

Kapitel 5

Vibrationsanalyse

5.1 Einleitung

Die Bestimmung der Vibrationsmoden eines Systems kann Aufschluss über seine Struktur und Bindungsstärken geben. Dabei ist es wichtig, die aus Raman- oder infrarotspektroskopischen Messungen gewonnenen Vibrationsfrequenzen mit theoretisch berechneten Werten zu vergleichen, um z.B. auf die reelle Struktur zurückschließen zu können, wobei es sich um globale Strukturen des Systems oder auch lokale Adsorptionsgeometrien handeln kann.

Vibrationsmoden tauchen außerdem als linienverbreitender Effekt bei einer Vielzahl von anderen spektroskopischen Methoden auf (z.B. Elektronenspektroskopie [77–79]). Wenn das Auflösungsvermögen einer solchen Messung hoch genug ist, wird eine Haupt- und Nebenpeak-Struktur erkennbar, aus der sich die Vibrationsenergien gewinnen lassen.

Bei der Berechnung von Vibrationsfrequenzen beschränkt man sich üblicherweise auf einen rein klassischen Formalismus. Die Hamilton-Funktion eines Systems von N Teilchen, die sich unter dem Einfluss eines Potentials V bewegen, ist

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (5.1)$$

In diesem Fall interessieren wir uns für die Auslenkungen \mathbf{r}_i der N Atomkerne aus ihren Gleichgewichtspositionen. Sind die Auslenkungen klein, kann man das Potential in einer Taylor-Reihe entwickeln,

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\mu,\nu=1}^3 \frac{\partial^2 V}{\partial x_{i\mu} \partial x_{j\nu}} x_{i\mu} x_{j\nu} + \dots \quad (5.2)$$

Mit der Substitution

$$\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{y}_i = \sqrt{m_i} \mathbf{r}_i \quad (5.3)$$

ergibt sich

$$H(\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2, \dots, \mathbf{y}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{y}}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\mu,\nu=1}^3 \frac{\partial^2 V}{\partial y_{i\mu} \partial y_{j\nu}} y_{i\mu} y_{j\nu} + \dots \quad (5.4)$$

Wendet man hierauf die Hamilton-Gleichung $\frac{\partial H}{\partial y_{i\mu}} = -\ddot{y}_{i\mu}$ an, erhält man ein System von $3N$ gekoppelten Bewegungsgleichungen

$$\ddot{y}_{i\mu} = - \sum_{j=1}^N \sum_{\nu=1}^3 \frac{\partial^2 V}{\partial y_{i\mu} \partial y_{j\nu}} y_{j\nu}, \quad (5.5)$$

das sich nach Diagonalisieren der dynamischen Matrix $\mathbf{D} = \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{y} \partial \mathbf{y}}$ entkoppelt:

$$\ddot{\mathbf{z}}_i = -\omega_i^2 \mathbf{z}_i. \quad (5.6)$$

Dabei sind die \mathbf{z}_i Auslenkungen entlang der Eigenmoden (Eigenvektoren), und die Quadratwurzeln ω_i der Eigenwerte entsprechen den Schwingungsfrequenzen. Im Allgemeinen ergeben sich aus der dynamischen $3N \times 3N$ -Matrix \mathbf{D} $3N$ Schwingungsmoden, von denen bei freien Systemen noch 6 (bzw. 5 bei linearen Strukturen) Freiheitsgrade durch freie Translationen und Rotationen wegfallen. Zusätzlich sind möglicherweise noch Randbedingungen wie z.B. fixierte Atome zu berücksichtigen, die Translationen ganz und Rotationen teilweise ausschließen können. Dies wird ausführlich in Abschnitt 5.3.1 behandelt.

Da die Hamiltonfunktion bei Symmetrietransformationen invariant bleibt, können die Vibrationsmoden in irreduzible Darstellungen entsprechend der Symmetriegruppe des Systems unterteilt werden. Die dynamische Matrix zerfällt bei Übergang zu symmetrieadaptierten Koordinaten in blockdiagonale Form, was die Rechnung einfacher macht. Translations- und Rotationsfreiheitsgrade lassen sich durch die Koordinatentransformation von vorne herein eliminieren. Im Folgenden wird eine allgemeinere Betrachtung der Anwendung der Gruppentheorie auf die Vibrationseigenschaften gegeben, an die sich eine detaillierte Beschreibung der Implementierung in *StoBe* anschließt.

5.2 Gruppentheoretische Grundlagen

5.2.1 Anwendung der Gruppentheorie auf Vibrationsmoden

In vielen chemischen Systemen gibt es eine Reihe von räumlichen Symmetrieeoperationen, wie z.B. Drehungen und Spiegelungen, die die Struktur und damit auch die Hamiltonfunktion invariant lassen. Wenn eine Operation G die Hamiltonfunktion invariant lässt, ist sie auch mit der dynamischen Matrix \mathbf{D} vertauschbar. Das heißt, es gilt

$$\mathbf{D} = {}^t \mathbf{G} \mathbf{D} \mathbf{G}. \quad (5.7)$$

Hierbei ist \mathbf{G} eine $3N \times 3N$ -Matrix, die sich aus der orthogonalen 3×3 -Matrix der Punktoperation G und einer $N \times N$ -Matrix zusammensetzt. Die $N \times N$ -Matrix beschreibt, auf welches Atomzentrum jedes einzelne Atomzentrum durch G abgebildet wird, so dass sie nur aus Einsen und Nullen besteht. Wenn man die Einsen der $N \times N$ -Matrix durch die 3×3 -Matrix der Punktoperation G (und die Nullen durch die 3×3 -Nullmatrix) ersetzt, erhält man die Matrix \mathbf{G} . Auf diese Weise transformiert \mathbf{G} $3N$ -Vektoren, die eine Auslenkung der Atome aus ihren Gleichgewichtspositionen vermitteln (also z.B. den Vektor $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ in (5.2)), entsprechend der Symmetrietransformation G . Die Gruppe der so definierten quadratischen $3N$ -dimensionalen Transformationsmatrizen $\{\mathbf{G}\}$ ist isomorph zur Gruppe der Symmetrieeoperationen $\{G\}$ selbst.

