

Kapitel 3

Quantenchemische Rechnungen

Detaillierte Diskussionen über quantenchemische Rechnungen finden sich in vielen Lehrbüchern (z. B. [8, 9]). Wichtig für diese Arbeit ist die Bestimmung der Elektronendichte des Grundzustandes, da diese mit den experimentellen Befunden verglichen werden soll. Dazu muß die zeitunabhängige stationäre Schrödingergleichung (3.1) gelöst werden. Diese liefert die Gesamtwellenfunktion eines Moleküls:

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

3.1 Berechnungen für isolierte Moleküle

Der Hamiltonoperator H des Systems setzt sich aus den Operatoren für kinetische und potentielle Energie des Systems zusammen. Die Lösung dieser Eigenwertgleichung liefert die Eigenwerte E und Eigenfunktionen Ψ des Moleküls. Dadurch sind alle elektronischen Eigenschaften eines Systems bestimmt. Ψ sind aber keine Observablen im Gegensatz zur Elektronendichte $\rho(r)$, und die Eigenfunktionen können zudem auch komplex sein. Über das Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\Psi|^2$ ist allerdings eine zweckmäßige Interpretation möglich. Nach Born liefert diese Größe ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron im Raum anzutreffen, was der Interpretation als Elektronendichte $\rho(r)$ entspricht:

$$\rho(r) = |\Psi(r)|^2 = \Psi(r)\Psi(r)^* \quad (3.2)$$

Da die exakte Lösung der Schrödingergleichung aber nur für Systeme mit einem Elektron im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung möglich ist, muß eine Näherung der Wellenfunktion für alle größeren Systeme benutzt werden. Die Lösung der Schrödingergleichung im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung erfolgt dabei durch mehrere vereinfachende Annahmen:

- Produktansatz: Ψ kann durch das Produkt von 2-Elektronen-Wellenfunktionen (Molekülorbitale χ) beschrieben werden. Daraus ergibt sich nach Hartree für Gleichung 3.1:

$$H = \sum_i h(i) \quad (3.3)$$

Da die Wellenfunktion von Fermionen antisymmetrisch sein muß, beschreibt man die Gesamtwellenfunktion Ψ besser durch eine Slaterdeterminante, durch die auch das Pauli-Verbot beachtet wird:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \cdots & \chi_z(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \cdots & \chi_z(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \cdots & \chi_z(x_N) \end{vmatrix} \quad (3.4)$$

In dieser Gleichung beschreibt x_i die Koordinate eines Elektrons und χ_i ein Molekülorbital.

- Hartree-Fock Näherung: Auf jedes Elektron wirkt ein effektives Potential $V_{HF}(i)$ aller anderen Elektronen. Damit ergibt sich der Fock-Operator eines Elektrons zu:

$$f(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (3.5)$$

Δ steht dabei für die kinetische Energie des Elektrons, A für die Kerne und $V_{HF}(i)$ für das effektive Potential, das auf das i-te Elektron wirkt. Daraus ergibt sich das Problem, daß man vor der Lösung für ein Elektron, die Verteilung aller anderen Elektronen kennen muß. Die Lösung dieses Problems erfolgt iterativ. Dabei ergibt sich eine vom Startwert unabhängige Lösung, die man als self-consistent-field-Lösung (SCF) bezeichnet, da die $V_{HF}(i)$ konvergieren müssen.

- Die Molekülorbitale werden durch Linearkombinationen von Atomorbitalen beschrieben (LCAO-MO). Slaterfunktionen oder Kombinationen aus Gaussfunktionen setzt man als Näherung für Atomorbitale an.

Mit diesem Formalismus nähert man die exakte Wellenfunktion an. Die erhaltene Energie kann nach dem Variationsprinzip bei dieser Lösung nur gleich oder oberhalb der exakten Lösung sein. Damit hat man die Möglichkeit, die Güte einzelner Rechnungen zu vergleichen, da man mit einer niedrigeren Energie auch eine bessere bzw. genauere Wellenfunktion haben muß. Um die exakte Lösung zu erhalten, müßte man unendlich viele Basisfunktionen zur Beschreibung der Molekülorbitale verwenden und das System mit mehreren Determinanten beschreiben. Nur mit dem letzten Fall kann man die Elektronenkorrelationsenergie exakt beschreiben. Durch eine 'full configuration interaction'-Berechnung (FCI), in der man alle möglichen Konfigurationen im beschränkten Basissatz berücksichtigt, kann man die exakte Lösung der Schrödingergleichung innerhalb des Basissatzes berechnen. Das ist aber bei großen Basissätzen so zeitaufwendig, daß es mit den heutigen Computern nur für sehr kleine Moleküle möglich ist.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, um die Korrelation aber dennoch beschreiben zu können, ohne den hohen Rechenaufwand zu betreiben.

