

Kapitel 3

Chemische Konzepte

3.1 Einleitung

Aus einer formal-theoretischen Sicht ist ein chemisch-motiviertes Konzept von „Atomen in Molekülen, Clustern und Festkörpern“ fragwürdig. Ausgehend von grundlegenden quantenmechanischen Überlegungen wird eine chemische Verbindung aus einer Verteilung von Atomkernen gebildet, die durch die Elektronen, sozusagen als Kleber, zusammengehalten werden. In diesem Sinne kann man Elektronen (bzw. Teile der Elektronendichte) nicht eindeutig bestimmten Atomkernen zuordnen, wie es zur Definition von Atomen notwendig wäre. Schaut man sich aber die Elektronendichteverteilung in einem realen System an, z.B. Ethen in Abbildung 3.1, wird deutlich, dass die Maxima von $\rho(\mathbf{r})$ an den Positionen der Atomkerne auch in einer chemischen Bindung der bestimmende Charakter der Elektronenverteilung sind. Die chemische Bindung kommt nur durch geringfügige Änderungen der elektronischen Dichte zustande, die lediglich etwa ein Prozent der Gesamtdichte ausmachen. Abbildung 3.2 zeigt die Elektronendichte von Ethen, die Summe der

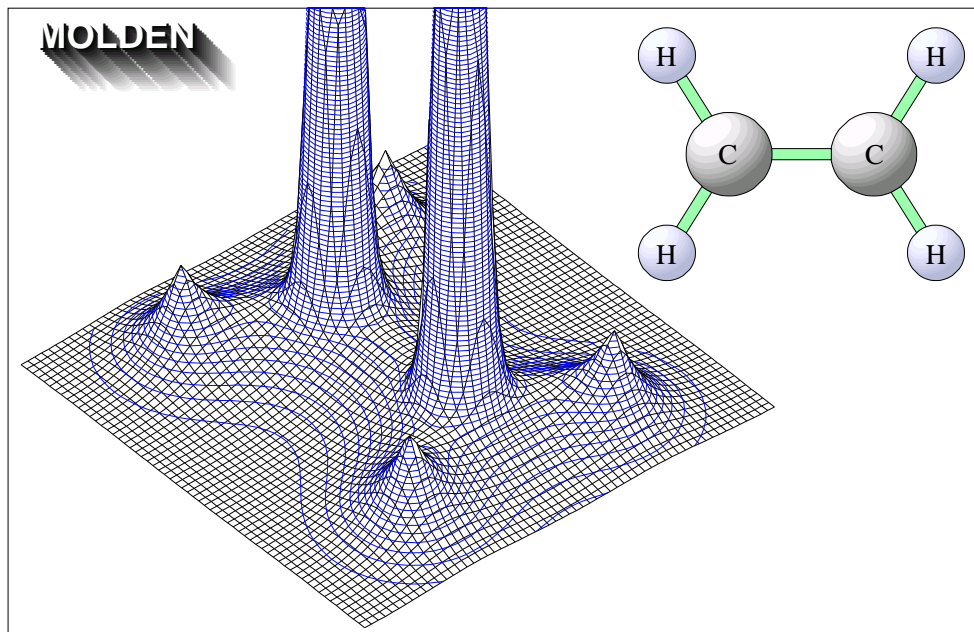


Abbildung 3.1: Elektronendichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ von Ethen. Die Maxima von $\rho(\mathbf{r})$ befinden sich an den Atomkernpositionen.

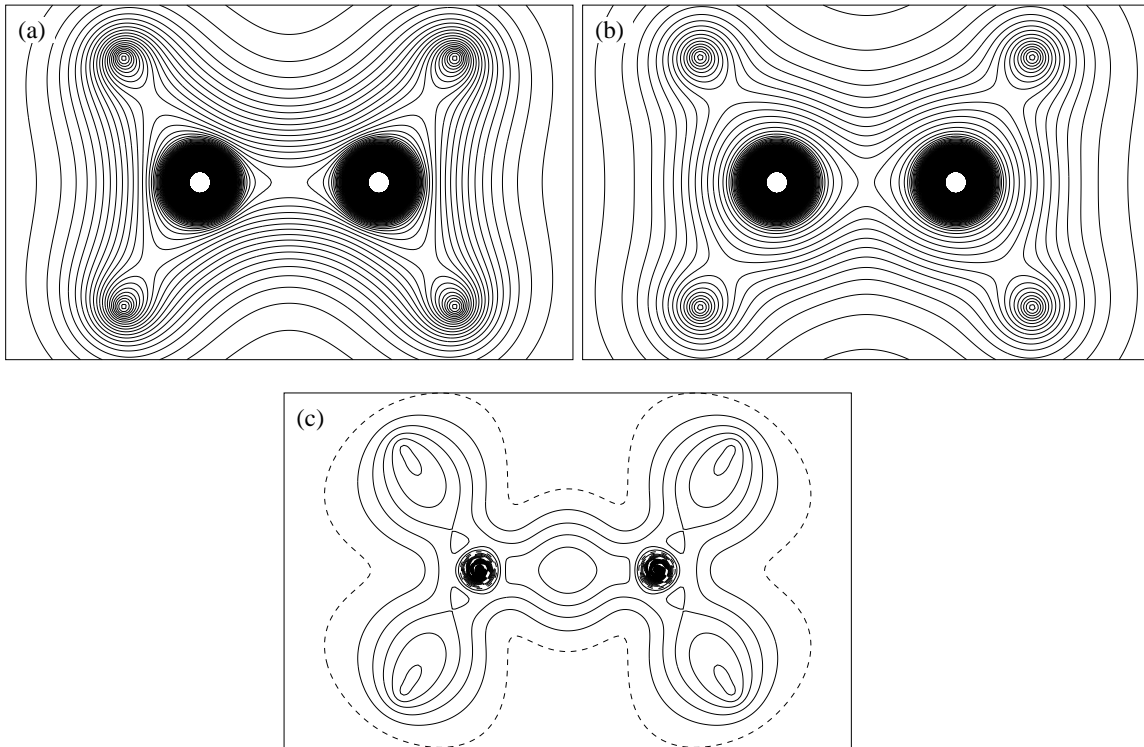


Abbildung 3.2: Konturdiagramme der Elektronendichte von Ethen $\rho(C_2H_4)$ (a), der Summe der atomaren Elektronendichten $\rho(C)+\rho(C)+\rho(H)+\rho(H)+\rho(H)+\rho(H)$ (b) und deren Differenz (c). Die Wertebereiche betragen jeweils 0 bis 115 Bohr^{-3} , 0 bis 117 Bohr^{-3} bzw. -1.0 bis 1.5 Bohr^{-3} .

atomaren Elektronendichten, die sich nur ganz wenig von der selbstkonsistenten Dichte unterscheidet, und ihre Differenz. Im Konturdiagramm der Elektronendichtedifferenz erkennt man Ladungsanhäufung sowohl an den Atomkernpositionen als auch auf den Verbindungslinien zwischen den Atomen. Erstere lassen sich nun als Atomladungen und letztere als Bindungen interpretieren. In diesem Sinne sind Atomladungen und Bindungsordnungen ein Versuch, die Ladungsverteilung in einer chemischen Bindung zu quantifizieren. Im Abschnitt 3.2 werden zwei Definitionen von Atomladungen vorgestellt, die Mulliken- und Bader-Analyse. Abschnitt 3.3 behandelt die Mayer-Bindungsordnungsanalyse.

Eine genauere Analyse der Bindung zwischen Atomen erfordert eine Orbitalanalyse im Hinblick auf die Bildung von bindenden und antibindenden Zuständen. Solche Orbitalkopplungen lassen sich durch die Bestimmung der orbitalen Transformationseigenschaften beim Vergleich der Zustände vor und nach der Bindung charakterisieren. Eine Schwierigkeit ergibt sich jedoch, falls die Geometrien des Anfangs- und Endzustandes verschieden sind, wie es bei chemischen Reaktionen der Fall ist. Dann nämlich ändern sich die Basisfunktionen, die an den Atomkernpositionen lokalisiert sind, und damit auch die Überlappmatrix, die die Metrik im Raum der Koeffizientenvektoren ist. Ein Lösungsansatz wird in Abschnitt 3.4 vorgestellt.

Neben der statischen Charakterisierung der Elektronenverteilung mittels Ladungen und Bindungen ist auch ihre dynamische Antwort beim Ladungstransfer während einer chemischen Reaktion von Interesse. Sie bestimmt bei Reaktionen, bei denen Ladungstransfer die bestimmende Rolle spielen, die Reaktivität und erlaubt das Vorhersagen von bevorzugten Reaktionsplätzen. Eine solche Ladungsverschiebungsfunktion

$$f(\mathbf{r}) = \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N_e} \quad (3.1)$$

nennt man Fukui-Funktion. Sie stellt die theoretische Erweiterung eines Konzeptes von Kenichi Fukui dar (Nobelpreis 1981 [60]), der eine qualitative Abhängigkeit der Reaktivität von Orbitaldichten des HOMOs bzw. LUMOs nachgewiesen hatte.¹ Wenn man Orbitalrelaxation außer acht lässt, entspricht die Definition (3.1) auch tatsächlich der HOMO-Dichte bei Ladungsabfluss und der LUMO-Dichte bei Ladungszufluss. Abschnitt 3.5 wird Arbeiten zu diesem Thema vorstellen.

Das elektrostatische Potential ist ein weiterer Faktor, der Reaktivitäten beeinflusst. Hierbei werden Atomkern- und Elektronenverteilung als statisch angesehen und die Wechselwirkung des von ihnen erzeugten elektrostatischen Potentials mit polaren Reaktanten untersucht. So bildet die Anhäufung von negativer Ladung Senken für die Reaktion mit den positiven Atomzentren der Reaktionspartner, während positive Ladungsanhäufung eher die negativ geladenen Atomzentren anzieht.

3.2 Atomladungen

3.2.1 Mulliken-Analyse

Die Verwendung von lokalisierten Basisfunktionen motiviert die Definition von Atomladungen mittels Projektion der Elektronendichte auf die Basisfunktionen. Die elektronische Ladung (bzw. Population) an einem bestimmten Atomzentrum ergibt sich dann als die Summe der Elektronendichteanteile, die man durch Projektion der Gesamtdichte auf seine Basisfunktionen erhält. Eine solche Aufteilung der Elektronendichte auf Atomzentren wird in der Mulliken-Analyse durchgeführt [50].

Ihre mathematische Definition beruht auf einer Aufteilung der Gesamtanzahl der Elektronen N auf die einzelnen Zentren. (Im Folgenden wird auf den Index e für „elektronisch“ verzichtet.)