Eigenvektoren \mathbf{z}_i^s von \mathbf{D} bleiben bei Anwenden jeder der Symmetrieeoperationen im von allen Eigenvektoren mit dem gleichen Eigenwert ω_s^2 aufgespannten Eigenraum \mathcal{E}_s . Dies folgt aus der Invarianz der Hamiltonfunktion. Also,

$$\mathbf{G} \mathbf{z}_i^s = \sum_{j \in \mathcal{E}_s} C_{ij}^s(G) \mathbf{z}_j^s. \quad (5.8)$$

Die so definierten Matrizen $\mathbf{C}^s(G)$ bilden eine irreduzible Darstellung der Gruppe der Symmetrieeoperationen, denn

$$\mathbf{G}(G_1 G_2) \mathbf{z}_i^s = \mathbf{G}(G_1) \mathbf{G}(G_2) \mathbf{z}_i^s = \sum_{j \in \mathcal{E}_s} C_{ij}^s(G_1) \sum_{k \in \mathcal{E}_s} C_{jk}^s(G_2) \mathbf{z}_k^s = \sum_{k \in \mathcal{E}_s} [\mathbf{C}^s(G_1) \mathbf{C}^s(G_2)]_{ik} \mathbf{z}_k^s, \quad (5.9)$$

wobei $\mathbf{G}(G)$ die zu G gehörende Transformationsmatrix angibt. Die Matrizen $\mathbf{C}^s(G)$ transformieren also genauso, wie die Symmetrieeoperationen G (bzw. \mathbf{G}). Damit bilden die Eigenvektoren zum Eigenwert ω_s^2 eine Basis für die irreduzible Darstellung $\mathbf{C}^s(G)$ der Gruppe der Symmetrieeoperationen.

5.2.2 Anzahl und Typ der Moden

Die Anwendung der Gruppentheorie erlaubt nun bei Kenntnis der Struktur des Systems, die Anzahl der Vibrationsmoden und deren Symmetrie und Entartungsgrad vollständig zu bestimmen, ohne das Eigenwertproblem lösen zu müssen. Dazu seien die Matrizen $\mathbf{C}^s(G)$ aller irreduziblen Darstellungen s in eine blockdiagonale $3N \times 3N$ -Matrix $\tilde{\mathbf{C}}(G)$ geschrieben,

$$\tilde{\mathbf{C}}(G) = \begin{pmatrix} \mathbf{C}^1(G) & & & \\ & \mathbf{C}^2(G) & & \\ & & \ddots & \\ & & & \mathbf{C}^m(G) \end{pmatrix}, \quad (5.10)$$

wobei m die Anzahl der Eigenwerte ist. Diese Matrizen entsprechen den $3N \times 3N$ -Matrizen \mathbf{G} in der Basis der Eigenvektoren und bilden eine reduzible Darstellung der Symmetriegruppe. Die Spur der (unbekannten) Matrix $\tilde{\mathbf{C}}(G)$ muss identisch sein mit der Spur der (bekannten) karthischen Matrix \mathbf{G} :

$$\text{Spur}(\mathbf{G}) = \text{Spur}(\tilde{\mathbf{C}}(G)) = \sum_s a_s \cdot \text{Spur}(\mathbf{C}^s(G)). \quad (5.11)$$

Dabei ist a_s die „Häufigkeit“ der gleichen irreduziblen Darstellung s in $\tilde{\mathbf{C}}$, also $\sum_s a_s = m$. Im Falle der irreduziblen Darstellungen nennt man $\chi_s(G) := \text{Spur}(\mathbf{C}^s(G))$ auch den Charakter von G in s .

Mit dem kleinen Orthogonalitätstheorem [80, 81]

$$\sum_G \chi_s(G) \chi_{s'}(G) = \frac{h}{d_s} \delta_{ss'} \quad (5.12)$$

(h = Anzahl der Punktoperationen G und d_s = Dimension der irreduziblen Darstellung s) kann (5.11) nun nach den a_s aufgelöst werden:

$$a_s = \frac{1}{h} \sum_G d_s \chi_s(G) \chi(G). \quad (5.13)$$

Von den a_s müssen noch die Translations- und Rotationsfreiheitsgrade abgezogen werden. Dann entsprechen die a_s der Anzahl der (echten) Vibrationsmoden, aufgeteilt in die einzelnen irreduziblen Darstellungen.

5.2.3 Symmetrieadaptierte Koordinaten

Die Einteilung der Vibrationsmoden in irreduzible Darstellungen ermöglicht ein Zerlegen des $3N$ -dimensionalen Eigenwertproblems (5.5) in mehrere Eigenwertprobleme niedrigerer Dimension. Dies macht die Rechnung insgesamt stabiler, weil viele der Nicht-Diagonalelemente der dynamischen Matrix aus Symmetriegründen verschwinden. Außerdem lassen sich dabei Translations- und Rotationsfreiheitsgrade auf einfache Weise eliminieren.

