

Elektronen-Lokalisierungsfunktion in *full-potential* Darstellung für kristalline Materialien

Alim Ormeci, Helge Rosner, Frank R. Wagner, Miroslav Kohout und Yuri Grin

Die Elektronen-Lokalisierungsfunktion (ELF), ursprünglich eingeführt durch Becke und Edgecombe [1], ist ein weithin genutztes Werkzeug zum Studium der chemischen Bindung in Molekülen und Festkörpern [2]. Als allgemeine Form von so genannten Bindungs-Detektor-Funktionen wurde in jüngerer Zeit ein Paar-Dichte Funktional vorgeschlagen [3], der so genannte Elektronen-Lokalisierbarkeitsindikator (ELI). Bei diesen Betrachtungen interpretieren wir die ELF als Näherung zum ELI für Ein-Determinanten-Ansatz.

Die meisten ELF Analysen in kristallinen Materialien sind unter Verwendung der Atomkugel-Näherung (ASA, atomic sphere approximation) durchgeführt worden. Es ist allgemein bekannt, dass so genannte full-potential Elektronenstrukturrechnungen, die keine Näherung für die Form der Ladungsdichte (oder des Potentials) verwenden, hinsichtlich der Gesamtenergie oder anderer physikalischer Eigenschaften genauer sind als ASA-Rechnungen. Daher ist es verständlich, dass auch full-potential Berechnungen der ELF genauer sein sollten und damit die Möglichkeit einer genaueren Analyse der chemischen Bindung mittels ELF in kristallinen Festkörpern auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie eröffnen. Zusätzlich kann die Entwicklung von neuen Formalismen zum Studium der Elektronenlokalisierung in Viel-Elektronen-Systemen von genaueren Ergebnissen aus vorhandenen Methoden profitieren. Deshalb haben wir die Berechnung der ELF in einen first-principles, full-potential All-Elektronen-Code implementiert, der eine Minimum-Basis lokaler Orbitale verwendet (FPLO, full-potential local orbital code) [4].

Hier stellen wir einige repräsentative Ergebnisse für ELF Berechnungen mit unserer FPLO-Implementierung vor im Vergleich zu einer tight-binding Methode, die linearisierte muffin-tin Orbitale (TB-LMTO, tight-binding linear muffin-tin orbital) in Atomkugelnäherung verwendet [5].

Die FPLO Methode beruht auf einem Minimum-Basis-Zugang, bei dem jedes atomare Orbital n mit der Hauptquantenzahl n und dem Drehimpuls l nur durch eine einzige Basisfunktion dargestellt wird. Das FPLO-Programm verwendet numerische

Basisfunktionen, die für jedes kristallographisch unabhängige Atom durch die Lösung der effektiven Schrödinger Gleichung im sphärisch gemittelten Kristallpotential und einem zusätzlichen anziehenden Potential berechnet werden. Dieses anziehende Potential erzwingt, dass die Basisfunktionen stärker lokalisiert sind als gewöhnliche atomare Orbitale. Die Ausdehnung einer Valenz-Basisfunktion in einer typischen FPLO Rechnung beträgt etwa das Dreifache des gemittelten Wigner-Seitz Radius. In unserer Implementierung der ELF in das FPLO Programm werden sowohl die Ladungsdichte als auch ihr Gradient direkt aus den Basisfunktionen berechnet, um die innere Konsistenz mit dem Gradiententerm der Orbitale zu gewährleisten.

Eine fundamentale Eigenschaft der FPLO Methode ist das Fehlen von Atomkugeln (muffin-tins). Der FPLO-Code behandelt den gesamten Raum auf einheitliche Weise, wodurch die berechnete Ladungsdichte in allen Punkten kontinuierlich ist. Im Bezug auf die ELF ist das ein klarer Vorteil im Vergleich zu muffin-tin-basierten Methoden. In der TB-LMTO-ASA Methode werden überlappende Atomkugeln verwendet, da das Gesamtvolumen der Atomkugeln gleich dem Einheitszellvolumen sein muss. Diese Bedingung zieht die Existenz so genannter interstitieller Gebiete zwischen den Atomkugeln nach sich, in denen die Basisfunktionen und die Ladungsdichte weniger genau dargestellt werden können. In Fällen, in denen diese interstitiellen Leerräume zu groß werden, werden die so genannt Leerkugeln in das Gitter eingeführt. Da die chemische Bindung in genau diesen Regionen der Kristallstruktur stattfinden kann, könnte die durch die TB-LMTO-ASA Methode berechnete ELF weniger genau sein, insbesondere für offene Strukturen.

