3.21)\\
&+ \Delta\mathcal{V}^{\mathbf{XC}}(\mathbf{r}) && (3.22)
\end{aligned}$$

mit

$$\Delta\mathcal{V}^{\mathbf{XC}}(\mathbf{r}) = \mathcal{V}^{\mathbf{XC}}[n^R + n^V](\mathbf{r}) - \mathcal{V}^{\mathbf{XC}}[n^V](\mathbf{r}). \tag{3.23}$$

Das nur von der Rumpf-Elektronendichte abhängige Hartree-Potential und das schwach von der Valenz-Elektronendichte abhängige $\Delta\mathcal{V}^{\mathbf{XC}}(\mathbf{r})$ werden auf das externe Kernpotential aufaddiert und man erhält das *Rumpfpotential*

$$\mathcal{V}^{\mathbf{rumpf}}(\mathbf{r}) = \mathcal{V}^{\mathbf{ext}}(\mathbf{r}) + \mathcal{V}^{\mathbf{H}}[n^R](\mathbf{r}) + \Delta\mathcal{V}^{\mathbf{XC}}(\mathbf{r}). \tag{3.24}$$

Auf diese Weise erhält man eine neue, nur für die Valenzelektronen zu lösende Kohn-Sham-Gleichung:

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + \mathcal{V}^{\mathbf{rumpf}}(\mathbf{r}) + \mathcal{V}^{\mathbf{H}}[n^V](\mathbf{r}) + \mathcal{V}^{\mathbf{XC}}[n^V](\mathbf{r})\right)\psi_j^V(\mathbf{r}) = \varepsilon_j^V\psi_j^V(\mathbf{r}). \tag{3.25}$$

Das *Rumpfpotential* $\mathcal{V}^{\mathbf{rumpf}}(\mathbf{r})$ ist über den Term 3.23 schwach von der Valenz-Elektronendichte $n^V(\mathbf{r})$ abhängig, was im allgemeinen im selbstkonsistenten Zyklus durch eine sogenannte *nichtlineare Rumpfkorrektur* berücksichtigt wird. Für die in dieser Arbeit verwendeten Spezies Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff reicht es aber aus, den Term 3.23 im Rahmen des verwendeten Pseudopotential-Generationsprogramms einmal für die isolierten Atome zu berechnen und als von der chemischen Umgebung für unabhängig zu erachten, da der entstehende Fehler sehr klein ist. Auf diese Weise wird $\mathcal{V}^{\mathbf{rumpf}}(\mathbf{r})$ dann wieder zu einem festen, externen Potential.

Pseudoisierung des Rumpf-Potentials

Um die Valenz-Wellenfunktionen in effizienter Weise durch ebene Wellen beschreiben zu können, wird das coulombartige, im Rumpfbereich stark abfallende und an den Kernorten singuläre Rumpfpotential durch ein schwaches, nicht singuläres Pseudopotential ersetzt. Im Falle der *normerhaltendes Pseudopotentiale* muss dieses folgende Eigenschaften für die resultierenden neuen Pseudowellenfunktionen gewährleisten:

1) Die Eigenwerte der Pseudowellenfunktionen stimmen mit den Eigenwerten der Valenzwellenfunktionen in der All-Elektronen-Rechnung überein.

2) Die Pseudo-Wellenfunktionen stimmen ausserhalb des sogenannten *Abschneideradius* r^c mit den Valenzwellenfunktionen der All-Elektronen-Rechnung überein.

3) Das Integral über die Ladungsdichte innerhalb des Abschneideradius r^c bleibt erhalten.

Sind die Bedingungen 1-3 für ein isoliertes Atom bzw. Pseudoatom erfüllt, so sind sie es in 1. Näherung auch für beliebige chemische Umgebungen, (siehe z.B. [SCHERZ 1996]). Die Bedingungen gewährleisten, dass sich das Pseudoatom chemisch genauso verhält wie das tatsächliche Atom. Für die Bildung des Pseudopotentials ergeben sich Freiheiten, die genutzt werden, um es im Rumpfbereich abzuschwächen und die Singularität zu entfernen. Das hat zur Folge hat, dass die Pseudowellenfunktionen im Rumpfbereich glatt und knotenfrei werden und somit mit vergleichsweise geringer Abschneideenergie E^{cut} beschreibbar sind. Bedingungen 1 bis 2 sind äquivalent mit der Forderung, dass die Streueigenschaften des Pseudopotentials ausserhalb von r^c die gleichen wie die des Rumpfpotentials sind. Die Streueigenschaften hängen aber vom Drehimpuls der Wellenfunktion ab. Die allgemeine Form für ein normerhaltendes Pseudopotential schreibt sich deshalb für eine gegebene Atomspezies s wie:

$$V_s^{\mathbf{ps}} = \sum_{n,l,m} \mathcal{V}_{n,s,l}^{\mathbf{ps}} |nlm><nlm| \tag{3.26}$$

wobei n,l,m die atomaren Quantenzahlen sind und die $<nlm|$ eine vollständige Basis aus Atomorbitalen darstellen. Es wird jetzt in der Regel nur eine relevante Hauptquantenzahl n betrachtet, nämlich die der Valenzschale. Für die in dieser Diplomarbeit verwendeten Pseudopotentiale ist das $n = 2$:

$$\mathcal{V}_s^{\mathbf{ps}} = \sum_{l.m} \mathcal{V}_{s,l}^{\mathbf{ps}} |2lm><2lm|.$$

Für $r \to \infty$ verhalten sich alle $\mathcal{V}_{s,l}^{\mathbf{ps}}$ wie $-\frac{Z^{va}}{r}$, mit der Valenzladung Z^{va}. Die $\mathcal{V}_{s,l}^{\mathbf{ps}}$ lassen sich als Summe aus einem kurzreichweitigen, drehimpulsabhängigen, also nicht lokalen Anteil $\mathcal{V}_{s,l}^{\mathbf{ps,nlok}}$ und einem drehimpulsunabhängigen, lokalen Anteil schreiben. Damit lässt sich das Pseudopotential überführen in die Darstellung

$$\mathcal{V}_s^{\mathbf{ps}} = \mathcal{V}_s^{\mathbf{ps,lok}} + \sum_{l,m} \mathcal{V}_{s,l}^{\mathbf{ps,nlok}} |2lm><2lm|. \tag{3.27}$$

Als lokales Potential wird in dieser Arbeit die $l = 2$ also d-Komponente des Pseudopotentials gewählt. Die Summation über die l's im semi-lokalen Anteil geht folglich nur noch bis zur p-Komponente, also $l_{max} = 1$.

Durch Überführung auf die voll seperable Kleinman-Bylander-Form [KLEINMAN und BYLANDER 1982]

$$\mathcal{V}_s^{\mathbf{ps}} = \mathcal{V}_s^{\mathbf{ps,lok}} + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{l} \frac{\mathcal{V}_{s,l}^{\mathbf{ps,nlok}} |2lm\rangle\langle 2lm| \mathcal{V}_{s,l}^{\mathbf{ps,nlok}}}{\langle 2lm| \mathcal{V}_l^{\mathbf{ps,nlok}} |2lm\rangle} \tag{3.28}$$

wird erreicht, dass die Nicht-Diagonalelemente des nicht-lokalen Anteils des Pseudopotentials in der ebenen Wellen Darstellung faktorisieren. Wie in Abschnitt 3.2.3 ausgeführt wird, ermöglicht dies eine sehr effiziente Berechnung dieses Beitrages.

Die zwei wichtigen Grössen, die bei der Generierung der Pseudopotentiale gegeneinander abgewogen werden müssen, sind die Transferierbarkeit, also die Erhaltung der Streueigenschaften der Pseudopotentiale für verschiedene chemische Umgebungen und die Weichheit der Pseudopotentiale, also die Möglichkeit, die Pseudo-Wellenfunktionen mit einem geringen Energie-Cutoff darzustellen. Der abzuwägende Parameter ist der Abschneideradius r^c, der angibt, ab wo Valenz- und Pseudowellenfunktionen übereinstimmen sollen. Je kleiner r^c gewählt wird, desto besser ist die Transferierbarkeit aber desto höher ist auch die zu verwendende Abschneideenergie. Der Abschneideradius wird für jede Atomspezies s und im allgemeinen auch für jede Drehimpulsquantenzahl l seperat gewählt:

$$r^c \rightarrow r_{s,l}^c. \tag{3.29}$$

Die in dieser Arbeit verwendeten Pseudopotentiale (Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff) wurden alle mit dem Pseudopotentialgenerationsprogramm fhi98PP [FUCHS und SCHEFFLER 1999] erzeugt und zwar nach dem Troullier-Martins-Schema [TROULLIER und MARTINS 1991]. Das Wasserstoffatom wurde nicht pseudoisiert. Abb. 3.4 zeigt anhand des Vergleiches mit Sauerstoff, dass im Vergleich zu den drei anderen Atomsorten die Beschreibung des Wasserstoffs die höchste Abschneideenergie benötigt. Es würde prinzipiell also Sinn machen, auch das Wasserstoff zu pseudoisieren. Es hat sich jedoch gezeigt, dass sich das Wasserstoffatom nicht effektiv pseudrisieren lässt, ohne gleichzeitig einen signifikanten (wenn auch recht kleinen) Fehler in der Energetik der wasserstoffbrückengebundenen Systeme (z.B der Protonenbarriere) zu verusachen. Diese Diplomarbeit ist darauf ausgelegt, alle möglichen Fehlerquellen so gering wie möglich zu halten, um die berechnete Energetik und Strukturen in möglichst exakter Weise dem verwendeten Austauschkorrelationsfunktional zuordnen zu können. Deshalb wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit von der Pseudoisierung des Wasserstoffs abgesehen.

3.1.6 Darstellung des periodischen Kohn-Sham-Operators im Ortsraum

Elektronendichte, externes Potential und Kohn-Sham-Operator sind beim Superzellenansatz (s. Abschnitt 3.1.1) periodisch bzgl. der Translation um die Orts-Raum-Gittervektoren $\mathbf{A}$ (vgl. auch Abschnitt 3.1.1). Damit lässt sich der Kohn-Sham-Operator sich in der Orts-Raum-Darstellung schreiben wie:

$$\mathcal{H}^{\mathbf{KS}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \mathcal{T}^{\mathbf{ion}} + \mathcal{V}^{\mathbf{ps}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') + \mathcal{V}^{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) + V^{\mathbf{XC}}(\mathbf{r}) \tag{3.30}$$

mit

$$\mathcal{T}^{\mathbf{ion}} = -\frac{\Delta}{2} \tag{3.31}$$

$$\mathcal{V}^{\mathbf{ps}}(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \langle \mathbf{r}|\mathcal{V}^{\mathbf{ps}}|\mathbf{r}'\rangle = \sum_{\mathbf{A}} \sum_{s,a} \mathcal{V}_s^{\mathbf{ps}}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{s,a}-\mathbf{A}, \mathbf{r}'-\mathbf{R}_{s,a}-\mathbf{A}) \tag{3.32}$$

$$\mathcal{V}^{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{A}} \int_{\Omega} d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}'-\mathbf{A})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'-\mathbf{A}|} \tag{3.33}$$

$$\mathcal{V}^{\mathbf{XC}}(\mathbf{r}) = \mathcal{V}_{PBE}^{\mathbf{XC}}(\mathbf{r}),\ \mathcal{V}_{PBE-LDA}^{\mathbf{XC}}(\mathbf{r}),\ \text{siehe Anhang 6.2.} \tag{3.34}$$

Dabei zählt der Index s die verschiedenen Spezies in der Superzelle ab, der Index $a = a(s)$ geht über alle Atome einer bestimmten Spezies s und die Vektoren $\mathbf{R}_{s,a}$ bilden die atomare Basis der Superzelle.

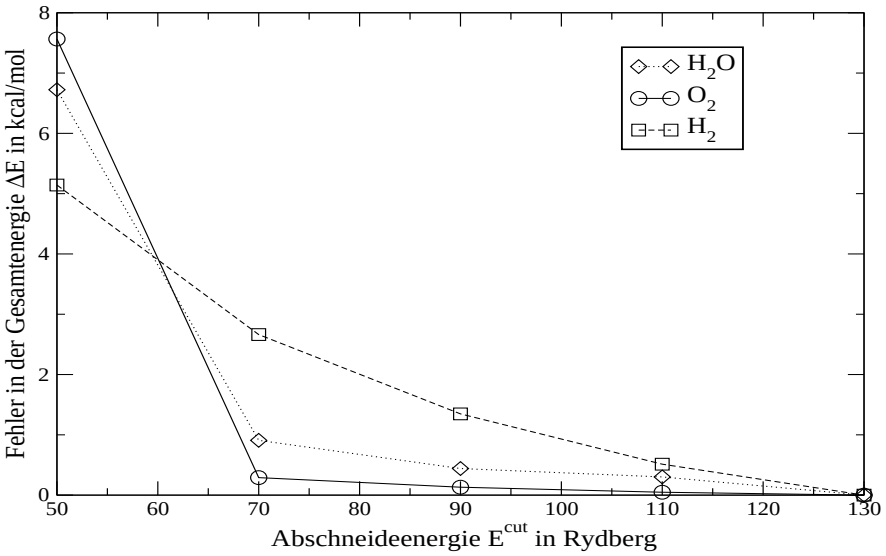


Abbildung 3.4: Konvergenz bezüglich der Abschneideenergie in der Gesamtenergie des Wasserstoffmoleküls, verglichen mit der des Sauerstoffmoleküls und der des Wassermoleküls. Die Gesamtenergie ist pro Elektronenpaar angegeben. Als Referenzwert wurde jeweils die Gesamtenergie pro Elektronenpaar bei der Abschneideenergie $E^{cut} = 130$ Rydberg verwendet. Das Beispiel zeigt, dass die Beschreibung des Wasserstoffes, im Vergleich zur Beschreibung der anderen Atomsorten die höchste Abschneideenergie benötigt, da der Wasserstoff nicht pseudoisiert wurde. Wichtig ist, dass hier Absolutenergien betrachtet wurden. Energiedifferenzen konvergieren in der Regel schneller (vgl. auch Abschnitt 3.1.5).

3.2 Lösung der Kohn-Sham-Gleichung und Berechnung der Born-Oppenheimer-Oberfläche

Die Lösung der Kohn-Sham-Gleichung in der Basis ebener Wellen erfolgt durch ein lokales Abstiegsverfahren[4] auf der durch (Gl. 2.37) gegebenen Energie-Oberfläche im Raum der Fourierkoeffizienten $\{c_{\nu,\mathbf{k}}\}$ der Kohn-Sham-Orbitale, es gilt:

$$E^{of}[\{c_{\nu,\mathbf{k}}\}^t] := E[n(\{c_{\nu,\mathbf{k}}\}^t]. \tag{3.35}$$

Hierbei bezeichnet der Index t den Iterationsschritt und $\{c_{\nu,\mathbf{k}}\}^t$ bezeichnet die Fourierkoeffizienten der zum Iterationsschritt t aktuellen Schätzungen für die Kohn-Sham-Orbitale. Eine typische Rechnung beinhaltet hierbei in etwa 10^5 bis 10^7 verschiedene ebene Wellen, also sehr viele Elemente, und das ist auch der Grund dafür, warum bei Verwendung von ebenen Wellen als elektronischer Basis die Darstellungsmatrizen der Operatoren nicht direkt diagonalisiert werden. Neben der Energie $E^{of}[\{c_{\nu,\mathbf{k}}\}^t]$ (Abschnitt 3.2.2) benötigt ein lokales Abstiegsverfahren auch die Richtung des steilsten Abstieges am Ort $\{c_{\nu,\mathbf{k}}\}^t$ im Raum der Fourierkoeffizienten. Für eine gegebene Schätzung eines Kohn-Sham-Orbitals $|\varphi^t_{\nu,\mathbf{k}}>$ ergibt sich eine Richtung des steilsten Abstieges $|\zeta^t_{\nu,\mathbf{k}}>$ unter der Nebenbindung der Erhaltung der Orthonormalität der Kohn-Sham-Orbitale nach [CAR und PARINELLO 1985] zu:

$$|\zeta^t_{\nu,\mathbf{k}}> = -(\mathcal{H}^{\mathbf{KS}^t} - \lambda_{\nu,\mathbf{k}})|\varphi^t_{\nu,\mathbf{k}}> \tag{3.36}$$

mit

$$\lambda_{\nu,\mathbf{k}} = <\varphi^t_{\nu,\mathbf{k}}|\mathcal{H}^{\mathbf{KS}^t}|\varphi^t_{\nu,\mathbf{k}}> . \tag{3.37}$$

Für Gl. 3.36 muss $\mathcal{H}^{\mathbf{KS}^t}|\varphi^t_{\nu,\mathbf{k}}>$ berechnet werden (vgl. auch Abschnitt 3.2.1).

Ist das lokale Abstiegsverfahren konvergiert, d.h. ist $|\zeta^t_{\nu,\mathbf{k}}>=0$, dann ist nach Gl. 3.36 gerade die Kohn-Sham-Gleichung (Gl. 2.49) erfüllt. Ausgehend von den Grundzustands-Kohn-Sham-Orbitalen können dann Grundzustandselektronendichte n_g, Grundzustandsenergie $E_g = E[n_g] = E^{of}[\{c_{\nu,\mathbf{k}}\}^{conv}]$ und Kräfte im Rahmen der gewählten Basis für gegebene Kernkoordinaten berechnet werden (Abschnitt 3.2.4).

3.2.1 Matrixdarstellung in der Basis ebener Wellen

Im Rahmen der iterativen Lösung der Kohn-Sham-Gleichung muss zu jedem Iterationsschritt t einmal die Anwendung $\mathcal{H}^{\mathbf{KS}^t}|\varphi_{\nu,\mathbf{k}}>^t$ der aktuellen Schätzung für den Kohn-Sham-Operator auf die aktuellen Schätzungen für die Kohn-Sham-Orbitale berechnet werden. Hierfür werden zunächst alle Beiträge von $\mathcal{H}^{\mathbf{KS}^t}$ auf dem Impulsraum-Gitter berechnet (Gl. 3.39, 3.41, 3.52, 3.54). Eine Ausnahme bildet das Austauschkorrelationspotential, dass auf dem Ortsraum-Gitter berechnet wird. Die eigentliche Berechnung der Anwendung der Operatoren auf die Wellenfunktion erfolgt dann getrennt. Die Anwendung des Operators der kinetischen Energie wird auf dem Impulsraum-Gitter ausgeführt, da dessen Darstellung im Impulsraum diagonal ist, die Anwendung der Potentiale $\mathcal{V}^{\mathbf{lok},\mathbf{pseu}}$, $\mathcal{V}^{\mathbf{H}}$, $\mathcal{V}^{\mathbf{XC}}$ wird auf dem Ortsraum-Gitter ausgeführt, da deren Darstellung im Ortsraum diagonal ist. Die Anwendung von $\mathcal{V}^{\mathbf{nlok},\mathbf{pseu}}$ wird auf dem Impulsraum-Gitter ausgeführt, s.u. „Nicht-lokaler Anteil des Pseudopotentials“. Durch diese Auftrennung der Berechnung können also die Anwendungen der Operatoren immer in der Darstellung berechnet werden, in der die entsprechenden Matrizen diagonal sind (oder im Falle des nicht-lokalen Anteils des Pseudopotential die Matrixelemente faktorisieren). Die einzelnen resultierenden Terme können dann relativ schnell unter Zuhilfenahme der schnellen Fourier-Transformation auf dem Impulsraum-Gitter zusammengeführt werden. Der Vollständigkeit halber werden hier kurz Martrixdarstellung und Berechnung der einzelnen Beiträge erläutert. Eine detailliertere Darstellung gibt es in [BOCKSTEDTE et al. 1997, KLEY 1997].

Operator der kinetische Energie

Der Operator der kinetischen Energie $\mathcal{T}^{\mathbf{s}}$ ist im Impulsraum diagonal. Es gilt daher

$$\mathcal{T}^{\mathbf{s}}_{\mathbf{G}'+\mathbf{k},\mathbf{G}+k} = <\mathbf{G}'+\mathbf{k}|\frac{\nabla^2}{2}|\mathbf{G}+\mathbf{k}> \tag{3.38}$$

$$= \delta_{\mathbf{G}'\mathbf{G}}\frac{(\mathbf{G}+\mathbf{k})^2}{2}. \tag{3.39}$$

[4] lokale Abstiegsverfahren verwendet man zum Auffinden von lokalen Minima auf Energieoberflächen, deren Form nicht ganzheitlich (beispielsweise durch eine analytische Funktionsvorschrift) bekannt ist, für die jedoch gewisse lokale Informationen wie z.B. die lokale Energie oder auch der lokale Gradient zugänglich sind. Die jeweiligen lokalen Informationen werden dann zur iterativen Suche des Minimums genutzt.

Nicht-lokaler Anteil des Pseudopotentials

Für die Matrixdarstellung des nicht-lokalen Anteils des Pseudopotentials gilt:

$$\mathcal{V}^{\mathbf{nlok},\mathbf{pseu}}_{\mathbf{G}'+\mathbf{k},\mathbf{G}+\mathbf{k}} = <\mathbf{G}'+\mathbf{k}|\mathcal{V}^{\mathbf{nlok},\mathbf{pseu}}|\mathbf{G}+\mathbf{k}> \tag{3.40}$$

$$= \sum_{\mathbf{A},s,a}\sum_{l=0}^{l_{max}}\sum_{m=-l}^{l}\exp(i(\mathbf{G}'-\mathbf{G})\mathbf{R}_{s,a})w^{\mathbf{nlok},\mathbf{pseu}}(s,l)p(s,\mathbf{G}+\mathbf{k},l,m)p(s,\mathbf{G}'+\mathbf{k},l,m). \tag{3.41}$$

Hierbei ist

$$w^{\mathbf{nlok},\mathbf{pseu}}(s,l) = \frac{1}{\Omega}\left[\int_0^\infty R^{\mathbf{pseu}}_{l,s}(r)^2\mathcal{V}^{\mathbf{nlok},\mathbf{pseu}}_{l,s}(r)r^2dr\right]^{-1} \tag{3.42}$$

und

$$p(s,\mathbf{G}+\mathbf{k},l,m) = 4\pi\left[\int_0^\infty drR^{ps}_{l,s}(r)\mathcal{V}^{\mathbf{nlok},\mathbf{pseu}}_{l,s}(r)j_l(|\mathbf{G}+\mathbf{k}|r)r^2\right]y^m_l(\theta_{\mathbf{G}+\mathbf{k}},\phi_{\mathbf{G}+\mathbf{k}}) \tag{3.43}$$

mit

$$y^m_l(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{2}}[Y^m_l(\theta,\phi)+\mathrm{sign}(m)[(-1)^mY^{-m}_l(\theta,\phi)]] \tag{3.44}$$

wobei $\theta_{\mathbf{G}+\mathbf{k}}$ und $\phi_{\mathbf{G}+\mathbf{k}}$ die Komponenten der ebenen Wellen in Polarkoordinaten darstellen. Gleichung 3.41 zeigt, dass die Matrixelemente von $\mathcal{V}^{\mathbf{nlok},\mathbf{pseu}}_{\mathbf{G}'+\mathbf{k},\mathbf{G}+\mathbf{k}}$ faktorisieren. Es müssen deshalb zur Berechnung des Produktes aus $\mathcal{V}^{\mathbf{nlok},\mathbf{pseu}}_{\mathbf{G}'+\mathbf{k},\mathbf{G}+\mathbf{k}}$ und Wellenfunktion $<\mathbf{G}+\mathbf{k}|\varphi_{\nu,\mathbf{k}}>$ nicht $(\mathrm{N}^{pw})^2$ sondern nur $2N^{pw}$ Produkte berechnet werden.

Lokaler Anteil des Pseudopotentials und Hartree-Potential

Sowohl das attraktive, lokale Pseudopotential $\mathcal{V}^{\mathbf{lok},\mathbf{pseu}}(\mathbf{r})$ als auch das repulsive Hartree-Potential $\mathcal{V}^{\mathbf{H}}(\mathbf{r})$ sind wegen ihrer langen Reichweite divergent, d.h. die Summe

$$V^{\mathbf{lok},\mathbf{pseu}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{A},s,a}\mathcal{V}^{\mathbf{lok},\mathbf{pseu}}_s(\mathbf{r}-\mathbf{A}-\mathbf{R}_{s,a}) \tag{3.45}$$

bzw. das Integral

$$\mathcal{V}^{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}'\frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \sum_{\mathbf{A}}\int_\Omega d^3\mathbf{r}'\frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'-\mathbf{A}|} \tag{3.46}$$

divergieren. Es existiert also auch keine Matrixdarstellung in der ebenen-Wellen-Basis $<\mathbf{G}'+\mathbf{k}|\mathcal{V}^{\mathbf{lok},\mathbf{pseu}}|\mathbf{G}+\mathbf{k}>$ bzw. $<\mathbf{G}'+\mathbf{k}|\mathcal{V}^{\mathbf{H}}[n]|\mathbf{G}+\mathbf{k}>$. Die Summe aus $\mathcal{V}^{\mathbf{H}}[n](\mathbf{r})$ und $\mathcal{V}^{\mathbf{lok},\mathbf{pseu}}(\mathbf{r})$ ist jedoch konvergent, da die Elektronenladungen und die Kernladungen in ihrer Summe ein elektrostatisch neutrales Objekt darstellen und somit kein langreichweitiges Potential erzeugen. Um Hartree-Potential und lokales Pseudopotential getrennt voneinander behandeln zu können, wird eine “konstruktive Null” in Form von zwei Gaussladungswolken addiert:

$$\int d^3\mathbf{r}'\frac{n^{gauss}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|} - \int d^3\mathbf{r}'\frac{n^{gauss}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|} \tag{3.47}$$

mit

$$n^{gauss}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{A},s,a}\frac{Z^{va}}{\pi^{3/2}r^3_{gauss,s}}\exp(-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{A}-\mathbf{R}_{s,a}|^2}{r^2_{gauss,s}}). \tag{3.48}$$

Die daraus resultierenden abgeschirmten[5] Potentiale

$$\mathcal{V}^{\mathbf{lok},\mathbf{pseu}'}(\mathbf{r}) = \mathcal{V}^{\mathbf{lok},\mathbf{pseu}}(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}'\frac{n^{gauss}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \tag{3.49}$$

[5]der Vorgang des Abschirmens bezeichnet hier das Hinzufügen einer gleichgrossen gegensätzlich gepolten Ladung zu einer bereits existierenden Ladung, so dass beide Ladungen zusammen ein neutrales Objekt ergeben

$$\mathcal{V}^{\mathbf{H}'}(\mathbf{r}) = \mathcal{V}^{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) - \int d^3\mathbf{r}' \frac{n^{gauss}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \tag{3.50}$$

sind kurzreichweitig und wohl definiert. Die Matrixdarstellung des abgeschirmten Pseudopotentials in der ebenen Wellen Basis ist

$$\mathcal{V}^{\mathbf{lok},\mathbf{pseu}'}_{\mathbf{G}'+\mathbf{k},\mathbf{G}+\mathbf{k}} = \mathcal{V}^{\mathbf{lok},\mathbf{pseu}'}(\mathbf{G}-\mathbf{G}'). \tag{3.51}$$

Hierbei ist

$$\mathcal{V}^{\mathbf{lok},\mathbf{pseu}'}(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{\Omega}\sum_{s,a}\exp(-\mathbf{i}\mathbf{R}_{s,a}\mathbf{G})\int_0^\infty dr\left[V_s^{loc}(r) - \frac{Z_s^{va}}{r}\mathrm{erf}(\frac{r}{r_{gauss,s}})\mathrm{j}_0(|\mathbf{G}|r)r^2\right] \tag{3.52}$$

mit der sphärischen Besselfunktion $\mathrm{j}_0(x)$ und der Fehlerfunktion $\mathrm{erf}(x)$.

Die Matrixdarstellung des abgeschirmten Hartree-Potentials lautet

$$\mathcal{V}^{\mathbf{H}'}_{\mathbf{G}'+\mathbf{k},\mathbf{G}+\mathbf{k}} = \mathcal{V}^{\mathbf{G}'}(\mathbf{G}-\mathbf{G}') \tag{3.53}$$

mit

$$\mathcal{V}^{\mathbf{H}'}(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{\mathbf{G}^2}(n(\mathbf{G}) + n^{gauss}(\mathbf{G})) \tag{3.54}$$

wobei

$$n^{gauss}(\mathbf{G}) = -\sum_{s,a}\exp(-i\mathbf{R}_{s,a}\mathbf{G})\frac{(Z_s^{va})^2}{\Omega}\exp(-\frac{r_{gauss,s}^2|\mathbf{G}|^2}{4}). \tag{3.55}$$

Die Ladungdichte auf dem Impulsraum-Gitter $n(\mathbf{G})$ ergibt sich hierbei aus der Ladungsdichte auf dem Ortsraum-Gitter $n(\mathbf{r})$ (Gl. 3.18) durch die inverse schnelle Fouriertransformation.

Austauschkorrelationspotential

Das Austauschkorrelationspotential wird auf dem Ortsraum-Gitter dargestellt. Für Potentiale des GGA-Typs, wie das in dieser Arbeit verwendete PBE-Funktional eines ist, werden aber auch einige Grössen, nämlich alle, die den Gradienten der Elektronendichte enthalten, auf dem Impulsraum-Gitter berechnet, da die Darstellungen dieser Grössen im Impulsraum diagonal sind.

Da in der exakten, kontinuierlichen Darstellung des PBE-Funktionals

$$E^{\mathbf{XC}}[n] = \frac{\Omega}{N}\int_\Omega d^3\mathbf{r}\, f^{\mathbf{XC}}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) \tag{3.56}$$

Terme vorkommen, (z. B. $|\nabla n(\mathbf{r})|$) die Fourierkomponenten mit $|\mathbf{G}^2 > 4E^{cut}|$ enthalten (vgl. auch Abb. 3.5), reichen die in Gl. 3.16 und Gl. 3.17 definierten Gitter zur Beschreibung des zugehörigen Austauschkorrelationspotentials $\mathcal{V}^{\mathbf{XC}}[n]$ nicht aus.

Versucht man daher, GGA-Funktionale auf diesen Gittern ohne höhere Auflösung zu beschreiben, führt dies einerseits zu Fluktuationen in der Beschreibung des Austauschkorrelationspotentials im Rahmen der iterativen Lösung der Kohn-Sham-Gleichung und andererseits natürlich auch zu geringfügig falschen Grundzustandslektronendichten und Grundzustandsenergien. Verschiedene Testrechnungen zeigten, dass Fehler in der Grundzustandsenergie prinzipiell vernachlässigbar ist. Ausserdem zeigte sich, dass er sich durch die Erhöhung der Abschneidenergie E^{cut} minimieren lässt.

Die Fluktuationen des Austauschkorrelationspotentials im Rahmen der iterativen Lösung der Kohn-Sham-Gleichung führten jedoch zu einer Verschlechterung der Konvergenzeigenschaften und somit im Rahmen der gewählten Basis zu ungenaueren Gesamtenergien und was sich als noch kritischer herrausstellte, zu ungenaueren Kräften. Die Fluktuationen in den Kräften im Rahmen der iterativen Lösung der Kohn-Sham-Gleichung setzt sich in der Strukturoptimierung fort und kann zu Fehlern in den Bindungslängen der Gleichgewichtsstrukturen in der Grössenordnung von 0.0001 Å führen.

Es wurde deswegen im Rahmen dieser Diplomarbeit im SGHIngX-Code das exakte, kontinuierliche PBE-Funktional durch ein genähertes, auf den Gitterpunkten des durch Gl. 3.16 und Gl. 3.17 definierten Gitters diskretisiertes Funktional ersetzt (vgl. auch [WHITE und BIRD 1994]):

$$\widetilde{E}^{\mathbf{XC}}[n] := \frac{\Omega}{N}\sum_{\mathbf{r}_{ijk}} f^{\mathbf{XC}}(n(\mathbf{r}_{ijk}), |\nabla n(\mathbf{r}_{ijk})|) \tag{3.57}$$

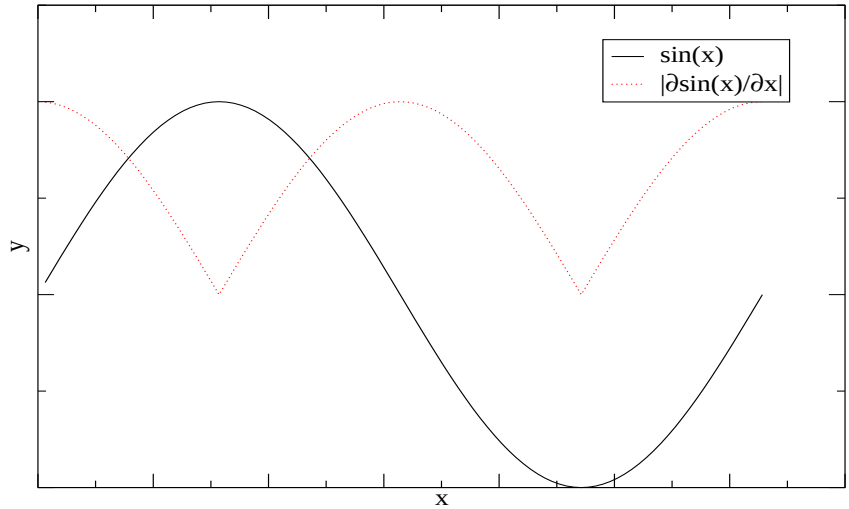


Abbildung 3.5: Veranschaulichung anhand des Vergleiches einer Sinus-Kurve mit dem Betrag ihrer Ableitung: zur exakten Beschreibung von $|\nabla n(r)|$ werden Fourierkomponenten mit $(\mathbf{G}^2) > 4E^{cut}$ benötigt (vgl. auch Abschnitt 3.2.1, Austauschkorrelationspotential).