Die dynamische Matrix kann in blockdiagonale Form gebracht werden, indem man zu symmetrieadaptierten Basisvektoren übergeht, die unter den Symmetrieoperationen ein Transformationsverhalten gemäß der irreduziblen Darstellungen zeigen. Das heißt nicht, dass man damit bereits die Eigenvektoren gefunden hat (es sei denn es handelt sich um eine eindimensionale Darstellung, die nur einmal in (5.10) auftaucht), da sie im Allgemeinen immer noch Mischungen aller Eigenvektoren in derselben irreduziblen Darstellungen, aber zu unterschiedlichen Eigenwerten sind.

Man kann diese symmetrieadaptierten Basisvektoren durch Projektion von beliebigen Vektoren auf die Unterräume der irreduziblen Darstellungen finden. Dabei verwendet man einen Projektionsoperator [80]

$$P^s = \frac{d_s}{h} \sum_G \chi_s(G) \cdot \mathbf{G}. \quad (5.14)$$

Wenn dieser Projektionsoperator nun nach und nach auf die Vektoren einer Basis angewendet werden, ergeben sich Vektoren, deren Transformationsverhalten der irreduziblen Darstellung s entspricht. Wenn dies für alle irreduziblen Darstellungen durchgeführt wird, erhält man eine vollständig symmetrieadaptierte Basis. (Da die Basisvektoren, auf die der Projektionsoperator angewendet wird, beliebig gewählt werden können, ist die symmetrieadaptierte Basis nur bis auf Ähnlichkeitstransformationen eindeutig bestimmt.)

Die Eigenvektoren der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade lassen sich einfach aus der Geometrie bestimmen. Wenn man alle Basisfunktionen orthogonal zu diesen Vektoren wählt, sind diese Freiheitsgrade aus der Vibrationsanalyse eliminiert.

Anstelle der Substitution (5.3) machen wir nun eine allgemeinere Basistransformation. Es sei eine kartesische Basis \mathbf{K} gegeben, für die ${}^t\mathbf{K}\mathbf{K} = \mathbf{1}$ gelte. In ihr lässt sich (5.2) als

$$H(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} {}^t\dot{\mathbf{r}}\mathbf{M}\dot{\mathbf{r}} + \frac{1}{2} {}^t\mathbf{r}\mathbf{H}\mathbf{r} \quad (5.15)$$

ausdrücken mit der Massematrix \mathbf{M} und der Hesse-Matrix $\mathbf{H} = \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{r} \partial \mathbf{r}}$. Die Basis wird nun mithilfe einer Transformationsmatrix \mathbf{S} in die symmetrieadaptierte Basis \mathbf{B} transformiert:

$$\mathbf{B} = \mathbf{K}\mathbf{S} \quad (5.16)$$

mit der Normierungsbedingung

$${}^t\mathbf{S}\mathbf{M}\mathbf{S} = \mathbf{1}. \quad (5.17)$$

Folglich transformieren sich die Koordinaten

$$\mathbf{y} = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{r}. \quad (5.18)$$

Eingesetzt in (5.15) ergibt sich

$$H(\mathbf{y}) = \frac{1}{2} {}^t\dot{\mathbf{y}}\dot{\mathbf{y}} + \frac{1}{2} {}^t\mathbf{y}\mathbf{D}\mathbf{y} \quad (5.19)$$

mit der blockdiagonalen dynamischen Matrix in der neuen Basis $\mathbf{D} = {}^t\mathbf{S}\mathbf{H}\mathbf{S} = \frac{\partial^2 V}{\partial \mathbf{y} \partial \mathbf{y}}$. Aus der Hamiltongleichung $\frac{\partial H}{\partial \mathbf{y}} = -\ddot{\mathbf{y}}$ folgt dann das Eigenwertproblem

$$\ddot{\mathbf{y}} = -\mathbf{D}\mathbf{y}, \quad (5.20)$$

das wegen der block-diagonalen Form von \mathbf{D} in jeweils ein Eigenwertproblem pro irreduzibler Darstellung zerfällt. Die Lösung dieser Eigenwertprobleme ergibt die Quadrate der Schwingungsfrequenzen als Eigenwerte sowie die Vibrationsmoden als Eigenvektoren in der symmetrieadaptierten Basis.¹

5.3 Implementierung in *StoBe*

5.3.1 Bestimmung der Basisvektoren

Die Basisvektoren sind in der Implementierung in *StoBe* symmetrieadaptiert gewählt, so dass freie Translationen und Rotationen direkt zu Beginn eliminiert werden können. Darüberhinaus erlaubt die Basistransformation die Berücksichtigung von Atomgruppenelementen und jede denkbare Einschränkung der Atombewegungen auf eine oder zwei Dimensionen sowie Rotationen von Atomgruppen, wie im Folgenden gezeigt wird.

¹Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage entlang einer Normalmode \mathbf{z} bedürfen eines Energieaufwandes von $H(y) = \frac{1}{2}\omega^2 y^2$, wobei ω die zu \mathbf{z} gehörige Vibrationsfrequenz und y die bezüglich \mathbf{z} gemessene Auslenkung ist. Wenn z die euklidische Norm von \mathbf{z} ist, liefert $H(x) = \frac{1}{2}z^2\omega^2 x^2$ denselben Energiebeitrag mit der bezüglich des kartesischen Koordinatensystems gemessenen Auslenkung x . Durch Vergleich mit der bekannten Formel $H(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ für einen einfachen Oszillator kann man

$$m = z^2 = {}^t\mathbf{z}\mathbf{M}\mathbf{z} / {}^t\mathbf{z}\mathbf{z} \quad (5.21)$$

als Maß für die „durchschnittliche Masse der schwingenden Teilchen“ bezeichnen. Sie ist aber *nicht* identisch mit der reduzierten Masse.