Andererseits werden in *full-potential Implementierungen wie der full-potential linear muffin-tin Orbital Methode* (FP-LMTO) oder der *full-potential linear augmented plane-wave Methode* (FP-LAPW, eine Methode, die linear erweiterte ebene Wellen als Basissatz verwendet) die Ladungsdichte und das Potential in den interstitiellen Gebieten und in den

Electron Localization Function in Full-Potential Representation for Crystalline Materials

Alim Ormeci, Helge Rosner, Frank R. Wagner, Miroslav Kohout, and Yuri Grin

The electron localization function (ELF), initially introduced by Becke and Edgecombe [1], is a widely used tool to study chemical bonds both in molecules and solids [2]. Most recently, a pair density functional called the electron localizability indicator (ELI) was proposed as a more general form of this kind of bonding detector functions [3]. Within the framework of this approach we interpret ELF as an approximation to ELI for the single-determinantal ansatz.

Most of the ELF analyses reported on crystalline materials have been performed by using the atomic sphere approximation (ASA). It is well known that full-potential electronic structure methods that make no shape approximations to the charge density (or to the potential) have been more accurate than the ASA versions regarding the total energy and other physical quantities. Thus, it is conceivable that a full-potential calculation of the ELF should yield more accurate ELF values resulting in a more reliable chemical bonding analysis via ELF in crystalline materials within the density functional theory. In addition, developing new formalisms for studying electron localization on many-electron systems can benefit from more accurate results obtained by existing approaches. Consequently, we have implemented ELF in the first-principles, all-electron, full-potential local orbital minimal basis method (FPLO) [4].

Here, we report some representative results of the ELF calculations obtained by our FPLO implementation, and compare them with their counterparts obtained by the tight-binding linear-muffin-tin orbital method within atomic-sphere-approximation (TB-LMTO-ASA) [5].

The FPLO method is based on a minimal-basis approach where each atomic orbital $n\mathbf{l}$ with principal quantum number n and angular momentum l is represented by one basis function only. Basis functions in the FPLO method are numerical, and for each crystallographically different atom they are obtained by solving an effective Schroedinger equation which contains the spherically averaged crystal potential and an artificial confining potential. The confining potential forces the basis func-

tions to be more strongly localized than the atomic orbitals. The extent of valence basis functions in a typical FPLO calculation is three times the average Wigner-Seitz radius. In our implementation of ELF into FPLO both the charge density and its gradient are calculated directly from the basis functions to ensure consistency with the term containing the gradients of the orbitals.

A fundamental characteristic of the FPLO method is the absence of atomic (or muffin-tin) spheres. In the FPLO formulation the whole space is treated in a uniform manner which makes charge density continuous at all points. In the context of ELF calculations this is a clear advantage in comparison to the muffin-tin-sphere based methods. In the TB-LMTO-ASA method overlapping atomic spheres are used, since the total volume of the atomic spheres should be equal to the unit cell volume. This constraint necessitates the occurrence of interstitial regions between atomic spheres, where the basis functions and hence the charge density are less accurate. In cases where these interstitial voids become too large the so-called empty (or interstitial) spheres can be introduced. Since chemical bonding may take place in these parts of the crystal structure, the ELF calculated by the TB-LMTO-ASA method may be less accurate especially in open crystal structures.

On the other hand, in the full-potential implementations, full-potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) or full-potential linear augmented plane-wave (FP-LAPW) methods, charge density and potential are represented differently in the interstitial region and inside the non-overlapping atom-centered spheres. The resulting mismatch of the charge density at sphere boundaries implies a discontinuity in the radial derivative of the charge density. This may cause problems depending on how this discontinuity is handled when the gradient of the density is being evaluated.

