

Teil V
Anhang

Anhang A

Berechnung der Orbitalmatrix der chemischen Härte

Ein Verfahren zur Bestimmung der Matrixelemente der chemischen Härte

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j} \quad (\text{A.1})$$

ohne Orbitalrelaxation wurde von Liu vorgeschlagen [62]. Zunächst werden hier die wesentlichen Beziehungen rekapituliert. Dann wird gezeigt, wie die Berechnung mit einer guten Näherung effektiver gestaltet werden kann.

Der Ausdruck

$$\begin{aligned} \eta_{ij} &= \frac{1}{2} \int \int \underbrace{\left[\frac{\delta^2 E}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \right]_v}_{2\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \left[\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial n_i} \right]_v \left[\frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial n_j} \right]_v d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ &= \int \int \eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

definiert den „Kern der chemischen Härte“ $\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Anwenden von $\frac{\delta^2}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}'')}$ auf (1.5) ergibt

$$2\eta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta v^{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{A.3})$$

und mit (A.2)

$$\eta_{ij} = \int \int \frac{|\varphi_i(\mathbf{r})|^2 |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \left(\frac{\partial v^{xc}}{\partial \rho} - \nabla \frac{\partial v^{xc}}{\partial \nabla \rho} \right) |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 |\varphi_j(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}. \quad (\text{A.4})$$

Der erste Term lässt sich analytisch, der zweite nur numerisch auswerten. Der erste Term erfordert jedoch die sehr zeitaufwändige Berechnung von Vier-Zentren-Integralen, was die Berechnung auf kleine Systeme einschränkt. Einen Ausweg bietet die Verwendung eines Hilfsbasissatzes $\{g_\alpha(\mathbf{r})\}$, mit dem die Orbitaldichten $|\varphi(\mathbf{r})|^2$ angepasst werden:

$$|\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \approx |\tilde{\varphi}_i(\mathbf{r})|^2 = \sum_\alpha d_\alpha^i f_\alpha(\mathbf{r}). \quad (\text{A.5})$$

Dabei bestimmt man die Koeffizienten d_α^i so, dass

$$\int \int \frac{(|\varphi_i(\mathbf{r})|^2 - |\tilde{\varphi}_i(\mathbf{r})|^2) (|\varphi_i(\mathbf{r}')|^2 - |\tilde{\varphi}_i(\mathbf{r}')|^2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

das Minimum unter der Zwangsbedingung $\int |\tilde{\varphi}_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1$ annimmt. Daraus folgt

$$\mathbf{d}^i = \mathcal{T}^{-1} (\mathbf{t}^i + \lambda^i \mathbf{n}) \quad (\text{A.6})$$

mit

$$\begin{aligned} T_{\alpha\beta} &= \int \int \frac{g_\alpha(\mathbf{r}) g_\beta(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \\ t_\alpha^i &= \int \int \frac{g_\alpha(\mathbf{r}) |\varphi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \\ n_\alpha &= \int g_\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

und

$$\lambda^i = \frac{1 - {}^t\mathbf{n}\mathcal{T}^{-1}\mathbf{t}^i}{{}^t\mathbf{n}\mathcal{T}^{-1}\mathbf{n}}. \quad (\text{A.7})$$

Mit den so angepassten Orbitaldichten reduziert sich der erste Term von (A.4) auf ein Zwei-Zentren-Integral. Zur Berechnung der \mathbf{t}^i -Vektoren müssen aber nach wie vor Drei-Zentren-Integrale ausgewertet werden. Der Fehler in den Matrixelementen η_{ij} , der durch das Anpassen der Orbitaldichten entsteht, ist in der Größenordnung von 0.1% relativ zu den mit Vier-Zentren-Integralen berechneten, exakten Matrixelementen. Die Orbitaldichten kann man natürlich auch im zweiten Term von (A.4) verwenden.

Schließlich lassen sich die η_{ij} auch mithilfe von Janaks Theorem mit

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j} = \frac{\partial \epsilon_i}{\partial n_j} \approx \frac{\epsilon_i(n_j + \Delta n_j) - \epsilon_i(n_j)}{\Delta n_j} \quad (\text{A.8})$$

bestimmen [150]. Dazu müssen jedoch die KS-Orbitalenergien für jede Änderung der Orbitalbesetzung Δn_j (ohne Orbitalrelaxation) ausgewertet werden.

Anhang B

Gekoppelte Schwingungen

Dieser Anhang beschreibt grundlegende Relationen zu gekoppelten Schwingungen, die bei der Analyse der Vibrationen in Leerstellenumgebungen benötigt werden.

