

## Chemische Bindung

Oliver Hochrein, Miroslav Kohout, Stefano Leoni, Alim Ormeci, Helge Rosner, Frank. R. Wagner und Dirk Zahn

In den vergangenen zwei Jahren haben sich Fragestellungen zur Theorie der chemischen Bindung in Metall-Metall gebundenen Einheiten ergeben, die über diejenigen der Startphase deutlich hinausgehen: Ging es anfangs "nur" um die Analyse der chemischen Bindung für komplexe Bindungssituationen, so ist heute klar, dass nicht weniger als eine einheitliche und umfassende theoretische Beschreibung der chemischen Bindung und deren Auswirkungen auf chemische und physikalische Eigenschaften das Ziel sein sollte. Zu diesem Zweck hat sich eine Gruppe von Theoretikern gebildet, die mit folgenden methodischen Aktivitäten befasst war:

1. Weiterentwicklung der Algorithmen zur topologischen Analyse skalarer 3D-Felder (Elektronen-Lokalisierungsfunktion ELF, Elektronendichte):

Nach Beendigung der selbstkonsistenten quantenmechanischen Rechnung werden die Elektronendichte und die ELF auf einem möglichst feinen äquidistanten Gitter berechnet. Die Algorithmen zur topologischen Analyse der ELF und der Elektronendichte an Hand des numerisch berechneten Gradienten-Vektorfeldes konnten so verfeinert werden, dass bestimmte numerische Artefekte bei der Bestimmung der Nullflussflächen vermieden werden. An der Entwicklung adaptiver Gitter zur Erhöhung der Genauigkeit der Integration der Elektronendichte wird zur Zeit noch gearbeitet.

2. Ableitung einer klaren physikalischen Grundlage für die verwendete ELF, die eine konsistente Behandlung explizit-korrelierter (Modellsysteme ermöglicht: (siehe "Electron Localizability")

Im letzten Jahrzehnt hat sich speziell die ELF als ein effizientes Werkzeug zur Analyse der chemischen Bindung im Ortsraum herausgestellt. Eine Schwäche der bisherigen Definitionen der ELF war das Fehlen einer exakten physikalischen Grundlage und somit auch einer eindeutigen physikalischen Interpretation. Die Definition von Savin et al. [1], die auf der kinetischen Energiedichte basiert, stellt die derzeit einzig mögliche Art dar, ELF im Dichtefunktionalformalismus zu formulieren. Auf dem Hartree-Fock-Niveau ist sie identisch mit der

ursprünglichen Formulierung von Becke und Edgecombe [2], die auf der Paardichte basiert. Unsere theoretischen Studien der ELF führten kürzlich zur Formulierung eines Elektronen-Lokalisierungsindikators (ELI), der auf dem Integral der Paardichte innerhalb von Regionen fester Ladung basiert [3]. Es konnte gezeigt werden, dass die bekannte ELF-Definition auf Hartree-Fock-Niveau eine Näherung der ELI darstellt. Für korrelierte Wellenfunktionen, wie z.B. durch Konfigurationswechselwirkung (CI), ist ELI verschieden von der Savin'schen Definition. Mit dieser Entwicklung eröffnen sich Möglichkeiten zur Untersuchung des Einflusses von Korrelation auf die chemische Bindung.

3. Zur Behandlung chemischer Eigenschaften wie die Dynamik von Strukturen (fluktuierendes Verhalten, Phasenübergänge 1. und 2. Ordnung), atomare Mechanismen von Kristallisationsprozessen und die Reaktivität wurde das vorhandene Arsenal quantenchemischer Rechenprogramme um (quanten-) molekulardynamische Simulationspakete erweitert:

Molekulardynamische Simulationen stellen ein mächtiges Werkzeug zur Modellierung zeitabhängiger Prozesse dar. Sie erlauben die Untersuchung der zeitlichen Entwicklung von Modellsystemen auf atomarer Ebene und liefern detaillierte Erkenntnisse über die Elementarschritte von Mechanismen. Unter den verschiedenen Arten molekulardynamischer Simulationsschemata kann man zwischen den klassischen und den quantenmechanischen Verfahren unterscheiden. Nicht-reagierende Systeme können mittels klassischer Molekulardynamik untersucht werden. Für solche Systeme können mit modernen Computern einige 100 000 Atome explizit behandelt werden. Sind jedoch Bindungsbildungs- und -brechungsprozesse involviert, muss auf die quantenmechanische Behandlung zurückgegriffen werden. Die Grösse des Simulationsmodells ist hier sehr stark von den zulässigen quantenmechanischen Näherungen abhängig. In unkritischen Fällen können damit Systeme mit maximal einigen 100 Atomen behandelt werden.