We calculated the ELF by using the FPLO and TB-LMTO-ASA methods within the local density approximation (LDA) for (i) materials containing covalent bonds (C in diamond form, C in graphite form, MgB_2), and (ii) elemental metals (bcc-Li, fcc-

Atomkugeln verschieden dargestellt. Die daraus resultierende Fehlanpassung der Ladungsdichte an den Kugelrändern verursacht eine Diskontinuität in der radialen Ableitung der Ladungsdichte. Daraus können sich numerische Probleme ergeben, abhängig davon, wie diese Diskontinuität bei der Berechnung des Gradienten der Ladungsdichte behandelt wird.

Wir haben die ELF mit der FPLO- und der TB-LMTO-ASA-Methode unter Verwendung der lokalen Dichte-Näherung (LDA) für verschiedene Substanzklassen berechnet: (i) Materialien mit kovalenten Bindungen (Kohlenstoff in Diamantstruktur, Kohlenstoff in Graphitstruktur, MgB_2) und (ii) elementare Metalle (kubisch-raumzentriertes Li, kubisch-flächenzentriertes Cu, kubisch-flächenzentriertes Al). Letztere sollten günstige Fälle für die Anwendung der LMTO-ASA sein, da sie eine dichtgepackte Struktur aufweisen. Eine topologische Analyse der ELF wurde unter Verwendung des Basin-Programmes [6] durchgeführt. Unser Hauptinteresse lag dabei auf dem Vergleich der ELF Bindungs-Attraktoren, da beide Methoden für die Berechnung der Core-Attraktoren und die Eigenschaften (Volumen und integrierte Ladung) der entsprechenden Core-Basins die gleichen Ergebnisse liefern.

Kohlenstoff in Diamantstruktur und MgB_2 wurden ausgewählt als gute Beispiele für Materialien mit kovalenten Bindungen. Vom Standpunkt der LMTO-ASA ist erstere eine offene Struktur (Packungsdichte 34%) und erfordert die Verwendung von Leerkugeln, während die zweite keinerlei Leerkugeln benötigt. Graphit zeigt ebenfalls ein relativ einfaches Bild bezüglich der chemischen Bindung, aber die geringe Packungsdichte von 17% kann Schwierigkeiten bei der Berechnung der ELF verursachen.

Im allgemeinen finden wir für Strukturen mit gerichteten Bindungen (Zwei-Zentren-Bindungen) nur geringe Unterschiede zwischen FPLO und LMTO-ASA Ergebnissen. In den oben erwähnten Strukturen befinden sich die ELF Bindungs-Attraktoren in der Mitte der kürzesten C–C oder B–B Abstände. Die Werte für den ELF Bindungs-Attraktor und die Ladung innerhalb der entsprechenden Basins stimmen in den beiden Rechnungen gut miteinander überein.

Der für die Graphit Berechnung verwendete FPLO Basissatz muss näher erläutert werden: Obwohl der Basissatz für C in der Diamantstruktur

(1s als semi-Core und 2s, 2p und 3d als Valenzzustände) hinreichend vollständig war, erwies er sich für die Graphitstruktur als unzureichend. Aufgrund der stark anisotropen Eigenschaften von Graphit (Schichtstruktur) müssen 3p-Funktionen anstelle von 3d-Funktionen verwendet werden, um die Zwischenschichtwechselwirkung korrekt zu beschreiben. Die 2p Basisfunktion ist hauptsächlich durch die Wechselwirkung innerhalb der Schichten bestimmt, während die 3p-Funktion für eine präzise Beschreibung der Zwischenschichtwechselwirkung benötigt wird. Ein mit der Diamantstruktur identischer Basissatz ergab zwei ELF Bindungs-Attraktoren, die entlang der c-Achse um den Mittelpunkt des nächsten Nachbar C-C Paares aufgespalten sind. Begleitet von einem signifikanten Energiegewinn ergab sich das erwartete ELF Bild nach Ersetzung der 3d durch die 3p Basisfunktionen. Dies zeigt, das ELF unter anderem als ein empfindlicher Indikator für die Qualität des Basissatzes im Ortsraum angesehen werden kann.