In dieser Näherung werden alle Fourierkomponenten der Funktion $f^{\mathbf{XC}}$ mit $|\mathbf{G}^2| > 4E^{cut}$ gleich Null gesetzt und das aus Gl. 3.57 resultierende, diskretisierte Austauschkorrelationspotential $\widetilde{\mathcal{V}}^{\mathbf{XC}}[n][\mathbf{r}_{ijk}] = \frac{\delta\widetilde{E}^{\mathbf{XC}}[n]}{\delta n}$kann exakt auf den durch Gl. 3.16 und Gl. 3.17 definierten Gittern dargestellt werden. Dadurch verschwinden dann die Fluktuationen im Austauschkorrelationspotential.

Es hat sich gezeigt, dass die Diskretisierung 3.57 des Austauschkorrelationsfunktionales rechenzeit- und speichereffizienter ist als die kontinuierliche Darstellung, da zur Berechnung des Austauschkorrelationspotentials und der Austauschkorrelationsenergie in der diskretisierten Darstellung weniger schnelle Fouriertransformationen benötigt werden, als in der kontinuierlichen Darstellung. Die benötigten Terme sowohl für die kontinuierliche als auch für die diskretisierte Darstellung des PBE-Funktionals sind im Anhang 6.2.4-6.2.7 angegeben., ausserdem werden dort anhand eines Beispiels die Vorteile der diskretisierten Darstellung diskutiert.

3.2.2 Berechnung des elektronischen Beitrages zur Gesamtenergie

Im Rahmen der iterativen Lösung der Kohn-Sham-Gleichung wird zu jedem Zeitschritt t für die durch $\{c_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{G})\}^t$ gegebenen Schätzungen der Kohn-Sham-Orbitale die entsprechende Energie $E^{of}(\{c_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{G})\}^t)$ berechnet:

$$\begin{aligned} E^{of}(\{c_{\nu,\mathbf{k}}\}^t) &= E^{\mathbf{kin}} + E^{\mathbf{H}} + E^{\mathbf{lok,pseu'}} + E^{\mathbf{nlok,pseu}} \\ &= E^{\mathbf{kin}} + E^{\mathbf{H'}} + E^{\mathbf{lok,pseu'}} + E^{\mathbf{nlok,pseu}} - E^{\mathbf{selbst}}. \end{aligned} \tag{3.58}$$

Hierbei ist die kinetischen Energie

$$E^{\mathbf{kin}} = \frac{1}{\Omega}\sum_{\nu,k} f^{occ}_{\nu,\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}:\,(\mathbf{G}+\mathbf{k})^2<E^{cut}} \frac{(\mathbf{G}+\mathbf{k})^2}{2}|c_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{G})|^2, \tag{3.59}$$

die lokale Pseudopotentialenergie ist

$$E^{\mathbf{lok},\mathbf{pseu}} = \sum_{\mathbf{G}:\ \mathbf{G}^2<4E^{cut}} V^{\mathbf{lok}',\mathbf{pseu}}(\mathbf{G})n(\mathbf{G}), \tag{3.60}$$

die nicht-lokale Pseudopotentialenergie ist

$$E^{\mathbf{nlok},\mathbf{pseu}} = \sum_{\nu,\mathbf{k}} f^{occ}_{\nu,\mathbf{k}} \sum_{s,a} \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{l} w^{\mathbf{nlok},\mathbf{pseu}}(s,l) \sum_{\mathbf{G}:\ (\mathbf{G}+\mathbf{k})^2<E^{cut}} \exp(i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{R}_{s,a})p(s,\mathbf{G}+\mathbf{k},l,m)c_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{G}), \tag{3.61}$$

die Austauschkorrelationsenergie ist

$$E^{\mathbf{XC}} = E^{\mathbf{XC}}_{PBE}, E^{\mathbf{XC}}_{PBE-LDA} \text{ siehe Abschnitt 6.2}$$

und die Hartree-Energie ist:

$$E^{\mathbf{H}} = 2\pi \sum_{\mathbf{G}\neq 0:\ \mathbf{G}^2<4E^{cut}} \left[\frac{n(\mathbf{G})n'(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2}\right] = 2\pi \sum_{\mathbf{G}\neq 0:\ \mathbf{G}^2<4E^{cut}} \left[(\frac{n'(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|})\right] - E^{\mathbf{selbst}} = E^{\mathbf{H}'} - E^{\mathbf{selbst}}. \tag{3.62}$$

Dabei wurde in Gleichung 3.58 die *Selbstenergie* $E^{\mathbf{selbst}}$ eingeführt, die so genannt wird, weil sie der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie der in Gl.3.47 eingeführten Gaussladungswolken mit sich selbst entspricht und diese in der Gesamtenergie korrigierend wieder abzieht.

3.2.3 Selbstkonsistenter Zyklus zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichung: *Preconditioned-All-State-Conjugate-Gradient*

Das *Conjugate-Gradient-Verfahren* ist ein lokales Minimierungsverfahren, das versucht, den Lösungsraum in voneinander unabhänige, orthogonale Suchrichtungen zu zerlegen und diese, unabhängig voneinander, zu minimieren. Dadurch soll vermieden werden, dass während des Minimierens entlang einer Suchrichtung eine vorherige, schon minimierte Suchrichtung wieder „ausgelenkt“ wird (klassisches Problem der Methode des *steilsten Abstieges)*. Zu der alten Suchrichtung $\mathbf{d}^{t-1}$ ergibt sich die neue, konjugierte Suchrichtung $\mathbf{d}^t$ zu:

$$\mathbf{d}^t = \mathbf{g}^t + \gamma^t \mathbf{d}^{t-1} \tag{3.63}$$

mit

$$\gamma^m = \frac{\mathbf{g}^t\mathbf{g}^t}{\mathbf{g}^{t-1}\mathbf{g}^{t-1}}. \tag{3.64}$$

Hierbei bezeichnet $\mathbf{g}^t$ den Gradienten. Entlang der Suchrichtung wird dann das Minimum bestimmt (*linesearch*). Ist die zu minimierende Energiefunktion eine quadratische Form, führt das Verfahren innerhalb von maximal dim Schritten zum lokalen Minimum der Energiefunktion, wobei dim die Dimension des Lösungsraums bezeichnet.

Das im Rahmen dieser Diplomarbeit verwendete *Preconditioned-All-State-Conjugate-Gradient*-Verfahren des SFHIngX-Codes minimiert direkt im Raum der Fourierkoeffizienten aller Kohn-Sham-Orbitale des Systems, d.h. alle Orbitale werden synchron während eines Iterationsschrittes aktualisiert. Es ist deswegen sehr rechenzeiteffizient und konvergiert für die im Rahmen dieser Diplomarbeit betrachteten Systeme in jedem Fall in weniger als 30 Iterationsschritten bis auf die Grenze der numerischen Genauigkeit von 10^{-12} Hartree. Es ist in seiner Anwendbarkeit allerdings auf Systeme mit vollbesetzten Bändern, bzw. festgehaltenen Besetzungszahlen, also Isolatoren bzw. isolierte Molekülsysteme beschränkt. Müssen teilweise bzw. nicht besetzte Bänder in die Minimierung mit einbezogen werden, kommt es durch die zu jedem Iterationsschritt notwendige Orthonormalisierung der Schätzungen für die Kohn-Sham-Orbitale zu Fluktuationen in der Ladungsdichte, die die Konvergenz verhindern. Das *Preconditioned-All-State-Conjugate-Gradient*-Verfahren [BOECK und NEUGEBAUER] war nur in seiner Anwendung Gegenstand dieser Diplomarbeit, die Beschreibung ist deshalb hier kurz gehalten.

Für eine ausführliche Diskussion von elektronischen Minimierern sei auf [PAYNE et al. 1992] verwiesen. Die in den SFHIngX-Code eingebauten elektronischen Minimierer, also insbesondere auch das für metallische Systeme konzipierte *State-by-State-DIIS-Conjugate Gradient-Verfahren* wird in [BOECK und NEUGEBAUER] dargestellt.

Initialisierung: Wenn der selbstkonsistente Zyklus zur Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen (im folgenden kurz elektronische Schleife genannt), von der Strukturoptimierung aufgerufen wird, dann wird mit der Elektronendichte und den Kohn-Sham-Orbitalen des vorangegangen Schrittes der Strukturoptimierung initialisiert. Wenn die elektronische Schleife zum ersten Mal bzw. nur einmal aufgerufen wird, dann wird mit der optimalen linearen Kombination aus den beteiligten atomaren Orbitale initialisiert (LCAO) [NEUGEBAUER und VAN DE WALLE 1996], oder es wird einfach mit Zufallszahlen initialisiert.

Iteration:

1. Für den aktuellen Satz von Schätzungen für die Kohn-Sham-Orbitale $\{|\varphi^t_{\nu,\mathbf{k}}>\}$ wird ein Satz von Richtungen des steilsten Abstieges $\{|\zeta^t_{\nu,\mathbf{k}}>\}$ auf der Energieoberfläche E^{of} ermittelt:

$$|\zeta^t_{\nu,\mathbf{k}}>=-(\mathcal{H}^{\mathbf{KS}^t}-\Lambda^t_{\nu'\nu,\mathbf{k}})|\varphi^t_{\nu,\mathbf{k}}> \tag{3.65}$$

mit

$$\Lambda^t_{\nu'\nu,\mathbf{k}}=<\varphi^t_{\nu',\mathbf{k}}|\mathcal{H}^{\mathbf{KS}^t}|\varphi^t_{\nu,\mathbf{k}}>. \tag{3.66}$$

Die hierzu benötigte Grösse $\mathcal{H}^{\mathbf{KS}^t}|\varphi^t_{\nu,\mathbf{k}}>$ wird nach Abschnitt 3.2.1 berechnet. Der Satz von Richtungen des steilsten Abstieges $\{|\zeta^t_{\nu,\mathbf{k}}>\}$ bildet dabei eine Richtung des steilsten Abstieges im Gesamtraum aller Zustände. Die Matrix $\Lambda^t_{\nu'\nu,\mathbf{k}}$ enthält auch Nicht-Diagonalelemente.

2. Auf den Satz von Richtungen des steilsten Abstieges $\{|\zeta^t_{\nu,\mathbf{k}}>\}$wird eine Konditionierung $\mathcal{K}$ angewandt und es ergibt sich ein Satz $\{|\zeta^t_{\nu,\mathbf{k}}>_K\}$von konditionierten Richtungen des steilsten Abstieges:

$$|\zeta^t_{\nu,\mathbf{k}}>_K=\mathcal{K}|\zeta^t_{\nu,\mathbf{k}}>. \tag{3.67}$$

Die Darstellung der hier verwendeten Konditionierung ist in der Basis der ebenen Wellen diagonal:

$$\mathcal{K}_{\mathbf{G}',\mathbf{G}}=\delta_{\mathbf{G}',\mathbf{G}}\frac{27+18x+12x^2+8x^3}{27+18x+12x^2+8x^3+16x^4}, \tag{3.68}$$

mit

$$x=\frac{(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2}{2T_{\nu,\mathbf{k}}}$$

und

$$\mathrm{T}_{\nu,\mathbf{k}}=<\varphi^t_{\nu',\mathbf{k}}|\frac{\Delta}{2}|\varphi^t_{\nu,\mathbf{k}}>.$$

Die Konditionierung soll die lokale Richtung des steilsten Abstieges in die tatsächliche Richtung des Minimums von E^{of} drehen. Sie gibt eine möglichst gute Schätzung für die reziproken Diagonalelemente der Darstellungsmatrix des Kohn-Sham-Operators in der Basis der ebenen Wellen wieder.

3. Aus dem aktuellen und dem alten Satz von konditionierten Richtungen des steilsten Abstieges $\{|\zeta^t_{\nu,\mathbf{k}}>_K\}$, $\{|\zeta^{t-1}_{\nu,\mathbf{k}}>_K\}$und der alten Suchrichtung $\{|d^{t-1}_{\nu,\mathbf{k}}>\}$ ergibt sich die neue konjugierte Suchrichtung im Raum der Fourierkoeffizienten aller Kohn-Sham-Orbitale:

$$|d^t_{\nu,\mathbf{k}}>=|\zeta^{t-1}_{\nu,\mathbf{k}}>_K+\gamma^t|d^{t-1}_{\nu,\mathbf{k}}> \tag{3.69}$$

mit

$$\gamma^t=\frac{\sum_{\nu,\mathbf{k}}f^{occ}_{\nu,\mathbf{k}}<\zeta^t_{\nu,\mathbf{k}}|_K\zeta^t_{\nu,\mathbf{k}}>_K}{\sum_{\nu,\mathbf{k}}f^{occ}_{\nu,\mathbf{k}}<\zeta^{t-1}_{\nu,\mathbf{k}}|_K\zeta^{t-1}_{\nu,\mathbf{k}}>_K}, \tag{3.70}$$

$$\gamma^0=0 \tag{3.71}$$

4. Entlang der neuen Suchrichtung wird das Minimum durch einen Parabel-Fit abgeschätzt. Für den Parabel-Fit muss neben der Energie für den aktuellen Satz von Kohn-Sham-Orbitalen $\{|\varphi^t_{\nu,\mathbf{k}}>\}$ (Schritt 6 des vorherigen Iterationsschrittes) und der Projektion der Richtung des steilsten Abstieges $\{|\zeta^t_{\nu,\mathbf{k}}>\}$ auf die aktuelle Suchrichtung $\{|d^{t-1}_{\nu,\mathbf{k}}>\}$ noch eine dritte Information bekannt sein. Hierfür wird eine weitere Energieberechnung entlang der aktuellen Suchrichtung auf der Energieoberfläche E^{of} vorgenommen. Aus dem Minimum der Parabel ergibt sich ein neuer, nicht orthonormierter Satz von Schätzungen für die Kohn-Sham-Orbitale $\{|\varphi^t_{\nu,\mathbf{k}}>\}^{non}$.

5. Damit die Iteration nicht aus dem Lösungsraum herausprojiziert, muss der neue Satz von Schätzungen $\{|\varphi^t_{\nu,\mathbf{k}}>\}^{non}$ in einen orthonormierten Satz von Schätzungen $\{|\varphi^{t+1}_{\nu,\mathbf{k}}>\}$ überführt werden. Dies geschieht über die *Löwdin-Orthonormalisierung* [LÖWDIN 1950].

6. Für den neuen Satz von Schätzungen $\{|\varphi^{t+1}_{\nu,\mathbf{k}}>\}$für die Kohn-Sham-Orbitale wird die neue Elektronendichte $n^{t+1}(\mathbf{r})$ berechnet. Der Kohn-Sham-Operator wird auf $\mathcal{H}^{\mathbf{KS}^{t+1}}$ aktualisiert und die Energie $E^{of}(\{c^{t+1}_{\nu,\mathbf{k}}\})$ wird berechnet (vgl. auch Abschnitt 3.2.2).

7. Das Konvergenzkriterium wird geprüft. Ist es erfüllt, sind die Grundzustandselektronendichte $n_g(\mathbf{r}) = n^{t+1}(\mathbf{r})$ und die Grundzustandsenergie $E_g = E^{of}(\{c^{t+1}_{\nu,\mathbf{k}}\})$ im Rahmen der durch die Konvergenzparameter und die Grösse der Basis gegebenen Genauigkeit gefunden und die elektronische Schleife wird verlassen. Ist es nicht erfüllt, wird wieder mit Schritt 1 begonnen.

Konvergenzkriterium: Das Konvergenzkriterium war im Rahmen dieser Diplomarbeit durch die Energie definiert. Wenn sie von einem Schritt zum nächsten anstieg, war die numerische Genauigkeitsgrenze erreicht (10^{-12} Hartree) und es wurde abgebrochen.

3.2.4 Berechnung der Born-Oppenheimer-Oberfläche und der Kräfte

Die Born-Oppenheimer-Oberfläche ergibt sich nach Gl. 2.20 aus der Summe aus elektronischer Grundzustandsenergie und Wechselwirkungspotential $\mathcal{V}^{ion-ion}(\mathbf{X})$. Im Superzellenansatz wird die Energie pro Superzelle angegeben, und für das Wechselwirkungspotential der Kerne gilt:

$$\mathcal{V}^{\mathbf{ion-ion}}(\mathbf{X}) = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{A}}\sum_{s,a}\sum_{\left[s',a':\ |\mathbf{A}+\mathbf{R}_{s,a}-\mathbf{R}_{s',a'}|\neq 0\right]} \frac{Z^{va}_s Z^{va}_{s'}}{|\mathbf{A}+\mathbf{R}_{s,a}-\mathbf{R}_{s',a'}|} \tag{3.72}$$

mit

$$\mathbf{X} = \{\mathbf{R}_{s,a}\},\ s = 1,...,\mathrm{nsp};\ a = 1,...,\mathrm{na}(s). \tag{3.73}$$

Hierbei bezeichnet nsp die Anzahl der Spezies in der Superzelle, na(s) bezeichnet die Anzahl der Atome für die durch s gegebenen Spezies. Die Kerne sind im Zuge der Pseudopotentialmethode durch Ionenrümpfe mit der Valenzladung Z^{va}_s ersetzt worden, welche wiederum für die Lösung der Kohn-Sham-Gleichung mit entsprechenden Gaussladungswolken abgeschirmt wurden. Deshalb muss auch $V^{ion-ion}$ durch ein entsprechendes Wechelswirkungspotential $V^{ion-ion'}$ ersetzt werden, für welches gilt:

$$\begin{aligned}\mathcal{V}^{\mathbf{ion-ion'}}(\mathbf{X}) &= \frac{1}{2}\sum_{s,a}\sum_{\left[s',a':\ |\mathbf{A}+\mathbf{R}_{s,a}-\mathbf{R}_{s',a'}|\neq 0\right]}\sum \left[\frac{Z^{va}_s Z^{va}_{s'}}{|\mathbf{A}+\mathbf{R}_{s,a}-\mathbf{R}_{s',a'}|} - \right.\\ &- \left.\int_V\int_V \frac{n^{gauss}_s(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{s,a})\, n^{gauss}_{s'}(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_{s',a'})}{|\mathbf{A}+\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}\, d^3\mathbf{r}'\right].\end{aligned} \tag{3.74}$$

$\mathcal{V}^{\mathbf{ion-ion'}}$ lässt sich weiter vereinfachen und entspricht gerade dem kurzreichweitigen Anteil der sogenannten Ewaldsummation:

$$\mathcal{V}^{\mathbf{ion-ion'}}(\mathbf{X}) \quad \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{A}}\sum_{s,a}\sum_{\left[s',a':\,|\mathbf{A}+\mathbf{R}_{s,a}-\mathbf{R}_{s',a'}|\neq 0\right]}\left[\frac{Z_s^{va}Z_{s'}^{va}}{|\mathbf{A}+\mathbf{R}_{s,a}-\mathbf{R}_{s',a'}|}\times\right.$$
$$\left.\times \quad \mathrm{erf}\left(\frac{|\mathbf{A}+\mathbf{R}_{s,a}-\mathbf{R}_{s',a'}|}{\sqrt{r_s^{gauss^2}+r_{s'}^{gauss^2}}}\right)\right] \tag{3.75}$$

$\mathcal{V}^{\mathbf{ion-ion'}}$ konvergiert schnell, d.h die Summe $\sum_{\mathbf{A}}$ muss nicht über alle Superzellen berechnet werden, sondern nur über die am nächsten benachbarten bis hin zu einem gegebenen Abschneideradius.

Gemeinsam mit der elektronischen Energie ergibt sich dann die Born-Oppenheimer-Oberfläche:

$$E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}) = E_g(\mathbf{X}) + \mathcal{V}^{\mathbf{ion-ion'}}(\mathbf{X}). \tag{3.76}$$

Die Kräfte ergeben sich als Hellmann-Feynman-Kräfte aus der partiellen Ableitung der Born-Oppenheimer-Oberfläche nach den Kernkoordinaten (vgl. auch Abschnitt 2.1.3):

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_{s,a} &= -\frac{\partial E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X})}{\partial \mathbf{R}_{s,a}} \\ &= -\frac{\partial E^{\mathbf{lok,pseu}}}{\partial \mathbf{R}_{s,a}} - \frac{\partial E^{\mathbf{lok,pseu}}}{\partial \mathbf{R}_{s,a}} - \frac{\partial \mathcal{V}^{\mathbf{ion-ion}}}{\partial \mathbf{R}_{s,a}}.\end{aligned} \tag{3.77}$$

Für einzelnen Beiträge zu den Kräften siehe [BOCKSTEDTE et al. 1997].

Im nachfolgenden Abschnitt wird auf eine Notation übergegegangen, in der der Index i die Koordinaten im $3N$-dimensionalen Konfigurationsraum der Kerne abzählt. Die Kraft wird dann Gradient genannt und schreibt sich dann wie:

$$g_i = -F_i = \frac{\partial E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X})}{\partial \mathbf{X}_i}\Big|_{\mathbf{X}=(\mathbf{R}_1,\ldots,\mathbf{R}_I)} \tag{3.78}$$

wobei I wie in Kapitel 1 die atomare Basis abzählt.

3.3 Auswertung der Born-Oppenheimer Oberfläche

In Abschnitt 3.2 wurde dargelegt, wie für gegebene Kernkoordinaten $\mathbf{X}$, oder in der Terminologie des inhomogenen Elektronengases gesprochen, für gegebenes externes Potential $\mathcal{V}^{\mathbf{ext}}$, Grundzustandenergie und Kräfte berechnet werden, also die Born-Oppenheimer-Fläche $E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X})$ und ihr Gradient $\mathbf{g}(\mathbf{X}) = -\mathbf{F}(\mathbf{X})$.

Um die lokalen Minima der Born-Oppenheimer-Oberfläche zu finden, also die Gleichgewichsstrukturen der zu untersuchenden Molekülsysteme, wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit eine *Quasi-Newton*-Strukturoptimierung in den SFHIngX-Code eingebaut (vgl. auch Abschnitt 3.3.1). Um die Übergangsstrukturen des Protonentransports zu finden, wurde ein kombiniertes Verfahren (*linearer synchroner transit* + *Quasi-Newton*) verwendet (vgl. auch Abschnitt 3.3.2). Die Eigenschwingungen des Molekülsystems an den Gleichgewichts- und den Übergangsstrukturen wurden mit Hilfe der *Frozen-Phonon*-Kraftkonstanten-Methode bestimmt (vgl. auch Abschnitt 3.3.3).

In den folgenden Abschnitten beziehen sich niedrig gestellte Indizes i bzw. j auf die Koordinaten im $3N^{ion}$- dimensionalen Konfigurationsraum der Kerne, der niedrige stellte Index t bezeichnet die Iterationsschritte der Strukturoptimierung, die Masse m_i ist die Masse des Kerns, zu dem die $i-$te Koordinate gehört. Das hochgestellte Kürzel $\top$ meint transponiert.

3.3.1 Strukturoptimierung: *Quasi-Newton*

Die Born-Oppenheimer-Oberfläche lässt sich um einen durch die Lage der Kerne gekennzeichneten Punkt $\mathbf{X}^0$ in eine Taylorreihe entwickeln

$$E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}) = E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}^0) + \mathbf{g}^\top(\mathbf{X}-\mathbf{X}^0) + \frac{1}{2}(\mathbf{X}-\mathbf{X}^0)^\top\mathbf{H}(\mathbf{X}-\mathbf{X}^0) + \ldots, \tag{3.79}$$

wobei **g** den Gradienten bezeichnet, der sich aus Gleichung 3.78 ergibt:

$$g_i = \frac{\partial E_g^{\mathbf{BOS}}}{\partial \mathbf{X}_i}|_{\mathbf{X}^0}. \tag{3.80}$$

H bezeichnet die Hesse-Matrix:

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E_g^{\mathbf{BOS}}}{\partial \mathbf{X}_i \partial \mathbf{X}_j}|_{\mathbf{X}^0}. \tag{3.81}$$

In der harmonischen Näherung wird die Taylorentwicklung nach dem Glied 2. Ordnung abgebrochen. In dieser Näherung gilt, wenn $\mathbf{X}^{min}$ ein Minimum dieser Born-Oppenheimer-Oberfläche bezeichnet:

$$\frac{\partial E_g^{\mathbf{BOS}}}{\partial \mathbf{X}}|_{\mathbf{X}^{min}} = 0 \tag{3.82}$$

$$\Rightarrow \Delta\mathbf{X} := \mathbf{X}^{min} - \mathbf{X}^0 = \mathbf{H}^{-1}\mathbf{g} \tag{3.83}$$

Gleichung 3.83 bezeichnet die Aktualisierungsvorschrift für gegebene Kernkoordinaten $\mathbf{X}^0$ im Rahmen des Quasi-Newton-Verfahrens, d.h. wenn die Anfangsbedingung $\mathbf{X}^0$ gegeben ist, würde die Kenntnis von $\Delta\mathbf{X}$ es ermöglichen, in einem Schritt das gesuchte Minimum zu finden.

Anschaulich gesprochen wird der Gradient durch Multiplikation mit der inversen Hesse-Matrix in die tatsächliche Richtung des Minimums gedreht, indem die Krümmungen der Born-Oppenheimer-Oberfläche entlang ihrer Hauptachsen berücksichtigt werden. Es zeigen sich hier also gewisse Analogien zur Konditionierung im *Preconditioned-All-State-CCG* Verfahren der elektronischen Schleife: die inverse Hesse-Matrix entspricht der Konditionierung $\mathcal{K}$. Der Unterschied besteht darin, dass im Quasi-Newton Verfahren die komplette und exakte Konditionierungsmatrix berücksichtigt wird, während bei der Konditionierung in der elektronischen Schleife lediglich Diagonalelemente abgeschätzt werden.

Das Quasi-Newton Verfahren führt innerhalb eines einzigen Iterationsschrittes zum Minimum der Energie-Oberfläche, vorausgesetzt die Energie-Oberfläche ist harmonisch und die entsprechende Hesse-Matrix ist bekannt. I. A. ist aber weder die Born-Oppenheimer-Oberfläche ganzheitlich harmonisch, noch ist zu Beginn einer Strukturoptimierung eine Hesse-Matrix bekannt. Die Hesse-Matrix wird deshalb hier zu jedem Iterationsschritt mit der Information, die entlang der aktuellen Suchrichtung im Konfigurationsraum der Kerne gewonnen wird, aktualisiert, also gewissermassen im Laufe der Iteration ausgemessen.

Für Moleküle bzw. Molekülsysteme, die aus wenigen Atomen bestehen, ist die parameterfreie *Quasi-Newton* Strukturoptimierung eine sehr effiziente Methode. Die Anzahl der benötigten Iterationsschritte aus einer allgemeinen Lage bis hin zum nächstgelegenen lokalen Minimum der Born-Oppenheimer-Oberfläche liegt in der Grössenordnung der Anzahl der Freiheitsgrade des Systems.

Andererseits ist das Quasi-Newton Verfahren aber auch ein im Vergleich zu Verfahren 1. Ordnung verhältnissmässig instabiles Verfahren, was man an der Projektion der aktuellen Suchrichtungen $\Delta\mathbf{X}_t$ auf die Eigenvektoren $\{\mathbf{v}_i\}$ der aktuellen Hesse-Matrix $\mathbf{H}_t$ erkennt:

$$(\mathbf{v}_i^\top \Delta\mathbf{X}_t)\mathbf{v}_i = -(\mathbf{v}_i^\top \mathbf{H}_t^{-1}\mathbf{g}_t)\mathbf{v}_i = -\frac{1}{e_i}(\mathbf{v}_i^\top \mathbf{g}_t)\mathbf{v}_i$$

Die Schrittweite in Richtung des Eigenvektors $\mathbf{v}_i$ ist also offensichtlich umgekehrt proportional zum entsprechenden Eigenwert e_i. Deswegen kann es im Zuge der Minimierung der Richtungen, in denen die Born-Oppenheimer-Oberfläche besonders flach ist, zu durch Ungenauigkeiten in den Kräften verursachten Auslenkungen des Systems kommen, die je nach Grösse des Fehlers in den Kräften und besonders in den niedrigen Eigenwerten e_i so stark sein könnnen, dass sie in die anderen Eigenmoden des Systems koppeln und diese wiederum auslenken. Um alle Eigenmoden des Systems relaxieren zu können, darf der Fehler in den Kräften also ein gewisses Mass nicht überschreiten.

Um die Genauigkeit der Strukturoptimierung bei Verwendung des PBE-Funktionals zu verbessern, wurde deshalb im Rahmen dieser Diplomarbeit im SFHIngX-Code die analytische Darstellung des PBE-Funktionals durch eine auf dem minimalen FFT-Gitter diskretisierte Darstellung nach [WHITE und BIRD 1994] ersetzt (vgl. auch Abschnitt 3.2.1 Austauschkorrelationspotential).

Die im Rahmen dieser Diplomarbeit in den SFHIngX-Code eingebaute Strukturoptimierung sieht wie folgt aus:

Initilialisierung: Die anfängliche Struktur $\mathbf{X}_{t=0}$ ist eine ungefähre Schätzung für die Gleichgewichtsstruktur. Diese Schätzung kann aus Rechnungen mit kleineren Superzellen und Abschneidenergien stammen oder auch aus sonstigem Vorwissen. Die anfängliche Hesse-Matrix $\mathbf{H}_{t=0}$ kann die Einheitsmatrix sein, sie kann aber auch über eine frozen-Phonon Rechnung bestimmt werden. Der Gradient $\mathbf{g}_{t=0}$ und die Gesamtenergie $E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{t=0})$ müssen berechnet werden, wozu die elektronische Schleife für die Kernkoordinaten $\mathbf{X}_{t=0}$ aufgerufen wird.

Iteration:

1. Aus alten Kernkoordinaten $\mathbf{X}_t$, altem Gradienten $\mathbf{g}_t$ und alter Hesse-Matrix $\mathbf{H}_t$ werden neue Kernkoordinaten $\mathbf{X}_{t+1}$ berechnet:
$$\mathbf{X}_{t+1} = \mathbf{X}_t - \mathbf{H}_t \mathbf{g}_t$$

2. Für die neuen Kernkoordinaten $\mathbf{X}_{t+1}$ werden die neue Gesamtenergie $E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{t+1})$ und der neue Gradient $\mathbf{g}_{t+1}$ berechnet. Dazu muss selbstverständlich zunächst die elektronische Schleife aufgerufen werden.

3. Aus dem Gradienten werden sowohl Translation als auch Rotation des Gesamtsystems herausprojiziert. Das ist zwingend notwendig, da ansonsten das Verfahren nicht konvergieren würde. Im ersten Iterationsschritt muss aus Konsistenzgründen auch die Aktualisierung $\Delta\mathbf{X}_t = \mathbf{X}_{t+1} - \mathbf{X}_t$ entsprechend korrigiert werden.

4. Optional wird entlang der aktuellen Suchrichtung $\Delta\mathbf{X}_t$ das Minimum eines Polynoms dritter Ordnung, dessen freie Parameter sich aus den Energien $E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_t)$, $E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{t+1})$ und den Projektionen der Gradienten auf die aktuellen Suchrichtung $\mathbf{g}_t^\top \Delta\mathbf{X}$ und $\mathbf{g}_{t+1}^\top \Delta\mathbf{X}$ ergeben, berechnet. $\mathbf{X}_{t+1}$ wird dann entsprechend auf diese neue Schätzung korrigiert. Für das weitere Vorgehen müssen jetzt natürlich Born-Oppenheimer-Energie und Kräfte an den korrigierten Kernlagen neu berechnet werden. Diese Korrektur durch ein Polynom dritter Ordnung hat sich besonders dann als hilfreich für die Konvergenz erwiesen, wenn die anfänglichen Schätzungen für die Gleichgewichtsstruktur des zu relaxierenden Molekülsystemes sehr ungenau eingegeben wurden. Sie ist immer dann von Vorteil, wenn das System stark anharmonische Freiheitsgrade hat.