Zuerst werden die Translations- und Rotationsfreiheitsgrade eliminiert, was die Berechnung des Molekülschwerpunkts und der $3N$ -dimensionalen Verschiebungsvektoren für die drei freien Translationen und die drei (bzw. zwei für ein lineares Molekül) Rotationen erfordert. Dabei sind noch Zwangsbedingungen wie fixierte Atome oder Bewegungseinschränkungen zu berücksichtigen. Falls es diese gibt, muss man den Molekülschwerpunkt neu als den Schwerpunkt der Atomzentren definieren, deren Bewegung am stärksten eingeschränkt ist. Fixierte Atome beispielsweise werden so als „unendlich träge“ behandelt. Bezüglich dieses neuen Schwerpunktes werden die Verschiebungsvektoren der freien Translationen und Rotationen bestimmt. Translations- oder Rotationsvektoren, die eine der Zwangsbedingungen verletzen, lässt man weg. (Wenn zum Beispiel Atome als fixiert definiert sind, sind freie Translationen nicht mehr möglich, wohl aber solche Rotationen, die die fixierten Atomzentren invariant lassen.)

Jeder dieser Freiheitsgrade muss einer bestimmten irreduziblen Darstellung entsprechen, die sich mittels des Projektionsoperators (5.14) ermitteln lässt. Die (mit der Massematrix \mathbf{M}) normierten Verschiebungsvektoren werden als erste Basisvektoren in die Basis der jeweiligen irreduziblen Darstellung eingeschrieben, jedoch nicht für die eigentliche Vibrationsanalyse verwendet.

Im Folgenden wird die symmetrieadaptierte Vibrationsbasis bestimmt, in der die dynamische Matrix bereits block-diagonale Form hat. Auch hierzu wird wieder der in (5.14) definierte Projektionsoperator verwendet. Er wird nacheinander auf Verschiebungsvektoren angewendet, die eine vollständige Basis der inneren Freiheitsgrade des Systems bilden (und nicht unbedingt bestimmten irreduziblen Darstellungen entsprechen müssen). Es sind außerdem keine Korrekturen hinsichtlich freier Translationen oder Rotationen notwendig. Eine einfache Wahl der Verschiebungsvektoren wäre

$$(1, 0, 0, \dots), (0, 1, 0, \dots), \text{ etc.} \quad (5.22)$$

Wenn Zwangsbedingungen vorhanden sind, können sie hier auf einfache Weise in die Vibrationsbasis einfließen. Es werden dann nur solche Verschiebungsvektoren gewählt, die die Zwangsbedingungen nicht verletzen. Da aus den so bestimmten Basisvektoren später durch Linearkombination die Vibrationsmoden gebildet werden, erfüllen auch diese dann die Zwangsbedingungen.

Auf jeden Verschiebungsvektor wendet man nun die Projektionsoperatoren P_S aus (5.14) an. Ist der resultierende Projektionsvektor ungleich dem Nullvektor, wird er entsprechend der bereits vorhandenen Basisvektoren der irreduziblen Darstellung s (unter Einbeziehung der Basisvektoren der freien Translationen und Rotationen, wodurch ihre Beiträge aus den Vektoren „herausprojiziert“ werden) mittels des Gram-Schmidt-Verfahrens orthogonalisiert². Ist er immer noch ungleich dem Nullvektor, wird er normiert und der Basis zur irreduziblen Darstellung s angefügt.

Die Vibrationsanalyse funktioniert um so besser, je ähnlicher die Basisvektoren den realen Schwingungsmoden sind. Die nach dem obigen Rezept bestimmten symmetrieadaptierten Basisvektoren sind jedoch im Allgemeinen weit von den realen Schwingungsmoden entfernt. Daher wird als „nullte Näherung“ ein einfaches Federmodell angenommen, wobei die Federkonstante D_{ij} zwischen den Atomen i und j durch

$$D_{ij} := \frac{\frac{1}{2}P_{ij} - q_i \cdot q_j}{R_{ij}^3} \quad (5.23)$$

definiert ist. Dabei ist P_{ij} die Bindungsordnung zwischen den beiden Atomen i und j , R_{ij} der Abstand, und q_i ist die Mulliken-Ladung von Atom i . Die Größe D_{ij} ist die gemäß (3.20) genäherete negative Coulomb-Wechselwirkungsenergie zwischen den Atomen i und j dividiert durch das Quadrat des Abstandes (wodurch sich die richtige Einheit einer Federkonstanten „Energie/Länge“ ergibt). Die gesamte Potentialhyperfläche berechnet sich aus

$$V(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{1}{4} \sum_{\substack{ij \\ i \neq j}} D_{ij} (r_{ij} - R_{ij})^2. \quad (5.24)$$

²Es wird die Massenmatrix \mathbf{M} als Metrik verwendet, also $\mathbf{a} * \mathbf{b} := {}^t \mathbf{a} \mathbf{M} \mathbf{b}$.