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\alpha, \beta} \sum_i n_i c_{\alpha i} c_{\beta j} \int \chi_{\alpha}(\mathbf{r}) \chi_{\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\alpha} (\mathbf{PS})_{\alpha\alpha} = \sum_{k=1}^{N_k} \sum_{\alpha \in k} (\mathbf{PS})_{\alpha\alpha} \quad (3.2)$$

wobei der Summationsindex i über alle Molekülorbitale läuft sowie \mathbf{P} die Dichtematrix

$$\mathbf{P}_{\alpha\beta} = \sum_i n_i c_{\alpha i} c_{\beta i} \quad (3.3)$$

und \mathbf{S} die in (1.24) definierte Überlappmatrix ist. Hier bedeutet $\alpha \in k$, dass die α -indizierten Größen auf Basisfunktionen zu beschränken sind, die am Atom k lokalisiert sind. Auf der rechten Seite von (3.2) steht nun eine Summe über alle Atome, die die Gesamtzahl der Elektronen ergibt. Es ist daher eine naheliegende Definition,

$$N_k = \sum_{\alpha \in k} (\mathbf{PS})_{\alpha\alpha} \quad (3.4)$$

als Elektronenpopulation am Atomzentrum k zu definieren. Die Mulliken-Atomladung ist dann die Differenz aus Kernladung und Elektronenpopulation

$$q_k = Z_k - N_k. \quad (3.5)$$

Da die Basisfunktionen sich nicht nur auf die Atomzentren, sondern auch in Raumsymmetrien aufteilen, d.h. in s -, p - und d -Funktionen (abhängig von $l_{\kappa} + m_{\kappa} + n_{\kappa}$, siehe Gleichung (1.26)), lässt sich die Aufteilung noch weiter in s -, p - und d -Funktionen zergliedern. Gleiches gilt auch für die KS-Orbitale selbst (für die eine analoge Herleitung wie in (3.2) unter Ausnutzung der Normierungsbedingung geführt werden kann). Hier muss jedoch beachtet werden, dass die KS-Orbitale anders als die Elektronendichte formal keine physikalische Bedeutung haben. Desweiteren

¹HOMO = energetisch höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital), LUMO = energetisch niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital).

ist die Aufteilung der Elektronendichte auf Atomzentren und die weitere Zergliederung in s -, p - und d -Anteilen problematisch, da Basisfunktionen am Atom A auch helfen können, die Dichte an Atom B zu beschreiben. (Dies gilt insbesondere, wenn diffuse Funktionen χ_α im Basissatz für die Orbitale enthalten sind.)

Den Einfluss von diffusen Basisfunktionen auf Atompopulationen kann man durch Aufteilen dieser Funktionen auf benachbarte Atome teilweise unterdrücken. In der Löwdin-Analyse wird dies zum Beispiel durch eine vorausgehende Orthogonalisierung des Basissatzes erreicht, wodurch die Basisfunktionen, abhängig von ihrem Überlapp zu Funktionen an benachbarten Atomen, auf diese aufgeteilt werden [51].

3.2.2 Bader-Analyse

3.2.2.1 Theorie

Eine alternative Aufteilung der elektronischen Dichte auf die Atomzentren lässt sich durch Integration der Elektronendichte über feste Raumbereiche treffen, die die Atomkerne umgeben. Jedem Atomkern wird genau eins der Raumbereiche („atom basins“) zugeordnet. Damit sind die Atome räumlich durch interatomare Grenzflächen definiert.

Eine solche Atomdefinition liegt Baders „Theorie von Atomen in Molekülen“ [52–56] zugrunde. Im Rahmen dieser Theorie werden die inter-atomaren Grenzflächen so definiert, dass sich für die Atomvolumina Teilenergien bestimmen lassen, deren Summe die Gesamtenergie des Systems ist. Dies ist für alle Energiebeiträge mit Ausnahme der kinetischen Energie trivial erfüllt. Für den Erwartungswert der kinetischen Energie existieren zwei alternative Definitionen, die für das Gesamtsystem identische Werte liefern, für endliche Untersysteme sich jedoch um ein zusätzliches Oberflächenintegral unterscheiden. Diese sind

$$\langle E_{kin} \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \varphi(\mathbf{r}) \Delta \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.6)$$

und

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \int \nabla \varphi(\mathbf{r}) \nabla \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.7)$$

für ein Ein-Teilchen-System. (Bei einem Viel-Teilchen-System werden die Formeln komplizierter, ergeben sich aber analog.)

Für ein endliches Raumbereiche V ergibt sich aus der ersten Definition (3.6)

$$\langle E_{kin} \rangle_V = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_V \varphi(\mathbf{r}) \Delta \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_V \nabla \varphi(\mathbf{r}) \nabla \varphi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{\hbar^2}{4m} \int_S \nabla \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{S}, \quad (3.8)$$

wobei partiell integriert und der Gauß-Satz angewendet wurde. Beim zweiten Integral auf der rechten Seite wird über die Oberfläche S des Raumbereichs integriert. Dieses Oberflächenintegral verschwindet im Allgemeinen nicht. Das erste Integral auf der rechten Seite entspricht aber der zweiten Definition von $\langle E_{kin} \rangle$ (3.7). Wenn die Definitionen auch im endlichen Raumbereich identische Werte liefern sollen, muss das Oberflächenintegral verschwinden. Dies ist am einfachsten zu gewährleisten, wenn man fordert, dass sein Integrand auf dem gesamten Integrationsgebiet S verschwindet.

Die Bedingung

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}_S(\mathbf{r}) = 0, \quad \forall \mathbf{r} \in S, \quad (3.9)$$

wobei $\mathbf{n}_S(\mathbf{r})$ der Normalenvektor an die Oberfläche im Punkt \mathbf{r} ist, definiert im Rahmen der Bader-Populationsanalyse die Grenzflächen der atomaren Raumbereiche. Die Definition (3.9) ist eindeutig, wenn zusätzlich gefordert wird, dass kein Atomkern auf den Grenzflächen liegen darf. (Diese Forderung ist natürlich trivial, da die Flächen ja atomare Bereiche begrenzen, die die Atomkerne umgeben sollen.) Prinzipiell könnte es in einer allgemeinen Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ lokale Maxima ohne Atomkern im Zentrum geben, was zu „leeren“ Atombereichen (d.h. ohne Atomkern)

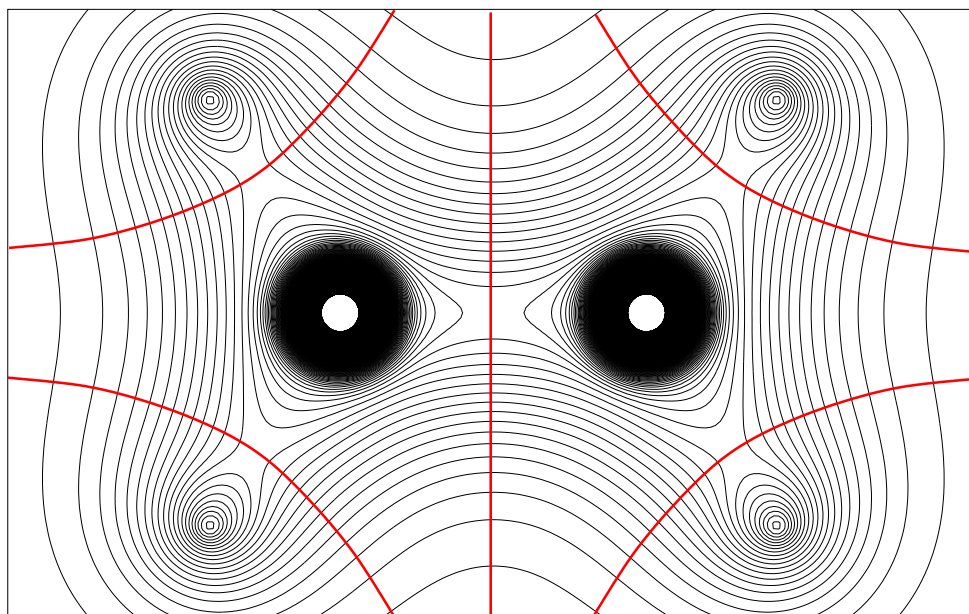


Abbildung 3.3: Dichtekonturdiagramm und interatomare Grenzflächen von Ethen gemäß (3.9). Vgl. Text.

führen würde. In sehr wenigen Fällen tauchen lokale Maxima in Elektronendichten tatsächlich auf [52].

Es gibt noch weitergehende theoretische Konsequenzen aus der Atombereichdefinition nach (3.9). Man kann zeigen, dass das Virialtheorem für so definierte „Teilsysteme“ erfüllt ist. Darüberhinaus gilt in den Teilsystemen das Variationsprinzip, das für den Gesamttraum zur Herleitung der Schrödinger-Gleichung führt. Weiterhin gilt in den Teilsystemen auch das Prinzip der stationären Wirkung in derselben Weise wie für den Gesamttraum [52].

Die interatomaren Grenzflächen für Ethen zusammen mit dem Dichtekonturdiagramm sind in Abbildung 3.3 für einen Schnitt durch die Atomzentren gezeigt. Die Elektronendichte in einem der Atomvolumina wird nun vollständig dem Atomzentrum in diesem Volumen zugeordnet, anders als bei der Mulliken-Atomdefinition, die man als Raumintegration mit einer Faltungsfunktion verstehen kann.

Ein entscheidender Vorteil der Bader-Analyse gegenüber der Mulliken-Analyse ist, dass es sich hierbei nur um eine Raumintegration der Dichte handelt. Damit ist sie auf alle Methoden, in denen Elektronendichten berechnet werden, anwendbar. Insbesondere lässt sich die Bader-Analyse sowohl bei numerisch als auch analytisch definierten Dichten einsetzen. Letzteres gilt in gleicher Weise für den Ebenen-Wellen-Ansatz und für lokalisierte Basisfunktionen. Die Mulliken-Analyse hingegen kann nur auf Elektronendichten, die mittels lokalisierter Basisfunktionen definiert sind, angewendet werden. Darüberhinaus ist die Mulliken-Analyse wegen ihrer Definition als Projektion auf Basisfunktion unmittelbar abhängig von der Wahl des Basissatzes, während die Bader-Analyse nur mittelbar von ihr abhängt.

Im Allgemeinen sind Atomladungen, die sich aus der Bader-Atomdefinition ergeben, stärker ionisch als Mulliken-Ladungen.

Die Definition von „Atomen in Molekülen“ mithilfe der inter-atomaren Grenzflächen führt nicht nur zur Bestimmung von Atomladungen. Die Aufteilung des Raumes in „atomare“ Raumvolumina gestattet auch die Zerlegung von Orbitaldichten in Atombeiträge. Von einer solchen Aufteilung wird in Abschnitt 6.4.4 Gebrauch gemacht.

3.2.2.2 Implementierung in *StoBe*

Die Definition der atomaren Grenzflächen (3.9) macht ihre direkte Berechnung und Parametrisierung sehr schwierig. Glücklicherweise ist dies nicht notwendig, da es einen einfachen Weg gibt, für einen beliebigen Punkt \mathbf{r} im System zu entscheiden, in welchem atomaren Raumbereich er liegt, d.h. zu welchem Atom er gehört. So kann man die Bader-Analyse einfach durch dreidimensionale numerische Raumintegration durchführen, bei der die elektronische Ladung an einem bestimmten Integrationsgitterpunkt dem Atom zugeschrieben wird, in dessen Atombereich der Gitterpunkt liegt.

Die Abbildung 3.4 des Dichtegradientenvektorfeldes $\nabla\rho(\mathbf{r})$ von Ethen zeigt, dass Gradienten-trajektorien niemals interatomare Grenzflächen schneiden. Dies ist eine direkte Konsequenz der Definition (3.9). Desweiteren bedecken die Trajektorien, die an einem gegebenen Atomkern enden, dessen gesamtes Atomvolumen. Einen beliebigen Punkt \mathbf{r} im System ordnet man nun dem Atom zu, dessen Atomkern man erreicht, wenn man dem Gradientenpfad folgt. In diesem Zusammenhang nennt man den Atomkern auch den Attraktor des Punktes \mathbf{r} .