5. Aus der alten Hesse-Matrix $\mathbf{H}_t$ und der neugewonnen Information entlang der aktuellen Suchrichtung wird die neue Hesse-Matrix berechnet. Hierfür wurde das *Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno* Verfahren [FLETCHER 1981] verwendet, da es die Norm der Änderung in der Hesse-Matrix minimiert, also besonders stabil gegenüber numerischen Fluktuationen in den Kräften ist:
$$\mathbf{H}_{t+1} = \mathbf{H}_t + \frac{\Delta\mathbf{g}_t \Delta\mathbf{g}_{t+1}^\top}{\Delta\mathbf{X}_t^\top \Delta\mathbf{g}_t} - \frac{\mathbf{H}_t \Delta\mathbf{X}_t \Delta\mathbf{X}_t^\top \mathbf{H}_t}{\Delta\mathbf{X}_t^\top \mathbf{H}_t \Delta\mathbf{X}_t}. \tag{3.84}$$
Es sind hier aber durchaus auch andere, mitunter stabilere oder auch effizientere Verfahren denkbar. Für eine ausführliche Behandlung solcher Aktualisierungsvorschriften für die Hesse-Matrix s.a. [VON RAGUE SCHLEYER 1998].

6. Das Konvergenzkriterium wird geprüft. Ist es erfüllt, ist die Struktur im Rahmen der Konvergenzparameter optimiert und die Schleife wird verlassen. Ist es nicht erfüllt, wird wieder mit Schritt 1. begonnen.

Konvergenzkriterium: Das Konvergenzkritrium war im Rahmen dieser Diplomarbeit durch die Gradientennorm definiert. Wenn sie von einem Schritt zum nächsten anstieg, war die Genauigkeitsgrenze des Verfahrens erreicht und es wurde abgebrochen.

3.3.2 Ermittlung der Übergangsstrukturen des Protonentransport: *linearer synchroner transit* gefolgt von *Quasi-Newton*

Das Quasi-Newton Verfahren ist ein Minimierungsverfahren 2. Ordnung, d.h. es minimiert nicht die Energie, sondern die Gradientennorm. Liegt die Initialisierung im harmonischen Regime eines Sattelpunktes der Born-Oppenheimer-Oberfläche, so läuft die Strukturoptimierung in diesen Sattelpunkt und nicht etwa in das nächstgelegene lokale Minimum. Soll vermieden werden, dass die Strukturoptimierung in Sattelpunkte der Born-Oppenheimer Oberfläche läuft, kann beispielsweise die Korrektur durch ein Polynom 3. Ordnung angewandt werden (Vergl. Schritt 4).

Anders gesehen kann das Quasi-Newton Verfahren aber natürlich prinzipiell auch dazu genutzt werden, Sattelpunkte der Born-Oppenheimer-Oberfläche, insbesondere Sattelpunkte 1. Ordnung, also Übergangsstrukturen von chemischen Reaktionen aufzufinden. Hierfür muss gewährleistet sein, dass die Initialisierung für die Struktur im harmonischen Einzugsgebiet der gesuchten Übergangsstruktur liegt. Die harmonischen Einzugsgebiete von Übergangspunkten sind typischerweise kleiner als die von lokalen Minima. Deswegen führen zu grosse Schritte in die falsche Richtungen schnell dazu, dass die Strukturoptimierung in das harmonische Einzugsgebiet eines benachbarten lokalen Minimums gerät und in dieses konvergiert. Deswegen muss auch die anfängliche Hesse-Matrix ein gewisses Vorwissen über die Born-Oppenheimer-Oberfläche enthalten. Für die automatisierte Suche des Übergangspunktes des Protonentransports wurde folgendes Verfahren in den SFHIngX-Code eingebaut. (vgl. auch Abb. 3.6):

Globale Suche des Übergangspunktes der Reaktion(Initialisierung): Sowohl zum Reaktionsedukt als auch zum Reaktionsprodukt gehört jeweils ein lokales Minimum der Born-Oppenheimer-Oberfläche, hier mit $\mathbf{X}_A$ bzw. $\mathbf{X}_B$ bezeichnet. Um eine anfängliche Struktur für die lokale Suche des Übergangpunktes der Reaktion zu erhalten, wurde nun nach der sogenannten Methode des *linearen synchronen transits* das Maximum $\mathbf{X}_{grad}$ bezüglich der Energie entlang der direkten Verbindung (gewissermassen der *Luftlinie*) zwischen $\mathbf{X}_A$ und $\mathbf{X}_B$ ermittelt. Für die Struktur $\mathbf{X}_{grad}$ gilt, dass die Projektionen des Gradienten auf die Richtungen von Reaktionsprodukt und Reaktionsedukt null sind. $\mathbf{X}_{grad}$ ist aber i.A. (für die in dieser Diplomarbeit betrachteten Systeme) noch weit vom Übergangspunkt $\mathbf{X}_{tr}$ entfernt. Deswegen wurde die Schätzung $\mathbf{X}_{grad}$ durch einige wenige (maximal 3) Quasi-Newton Schritte bei eingeschalteter Korrektur durch ein Polynom 3. Ordnung auf eine bessere Schätzung $\mathbf{X}_{gradw}$ korrigiert. Hierbei wurde in der anfänglichen Hesse-Matrix die (negative) Krümmung entlang des *linearen synchronen transits* berücksichtigt.

Lokale Suche des Übergangspunktes der Reaktion(Iteration): Für die im Rahmen dieser Diplomarbeit untersuchten Systeme lag $\mathbf{X}_{gradw}$ im harmonischen Regime des gesuchten Transition Punktes. Für die eigentliche lokale Suche des Übergangspunktes wurde dann das Quasi-Newton Verfahren, wie es in 3.3.1 angegeben ist, verwendet. Allerdings musste hier natürlich die Korrektur durch ein Polynom 3. Ordnung abgeschaltet werden.

3.3.3 Berechnung der Eigenschwingungen: *Frozen-Phonon*-Kraftkonstantenberechnung

Theoretische Werte für die Eigenschwingungsfrequenzen von Molekülen bzw. Molekülsystemen werden in der Regel auf Basis der Kraftkonstanten berechnet, d.h. in harmonischer Näherung. Experimentell gemessene Schwingungsfrequenzen zeigen deshalb im Vergleich zu theoretischen Werten in der Regel eine leichte Rotverschiebung, was sich durch die anharmonische Form des Morse-Potentials erklären lässt: die Schwingungsfrequenz wird hier durch die auslaufende weiche Flanke des Potentials erniedrigt.

Bei obiger Definition ergeben sich die $(3N-6)$ Eigenschwingungsfrequenzquadrate ω_i^2 eines $N-$atomigen Molekülsystems aus den $(3N-6)$ höchsten Eigenwerten der *dynamischen Matrix* $\mathbf{D}$:

$$D_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} H_{ij} \tag{3.85}$$

Die übrigen 6 Eigenwerte gehören zu Translations- und Rotationsfreiheitsgraden des Gesamtsystems und werden 0 gesetzt.

Die zu den Eigenschwingungsfrequenzquadraten ω_i^2 gehörenden Eigenvektoren $\mathbf{v}_i$ geben die zu den Eigenmoden gehörenden Bewegungsrichtungen im Nullpunkt der Schwingungen wieder. Da sich die dynamische Matrix direkt aus der Hesse-Matrix ergibt, fallen theoretisch die Eigenfrequenzen gewissermassen als “Abfallprodukt” einer vollständigen Quasi-Newton Strukturoptimierung ab. In der Praxis haben sich jedoch für eine möglichst exakte Berechnung der Schwingungsfrequenzen, die während einer Strukturoptmierung bestimmten Hesse-Matrizen als ungeeignet erwiesen, da sie anharmonische Beiträge physikalischer und teilweise auch unphysikalischer Natur enthalten.

Die Hesse-Matrix wurde deshalb für die Berechnung der Schwingungsfrequenzen an lokalen Minima und Übergangs-Punkten durch die sogenannte *frozen-Phonon-Kraftkonstanten* Methode ausgemessen. Dabei wurde in den jeweiligen Gleichgewichtsstrukturen $\mathbf{X}_{stab}$ jeder der $3N$ Freiheitsgrade des Systems jeweils um ein kleines Stück ΔX_i ausgelenkt und die

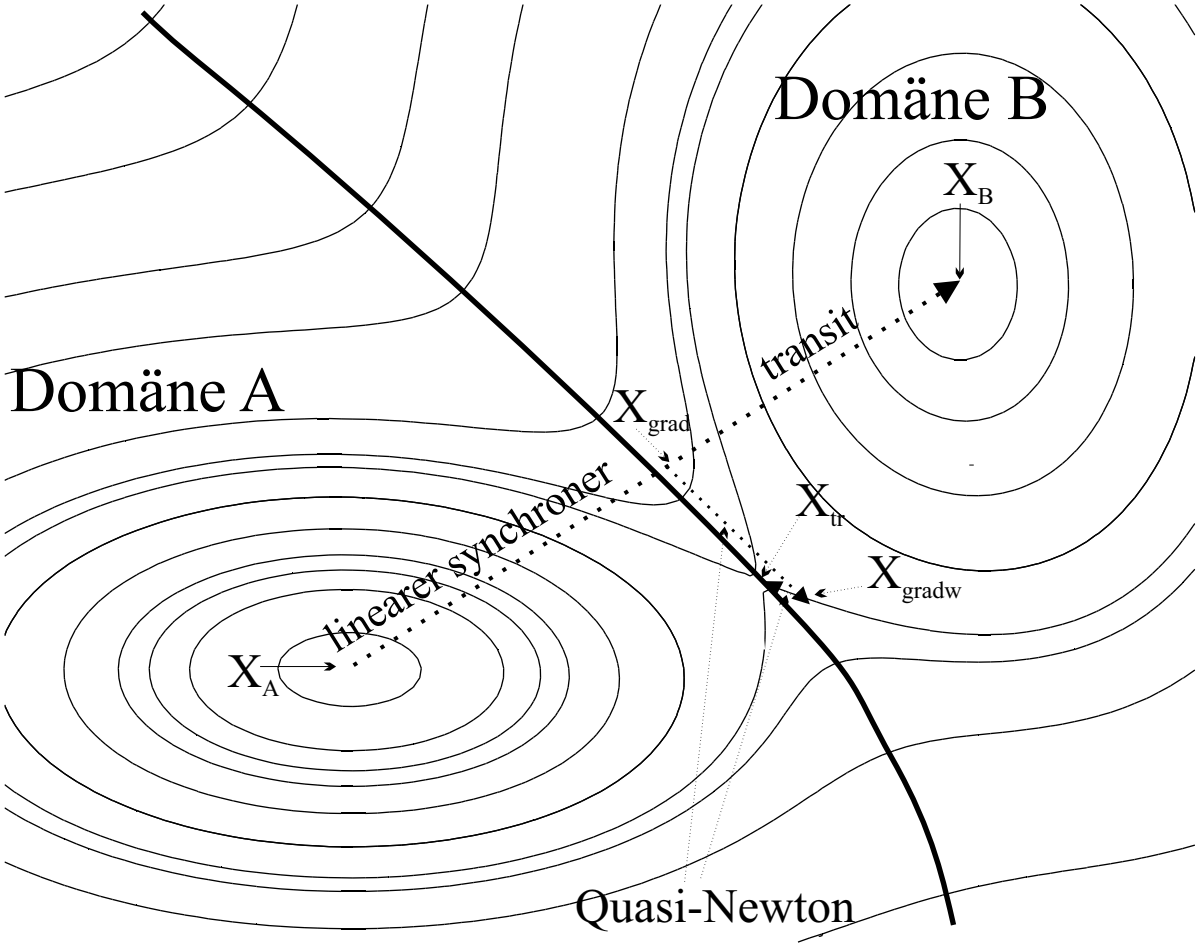


Abbildung 3.6: Schematische 2-dimensionale Darstellung der automatisierten Suche nach der Übergangsstruktur des Protonentransports: es wird zunächst auf der Gerade des linearen synchronen Transits das Maximum $\mathbf{X}_{grad}$ gesucht. Ausgehend von $\mathbf{X}_{grad}$ wird dann in einigen wenigen (ca 2-5) Quasi-Newton Schritten bei eingeschalteter Korrektur 3. Ordnung ein Punkt $\mathbf{X}_{gradw}$ gesucht, der im harmonischen Regime des Übergangspunktes $\mathbf{X}_{tr}$ liegt. Ausgehend vom Punkt $\mathbf{X}_{gradw}$ wird $\mathbf{X}_{tr}$ dann durch eine Quasi-Newton-Struktur-Optimierung bei abgeschalteter Korrektur 3. Ordnung gesucht (vgl. auch Abschnitt 3.3.2).

Kräfte $\mathbf{F}_{dev}$ für die resultierende Struktur $\mathbf{X}_{dev}$ berechnet. Da gilt

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \frac{\partial^2 E_g^{\mathbf{BOS}}}{\partial X_i \partial X_j} \\ &= -\frac{\partial F_j}{\partial X_i} \\ &= \lim_{\Delta X_i \to 0} \frac{F_j^{dev}}{\Delta X_i} \end{aligned} \tag{3.86}$$

ergab sich für jeden ausgelenkten Freiheitsgrad jeweils eine Spalte der Hesse-Matrix. Aus den Änderungen $\Delta\mathbf{X} = \mathbf{X}_{dev} - \mathbf{X}_{stab}$ und den resultierende Kräften $\mathbf{F}_{dev}$ wurden hierbei jeweils Rotation und Translation des Gesamtsystems herausprojiziert. Die Auslenkung der Freiheitsgrade betrug jeweils 0.01 Å. Durch die finite Auslenkung der Freiheitsgrade ergeben sich Fehler, die sich im Frequenzspektrum in einem Fehler von ca. 1% ausdrücken.

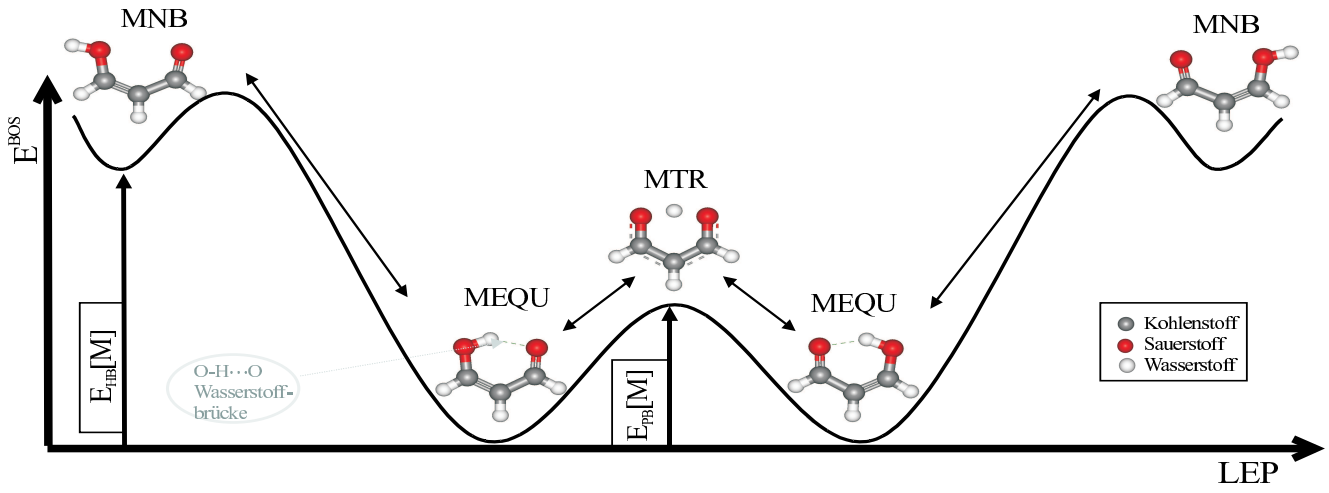


Abbildung 4.1: Darstellung von Energetik und relevanten Strukturen beim intramolekularen Protonentransport im stark wasserstoffbrückengebundenen Malonaldehyd: gezeigt werden die nicht WB-gebundene Gleichgewichtsstruktur (MNB), die WB-gebundene Gleichgewichtsstruktur (MEQU) und die Übergangsstruktur des Protonentransports (MTR) (vgl. auch Abschnitt 4.1, 4.2). Die Abbildung stellt schematisch dar, dass die relative hohe Wasserstoffbrückenbindungsstärke $E_{HB}[M]$ des Systems zu einer relative niedrigen Protonenbarriere $E_{PB}[M]$ führt (vgl. auch Abschnitt 4.3).

Kapitel 4

Resultate

4.1 Vorstellung der untersuchten Systeme

Um das Verhalten der beiden Funktionale PBE und PBE-LDA bei der Beschreibung des Protonentransportes für ein möglichst breites Spektrum von Wasserstoffbrückenbindungen zu untersuchen, und um die strukturellen Mechanismen der Wasserstoffbrückenbindung und des Protonentransportes als solche zu verstehen, wurden für die Studie Systeme ausgesucht, die den ganzen Bereich möglicher Wasserstoffbrückenbindungsstärken abdecken. Als Beispiel für ein stark WBB-gebundenes System wurde Malonaldehyd, für ein mittelstark WBB-gebundenes System wurde Formamid-Wasser und für ein schwach WBB-gebundenes System wurde das Ammonium-Dimer untersucht.

Das stark $O-H\cdots O$ gebundene Malonaldehyd (vgl. auch Abbildung 4.1) gibt hierbei den Rahmen für ein besonders einfaches Beispiel des *intramolekularen* Protonentransports, also gewissermassen der „selbsttätigen“ Tautomerisierung[1] von Molekülen, die eine wichtige Rolle in der Funktionalität von biologisch aktiven Systemen spielt [BARONE und ADAMO 1996].

Der doppelte Protonentransport im mittelstark doppelt $N-H\cdots O$ und $O-H\cdots O$ WBB-gebundenen Formamid-Wasser System (vgl. auch Abb. 4.2) beschreibt eine Art der „erleichterten“ Tautomerisierung. Die relativ hohe intramolekulare Pro-

[1] Unter Tautomerie versteht man die Tatsache, dass es bei bestimmten Verbindungen zu einer Summenformel mehrere Isomere gibt, die sich durch Umlagerung eines Protons und entsprechender Verschiebung von Elektronen ineinander umwandeln können. Die Tautomerisierung bezeichnet den Vorgang der Umwandlung eines Isomers in das andere.

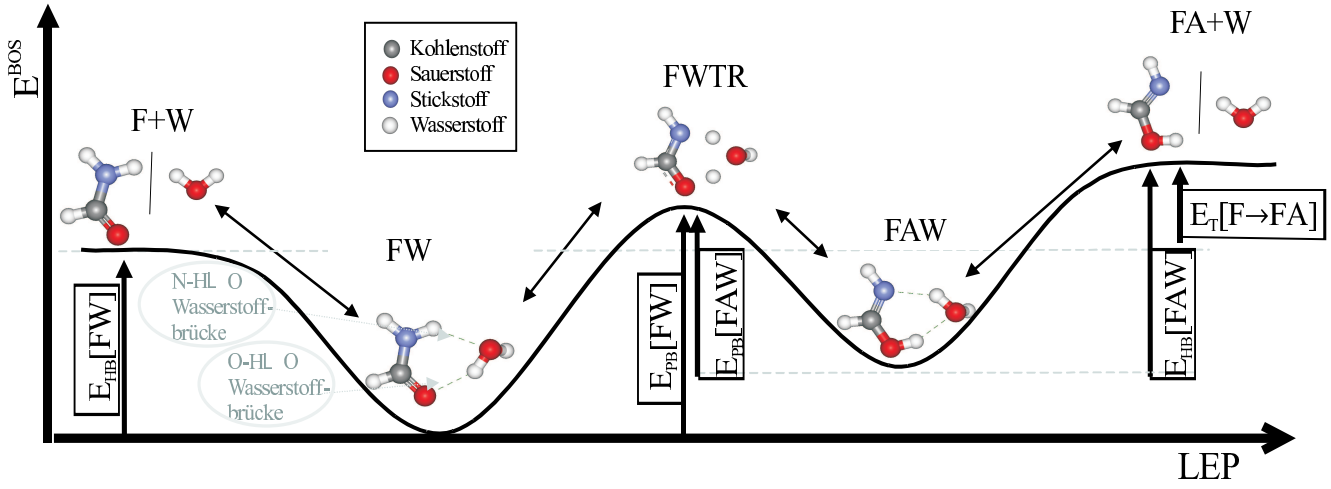


Abbildung 4.2: Darstellung von Energetik und relevanten Strukturen im mittelstark wasserstoffbrückengebundenen Formamid-Wasser System: gezeigt werden die nicht WB-gebundenen Monomere, also Wasser (W), Formamid (F), Formamidsäure (FA), die WB-gebundenen Gleichgewichtsstrukturen (FW und FAW) und die Übergangsstruktur des Protonentransports (FWTR) (vgl. auch Abschnitt 4.1, 4.2). Hierbei wird der Wasserstoff vom Stickstoffatom zum Sauerstoffatom durch Austausch mit dem Wassermolekül übertragen. Die Abbildung stellt schematisch die Verhältnissmässigkeiten von Wasserstoffbrückenbindungsstärken ($E_{HB}[FW]$, $E_{HB}[FAW]$) Protonenbarrieren ($E_{PB}[FW]$, $E_{PB}[FAW]$) und Tautomerisierungsenergie ($E_T[F \rightarrow FA]$ dar.

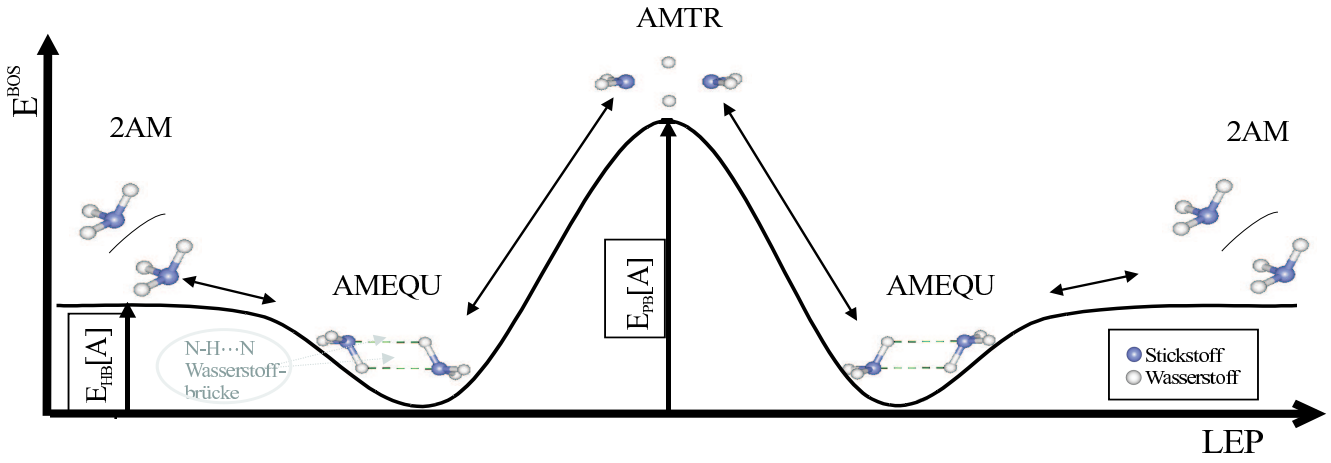


Abbildung 4.3: Darstellung von Energetik und relevanten Strukturen im mittelstark wasserstoffbrückengebundenen Ammonium-Dimer: gezeigt werden das nicht WB-gebundene Monomer (AM), die WB-gebundene Gleichgewichtsstruktur (AMEQU) und die Übergangsstruktur des Protonentransports (AMTR) (vgl. auch Abschnitt 4.1, 4.2). Die Abbildung stellt schematisch dar, dass die relative niedrige Wasserstoffbrückenbindungsstärke $E_{HB}[A]$ des Systems zu einer relativ hohen Protonenbarriere $E_{PB}[A]$ führt (vgl. auch Abschnitt 4.3).

tonenbarriere der selbsttätigen Tautomerisierung vom Formamid- zum Formamidsäure-Molekül wird durch eine niedrigere Barriere des doppelten Protonentransports im Formamid-Wasser System ersetzt [KIM et al. 1999]. Das Wassermolekül kann also eine vermittelnde, erleichternde Rolle bei der Tautomerisierung einnehmen. Die Reaktionsrate für die Tautomerisierung in Wasserlösung erhöht sich gegenüber der Reaktionsrate in der Gas-Phase. Das Formamid-Wasser System ist prototypisch für diese Funktionalität. Das Formamidsäure-Molekül wiederum bietet die Möglichkeit, eine Peptidbindung einzugehen und beinhaltet damit den einfachst möglichen Baustein eines Proteins. Das molekulare $N-C-O$ Rückgrat des Formamid-Moleküls kommt so auch in den DNA-Basen vor und damit kann die Tautomerisierung von Formamid als Modell für die Tautomerisierung in diesen Systemen dienen [BELL et al. 1991].

Das Formamid-Wasser System ist somit von seiner biologischen Bedeutung her zweifellos das Wichtigste der im Rahmen dieser Diplomarbeit untersuchten Systeme. Gelingt es einer ab-initio Simulation, dieses System korrekt zu beschreiben, wird sie aus obigen Gründen aller Vorraussicht nach auch bei der Beschreibung von Protontransfermechanismen in grösseren, komplizierteren Biomolekülsystemen, beispielsweise in Proteinen, nicht versagen.

Die Untersuchung des Protonentransports im $N-H\cdots O$ gebundenen Ammonium-Dimer (vgl. auch Abb. 4.3) dient der Erweiterung der Studie auf schwach WB-gebundene Systemen, der Protonentransport im Ammonium-Dimer hat eher akademische Bedeutung.

4.2 Vorüberlegungen zu den Mechanismen des Protonentransportes

Die naheliegenste und auch wichtigste Frage im Zusammenhang mit dem Protonentransport ist die Frage danach, wie das Proton die Bindung mit dem Donor verlassen kann, um dann eine Bindung mit dem Akzeptor einzugehen. Die anfängliche (weil naheliegenste) Vorstellung im Rahmen dieser Diplomarbeit war hierbei, dass das vergleichsweise leichte Proton durch thermische Anregung von der zur Bindung mit dem Donor gehörigen Potentialmulde in eine entsprechende Potentialmulde, die zur Bindung mit dem Akzeptor gehört „hüpft“, bzw. in sie hinübertunnelt, wobei der Rest des Molkülsystems strukturell relativ unverändert bleibt. Es hat sich aber gezeigt das diese Vorstellung für keines der im Rahmen dieser Diplomarbeit untersuchten Systeme zutrifft.

Abbildung 4.4 zeigt am Beispiel von Malonaldehyd die für den Protonentransport notwendigen Strukturänderungen: bewegt sich das Proton, ausgehend von der wasserstoffbrückengebunden Gleichgewichtslage, in der es an den Donor gebunden ist auf den Akzeptor zu, ohne das sich dabei an der Struktur im Rückgrat des Moleküls etwas ändert, so „prallt“ das Proton am Akzeptor ab, d.h., es kann keine Bindung mit dem Akzeptor eingehen, da sich kein entsprechendes Minimum der Born-Oppenheimer-Oberfläche ergibt.

Es muss vielmehr das Proton durch ein synchrones Zusammenspiel von Strukturänderungen im gesamten Molekülsystem von der Bindung mit dem Akzeptor in die Bindung mit dem Akzeptor “hinübergetragen“ werden, bzw. die schweren Atome müssen sich so arrangieren, dass dem Proton die Möglichkeit gegeben wird, sich in ein zur Bindung mit dem Akzeptor gehöriges lokales Minimum der Born-Oppenheimer-Oberfläche zu begegeben. Der Grund hierfür liegt in der elektronischen Struktur. Für den Protonentransport muss die chemische Bindung mit dem Donor gebrochen werden und eine chemische Bindung mit dem Akzeptor aufgebaut werden. Dies zieht natürlich eine komplette Umstrukturierung der Bindungsordnungen im gesamten Molekülsystem mit sich, da die chemische Sättigung erhalten bleiben muss.

So werden beispielsweise beim symmetrischen, intramolekularen Protonentransport in Malonaldehyd die C=O Doppelbindungen zu C-O Einzelbindungen und umgekehrt. Selbiges muss mit den C=C Doppelbindungen passieren. (vgl. auch Abb. 4.1 und Abb. 4.11). Beim intermolekularen Protonentransport im doppelt wasserstoffbrückengebundenen Formamid-Wasser Komplex muss zusätzlich zum „Umklappen“ der Bindung von O-C zu N-C aus diesem Grund natürlich auch, wenn an einer Stelle eines der beteiligten Moleküle ein Proton akzeptiert wird, synchron an anderer Stelle eines abgegeben werden (vgl. auch Abb. 4.2 und Abb. 4.11). Das Gleiche gilt für den Protonentransport im Ammonium-Dimer, auch hier müssen die beiden Protonen synchron transportiert werden (vgl. auch Abb. 4.3 und Abb. 4.11). Protonentransport ist also ein multidimensionaler, korrelierter Mechanismus. In der Reaktionskoordinate ist nicht nur die Bewegung des leichten Protons enthalten, sondern auch die Bewegung bzw. Umstrukturierung der schweren Atome des molekularen Rückgrats.

Eine wichtige praktische Frage, die sich auch im Rahmen dieser Diplomarbeit bei der Analyse der Systeme gestellt hat, ist nun, wie die Übergangsstrukturen des Protonentransportes gefunden werden können, wenn doch der Protonentransport ein multidimensionaler, korrelierter Mechanismus ist und man den Übergangszustand beispielsweise nicht einfach aus dem Abtasten der Born-Oppenheimer-Oberfläche entlang einer einzelnen internen Koordinate (beispielsweise des Proton-Donor Abstandes) ermitteln kann. Für die Systeme Malonaldehyd und Ammonium-Dimer kann der Übergangszustand noch mit Hilfe einer „normalen“ Strukturoptimierung gefunden werden, da diese Systeme spiegelsymmetrisch an der Übergangsebene sind. Die Strukturoptimierung muss bei diesen Systemen mit einer die Symmetrie des Übergangszustandes erfüllenden

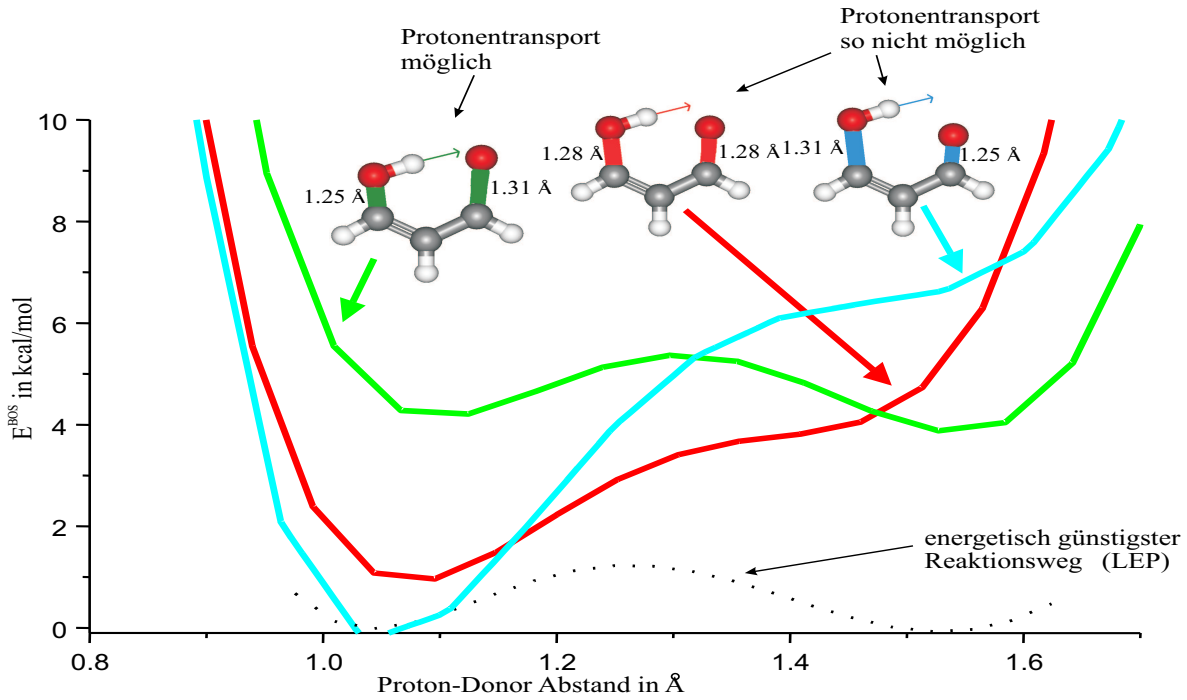


Abbildung 4.4: Protonentransport ist ein korrelierter, multidimensionaler Mechanismus (vgl. auch Abschnitt 4.2): die Abbildung zeigt die mit dem PBE-Funktional berechnete Born-Oppenheimer-Oberfläche entlang der durch Proton und Donor aufgespannten Richtung für drei verschiedene**, festgehaltene** Restkonfigurationen des Moleküls (festgehalten meint, dass keine strukturelle Relaxation erlaubt wurde). Der blau markierte Verlauf der Born-Oppenheimer-Oberfläche gehört zu der WB-gebundenen Gleichgewichtsstruktur, in der das Proton an den Donor gebunden ist. Die zum rot markierten Verlauf gehörende Struktur entspricht der blauen, bis auf die Veränderung, dass hier die rückwärtigen C-O-Bindungslängen von Donor und Akzeptor gleichgesetzt sind. Bei der zum grün markierten Verlauf gehörenden Restkonfiguration sind die rückwärtigen C-O-Bindungslängen von Donor und Akzeptor gegenüber der ersten Restkonfiguration vertauscht, d.h. die C-O-Bindungslänge am Donor entspricht jetzt einer C=O-Doppelbindungslänge und die am Akzeptor entspricht einer C-O-Einzelbindungslänge. Nur für diese Restkonfiguration ergibt sich ein zweites lokales Minimum entlang der Proton-Donor-Streckkoordinate. Die C-C und C=C Bindungslängen wurden nicht verändert, deswegen ergibt sich für die grüne Restkonfiguration ein symmetrischer Verlauf der Born-Oppenheimer-Oberfläche.