Dabei ist $r_{ij} := |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, und R_{ij} ist der entsprechende Wert in der Gleichgewichtsgeometrie. Zweifache Ableitung nach x_α^i und x_β^j ergibt die Hesse-Matrix

$$\mathbf{H}_{\alpha\beta}^{ij} = \begin{cases} \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha^i \partial x_\beta^j} = D_{ij} \cdot r_{i\alpha j} r_{ij\beta}, & \text{falls } i \neq j \\ \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha^i \partial x_\beta^i} = -\sum_{j, j \neq i} \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha^i \partial x_\beta^j} \end{cases} \quad (5.25)$$

mit

$$r_{i\alpha j} := \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_\alpha^i} = \frac{x_\alpha^i - x_\beta^j}{r_{ij}} = -r_{ij\alpha}. \quad (5.26)$$

Man könnte in (5.24) noch einen winkelabhängigen Zusatzterm anfügen (Drei-Zentren-Wechselwirkung). Die Summe läuft dann über drei Atomindizes, und statt Bindungslängenänderungen $r_{ij} - R_{ij}$ werden Bindungswinkeländerungen $\theta_{ijk} - \Theta_{ijk}$ berücksichtigt, wobei

$$\theta_{ijk} := \arccos \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k)}{r_{ij} r_{ik}} \quad (5.27)$$

und Θ_{ijk} der entsprechende Bindungswinkel in der Gleichgewichtsgeometrie ist. Mit einer entsprechend winkelabhängigen Hookschen Konstante \tilde{D}_{ijk} ergibt sich ein Zusatzterm zu (5.24):

$$\tilde{V}(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{1}{4} \sum_{\substack{ijk \\ i \neq j, i \neq k, j \neq k}} \tilde{D}_{ijk} (\theta_{ijk} - \Theta_{ijk})^2. \quad (5.28)$$

Die zweifache Ableitung ergibt hier

$$\tilde{\mathbf{H}}_{\alpha\beta}^{ij} = \begin{cases} \frac{\partial^2 \tilde{V}}{\partial x_\alpha^i \partial x_\beta^j} = \sum_{k, k \neq i, j} \left\{ \tilde{D}_{ijk} \theta_{i\alpha j k} \theta_{ij\beta k} + \tilde{D}_{jik} \theta_{j\beta i k} \theta_{ji\alpha k} + \tilde{D}_{kij} \theta_{ki\alpha j} \theta_{kij\beta} \right\}, & \text{falls } i \neq j \\ \frac{\partial^2 \tilde{V}}{\partial x_\alpha^i \partial x_\beta^i} = -\sum_{j, j \neq i} \frac{\partial^2 \tilde{V}}{\partial x_\alpha^i \partial x_\beta^j} \end{cases} \quad (5.29)$$

mit

$$\theta_{ij\alpha k} = \frac{\sqrt{1 - \left(\frac{x_\alpha^i - x_\alpha^j}{r_{ij}}\right)^2}}{r_{ij}} =: \theta_{ij\alpha} = \theta_{ji\alpha} \quad (5.30)$$

und

$$\theta_{i\alpha j k} = -\{\theta_{ij\alpha k} + \theta_{ijk\alpha}\}. \quad (5.31)$$

Für \tilde{D}_{ijk} bietet sich eine von den Bindungsordnungen abhängige Formulierung an, z.B.

$$\tilde{D}_{ijk} = \sqrt{\frac{P_{ij} \cdot P_{ik}}{r_{ij} r_{ik}}}. \quad (5.32)$$

Das Verhältnis D_{ij}/\tilde{D}_{ijk} muss dann noch sinnvoll gewählt werden. Eine solche Erweiterung wurde in *StoBe* jedoch noch nicht vorgenommen.

Die kartesische Hesse-Matrix \mathbf{H} kann mithilfe der in einer Matrix \mathbf{B} angeordneten Basisvektoren in die dynamische Matrix \mathbf{D} der symmetrieadaptierten Basis mit

$$\mathbf{D} = {}^t \mathbf{B} \mathbf{H} \mathbf{B} \quad (5.33)$$

umgewandelt werden. Die Matrix \mathbf{D} ist bereits blockdiagonal und enthält nun keine Beiträge von freien Translationen und Rotationen mehr. Diagonalisierung von \mathbf{D} ergibt dann die neuen Basisvektoren, die bereits eine gute Näherung der Schwingungsmoden darstellen.

5.3.2 Bestimmung der Vibrationsmoden und Vibrationsfrequenzen

Für jeden (Vibrations-)Basisvektor \mathbf{b}_i (i -ter Spaltenvektor von \mathbf{B} , zur irreduziblen Darstellung s gehörend) wird nun eine SCF-Rechnung in der leicht verzerrten Geometrie

$$\mathbf{r}_i := \mathbf{r}^0 + \delta_i \mathbf{b}_i \quad (5.34)$$

durchgeführt³, wobei \mathbf{r}^0 die Gleichgewichtsgeometrie und δ_i ein Skalierungsfaktor sind, der frei gewählt werden kann. Zusätzlich zur Gesamtenergie E_i werden auch die Kräfte \mathbf{f}_i auf die Atome in der verzerrten Geometrie berechnet. Der Vektor \mathbf{f}^0 enthält die entsprechenden, residuellen Kräfte in der Gleichgewichtsgeometrie, die wegen der endlichen Genauigkeit der Geometrieoptimierung nicht verschwinden.

Mit der Differenz der Kräfte lässt sich dann die zweite Ableitung des Potentials durch

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial b_i} = -\frac{\partial f_{i\alpha}}{\partial b_i} \approx -\frac{f_{i\alpha} - f_\alpha^0}{\delta_i} \quad (5.35)$$

nähern. Falls die Geometrien $\mathbf{r}_i := \mathbf{r}^0 + \delta_i \mathbf{b}_i$ und $\mathbf{r}_i := \mathbf{r}^0 - \delta_i \mathbf{b}_i$ physikalisch nicht äquivalent sind (das ist dann der Fall, wenn es keine Symmetrioperation G gibt, für die $G\mathbf{b}_i = -\mathbf{b}_i$ gilt), werden, um anharmonische Beiträge auszuschließen, zwei Rechnungen durchgeführt, die zu E_i^+ und E_i^- sowie zu \mathbf{f}_i^+ und \mathbf{f}_i^- führen. Anstelle von (5.35) setzt man dann