Die Dichtefunktion $\rho(\mathbf{r})$ ist im Allgemeinen so komplex, dass es nicht möglich ist, die Gradientenpfade analytisch zu berechnen. Daher können sie nur durch eine Folge von endlichen Tangenten genähert werden. Der Zeitaufwand und die Genauigkeit der Analyse hängen direkt mit der Schrittweite, die dabei gewählt wird, zusammen. Je größer sie ist, desto kleiner ist der Rechenaufwand. Bei großer Schrittweite kann es jedoch passieren, dass bei nahe an Grenzflächen verlaufenden Trajektorien, diese überschritten werden, was zu Ungenauigkeiten in der Integration führt. Dies kann insbesondere dann passieren, wenn die Trajektorie gekrümmt ist. Daher wird in der aktuellen Implementierung im *StoBe*-Programm die Schrittweite kontinuierlich dem aktuellen Verlauf des Pfades angepasst. Je stärker dieser gekrümmt ist, desto kleinere Schrittweiten werden gewählt. Diese Anpassung erfolgt bei jedem Schritt. Darüberhinaus bestimmt auch der Winkel zwischen Gradient und Differenzvektor zum nächstliegenden Atomkern die Schrittweite, so dass sie groß wird, wenn der Pfad genau auf den nächstgelegenen Atomkern zuläuft. Damit wird sowohl die

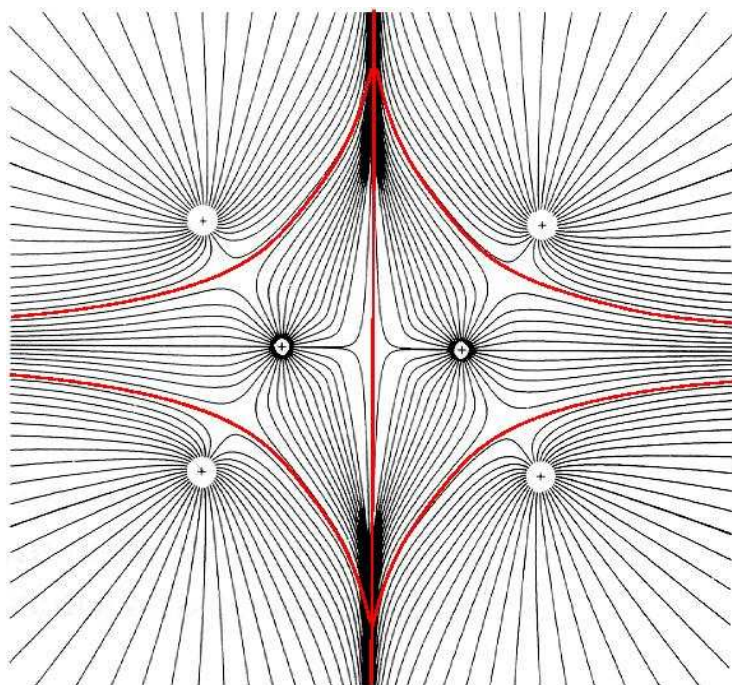


Abbildung 3.4: Trajektorien-Diagramm der Dichtegradienten von Ethen. Eingezeichnet sind die interatomaren Grenzflächen gemäß (3.9). (Diese Abbildung ist [52] entnommen.)

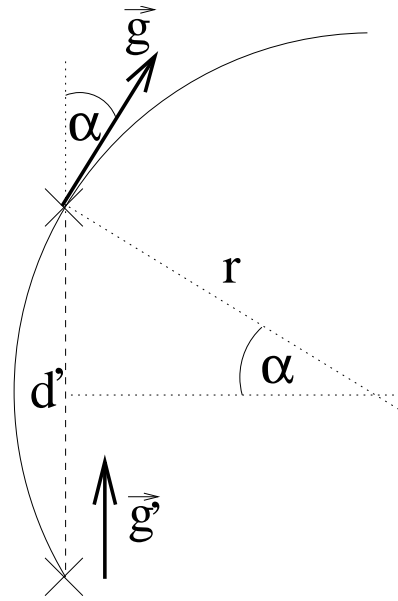


Abbildung 3.5: Illustration zur Herleitung des Krümmungsradius eines Gradientenpfades.

lokale Dichteveriation als auch die globale Struktur berücksichtigt. Die Schrittweite b wird mit der Formel

$$b = b_0 (1 + p \cdot f(\cos \alpha) + q \cdot g(\cos \beta)) \quad (3.10)$$

berechnet, wobei b_0 die minimale Schrittweite definiert. Diese kann sich entlang der Trajektorie entsprechend dem Klammerausdruck noch um den Faktor $1 + p + q$ vergrößern. Hier sind $f(\cos \alpha)$ und $g(\cos \beta)$ Funktionen $[-1, 1] \rightarrow [0, 1]$, die sich jeweils auf die beiden schrittbestimmenden Faktoren beziehen. p und q sind Optimierungsparameter.

Als Grundlage bei der Berechnung des lokalen Krümmungsradius des Gradientenpfades dient der aktuelle und der letzte Gradient \vec{g} bzw. \vec{g}' sowie die letzte Schrittweite d' . Der Radius des Kreises, der die Endpunkte des letzten Schrittes enthält und den aktuellen Gradienten als Tangenten besitzt, wird als der aktuelle Krümmungsradius r definiert. Aus der Abbildung 3.5 entnimmt man

$$r = \frac{d'}{2\sqrt{1 - \cos^2 \alpha}} \quad (3.11)$$

mit

$$\cos \alpha = \frac{\vec{g} \cdot \vec{g}'}{|\vec{g}| |\vec{g}'|} \quad (3.12)$$

für $0 \leq \alpha \leq \frac{\pi}{2}$. ($r = \frac{d'}{2}$ falls $\alpha > \frac{\pi}{2}$.)

Dieser Krümmungsradius wird mit der Funktion

$$f(\cos \alpha) = \left(\frac{r - \frac{d'}{2}}{c + r - \frac{d'}{2}} \right)^n \quad (3.13)$$

auf den Bereich $[0, 1]$ abgebildet. n ist ganzzahlig und muss zusammen mit der Konstante c optimiert werden. Es kann gezeigt werden, dass man, wenn der Exponent n groß genug ist ($n \gtrsim 6$), den Ausdruck (3.13) durch

$$f(\cos \alpha) \approx 1 - \frac{nc}{r - \frac{d'}{2}} + \frac{1}{2} \left(\frac{nc}{r - \frac{d'}{2}} \right)^2 - \frac{1}{6} \left(\frac{nc}{r - \frac{d'}{2}} \right)^3 + \frac{1}{24} \left(\frac{nc}{r - \frac{d'}{2}} \right)^4 \quad (3.14)$$

(im Bereich großer Krümmungsradien, d.h. wenn $f(\cos \alpha)$ große Werte annimmt) nähern kann. Da n und c immer als Produkt auftreten, kann einer der Faktoren fixiert werden, z.B. $c := 1$, ohne dass dies zu einem Verlust an Flexibilität in der Optimierung führt.

Das Argument in $g(\cos \alpha)$ stellt das Skalarprodukt des normierten Gradienten \vec{g} und des normierten Differenzvektors dar, der die aktuelle Position auf der Trajektorie mit dem Ortsvektor des nächsten Atomzentrums \vec{R}_A verbindet (nicht notwendigerweise identisch mit dem Attraktor), d.h.

$$\cos \alpha = \frac{\vec{g} \left(\vec{R}_A - \vec{R} \right)}{|\vec{g}| \left| \vec{R}_A - \vec{R} \right|}. \quad (3.15)$$

Um das Voranschreiten nur dann zu beschleunigen, wenn das nächste Atomzentrum in Blickrichtung des Pfades liegt, wird g durch

$$g(\cos \alpha) = (\cos \alpha)^m$$

definiert.

In der derzeitigen Implementierung der Bader-Analyse in *StoBe* werden die folgenden Parameter benutzt:

$$p = 5, \quad (3.16)$$

$$q = 1, \quad (3.17)$$

$$n = m = 8. \quad (3.18)$$

Der Einfluss der Krümmung hat das größere Gewicht an der „Beschleunigung“ ($p > q$). Die zusätzliche Einbeziehung von $g(\cos \alpha)$ führte bei Testläufen an kleinen Molekülen zu einer Zeitersparnis von etwa 30%.

3.3 Bindungsordnungen

Neben Atomladungen kann man auch die Stärke von kovalenten Bindungen zwischen Atomen abschätzen und vergleichen. Hier ergibt sich jedoch die Schwierigkeit, dass man kovalenten Bindungen zwischen Atomen keine Observable im quantenmechanischen Sinn zuordnen. Man kann nur fordern, dass eine entsprechend definierte Bindungsordnung p_{AA} einer homonuklearen Zweierbindung AA der Differenz aus den Summen von bindenden (n_b) und antibindenden (n_a) (doppelt) besetzten Orbitalen

$$p_{AA} = n_b - n_a \quad (3.19)$$

entsprechen sollte. Diese Randbedingung führt jedoch nicht zu einer eindeutigen Definition der Bindungsordnung. So gibt es verschiedene Ansätze, von denen nur eine, nämlich die Bindungsordnung nach Mayer [57], hier vorgestellt werden soll.

Der Ansatz beruht auf der Partitionierung der gesamten Coulomb-Wechselwirkungsenergie zwischen Atomkernen und Elektronen (Hartree- und Austauschterm) in Beiträge von Atompaaren. Dabei wird die Austauschenergie analog zum entsprechenden Hartree-Fock-Ausdruck mit den KS-Orbitalen geschrieben². Im Folgenden bezeichnen A und B Kerne sowie $\alpha \in A$ bzw. $\beta \in B$ Basisfunktionen an diesen Kernen. Es sei $A \neq B$. Mit Näherungen, die weiter unten noch beschrieben

²Ursprünglich wurde die Bindungsordnung ausschließlich für die Hartree-Fock-Methode hergeleitet. Wie sich herausstellt, lässt sie sich aber auch auf DFT-Rechnungen anwenden.

werden, ergibt sich

$$\begin{aligned}
E_2^{Coulomb} &= E_2^{nn} + E_2^{ne} + E_2^{ee} + E_2^{exch} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_A Z_A \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} d\mathbf{r} \\
&\quad + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \frac{1}{2} \sum_{i,j} n_i n_j \int \int \frac{\psi_i(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
&\approx \frac{1}{2} \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{A,B} \frac{Z_A q_B}{R_{AB}} \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \frac{q_A q_B - \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} [(\mathbf{PS})_{\alpha\beta} (\mathbf{PS})_{\beta\alpha} + P_{\alpha\beta} (\mathbf{SPS})_{\alpha\beta}]}{R_{AB}} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{A,B} \frac{(Z_A - q_A)(Z_B - q_B)}{R_{AB}} - \frac{1}{4} \sum_{A,B} \frac{p_{AB}}{R_{AB}} \tag{3.20}
\end{aligned}$$

mit

$$q_A := \sum_{\alpha} (\mathbf{PS})_{\alpha\alpha} \tag{3.21}$$

und

$$p_{AB} := \sum_{\alpha,\beta} [(\mathbf{PS})_{\alpha\beta} (\mathbf{PS})_{\beta\alpha} + P_{\alpha\beta} (\mathbf{SPS})_{\alpha\beta}]. \tag{3.22}$$