Innerhalb der verschiedenen Typen chemischer Bindungen ist die metallische Bindung die am schwersten fassbare. In Metallen besitzen die Atome eine hohe Koordinationszahl, aber relativ wenig Valenzelektronen. Daher erwartet man, hier Mehrzentrenbindungen vorzufinden. Li und Cu wurden als kubisch-raumzentrierte bzw. kubisch-flächenzentrierte Vertreter ausgewählt. Es gibt auch eine auf Pauling zurückgehende alternative Sichtweise [7], die die metallische Bindung als partielle (oder ungesättigte) Bindung zwischen nächsten Nachbarn beschreibt. Entsprechend unserer TB-LMTO-ASA Rechnungen und früher veröffentlichter Ergebnisse [8] hat Aluminium ELF Bindungs-Attraktoren am Mittelpunkt der kürzesten Al-Al Verbindungslinie. Damit wäre Al ein repräsentativer Fall für die Sichtweise der „partiell kovalenten Bindung“. Andererseits wird Al üblicherweise als das hervorragende Modell des *fast freien* Elektronengases betrachtet. Dies macht es besonders schwierig, die chemische Bindung in Al mit Zweizentrenbindungen (mit jeweils 0,5 Elektronen) zu beschreiben. Daher haben wir Al in unsere Untersuchungen einbezogen um herauszufinden, inwieweit eine full-potential Rechnung ein Mehrzentrenbild liefern kann.

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefasst. Wie oben erwähnt, sagen im Fall von Aluminium sowohl TB-LMTO-ASA als auch der Hartree-Fock CRYSTAL-code [8] ELF Bindungs-Attraktoren für

Cu, fcc-Al). The latter can be expected to be favorite cases for the LMTO-ASA application as they have closed-packed structures. The topological analysis of the ELF was done by the Basin package [6]. We are interested mainly in comparing the ELF bonding attractors, because both computational schemes give the same results for the values of the core attractors and the properties (volume and integrated charge) of the corresponding core basins.

Carbon in diamond structure and MgB_2 are chosen as being good examples for covalently-bonded materials. Regarding the LMTO-ASA application the former is an open structure (packing fraction 34%) requiring empty spheres whereas the latter does not need any empty spheres. Graphite also has a quite simple picture of chemical bonding, but the severe openness of its crystal structure (packing fraction 17%) may pose difficulties in ELF calculations.

In general, only minor differences are found between the FPLO and LMTO-ASA results in structures with directed bonding (two-center bonds). In the above cases the ELF bonding attractors are obtained at the mid-points of the closest C-C or B-B contacts. The values of the ELF bonding attractors and the amount of charge contained in each of the corresponding basins (electron count) are in good agreement with each other in both calculations.

We have to comment on the FPLO basis set used in the graphite calculation. Although the basis set for C in diamond structure ($1s$ as semicore and $2s$, $2p$, $3d$ as valence) was sufficient, for C in graphite structure it proved to be inadequate. Due to the highly anisotropic nature of graphite (layered structure) one should use $3p$ basis functions instead of the $3d$ to be able to account for the interlayer interaction correctly. The $2p$ basis function is mainly determined by the intralayer interactions, and the $3p$ functions are needed for an accurate description of the interlayer interaction. The basis set identical to that of the diamond structure gave two ELF bonding attractors split along the c -axis around the mid-point of each C-C nearest-neighbor pair. The expected ELF pattern (accompanied by a significant energy gain) was obtained when the $3d$ was replaced by $3p$. We see from this graphite example that ELF can additionally act as a sensitive tool for testing the quality of the basis set in position space.