Struktur initiiert werden, dann konvergiert sie gegen den Übergangszustand, denn ein Verlassen der Übergangsebene während der Strukturoptimierung käme einem Symmetriebruch gleich und ist deshalb nicht möglich. Der Übergangszustand des Protonentransports im Formamid-Wasser System hat allerdings keine solche Symmetrie und deswegen musste hier anders vorgegangen werden. Aus dieser Not entstand die in Abschnitt 3.3.2 beschriebene automatisierte Suche des Übergangszustandes einer chemischen Reaktion.

4.3 Vorüberlegungen zum tendenziellen Zusammenhang zwischen WBB-Stärke und Protonenbarriere

Tendenziell führen hohe Wasserstoffbrückenbindungsstärken zu niedrigen Protonenbarrieren und umgekehrt niedrige Wasserstoffbrückenbindungsstärken zu hohen Protonenbarrieren. Die Wasserstoffbrücke erleichtert den Protonentransport, da sie die chemische Bindung zwischen Donor und Proton schwächt und je nach ihrer Stärke eine chemische Bindung zwischen Proton und Akzeptor initiiert.

Im Grenzfall einer sehr schwachen WBB-Stärke muss das Proton erst komplett vom Donor dissoziieren um dann mit dem Akzeptor eine chemische Bindung eingehen zu können. Im Grenzfall sehr starker Wasserstoffbrückenbindungen liegen die Nullpunktskorrekturen für die Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion des Protonentransportes im Bereich der klassischen statischen Protonenbarriere oder sind gar grösser. In solchen Systemen muss die Reaktionskoordinate voll quantenmechanisch betrachtet werden. Im Falle symmetrischer Systeme ist das Proton dann u.U. komplett zwischen Donor und Akzeptor delokalisiert und an beide Seiten gleichermassen stark gebunden [PERRIN und NIELSON 1997].

4.4 Vorgehensweise bei der Untersuchung der Systeme

Es wurden zunächst für die jeweiligen Systeme mit Hilfe der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Strukturoptimierungsmethode die Gleichgewichtsstrukturen für die nicht WB-gebundenen Monomere (MNB, F, W, FA, AM) für die WB-gebundenen Systeme (MEQU, FW, FAW, AMEQU) ermittelt. Anschliessend wurden die Übergangsstrukturen des Protonentransports ermittelt (MTR, FWTR, AMTR). Diese ergaben sich beim Malonaldehyd-Molekül und beim Ammonium-Dimer aus Symmetrieüberlegungen (vgl. auch Abschnitt 4.2), für das Formamid-Wasser-System wurde das in Abschnitt 3.3.2 beschriebene Verfahren verwendet.

Aus den zu den Strukturen gehörenden Gesamtenergien konnten die Wasserstoffbrückenbindungsstärken

$$E_{HB}[M] = E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{MNB}) - E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{MEQU}) \tag{4.1}$$

$$E_{HB}[FW] = E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_F) + E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_W) - E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{FW}) \tag{4.2}$$

$$E_{HB}[FAW] = E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{FA}) + E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_W) - E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{FAW}) \tag{4.3}$$

$$E_{HB}[A] = 2E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{AM}) - E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{AMEQU}) \tag{4.4}$$

und die Protonenbarrieren

$$E_{PB}[M] = E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{MTR}) - E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{MEQU}) \tag{4.5}$$

$$E_{PB}[FW] = E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{FWTR}) - E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{FW}) \tag{4.6}$$

$$E_{PB}[FAW] = E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{FWTR}) - E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{FAW}) \tag{4.7}$$

$$E_{PB}[A] = E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{AMTR}) - E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_{AMEQU}) \tag{4.8}$$

berechnet werden.

Die Tautomerisierungsenergie des Formamidmoleküls ergab sich aus:

$$E_T[F \rightarrow FA] = E_g^{\mathbf{BOS}}(X_{FA}) - E_g^{\mathbf{BOS}}(X_F). \tag{4.9}$$

An den Gleichgewichtslagen wurden dann durch das in Abschnitt 3.3.3 beschriebene Verfahren die Eigenspektren ermittelt, woraus sich nach Gl. 2.92 die klassischen Arrhenius-Faktoren und nach Gl. 2.103 die Nullpunktskorrekturen berechnen liessen und ausserdem konnten nach Gl. 2.96 die temperaturabhängigen Proton-Transferraten im Rahmen der *semi-quantenemechanischen harmonischen Transition State Theorie* berechnet werden.

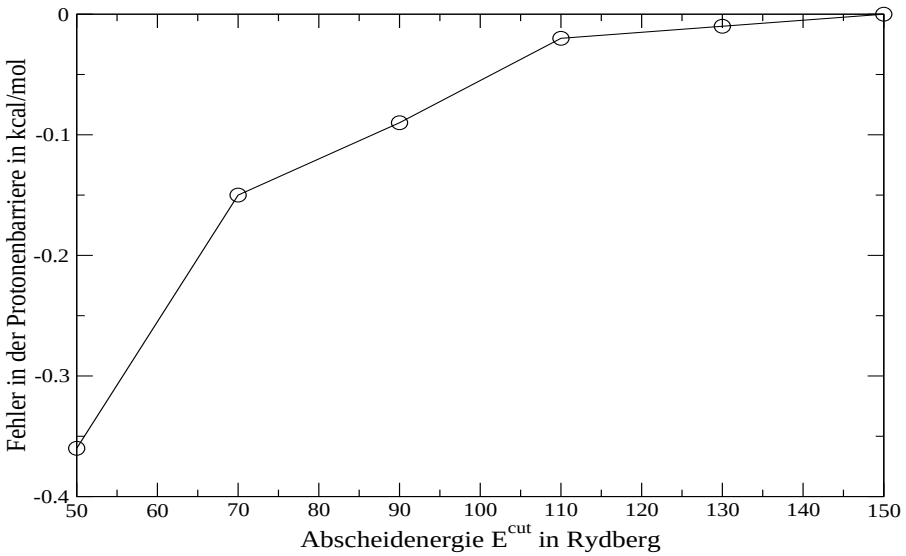


Abbildung 4.5: Konvergenz der Protonenbarriere von Malonaldehyd hinsichtlich der Abschneidenergie (PBE-Rechnung) (vgl. auch Abschnitt 4.5.1): als Referenzwert wurde die Protonenbarriere für die Abschneideenergie $E^{cut} = 150$ Rydberg verwendet. Der Plot zeigt, dass der Fehler für die Abschneideenergie $E^{cut} = 90$ Rydberg bei 0.1 kcal/mol liegt.

4.5 Konvergenzbetrachtung und Fehlerabschätzung

Um etwaige Fehler in der Energetik, den Bindungslängen und den Eigenfrequenzen der untersuchten Systeme in signifikanter Weise der Näherung im Austauschkorrelationsfunktional zuordnen zu können, muss gewährleistet sein, dass alle anderen Fehlerquellen entsprechend klein gehalten werden. Als Kriterium wird hier angesetzt, dass diese Fehler um mindestens eine Grössenordnung kleiner sind.

Um bei der Beschreibung von WB-gebundenen Systemen die Kriterien der chemischen Genauigkeit zu erfüllen, muss ein Verfahren die Protonenbarrieren und WBB-Stärken der Systeme allesamt mit einer Abweichung von höchstens einem kcal/mol zum tatsächlichen Wert angeben. Will man also Aussagen darüber machen, ob das Verfahren die chemische Genauigkeit bei der Beschreibung von Protonentransport und/oder Wasserstoffbrücken erreicht oder nicht, muss man den Fehler innerhalb des Verfahrens deshalb auf die Grössenordnung von 0.1 kcal/mol reduzieren.

Neben dem Pseudopotentialkonzept bleiben diesbezüglich nur die unzureichende Vollständigkeit des Basissatzes und die unphysikalische Wechselwirkung benachbarter Superzellen als Fehlerquelle (vgl. auch Abschnitt 3.1). Es sind also als Konvergenzparameter die Abschneideenergie und die Superzellengrösse zu untersuchen.

4.5.1 Konvergenz hinsichtlich der Vollständigkeit des Basissatzes

Abbildung 4.5 zeigt am Beispiel von Malonaldehyd, dass bei Verwendung einer Abschneideenergie von 90 Rydberg der durch die Unvollständigkeit der Basis verursachte Fehler in den statischen Energiedifferenzen in der Grössenordnung von 0.1 kcal/mol liegt, diese Basisgrösse erfüllt also für das Bespiel Malonaldehyd die oben genannten Anforderungen an die Genauigkeit. Natürlich muss eine solche Konvergenzuntersuchung prinzipiell für jedes System durchgeführt werden. Deswegen wurden für alle Systeme jeweils Vergleichsrechnungen mit einer Abschneideenergie von 70 Rydberg durchgeführt. Der Unterschied der in dieser verkleinerten Basis ermittelten Protonenbarrieren und Wasserstoffbrückenbindungsstärken zu denen der 90 Rydberg Basis lag für alle Systeme in der Grössenordnung von 0.1 kcal/mol, die im Rahmen dieser Diplomarbeit untersuchten Systeme zeigen also allesamt ähnliches Konvergenzverhalten bezüglich der Basisgrösse.

Abbildung 4.6 zeigt, dass der durch die 90 Rydberg Basis verursachte Fehler in den Bindungslängen in jedem Fall kleiner als 0.01 Å ist. Der Fehler in der Berechnung des Proton-Donor Abstandes im intramolekular wasserstoffbrückengebundenen

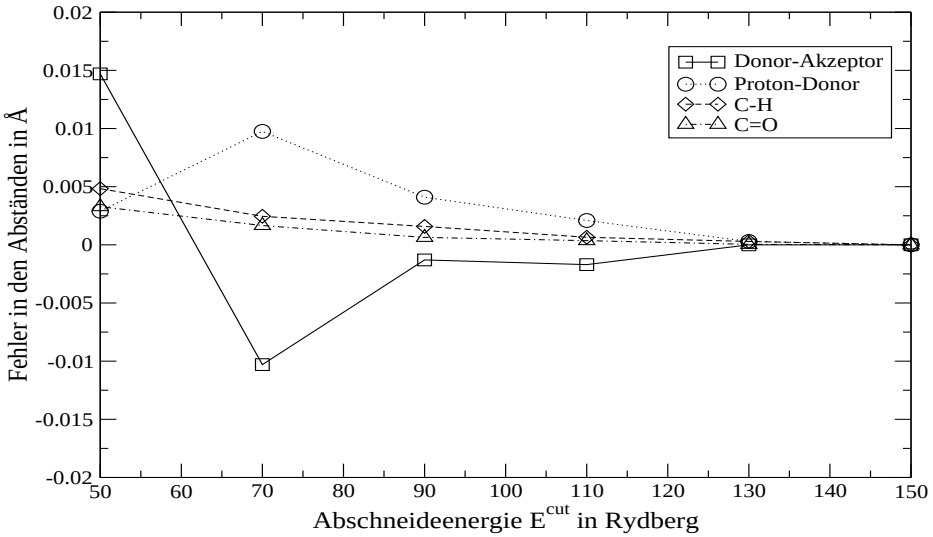


Abbildung 4.6: Konvergenz einiger Bindungslängen bzw. Abstände hinsichtlich der Abschneidenergie in Malonaldehyd (PBE-Rechnung) (vgl. auch Abschnitt 4.5.1): als Referenzwert wurden jeweils die Werte für die Abschneideenergie $E^{cut} =$ 150 Rydberg verwendet. Der Plot zeigt, dass der Fehler für die Abschneideenergie $E^{cut} = 90$ Rydberg bei 0.005 Å liegt, was den Proton-Donor Abstand angeht und bei 0.001 Å, was die anderen Abstände angeht.

Malonaldehyd unter Verwendung des PBE-Funktionals beträgt ungefähr 0.005 Å (wohlgemerkt der Fehler innerhalb der Methode, nicht der Fehler des PBE-Funktionals) und gibt eine gute obere Schranke, denn das Proton ist dort aufgrund der vergleichsweise niedrigsten Protonenbarriere am schwierigsten zu lokalisieren. Der Fehler für die anderen Bindungslängen liegt bei etwa 0.001 Å. Aus dem Fehler in den Bindungslängen lässt sich der Fehler in den Bindungswinkeln abschätzen. Er ist kleiner als 0.1°. Der Fehler in den Frequenzen wurde anhand des Unterschiedes zwischen einem Spektrum für 90 Rydberg und einem Spektrum für 110 Rydberg abgeschätzt. Der maximale Unterschied in den Frequenzen betrug hier 8 cm^{-1} (in einer $C-H$ Streckschwingung), der hier verursachte Fehler in den Frequenzen liegt also in der Grössenordung von 10 cm^{-1}. Über das gesamte Spektrum betrachtet ist der Fehler in den Frequenzen hier $< 1\%$.

Aufgrund obiger Konvergenzbetrachtungen wurde für alle Berechnungen eine Abschneideenergie von 90 Rydberg verwendet.

4.5.2 Konvergenz hinsichtlich der Superzellengrösse

Um die passenden Superzellengrössen zu finden, also Superzellengrössen, bei denen der Fehler in der Energetik in der Grössenordnung von 0.1 kcal/mol liegt, wurden die Superzellen zunächst der Geometrie der jeweiligen zu berechnenden Systeme angepasst und dann so lange vergrössert, bis die gewünschte Konvergenz in Protonenbarriere bzw. Wasserstoffbrückenbindungsstärke bezüglich der Superzellengrösse erreicht war.

Hierbei hat sich herausgestellt, dass bei der Berechnung von Wasserstoffbrückenbindungsstärken grössere Abstände zwischen den Atomen benachbarter Superzellen verwendet werden müssen, als bei der Berechnung von Protonenbarrieren. Das liegt daran, dass für die Wasserstoffbrückenbindungsstärken auch die Gesamtenergie der nicht wasserstoffbrückengebundenen Monomere berechnet werden muss und die von den nicht WB-gebundenen Monomeren ausgebildeten elektrostatischen Dipole (die ja letztendlich für die Wasserstoffbrückenbindung verantwortlich sind) benachbarter Superzellen recht stark miteinander wechselwirken, bzw. kooperieren (vgl. auch Abb. 4.7 und 4.8). In den WB-gebundenen Systemen schirmen sich die Dipole einer Superzelle gegenseitig ab (bzw. die Dipolachsen verkürzen sich) und deswegen ist diese Wechselwirkung dort nicht so stark.

Als Faustregel für die Berechnung von Protonenbarrieren bzw. wasserstoffbrückengebundenen Gleichgewichtsstruktu-

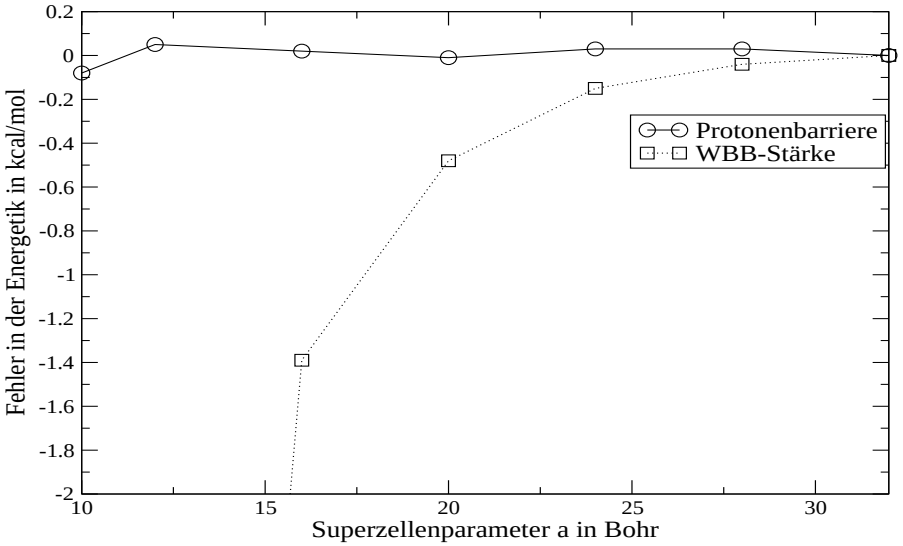


Abbildung 4.7: Konvergenz von Protonenbarriere und Wasserstoffbrückenbindungsstärke von Malonaldehyd hinsichtlich der Superzellengrösse (vgl. auch Abschnitt 4.5.2): Die verwendeten Superzellengrössen für diese Konvergenzbetrachtung ergeben sich aus dem Parameter a zu [a,a-4 Bohr,a+2 Bohr]. Als Referenzwert wurden jeweils der Wert für die [32,28,24]-Bohr Superzelle verwendet. Die Rechnungen wurden mit einer Abschneideenergie von $E^{cut} = 70$ Rydberg ausgeführt. Der Wert der für die dann später zur Berechnung der WBB-Stärke verwendeten [22.8,12,18]-Bohr Superzelle lag um 0.1 kcal/mol über dem Referenzwert, der Wert der für die dann später zur Berechnung der Protonenbarriere verwendeten [16.8,12,18]-Bohr Superzelle lag innerhalb der Schwankungen um den Referenzwert, die in etwa das Ausmass von 0.05 kcal/mol haben.

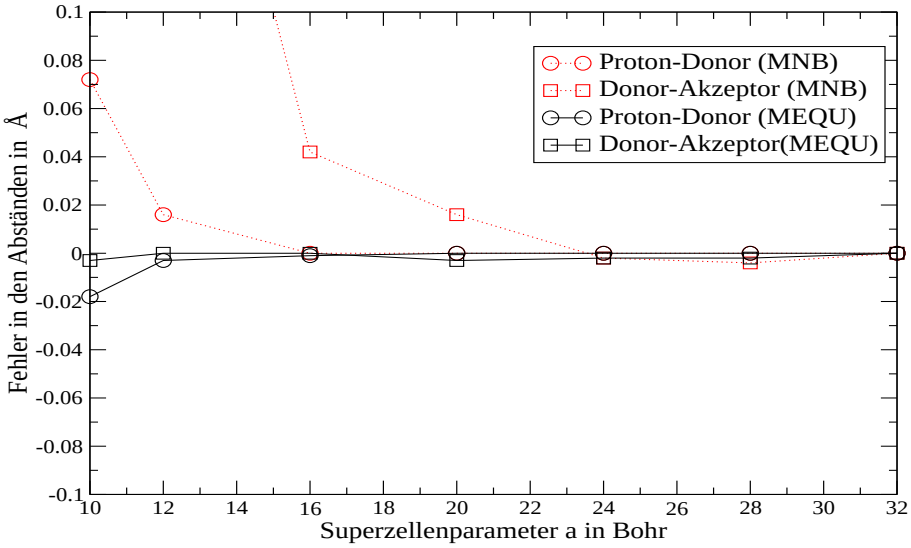


Abbildung 4.8: Konvergenz einiger Bindungslängen bzw. Abstände hinsichtlich der Superzellengrösse in Malonaldehyd (PBE-Rechnung) (vgl. auch Abschnitt 4.5.2): die verwendeten Superzellengrössen für diese Konvergenzbetrachtung ergeben sich aus dem Parameter a zu [a,a-4 Bohr,a+2 Bohr]. Als Referenzwert wurden jeweils der Wert für die [32,28,24]-Bohr Superzelle verwendet. Die Rechnungen wurden mit einer Abschneideenergie von $E^{cut} = 70$ Rydberg ausgeführt. Die Bindungslängen der WB-gebundenen Struktur (MEQU) konvergieren deutlich früher als die der nicht WB-gebundenen Struktur (MNB). Die Fehler in den Bindungslängen der für die dann später verwendeten [22.8,12,18]-Bohr bzw. [16.8,12,18]-Bohr Superzellen liegt in der Grössenordnung von 0.001 Å.

ren kann gelten, dass die Superzelle in etwa so gross sein muss, dass der kleinste Abstand zwischen Atomen aus zwei benachbarten Superzellen ca. 6 Åbeträgt. Für die Berechnung von Wasserstoffbrückenbindungstärken bzw. von Gleichgewichtsstrukturen der nicht WB-gebundenen System muss der Abstand entlang der Dipolachsen jedoch grösser sein.

Für die Berechnung der Protonenbarriere in Malonaldehyd wurde eine rechtwinklige $[16.8, 12, 18] - Bohr$ Superzelle verwendet, die Wasserstoffbrückenbindungsstärke wurde in einer rechtwinkligen $[22.8, 12, 18] - Bohr$ Superzelle berechnet. Sowohl Protonenbarriere als auch Wasserstoffbrückenbindungsstärke im Formamid-Wasser Komplex wurden in einer rechtwinkligen $[24, 12, 18] - Bohr$ Superzelle berechnet. Für die Berechnung von Wasserstoffbrückenbindung und Protonenbarriere im Ammonium-Dimer wurde eine $[21, 18, 14.5] - Bohr$ Superzelle verwendet.

Der durch eine zu kleine Superzelle verursachte Fehler in den Bindungslängen liegt in der Grössenordnung 0.001 Å, der in den Bindungswinkeln ist $< 0.1°$. Durch die unphysikalische Wechselwirkung mit den Nachbarzellen kann es für die nicht-gebundenen Monomere dazu kommen, dass sich die Rotationsmoden des Gesamtmoleküls in den unteren Abschnitt des Frequenzspektrums bis etwa 200 cm^{-1} mischen (vgl. auch Abbildung 4.17). Somit sind die Eigenfrequenzen bis etwa 200 cm^{-1} nicht verlässlich. Oberhalb von 200 cm^{-1} ist der durch die zu kleine Superzelle verursachte Fehler aber in der Grössenordnung des durch die zu geringe Abschneideenergie verursachten Fehlers von ca. 1%.

4.6 Vergleich mit quantenchemischen Methoden

Um Aussagen über die Genauigkeit der verwendeten Funktionale machen zu können, müssen möglichst exakte Vergleichswerte vorhanden sein. Als Vergleichswerte wurden Ergebnisse quantenchemischer Methoden aus der Literatur verwendet. Auf die quantenchemischen Methoden wurde bereits in Abschnitt 2.2.3 kurz eingegangen. Häufig verwendete und i. A. als die am exaktesten geltenden quantenchemischen Methoden sind die CISD(T)-Methode und die CCSD(T)-Methode. Etwas ungenauer ist die MP2-Methode, der HF-Ansatz ist definitionsgemäss die ungenaueste quantenchemische Methode.

Im Zusammenhang mit der Bestimmung von Wasserstoffbrückenbindungstärken muss der Vollständigkeit halber erwähnt werden, dass die CI-Methode hier ungeeignet ist, da die Behandlung der Merfachanregungen von Elektronen innerhalb dieses Ansatzes beim Vergleich von isolierten Monomeren zu gebundenen Dimeren nicht konsistent ist [SCHEINER 1997]. Den Ansatz, dieses sogennante *size-consistency*-Problem der CI-Methode mit Hilfe einer harmonischen Näherung zu lösen, nennt man QCI bzw. QCISD.

Quantenchemische Methoden werden i.A. zusammen mit lokalisierten Basissätzen verwendet. Lokalisierte Basissätze basieren auf den atomaren Orbitalen, welche durch eine gewisse Anzahl von Gaussfunktionen dargestellt werden. Die einfachste Form von lokalisierten Basisfunktionen enthalten hierbei einfach nur die atomaren Orbitale. Um mehr Flexibilität bei der Darstellung der Orbitale zu erhalten, kann jedes einzelne atomare Oribtal in zwei (Beispiele: DZ-Basissatz, 6-31G-Basissatz) oder drei (Beispiele: 6-311G-Basissatz) Orbitale aufgespalten werden. Um auch anisotrope Formen von Orbitalen im Basissatz enthalten zu haben, müssen die Orbitale polarisiert werden (Beispiele: DZP-Basissatz, 6-311G(d,p)-Basissatz), das geschieht durch Hinzunahme von Hilfsorbitalen (p-Orbitale polarisieren die s-Orbitale, d-Orbitale polarisieren die p-Orbitale u.s.w.). Um die Rechnungen zugänglicher für die Beschreibung von Elektronenkorrelation zu machen, werden sogenannte „korrelationskonsistente“ Basissätze verwendet (Beispiel: cc-pVDZ-Basissatz, cc-pV5Z-Basissatz). Es ist in der Literatur allgemein akzeptiert, das Wasserstoffbrückenbindungsstärken und Protonenbarrieren stark mit dem verwendeten lokalisierten Basissatz variieren, also sehr aufwendige Basissätze notwendig sind um sie exakt zu beschreiben [BARONE und ADAMO 1996, KIM et al. 1999, TSUZUKI und LÜTHI 2001, SADHUKHAN et al. 1999].

Natürlich wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit darauf geachtet, immer die hinsichtlich der Methode und des Basissatzes exaktesten Literaturwerte als Vergleichswerte zu verwenden.

Da die CISD(T)- und die CCSD(T)-Methode in Verbindung mit der Verwendung der hier nötigen grossen Basissätze selbst für kleine Systeme oft zu aufwendig für eine Strukturoptimierung sind, wurden die zugrundeliegenden Gleichgewichtsstrukturen für diese Methoden oft mit einer ungenaueren Methode (MP2) und einem kleineren Basissatz berechnet. Die für diese Diplomarbeit herangezogenen MP2-Vergleichsstrukturen sind daher nicht als wirklich exakte Werte zu verstehen, sondern als Vergleichswerte, mit deren Hilfe die wesentlichen Trends der Studie aufgezeigt werden können. Selbiges gilt für die MP2-Spektren.

4.6.1 Übersicht der verwendeten Referenzwerte aus quantenchemischen Methoden

Malonaldehyd

- Wasserstoffbrückenbindungsstärke: CCSD(T)-Ansatz mit DZP-Basissatz [BARONE und ADAMO 1996] als beste Schätzung, MP2-Ansatz mit DZP-Basissatz zur Einstufung der Qualität des MP2-Ansatzes [BARONE und ADAMO 1996]

- Protonenbarriere: CCSD(T)-Ansatz mit DZP-Basissatz [BARONE und ADAMO 1996], MP2-Ansatz mit DZP-Basissatz zur Einstufung des MP2-Ansatzes [BARONE und ADAMO 1996]

- Strukturen: MP2-Ansatz mit 6-311G(d,p)-Basissatz [BARONE und ADAMO 1996]

- Frequenzen: MP2-Ansatz mit 6-311G**-Basissatz [BENDERSKII et al. 2000]

Formamid-Wasser

- Wasserstoffbrückenbindungsstärke: CCSD(T)-Ansatz mit cc-pV5Z-Basissatz [TSUZUKI und LÜTHI 2001], MP2-Ansatz mit cc-pV5Z-Basissatz zur Einstufung der Qualität des MP2-Ansatzes [TSUZUKI und LÜTHI 2001]

- Protonenbarriere: CISD(Full)-Ansatz mit cc-pVDZ-Basissatz [WANG et al. 1991], MP2-Ansatz mit cc-pVDZ-Basissatz zur Einstufung der Qualität des MP2-Ansatzes [WANG et al. 1991]

- Strukturen: QCISD-Ansatz mit 6-31G(d,p)-Basissatz [BELL et al. 1991]

- Frequenzen: MP2-Ansatz mit 6-31G(d,p)-Basissatz [BELL et al. 1991]

Ammonium-Dimer

- Wasserstoffbrückenbindungsstärke: MP2-Ansatz mit 6-31G(2d,1p)-Basissatz [SCHEINER 1997]

- Protonenbarriere: kein Vergleichswert vorhanden

- Strukturen: MP2-Ansatz mit 6-31G(2d,1p)-Basissatz [SCHEINER 1997]

- Frequenzen: kein Vergleichswert vorhanden

4.7 Energetik

4.7.1 Verhalten von PBE und PBE-LDA in der Berechnung von Wasserstoffbrückenbindungsstärken

Abbildung 4.9 zeigt die mit dem PBE- und dem PBE-LDA-Funktional berechneten Wasserstoffbrückenbindungsstärken im Vergleich mit Literaturwerten. Über diesen Vergleich lässt sich abschätzen, ob die jeweiligen Funktionale in der Lage sind, die WBB-Stärke über das breite Spektrum der im Rahmen dieser Diplomarbeit untersuchten Systeme richtig zu beschreiben:

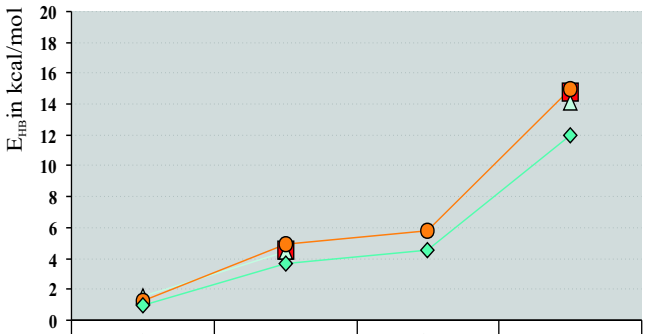
- Die berechneten Wasserstoffbrückenbindungsstärken für das PBE-Funktional zeigen recht gute Übereinstimmung mit den MP2-Resultaten und auch mit den besten Schätzungen aus quantenchemischen Rechnungen. Die Abweichungen sind hier kleiner als 1 kcal/mol. Damit bestätigt sich für die im Rahmen dieser Diplomarbeit untersuchten Systeme, dass das PBE-Funktional die Wasserstoffbrückenbindungsstärken innerhalb der durch die *chemische Genauigkeit* festgelegten Grenzen exakt beschreibt.

- Das PBE-LDA-Funktional zeigt eine signifikante Unterschätzung der WBB-Stärken und erreicht im Gegensatz zum PBE-Funktional hier keine chemische Genauigkeit.

4.7.2 Verhalten von PBE und PBE-LDA in der Berechnung von Protonenbarrieren

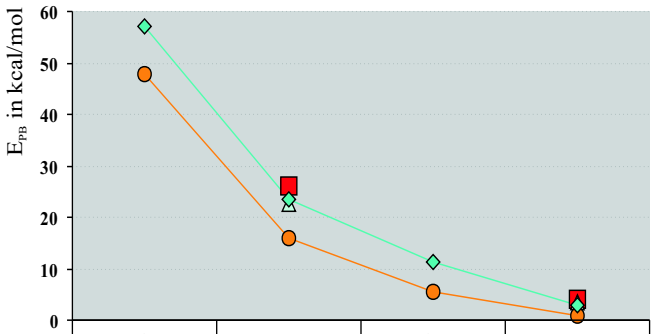
Die statischen Protonenbarrieren spielen, unter dem quantitativen Gesichtspunkt der Proton-Transferrate betrachtet, die wichtigste Rolle beim Protonentransport. Der Vergleich der mit dem PBE-Funktional und der mit dem PBE-LDA-Funktional berechneten statischen Protonenbarrieren mit Literaturwerten (vgl. auch Abbildung 4.10) zeigt:

- In den Systemen Malonaldehyd und Formamid-Wasser werden Protonenbarrieren durch das PBE-Funktional signifikant unterschätzt. Die für Malonaldehyd bestimmte PBE-Protonenbarriere von 0.8 kcal/mol stimmt hierbei gut mit der von [SADHUKHAN et al. 1999] im Rahmen eines lokalisierten cc-pVTZ-Basissatzes bestimmten DFT-PBE Protonenbarriere von 0.9 kcal/mol überein. Die für den Formamid-Wasser-Komplex bestimmte PBE-Protonenbarriere von 15.8 kcal/mol liegt im Trend der von [BELL et al. 1991] im Rahmen eines 6-31G(d,p)



	A	FW	FAW	M
beste Schätzung	-	4.5	-	14.8
MP2	1.5	4.4	-	14.1
PBE	1.3	4.9	5.8	15
PBE-LDA	1	3.7	4.5	12

Abbildung 4.9: Vergleich der ermittelten Wasserstoffbrückenbindungsstärken PBE- und das PBE-LDA Funktional mit Literaturwerten quantenchemischer Methoden (vgl. auch Abschnitt 4.7.1): Die Referenzen für die verwendeten Literaturwerte sind in Abschnitt 4.6.1 angegeben.ie Werte sind hier pro Wasserstoffbrücke angegeben, d.h für das Formamid-Wasser System und das Ammonium-Dimer jeweils $E_{HB}[FA]/2$, $E_{HB}[FAW]/2$,$E_{HB}[A]/2$.