Der erste Term ist die klassische elektrostatische Coulomb-Wechselwirkungsenergie eines Systems von Punktladungen an den Positionen der Atomkerne. Die Größe der Punktladungen entspricht den Mulliken-Atomladungen. Dies ist also die gesamte ionische Wechselwirkung. Folglich interpretiert man den zweiten Term als Beitrag der kovalenten Wechselwirkung zwischen den Atomen, wobei p_{AB} die Bindungsordnung zwischen den Atomen A und B ist. In diesem Sinne ist die so definierte Bindungsordnung „komplementär“ zu den Mulliken-Atomladungen. Die Definition (3.22) lässt sich einfach auf ein spin-polarisiertes System erweitern (analog zu [58]):

$$p_{AB} := \sum_{\alpha,\beta} \left[(\mathbf{P}^\dagger \mathbf{S})_{\alpha\beta} (\mathbf{P}^\dagger \mathbf{S})_{\beta\alpha} + P_{\alpha\beta}^\dagger (\mathbf{S} \mathbf{P}^\dagger \mathbf{S})_{\alpha\beta} + (\mathbf{P}^\dagger \mathbf{S})_{\alpha\beta} (\mathbf{P}^\dagger \mathbf{S})_{\beta\alpha} + P_{\alpha\beta}^\dagger (\mathbf{S} \mathbf{P}^\dagger \mathbf{S})_{\alpha\beta} \right]. \tag{3.23}$$

Aus (3.22) bzw. (3.23) folgt

$$\sum_B p_{AB} = 2q_A, \tag{3.24}$$

so dass

$$V_A := \sum_{B \neq A} p_{AB} = 2q_A - p_{AA} \tag{3.25}$$

als die Valenz des Atomes A bezeichnet werden kann. Sie entspricht im chemischen Sinne der Anzahl der Bindungen, die vom Atom A ausgehen.

Es sollte etwas über die in (3.20) benutzten Näherungen gesagt werden. Im Folgenden sei $\gamma \in C$ und $\delta \in D$ (d.h. γ und δ seien an den Kernen C und D lokalisierte Basisfunktionen). Für die Kern-Elektron-Wechselwirkung gilt

$$\int \frac{\beta(\mathbf{r}) \gamma(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} d\mathbf{R} \approx \frac{1}{2} S_{\beta\gamma} (R_{AB}^{-1} + R_{AC}^{-1}), \tag{3.26}$$

da große Werte des Produktes $\beta(\mathbf{r}) \gamma(\mathbf{r})$ im Wesentlichen für Orte \mathbf{r} nahe den Atomkernen B und C auftreten sollten, was bedeutet, dass entweder $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A| \approx R_{AB}$ oder $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A| \approx R_{AC}$ gilt. (Da

nur Beiträge von Atompaaen berücksichtigt werden, gilt $A \neq B$ und $A \neq C$.) Dies führt zu

$$\begin{aligned}
\int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} d\mathbf{r} &= \sum_{B,C} \sum_{\beta,\gamma} P_{\beta\gamma} \int \frac{\beta(\mathbf{r})\gamma(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} d\mathbf{r} \\
&\approx \sum_{B,C} \sum_{\beta,\gamma} P_{\beta\gamma} S_{\beta\gamma} \frac{1}{2} (R_{AB}^{-1} + R_{AC}^{-1}) \\
&= \frac{1}{2} \left(\sum_B \sum_{\beta} (\mathbf{PS})_{\beta\beta} R_{AB}^{-1} + \sum_C \sum_{\gamma} (\mathbf{PS})_{\gamma\gamma} R_{AC}^{-1} \right) \\
&= \sum_B \sum_{\beta} (\mathbf{PS})_{\beta\beta} R_{AB}^{-1} \\
&= \sum_B \frac{q_B}{R_{AB}}. \tag{3.27}
\end{aligned}$$

Mit denselben Überlegungen lässt sich eine Näherung für das Vier-Zentren-Integral finden,

$$\int \frac{\alpha(\mathbf{r})\gamma(\mathbf{r})\beta(\mathbf{r}')\delta(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \approx \frac{1}{4} S_{\alpha\gamma} S_{\beta\delta} (R_{AB}^{-1} + R_{AD}^{-1} + R_{BC}^{-1} + R_{CD}^{-1}), \tag{3.28}$$

was eine Näherung des Hartree-Terms,

$$\int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \approx \sum_{A,B} \sum_{\alpha,\beta} (\mathbf{PS})_{\alpha\alpha} (\mathbf{PS})_{\beta\beta} R_{AB}^{-1} = \sum_{A,B} \frac{q_A q_B}{R_{AB}}, \tag{3.29}$$

und des Austauschtermes ermöglicht,

$$\begin{aligned}
\int \frac{\psi_i(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' &= \sum_{A,B,C,D} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} P_{\alpha\beta} P_{\gamma\delta} (\alpha\gamma|\beta\delta) \\
&\approx \sum_{A,B} \sum_{\alpha,\beta} \frac{(\mathbf{PS})_{\alpha\beta} (\mathbf{PS})_{\beta\alpha}}{4R_{AB}} + \sum_{A,D} \sum_{\alpha,\delta} \frac{P_{\alpha\delta} (\mathbf{SPS})_{\alpha\delta}}{4R_{AD}} \\
&\quad + \sum_{B,C} \sum_{\beta,\gamma} \frac{P_{\beta\gamma} (\mathbf{SPS})_{\beta\gamma}}{4R_{BC}} + \sum_{C,D} \sum_{\gamma,\delta} \frac{(\mathbf{PS})_{\gamma\delta} (\mathbf{PS})_{\delta\gamma}}{4R_{CD}} \\
&= \sum_{A,B} \sum_{\alpha\beta} \frac{(\mathbf{PS})_{\alpha\beta} (\mathbf{PS})_{\beta\alpha} + P_{\alpha\beta} (\mathbf{SPS})_{\alpha\beta}}{2R_{AB}}. \tag{3.30}
\end{aligned}$$

Aus (3.30) wird deutlich, dass die Bindungsstärke nur aus der Energieabsenkung infolge der Austauschwechselwirkung folgt. Die Energieabsenkung der kinetischen Energie durch die größere Delokalisierung der Elektronen in chemischen Bindungen bleibt unberücksichtigt. Daher kann eine so definierte Bindungsordnung auch nur qualitativ Aufschluss über Bindungsstärken geben. Dennoch ergeben sich mit ihr Einfach- und Doppelbindungen für einfache Moleküle gemäß der chemischen Intuition.

In der Definition der Bindungsordnung nach Mayer [57] taucht der Term $P_{\alpha\beta} (\mathbf{SPS})_{\alpha\beta}$ wegen der Verwendung einer anderen Näherung der Vier-Zentren-Integrale übrigens nicht auf. Die dort verwendete Näherung erfüllt aber im Gegensatz zu (3.28) nicht alle Symmetrieeigenschaften dieser Integrale. In dieser Arbeit wird die Definition (3.23) benutzt.

Es soll nun noch die Frage beantwortet werden, ob die Definition (3.23) der Bindungsordnung die oben erwähnte Randbedingung (3.19) erfüllt. Welche Orbitale tragen also konkret zur Bindungsordnung im einfachen Fall eines freien Dimers bei? In einem (homonuklearen) Dimer AA' ist jedes Orbital wegen der Spiegelsymmetrie entweder bindend oder antibindend. Es sei nun ein bindender und ein antibindender Zustand

$$\psi_+(\mathbf{r}) = \psi_+^A(\mathbf{r}) + \psi_+^{A'}(\mathbf{r}) \tag{3.31}$$

und

$$\psi_-(\mathbf{r}) = \psi_-^A(\mathbf{r}) + \psi_-^{A'}(\mathbf{r}) = \psi_+^A(\mathbf{r}) - \psi_+^{A'}(\mathbf{r}) \quad (3.32)$$

mit der „atomprojizierten Wellenfunktion“

$$\psi_i^A(\mathbf{r}) := \sum_{\alpha \in A} c_i^\alpha g_\alpha(\mathbf{r}) \quad (3.33)$$

(in diesem Fall $i = +, -$) gegeben. Wir schreiben (3.22) um:

$$p_{AB} = \sum_{i,j} \langle \psi_i^A | \psi_j \rangle (\langle \psi_j^B | \psi_i \rangle + \langle \psi_i^B | \psi_j \rangle), \quad (3.34)$$

wobei die Summe über alle besetzten Orbitale läuft. Wegen $\langle \psi_+ | \psi_+ \rangle = 1$ ist $\langle \psi_+^A | \psi_+ \rangle = \langle \psi_+^{A'} | \psi_+ \rangle = 0.5$. Damit folgt für die Beiträge aus bindenden und antibindenden Zuständen

$$\langle \psi_+^A | \psi_+ \rangle (\langle \psi_+^{A'} | \psi_+ \rangle + \langle \psi_+^{A'} | \psi_+ \rangle) = 0.5, \quad (3.35)$$

$$\langle \psi_+^A | \psi_- \rangle (\langle \psi_-^{A'} | \psi_+ \rangle + \langle \psi_+^{A'} | \psi_- \rangle) = -0.5, \quad (3.36)$$

$$\langle \psi_-^A | \psi_+ \rangle (\langle \psi_+^{A'} | \psi_- \rangle + \langle \psi_-^{A'} | \psi_+ \rangle) = -0.5, \quad (3.37)$$

$$\langle \psi_-^A | \psi_- \rangle (\langle \psi_-^{A'} | \psi_- \rangle + \langle \psi_-^{A'} | \psi_- \rangle) = 0.5. \quad (3.38)$$

Ein doppelt besetzter bindender Zustand zusammen mit einem leeren antibindenden Zustand führt also in der Summe zu einem Beitrag von 1. Wenn der antibindende Zustand jedoch auch doppelt besetzt ist, verschwindet der Gesamtbeitrag.

Es sei nun ein zusätzliches Paar von bindenden und antibindenden Zuständen $\tilde{\psi}_+$ bzw. $\tilde{\psi}_-$ gegeben. Die vier Orthogonalitätsrelationen $\langle \psi_\pm | \tilde{\psi}_\pm \rangle = 0$ führen zu $\langle \psi_\pm^{A,A'} | \tilde{\psi}_\pm^{A,A'} \rangle = 0$, wodurch alle Mischterme mit anderen bindenden und antibindenden Zuständen verschwinden.

3.4 Orbitalkopplung

Da sich aus einer Elektronenstrukturrechnung mit vorgegebenen Basisfunktionen alle Molekülorbitale in Form von Koeffizientenmatrizen ergeben, lässt sich die Orbitalkopplung, die zu bindenden und antibindenden Zuständen führt, auch direkt anhand von Transformationseigenschaften dieser Matrizen untersuchen. So kann man die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen zwei Systemen direkt als Linearkombinationen aus den Orbitalen der separierten Systeme in den Koeffizienten der Transformationsmatrix ablesen. Um diese Wechselwirkungen deutlicher zu machen, wurde ein Programm entwickelt (*Orbtrafo*), das die Transformationseigenschaften der KS-Orbitale aus zwei oder mehreren Rechnungen in Form einer grafischen Darstellung verdeutlicht. *Orbtrafo* zeigt die Energieniveauschemata der Orbitale einer jeden Rechnung und verbindet die Niveaulinien entsprechend dem jeweiligen Transformationsmatrixkoeffizient mit mehr oder weniger dicken Linien.