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial b_i} = -\frac{\partial f_{i\alpha}}{\partial b_i} \approx -\frac{f_{i\alpha}^+ - f_{i\alpha}^-}{2\delta_i}. \quad (5.36)$$

Die gemischte Ableitung muss noch in die reine symmetrieadaptierte Darstellung D_{ij} (dynamische Matrix) überführt werden:

$$D_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial b_i \partial b_j} = \sum_\alpha b_{j\alpha} \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial b_j}. \quad (5.37)$$

Diagonalisierung von (5.37) ergibt die Quadrate der Schwingungsfrequenzen ω_{sk}^2 als Eigenwerte und die Normalmoden $\tilde{\mathbf{n}}_{sk}$ (in der symmetrieadaptierten Darstellung) als Eigenvektoren ($k = 1, \dots, d_s$):

$$\mathbf{D}\tilde{\mathbf{n}}_{sk} = \omega_{sk}^2 \tilde{\mathbf{n}}_{sk}. \quad (5.38)$$

Letztere lassen sich mittels der Matrix \mathbf{B} wieder in die kartesische Darstellung \mathbf{n}_{sk} zurücktransformieren,

$$\mathbf{n}_{sk} = \mathbf{B}\tilde{\mathbf{n}}_{sk}. \quad (5.39)$$

Die Vektoren \mathbf{n}_{sk} kann man dann wieder als Basisvektoren für eine eventuelle nächste „Iteration“ verwenden.

Aus den Gesamtenergien E_i lassen sich die Schwingungsfrequenzen alternativ bestimmen. (Diese enthalten im Gegensatz zu den analytischen Kräften keine an eine Hilfsbasis angepassten XC-Energiedichten.) Für eine beliebige Verzerrung \mathbf{b}_i in der irreduziblen Darstellung s lässt sich die resultierende zweite Ableitung des Potentials durch

$$D'_{ii} = \frac{\partial^2 V}{\partial b_i^2} \approx 2 \frac{E_i - E_0}{\delta_i^2} \quad (5.40)$$

bzw.

$$D'_{ii} = \frac{\partial^2 V}{\partial b_i^2} \approx \frac{E_i^+ + E_i^- - 2E_0}{\delta_i^2} \quad (5.41)$$

nähern. Gleichzeitig muss aber

$$D'_{ii} = \frac{\partial^2 V}{\partial b_i^2} = \sum_k \omega_{sk}^2 \cdot \tilde{n}_{ski}^2 \quad (5.42)$$

³ \mathbf{r} ist ein $3N$ -dimensionaler Geometrievektor, in dem der Ortsvektor des i -ten Atoms an der $(3i - 2)$ -ten Stelle auftaucht: $(\dots, r_{3i-2}, r_{3i-1}, r_{3i}, \dots)$. Sämtliche Vektoren (Geometrie-, Verschiebungs- und Kräftevektoren) werden im Folgenden so geschrieben.

gelten. Die Normalmoden $\tilde{\mathbf{n}}_{sk}$ werden der Ableitung über die Kräfteberechnung entnommen. Die Frequenzen ω'_{sk} können jetzt alternativ berechnet werden. Die Näherung (5.40) bzw. (5.41) ist jedoch numerisch instabiler als (5.35) bzw. (5.36). Außerdem wird angenommen, dass die Eigenmoden für kraft- und energiebasierte Potentialhyperflächen identisch sind, was im Allgemeinen eine weitere Näherung ist (weil die Kräfte genähert sind). Die Nicht-Diagonalelemente der dynamischen Matrix D'_{ij} (und damit die Eigenvektoren von \mathbf{D}') können *nicht* mit den Energien alleine berechnet werden, da dazu „doppelte“ Verschiebungen $\mathbf{r} = \mathbf{r}^0 + \delta_i \mathbf{b}_i + \delta_j \mathbf{b}_j \Rightarrow E_{ij}$ zur Berechnung von $D'_{ij} = \frac{E_{ij} - E_i - E_j + E_0}{\delta_i \delta_j}$ nötig wären.

5.3.3 Berechnung der Anharmonizität

Um den Einfluss der Anharmonizität (d.h. höherer Entwicklungsterme in (5.2)) zu berücksichtigen, wird der Potentialverlauf an das Morse-Potential angepasst [128]. Das Morsepotential

$$V(x) = E_D \left(1 - e^{-a(x-x_0)}\right)^2 + V(x_0) \approx \frac{1}{2}k(x-x_0)^2 [1 - a(x-x_0)] + V(x_0) \quad (5.43)$$

mit

$$E_D a^2 = \frac{1}{2}k \quad (5.44)$$

(E_D ist die Dissoziationsenergie) wird auf den mehrdimensionalen Fall durch

$$V(\mathbf{b}) = \frac{1}{2} {}^t(\mathbf{b} - \mathbf{b}_0) \mathbf{D} (\mathbf{b} - \mathbf{b}_0) [1 - {}^t(\mathbf{b} - \mathbf{b}_0) \mathbf{N} \mathbf{a}] + V(\mathbf{b}_0) \quad (5.45)$$

erweitert. Dabei wurden die Morse-Exponenten im Vektor \mathbf{a} und die Eigenvektoren $\tilde{\mathbf{n}}_{sk}$ in der Matrix \mathbf{N} zusammengefasst. Die Ableitungen sind

$$V'(\mathbf{b}) = \frac{\partial V(\mathbf{b})}{\partial \mathbf{b}} = \mathbf{D} (\mathbf{b} - \mathbf{b}_0) \left[1 - \frac{3}{2} {}^t(\mathbf{b} - \mathbf{b}_0) \mathbf{N} \mathbf{a}\right], \quad (5.46)$$

$$V''(\mathbf{b}) = \frac{\partial^2 V(\mathbf{b})}{\partial \mathbf{b}^2} = \mathbf{D} [1 - 3 {}^t(\mathbf{b} - \mathbf{b}_0) \mathbf{N} \mathbf{a}]. \quad (5.47)$$