Die erste ist eine Störungsrechnung, wobei in diesem Zusammenhang meistens Möller-Plesset-Rechnungen (MP2-4) durchgeführt werden. Da das Variationsprinzip in diesem Fall nicht mehr gilt, ist eine Einschätzung der Korrektur schwer.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Dichtefunktionaltheorie [10], die sich von den Grundideen der Hartree-Fock-Theorie ableitet. Im Unterschied zu HF wird hierbei die Elektronendichte direkt modelliert und zur Beschreibung der Elektronenkorrelation wird ein Korrelations-Funktional verwendet. Hätte man den korrekten Ausdruck für das Korrelations-Funktional, könnte man auch auf diese Weise zu der exakten Lösung kommen. Die Lösung im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie(DFT) erfolgt nach dem Hohenberg-Kohn Variationstheorem [11] nach der Kohn-Sham Methode. Als Basisfunktionen kann man weiterhin Atomorbitale aus Gauss-Funktionen benutzen. Eine Verbesserung gegenüber Hartree-Fock-Rechnungen bei gleichem Zeitaufwand wird durch die Verwendung verschiedener Korrelations-Funktionale erreicht. Diese Funktionale sind dabei für Modellverbindungen so optimiert worden, daß experimentelle Befunde möglichst gut reproduziert werden. Man kann auch mit CI-Rechnungen berechnete Korrelationen für die Verbesserung der Funktionale verwenden. Ein wesentlicher Vorteil von DFT ist, daß die Elektronendichte gemessen werden kann, weshalb eine Optimierung des Dichtefunktional auf experimentelle Meßergebnisse überhaupt erst möglich wird. Durch verschiedene Ansätze, die Korrelation und das Dichtefunktional zu beschreiben, ergeben sich unterschiedliche Methoden für DFT-Rechnungen. In dieser Arbeit findet ausschließlich die Methode B3LYP Anwendung. Diese Methode benutzt das Funktional von Becke und nicht lokale LYP-Korrelationen [12, 13]. Diese Methode ist für die im folgenden untersuchten Substanzen gut geeignet. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden alle mit dem Programm Gaussian98 [14] berechnet.

3.2 Berechnungen für periodische Systeme

Aus den Berechnungen für periodische Systeme lassen sich wichtige Informationen für die experimentelle Ladungsdichte gewinnen. Durch eine Berechnung eines Modells, basierend auf der experimentell gefundenen Geometrie, erhält man theoretische Ergebnisse, die sich direkt mit dem Experiment vergleichen lassen. Der einzige Unterschied liegt hier bei der Vernachlässigung der thermischen Bewegung. Das ist aber kein wesentlicher Nachteil, da das Hauptaugenmerk auch im Experiment auf der Bestimmung der statischen Elektronendichte liegt. Da diese Rechnungen sehr zeitaufwendig sind, kann man sie nur bei kleinen und möglichst hochsymmetrischen Systemen anwenden. Man kann auch theoretische Reflexintensitäten berechnen, die in gleicher Art und Weise wie die experimentellen Daten verfeinert werden können. Eine Möglichkeit dazu bietet das Programm Crystal98 [15] Eine Alternative zur Berechnung eines theoretischen Datensatzes bietet sich, indem man die Elektronendichte eines isolierten Moleküls in eine beliebige Zelle setzt und dann periodische Randbedingungen annimmt. So kann man mittels Fouriertransformation aus der Dichte eines isolierten Moleküls ein Beugungsexperiment simulieren. Die so erhaltenen Informationen liefern aber nur Informationen des isolierten Moleküls und enthalten keinerlei Kristalleffekte.