\mathbf{C}_1 und \mathbf{C}_2 seien die Koeffizientenmatrizen eines Systems vor und nach einer Änderung in der elektronischen Struktur, wie sie zum Beispiel von einer Anregung oder einer chemischen Reaktion hervorgerufen wird. Die Transformationsmatrix \mathbf{M} , die \mathbf{C}_1 in \mathbf{C}_2 transformiert, sei zunächst so definiert, dass

$$\mathbf{C}_2 = \mathbf{C}_1 \mathbf{M}. \quad (3.39)$$

Diese Gleichung kann man durch Multiplikation mit ${}^t\mathbf{C}_1 \mathbf{S}$ von links lösen,

$$\mathbf{M} = {}^t\mathbf{C}_1 \mathbf{S} \mathbf{C}_2, \quad (3.40)$$

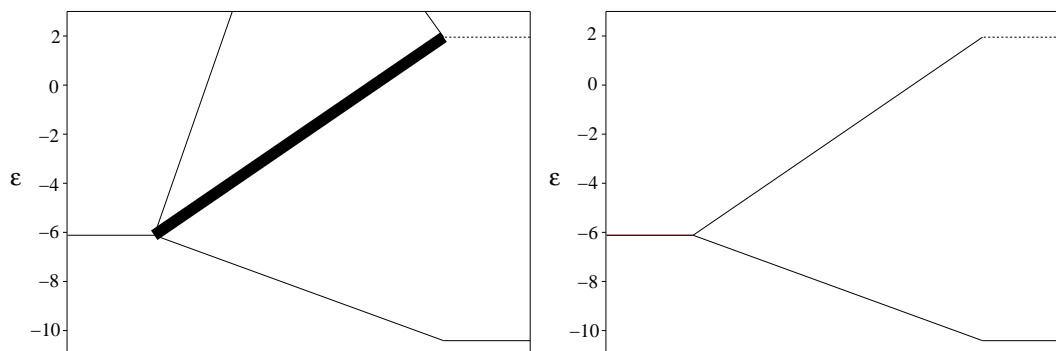


Abbildung 3.6: Orbitaltransformationsdiagramme der Reaktion $H + H \rightarrow H_2$ (links) ohne und (rechts) mit Vororthogonalisierung der Basisfunktionen. Die mit gestrichelten Linien dargestellten Niveaus sind unbesetzt.

wobei die Orthonormalität der Koeffizientenvektoren in der Matrix \mathbf{C}_1 , d.h. ${}^t\mathbf{C}_1\mathbf{S}\mathbf{C}_1 = 1$, benutzt wurde. (${}^t\mathbf{C}_1\mathbf{S}$ ist nur dann invers zu \mathbf{C}_1 , wenn die Anzahl der KS-Orbitale identisch mit der Anzahl der Basisfunktionen ist. Dies ist aber nicht notwendigerweise der Fall.)

Die Transformationsmatrix \mathbf{M} aus (3.40) ist orthogonal (${}^t\mathbf{M}\mathbf{M} = 1$).³ Sie ist jedoch nicht orthogonal, wenn sich die Geometrie von 1 nach 2 ändert, wie es zum Beispiel bei einer chemischen Reaktion der Fall ist. Bei einer Geometrieänderung ändern sich alle Basisfunktionen und mit ihnen auch die Überlappmatrix, die die Metrik im Raum der Koeffizientenmatrizen darstellt. Dann ist es nicht mehr möglich, jeden Spaltenvektor in \mathbf{C}_2 , der für ein bestimmtes Orbital steht, durch Linearkombination aus den Spaltenvektoren in \mathbf{C}_1 zu bilden. Dieser Effekt macht sich in Abbildung 3.6 (links) in einer fehlerhaften Darstellung der Verbindungslinien bemerkbar. Ansteigende Linien erscheinen zu dick, absteigende zu dünn.

\mathbf{S}_1 und \mathbf{S}_2 seien nun die Überlappmatrizen vor und nach der Reaktion bezüglich des Basissatzes $\{\chi_\alpha(\mathbf{r})\}$. Um Orthogonalität von \mathbf{M} zu gewährleisten, werden die Orbitale in dem Löwdin-orthogonalisierten Basissatz [59]

$$\{\chi'_\alpha(\mathbf{r})\} := \left\{ \sum_{\beta} \left(\mathbf{S}^{-1/2} \right)_{\alpha\beta} \chi_{\beta}(\mathbf{r}) \right\} \quad (3.41)$$

dargestellt. Die Koeffizienten in der neuen Basis ergeben sich aus

$$\mathbf{C}' = \mathbf{S}^{1/2}\mathbf{C}. \quad (3.42)$$

Die Gleichung (3.39) wird dann zu

$$\mathbf{S}_2^{1/2}\mathbf{C}_2 = \mathbf{S}_1^{1/2}\mathbf{C}_1\mathbf{M} \quad (3.43)$$

und (3.40) zu

$$\mathbf{M} = {}^t\mathbf{C}_1\mathbf{S}_1^{1/2}\mathbf{S}_2^{1/2}\mathbf{C}_2. \quad (3.44)$$

Abbildung 3.6 (rechts) zeigt wieder eine grafische Darstellung der Orbitalkopplung für die Reaktion $H + H \rightarrow H_2$ berechnet mit (3.44). Interessanterweise ergibt sich also anstelle der Überlappmatrix in (3.40) das geometrische Mittel der beiden Überlappmatrizen. Es kann gezeigt werden, dass \mathbf{M} in dieser Definition orthogonal ist. (Auch hier gilt die Einschränkung der Fußnote 3)

³Eigentlich stimmt das nicht für Rechnungen, für die die Anzahl der d -Funktionen pro Basis von sechs auf fünf reduziert und nach der Rechnung wieder auf sechs d -Funktionen rückgerechnet wird. Dann haben die Koeffizientenmatrizen nämlich mehr Zeilen (Basisfunktionen) als Spalten (Orbitale), so dass nur die Spaltenvektoren nicht aber die Zeilenvektoren linear unabhängig sind. (Eine notwendige Bedingung für die Orthogonalität von \mathbf{M} ist die Vertauschbarkeit von ${}^t\mathbf{C}_1$ und $\mathbf{C}_1\mathbf{S}$, die aber dann nicht mehr gegeben ist.) Die Abweichungen von der Orthogonalität sind jedoch in der Regel sehr klein.

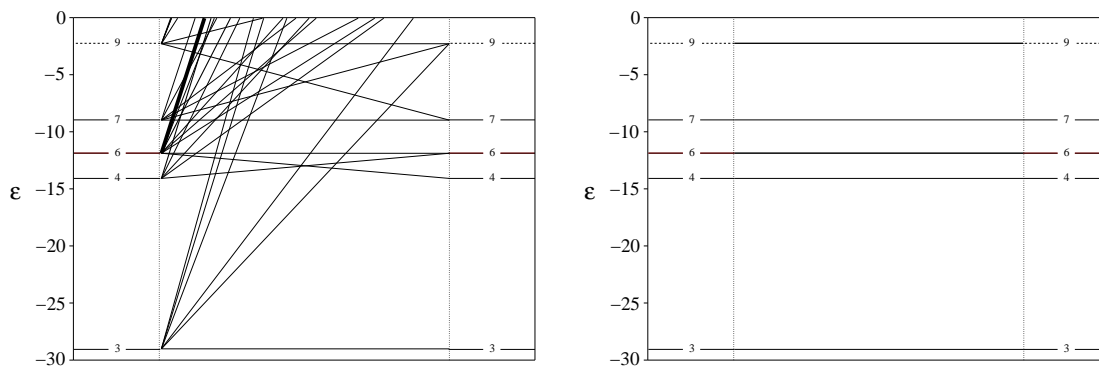


Abbildung 3.7: Orbitaltransformationsdiagramme von zwei CO -Rechnungen. In einer liegt das CO entlang der z -, in der anderen entlang der x -Achse. Das linke Diagramm wurde ohne, das rechte mit geeigneter Rotation der p - und d -Funktionen berechnet.

Bei der Verwendung von orthogonalisierten Basisfunktionen lassen sich im Wesentlichen Darstellungsfehler vermeiden, die auf Bindungslängenänderungen zurückzuführen sind. Änderungen in Bindungswinkeln oder der räumlichen Orientierung des Systems können nach wie vor zu unphysikalischen Ergebnissen führen. In Abbildung 3.7 wird das orbitale Transformationsverhalten von zwei Rechnungen zu freiem CO gezeigt. Eigentlich sollten die Verbindungslinien horizontal verlaufen. Sie tun es nicht, weil die Molekülachse in den Rechnungen unterschiedlich orientiert ist (nämlich einmal entlang der z - und einmal entlang der x -Achse). Dies führt zu Rotationen innerhalb der p - und d -Funktionen. Daher wurde die Möglichkeit eingeführt, diese Rotation der Basisfunktionen mit einer entsprechenden Transformationsmatrix \mathbf{T} auszugleichen

$$\{\chi'_\alpha(\mathbf{r})\} = \left\{ \sum_{\beta} T_{\alpha\beta} \chi_{\beta}(\mathbf{r}) \right\}. \quad (3.45)$$

Die Koeffizienten transformieren in gleicher Weise:

$$\mathbf{C}' = \mathbf{T}\mathbf{C}. \quad (3.46)$$

Die neue Überlappmatrix lautet

$$\mathbf{S}' = \mathbf{T}\mathbf{S}^t\mathbf{T}. \quad (3.47)$$

Für die orbitale Transformation genügt es, \mathbf{C}_2 und \mathbf{S}_2 im Verhältnis zu \mathbf{C}_1 und \mathbf{S}_1 mit einer geeigneten Matrix \mathbf{T} zu transformieren. Dies führt zu

$$\mathbf{M} = {}^t\mathbf{C}_1\mathbf{S}\mathbf{T}\mathbf{C}_2 \quad (3.48)$$

und

$$\mathbf{M} = {}^t\mathbf{C}_1\mathbf{S}_1^{1/2}\mathbf{T}\mathbf{S}_2^{1/2}\mathbf{C}_2 \quad (3.49)$$

anstelle der Gleichungen (3.40) und (3.44). Abbildung 3.7 zeigt die resultierende Darstellung der Orbitaltransformation in korrekter Weise als horizontale Linien.