Among the different types of chemical bonds, the “metallic bond” has been the most elusive one. In

metals the atoms have high coordination numbers but relatively few valence electrons. Therefore, one would expect to find multi-center bonds. Li and Cu are chosen as the bcc and fcc representatives, respectively, for this view. There is also an alternative view dating back to Pauling [7], which regards the metallic bond as a partial (or unsaturated) bond between the nearest neighbors. According to our TB-LMTO-ASA calculations and the previously reported results [8], Al has ELF bonding attractors at the mid-points of the closest Al-Al contacts. This makes the Al metal a representative case for the “partial covalent bond” view. On the other hand, since Al is usually regarded as the best realistic material for the nearly-free-electron model, it is very difficult to visualize the bonding in Al in terms of directed, or two-center bonds (each containing 0.5 electrons). Consequently, we have included Al in our study in order to find out whether full-potential treatment will give a picture of multi-center bonding.

The results are summarized in Tab. 1. In the case of Al, as stated above, TB-LMTO-ASA and the Hartree-Fock CRYSTAL [8] methods both predict ELF bonding attractors at the mid-points of the nearest neighbors in Al. (Fig. 1a). The FPLO result shown in Fig. 1b is obtained by using the standard basis set: $2s$, $2p$ as semicore, $3s$, $3p$, $3d$ as valence. The ELF attractors at the $(32f) \times \times \times$ positions have monosynaptic basins. Because monosynaptic basins are traditionally associated with lone pairs this finding is very surprising.

FPLO			LMTO-ASA	
Crystal	Position	ELF	Position	ELF
Li-bcc	T	0.6393	O	0.6284
Cu-bcc	T	0.3032	T	0.2631
Al-fcc	S	0.594	NN	0.6108
	M	0.588		

Tab. 1: Values and positions of the ELF bonding attractors. The notation is as follows: T means tetrahedral hole, O octahedral hole, NN mid-point of nearest neighbors, M four-way split tetrahedral hole, S two-way split nearest-neighbor mid-point.

Tab. 1: Werte und Positionen der ELF Bindungs-Attraktoren. Notation wie folgt: T – tetraedrische Lücke, O – oktaedrische Lücke, NN – Mittelpunkt zwischen nächsten Nachbarn, M – vierfach aufgespaltene tetraedrische Lücke, S – zweifach aufgespaltener Mittelpunkt zwischen nächsten Nachbarn.

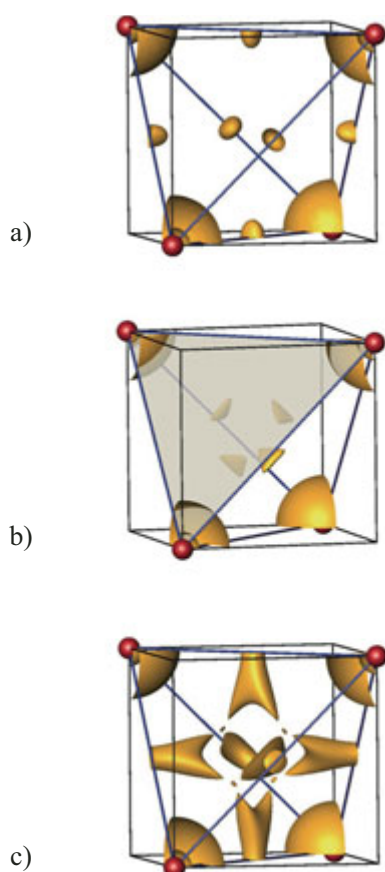


Abb. 1: ELF Isoflächen in Al berechnet durch (a) TB-LMTO-ASA ($\eta = 0.605$), (b) FPLO mit Standard-Basissatz ($\eta = 0.5982$), (c) FPLO mit Standard-Basissatz und (4s, 4p, 4f) Orbitalen ($\eta = 0.58776$). Nur 1/8 der Einheitszelle ist gezeigt, rote Kugeln markieren die Atompositionen.