	A	FW	FAW	M
beste Schätzung	-	26	-	4.2
MP2	-	22.5	-	3.4
PBE	47.8	15.8	5.5	0.8
PBE-LDA	57.1	23.5	11.3	3

Abbildung 4.10: Vergleich der ermittelten statischen Protonenbarrieren für das PBE- und das PBE-LDA Funktional mit Literaturwerten quantenchemischer Methoden (vgl. auch Abschnitt 4.7.2)

lokalisierten Basissatzes bestimmten DFT-BLYP Protonenbarriere von 16.9 kcal/mol (BLYP ist ein empirisches GGA-Funktional). Durch diese Diplomarbeit kann ausgeschlossen werden, dass die Unterschätzung der Protonenbarrieren auf einen unzureichenden Basissatz zurückzuführen ist.

- Das PBE-LDA-Funktional gibt in allen Systemen eine deutlich höhere Protonenbarriere als das PBE-Funktional. Für die Systeme Malonaldehyd und Formamid-Wasser führt das zu einer deutlichen Verbesserung der Schätzung für die Protonenbarriere. Die im Rahmen dieser Diplomarbeit für Malonaldehyd bestimmte PBE-LDA-Protonenbarriere von 3.0 kcal/mol liegt etwas unterhalb der von [TUCKERMAN und MARX 2001] angegebenen Protonenbarriere von 3.5 kcal/mol.

4.7.3 Verhalten von PBE und PBE-LDA in der Berechnung der Tautomerisierungsenergie von Formamid

Das PBE-Funktional liefert eine Tautomerisierungsenergie von 13.4 kcal/mol, das PBE-LDA Funktional liefert eine Tautomerisierungsenergie von 13.7 kcal/mol. Die beiden Funktionale liegen dabei etwas höher als die beste quantenchemische Schätzung von 11.4 kcal/mol (CISD, 6-31G(d,p)-Basissatz, [WANG et al. 1991]) und das MP2-Resultat mit 12.3 kcal/mol (cc-pVDZ-Basissatz, [WANG et al. 1991]).

4.8 Strukturen

4.8.1 Zusammenhang der durch die Wasserstoffbrückenbindung hervorgerufenen Strukturänderungen mit den Mechanismen des Protonentransports

Der Übergangszustand des Protonentransports ist dadurch gekennzeichnet, dass die transportierten Protonen gerade gleichermassen an Akzeptor und Donor gebunden sind und die in die Umstrukturierung des Systems involvierten Doppel- und Einzelbindungen zu partiellen Doppelbindungen (gewissermassen 1.5-Bindungen) werden (vgl. auch Abb. 4.11). Aus dem Blickwinkel der elektronischen Struktur betrachtet sind die Bindungen, die in den Gleichgewichtsstrukturen die Doppelbindungen bzw. die Bindung des Protons mit dem Donor ausmachen und somit dort zwischen den beteiligten Bindungspartnern lokalisiert sind, im Übergangszustand über das gesamte Molekülsystem delokalisiert. Ausser durch die Umordnung der chemischen Bindungen ist der Übergangszustand durch eine starke Annäherung von Donor und Akzeptor gekennzeichnet, welche sich auch in einer Stauchung entsprechender Bindungswinkel wiederspiegelt (vgl. auch Abb. 4.11 und Abb. 4.12).

Vor dem Hintergrund des Protonentransports lassen sich auch die Strukturänderungen von den nicht wasserstoffbrückengebundenen hin zu den wasserstoffbrückengebundenen Gleichgewichtslagen verstehen.

So kommt es hier zu einer Vergrösserung des Proton-Donor-Abstandes und zu einer Angleichung von Doppel- und Einzelbindungslängen, d.h. Doppelbindungslängen werden länger und Einzelbindungslängen werden kürzer (vgl. auch Abb. 4.11). Diese Effekte sind um so stärker, je stärker die Wasserstoffbrücke ist und lassen sich im Blick auf die elektronische Struktur durch eine teilweise Delokalisierung der an der Wasserstoffbrückenbindung bzw. am Protonentransport beteiligten Bindungen erklären. Die wasserstoffbrückengebundene Struktur ist also eine Zwischenstufe zwischen nicht wasserstoffbrückengebundener Struktur und Übergangsstruktur des Protonentransports. Wie im Ausmass der Angleichung von Einzel- und Doppelbindungslängen und der Dehnung der Proton-Donor-Bindung spiegelt sich die Stärke der Wasserstoffbrücke auch im Donor-Akzeptor-Abstand wieder, d.h. je stärker die Wasserstoffbrücke desto geringer der Donor-Akzeptor-Abstand.

4.8.2 Verhalten von PBE und PBE-LDA bei der Beschreibung von wasserstoffbrückengebundenen Gleichgewichts- und Übergangsstrukturen des Protonentransports

Eine ausführliche, tabellarische Gegenüberstellung der Strukturen für die verschiedenen Ansätze gibt es im Anhang (vgl. auch Tab. 6.3, 6.9, 6.5). Hier sollen lediglich die wesentlichen Trends im Verhalten der beiden Funktionale bei der Beschreibung von Gleichgewichts- und Übergangsstrukturen diskutiert werden:

- Das PBE-Funktional zeigt eine signifikante Unterschätzung des Donor-Akzeptor-Abstandes in den wasserstoffbrückengebunden Gleichgewichsstrukturen (vgl. auch Abb. 4.13). Es überdehnt die Proton-Donor-Bindung (vgl. auch Abb. 4.14) und unterschätzt den Unterschied zwischen Doppel- und Einzelbindungslängen (vgl. auch 4.15). Grundsätzlich und unabhängig von der Stärke der Wasserstoffbrücke neigt das PBE-Funktional dazu, Bindungslängen geringfügig zu überschätzen. Die beschriebenen Effekte der überschätzten Angleichung von Einzel- und Doppelbindungslängen und des Überdehnens der Proton-Donor-Bindung sind in ihrer Ausprägung jedoch abhängig von der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung, d.h., sie sind umso ausgeprägter, je stärker die Wasserstoffbrückenbindung ist. So beträgt beispielsweise die Differenz zwischen der C=O Doppelbindungslänge im sehr schwach intermolekular wasserstoffbrückengebundenen Formamid-Monomer (F) und der entsprechenden C-O Einzelbindungslänge im Formamidsäure-Monomer (FA) für das PBE-Funktional 0.132 Å, der MP2-Ansatz liefert hier als Vergleichswert eine geringere Differenz von 0.126 Å. Im mittelstark gebundenen Formamid-Wasser Komplex (FW,FAW) liefern beide Ansätze die gleiche Differenz von 0.098 Å. Im stark gebundenen Malonaldehyd (MEQU) liefert das PBE Funktional eine Differenz von 0.057 Å und der MP2-Ansatz jetzt eine grössere Differenz von 0.083 Å.

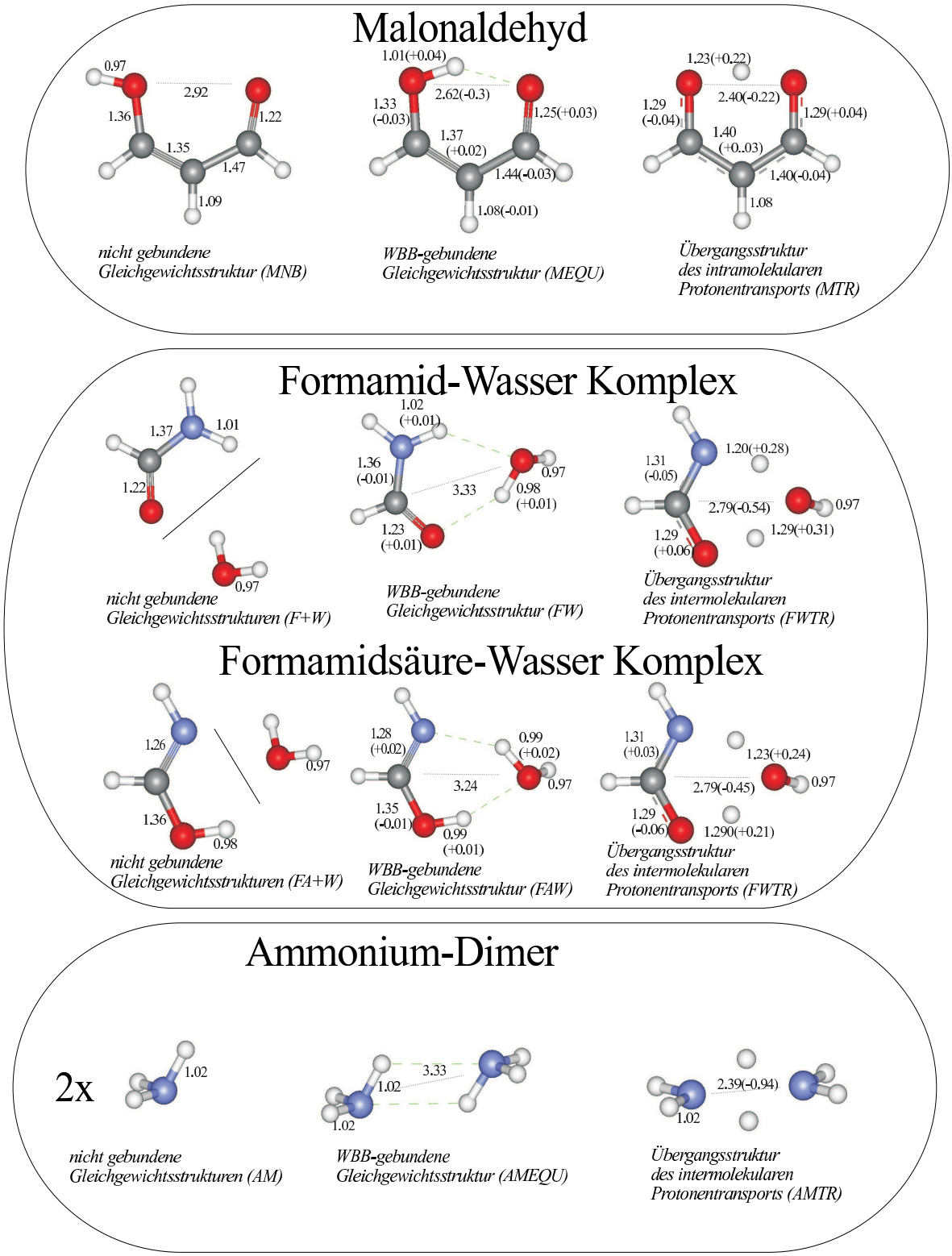


Abbildung 4.11: Änderungen in den Bindungslängen während des Protonentransportes (vgl. auch Abschnitt 4.8.1). Für diese Darstellung wurden PBE-LDA Strukturen verwendet.

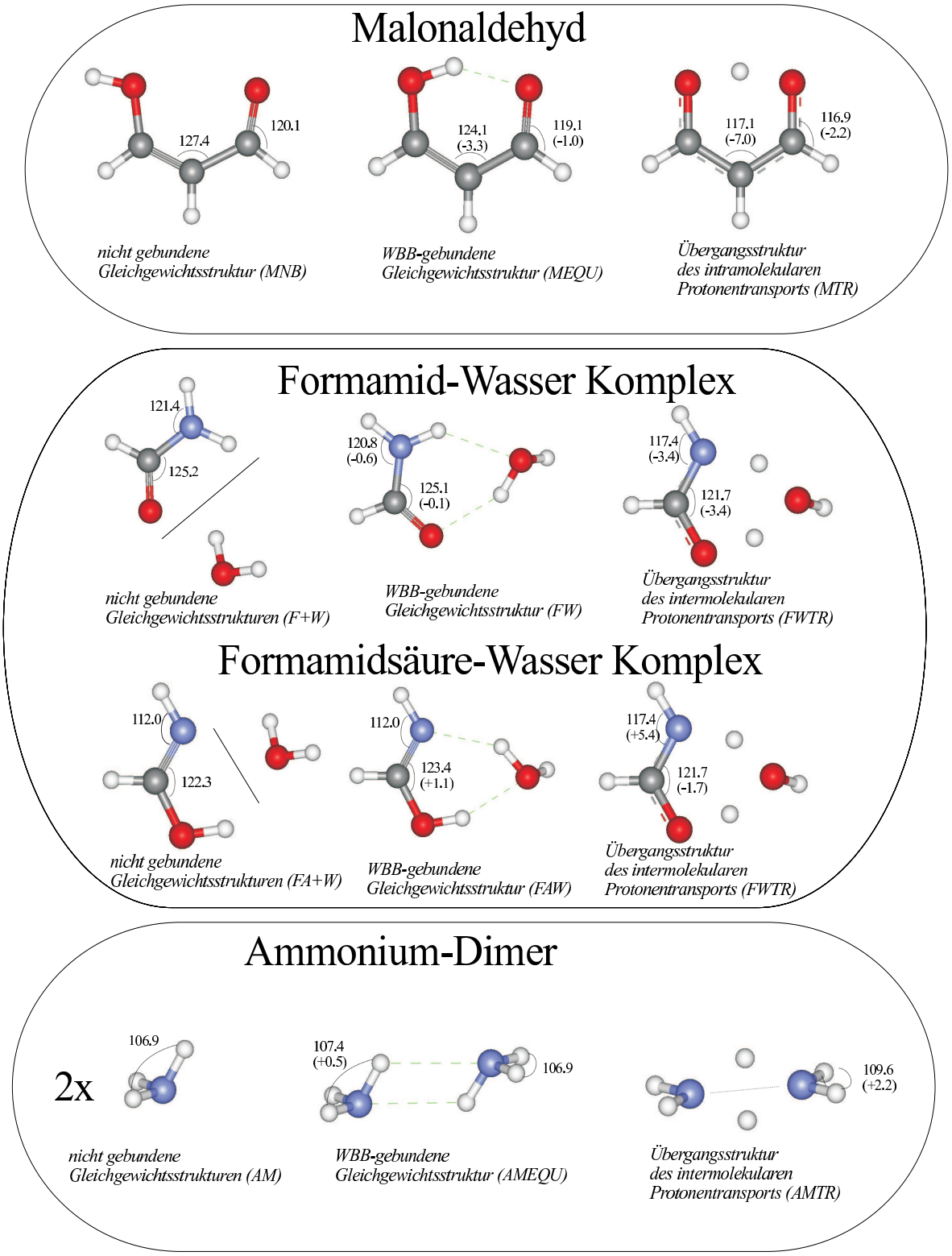
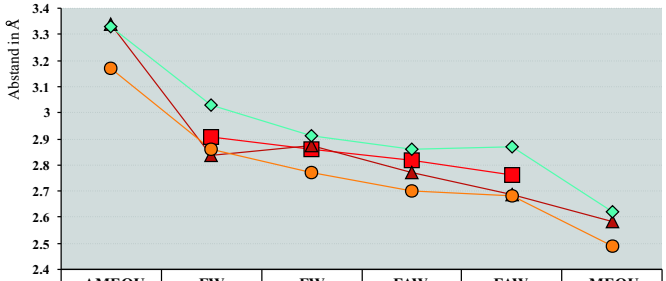


Abbildung 4.12: Änderungen in den Bindungswinkeln während des Protonentransportes (vgl. auch Abschnitt 4.8.1). Für diese Darstellung wurden PBE-LDA Strukturen verwendet.



	AMEQU (N-H...N)	FW (N-H…O)	FW (O-H…O)	FAW (O-H…N)	FAW (O-H…O)	MEQU (O-H..O)
QCISD	-	2.909	2.861	2.819	2.762	-
MP2	3.34	2.837	2.875	2.77	2.687	2.581
PBE	3.17	2.86	2.77	2.7	2.68	2.49
PBE-LDA	3.33	3.03	2.91	2.86	2.87	2.62

Abbildung 4.13: Vergleich der mit dem PBE- bzw, dem PBE-LDA Funktional bestimmten Donor-Akzeptor-Abstände mit quantenchemischen Referenzwerten (vgl. auch Abschnitt 4.8.2). Die durchgezogenen Linien sollen lediglich die Übersichlichkeit fördern und haben keine physikalische Bedeutung.

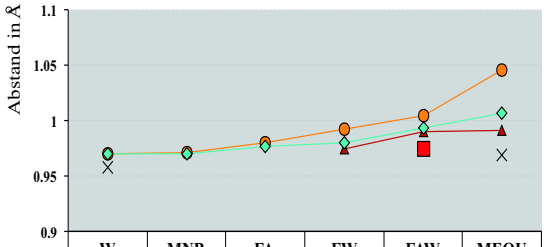
- Das PBE-LDA Funktional verhält sich umgekehrt zum PBE Funktional bzgl. des Proton-Akzeptor Abstandes in den wasserstoffbrückengenbundenen Gleichgewichtsstrukturen (vgl. auch Abb. 4.13), d.h., es überschätzt diese Grösse in signifikanter Weise. Die mit dem PBE-LDA Funktional bestimmten Proton-Donor Bindungslängen liegen zwischen denen für das PBE-Funktional und denen für die quantenchemischen Methoden (vgl. auch Abb. 4.14), das PBE-LDA Funktional liefert hier also bessere Werte, bzw. korrigiert das Überdehnen der Proton-Donor Bindung durch das PBE-Funktional teilweise. Es liefert im Vergleich zum PBE-Funktional unabhängig von der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung auf der einen Seite etwas kleinere Bindungslängen für die Bindungen, an denen Wasserstoff beteiligt ist (vgl. auch Strukturtabellen für die nicht gebundenen Monomere, Anhang 6.4) und auf der anderen Seite etwas grössere Bindungslängen für die N-C, O-C, C-C Einzelbindungen und damit auch eine grössere Differenz zwischen Einzel- und Doppelbindungslängen (vgl. auch 4.15). Der Vergleich mit den MP2-Strukturen zeigt, dass diese prinzipielle Überschätzung der Differenz zwischen Einzel- und Doppelbindungslängen innerhalb des PBE-LDA Funktionals sich mit zunehmender Wasserstoffbrückenbindungsstärke kompensiert (mit dem schon für das PBE Funktional beobachtetem rein von der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung abhängigem Effekt der überschätzten Angleichung zwischen Einzel- und Doppelbindung).

- Die Übergangstrukturen stimmen für die verschiedenen Ansätze besser überein, besonders, was den Donor-Akzeptor-Abstand angeht. Die beste Übereinstimmung für die drei verglichenen Ansätze zeigt sich für die an der Übergangsebene spiegelsymmetrische Übergangsstruktur von Malonaldehyd (vgl. auch Tab. 6.3) bzw., was den Vergleich zwischen PBE und PBE-LDA angeht, für die Übergangsstruktur des Ammonium-Dimers (vgl. auch Tab. 6.9). In der nicht an der Übergangsebene spiegelsymmetrischen Übergangsstruktur von Formamid-Wasser zeigen sich signifikante Abweichungen in den Abständen der Protonen zu den (vorherigen) Donor bzw. Akzeptoren, d.h in der „Aufteilung“ der Protonen zwischen (vorherigen) Donoren und Akzeptoren.

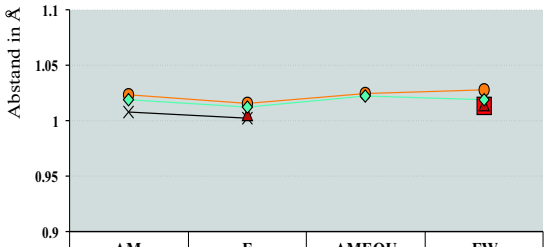
4.9 Eigenfrequenzen

4.9.1 Signifikante Änderungen im Schwingungsspektrum durch die Wasserstoffbrückenbindung und während des Protonentransports

Da die gesamte Struktur des Molekülsystems am Protonentransport und der Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist, ist auch das gesamte Schwingungsspektrum involviert. Die sich während des Protonentransports am stärksten ändernde Eigen-

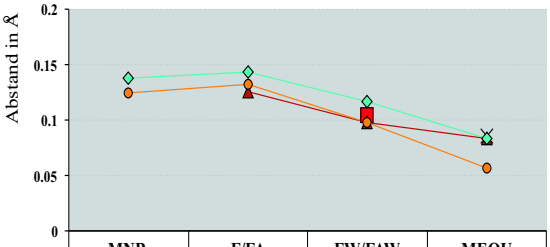


	W	MNB	FA	FW	FAW	MEQU
Exp	0.958	-	-	-	-	0.969
QCISD	-	-	-	-	0.974	-
MP2	-	-	-	0.974	0.99	0.991
PBE	0.97	0.971	0.98	0.992	1.004	1.046
PBE-LDA	0.97	0.97	0.977	0.98	0.993	1.007

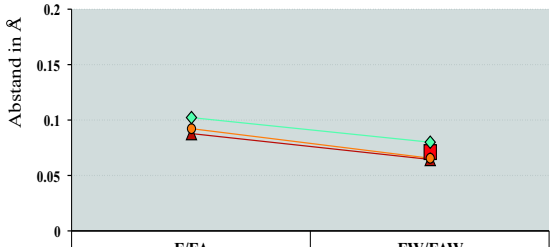


	AM	F	AMEQU	FW
Exp	1.008	1.002	-	-
QCISD	-	-	-	1.013
MP2	-	1.006	-	1.015
PBE	1.023	1.016	1.024	1.028
PBE-LDA	1.019	1.012	1.022	1.019

Abbildung 4.14: Vergleich der mit dem PBE- bzw. dem PBE-LDA-Funktional bestimmten Proton-Donor Abstände mit quantenchemischen Referenzwerten (vgl. auch Abschnitt 4.8.2). Links sind die Proton-Donor Abstände der O-H Bindungen dargestellt, rechts die der N-H Bindungen.

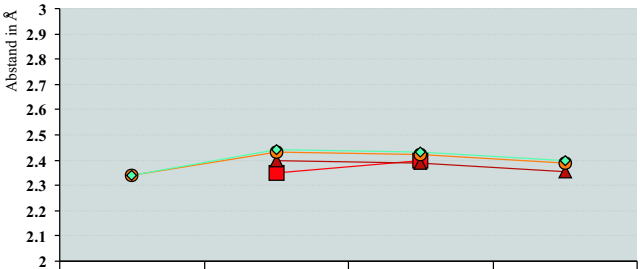


	MNB	F/FA	FW/FAW	MEQU
Exp	-	-	-	0.086
QCISD	-	-	0.105	-
MP2	-	0.126	0.098	0.083
PBE	0.124	0.132	0.098	0.057
PBE-LDA	0.138	0.143	0.117	0.083



	F/FA	FW/FAW
EXP	-	-
QCISD	-	0.071
MP2	0.088	0.065
PBE	0.092	0.066
PBE-LDA	0.102	0.08

Abbildung 4.15: Vergleich der mit dem PBE- bzw. dem PBE-LDA-Funktional bestimmten Angleichung von Doppel- und Einzelbindungslängen mit quantenchemischen Referenzwerten (vgl. auch Abschnitt 4.8.2). Es ist jeweils die Differenz zwischen Einzel- und Doppelbindungslänge aufgetragen (links die Differenz zwischen C-O und C=O Bindungen, rechts die zwischen C-N und C=N Bindungen).



	AMTR	FWTR(N…O)	FWTR(O…O)	MTR
QCISD	-	2.351	2.396	-
MP2	-	2.398	2.387	2.355
PBE	2.34	2.43	2.42	2.39
PBE-LDA	2.34	2.44	2.43	2.4

Abbildung 4.16: Vergleich der mit dem PBE- bzw. dem PBE-LDA-Funktional bestimmten Donor-Akzeptor-Abstände in den Übergangsstrukturen mit quantenchemischen Referenzwerten (vgl. auch Abschnitt 4.8.2).

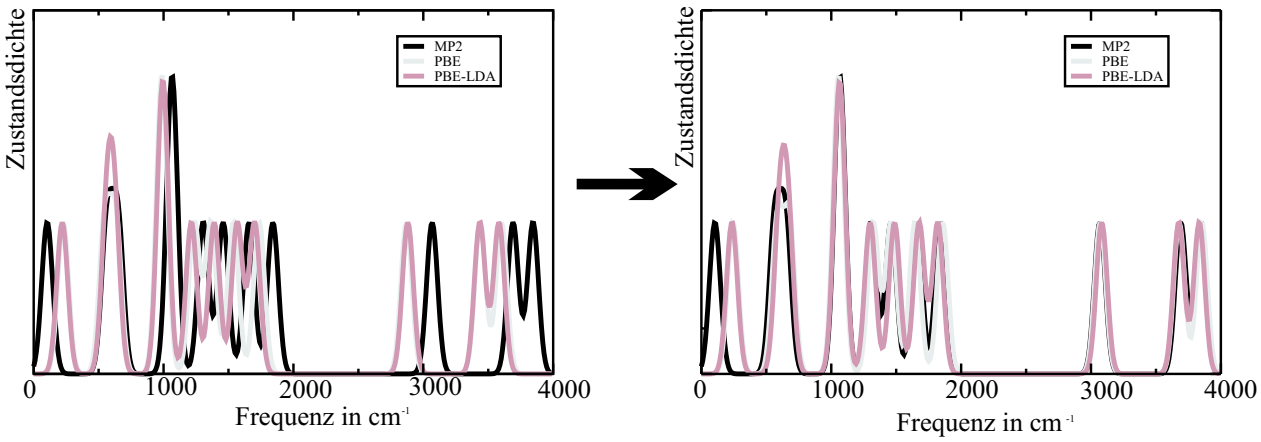


Abbildung 4.17: Frequenzkalibrierungsfaktor für das isolierte Formamid-Molekül (vgl. auch Abschnitt 4.9.2): links der Vergleich zwischen PBE-, PBE-LDA- und MP2-Spektrum, rechts der Vergleich zwischen den mit 1.07 multiplizierten PBE- bzw. PBE-LDA-Spektrum und dem MP2-Spektrum. Zur Abweichung in der Frequenz am unteren Ende des Spektrums vgl. auch Abschnitt 4.5.2.

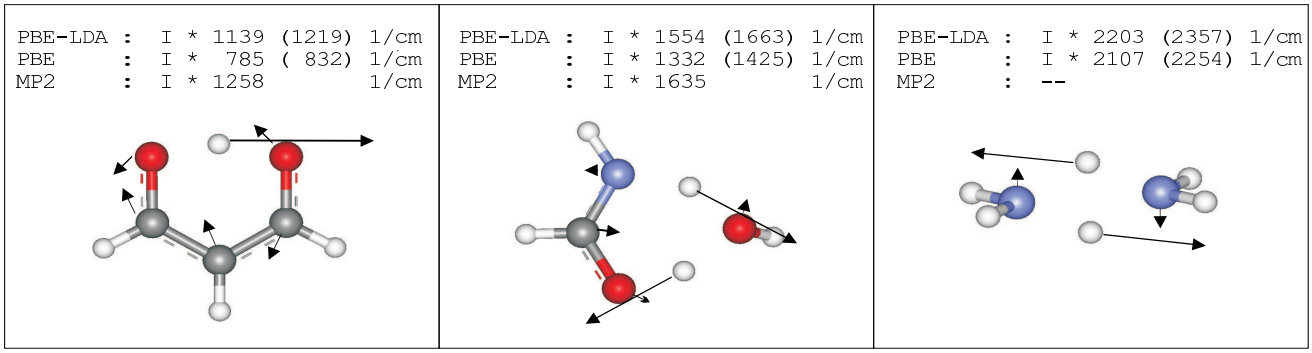


Abbildung 4.18: Imaginäre Eigenfrequenzen in den Übergangstrukturen für PBE-, PBE-LDA und MP2- Ansatz und zugehörige Eigenvektoren (PBE-LDA Werte) (vgl. auch Abschnitt 4.9.1). Die Eigenvektoren der dynamischen Matrix sind hier durch Pfeile angezeigt und geben die Bewegungsrichtung und Geschwindigkeitsverhältnisse der Atome im Nulldurchgang der Schwingung an. Die eingeklammerten Werte hinter den Eigenfrequenzen sind die mit dem Kalibrierungsfaktor 1.07 multplizierten Eigenfrequenzen (vgl. auch Abschnitt 4.9.2).

frequenz ist hierbei diejenige, deren zugehöriger Eigenvektor an den jeweiligen Punkten des Reaktionsweges in Richtung des LEP's zeigt, da diese Richtung ja gerade die Reaktion charakterisiert. Diese *LEP-Frequenz* ist am Übergangspunkt imaginär, der zugehörige Eigenvektor gibt die dortige Bewegungsrichtung des Protonentransports an (vgl. auch Abb. 4.18).

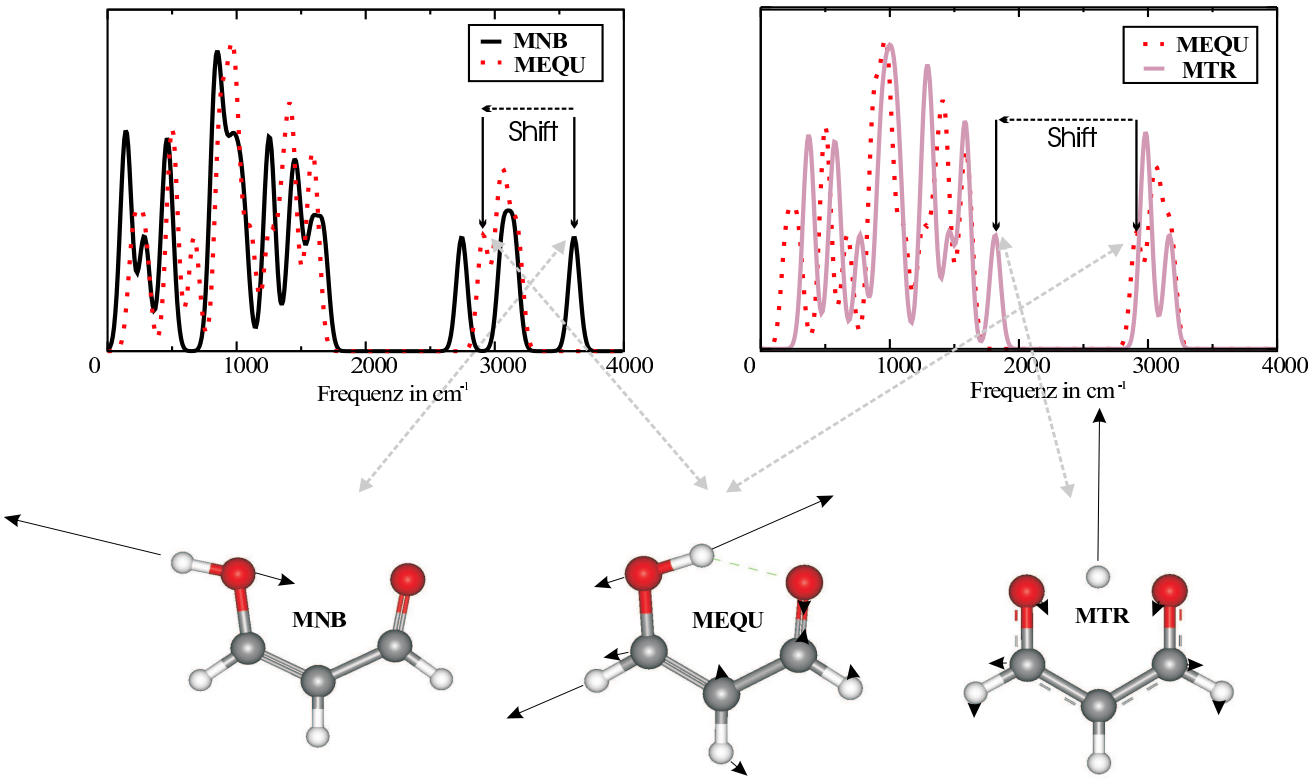
Eine signifikante Änderung durchläuft auch die zur Proton-Donor-Streckschwingung gehörende Eigenfrequenz: sie wird durch die Wasserstoffbrückenbindung aufgeweicht, da die Streckschwingung mit der Bewegung der schweren Kerne des Molekülsystems korreliert wird. Am Übergangspunkt ist sie minimal, das Proton schwingt hier in der Übergangsebene zu gleichen Teilen gegen Donor und Akzeptor, was sich besonders gut am spiegelsymmetrischen Übergangsszustand von Malonaldehyd zeigen lässt (vgl. auch Abb. 4.19). Die Rotverschiebung der Proton-Donor-Streckschwingungsfrequenz ist eng mit der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungsstärke verknüpft. Betrachtet man die PBE-LDA-Spektren, so beträgt im stark WB-gebundenen Malonaldehyd die Rotverschiebung 706 cm^{-1} (vgl. auch Abb. 4.19), im mittelstark gebundenen Formamid-Wasser liegt sie zwischen 60 und 90 cm^{-1} (vgl. auch Tab. 6.13, 6.15), für das schwach gebundene Ammonium-Dimer lässt sich keine signifikante Rotverscheibung feststellen.