Darüberhinaus ist es auch möglich den Beitrag von bestimmten Atomen, atomaren Schalen oder auch einzelnen Basisfunktionen an den Orbitalen herauszuprojizieren. Dies wird durch eine Mulliken-Analyse ermöglicht. Die Formel für den Beitrag der α -ten Basisfunktion am i -ten Orbital ist

$$q_{i\alpha} = (\mathbf{c}_i {}^t\mathbf{c}_i \mathbf{S})_{\alpha\alpha}, \quad (3.50)$$

wobei \mathbf{c}_i der Koeffizientenvektor des i -ten Orbitals sei. Die bereits erwähnte Rotation der p - und d -Funktionen muss berücksichtigt werden. $q_{i\alpha}$ ist dann

$$q_{i\alpha} = (\mathbf{T}\mathbf{c}_i {}^t\mathbf{c}_i \mathbf{S}^t\mathbf{T})_{\alpha\alpha}. \quad (3.51)$$

3.5 Fukui-Funktionen

3.5.1 Einleitung

Kenichi Fukui war der erste, der die Bedeutung von Grenzorbitalen („frontier orbitals“) bei der Erklärung von bevorzugten Reaktionsplätzen entdeckte [60]. Dieses Konzept, für das er 1981 den Nobelpreis für Chemie erhielt, hat sich als nützliches Reaktivitätskriterium zusammen mit elektronischen Dichten und elektrostatischen Potentialen erwiesen. Seit der ursprünglichen Definition der Fukui-Funktion als starre Orbitaldichten der Grenzorbitale wurde sie erfolgreich im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie als Ableitung der elektronischen Dichte nach der Teilchenzahl neu definiert oder, alternativ, als Funktionalableitung des chemischen Potentials nach dem externen Potential. Die starren Orbitaldichten tauchen dann im Grenzfall eingefrorener Orbitale auf (d.h. bei Vernachlässigung der Orbitalrelaxation):

$$f^-(\mathbf{r}) = \frac{\partial \rho}{\partial N^-} \approx \rho^{HOMO}(\mathbf{r}), \quad (3.52)$$

$$f^+(\mathbf{r}) = \frac{\partial \rho}{\partial N^+} \approx \rho^{LUMO}(\mathbf{r}) \quad (3.53)$$

und

$$f^0(\mathbf{r}) = \frac{f^-(\mathbf{r}) + f^+(\mathbf{r})}{2} \quad (3.54)$$

für einen elektrophilen, nukleophilen bzw. radikalischen Angriff [61]. ($\frac{\partial}{\partial N^-}$ steht für die links- und $\frac{\partial}{\partial N^+}$ für die rechtsseitige Ableitung.)

Die Definition der Fukui-Funktion als Ableitung der elektronischen Dichte nach der Teilchenzahl N (im Folgenden mit N -Ableitung bezeichnet) behandelt das System als offenes System, welches mit einem Reservoir, das ansonsten nicht mit ihm wechselwirkt, Ladung austauschen kann. In einer echten chemischen Reaktion wirkt der Reaktionspartner als Reservoir, verursacht aber durch seine interne Ladungsverteilung Änderungen im externen Potential, wodurch es mit dem System wechselwirkt. In der Theorie der Fukui-Funktion wird angenommen, dass diese Wechselwirkung erst dann merklich wird, wenn bereits ein Ladungsfluss stattgefunden hat. Die treibende Kraft für die Annäherung der Reaktionspartner ist dann die Monopolwechselwirkung, die sich aus dem Ladungstransfer ergibt. Die Reaktionspartner werden sich so aneinander annähern und reagieren, dass positive (negative) Extrema von $f^+(\mathbf{r})$ des einen Reaktionspartners auf positive (negative) Extrema von $f^-(\mathbf{r})$ des anderen Partners treffen.

In einer ausführlicheren Analyse müssten die Wechselwirkungen mit bestimmten Reaktionspartnern in verschiedenen Stadien der Reaktion untersucht werden. Eine solche Analyse wäre aber nur gültig für eine bestimmte Kombination von Reaktanten während die Fukui-Funktion spezifisch für ein System ist.

Ein suggestiver Weg, Fukui-Funktionen zu bestimmen, ist die N -Ableitung durch finite Differenzen zu nähern, wie es Parr und Young vorgeschlagen haben [61]. Die Funktionen $f^-(\mathbf{r})$ und $f^+(\mathbf{r})$ sind dann einfach die Differenzen der Grundzustände vom neutralen und anionischen bzw. kationischen System. Einige DFT-Programme erlauben auch die Verwendung von fraktionellen Besetzungszahlen. Dann kann der Ladungsfluss auf weniger als ein ganzes Elektron beschränkt werden, was eine bessere Näherung der Ableitungen erlaubt.

Fukui-Funktionen können auch im Rahmen der Ladungsempfindlichkeitsanalyse („charge sensitivity analysis“) behandelt werden [62–67], wo sie zusammen mit einer Reihe anderer chemischer Größen über die Matrizen der chemischen Weichheit und Härte berechnet werden. Es wird sich herausstellen, dass sich mit dem in Abschnitt 3.5.3 dargestellten alternativen Konzept zur Berechnung der Fukui-Funktion Gemeinsamkeiten, aber auch Unterschiede, ergeben.

3.5.2 Aufteilung der Fukui-Funktion

In einer DFT-Rechnung wird die Elektronendichte als Summe über die Orbitaldichten geschrieben:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (3.55)$$

Ihre Ableitung

$$f^\pm(\mathbf{r}) = \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N^\pm} = \underbrace{\sum_i \frac{\partial n_i}{\partial N^\pm} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r})}_{f^F(\mathbf{r})} + \underbrace{\sum_i n_i \left(\frac{\partial \varphi_i^*(\mathbf{r})}{\partial N^\pm} \varphi_i(\mathbf{r}) + \varphi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \varphi_i(\mathbf{r})}{\partial N^\pm} \right)}_{f^R(\mathbf{r})} \quad (3.56)$$

zerfällt daher in zwei Beiträge, einen Grenzorbidalterm $f^F(\mathbf{r})$ (F = “frozen“) und einen Relaxationsterm $f^R(\mathbf{r})$ [68]. Im ersteren werden die KS-Orbitale fixiert und nur die Besetzungszahlen abgeleitet, während in letzterem die KS-Orbitale bei festgehaltenen Besetzungszahlen variiert werden. Der Grenzorbidalterm entspricht im Fall eines wohldefinierten HOMOs bzw. LUMOs ihren Orbitaldichten. Das „Einfrieren“ der Orbitale vernachlässigt die Orbitalrelaxation, deren Beitrag mit dem Relaxationsterm berücksichtigt wird.

In den folgenden beiden Abschnitten werden die beiden Terme einzeln behandelt und gezeigt, wie sie im Rahmen einer DFT-Rechnung berechnet werden können. Dabei handelt es sich beim Grenzorbidalterm um einen theoretisch neuartigen Ansatz, der auf ähnliche Gleichungen führt wie sie sich aus der Ladungsempfindlichkeitsanalyse ergeben. Der Relaxationsterm kann in einem störungstheoretischen Ansatz behandelt werden, der die Kenntnis des Grenzorbidalterms voraussetzt. Eine solche störungstheoretische Formulierung des Relaxationsterms wurde bereits von Michalak und Nalewajski hergeleitet [68]. Allerdings war ihre Berechnung höchst aufwändig. Im Abschnitt 3.5.4 wird eine alternative Implementierung des störungstheoretischen Ansatzes gezeigt, die computertechnisch viel einfacher zu handhaben ist.

3.5.3 Grenzorbidalterm in der Fukui-Funktion

Der hier vorgestellte konzeptionelle Ansatz zur Bestimmung des Grenzorbidalterms beruht (im Fall eines elektrophilen Angriffs) auf dem folgenden Ansatz:

Eine (infinitesimale) Menge negativer Ladung fließt stets vom energetisch höchsten besetzten Orbital ab, während die Besetzungen aller anderen Orbitale gleich bleiben.

Dieser Ansatz ist konsistent mit Paulis Ausschließungsprinzip und resultiert in natürlicher Weise aus Janaks Theorem (1.12), welches aussagt, dass negative Ladung am leichtesten, d.h. unter dem geringsten Energieaufwand, dem höchsten besetzten Orbital zu entnehmen ist. Das hat zur Folge, dass der Ladungstransfer entlang von Grundzuständen abläuft.

Wenn das HOMO nicht entartet und von den übrigen besetzten Orbitalen energetisch hinreichend getrennt ist, folgt aus dem Prinzip die ursprüngliche Definition (3.52). Im Falle von Entartung (symmetriebedingt oder zufällig) ergibt sich aber das Problem, dass nicht unmittelbar klar ist, von welchem der HOMOs die Ladungsmenge abfließen wird. In *H₂CN* z.B. liegen die drei höchsten besetzten Orbitale energetisch so nahe beieinander, dass die energetische Reihenfolge in DFT-Rechnungen vom verwendeten Funktional abhängt (SVWN-Funktional: 1π , 5σ (HOMO); RPBE-Funktional: 5σ , 1π (HOMO)). In chemischen Prozessen ist der tatsächliche Ladungstransfer endlich, d.h. *nicht* infinitesimal. Wenn diese Ladung nur von einem der Orbitale abfließen würde, würde seine Orbitalenergie absinken und somit die Entartung der HOMOs aufheben. Dann läge ein unbesetztes oder teilweise besetztes Orbital unterhalb von vollständig besetzten Orbitalen. Dies widerspricht aber dem obigen Prinzip, wenn man sich den Ladungstransfer in eine Serie von (infinitesimalen) Schritten unterteilt denkt.

Eine Lösung des Problems liegt darin, den Grenzorbidalterm als Linearkombination von mehreren Orbitaldichten zu schreiben:

$$f^F(\mathbf{r}) = \sum_i f_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}). \quad (3.57)$$

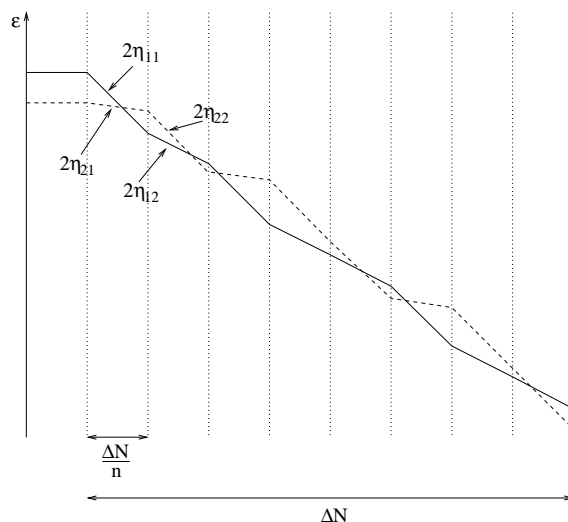


Abbildung 3.8: Aufteilung des Ladungstransfers ΔN vom System ins Reservoir (oder zu einem Reaktionspartner) in $n = 8$ Schritte.

Beim *HCN* wäre dies eine Linearkombination über die Orbitaldichten der drei fast entarteten höchsten besetzten Orbitale. Um die Koeffizienten f_i zu bestimmen, muss die Änderung der KS-Orbitalenergien im Verlauf des Ladungstransfers analysiert werden. Die Änderung der KS-Energie des Orbitals i , wenn aus dem Orbital j Ladung abfließt, ist durch das Element η_{ij} der Matrix der chemischen Härte $\boldsymbol{\eta}$ gegeben,

$$\frac{\partial \epsilon_i}{\partial n_j} = \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j} =: 2\eta_{ij}. \quad (3.58)$$

Anhang A zeigt, wie $\boldsymbol{\eta}$ berechnet werden kann. (Im Prinzip hängt η_{ij} durch den Austauschkorrelationsterm von der Ladungsdichte ab. Diese Abhängigkeit lässt sich jedoch vernachlässigen, da der Austauschkorrelationsterm selbst und auch die übertragene Ladungsmenge klein sind.)