Aus (5.46) lässt sich mit der residuellen Kraft \mathbf{f}^0 die Gleichgewichtsgeometriekorrektur \mathbf{b}_0 berechnen,

$$\mathbf{b}_0 = \mathbf{D}^{-1} \mathbf{f}_0, \quad (5.48)$$

und damit die entsprechende Energiekorrektur

$$V(\mathbf{b}_0) = V(0) - \frac{1}{2} {}^t \mathbf{b}_0 \mathbf{D} \mathbf{b}_0. \quad (5.49)$$

Aus (5.46) folgt weiter

$$V'(\mathbf{b}) + V'(-\mathbf{b}) - 2V'(0) = -3 ({}^t \mathbf{b} \mathbf{N} \mathbf{a}) \mathbf{D} \mathbf{b}. \quad (5.50)$$

Jetzt wird die Verschiebung $\mathbf{b} = \delta_i \mathbf{b}_i$ eingesetzt und von links mit ${}^t \mathbf{b}_i$ multipliziert, was schließlich

$${}^t \mathbf{b}_i \mathbf{N} \mathbf{a} = (\mathbf{N} \mathbf{a})_i = - \frac{{}^t \mathbf{b}_i (V'(\delta_i \mathbf{b}_i) + V'(-\delta_i \mathbf{b}_i) - 2V'(0))}{3 \mathcal{D}_{ii} \delta_i^2} \quad (5.51)$$

ergibt. Aus den Morse-Exponenten berechnen sich die Anharmonizitäten zu

$$x_i = \frac{\hbar a_i^2}{2\omega_i}. \quad (5.52)$$

Da in die Berechnung von Gradienten im Gegensatz zur Gesamtenergie Näherungen des Austauschkorrelationsterms eingehen, bietet es sich an, Geometriekorrekturen und Anharmonizitäten

alternativ mittels der Gesamtenergien zu berechnen. Die Formeln dazu werden im Folgenden aufgeführt.

Aus (5.45) folgt

$$\frac{V(-\mathbf{b}) - V(\mathbf{b}) - {}^t\mathbf{bDb} \cdot {}^t\mathbf{bNa}}{2} = {}^t\mathbf{bDb}_0 \quad (5.53)$$

für die Geometriekorrektur. Dies stellt ein lineares Gleichungssystem für die Geometriekorrektur \mathbf{b}_0 dar. (Hierbei werden die Morse-Exponenten aus (5.51) verwendet.)

Für die Morse-Exponenten a_i folgt aus (5.45)

$$\frac{V(-\delta_i\mathbf{b}_i) - V(\mathbf{b}_0)}{V(\delta_i\mathbf{b}_i) - V(\mathbf{b}_0)} \cdot \frac{{}^t(\delta_i\mathbf{b}_i - \mathbf{b}_0)\mathbf{D}(\delta_i\mathbf{b}_i - \mathbf{b}_0)}{{}^t(-\delta_i\mathbf{b}_i - \mathbf{b}_0)\mathbf{D}(-\delta_i\mathbf{b}_i - \mathbf{b}_0)} = \frac{1 - (-\delta_i\mathbf{b}_i - \mathbf{b}_0)\mathbf{Na}}{1 - (\delta_i\mathbf{b}_i - \mathbf{b}_0)\mathbf{Na}}, \quad (5.54)$$

woraus man ${}^t\mathbf{b}_i\mathbf{Na} = (\mathbf{Na})_i$ und damit die a_i berechnen kann. Allerdings müssen die Geometriekorrektur \mathbf{b}_0 und die Energiekorrektur $V(\mathbf{b}_0)$ vollständig bekannt sein. Die Berechnung über die Gradienten erfordert nur die Kenntnis der Projektion von \mathbf{b}_0 auf die aktuelle irreduzible Darstellung. Generell sind die aus den Gradienten berechneten Größen numerisch stabiler, als die über die Gesamtenergien berechneten Werte.

5.4 Kombination von Vibrationsanalyse und Pseudo-Newton-Raphson-Optimierung

Neben der reinen Berechnung von vibronischen Eigenschaften kann man die Vibrationsanalyse mit der in Kapitel 4 vorgestellten Pseudo-Newton-Raphson-Methode (PNR-Methode) bei der Suche nach Gleichgewichts- und Übergangszustandgeometrien kombinieren.

Wie bereits beschrieben, lassen sich stationäre Punkte auf der Potential-Hyperfläche mithilfe der PNR-Geometrieoptimierung finden. Die Identifizierung eines solchen stationären Punktes als lokales Minimum, Sattelpunkt oder lokales Maximum erfordert die Kenntnis der Topologie der Energiefläche in der Umgebung des stationären Punktes. Eine Vibrationsanalyse liefert genau dies. Reelle Frequenzen deuten dabei auf ein Minimum in der entsprechenden Richtung der Normalmode hin und imaginäre Frequenzen auf ein Maximum.

In einem Gleichgewichtszustand müssen alle Frequenzen reell sein. In einem Übergangszustand sollte es genau eine imaginäre Frequenz geben. Diese ist mit der Reaktionskoordinate verbunden. Die übrigen Frequenzen sollten wieder reell sein. Abweichend von der letzten Regel kann es auch mehrere konkurrierende Reaktionsprozesse geben, zu denen jeweils eine imaginäre Frequenz gehört, so dass mehr als eine imaginäre Frequenz auftreten kann.