Gegeben sei ein System aus zwei gekoppelten Federpendeln mit den Federkonstanten k_A und k_B . Eine Feder der Stärke K vermittele die Kopplung (siehe Abbildung B.1). Ausgehend von den Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} m_A \ddot{x}_A &= -k_A x_A + K(x_B - x_A) \\ m_B \ddot{x}_B &= -k_B x_B + K(x_A - x_B), \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

lässt sich mit dem Ansatz $x_{A,B} = D_{A,B} \exp(i\omega t)$ die Formel

$$\omega_{1,2}^2 = \omega_{AB}^2 \pm \sqrt{\Delta\omega_{AB}^4 + \Omega^4} \quad (\text{B.2})$$

mit der Durchschnittsfrequenz als quadratischem Mittel

$$\omega_{AB} = \sqrt{\frac{\omega_A^2 + \omega_B^2}{2}}, \quad (\text{B.3})$$

der Frequenzdifferenz

$$\Delta\omega_{AB} = \sqrt{\frac{\omega_A^2 - \omega_B^2}{2}} \quad (\text{B.4})$$

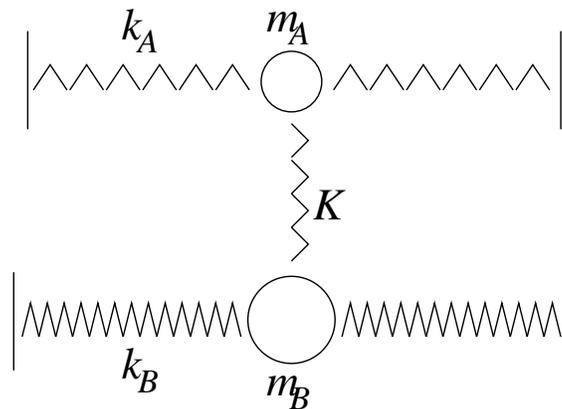


Abbildung B.1: Schematisches Modell von zwei gekoppelten Federn. (Streng genommen ist dies nicht richtig dargestellt, weil sich keine lineare Rückstellkraft der koppelnden Feder ergeben würde. Die Federn müssen parallel zueinander sein.)

und dem Kopplungsparameter

$$\Omega = \sqrt{\frac{K}{\sqrt{m_A m_B}}} \quad (\text{B.5})$$

herleiten. $\omega_A = \sqrt{\frac{k_A+K}{m_A}}$ und $\omega_B = \sqrt{\frac{k_B+K}{m_B}}$ sind als die Schwingungsfrequenzen zu verstehen, die sich aus dem Fixieren jeweils eines der Oszillatoren ergeben würden. Bei der Aufspaltung von gleichartigen Schwingungen (z.B. *VO*-Streckschwingungen) in gerade und ungerade Schwingungen, ω_1 und ω_2 , ist ω_A mit ω_B identisch und lässt sich mit dem quadratischen Mittelwert

$$\omega_A = \omega_B = \omega_{AB} = \sqrt{\frac{\omega_1^2 + \omega_2^2}{2}} \quad (\text{B.6})$$

berechnen. Der Koppelungsparameter Ω ergibt sich in diesem Fall sofort aus

$$\Omega = \sqrt{\frac{\omega_1^2 - \omega_2^2}{2}}. \quad (\text{B.7})$$

(Er lässt sich bei ungleichartigen Schwingungen nicht ohne weiteres berechnen.) Gleichung (B.6) lässt sich bei n paarweise gekoppelten Oszillatoren mit gleicher Federkonstante noch auf

$$\bar{\omega} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \omega_i^2}{n}} \quad (\text{B.8})$$

verallgemeinern.

Die beiden Grenzfälle $\Omega^2 \ll \omega\Delta$ und $\omega\Delta \ll \Omega^2$ sollen nun anhand der obigen Formeln charakterisiert werden. Die gerade-ungerade Frequenzaufspaltung von gekoppelten Oszillatoren mit derselben Grundfrequenz $\omega_A = \omega_B = \omega$ ist nach (B.2)

$$\omega_{1,2}^2 = \omega^2 \pm \Omega^2. \quad (\text{B.9})$$

Die Frequenzdifferenz beträgt damit

$$\omega_1 - \omega_2 \approx \frac{\Omega^2}{\omega}. \quad (\text{B.10})$$

Verändert man nun eine der Grundfrequenzen $\omega_A = \omega + \Delta$, ergeben sich die neuen Frequenzen

$$\tilde{\omega}_{1,2}^2 = \omega^2 + \omega\Delta + \frac{\Delta^2}{2} \pm \sqrt{\left(\omega\Delta + \frac{\Delta^2}{2}\right)^2 + \Omega^4}. \quad (\text{B.11})$$

Für den Fall $\Omega^2 \ll \omega\Delta$ beträgt ihre Frequenzverschiebung

$$\tilde{\omega}_1 - \omega_1 = \Delta \quad \text{und} \quad \tilde{\omega}_2 - \omega_2 = 0. \quad (\text{B.12})$$

Beim anderen Grenzfall $\omega\Delta \ll \Omega^2$ ist die jeweilige Frequenzverschiebung

$$\tilde{\omega}_{1,2} - \omega_{1,2} = \frac{\Delta}{2} \quad (\text{B.13})$$

nur noch halb so groß wie die Verschiebung einer der Grundfrequenzen. Ungerade und gerade Frequenzen erfahren aber die gleiche Verschiebung, so dass die Frequenzdifferenz von gerader und ungerader Frequenz konstant bleibt.