Fig. 1: ELF isosurfaces in Al as computed by (a) TB-LMTO-ASA ($\eta = 0.605$), (b) FPLO with standard basis set ($\eta = 0.5982$), (c) FPLO with standard basis set and (4s, 4p, 4f) orbitals ($\eta = 0.58776$). Only (1/8)th of the unit cell is shown. Red spheres denote atomic positions.

die Mittelpunkte zwischen nächsten Nachbarn in Al vorher (Abb. 1a). Das FPLO Ergebnis (siehe Abb. 1b) wurde unter Verwendung des Standard-Basissatzes erhalten: 2s, 2p als semi-Core Zustände und 3s, 3p, 3d als Valenzzustände. Die ELF Attraktoren auf der (32f) Position besitzen monosynaptische Basins. Da monosynaptische Basins traditionell mit freien Elektronenpaaren assoziiert werden, ist dieses Ergebnis zunächst überraschend.

Um tieferen Einblick in dieses Ergebnis zu gewinnen, haben wir den Einfluss von Änderungen des Basissatzes und des zusätzlichen attraktiven Potentials untersucht. Der Standard-Basissatz wurde wie folgt erweitert: (a) 4f, (b) 4d, (c) 4s, 4p, (d) 4s, 4p, 4f. Trotz einer Vielzahl durchgeführter

Rechnungen unter Verwendung der verschiedenen Basissätze in Kombination mit verschiedenen attraktiven Potentialen konnte kein konvergiertes Ergebnis hinsichtlich der ELF Topologie gefunden werden. Das Ergebnis schwankt zwischen zwei Fällen, deren Gesamtenergie sich nur um 0,5 mHartree unterscheidet: (1) ein einziger Satz von Attraktoren, die sich auf den (32f) Positionen befinden mit (48g) Positionen als Sattelpunkt oder (2) zwei Sätze von Attraktoren, die sich auf den (32f) und den (48g) Positionen befinden (Tab. 1 und Abb. 1c).

Die Regionen um die (48g) Positionen herum zeigen in den FPLO Rechnungen eine besonders flache ELF. Insbesondere ist der Wert des lokalen ELF Maximums auf den (48g) Positionen nur um etwa 0,01 höher als der ELF Wert des nahen Sattelpunktes. Aufgrund der flachen ELF ändert sich daher der Charakter des kritischen Punktes (48g) zwischen lokalem Maximum und Sattelpunkt, obwohl die ELF Werte selbst besser als 0,01 konvergiert sind. Auf diese Weise entsteht der topologische Unterschied zwischen den beiden Fällen. Diese kfz-Al Ergebnisse zeigen, dass die Ersetzung der ASA zugunsten einer full-potential Methode nur einer von vielen Aspekten für den Erhalt einer präzisen ELF ist, ein anderer Aspekt ist die Empfindlichkeit hinsichtlich des Basissatzes. In den TB-LMTO-ASA Rechnungen erscheint das lokale Maximum auf dem Mittelpunkt zwischen nächsten Nachbarn als wohldefinierter Peak, die ELF in dessen Umgebung ist nicht flach.

An dieser Stelle ist die Signifikanz des (32f) Attraktors in kubisch-flächenzentriertem Al nicht geklärt. Eine mögliche Erklärung kann unter der Annahme der Existenz von Multi-Zentren-Bindungen in Al vorgeschlagen werden: In der kubisch-flächenzentrierten Struktur befinden sich die (8c) $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ Positionen in den Zentren tetraedrischer Lücken und dort lokalisierte ELF Attraktoren implizieren eine Vier-Zentren-Bindung. Da die $x \ x \ x$ Position als eine vierfach aufgespaltene $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ Position betrachtet werden kann, kann daher die (32f) Position aus den Ergebnissen der full-potential Rechnungen als eine Verbesserung des ASA Ergebnisses in Richtung einer Multi-Zentren-Bindung interpretiert werden.

Andererseits gibt es bisher keine Regeln oder Theoreme, die eine Vorhersage der ELF Bindungs-Attraktoren gestatten. Daher kann mit den zur Zeit verfügbaren Werkzeugen nicht entschieden wer-

In order to gain some insight into this result, we considered the effects due to changes in the basis sets and the confining potential. The standard basis set was enlarged by adding: (a) $4f$, (b) $4d$, (c) $4s$, $4p$, (d) $4s$, $4p$, $4f$. We performed a large number of calculations by using these basis sets with different confinement treatments. However, a converged result for the ELF topology did not emerge from these quite extensive calculations. Rather, the results kept changing between two cases whose total energies are within 0.5 mHartree of each other: (1) single set of attractors located at $(32f)$ with $(48g)$ positions appearing as saddle points, (2) two sets of attractors located at $(48g)$ and $(32f)$ positions (Tab. 1 and Fig. 1c).