4.9.2 Verhalten von PBE und PBE-LDA bei der Beschreibung der Schwingungsspektren

Eine ausführliche, tabellarische Gegenüberstellung der Eigenspektren für die verschiedenen Ansätze gibt es im Anhang (Tab. 6.11, 6.13, 6.15, 6.17). Hier sollen jetzt die wesentlichen Trends im Verhalten der beiden Funktionale bei der Beschreibung von Gleichgewichts- und Übergangsstrukturen diskutiert werden:

- Bei der Beschreibung der Schwingungsspektren von nicht oder nur sehr schwach wasserstoffbrückengebundenen Systemen liegen das PBE und das PBE-LDA-Funktional sehr dicht beieinander (vgl. auch Schwingungsspektrum des nicht wasserstoffbrückengebundenen Malonaldehyd-Moleküls (Tab. 6.17), des Ammonium-Monomers Tab. 6.11, des Wasser-Monomers, des Formamid-Moleküls und des Formamidsäure-Moleküls (Tab. 6.13)). Was den Vergleich mit MP2-Spektren angeht, zeigen PBE und PBE-LDA eine Aufweichung der Frequenzen, die sich als konstanter Faktor durch das gesamte Spektrum zieht. Es lässt sich deshalb das PBE bzw. das PBE-LDA Spektrum auf das MP2-Spektrum „kalibrieren", indem es mit einem Korrekturfaktor multipliziert wird. Dieser Korrekturfaktor wurde anhand des Spektrums des Formamid-Monomers zu 1.07 ermittelt (vgl. auch Abb. 4.17). Im folgenden sind für das PBE und das PBE-LDA-Funktional hinter den Frequenzangaben immer die mit dem Kalibrierungsfaktor multiplizierten Werte in Klammern angegeben, um signifikante Abweichungen in den Frequenzen in signifikanter Weise der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung zuordnen zu können.

- Die Aufweichung der zur Proton-Donor-Streckschwingung gehörenden Frequenzen in den wasserstoffbrückengebundenen Gleichgewichtsstrukturen wird durch das PBE-Funktional im Vergleich zu den MP2- und PBE-LDA Resultaten signifikant überschätzt (vgl. auch Abb. 4.19)



PBE-LDA	:	3615(3868) 1/cm	PBE-LDA	:	2909(3112) 1/cm	PBE-LDA	:	1834(1962) 1/cm
PBE	:	3638(3892) 1/cm	PBE	:	2571(2750) 1/cm	PBE	:	1816(1943) 1/cm
MP2	:	--	MP2	:	3028 1/cm	MP2	:	1908 1/cm

Abbildung 4.19: Oben: Vergleich der PBE-LDA Eigenspektren für Malonaldehyd. Links wird das Spektrum in der nicht WB-gebundenen Struktur (MNB) mit dem in der WB-gebundenen (MEQU) verglichen. Rechts wird das Spektrum in der WB-gebundenen Struktur (MNB) mit dem der Übergangsstruktur des Protonentransportes (MTR) verglichen. Es zeigt sich eine deutliche Rotverschiebung für die zur Proton-Donor Streckschwingung gehörende Eigenfrequenz von MNB hin zu MEQU und von MEQU hin zu MTR (vgl. auch Abschnitt 4.9.1). Unten sind die zur Proton-Donor Streckschwingung gehörenden Eigenvektoren in den verschiedenen Strukturen dargestellt. Unter diesen Darstellungen sind die zugehörigen Eigenwerte für PBE-, PBE-LDA und MP2- Ansatz angegeben. Die eingeklammerten Werte hinter den Eigenfrequenzen sind die mit dem Kalibrierungsfaktor 1.07 multpilizierten Eigenfrequenzen (vgl. auch Abschnitt 4.9.2)

- Für die imaginäre Eigenfrequenz in den Übergangsstrukturen zeichnet sich eine analoge Tendenz ab wie für die Proton-Donor-Abstände (vgl. Abschnitt 4.5.2), d.h., es zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung von PBE-LDA und MP2. PBE unterschätzt diese Frequenz und zwar umso stärker, je stärker die Wasserstoffbrückenbindung ist (vgl. auch Abb. 4.18).

- Für die reellen Frequenzen der Übergangsstrukturen, bzw. die Frequenzen der Bewegung senkrecht zur Reaktionskoordinate gilt, dass sie, sofern die PBE und die PBE-LDA Werte mit dem Kalibrierungsfaktor multipliziert werden, für die drei Ansätze PBE, PBE-LDA und MP2 recht gut übereinstimmen, (vgl. auch Tab. 6.17, Tab. 6.13, Tab. 6.15)

4.10 Anklopffrequenzen, quantenmechanische Nullpunktskorrekturen und Transferraten im Rahmen der harmonischen TST

4.10.1 Quantenmechanische Nullpunktskorrekturen und klassische Anklopffrequenzen

Die im Rahmen der rein *klassischen Transition State Theory* bestimmten effektiven Anklopffrequenzen (Gl. 2.92) geben Aufschluss über die Entropieänderung zwischen wasserstoffbrückengebundenem Reaktanten und Übergangszustand[2].

Tendenziell ist die Höhe der Anklopffrequenz mit der Höhe der Protonenbarriere verknüpft, d.h je höher die Protonenbarriere, desto niedriger die Anklopffrequenz (vgl. auch Tab. 4.2), was sich auch im Vergleich der Werte für die einzelnen Ansätze wiederspiegelt. Es liefern nämlich hier PBE-LDA und MP2 wie auch schon bei den Protonenbarrieren gute Übereinstimmungen, während PBE tendenziell zur Überschätzung neigt.

Insgesamt gesehen liegen die Anklopffrequenzen der drei Ansätze für die untersuchten Systeme innerhalb einer Grössenordnung. Etwaige Fehler in der Bestimmung der Entropieänderungen durch die Wahl des Austauschkorrelationsfunktionals spielen also bei der Bestimmung von Proton-Transferraten, zumindest was die im Rahmen dieser Diplomarbeit betrachteten System angeht, eine untergeordnete Rolle.

Die Nullpunktskorrektur (Gl. 2.103), welche von der Quantisierung der Bewegung bzw. Schwingung senkrecht zur Reaktionskoordinate herrührt (vgl. auch Abschnitt 2.3.5) ist für alle untersuchten Systeme grösser als 1 kcal/mol (vgl. auch Tab. 4.4) und muss daher, unabhängig davon, ob die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate quantisiert werden muss oder nicht, bei der Bestimmung von Proton-Transferraten berücksichtigt werden.

Die Nullpunktskorrekturen stimmen für alle drei Ansätze innerhalb der durch die chemische Genauigkeit gegebenen Grenze von 1kcal/mol überein, wobei die Übereinstimmung von PBE-LDA und MP2 fast exakt ist. PBE tendiert zur Unterschätzung der Nullpunktskorrekturen, was im Trend der gesamten Studie liegt. Durch Subtraktion der Nullpunktskorrekturen erhält man aus den statischen Protonenbarrieren also den klassichen Aktivierungsenergien die korrigierten semi-quantenmechanischen Aktivierungsenergien (vgl. auch Abschnitt 2.3.5, Tabelle 4.6). Hierbei ergibt sich u.a. auch, dass durch die Nullpunktskorrektur im Falle des PBE-Funktionals die Übergangsstruktur des Protonentransports im stark gebundenen Malonaldehyd stabiler ist als die Gleichgewichtsstruktur. Möglicherweise sagt das PBE-Funktional also (fälschlicherweise) vorraus, dass das Proton in Malonaldehyd gleichermassen zwischen den beiden Sauerstoffrümpfen aufgeteilt ist, führt also auch zu einem qualitativ falschen Beschreibung dieses Systems (vgl. auch Abschnitt 4.3)[3]

Eine Übersichtliche, massstabsgetreue Darstellung von den im Rahmen dieser Diplomarbeit bestimmten besten Schätzungen für Wasserstoffbrückenbindungsstärken, statische Protonenbarriere und Nullpunktskorrekturen gibt es in Abbildung 5.1.

4.10.2 Bestimmung von Transferraten

Die signifikante Unterschätzung der statischen Protonenbarrieren durch den PBE-Ansatz hat eine drastische Auswirkung bei der Bestimmung der exponentiell von ihr abhängenden Protonen-Transferrate. Im Temperaturbereich von 200 bis 1000 Kelvin unterscheiden sich die PBE-Transferraten für alle untersuchten Systeme von den MP2- und den PBE-LDA Raten um mindestens eine und bis zu 6 Grössenordungen (vgl. auch Abb. 4.20).

[2]Niedrige effektive Anklopffrequenzen bedeuten hier, das der Übergangszustand sehr viel geordneter ist als der Grundzustand des Reaktanten und sich die Schwingungen des Grundzustandes gewissermassen „schwertun“ im korrelierten Prozess des Protonentransports geordnet zusammenzuwirken.

[3]Um genaue Aussagen hierrüber machen zu können, reicht die semi-quantenmechanische Transition State Theory nicht aus. Es muss vielmehr die gesamte Reaktionskoordinate quantenmechanisch betrachtet werden.

	Malonaldehyd	FW->FAW	FAW -> FW	Ammonium
PBE-LDA	450	11	112	5
PBE	650	22	180	23
MP2	417	17	93	-

Tabelle 4.2: Anklopffrequenzen in cm^{-1}.

	Malonaldehyd	FW -> FAW	FAW -> FW	Ammonium
PBE-LDA	2.4	3.3	4	4.6
PBE	2.2	2.8	3.3	4.7
MP2	2.4	3.3	3.8	-

Tabelle 4.4: Nullpunktskorrekturen in kcal/mol.

	$E_{PB}[M]$	$E_{PB}[FW]$	$E_{PB}[FAW]$	$E_{PB}[A]$
PBE-LDA	3.0 (0.6)	23.5 (20.2)	11.3 (7.3)	57.1 (52.5)
PBE	0.8 (-1.4)	15.8 (13.0)	5.5 (2.2)	47.8 (43.1)
MP2	3.4 (1.0)	22.5 (19.2)	-	-

Tabelle 4.6: Klassische statische Protonenbarrieren und um die Nullpunktskorrekturen korrigierte Protonenbarrieren (in Klammern) in kcal/mol.

Es zeigt sich aber (vgl. auch Abbildung 4.21), dass, im Rahmen der *semi-klassischen Transition State Theory* (Gl. 2.96) betrachtet, der durch das PBE-Funktional verursachte Fehler in Nullpunktskorrekturen und Entropien vernachlässigbar gering ist, denn die in den statischen Protonebarrieren korrigierten PBE-, die PBE-LDA und die MP2-Transferraten liegen im Temperaturbereich von 200 bis 1000 Kelvin innerhalb einer Grössenordnung. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Genauigkeit der beiden Funktionale für die Bestimmung von Entropien und Nullpunktskorrekturen ausreichend ist, der signifikante Fehler in den statischen Protonenbarrieren führt aber zu einer drastischen Überschätzung der Proton-Transferraten um mehrere Grössenordnungen.

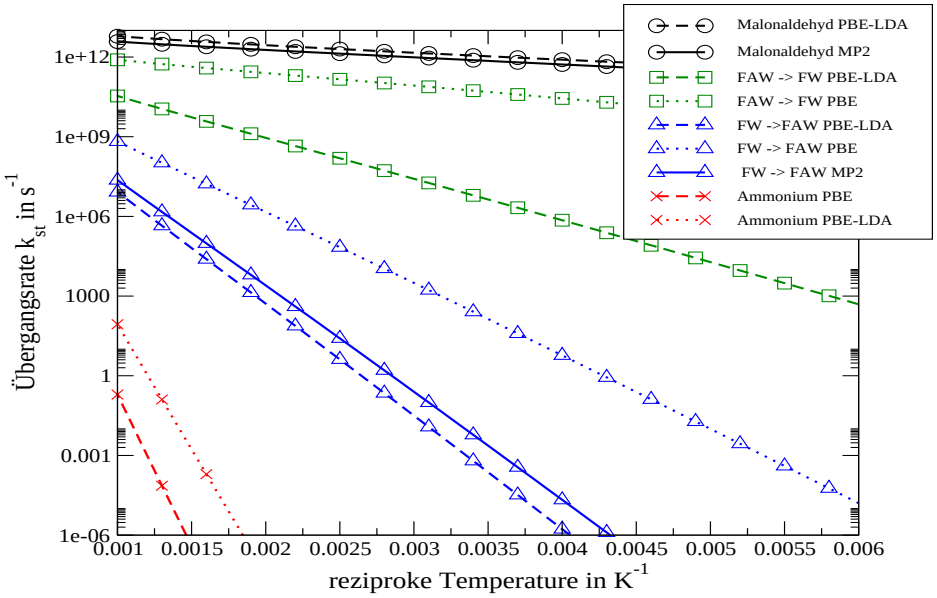


Abbildung 4.20: Vergleich der Transferraten (vgl. auch Abschnitt 4.10.2): dargestellt sind die Transferraten im Rahmen der semi-quantenmechanischen harmonischen Transition State Theory für den PBE-, den PBE-LDA- und den MP2-Ansatz. Die Abweichnungen zwischen dem PBE Ansatz und den anderen beiden Ansätzen sind besonders gross und betragen im dargestellten Temperaturbereich von 200-1000 Kelvin bis zu 6 Grössenordnungen. Die PBE-Transferrate für das Malonaldehyd-Molekül einzuzeichnen macht keinen Sinn, denn die Nullpunktskorrektur ist hier grösser als die statische Protonenbarriere (vgl. auch Abschnitt 4.10.1)

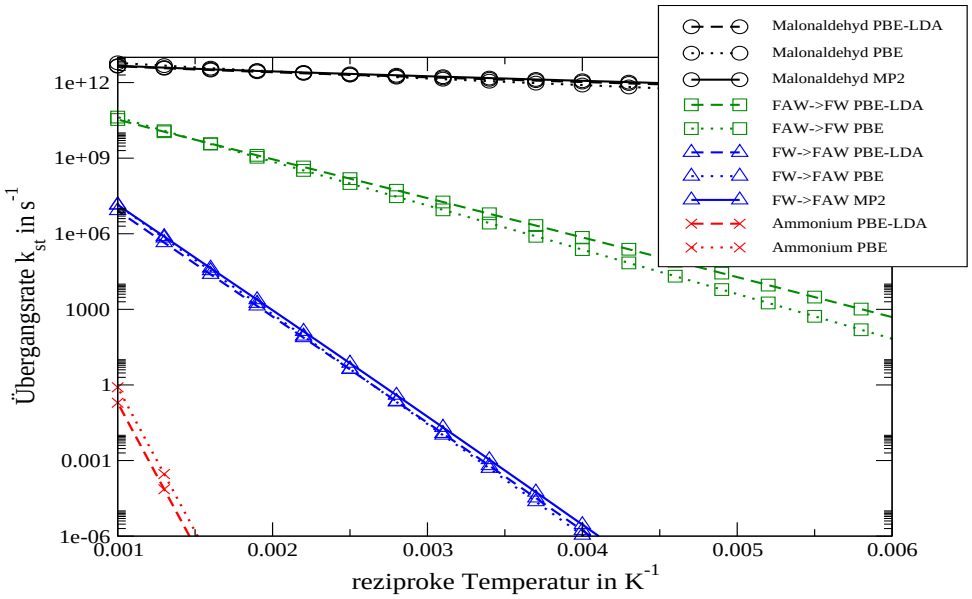


Abbildung 4.21: Vergleich der in der statischen Protonenbarriere korrigierten Transferraten (vgl. auch Abschnitt 4.10.2): korrigiert meint hier, dass für alle Ansätze die jeweilige statische Protonenbarriere durch die mit dem PBE-LDA-Funktional berechnete statische Protonenbarriere ersetzt wurde. Die Übereinstimmungen sind jetzt recht gut, d.h. die Abweichnungen sind im dargestellten Temperaturbereich von 200-1000 Kelvin nicht grösser als eine Grössenordnung.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Interpretation der Resultate und Ausblick

Für die im Rahmen dieser Diplomarbeit betrachteten Systeme liessen sich recht klare, plausible und eindeutige Trends beobachten, was die Stärke der Wasserstoffbrücke auf der einen Seite und die Protonenbarriere und die Strukturänderungen in den WB-gebundenen Gleichgewichtsstrukturen auf der anderen Seite angeht. Diese Trends lassen eine recht eindeutige und konsistente Interpretation von Wasserstoffbrückenbindung und Protonentransport in diesen Systemen zu.

So lässt sich als ein charakteristisches Merkmal der Wasserstoffbrückenbindung die Aufweichung der chemischen Bindung zwischen Proton und Donor und die einhergehende Initiierung einer chemischen Bindung mit dem Akzeptor festhalten. Dieses Merkmal zeigt sich in einer Streckung der Proton-Donor Bindung und auch in einer Rotverschiebung der Proton-Donor-Streckschwingungsfrequenz und ist umso stärker ausgeprägt, je stärker die Wasserstoffbrücke ist. Die Streckung der O-H Bindung im stark WB gebundenen Malonaldehyd beträgt beispielsweise 0.04 Å[1], im mittelstark gebundenen Formamid-Wasser-System liegt sie zwischen 0.01 und 0.02 Å. Die Aufweichung der Proton-Donor Streckschwingungsfrequenz beträgt im stark gebundenen Malonaldehyd 700 cm^{-1}, im mittelstark gebundenen Formamid-Wasser-System liegt sie zwischen 60 und 90 cm^{-1}.[2]

Daher ist es plausibel, dass die Höhe der Protonenbarriere sich tendenziell umgekehrt zur WBB-Stärke verhält. Die Protonenbarriere im stark gebundenen Malonaldehyd liegt, was die PBE-LDA Resultate angeht, bei 3.0 kcal/mol, die im mittelstark gebundenen Formamid-Wasser-System bei 23.5 kcal/mol und die Protonenbarriere des schwach WB-gebundenen Ammonium-Dimers liegt bei 57.1 kcal/mol.

Diese Delokalisierung der chemischen Bindung zwischen Proton und Donor setzt sich nun auch im gesamten molekularen Rückgrat des wasserstoffbrückengebundenen Systemes fort, d.h., es findet eine Angleichung zwischen Einzel- und Doppelbindungen (sofern solche vorhanden) statt und auch das Ausmass dieser Angleichung ist abhängig von der Stärke der Wasserstoffbrücke, was ein wichtiges Resultat dieser Diplomarbeit ist. So beträgt die Differrenz von C-O Einzelbindungslänge zur C=O Doppelbindungslänge im nicht WB-gebundenen Malonaldehyd 0.14 Å, der Unterschied von C-O Einzelbindungslänge im Formamidsäure-Monomer zu C=O Doppelbindungslänge im Formamid-Monomer beträgt ebenfalls 0.14 Å, während er in den mittelstark WB-gebundenen Strukturen des Formamid-Wasser Systems nur noch 0.12 Å beträgt und im stark WB-gebundenen Malonaldehyd liegt der Unterschied bei 0.08 Å.

Der Übergangszustand des Protonentransports ist gekennzeichnet durch eine gleichmässige Aufteilung des Protons zwischen vorherigem Donor und vorherigem Akzeptor und durch eine vollkommene Delokalisierung der Doppelbindungen im molekularen Rückgrat des Systems. Ausserdem ist bei der „Übergabe“ des Protons der Abstand zwischen Donor und Akzeptor gerade minimal, im stark gebundenen Malonaldehyd verringert sich der Abstand von 2.62 Å in der WB-gebundenen Gleichgewichtsstruktur auf 2.40 Å in der Übergangsstruktur, im Formamid-Wasser System verringert sich der Abstand von 2.91 Å der FW-Struktur 2.43 Å in der FWTR-Struktur, um dann wieder auf 2.86 Å in der FAW-Struktur anzuwachsen, im Ammonium-Dimer verringert sich der Abstand entsprechend von 3.33 Å auf 2.34 Å.

Der WB-gebundene Gleichgewichtszustand lässt sich also verstehen als eine Art Zwischenstufe zwischen der nicht WB-gebundenen Struktur und der Übergangsstruktur des Protonentransports. Je stärker die Wasserstoffbrückenbindung ist, desto näher liegt die WB-gebundene Gleichgewichtsstruktur an der Übergangsstruktur.

[1] Für die quantitative Diskussion in diesem Abschnitt werden PBE-LDA Resultate verwendet

[2] Im schwach gebundenen Ammonium-Dimer liessen sich diesbezüglich keine signifikanten Änderungen feststellen

Wie der Vergleich von PBE- und PBE-LDA-Strukturen und -Eigenspektren nicht gebunder Systeme des MP2-Ansatzes zeigt, sind diese Funktionale in der Lage die *chemische* Bindung konsistent zu beschreiben.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Diplomarbeit ist, dass sowohl PBE- als PBE-LDA-Funktional die strukturellen und energetischen Trends der Wasserstoffbrückenbindung, was das breite Spektrum der in dieser Diplomarbeit untersuchten Systeme angeht, qualitativ korrekt wiedergeben. Ausserdem kann mit Hilfe des PBE-Funktionals die Stärke von Wasserstoffbrücken solcher Systeme sehr exakt berechnet werden.

Das PBE-Funktional überschätzt jedoch in signifikanter Weise den bindungsaufweichenden bzw. delokalisierenden Effekt der Wasserstoffbrückenbindung, es unterschätzt die Energie der Übergangsstrukturen und verschiebt gewissermassen die WBB-gebundenen Gleichgewichtsstrukturen in Richtung der Übergangsstrukturen, d.h, es unterschätzt den Donor-Akzeptor-Abstand, überstreckt die Proton-Donor Bindung und überschätzt die Angleichung zwischen Einzel- und Doppelbindung. Das führt zu einer signifikanten Unterschätzung von Protonenbarrieren.

Das PBE-LDA-Funktional zeigt grundsätzlich und unabhängig von der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung den Hang dazu den Unterschied zwischen Doppel- und Einzelbindungslängen zu überschätzen. Der diesem Effekt zugrunde liegende Fehler kompensiert sich teilweise mit dem Fehler der übermässigen Delokalisierung, den auch dieses Funktional aufweist und führt somit für das stark gebundene Malonaldehyd und das mittelstark gebundene Formamid-Wasser-System zu einer deutlichen Verbesserung in der Berechnung der statischen Protonenbarriere. Der Preis hierfür ist eine signifikante Unterschätzung der Wasserstoffbrückenbindungsstärken und einhergehend eine siginifikante Überschätzung des Donor-Akzeptor-Abstandes in den WB-gebundenen Gleichgewichtsstrukturen. Insgesamt scheint das PBE-LDA-Funktional die Energetik von WBB-gebundenen Systemen etwas besser zu beschreiben als das PBE-Funktional.

Da sowohl PBE als auch PBE-LDA-Funktional die strukturellen und energetischen Trends der Wasserstoffbrückenbindung und des Protonentransports über das breite Spektrum der im Rahmen dieser Diplomarbeit untersuchten Systeme qualitativ beschreiben können, können sie deswegen auch dabei helfen, die Mechanismen des Protonentransport in grösseren biologischen Systemen, beispielsweise Polypeptiden, zu verstehen.

Für die Berechnung von exakten WB-gebundenen Gleichgewichtsstrukturen, beispielsweise mit einem Fehler, der kleiner als 0.01 Å ist, und auch für die Berechnung von statischen Protonenbarrieren ist das PBE Funktional aber ungeeignet. Das PBE-LDA erreicht hier aus Gründen der Fehlerkompensation bessere Ergebnisse und ist deshalb für die Beschreibung des Protonentransports dem PBE-Funktional vorzuziehen, jedoch erreicht es auch keine chemische Genauigkeit. Für die Bestimmung von temperaturabhängigen Transferraten für den Protonentransport reicht die Genauigkeit des PBE-Funktionals auf keinen Fall aus und auch die Ergebnisse des PBE-LDA Funktionals liegen aller Vorraussicht nach, aufgrund der auch hier unterschätzten Protonenbarriere, um einige Grössenordnungen über der tatsächlichen Transferrate.

Die Betrachtung des Protonentransports im Rahmen der *semi-quantenmechanischen Transition State Theory* hat gezeigt, dass das quantenmechanische Phänomen der Nullpunktsschwingung einen erheblichen Einfluss auf die Reaktionsrate hat. Die Nullpunktskorrekturen liegen nämlich allesamt über 1 kcal/mol und erhöhen damit die Reaktionsraten bei Zimmertemperatur um mehrere Grössenordnungen. Erfreulicherweise eignen sich sowohl das PBE-Funktional als auch insbesondere das PBE-LDA-Funktional sehr gut zur Bestimmung der Nullpunktskorrekturen. Daher ist es prinzipiell möglich, sehr genaue Protontransferraten im Rahmen der *semi-quantenmechanischen harmonischen Transition State Theory* zu erhalten, wenn man die Betrachtung des Systems in der Art und Weise aufteilt, dass man Nullpunkstkorrektur und Entropieänderung mit dem PBE-LDA Funktional berechnet und die statische Protonenbarriere durch einen aufwendigeren, genaueren Ansatz. Es muss in diesem Zusammenhang noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die semi-quantenmechanische harmonische Transition-State-Theory dem Protonentransport aufgrund des nicht berücksichtigten Tunneleffektes nicht voll gerecht wird.

Es muss, besonders für grössere biologisch relevante Systeme, ein Kompromiss oder noch besser eine Synthese gefunden werden aus der Rechenzeiteffizienz des DFT-GGA Ansatzes einerseits und der sicherlich für die Bestimmung der statischen Protonenbarriere erforderlichen Genauigkeit eines aufwendigeren Ansatzes andererseits. Ein solcher aufwendigerer Ansatz könnte beispielsweise ein Austauchkorrelationsfunktional des sogenannten *Meta-GGA* Types (z.B. das *VSXC*-Funktional [VAN VOORHIS und SCUSERIA 1998], u.U. das BLap1- bzw. das Plap1-Funktional [PROYNOV et al. 1994])[3] sein, also ein Funktional, dass über die Gradienten-Näherung hinausgeht und auch den Einfluss der kinetischen Elektronendichte berücksichtigt. Es bleibt dabei herauszufinden, ob die Implementation eines solchen Funktionals in den SFHIngX-Code in gleicher Art und Weise vonstatten gehen kann wie bei einem Funktional des GGA-Typs und wie sich die Rechenzeit erhöht.

[3] Das VSXC-Funktional ist ein empirisches (auf einen grossen Molekülsatz gefittetes) Austauschkorrelationsfunktional, das sowohl im Austausch- als auch im Korrelationsfunktional den Einfluss der kinetischen Elektronendichte berücksichtigt. Das Plap1-Funkional kombiniert Perdew's GGA-Austauschfunktional [PERDEW 1991] mit einem Korrelationsfunktional, in dem auch der Einfluss der kinetischen Elektronendichte berücksichtigt wird. Das Blap1-Funkional tut selbiges, wobei es den GGA-Austausch von Becke [BECKE 1993] verwendet.

Ein sehr wichtiger Aspekt des Protonentransportes ist neben seiner Synchronität und der Korreliertheit im Reaktionsablauf sicherlich die Berücksichtigung quantenmechanischer Phänomene bei der Betrachtung der Reaktion. Hier wäre es sicherlich interessant Aufschluss darüber zu bekommen welche Phänomene (Nullpunktskorrektur und Tunneleffekt) hier bis zu welchem Temperaturbereich eine Rolle spielen.

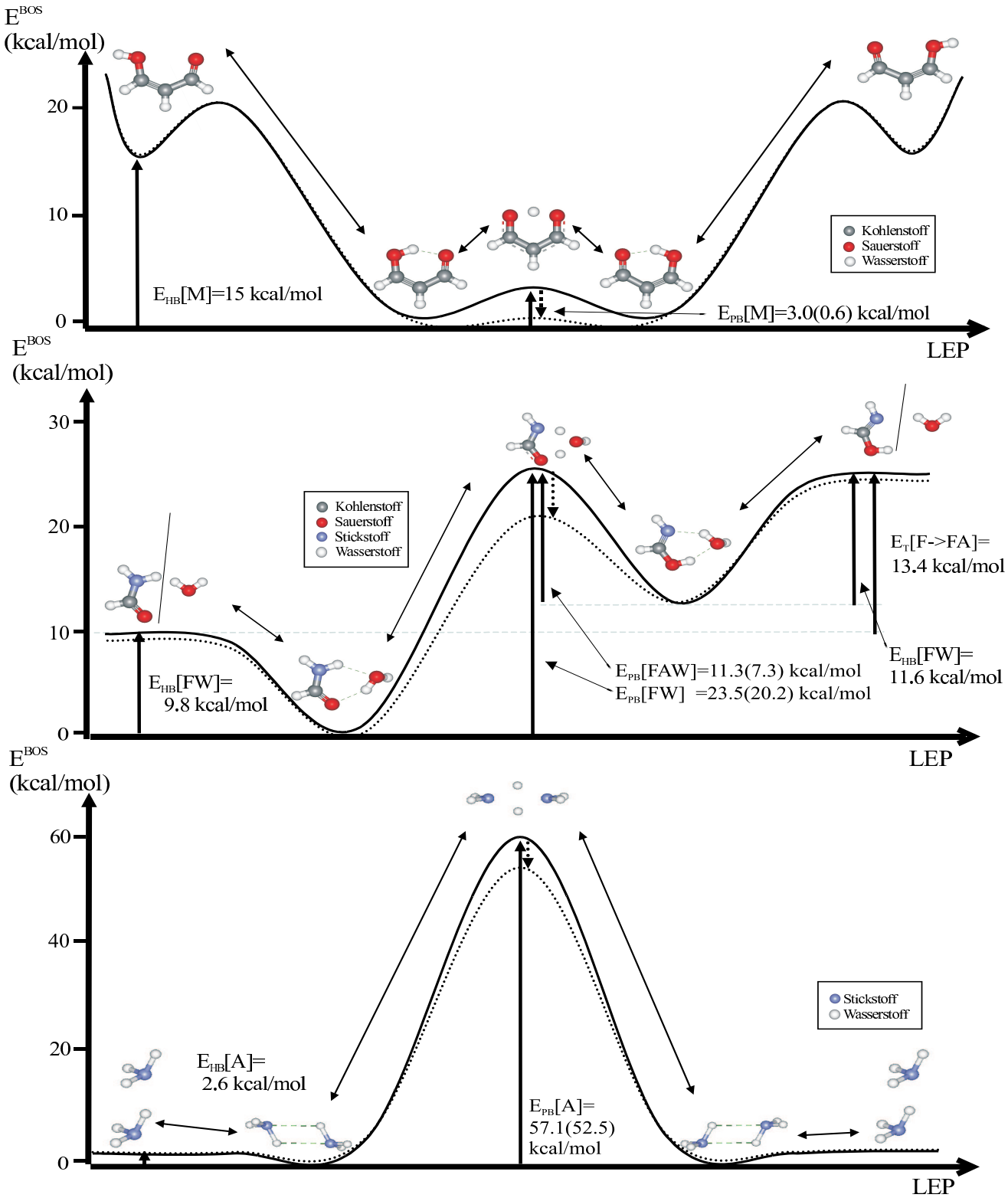


Abbildung 5.1: Darstellung von WBB-Stärken, Protonenbarrieren und Nullpunktskorrekturen: für die WBB-Stärken wurden die PBE-Resultate und für die Protonenbarrieren und die Nullpunktskorrekturen wurden die PBE-LDA-Resultate verwendet. Die Tautomerisierungsenergie ist ein PBE-Resultat. Die durchgezogenen Linien sollen die klassischen LEP's darstellen, die gestrichelten Linien die um die Nullpunktskorrekturen erniedrigten semi-quantenmechanischen LEP's. Hierzu muss angemerkt werden, dass natürlich auch die WBB-Stärken entsprechend korrigiert werden müssten, allerdings spielt dieser Umstand im Rahmen dieser Diplomarbeit keine Rolle.