In Abbildung 3.8 wird der Verlauf der KS-Energien zweier fast entarteter Orbitale während des Ladungstransfers ΔN gezeigt, wobei dieser in $n = 8$ kleine Schritte unterteilt ist. Während jedes Schrittes fließt die Ladung nur von dem Orbital ab, das am Anfang des Schrittes am höchsten war. Folglich können die Orbitale die Plätze tauschen (nicht unbedingt abwechselnd). Die Energiedifferenz der beiden Kurven

$$2 \frac{\Delta N}{n} \sum_{i=1}^n \left\{ \begin{array}{l} \eta_{11} - \eta_{21}, \text{ wenn } \Delta\epsilon(i) > 0 \\ \eta_{12} - \eta_{22}, \text{ wenn } \Delta\epsilon(i) < 0 \end{array} \right\}, \quad (3.59)$$

wobei $\Delta\epsilon(i)$ die Orbitalenergiedifferenz $\epsilon_1 - \epsilon_2$ zu Beginn des i -ten Schrittes ist, sollte gegen Null gehen, wenn n gegen Unendlich geht. In diesem Limes können die n Summanden durch $n \cdot f_1 (\eta_{11} - \eta_{21})$ und $n \cdot f_2 (\eta_{12} - \eta_{22})$ ersetzt werden, wobei f_1 und f_2 die Wahrscheinlichkeiten angeben, dass Orbital 1 bzw. 2 das aktuell höhere Orbital ist. (Also taucht entweder der obere oder untere Summand in der Summe auf.) Das resultierende lineare Gleichungssystem

$$\begin{aligned} f_1 (\eta_{11} - \eta_{21}) + f_2 (\eta_{12} - \eta_{22}) &= 0 \\ f_1 + f_2 &= 1 \end{aligned} \quad (3.60)$$

definiert die Wahrscheinlichkeiten f_1 und f_2 . Dies kann einfach für beliebig viele (fast) entartete Zustände i erweitert werden:

$$\begin{aligned} \sum_j f_j (\eta_{ij} - \eta_{(i+1)j}) &= 0 \\ \sum_j f_j &= 1. \end{aligned} \quad (3.61)$$

Die Wahrscheinlichkeiten f_i sind die gesuchten Koeffizienten in Gleichung (3.57).

Es kann gezeigt werden, dass (3.61) unter bestimmten Bedingungen mathematisch mit der Orbitalrasterung („orbital resolution“) der Ladungsempfindlichkeitsanalyse äquivalent ist. Um dies zu zeigen, schreiben wir das lineare Gleichungssystem (3.61) in der Form

$$\mathbf{M}\mathbf{f} = \mathbf{e}_n \quad (3.62)$$

mit

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \eta_{11} - \eta_{21} & \eta_{12} - \eta_{22} & \eta_{13} - \eta_{23} & \cdots \\ \eta_{21} - \eta_{31} & \eta_{22} - \eta_{32} & \eta_{23} - \eta_{33} & \cdots \\ \vdots & & & \\ 1 & 1 & 1 & \cdots \end{pmatrix} \quad (3.63)$$

und

$$\mathbf{e}_n = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.64)$$

Die Lösung des Gleichungssystems ist dann durch

$$\mathbf{f} = \mathbf{M}^{-1}\mathbf{e}_n \quad (3.65)$$

gegeben. Die Matrix \mathbf{M} kann als Matrixprodukt $\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\eta}$ ausgedrückt werden, wobei

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & -1 & \cdots & 0 \\ & & \ddots & & \\ \cdots & \cdots & 0 & 1 & -1 \\ \frac{f_1}{\eta_{tot}} & \frac{f_2}{\eta_{tot}} & \frac{f_3}{\eta_{tot}} & \cdots & \frac{f_n}{\eta_{tot}} \end{pmatrix} \quad (3.66)$$

mit der „chemischen Härte des Systems“

$$\eta_{tot} := \sum_{ij} \eta_{ij} f_i f_j. \quad (3.67)$$

Die unterste Reihe folgt aus der Tatsache, dass die „orbitalen chemischen Härten“ („orbital hardnesses“)

$$\eta_i := \sum_j \eta_{ij} f_j \quad (3.68)$$

von entarteten Orbitalen identisch sind:

$$\eta_i = \sum_j \eta_{ij} f_j = \sum_j \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j} \frac{dn_j}{dN} = \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial N} = \frac{\partial \epsilon_i}{\partial N} = \eta_{tot}. \quad (3.69)$$

Gleichung (3.65) kann nun wie folgt umgeformt werden,

$$f_i = \sum_{j,k} \eta_{ij}^{-1} Q_{jk}^{-1} \delta_{kn} = \sum_{j,k} \eta_{ij}^{-1} Q_{jn}^{-1} = \sum_j \eta_{ij}^{-1} \eta_{tot}. \quad (3.70)$$

(Dass $Q_{jn}^{-1} = \eta_{tot}$ für alle j , sieht man durch Einsetzen in $\sum_k Q_{jk} Q_{kn}^{-1} = \delta_{jn}$.) Mit der Matrix der chemischen Weichheit $\mathbf{S} := \boldsymbol{\eta}^{-1}$ und den orbitalen chemischen Weichheiten $s_i := \sum_{ij} S_{ij}$ sowie der „chemischen Weichheit des Systems“ $S_{tot} := \frac{1}{\eta_{tot}}$ lässt sich (3.70) in

$$f_i = \frac{\sum_j S_{ij}}{S_{tot}} = \frac{s_i}{S_{tot}} \quad (3.71)$$

umschreiben. Dies ist exakt die Formel für die orbitalen Fukui-Indizes, wie sie sich aus den Matrizen \mathbf{S} und $\boldsymbol{\eta}$ ergibt [62, 63, 69]. Die Bestimmung der orbitalen Fukui-Indizes in der Ladungsempfindlichkeitsanalyse ist also mit dem vorliegenden Formalismus identisch, wenn man annimmt, dass *alle besetzten Orbitale entartet sind*. Dies ist natürlich unphysikalisch. Im vorliegenden Formalismus werden nur die (fast) entarteten Orbitale verwendet, um die Matrix der chemischen Härte zu berechnen.

Die Ladung sollte sich während des Ladungstransfers so umverteilen, das die Gesamtenergie minimiert wird. In der Tat erfüllt (3.70) diese Bedingung. Die Taylor-Entwicklung der Gesamtenergie um eine Orbitalbesetzung $\{n_i^0\}$ herum für entartete Orbitale (der Energie ϵ) ist

$$E(\{n_i\}) = E(\{n_i^0\}) + \epsilon \sum_i \Delta n_i + \sum_{i,j} \eta_{ij} \Delta n_i \Delta n_j \quad (3.72)$$

mit $n_i = n_i^0 + \Delta n_i \forall i$. Minimieren unter der Zwangsbedingung $\sum_i \Delta n_i = \Delta N$ führt zu

$$\epsilon + 2 \sum_j \eta_{ij} \Delta n_j - \lambda = 0, \quad (3.73)$$

(λ ist ein Lagrange-Multiplikator), woraus

$$\Delta n_i = \frac{1}{2} (\lambda - \epsilon) \sum_j \eta_{ij}^{-1} = \frac{1}{2} (\lambda - \epsilon) s_i \quad (3.74)$$

folgt. Zusammen mit der Zwangsbedingung $\Delta N = \sum_i \Delta n_i = \frac{1}{2} (\lambda - \epsilon) S_{tot}$ erhält man wieder Gleichung (3.70):

$$f_i = \frac{\Delta n_i}{\Delta N} = \frac{s_i}{S_{tot}}. \quad (3.75)$$

Die Ableitung der Fukui-Funktion bzw. der Koeffizienten (die identisch mit den Fukui-Indizes sind) im Fall eines nukleophilen Angriffs ist vollständig analog zu führen. Der Zufluss von negativer Ladung auf ein Orbital lässt seine KS-Energie ansteigen. Der zu Beginn dieses Abschnittes formulierte Ansatz muss entsprechend (für Ladungszufluss) umformuliert werden.

3.5.4 Relaxationsterm in der Fukui-Funktion

Zuerst wird der störungstheoretische Ansatz von Michalak et al. [68] kurz zusammengefasst. Danach wird eine Näherung vorgestellt, die den Formalismus auch für große Systeme anwendbar macht.

Der Relaxationsterm aus (3.56) kann mithilfe der Besetzungsmatrix⁴

$$\mathbf{N} = \begin{pmatrix} \mathbf{1}^{bb} & \mathbf{0}^{bu} \\ \mathbf{0}^{ub} & \mathbf{0}^{uu} \end{pmatrix} \quad (3.76)$$

umgeschrieben werden:⁵

$$f^R(\mathbf{r}) = \frac{\partial {}^t\varphi}{\partial N} \mathbf{N}\varphi + {}^t\varphi \mathbf{N} \frac{\partial \varphi}{\partial N}, \quad (3.77)$$

⁴ b =besetzt, u =unbesetzt. $\mathbf{1}$ und $\mathbf{0}$ bezeichnen entsprechende Einheits- und Nullmatrizen.

⁵Die N -Ableitung im Relaxationsterm ist stetig. Daher muss nicht zwischen rechts- und linksseitiger Ableitung unterschieden werden.

wobei φ hier die als Vektor geschriebenen Orbitale φ_i bezeichnet. (Das gleiche gilt später für χ_α und χ .) Wenn man die Orbitale in einem lokalisierten Basissatz, $\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1} C_{ij} \chi_j(\mathbf{r})$, darstellt und die N -Ableitungen der Orbitale (näherungsweise) als Linearkombinationen der Orbitale selbst schreibt,

$$\varphi'_i(\mathbf{r}) = \sum_j G_{ij} \varphi_j(\mathbf{r}), \quad (3.78)$$

lässt sich der Relaxationsterm umformulieren:

$$f^R(\mathbf{r}) = {}^t\chi \underbrace{{}^t\mathbf{C} ({}^t\mathbf{GN} + \mathbf{NG}) \mathbf{C}}_{\mathbf{F}^R} \chi \quad (3.79)$$

$$= \sum_{\kappa, \eta} F_{\kappa\eta}^R \chi_\kappa(\mathbf{r}) \chi_\eta(\mathbf{r}). \quad (3.80)$$

Dies definiert die Matrix des Relaxationsterms \mathbf{F}^R . In gleicher Weise beziehen sich die Matrizen \mathbf{F}^F und $\mathbf{F}^{ges} = \mathbf{F}^F + \mathbf{F}^R$ auf den Grenzorbidalterm und die gesamte Fukui-Funktion.