## Chemical Bonding

*Oliver Hochrein, Miroslav Kohout, Stefano Leoni, Alim Ormeci, Helge Rosner, Frank. R. Wagner and Dirk Zahn*

In the last two years questions have arisen concerning the theory of chemical bonding in metal-metal bound units, which plainly go beyond those of the initial phase: whereas the subject of investigation was initially “only” the analysis of chemical bonding for complex bonding situations, it has now become clear that nothing less than a unified and comprehensive theoretical description of chemical bonding and its effects on chemical and physical properties should represent our aim. This has resulted in the formation of a group of theorists who were concerned with the following methodical activities:

1. Further development of the algorithms for the topological analysis of scalar 3D fields (electron localization function ELF, electron density):

Upon completion of self-consistent quantum mechanical calculation, the electron density and ELF are calculated on an equidistant grid, which should be as fine as possible. It was possible to refine the algorithms for the topological analysis of the ELF and of the electron density on the basis of the numerically calculated gradient vector field to such an extent that certain numerical artefacts are avoided in the course of the determination of the zero-flux surfaces. Work is still being carried out on the development of adaptive grids to increase the accuracy of the electron density integration.

2. Obtaining a clear physical basis for the applied ELF, which makes a consistent treatment of explicitly correlated model systems possible: (see “*Electron Localizability*”)

In the last decade, the ELF has proved to be a particularly suitable tool in the analysis of chemical bonding in real space. One weakness of original definitions of ELF was the lack of an exact physical basis and therefore also of an unambiguous physical interpretation. The definition of Savin et al. [1], which is based on kinetic energy density, represents the only currently possible way to formulate ELF in density functional formalism.

At the Hartree-Fock level it is identical with the original formulation of Becke and Edgecombe [2], which is based on pair density. Our theoretical studies of the ELF recently led to the formulation of an electron localization indicator (ELI), which is based on the integral of the pair density within regions of fixed charge [3]. It was possible to demonstrate that the well-known ELF definition at Hartree-Fock level represents an approximation to the ELI. For correlated wave functions, as e.g. via configuration interaction (CI), ELI is different to Savin’s definition. This development opens up possibilities for the detailed investigation of the influence of correlation on chemical bonding.

3. To enable the treatment of chemical properties such as the dynamic behaviour of structures (fluctuating behaviour, phase transitions of 1st and 2nd order), atomic mechanisms of crystallization processes and reactivity, our arsenal of quantum chemical calculation programmes was expanded to include (quantum) molecular dynamic simulation packages:

Molecular dynamics simulations represent a powerful tool for the modelling of time-dependent processes. They permit the investigation of the temporal development of model systems on an atomic level and supply detailed information about the elementary steps of mechanisms. Among the different types of molecular dynamics simulation schemes it is possible to differentiate between the classical and the quantum mechanical procedures. Non-reacting systems can be investigated by means of classic molecular dynamics. For such systems it is possible to treat explicitly 100 000 atoms with modern computers. If, however, processes of bond formation or bond breaking are involved, then recourse has to be made to quantum mechanical treatment. In this case, the size of the simulation model is dependent to a large extent on the permitted quantum mechanical approaches. In non-critical cases systems with a maximum of 100 atoms can thereby be treated.

4. In einer Reihe von Verbindungen, die zurzeit intensiv untersucht werden, zeigen intrinsische oder extrinsische substitutionelle Fehlordnung, die zu deutlichen Veränderungen chemischer und physikalischer Eigenschaften im Vergleich zum Idealkristall führen. Die theoretische Untersuchung solcher Systeme mit quantenmechanischen Standardverfahren (rigid band- oder virtual crystal-Näherung, Superzellenmethode) ist nicht in allen Fällen ausreichend zuverlässig, deshalb wurde eine neue Methode eingeführt, die auf der "coherent potential approximation" (CPA) basiert:

Hier werden Unordnungseffekte durch die Hinzunahme einer Selbstenergie zum effektiven Einteilchenpotential simuliert. Die von Koepnik und Eschrig [4] entwickelte und implementierte ladungselbstkonsistente LCAO-CPA Theorie, bei der die Greenschen Einteilchenfunktionen mittels lokaler Basissätze dargestellt werden, wurde kürzlich auf einen hochgenauen "full potential local orbital" (FPLO) Code [5] übertragen. Die Anwendung und Weiterentwicklung dieses FPLO-CPA Codes in unserer Gruppe soll das Verständnis von Unordnungseffekten und deren Einfluss auf Modellparameter wesentlich erweitern.