Kapitel 6

Anhang

6.1 Einheiten

Die *atomaren Einheiten* sind für die Länge der *Bohrradius*

$$a_B = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{e^2 m_e} \tag{6.1}$$

und für die Energie das *Hartree*

$$Ha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{a_B}. \tag{6.2}$$

In der chemischen Physik werden für die Energie kcal/mol

$$\frac{kcal}{mol} \Leftrightarrow 4.339\cdot 10^{-2}eV \Leftrightarrow 1.595\cdot 10^{-3}Ha \Leftrightarrow 1.932\cdot 10^{-27}kWh, \tag{6.3}$$

für die Länge Angström

$$\mathrm{A} \Leftrightarrow 1.889727a_B \Leftrightarrow 10^{-10}m \tag{6.4}$$

und für die Frequenz cm^{-1}

$$cm^{-1} \Leftrightarrow 2.998\cdot 10^{10}Hz \tag{6.5}$$

verwendet.

6.2 XC-Funktionale und -Potentiale für spinkompensierte Systeme

6.2.1 Das LDA-Funktional

Das LDA-Funktional ist:

$$E^{\mathbf{XC}}_{LDA}[n] = \int_\Omega n(\mathbf{r})\varepsilon^{\mathbf{XC}}_{LDA}(n(\mathbf{r}))d^3\mathbf{r} = E^{\mathbf{X}}_{LDA}[n] + E^{\mathbf{C}}_{LDA}[n] = \int_\Omega n(\mathbf{r})\varepsilon^{\mathbf{X}}_{LDA}(n(\mathbf{r}))d^3\mathbf{r} + \int_\Omega n(\mathbf{r})\varepsilon^{\mathbf{C}}_{LDA}(n(\mathbf{r}))d^3\mathbf{r} \tag{6.6}$$

mit der Austauschenergie

$$E^{\mathbf{X}}_{LDA}[n] = \int_\Omega n(\mathbf{r})\varepsilon^{\mathbf{X}}_{LDA}(n(\mathbf{r}))d^3\mathbf{r} = \int_\Omega n(\mathbf{r})\varepsilon^{\mathbf{X}}_{hom}(n(\mathbf{r}))d^3\mathbf{r} = -\int_\Omega \frac{3}{4}\left[\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi}\right]^{\frac{4}{3}} d^3\mathbf{r} \tag{6.7}$$

und der Korrelationsenergie

$$E^{\mathbf{C}}_{LDA} = \int_\Omega n(\mathbf{r})\varepsilon^{\mathbf{C}}_{LDA}(n(\mathbf{r}))d^3\mathbf{r} = \int_\Omega n(\mathbf{r})\varepsilon^{\mathbf{C}}_{hom}(n(\mathbf{r}))d^3\mathbf{r}. \tag{6.8}$$

Für die Korrelationsenergie pro Elektron am Ort $\mathbf{r}$ gilt nach [PERDEW und ZUNGER 1981] für hohe Elektronendichten, also $r_s < 1$:

$$\varepsilon^{\mathbf{C}}_{hom}(n(\mathbf{r})) = A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s, \tag{6.9}$$

und für $r_s \geq 1$ gilt:

$$\varepsilon^{\mathbf{C}}_{hom}(n(\mathbf{r})) = \frac{\gamma}{1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s} \tag{6.10}$$

mit den Parametern von [CEPERLEY und ALDER 1980]:

$$A = 0.0311,\ B = -0.048,\ C = 0.002,\ D = -0.016,\ \beta_1 = 1.0529,\ \beta_2 = 0.3334,\ \gamma = -0.1423. \tag{6.11}$$

Hierbei bezeichnet r_s den *Wigner-Seitz-Radius*:

$$r_s = r_s(n(\mathbf{r})) = (\frac{3}{4\pi n(\mathbf{r})})^{1/3} \tag{6.12}$$

6.2.2 LDA-Austausch- und -Korrelationspotential

Das Austauschpotential ergibt sich zu:

$$\mathcal{V}^{\mathbf{X}}_{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E^{\mathbf{X}}_{LDA}[n]}{\delta n} = \varepsilon^{\mathbf{X}}_{LDA}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon^{\mathbf{X}}_{LDA}(n(\mathbf{r}))}{\partial n(\mathbf{r})} = -\frac{\frac{1}{\pi}\left[\frac{9}{4}\pi\right]^{1/3}}{r_s} \tag{6.13}$$

Für das Korrelationspotential gilt für hohe Elektronendichten, also $r_s < 1$ [PERDEW und ZUNGER 1981]:

$$\mathcal{V}^{\mathbf{C}}_{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E^{\mathbf{C}}_{LDA}[n]}{\delta n} = \varepsilon^{\mathbf{C}}_{LDA}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon^{\mathbf{C}}_{LDA}(n(\mathbf{r}))}{\partial n(\mathbf{r})} = \varepsilon^{\mathbf{C}}_{LDA} \left[\frac{1 + \frac{7}{6}\beta_1 \sqrt{r_s} + \frac{4}{3}\beta_2 r_s}{1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_S} \right]$$

und für $r_s > 1$ gilt entsprechend:

$$\mathcal{V}^{\mathbf{C}}_{LDA}(\mathbf{r}) = A \ln r_s + (B - \frac{1}{3}A) + \frac{2}{3} C r_s \ln r_s + \frac{1}{3}(2D - C) r_s.$$

6.2.3 Allgemeine Form von Funktionalen des GGA Typs in der kontinuierlichen und in der diskretisierten Darstellung und Berechnungsvorschriften für die Austauschkorrelationspotentiale

Die allgemeine Darstellung für ein Funktional des GGA Typs ist:

$$E^{\mathbf{XC}}_{GGA}[n] = \int_\Omega f^{\mathbf{XC}}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) d^3\mathbf{r} = E^{\mathbf{X}}[n] + E^{\mathbf{C}}[n] = \int_\Omega f^{\mathbf{X}}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) + f^{\mathbf{C}}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) d^3\mathbf{r} \tag{6.14}$$

Die allgemeine Berechnungsvorschrift für ein Austauschkorrelationspotential des GGA-Typs ist:

$$\mathcal{V}^{\mathbf{XC}}_{GGA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E^{\mathbf{XC}}[n]}{\delta n} = \frac{\partial f^{\mathbf{XC}}}{\partial n} - \nabla \frac{\partial f^{\mathbf{XC}}}{\partial \nabla n} \tag{6.15}$$

In Ref.[WHITE und BIRD 1994] wird das exakte Austauschkorrelationsfunktional in seiner exakten Darstellung durch ein auf den Gitterpunkten $\mathbf{r}_{ijk}$ des gegebenen Ortsraumgitters diskretisiertes Austauschkorrelationsfunktional ersetzt:

$$\widetilde{E}^{\mathbf{XC}}_{GGA}[n] := \frac{\Omega}{N} \sum_{\mathbf{r}_{ijk}} f^{\mathbf{XC}}(n(\mathbf{r}_{ijk}), |\nabla n(\mathbf{r}_{ijk})|) \tag{6.16}$$

wobei N hier die Anzahl der Gitterpunkte bezeichnet. Das daraus resultierende Austauschkorrelationspotential wird wie folgt angegeben:

$$\mathcal{V}^{\mathbf{XC}}_{GGA}(\mathbf{r}_{ijk}) = \sum_{i='x','c'} \left[\frac{\partial f_i}{\partial n(\mathbf{r}_{ijk})} - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{G},\mathbf{r}'_{ijk}} i\mathbf{G} \frac{\nabla n(\mathbf{r}'_{ijk})}{|\nabla n(\mathbf{r}'_{ijk})|} \frac{\partial f_i}{\partial |\nabla n(\mathbf{r}'_{ijk})|} \exp(i\mathbf{G}(\mathbf{r}_{ijk} - \mathbf{r}'_{ijk}) \right] \tag{6.17}$$

6.2.4 Das PBE-Austauschkorrelationsfunktional für spinkompensierte Systeme [PERDEW et al. 1996]

PBE-Austauschenergie

Die PBE-Austausch-Energie ist:

$$E^{\mathbf{X}}[n] = \int_{\Omega} f^{\mathbf{X}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \tag{6.18}$$

wobei

$$f^{\mathbf{X}}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})\varepsilon^{\mathbf{X}}_{\mathbf{hom}}(n(\mathbf{r}))F^{\mathbf{x}}(s), \tag{6.19}$$

mit der lokalen Austauschenergie

$$\varepsilon^{\mathbf{X}}_{\mathbf{hom}}(n(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4\pi}[3\pi n(\mathbf{r})]^{\frac{1}{3}} \tag{6.20}$$

und dem PBE-Erweiterungsfaktor als Gradientenkorrektur

$$F^{\mathbf{X}}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu}{\kappa}s^2}. \tag{6.21}$$

Hierbei sind

$$\kappa = 0.804, \mu = 0.21951 \tag{6.22}$$

und

$$s := \frac{|\nabla n|}{2k_F n} = \frac{|\nabla n|}{2(3\pi^2)^{1/3}n^{4/3}}. \tag{6.23}$$

Hierbei bezeichnet

$$k_F(n(\mathbf{r})) = (3\pi n(\mathbf{r}))^{\frac{1}{3}} \tag{6.24}$$

die *Fermi-Grenze.*

PBE-Korrelationsenergie

Die PBE-Korrelationsenergie ist:

$$E^{\mathbf{C}}[n] = \int_{\Omega} f^{\mathbf{C}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \tag{6.25}$$

$$f^{\mathbf{C}}(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})(\varepsilon^{\mathbf{C}}_{hom}(r_s) + H(r_s, t)) \tag{6.26}$$

mit der lokalen Korrelationsenergie, diesmal nach [PERDEW und WANG 1992]:

$$\varepsilon^{\mathbf{C}}_{hom}(r_s) = -2A^*(1 + \alpha_1 r_s)\ln\left[1 + \frac{1}{2A^*(\beta_1 r_s^{\frac{1}{2}} + \beta_2 r_S + \beta_3 r_s^{\frac{3}{2}} + \beta_4 r_s^2)}\right] \tag{6.27}$$

Hierbei ist

$$A^* = 0.031091, \alpha_1 = 0.21370, \beta_1 = 7.5957, \beta_2 = 3.5876, \beta_3 = 1.6382, \beta_4 = 0.49294, \tag{6.28}$$

und die PBE-Erweiterung als Gradientenkorrektur ist

$$H(r_s, t) = \nu \ln\left[1 + \frac{\beta}{\nu}t^2\left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4}\right)\right] \tag{6.29}$$

wobei

$$A = A(r_s) = \frac{\beta}{\nu} exp(-\frac{\varepsilon_c^{hom}(r_s)}{\nu} - 1)^{-1}, \tag{6.30}$$

$$t = t(|\nabla n(\mathbf{r})|, (\mathbf{r})) = \frac{|\nabla n|}{2k_s n}, \tag{6.31}$$

und

$$k_s = k_s(n(r)) = (\frac{4k_F}{\pi})^{1/2} = (\frac{192n}{\pi})^{1/6} \tag{6.32}$$

mit

$$\nu = 0.031091, \beta = 0.066725. \tag{6.33}$$

6.2.5 PBE-Austausch- und Korrelationspotential für die exakte, kontinuierliche Darstellung des Funktionals

Austauschpotential, aus [PERDEW und WANG 1986]

Das Austauschpotential ergibt sich durch die Anwendung von Formel 6.15

$$\mathcal{V}^{\mathbf{X}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E^{\mathbf{X}}}{\delta n} = \frac{\partial f^{\mathbf{X}}}{\partial n} - \nabla \frac{\partial f^{\mathbf{X}}}{\partial \nabla n} = A_x n^{1/3}(\frac{4}{3}F^{\mathbf{X}}(s) - ts^{-1}\frac{dF^{\mathbf{X}}}{ds} - (u - \frac{4}{3}s^3)\frac{d}{ds}(s^{-1}\frac{dF^{\mathbf{X}}}{ds})) \tag{6.34}$$

mit

$$t = (2k_F)^{-2} n^{-1} \nabla^2 n, \tag{6.35}$$

$$u = (2k_F)^{-3} n^{-2} \nabla n \nabla |\nabla n|, \tag{6.36}$$

$$\frac{dF^{\mathbf{X}}}{ds} = \frac{2\mu}{(1 + \frac{\mu}{\kappa}s^2)^2} \tag{6.37}$$

und

$$A_x = -\frac{3}{4}(3/\pi)^{1/3} \tag{6.38}$$

Korrelationspotential, aus [PERDEW und WANG 1992] Das Korrelationspotential ergibt sich durch die Anwendung von Formel 6.15

$$\begin{aligned} \mathcal{V}^{\mathbf{C}}(r_s) &= \tfrac{\delta E^{\mathbf{C}}}{\delta n} = \frac{\partial f^{\mathbf{C}}}{\partial n} - \nabla \frac{\partial f^{\mathbf{C}}}{\partial \nabla n} \\ &= \varepsilon_{hom}^{\mathbf{C}} - \frac{r_s}{3}\frac{\partial \varepsilon_{hom}^{\mathbf{C}}}{r_s} + H - \frac{r_s}{3}\frac{\partial H}{\partial r_s} \\ &+ \frac{1}{6}t^2(t^{-1}\frac{\partial H}{\partial t}) + \frac{7}{6}t^3\frac{\partial}{\partial t}(t^{-1}\frac{\partial H}{\partial t}) \\ &- \frac{\nabla n \nabla |\nabla n|}{(2k_s)^3 n^2}\frac{\partial}{\partial t}(t^{-1}\frac{\partial H}{\partial t}) - \frac{\nabla^2 n}{(2k_s)^2 n}(t^{-1}\frac{\partial H}{\partial t}), \end{aligned} \tag{6.39}$$

mit

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{2\beta\nu t(1 + 2At^2)}{(1 + At^2 + A^2t^4)(\nu + \beta t^2 + A\nu t^2 + A\beta t^4 + A^2\nu t^4)} \tag{6.40}$$

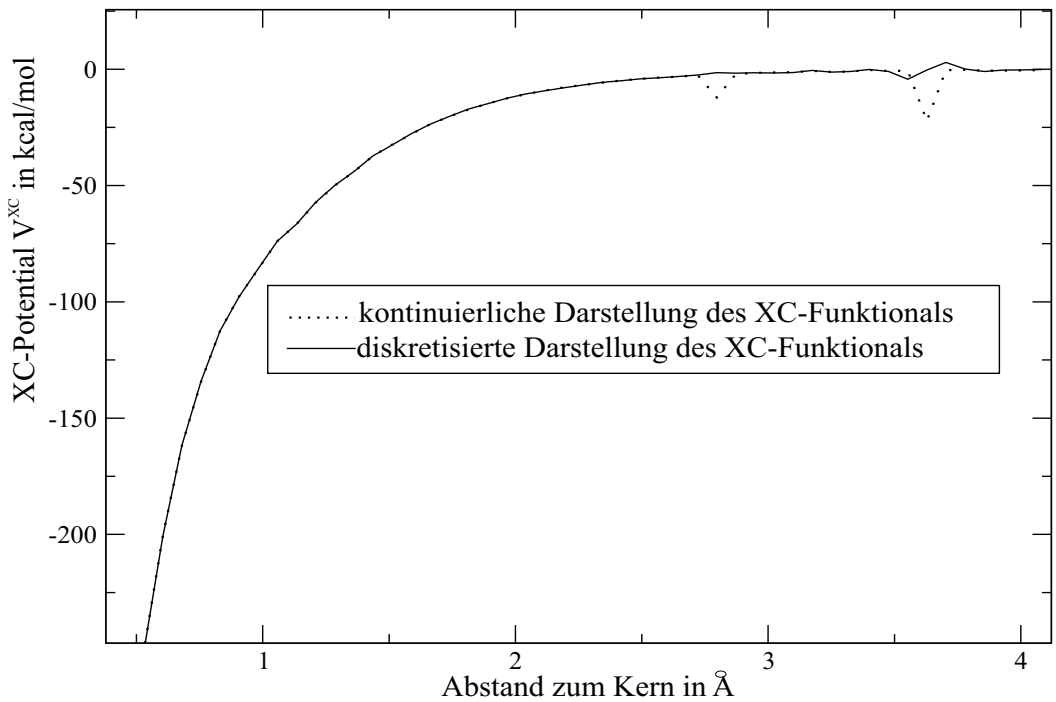


Abbildung 6.1: Austauschkorrelationspotential für ein isoliertes Sauerstoffatom (vgl. a Anhang 6.2.3 - 6.2.6): für die kontinuierliche Darstellung des PBE-Funktionals (Gl. 6.14) gibt es im zugehörigen Austauschkorrelationspotential (Gl. 6.15) Fluktuationen im Bereich geringer Elektronendichte. Für die diskretisierte Darstellung (Gl. 6.16) sind diese Fluktuationen im entsprechenden Austauschkorrelationspotential (Gl. 6.17) herausgeglättet.

6.2.6 PBE-Austausch- und Korrelationspotential für die diskretisierte Darstellung des Funktionals

Austausch- und Korrelationspotential berechnen sich nach der Formel 6.17. Hierfür werden die Ableitungen $\frac{\partial f^i}{\partial|\nabla n(\mathbf{r}'_{ijk})|}$und $\frac{\partial f^i}{\partial n(\mathbf{r}_{ijk})}$ für $i =' \mathbf{X}'$ und $i =' \mathbf{C}'$ benötigt. Diese Grössen wurden von Weixue Li berechnet und freundlicherweise zur Verfügung gestellt:

Austauschanteil

$$\frac{\partial f^{\mathbf{X}}}{\partial n} = \frac{4}{3}\varepsilon^{\mathbf{X}}_{hom}(F^{\mathbf{X}}(s) - \frac{2\mu s^2}{(1+\frac{\mu}{\kappa}s^2)^2}) \tag{6.41}$$

$$\frac{\partial f^{\mathbf{X}}}{\partial|\nabla n|} = -\frac{3}{4\pi}\mu\frac{s}{(1+\frac{\mu}{\kappa}s^2)^2} \tag{6.42}$$

Korrelationsanteil[1]

$$\frac{\partial f_c}{\partial n} = \varepsilon^{\mathbf{C}}_{hom} + H(r_s,t) + n\left[-\frac{r_s}{3n}(\frac{\partial\varepsilon^{\mathbf{C}}_{hom}(r_s)}{\partial r_s} + \frac{\partial H(r_s,t)}{\partial r_s}) - \frac{7}{6}\frac{t}{n}\frac{\partial H(r_s,t)}{\partial t})\right] \tag{6.43}$$

mit

$$\frac{\partial H(r_s,t)}{\partial r_s} = \frac{\partial H}{\partial A}\frac{\partial A}{\partial r_s} \tag{6.44}$$

[1]Die Ableitungen wurden von Weixue Li berechnet und freundlicherweise zur Verfügung gestellt

$$\frac{\partial A}{\partial r_s} = \frac{\partial A}{\partial \varepsilon^{\mathbf{C}}_{hom}} \frac{\partial \varepsilon^{\mathbf{C}}_{hom}}{\partial r_s} = \frac{A}{\nu} \frac{1}{1-\exp(\frac{\varepsilon^{\mathbf{C}}_{hom}}{\nu})} \frac{\partial \varepsilon^{\mathbf{C}}_{hom}}{\partial r_s} \tag{6.45}$$

$$\frac{\partial \varepsilon^{\mathbf{C}}_{hom}}{\partial r_s} = -2\frac{A^* \alpha_1 \ln(1+1/Q_1) - Q_0 * Q_2}{Q_1(1+Q_1)} \tag{6.46}$$

$$Q_0 = -2A(1+\alpha_1 r_s), Q_1 = 2A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2, \tag{6.47}$$

$$Q_2 = A(\beta_1 r_s^{-1/2} 2 + 2\beta_2 + 3\beta_3 r_s^{1/2} + 4\beta_4 r_s) \tag{6.48}$$

$$\frac{\partial H}{\partial A} = -\frac{A\beta\nu t^6(2+At^2)}{(1+At^2+A^2t^4)(\nu+\beta t^2+A\nu t^2+A\beta t^4+A^2\nu t^4)} \tag{6.49}$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{2\beta\nu t(1+2At^2)}{(1+At^2+A^2t^4)(\nu+\beta t^2+A\nu t^2+A\beta t^4+A^2\nu t^4)} \tag{6.50}$$

$$\frac{\partial f_c}{\partial |\nabla n|} = n\frac{\partial H}{\partial |\nabla n|} = n\frac{\partial H}{\partial t}\frac{\partial t}{\partial |\nabla n|} = n\frac{\partial H}{\partial t}\frac{t}{|\nabla n|} = \frac{1}{k_s}\frac{\partial H}{\partial t} \tag{6.51}$$

Bezeichnung gemäss [PERDEW und WANG 1992].

6.2.7 Benchmarking und Diskussion der verbesserten Konvergenzeigenschaften für die diskretisierte Darstellung des PBE-Funktionals

Um die verbesserte Performance bei Verwendung der diskretisierten Darstellung für das PBE-Funktionale auszutesten, wurden Vergleichsrechnungen zwischen diskretisierter Darstellung und kontinuierlicher Darstellung angestellt:

Testsystem: Malonaldehyd mit $E^{cut} = 40Ry$ in $[16.8, 12, 18] - Bohr$ Superzelle

Rechner: Pentium III (Linux)

Rechenzeit für LCAO + 17 elektronische Schritte im CCG in der XC-Routine

- PBE in kontinuierlicher Darstellung: 384 sec

- PBE in diskretisierter Darstellung: 200 sec

Maximaler Speicherbedarf

- PBE in kontinuierlicher Darstellung: ca. 73 MByte

- PBE in diskretisierter Darstellung: ca. 69 MByte

Diskussion der verbesserten Konvergenzeigenschaften für die diskretisierte Darstellung des PBE-Funktionals

- Die kontinuierliche Darstellung des PBE-Funktionals führt zu Fluktuationen im Austauschkorrelationspotential in seiner Beschreibung auf dem durch Gl. 3.16 bzw. Gl. 3.17 gegebenen FFT-Gitter (im folgenden *minimales FFT-Gitter* genannt), da in dieser Darstellung das Austauschkorrelationspotential nicht vollständig beschrieben wird und es deshalb zu Inkonsistenzen zwischen Austauschkorrelationsenergie und -potential kommt. Diese Fluktuationen werden in der diskretisierten Darstellung herausgeglättet, da diese Darstellung konsistent ist (vgl. auch Abbildung 6.1)

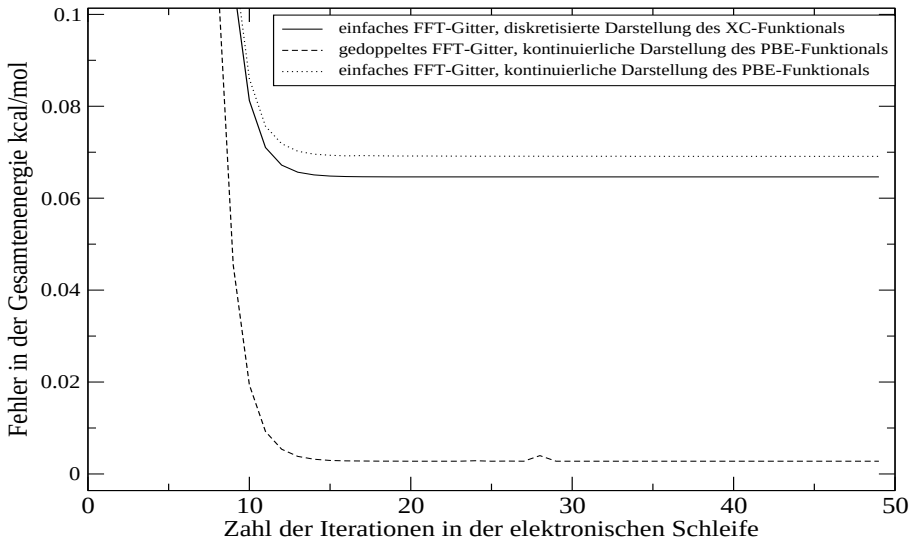


Abbildung 6.2: Vergleich zwischen konvergierten Gesamtenergien (vgl. a Anhang 6.2.7): die konvergierte Gesamtenergie für die diskretisierte Darstellung des PBE-Funktionals liegt zwischen der Energie für die kontinuierliche Darstellung auf dem minimalen FFT-Gitter und der Energie für die kontinuierliche Darstellung auf einem Gitter mit (entlang jeder Achse) verdoppelter Anzahl von Gitterpunkten, bzw verachtfachter Anzahl von Fourierkomponenten. Die diskretisierte Darstellung liefert also genauere konvergierte Gesamtenergien als die kontinuierliche Darstellung

- Wie Abbildung 6.2 zeigt, ist die konvergierte Gesamtenergie für die diskretisierte Darstellung des PBE Funktionals genauer als die konvergierte Gesamtenergie für die kontinuierliche Darstellung. Da in der diskretisierten Darstellung im Gegensatz zur kontinuierlichen Darstellung die Konsistenz zwischen Austauschkorrelationsfunktional und -potential gegeben ist, verbessern sich ausserdem die Konvergenzeigenschaften in der elektronischen Schleife (vgl. auch Abbildung 6.3).

- Die verbesserten Konvergenzeigenschaften in der elektronischen Schleife setzen sich über genauere Kräfte in verbesserten Konvergenzeigenschaften in der Strukturoptimierung fort (vgl. auch Abbildung 6.4) und somit führt die diskretisierte Darstellung des PBE-Funktionals zu genaueren Strukturen (vgl. auch Abbildung 6.5)

- Der Unterschied im konvergierten Proton-Donor Abstand, also der Fehler in der kontinuierlichen Darstellung, lag für dieses Beispiel bei 0.0005 Å

- Bei Verwendung des diskretisierten PBE-Funktionals kann man relativ sicher sein von Seiten der Strukturoptimierung her Strukturen zu erhalten, deren Genauigkeit (innerhalb der Strukturoptimierung) sehr viel besser als 0.001 Å ist (vgl. auch Abbildung 6.5).

6.3 Thermodynamische Grössen

6.3.1 Kanonisches Ensemble

Ein *kanonisches Ensemble* ist ein Ensemble aus gleichen Systemen mit Hamilton Operator $\mathcal{H}$, wobei alle Systeme in Kontakt sind mit einem grossen Temperaturspeicher mit Temperatur T und die Energie eines einzelnen Systems nicht

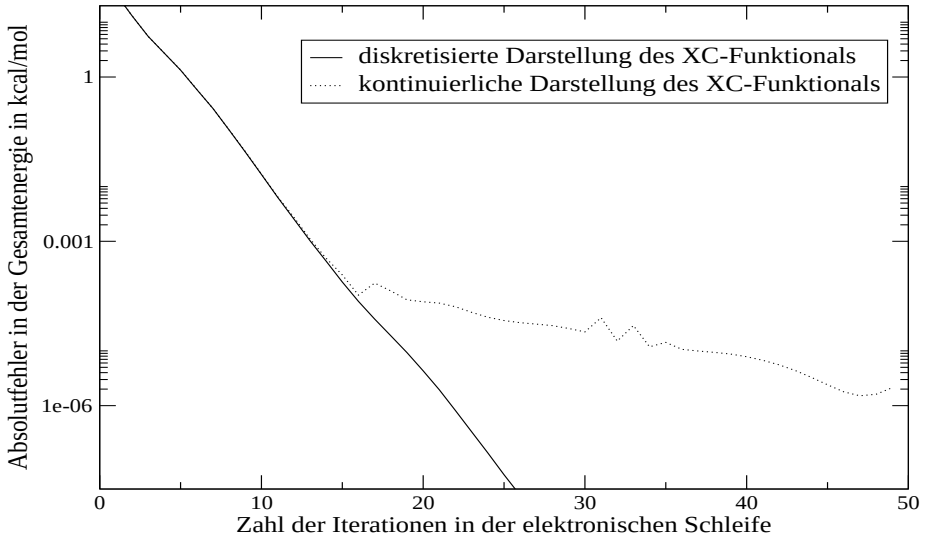


Abbildung 6.3: Vergleich der Konvergenzeigenschaften für die Gesamtenergie in der elektronischen Schleife: für die diskretisierte Darstellung des PBE-Funktionals konvergiert die elektronische Schleife bis auf die Grenzen der numerischen Genauigkeit 10^{-9} kcal/mol. In der kontinuierlichen Darstellung des PBE-Funktionals konvergiert die elektronische Schleife nur bis auf die Genauigkeit von etwa 10^{-6} kcal/mol.

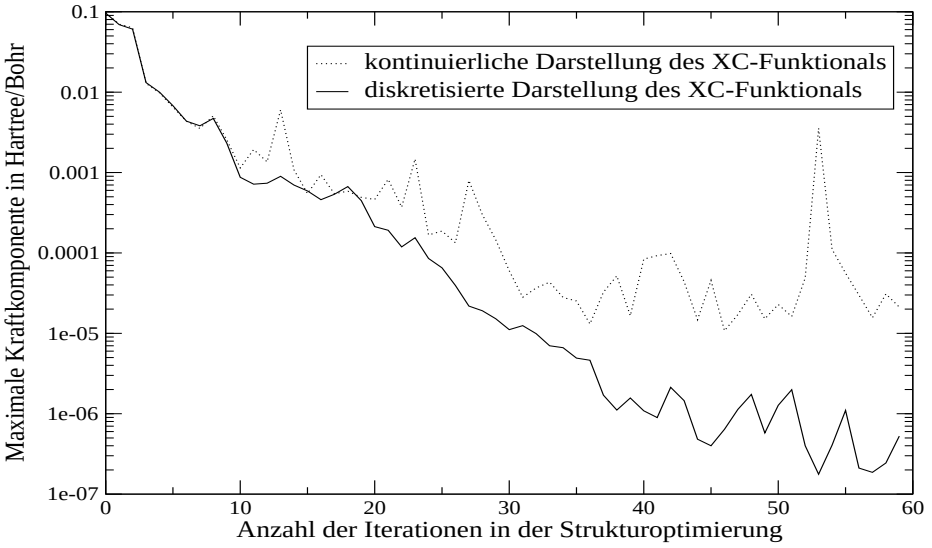


Abbildung 6.4: Konvergenz der maximalen Kraftkomponente: für die diskretisierte Darstellung des PBE-Funktionals konvergiert die Kraft in der Strukturoptimierung bis auf etwa $10^{-6}\frac{\text{Hartree}}{\text{Bohr}}$ $(6*10^{-4}\frac{\text{kcal/mol}}{\text{Bohr}})$. In der kontinuierlichen Darstellung des PBE-Funktionals konvergiert die Kraft nur bis auf die Genauigkeit von etwa $10^{-5}\frac{\text{Hartree}}{\text{Bohr}}$ $(6*10^{-3}\frac{\text{kcal/mol}}{\text{Bohr}})$.

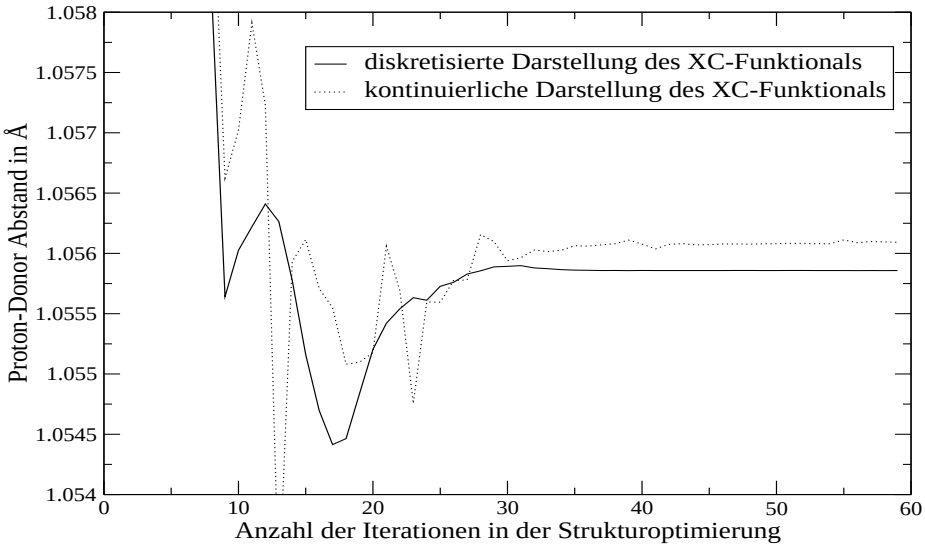


Abbildung 6.5: Vergleich für die Konvergenz des Proton-Donor Abstandes: der Fehler für die kontinuierliche Darstellung liegt bei etwa 0.0003 Å. Bei Verwendung des diskretisierten PBE-Funktionals kann man relativ sicher sein, von seiten der Strukturoptimierung her Strukturen zu erhalten, deren Genauigkeit (innerhalb der Strukturoptimierung) sehr viel besser als 0.001 Å ist.

festgelegt, sondern nur die mittlere Energie der Systeme über die Temperatur T definiert ist. Ausserdem sind Teilchenzahl N und Volumen V des Systems festgelegt.