Aus den bezüglich der Teilchenzahl N abgeleiteten Kohn-Sham-Gleichungen (v_{eff} gemäß (1.8))

$$(H - \epsilon_\mu) \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial N} = \left(\frac{\partial \epsilon_\mu}{\partial N} - \frac{\partial v_{eff}}{\partial N} \right) \varphi_\mu \quad (3.81)$$

lässt sich in Störungstheorie zweiter Ordnung ein Ausdruck für die Matrixelemente von \mathbf{G} herleiten:

$$G_{\mu\nu} = \frac{\langle \psi_\mu | v'_{eff} | \psi_\nu \rangle}{\epsilon_\mu - \epsilon_\nu}. \quad (3.82)$$

Die Ableitung des effektiven Potentials lässt sich unter Vernachlässigung des Austauschkorrelationsanteils als

$$v'_{eff}(\mathbf{r}) = \int \frac{f^{ges}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' = \sum_{kl} F_{kl}^{ges} \int \frac{\chi_k(\mathbf{r}') \chi_l(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' \quad (3.83)$$

schreiben, was eingesetzt in (3.82) zu⁶

$$G_{\mu\nu} = \epsilon_{\mu\nu} \sum_{\kappa, \eta} C_{\mu\kappa} C_{\nu\eta} \sum_{k,l} F_{kl}^{ges} (\kappa\eta|kl) \quad (3.84)$$

mit $\epsilon_{\mu\nu} := (\epsilon_\mu - \epsilon_\nu)^{-1}$ führt. Mit (3.76) und (3.82) lässt sich die Klammer in Gleichung (3.79) vereinfachen,

$${}^t\mathbf{GN} + \mathbf{NG} = \begin{pmatrix} \mathbf{G}^{bb} + {}^t\mathbf{G}^{bb} & \mathbf{G}^{bu} \\ {}^t\mathbf{G}^{bu} & \mathbf{0}^{uu} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{0}^{bb} & \mathbf{G}^{bu} \\ {}^t\mathbf{G}^{bu} & \mathbf{0}^{uu} \end{pmatrix}. \quad (3.85)$$

Damit ist

$$\mathbf{F}^R = {}^t\mathbf{C} \begin{pmatrix} \mathbf{0}^{bb} & \mathbf{G}^{bu} \\ {}^t\mathbf{G}^{bu} & \mathbf{0}^{uu} \end{pmatrix} \mathbf{C} = {}^t\mathbf{C}^b \mathbf{G}^{bu} \mathbf{C}^u + {}^t\mathbf{C}^u {}^t\mathbf{G}^{bu} \mathbf{C}^b \quad (3.86)$$

oder, alternativ,

$$\begin{aligned} F_{st}^R &= \sum_{\substack{\mu \text{ occ.} \\ \nu \text{ virt.}}} ({}^t C_{s\nu}^u {}^t G_{\nu\mu}^{bu} C_{\mu t}^b + {}^t C_{s\mu}^b G_{\mu\nu}^{bu} C_{\nu t}^u) \\ &= \sum_{\substack{\mu \text{ occ.} \\ \nu \text{ virt.}}} ({}^t C_{s\nu}^u C_{\mu t}^b + {}^t C_{s\mu}^b C_{\nu t}^u) G_{\mu\nu}^{bu}. \end{aligned} \quad (3.87)$$

⁶ $(\kappa\eta|kl) := \int \int \frac{\chi_\kappa(\mathbf{r}) \chi_\eta(\mathbf{r}) \chi_k(\mathbf{r}') \chi_l(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$.

Zusammen mit (3.82) lässt sich für die Matrixelemente des Relaxationsterms \mathbf{F}^R das lineare Gleichungssystem

$$F_{st}^R = \sum_{\substack{\mu \text{ occ.} \\ \nu \text{ virt.}}} (C_{\nu s}^v C_{\mu t}^o + C_{\mu s}^o C_{\nu t}^v) \epsilon_{\mu\nu} \sum_{\kappa,\eta} C_{\mu\kappa}^o C_{\nu\eta}^v \sum_{k,l} F_{kl}^{ges}(\kappa\eta|kl) \quad (3.88)$$

herleiten, wobei $F_{kl}^{ges} = F_{kl}^F + F_{kl}^R$. Die F_{kl}^F müssen vorher berechnet werden.

Relation (3.88) stellt ein lineares $N_{orb}^2 \times N_{orb}^2$ -Gleichungssystem dar, wobei N_{orb} die Anzahl der Orbitalbasisfunktionen ist. Seine Lösung ist sehr zeitaufwändig und erfordert die Speicherung einer entsprechend großen Matrix im Arbeitsspeicher des Computers. Diese Nachteile schränken die Methode auf kleine Moleküle und Cluster ein. Im nächsten Teil wird die Ableitung mithilfe eines Interpolationsverfahrens umformuliert.

Anstatt die Fukui-Funktionen (Grenzorbitalterm, Relaxationsterm und Gesamtfunktion) als Linearkombinationen aus Produkten von Basisfunktionen (3.80) zu schreiben, werden sie in einem Hilfsbasissatz $\{g_k(\mathbf{r})\}$ entwickelt:

$$f^X(\mathbf{r}) \approx \sum_k f_k^X g_k(\mathbf{r}) \quad (3.89)$$

mit $X = F, R, ges$ für den Grenzorbital- und Relaxationsterm sowie die Gesamt-Fukui-Funktion. Die Bestimmung der Anpasskoeffizienten f_k^X verläuft analog zur Anpassung der Gesamtdichte [71, 72]:

$$f_k^X = \sum_l T_{kl}^{-1} (t_l^X + \lambda^X n_l) \quad (3.90)$$

mit⁷

$$t_l^X = \sum_{s,t} F_{st}^X (st|l), \quad (3.91)$$

$$\lambda^X = -\frac{W^X - t \mathbf{n} \mathbf{T}^{-1} \mathbf{t}^X}{t \mathbf{n} \mathbf{T}^{-1} \mathbf{n}}, \quad (3.92)$$

$$T_{ij} = \int \int \frac{g_i(\mathbf{r}) g_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (3.93)$$

und

$$n_i = \int g_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.94)$$

Die Lagrange-Multiplikatoren λ^X garantieren dabei die korrekte Normalisierung der Funktionen

$$W^F = \int f^F(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1, \quad W^R = \int f^R(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad \text{und} \quad W^{ges} = \int f^{ges}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1. \quad (3.95)$$

Mit der angepassten Darstellung der Fukui-Funktionen lässt sich (3.84) schreiben als

$$G_{\mu\nu} = \epsilon_{\mu\nu} \sum_{\kappa,\eta} C_{\mu\kappa} C_{\nu\eta} \sum_m f_m^{ges}(\kappa\eta|m). \quad (3.96)$$

⁷ $(st|l) := \int \int \frac{\chi_s(\mathbf{r}) \chi_t(\mathbf{r}) g_l(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$

Damit kann man (3.91) mit (3.87) und (3.96) in folgender Weise umformen:

$$\begin{aligned}
t_l^R &= \sum_{s,t} F_{st}^R(st|l) \\
&= \sum_{s,t} \sum_{\substack{\mu \text{ occ.} \\ \nu \text{ virt.}}} (C_{\nu s}^v C_{\mu t}^o + C_{\mu s}^o C_{\nu t}^v) G_{\mu\nu}^{ov}(st|l) \\
&= 2 \sum_{\substack{\mu \text{ occ.} \\ \nu \text{ virt.}}} \sum_{s,t} C_{\mu s}^o C_{\nu t}^v G_{\mu\nu}^{ov}(st|l) \\
&= 2 \sum_{\substack{\mu \text{ occ.} \\ \nu \text{ virt.}}} \sum_{s,t} C_{\mu s}^o C_{\nu t}^v \epsilon_{\mu\nu} \sum_{\kappa,\eta} C_{\mu\kappa}^o C_{\nu\eta}^v \sum_m f_m^{ges}(\kappa\eta|m)(st|l) \\
&= 2 \sum_m f_m^{ges} \sum_{\substack{\mu \text{ occ.} \\ \nu \text{ virt.}}} \epsilon_{\mu\nu} \sum_{\kappa,\eta} \sum_{s,t} C_{\mu\kappa}^o C_{\nu\eta}^v C_{\mu s}^o C_{\nu t}^v (\kappa\eta|m)(st|l) \\
&= \sum_m R_{lm} f_m^{ges} \tag{3.97}
\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
R_{lm} &:= 2 \sum_{\substack{\mu \text{ occ.} \\ \nu \text{ virt.}}} \epsilon_{\mu\nu} \sum_{\kappa,\eta} \sum_{s,t} C_{\mu\kappa}^o C_{\nu\eta}^v C_{\mu s}^o C_{\nu t}^v (\kappa\eta|m)(st|l) \\
&= 2 \sum_{\substack{\mu \text{ occ.} \\ \nu \text{ virt.}}} \epsilon_{\mu\nu} u_{\mu\nu}^m u_{\mu\nu}^l \tag{3.98}
\end{aligned}$$

wobei

$$u_{\mu\nu}^m := \sum_{\kappa,\eta} C_{\mu\kappa}^o C_{\nu\eta}^v (\kappa\eta|m). \tag{3.99}$$

Der Lagrange-Multiplikator λ^R ist eine Funktion von t_l^R ,

$$\lambda^R = -\frac{t \mathbf{nT}^{-1} \mathbf{t}^R}{t \mathbf{nT}^{-1} \mathbf{n}} = -\frac{t \mathbf{nT}^{-1} \mathbf{R} f^{ges}}{t \mathbf{nT}^{-1} \mathbf{n}} = -\frac{\sum_{\alpha,\beta,\gamma} n_\alpha T_{\alpha\beta}^{-1} R_{\beta\gamma} f_\gamma^{ges}}{t \mathbf{nT}^{-1} \mathbf{n}}. \tag{3.100}$$

Setzt man (3.98) und (3.100) in (3.90) ein, erhält man wieder ein lineares Gleichungssystem für die Anpasskoeffizienten f_k^R ,

$$\begin{aligned}
f_k^R &= \sum_l T_{kl}^{-1} \left(\sum_m R_{lm} f_m^{ges} - \frac{n_l}{t \mathbf{nT}^{-1} \mathbf{n}} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} n_\alpha T_{\alpha\beta}^{-1} R_{\beta\gamma} f_\gamma^{ges} \right) \\
&= \sum_l T_{kl}^{-1} \sum_m \left(R_{lm} - \frac{n_l}{t \mathbf{nT}^{-1} \mathbf{n}} \sum_{\alpha,\beta} n_\alpha T_{\alpha\beta}^{-1} R_{\beta m} \right) f_m^{ges} \\
&= \sum_m f_m^{ges} \sum_l T_{kl}^{-1} \left(R_{lm} - \frac{n_l}{t \mathbf{nT}^{-1} \mathbf{n}} \sum_{\alpha,\beta} n_\alpha T_{\alpha\beta}^{-1} R_{\beta m} \right), \tag{3.101}
\end{aligned}$$

wobei

$$f_m^{ges} = f_m^F + f_m^R. \tag{3.102}$$

Wieder muss $f^F(\mathbf{r})$ vorher berechnet und mithilfe derselben Hilfsbasis dargestellt werden, was die f_m^F bestimmt. Als Endresultat erhält man

$$\sum_m B_{km} f_m^R = \sum_m A_{km} f_m^F \quad (3.103)$$

mit

$$A_{km} = R_{km} - \frac{n_k}{{}^t\mathbf{n}\mathbf{T}^{-1}\mathbf{n}} \sum_{\alpha,\beta} n_\alpha T_{\alpha\beta}^{-1} R_{\beta m} \quad (3.104)$$

und

$$B_{km} = T_{km} - A_{km}. \quad (3.105)$$

Dieses lineare Gleichungssystem ist deutlich einfacher zu handhaben als (3.88), da es sich nur um N_{aux} Gleichungen und N_{aux} Unbekannte handelt, wobei N_{aux} die Anzahl der Hilfsbasisfunktionen ist. Außerdem müssen nur Drei-Zentren-Integrale ($st|l$) ausgewertet werden, während (3.88) die Berechnung von Vier-Zentren-Integralen erfordert. Es sollte allerdings erwähnt werden, dass (3.99) eine dreidimensionale Matrix definiert, die im Arbeitsspeicher gehalten werden muss. Die Indizes beziehen sich auf die Hilfsbasisfunktionen sowie die besetzten und unbesetzten Orbitale. Da die Form der kernnahen Orbitale kaum durch den Ladungstransfer beeinflusst wird und hochliegende unbesetzte Orbitale nur wenig zur Orbitalrelaxation beitragen, müssen aber nicht alle besetzten und unbesetzten Orbitale in der Rechnung berücksichtigt werden.