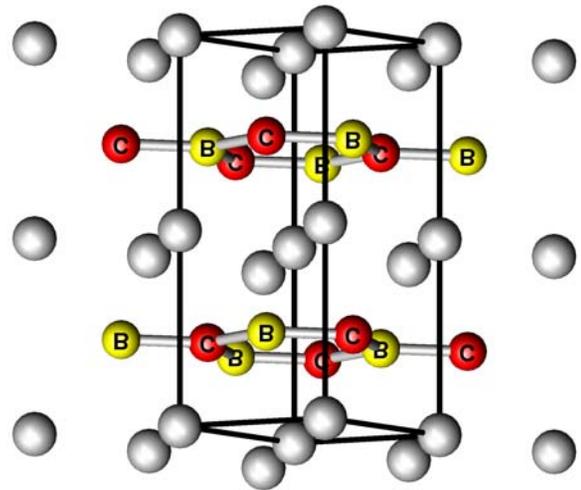


Abb.1: Die Kristallstruktur von  $\text{Li}_{1-x}\text{BC}$ ; graue Kugeln kennzeichnen die Li-Positionen, die in der Kristallstruktur in Abhängigkeit von  $x$  teilbesetzt sind. Supraleitung als Funktion der Konzentration der Leerstellen mit  $T_c$  bis 100 K wird durch theoretische Berechnungen vorhergesagt [6].

Fig. 1: Crystal structure of  $\text{Li}_{1-x}\text{BC}$ ; grey spheres indicate Li positions which are partially occupied as a function of  $x$ . Theoretical calculations predict superconducting behavior with  $T_c$  up to 100 K depending on the vacancy concentration [6].

4. A series of compounds which are currently being intensively investigated display intrinsic or extrinsic substitutional disorder. This leads to noticeable changes in the chemical and physical properties in comparison to the ideal crystal. The theoretical investigation of such systems with standard approaches (rigid band, virtual crystal or super cell approach) is not sufficiently reliable in all cases, which resulted in the introduction of a new method based on the “coherent potential approximation” (CPA):

Disorder effects are here simulated through the introduction of a self-energy to the effective one-particle potential. The charge self-consistent LCAO-CPA theory, as developed and implemented by Koepernik and Eschrig [4] was recently transferred to a highly accurate “full potential local orbital” (FPLO) code [5]. Here the one-particle Green’s functions are represented by local basis

sets. The use and further development of this FPLO-CPA code in our group is intended to substantially extend the understanding of disorder effects and their influence on model parameters.

## References

- [1] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 187 (1992).
- [2] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **92**, 5397 (1990).
- [3] M. Kohout, *Int. J. Quant. Chem.*, submitted.
- [4] K. Koepernik, B. Velicky, R. Hayn, H. Eschrig, *Phys. Rev.* **B55**, 5717 (1997).
- [5] K. Koepernik, H. Eschrig, *Phys. Rev.* **B59**, 1743 (1999).
- [6] H. Rosner, A. Kitaigorodsky, W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 127001 (2002).

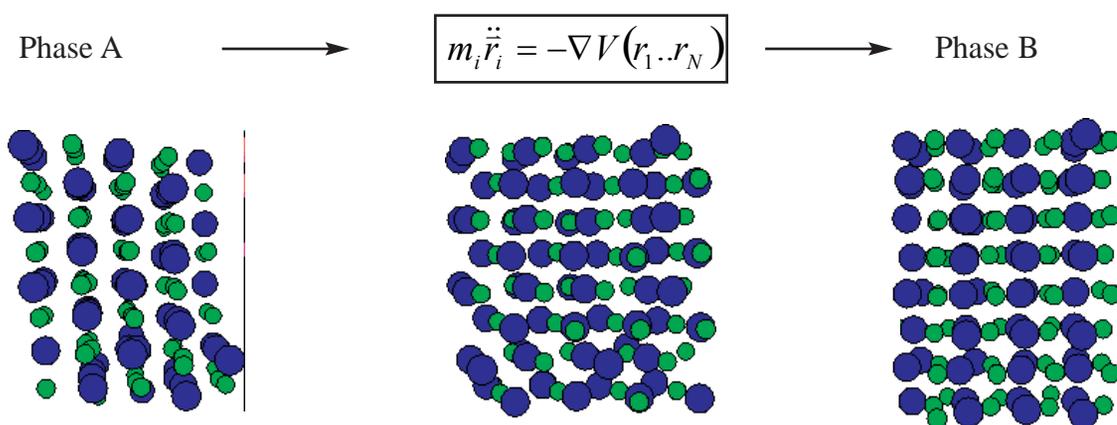


Fig. 2: Schematic representation of a solid-solid phase transformation as it may be investigated using molecular dynamics simulation. In this sequence of snapshots, a change of the NaCl-type of crystal structure to the CsCl-type is shown.

Abb. 2: Schematische Darstellung einer Molekulardynamik-Simulation eines Phasenüberganges zwischen zwei festen Phasen. Die Momentaufnahmen zeigen den Übergang von einer NaCl- zu einer CsCl-Struktur.