The regions around the $(48g)$ positions are found to have very flat ELF distributions in the FPLO calculations. In particular, the value of the local ELF maximum at a $(48g)$ site is only about 0.01 higher than the ELF values at nearby saddle points. So, although the ELF values themselves are converged to better than 0.01, the nature of the critical point at $(48g)$ keeps changing between a local maximum and a saddle point because of this flat ELF distribution, and this forms the basic difference between the two cases. These fcc-Al results show that dropping the ASA in favor of a full-potential method is only one out of several aspects for the scope of obtaining a precise ELF distribution, another aspect being the sensitivity to the basis set. In the TB-LMTO-ASA calculation, on the other hand, the local maximum at the nearest-neighbor mid-point is a well-defined peak and the ELF distribution is not flat in the surrounding regions.

At this point the significance of the $(32f)$ attractors in fcc Al is not clear. A possible explanation can be suggested by assuming the existence of multi-center bonds in Al. In the fcc structure the $(8c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ positions are the centers of tetrahedral holes and ELF valence attractors located at these positions imply 4-center bonds. Since the $x x x$ positions can be regarded as $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ positions each split into four, the $(32f) x x x$ locations obtained by full-potential calculations for Al can be interpreted as an improvement over the ASA calculation towards a picture of multi-center bonding. However, as of now, there are no rules or theorems that enable us to predict the locations of ELF bonding attractors in advance. Hence, whether the $(32f)$ locations are indeed a part of the correct answer or they are a step towards it cannot be decided with

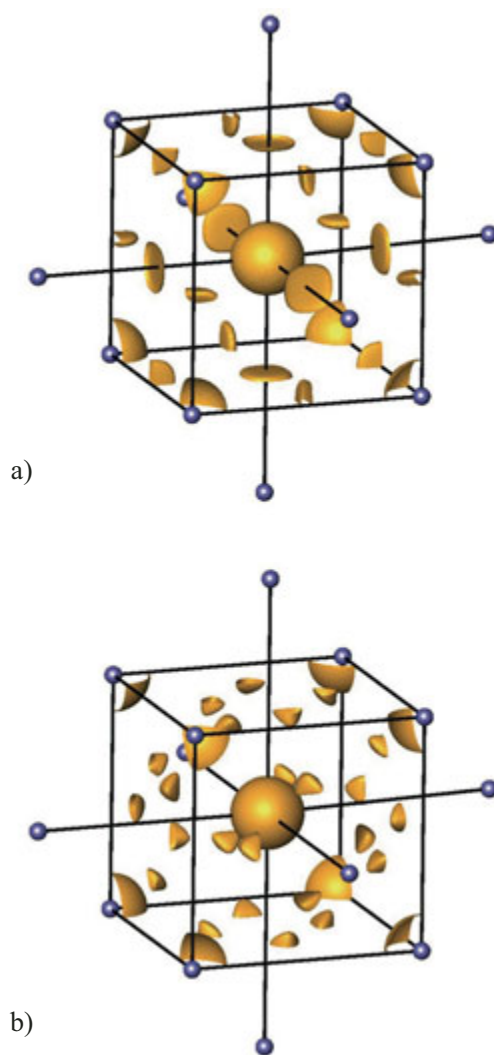


Fig. 2: ELF isosurfaces in Li as computed by (a) TB-LMTO-ASA ($\eta = 0.624$), (b) FPLO ($\eta = 0.637$). Blue spheres denote atomic positions.

Abb. 2: ELF Isoflächen in Li berechnet durch (a) TB-LMTO-ASA ($\eta = 0.624$), (b) FPLO ($\eta = 0.637$). Blaue Kugeln markieren die Atompositionen.

currently available tools. Resolution of this matter certainly deserves more theoretical and computational work.