Falls sich während der Suche nach der Gleichgewichtsgeometrie bei der Vibrationsanalyse an einem stationären Punkt imaginäre Frequenzen ergeben, muss die Geometrie in Richtung der zugehörigen Normalmode geändert werden, um zu einem echten Minimum zu gelangen. Es ist klar, dass sich die Gesamtenergie in dieser Richtung erniedrigen muss. Anschließend wird wieder eine Geometrieoptimierung durchgeführt. Wenn die Verrückung entlang der Normalmoden nicht groß genug war, kann es passieren, dass die Optimierung wieder zur Ausgangsgeometrie zurückkehrt, oder auch überhaupt nicht konvergiert. Daher lässt sich dieses Verfahren nicht ohne weiteres automatisieren. Entsprechend wird bei der Suche nach der Übergangszustandgeometrie verfahren, wobei die Unterscheidung von imaginären Moden, die Reaktionskoordinaten entsprechen, und imaginären Moden, die zu kleineren Reaktionsbarrieren führen, normalerweise keine Probleme bereitet. (Letztere lassen im Gegensatz zu ersteren die Bindungslängen praktisch unverändert.)

Es empfiehlt sich, stets mit der größtmöglichen Raumsymmetrie zu beginnen. Dies verringert die Anzahl der Freiheitsgrade und damit die Komplexität. Die Ableitung der Energie in Richtungen, die die Symmetrie brechen, verschwindet dann aus Symmetriegründen. Ob es sich bei diesen Extrema um Minima oder Maxima handelt, ergibt sich aus der Vibrationsanalyse, die stets Informationen über alle Freiheitsgrade enthält. Allerdings treten auch Fälle auf, wo diese Strategie versagt. So ist das Auffinden von Sattelpunkten mittels der PNR-Methode um ein Vielfaches schwieriger als die Optimierung von Gleichgewichtszuständen oder auch unmöglich. Einer der

Gründe hierfür ist die relativ kleine Umgebung der Sattelpunkte, in der die quadratische Näherung gilt. Die Ausgangsgeometrie muss daher bereits viel genauer gewählt sein als bei der Geometrieoptimierung von Gleichgewichtszuständen. Häufig endet die Suche nach einem Sattelpunkt in einem lokalen Minimum, und die Suche muss mit geänderter Anfangsgeometrie wiederholt werden. Ein weiteres Problem können sehr kleine Krümmungen sein, die zu großen, ungenauen Geometrieschritten führen. Kleine Krümmungen der Energiefläche sind eine Folge des Auflösens alter und des Entstehens neuer Bindungen während der Reaktion. Eine Situation, in der die PNR-Methode unweigerlich versagt, ist bei Überschneidung von Energieflächen gegeben, die zu unterschiedlichen elektronischen Besetzungen gehören. Eine solche Situation findet man gerade in der Nähe von Übergangszuständen häufig. Im Ergebnisteil werden einige solcher Beispiele genauer beleuchtet. In Einzelfällen ist dann nur eine grobe Abschätzung möglich.

Auch die Vibrationsanalyse kann an technischen Problemen scheitern. Die Berechnung der Elektronendichten für die verschiedenen Verzerrungen muss völlig ohne Punktsymmetrien durchgeführt werden. Wenn die HOMO-LUMO-Lücke klein ist, kann die berechnete Elektronendichte von derjenigen abweichen, die vorher mit höherer Punktsymmetrie berechnet worden ist. Dann ist aber auch die Energiefläche eine völlig andere und hat im Allgemeinen keinen stationären Punkt in der Ausgangsgeometrie. Außerdem kann es passieren, dass die auf Rechnungen mit höherer Symmetrie basierenden Rechnungen ohne Symmetrie schlecht oder nicht konvergieren. Wenn auch nur eine der Rechnungen nicht konvergiert, scheitert die gesamte Vibrationsanalyse. (Genauer gesagt, scheitert dann die Diagonalisierung der Teilmatrix, zu deren irreduzibler Darstellung die Rechnung gehört. Allerdings erfordert die hier dargestellte Methode die Berechnung der Frequenzen aller irreduziblen Darstellungen.) Selbst wenn alle Rechnungen konvergiert sind, können deutlich unterschiedliche Anzahlen von Iterationsschritten in den Rechnungen auf schlecht konvergierte Elektronendichten hindeuten, die ebenfalls zu einer falschen Vibrationsanalyse führen können. Wenn die dynamische Matrix einmal mit genügender Genauigkeit bestimmt ist, ergeben sich aus der weiteren Berechnung der Normalmoden und Frequenzen in der Regel keine weiteren Schwierigkeiten.

Auch aus der Kombination der Techniken können sich Probleme ergeben. Beim Bewegen in Richtung der imaginären Mode ist nur garantiert, dass sich die Gesamtenergie erniedrigt, nicht jedoch dass in dieser Richtung auch ein Sattelpunkt zu finden ist. Es kann zum Beispiel passieren, dass sich zunächst eine Region mit geringer Krümmung der Energiefläche anschließt, was die Geometrieoptimierung scheitern lässt. Außerdem ist dann der Sattelpunkt zu weit entfernt, um aus der Vibrationsanalyse, die nur die lokale Umgebung charakterisiert, noch Informationen über den Ort des entfernten Übergangszustandes gewinnen zu können. In diesem Fall lässt sich aus der Methode nur folgern, wo der Übergangszustand nicht liegt.