Für die Besetzungswahrscheinlichkeit $\rho_{NVT}(\Gamma_j^{NV})$ eines Eigenzustandes Γ_j^{NV} mit Quantenzahl j gilt im kanonischen Ensemble:

$$\rho_{NVT}(\Gamma_j^{NV}) = \frac{\exp(-\frac{E(\Gamma_j^{NV})}{k_B T})}{Q_{qu}} \tag{6.52}$$

mit der *Zustandssumme*

$$Q = \sum_i \exp(-\frac{E(\Gamma_i^{NV})}{k_B T}), \tag{6.53}$$

wobei gelten soll

$$E(\Gamma_i^{NV}) = <\Gamma_i^{NV}|\mathcal{H}|\Gamma_i^{NV}> . \tag{6.54}$$

Bei klassischer Behandlung geht die Zustandssumme in ein Integral über

$$Q_{kl} = \rho_0 \int\int d\mathbf{X} d\mathbf{V} \exp(-\frac{E^{pot}(\mathbf{X}) + E^{kin}(\mathbf{V})}{k_B T}) \tag{6.55}$$

und faktorisiert in die N Freiheitsgrade der Bewegung q_{tr} des Systems und das *Konfigurationsraumintegral* K_{kl}:

$$\begin{aligned} Q_{kl} &= \rho_0 \int\int d\mathbf{X} d\mathbf{V} \exp(-\frac{E^{pot}(\mathbf{X}) + E^{kin}(\mathbf{V})}{k_B T}) \\ &= \rho_0 \int d\mathbf{X} \exp(-\frac{E^{pot}(\mathbf{X})}{k_B T}) \int d\mathbf{V} \exp(-\frac{E^{kin}(\mathbf{V})}{k_B T}) \\ &= \rho_0 K_{kl} \sqrt{2\pi k_B T}^N . \end{aligned} \tag{6.56}$$

Die Normierung ρ_0 des Phasenraums hat die Einheit $(\frac{m^2}{kg \cdot s})^{-N}$.

Die *innere Energie U* ist durch einen Erwartungswert definiert:

$$U := -\frac{1}{Q}\sum_i E(\Gamma_i^{NV})\exp(-\frac{E(\Gamma_i^{NV})}{k_B T}). \tag{6.57}$$

Sie lässt sich überführen in die Form:

$$U = -k_B T^2 \frac{1}{Q}\frac{\partial Q}{\partial T} = k_B T^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \tag{6.58}$$

Die freie Energie F ist für das kanonische Ensemble definiert als:

$$F := -k_B T \ln Q \tag{6.59}$$

Die Entropie ist definiert als:

$$S := -\frac{\partial F}{\partial T} \tag{6.60}$$

durch Ausführen der Ableitung lässt sie sich überführen in die Form:

$$S = k_B T \frac{\partial \ln Q}{\partial T} + k_B \ln Q \tag{6.61}$$

Zwischen Entropie, innerer Energie und freier Energie gilt dann der Zusammenhang:

$$F = U - TS \tag{6.62}$$

6.3.2 Thermodynamische Zustandsgrössen der Schwingungen eines N-Atomigen Molekülsystems in klassischer harmonischer Näherung

In harmonischer Näherung um den Punkt $\mathbf{X}_0$ gilt für die Born-Oppenheimer-Oberfläche:

$$E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_0) = E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_0) + \frac{1}{2}(\mathbf{X}-\mathbf{X}_0)^{tr}\mathbf{H}(\mathbf{X}-\mathbf{X}_0) \tag{6.63}$$

mit der Hesse-Matrix H (vgl. auch Gl. 2.61).

Bei Einführung von massebezogenen Koordinaten $\widetilde{\mathbf{X}}$ (vgl. auch Gl. 2.66) gilt:

$$\widetilde{E_g}^{\mathbf{BOS}}(\widetilde{\mathbf{X}}_0) = \widetilde{E_g}^{\mathbf{BOS}}(\widetilde{\mathbf{X}}_0) + \frac{1}{2}(\widetilde{\mathbf{X}}-\widetilde{\mathbf{X}}_0)^\top \mathbf{D}(\widetilde{\mathbf{X}}-\widetilde{\mathbf{X}}_0) \tag{6.64}$$

mit der dynamischen Matrix $\mathbf{D}$ (vgl. auch Gl. 3.85).

Durch anschliessende Transformation auf Normalkoordinaten $\mathbf{q}_i$

$$\mathbf{D}\mathbf{q}_i = \omega_i^2 \mathbf{q}_i \tag{6.65}$$

lassen sich die Schwingungen entkoppeln:

$$\widetilde{E_g}^{\mathbf{BOS}} = \widetilde{E_g}^{\mathbf{BOS}}(\widetilde{\mathbf{X}}_0) + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N-6}\omega_i^2 \mathbf{q}_i^2, \tag{6.66}$$

Da die 6 Eigenwerte zu Translation und Rotation des Gesamtsystems 0 sind werden sie hier weggelassen und für die Zustandssumme gilt:

$$\begin{aligned}
Q_{kl}^{vib} &= \int\int d\widetilde{\mathbf{X}} d\widetilde{\mathbf{V}} \exp(-\frac{\widetilde{E_g}^{\mathbf{BOS}}(\widetilde{\mathbf{X}}) + \widetilde{E}^{\mathbf{kin}}(\widetilde{\mathbf{V}})}{k_B T}) \\
&= (2\pi k_B T)^{\frac{3N-6}{2}} \int d\widetilde{\mathbf{X}} \exp(-\frac{\widetilde{E_g}^{\mathbf{BOS}}(\widetilde{\mathbf{X}})}{k_B T}) \\
&= (2\pi k_B T)^{\frac{3N-6}{2}} \exp(-\frac{\widetilde{E_g}^{\mathbf{BOS}}(\widetilde{\mathbf{X}}_0)}{k_B T}) \prod_{i=1}^{3N-6} (\int dq_i \exp(-\frac{\omega_i^2 q_i^2}{k_B T}) \\
&= (2\pi k_B T)^{3N-6} \exp(-\frac{\widetilde{E_g}^{\mathbf{BOS}}(\widetilde{\mathbf{X}}_0)}{k_B T}) \Pi_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{\omega_i}
\end{aligned} \tag{6.67}$$

Aus der Zustandssumme lassen sich die Schwingungsbeiträge der Entropie, innere Energie und freie Energie bestimmen:

$$\begin{aligned} F_{kl}^{vib} &= -k_B T \ln(Q_{kl}^{vib}) \\ &= \widetilde{E}_g^{\mathbf{BOS}}(\widetilde{\mathbf{X}}_0) - k_B T \sum_{i=1}^{3N-6} \ln(\frac{2\pi k_B T}{\omega_i}) \end{aligned} \tag{6.68}$$

$$\begin{aligned} U_{kl}^{vib} &= k_B T^2 \frac{\partial \ln(Q_{kl}^{vib})}{\partial T} \\ &= \widetilde{E_g}^{\mathbf{BOS}}(\widetilde{\mathbf{X}}_0) - (3N-6) k_B T \end{aligned} \tag{6.69}$$

$$\begin{aligned} S_{kl}^{vib} &= \frac{U-F}{T} \\ &= k_B \sum_{i=1}^{3N-6} (1 + \ln(\frac{2\pi k_B T}{\omega_i})). \end{aligned} \tag{6.70}$$

Wird wieder auf die kartesischen Koordinaten $\mathbf{X}$ zurücktransformiert, muss in innerer und freier Energie $\widetilde{E_g}^{\mathbf{BOS}}(\widetilde{\mathbf{X}}_0)$ durch $E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_0)$ ersetzt werden.

6.3.3 Thermodynamische Zustandsgrössen der quantisierten Schwingungen eines N-Atomigen Molekülsystems in harmonischer Näherung

Die Zustandsumme eines harmonischen Oszillators ergibt sich aus der Aufsummierung der Boltzmann-Faktoren für alle möglichen Quantenzustände ε_n:

$$q_{qu}^{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-(n+\frac{1}{2})\frac{\hbar\omega}{k_B T}), \tag{6.71}$$

die sich umformen lässt in

$$q_{qu}^{vib} = \frac{\exp(-\frac{\hbar}{2k_B T})}{1-\exp(-\frac{\hbar\omega}{k_B T})} \tag{6.72}$$

In der harmonischen Näherung zerfällt die Schwingung eines N-Atomigen Moleküls bei Transformation auf Normalkoordianten in (3N-6) entkoppelte harmonische Oszillatoren mit charakterisierenden Schwingungsfrequenzen ω_i.

Die Zustandsumme der Molekülschwingungen um einen Punkt der Born-Oppenheimer-Oberfläche $\mathbf{X}_0$ mit der Energie $E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_0)$ ist daher in das Produkt über die einzelnen Zustandsummen multipliziert mit dem Boltzmann-Faktor für $E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_0)$:

$$Q_{qu}^{vib} = \prod_{i=1}^{3N-6} q_{qu,i}^{vib} = \exp(-\frac{E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_0)}{k_B T}) \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{\exp(-\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T})}{1-\exp(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T})}. \tag{6.73}$$

Aus der Zustandsumme lassen sich die Schwingungsbeiträge der Entropie, inneren Energie und freien Energie bestimmen:

$$\begin{aligned} F_{qu}^{vib} &= -k_B T \ln(Q_{qu}^{vib}) \\ &= E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_0) + \sum_{i=1}^{3N-6} (\frac{\hbar\omega_i}{2} + k_B T \ln(1-\exp(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}))) \end{aligned} \tag{6.74}$$

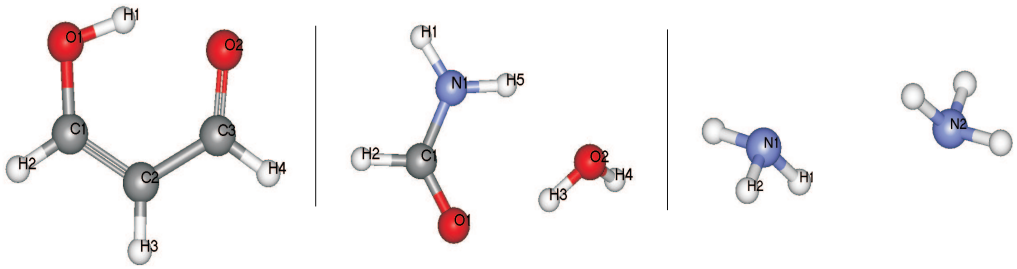


Abbildung 6.6: Legende für die Strukturtabellen: links Malonaldehyd, in der Mitte Formamid-Wasser, rechts Ammonium-Dimer

$$
\begin{aligned}
U_{qu}^{vib} &= k_B T^2 \frac{\partial \ln(Q_{qu}^{vib})}{\partial T} \\
&= E_g^{\mathbf{BOS}}(\mathbf{X}_0) + \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\hbar\omega_i}{2}\left(1 + \frac{2}{\exp(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}) - 1}\right)
\end{aligned} \tag{6.75}
$$

$$
\begin{aligned}
S_{qu}^{vib} &= \frac{U - F}{T} \\
&= \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\hbar\omega_i}{T} \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}) - 1} - k_B \ln(1 - \exp(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}))\right)
\end{aligned} \tag{6.76}
$$

6.4 Strukturen und Frequenzen

	PBE LDA	PBE	MP2	EXP	PBE LDA	PBE	MP2	EXP	PBE LDA	PBE	MP2	EXP
$O1H1$	0.970	0.971	-	-	1.007	1.046	0.991	0.969	1.230	1.219	1.197	-
$O2H2$	-	-	-	-	1.720	1.516	1.678	1.680	1.230	1.219	1.197	-
$O1O2$	2.920	2.90	-	-	2.620	2.490	2.581	2.553	2.400	2.39	2.355	-
$O1C1$	1.359	1.343	-	-	1.330	1.310	1.322	1.320	1.288	1.281	1.277	-
$C1C2$	1.349	1.349	-	-	1.366	1.373	1.365	1.348	1.399	1.395	1.400	-
$C2C3$	1.466	1.457	-	-	1.436	1.421	1.444	1.454	1.288	1.395	1.400	-
$C3O2$	1.221	1.219	-	-	1.247	1.253	1.239	1.234	1.399	1.281	1.277	-
$C1H2$	1.088	1.096	-	-	1.088	1.096	1.087	1.089	1.095	1.087	1.094	-
$C2H3$	1.086	1.091	-	-	1.083	1.087	1.081	1.091	1.081	1.103	1.079	-
$C3H4$	1.115	1.122	-	-	1.106	1.109	1.112	1.094	1.095	1.103	1.094	-
$O1C1C2$	123.9	124.0	-	-	124.1	122.7	124.40	124.5	121.8	121.8	121.89	-
$C1C2C3$	127.4	127.1	-	-	120.4	118.4	119.16	119.4	117.1	116.8	115.58	-
$C2C3O2$	126.5	126.5	-	-	123.7	122.9	123.51	123.0	121.8	121.8	121.89	-
$C2C2H2$	120.3	120.5	-	-	122.7	122.7	122.29	122.3	121.6	121.3	121.24	-
$C3C2H3$	116.8	116.1	-	-	119.9	120.9	120.78	128.1	121.8	121.6	122.21	-
$C2C3H4$	113.4	113.3	-	-	117.2	118.5	117.38	117.6	121.6	121.3	121.24	-
$C1O1H1$	109.5	109.4	-	-	105.9	103.8	104.62	106.3	101.6	101.3	100.66	-

Tabelle 6.3: Strukturen von Malonaldehyde: MNB (links), MEQU(mitte) und MTR(rechts) in Å bzw. Grad. Die Referenzen für die verwendeten Literaturwerte sind in Abschnitt 4.6.1 angegeben.

	PBE LDA	PBE	MP2	QCISD	PBE LDA	PBE	MP2	QCISD	PBE LDA	PBE	MP2	QCISD
$N1H5$	1.019	1.028	1.015	1.013	2.02	1.81	1.954	2.013	1.300	1.32	1.309	1.300
$N1C1$	1.355	1.345	1.349	1.351	1.275	1.279	1.284	1.280	1.307	1.304	1.311	1.310
$C1O1$	1.228	1.228	1.236	1.232	1.345	1.326	1.334	1.337	1.292	1.287	1.289	1.288
$N1H1$	1.009	1.013	1.003	1.003	1.019	1.022	1.015	1.015	1.014	1.017	1.009	1.008
$C1H2$	1.107	1.113	1.099	1.099	1.093	1.100	1.088	1.089	1.094	1.102	1.091	1.091
$O2H3$	0.980	0.992	0.974	0.971	1.91	1.71	1.777	1.830	1.290	1.207	1.206	1.208
$O2H4$	0.969	0.970	0.962	0.962	0.970	0.971	0.963	0.962	0.970	0.970	0.966	0.964
$O1H3$	2.02	1.840	1.943	1.973	0.993	1.004	0.990	0.974	1.199	1.198	1.224	1.190
$O2H5$	2.19	2.020	2.017	2.055	0.985	1.012	0.976	0.962	1.230	1.270	1.184	1.190
$O1O2$	2.91	2.77	2.875	2.861	2.87	2.68	2.687	2.762	2.43	2.42	2.387	2.396
$N1O2$	3.03	2.86	2.837	2.909	2.86	2.70	2.77	2.819	2.44	2.43	2.398	2.351
$N1C1H2$	113.2	113.3	113.6	113.6	125.8	125.1	125.5	125.5	121.8	121.7	121.3	121.3
$N1C1O1$	125.1	124.8	124.9	124.9	123.4	123.2	123.3	123.4	121.7	121.9	122.0	121.8
$C1N1H1$	120.8	120.8	120.7	120.6	112.0	112.3	110.1	110.2	117.4	116.8	116.0	116.4
$C1N1H5$	119.4	118.2	118.0	118.3	107.2	105.5	105.7	106.0	106.4	105.8	105.1	105.2
$H4O2H3$	105.4	105.2	104.2	104.2	105.3	105.8	104.5	104.6	111.1	110.8	109.0	109.7

Tabelle 6.5: Strukturtabelle von Formamid-Wasser: FW (links), FAW(mitte) und FWTS(rechts) int Å bzw. Grad. Die Referenzen für die verwendeten Literaturwerte sind in Abschnitt 4.6.1 angegeben.

	PBE LDA	PBE	MP2	EXP	PBE LDA	PBE	MP2	EXP	PBE LDA	PBE	MP2	EXP
$N1H5$	1.012	1.016	1.006	1.002	-	-	-	-	-	-	-	-
$N1C1$	1.366	1.356	1.362	1.352	-	-	-	-	1.264	1.264	1.274	-
$C1O1$	1.217	1.215	1.224	1.219	-	-	-	-	1.360	1.347	1.350	-
$N1H1$	1.010	1.014	1.003	1.002	-	-	-	-	1.021	1.024	1.016	-
$C1H2$	1.110	1.116	1.101	1.098	-	-	-	-	1.093	1.100	1.088	-
$O1H3$	-	-	-	-	-	-	-	-	0.977	0.980	0.963	-
$O2H3$	-	-	-	-	0.970	0.970	-	0.958	-	-	-	-
$O2H4$	-	-	-	-	0.970	0.970	-	0.958	-	-	-	-
$N1C1H2$	112.1	112.1	112.1	112.7	-	-	-	-	127.9	127.8	128.1	-
$N1C1O1$	125.2	125.1	124.8	124.7	-	-	-	-	122.3	122.0	121.6	-
$C1N1H1$	121.4	121.4	121.4	120.0	-	-	-	-	112.0	111.6	110.0	-
$C1N1H5$	119.8	119.5	118.6	118.5	-	-	-	-	-	-	-	-
$H4O2H3$	-	-	-	-	104.4	104.2	-	104.5	-	-	-	-

Tabelle 6.7: Strukturtabelle von isolierten Formamid- und Wassermonomeren: F (links), W(mitte) und FA(rechts) in Å bzw. Grad. Die Referenzen für die verwendeten Literaturwerte sind in Abschnitt 4.6.1 angegeben.

	PBE LDA	PBE	MP2	EXP	PBE LDA	PBE	MP2	EXP	PBE LDA	PBE	MP2	EXP
$N1H1$	1.019	1.023	-	1.008	1.020	1.024	-	-	1.34	1.33	-	-
$N1H2$	1.019	1.023	-	1.008	1.020	1.022	-	-	1.018	1.020	-	-
$N1N2$	-	-	-	-	3.33	3.17	3.34	-	2.34	2.34	-	-
$H2N1H1$	106.8	106.4	-	107.3	107.3	107.1	-	-	120.4	120.5	-	-
$H2N1H3$	106.8	106.4	-	107.3	106.9	106.7	-	-	109.6	109.6	-	-

Tabelle 6.9: Strukturtabelle von Ammonium: AM (links),AMEQU(mitte) und AMTR(rechts) in Å bzw. Grad. Die Referenzen für die verwendeten Literaturwerte sind in Abschnitt 4.6.1 angegeben.

PBE LDA	PBE	PBE LDA	PBE	PBE LDA	PBE
62	86	205	313	1052	1008
76	117	356	325	1640	1607
112	134	427	413	1643	1610
135	187	543	545	3341	3338
195	244	616	627	3448	3503
328	442	645	639	3459	3511
1007	1007	763	713	_	-
1031	1056	1288	1337	-	-
1619	1596	1484	1466	-	-
1637	1613	1487	1483	-	-
1649	1618	1505	1497	-	-
1649	1625	1639	1620	-	-
3331	3318	2067	2107i	-	-
3368	3352	2233i	2113	-	-
3445	3443	3379	3395	-	-
3458	3464	3424	3423	-	-
3481	3471	3487	3511	-	-
3492	3496	3543	3537	-	-

Tabelle 6.11: Eigenfrequenzen von Ammonium im WBB-Gleichgewichtszustand (links), WBB-Übergangszustand (mitte), ungebundenes Monomer (rechts) in cm^{-1}. Die Referenzen für die verwendeten Literaturwerte sind in Abschnitt 4.6.1 angegeben.

PBE LDA	PBE	MP2	PBE LDA	PBE	MP2	PBE LDA	PBE	MP2
220 (252)	228 (243)	104	570 (610)	567 (607)	589	1614	1582	-
563 (583)	547 (585)	565	594 (636)	623 (667)	643	3633	3678	-
623 (677)	633 (677)	649	802 (863)	794 (850)	849	3770	3796	-
984 (1063)	981 (1049)	1058	991 (1060)	996 (1066)	1064	-	-	-
1005 (1090)	994 (1064)	1073	1007 (1077)	1023 (1094)	1093	-	-	-
1214 (1321)	1237 (1323)	1305	1150 (1231)	1146 (1226)	1208	-	-	-
1390 (1462)	1365 (1460)	1459	1336 (1430)	1328 (1420)	1399	-	-	-
1567 (1660)	1537 (1644)	1658	1352 (1446)	1331 (1424)	1431	-	-	-
1701 (1847)	1736 (1858)	1842	1644 (1759)	1658 (1774)	1752	-	-	-
2880 (3077)	2869 (3070)	3068	3057 (3271)	3032 (3214)	3221	-	-	-
3435 (3669)	3438 (3679)	3691	3404 (3642)	3423 (3663)	3613	-	-	-
3583 (3833)	3602 (3854)	3845	3514 (3760)	3535 (3782)	3808	-	-	-

Tabelle 6.13: Eigenfrequenzen im Formamid-Monomer (links), Formamidsäure-Monomer (mitte), Wasser-Monomer(rechts) in cm^{-1}. Die Referenzen für die verwendeten Literaturwerte sind in Abschnitt 4.6.1 angegeben.

PBE LDA	PBE	MP2	PBE LDA	PBE	MP2	PBE LDA	PBE	MP2
85 (91)	147 (157)	145	141 (151)	213 (228)	189	312 (334)	276 (296)	268
136 (145)	161 (172)	191	181 (194)	223 (238)	216	367 (393)	504 (539)	525
207 (221)	208 (223)	205	244 (261)	252 (270)	245	516 (551)	541 (579)	567
307 (329)	297 (318)	251	380 (407)	421(450)	341	526 (563)	581 (622)	590
348 (373)	420 (450)	355	398 (426)	464 (496)	386	605 (648)	609 (652)	623
381 (408)	435 (466)	425	635 (679)	648 (693)	659	667 (714)	677 (725)	708
555 (594)	590 (632)	617	720 (770)	767 (820)	793	791 (847)	802 (859)	825
589 (630)	723 (774)	746	790 (845)	876 (937)	832	1000 (1070)	994 (1064)	1053
718 (767)	776 (830)	815	820 (878)	939 (1004)	944	1040 (1113)	1072 (1147)	1126
1003 (1073)	1005 (1075)	1070	1023 (1095)	1026 (1098)	1087	1118 (1196)	1281 (1371)	1336
1016 (1087)	1057 (1131)	1112	1051 (1124)	1073 (1149)	1131	1283 (1373)	1301 (1392)	1390
1259 (1347)	1290 (1380)	1365	1228 (1313)	1249 (1337)	1313	1338 (1431)	1332i (1425i)	1444
1387 (1484)	1365 (1461)	1455	1357 (1451)	1351 (1446)	1445	1363 (1459)	1352 (1446)	1508
1571 (1681)	1541 (1650)	1659	1420 (1519)	1462 (1564)	1516	1394 (1492)	1401 (1499)	1561
1606 (1718)	1597 (1709)	1718	1613 (1727)	1600 (1713)	1706	1554i(1647i)	1434 (1535)	1653i
1675 (1793)	1691 (1809)	1821	1628 (1742)	1642 (1756)	1744	1558 (1667)	1582 (1692)	1677
2913 (3117)	2918 (3122)	3097	3060 (3275)	2890 (3093)	3211	1637 (1751)	1652 (1768)	1785
3351 (3586)	3254 (3482)	3567	3207 (3432)	3047 (3261)	3422	1862 (1992)	1865 (1995)	1995
3496 (3741)	3356 (3591)	3721	3373 (3609)	3122 (3342)	3621	3051 (3265)	3031 (3243)	3186
3571 (3822)	3557 (3806)	3810	3404 (3643)	3434 (3674)	3649	3472 (3715)	3485 (3728)	3705
3690 (3948)	3707 (3967)	3967	3661 (3918)	3688 (3946)	3954	3634 (3888)	3670 (3928)	3903

Tabelle 6.15: Formamid-Wasser Eigenfrequenzen im FW-Zustand(links), FAW-Zustand(mitte), FWTR-Zustand (rechts) in cm^{-1}. Die Referenzen für die verwendeten Literaturwerte sind in Abschnitt 4.6.1 angegeben.

PBE LDA	PBE	MP2	PBE LDA	PBE	MP2	PBE LDA	PBE	MP2
132	142	-	203 (217)	303 (324)	267	357 (381)	357 (381)	354
153	183	-	285 (305)	324 (346)	273	404 (432)	386 (413)	377
285	298	-	491 (526)	385 (412)	376	549 (587)	556 (595)	580
447	447	-	510 (545)	528 (564)	513	586 (626)	592 (634)	635
478	490	-	671 (717)	762 (815)	777	769 (822)	768 (822)	771
824	761	-	867 (928)	873 (934)	896	921 (985)	785i (840i)	953
840	847	-	880 (942)	941 (1006)	897	966 (1034)	918 (982)	968
881	911	-	954 (1020)	994 (1064)	1004	987 (1056)	956 (1023)	1046
945	933	-	967 (1035)	1001 (1072)	1006	1002 (1073)	1000 (1070)	1078
997	984	-	1011 (1082)	1078 (1153)	1045	1096 (1172)	1032 (1104)	1112
1056	1086	-	1108 (1186)	1078 (1153)	1115	1144i (1224i)	1078 (1153)	1258i
1240	1227	-	1251 (1339)	1259 (1364)	1299	1240 (1327)	1259 (1346)	1326
1268	1265	-	1348 (1442)	1317 (1409)	1421	1255 (1342)	1291 (1382)	1358
1426	1375	-	1410 (1509)	1348 (1443)	1440	1334 (1427)	1323 (1416)	1393
1475	1417	-	1435 (1536)	1442 (1543)	1483	1457 (1559)	1458 (1560)	1516
1583	1611	-	1566 (1676)	1604 (1716)	1667	1526 (1633)	1580 (1690)	1674
1670	1702	-	1610 (1723)	1620 (1733)	1718	1542 (1650)	1587 (1699)	1709
2745	2790	-	2909 (3112)	2571 (2751)	3028	1834 (1962)	1816 (1944)	1908
3065	3033	-	3028 (3241)	2933 (3138)	3211	2974 (3183)	2969 (3177)	3137
3148	3154	-	3087 (3304)	3049 (3262)	3272	2999 (3209)	2995 (3205)	3138
3615	3638	-	3175 (3397)	3193 (3417)	3312	3176 (3398)	3166 (3388)	3290

Tabelle 6.17: Malonaldehyd Eigenfrequenzen in MNB-Zustand (links), MEQU-Zustand(mitte), MTR-Zustand(rechts) in cm^{-1}. Die Referenzen für die verwendeten Literaturwerte sind in Abschnitt 4.6.1 angegeben.

Literaturverzeichnis

[BACHELET et al. 1982] BACHELET, G.B., D. HAMANN und M. SCHLÜTER (1982). Phys. Rev. B, 48:4199.

[BALDERESCHI 1973] BALDERESCHI, A. (1973). Phys. Rev. B, 7:5212.

[BARONE und ADAMO 1996] BARONE, V. und C. ADAMO (1996). J. Chem. Phys., 105:11007.

[BECKE 1993] BECKE, A.D. (1993). J. Chem. Phys., 98:1372.

[BELL et al. 1991] BELL, R.L., D. TAVERAS, T. TRUONG und J. SIMONS (1991). J. Phys. Chem., 95:10419.

[BENDERSKII et al. 2000] BENDERSKII, V.A., E. VETOSHKIN, I. IRGIBAEVA und H. TROMMSDORFF (2000). Chem. Phys., 262:393.

[BOCKSTEDTE et al. 1997] BOCKSTEDTE, M., A. KLEY, J. NEUGEBAUER und M. SCHEFFLER (1997). Comp. Phys. Comm., 107:67.

[BOECK und NEUGEBAUER] BOECK, S. und J. NEUGEBAUER. to be published.

[CAR und PARINELLO 1985] CAR, R. und M. PARINELLO (1985). Phys. Rev. Lett., 55:2471.

[CEPERLEY und ALDER 1980] CEPERLEY, D.M. und B. ALDER (1980). Phys. Rev. Lett., 45:566.

[FLETCHER 1981] FLETCHER, R. (1981). *Practical Methods of Optimization*. Wiley.

[FUCHS und SCHEFFLER 1999] FUCHS, M. und M. SCHEFFLER (1999). Comp. Phys. Comm., 119:67.

[HOHENBERG und KOHN 1964] HOHENBERG, P. und W. KOHN (1964). Phys. Rev. B, 136:864.

[IRETA et al.] IRETA, J., J. NEUGEBAUER und M. SCHEFFLER. to be published.

[KIM et al. 1999] KIM, Y., S. LIM, H. KIM und Y. KIM (1999). J. Phys. Chem. A, 103:617.

[KLEINMAN und BYLANDER 1982] KLEINMAN, L. und D. BYLANDER (1982). Phys. Rev. Lett., 48:1425.

[KLEY 1997] KLEY, A. (1997). *Theoretische Untersuchungen zur Adatomdiffusion auf niederidentizierten Oberflächen von GaAs*. Doktorarbeit, Technische Universität Berlin.

[KOHN und SHAM 1965] KOHN, W. und L. SHAM (1965). Phys. Rev. A, 140:1133.

[LAASONEN et al. 1992] LAASONEN, K., F.CSAJKA und M. PARINELLO (1992). Chem. Phys. Lett., 194:172.

[LAASONEN et al. 1993] LAASONEN, K., M. PARINELLO, R. CAR, C. LEE und D. VANDERBILT (1993). Chem. Phys. Lett., 207:208.

[LÖWDIN 1950] LÖWDIN, P.O. (1950). J. Chem. Phys., 18:367.

[NEUGEBAUER und VAN DE WALLE 1996] NEUGEBAUER, J. und C. VAN DE WALLE (1996). MRS proceedings.

[PAYNE et al. 1992] PAYNE, M.C., M. TETER, D. ALLEN, M. ARIAS und J. JOANNOPOULOS (1992). Rev. Mod. Phys., 2656:1045.

[PERDEW 1991] PERDEW, J.P. (1991). *Electronic Structure of Solids*. Academic, Berlin.

[PERDEW et al. 1996] PERDEW, J.P., K. BURKE und M. ERNZERHOFF (1996). Phys. Rev. Lett., 77:3865.

[PERDEW und WANG 1986] PERDEW, J.P. und Y. WANG (1986). Phys. Rev. B, 33:8800.

[PERDEW und WANG 1992] PERDEW, J.P. und Y. WANG (1992). Phys. Rev. B, 45:13244.

[PERDEW und ZUNGER 1981] PERDEW, J.P. und A. ZUNGER (1981). Phys. Rev. B, 23:5048.

[PERRIN und NIELSON 1997] PERRIN, C.L. und J. NIELSON (1997). Annu. Rev. Phys. Chem., 48:511.

[PROYNOV et al. 1994] PROYNOV, E.I., A. VELA und D. SALAHUB (1994). Chem. Phys. Lett., 230:419.

[VON RAGUE SCHLEYER 1998] RAGUE SCHLEYER, P. VON (1998). *Encyclopedia of Computational Chemistry*. Wiley.

[SADHUKHAN et al. 1999] SADHUKHAN, S., D. MUNOZ, C. ADAMO und G. E. SCUSERIA (1999). Chem. Phys. Lett., 306:83.

[SCHEINER 1997] SCHEINER, S. (1997). *Hydrogen Bonding*. Oxford University Press.

[SCHERZ 1996] SCHERZ, U. (1996). *Quantenmechanik*. Teubner Studienbücher.

[TROULLIER und MARTINS 1991] TROULLIER, N. und J. MARTINS (1991). Phys. Rev. B, 43:1993.

[TSUZUKI und LÜTHI 2001] TSUZUKI, S. und H. LÜTHI (2001). J. Chem. Phys., 114:3949.

[TUCKERMAN und MARX 2001] TUCKERMAN, M. und D. MARX (2001). Phys. Rev. Lett., 86:4946.

[TUMA et al. 1999] TUMA, C., A. BOESE und N. HANDY (1999). Phys. Chem. Chem. Phys., 1:3939.

[VINEYARD 1957] VINEYARD, G.H. (1957). J. Phys. Chem. Solids, 3:121.

[VAN VOORHIS und SCUSERIA 1998] VOORHIS, T. VAN und G. SCUSERIA (1998). J. Chem. Phys., 109:400.

[WANG et al. 1991] WANG, X.C., J. NICHOLS, M. FEYEREISEN, M. GUTOWSKI, J. BOATZ, A. HAYMET und J. SIMONS (1991). J. Phys. Chem., 95:10419.

[WHITE und BIRD 1994] WHITE, J. und D. BIRD (1994). Phys. Rev. B, 50:13244.