For the bcc-Li TB-LMTO-ASA and the Hartree-Fock CRYSTAL [8] methods find bonding attractors at the same positions, $(6b) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (Fig. 2a). Since these positions are at the centers of octahedral holes, they imply six-center bonds. In the FPLO calculation attractors occur at positions $(12d) \frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}$ (Fig. 2b), which correspond to tetrahedral voids. The basins of these $(12d)$ attractors contain about $1/6$ of an electron each and they imply four-center bonds. Although the ELF topolo-

den, ob die (32f) Attraktor-Position die richtige Antwort oder nur ein Schritt in diese Richtung ist. Eine endgültige Klärung dieser Frage erfordert weitere theoretische und numerische Untersuchungen.

Für Lithium finden TB-LMTO und die Hartree-Fock-Näherung verwendende CRYSTAL-Rechnungen [8] die Bindungs-Attraktoren an denselben Stellen (6b) $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ (Abb. 2a). Da sich diese Position im Zentrum von oktaedrischen Lücken befindet, impliziert sie eine Sechs-Zentren Bindung. In der FPLO Rechnung erscheinen die Attraktoren an der Position (12d) $\frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}$ (Abb. 2b), die einer tetraedrischen Lücke entspricht. Die Basins dieser (12d) Attraktoren enthalten jeweils $\frac{1}{6}$ Elektron und implizieren eine Vier-Zentren-Bindung. Auch wenn die von FPLO vorhergesagte

ELF Topologie sich unterscheidet, zeigt die aus allen drei Rechnungen abgeleitete Beschreibung den gemeinsamen Aspekt der Mehrzentrenbindung.

FPLO und TB-LMTO-ASA stimmen im Falle von Kupfer sehr gut miteinander überein und ergeben einen einzigen Satz identischer Attraktorpositionen, die sich in der Mitte der tetradrischen Lücken befinden. Der HF CRYSTAL-code findet zwei Sätze von ELF Bindungs-Attraktoren. Zu dem zusätzlichen Satz, der in der oktaedrischen Lücke erscheint, gehören höhere ELF Werte. Sowohl in den FPLO als auch in den TB-LMTO-ASA Rechnungen enthält jedes Bindungs-Basin etwa 1,05 Elektronen und stellt eine Vierzentrenbindung dar. Das impliziert, dass jedes Cu Atom insgesamt 2,1 Elektronen zu seiner chemischen Bindung beiträgt.

gy predicted by FPLO is different, the description of bonding that can be inferred from all these three calculations has the common aspect that bonding is multi-centered.

In the case of fcc-Cu, FPLO and TB-LMTO-ASA methods agree with each other quite well yielding a single set of identical attractor positions located at the centers of tetrahedral voids. The HF CRYSTAL [8] finds two sets of ELF bonding attractors. The extra set is associated with the higher ELF value and occurs in octahedral holes. In both the FPLO and TB-LMTO-ASA calculations each bonding basin holds about 1.05 electrons and represents a four-center bond. This implies that each Cu atom contributes 2.1 electrons to its chemical bonds in total.

References

- [1] *A. D. Becke and K. E. Edgecombe*, J. Chem. Phys. **92** (1990) 5397.
- [2] ELF website: <http://www.cpfs.mpg.de/ELF>
- [3] *M. Kohout*, Int. J. of Quan. Chem. **97** (2004) 651.
- [4] *K. Koepernik and H. Eschrig*, Phys. Rev. B **59** (1999) 1743; also <http://www.fplo.de>
- [5] *O. Jepsen and O. K. Andersen*, The Stuttgart TB-LMTO-ASA program, version 4.7; Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, Germany: 2000. The ELF module is already included in this version.
- [6] *M. Kohout*, program Basin, version 2.4; Max-Planck Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden, Germany: 2004.
- [7] *L. Pauling*, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press: Ithaca, (1960), 3rd Ed.
- [8] *B. Silvi and C. Gatti*, J. Phys. Chem. A **104** (2000) 947.