

Die Berechnung von Molekülstrukturen durch eine Kombination von Dichtefunktional- und Moleküldynamikmethoden

Von Robert O. Jones*

Der räumliche Aufbau eines Atomaggregates ist eine von dessen wichtigsten Eigenschaften und zumindest im Prinzip einfach zu bestimmen: Man berechnet die Gesamtenergie E dieses Aggregates aus Ionen und Elektronen für eine bestimmte Geometrie und wiederholt diesen Vorgang für alle möglichen Geometrien. Die Struktur des Grundzustandes ist dann diejenige mit der niedrigsten Energie. Mit traditionellen ab-initio-Methoden lassen sich jedoch erfolgreich nur Systeme mit relativ wenigen lokalen Minima auf der Energiehyperfläche und Bereiche des Konfigurationsraums, die durch Experiment oder Erfahrung bestimmt sind, berechnen. Bei ausgedehnten Systemen muß man zudem berücksichtigen, daß der Zwang, vereinfachte Formen der interatomaren Kräfte zu benutzen, die Aussagekraft der Rechnungen einschränkt. In gewisser Weise vermeidet die in dieser Übersicht beschriebene Methode beide Extreme, denn sie verzichtet auf die Verwendung semiempirischer Kräfte, und sie bietet eine Lösung für das Problem der vielen Minima auf der Energiehyperfläche. Der Dichtefunktionalformalismus mit einer Lokalen-Dichte-Näherung für die Austauschkorrelationsenergie ermöglicht die wenn auch nur angenäherte Berechnung der Gesamtenergie für eine gegebene Geometrie auf effiziente Weise. Berechnungen nach diesem Formalismus sind für schwere Elemente nicht wesentlich komplizierter als für leichte, so daß sich das Verfahren ideal eignet, um Trends in der Molekülbildung zu untersuchen. Wenn man diese Rechnungen mit der Moleküldynamik bei endlicher Temperatur koppelt, können viele der energetisch ungünstigen Minima vermieden werden. Wir werden zeigen, daß die Methode zu überraschenden und aufregenden Ergebnissen führt.

1. Einleitung

Mit der Kenntnis der exakten Wellenfunktion Ψ eines Systems wechselwirkender Elektronen und Ionen könnten wir viele interessante Eigenschaften einschließlich der Gesamtenergie E bestimmen [Gl. (1)], wobei \mathcal{H} der Hamilton-

$$E = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (1)$$

Operator des Systems ist. Rechnungen dieser Art können für Systeme mit ganz wenigen Elektronen durchgeführt werden, das bekannteste Beispiel ist das Wasserstoffatom. Im allgemeinen sind jedoch Näherungen für ψ unumgänglich, die in der Regel auf dem Variationsprinzip von *Rayleigh* und *Ritz* basieren: Wenn $|\Phi\rangle$ eine angenäherte Wellenfunktion ist, gilt (2) mit E_{GS} als exakter Energie des Grundzustandes.

$$\langle \Phi | \mathcal{H} | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle \geq E_{GS} \quad (2)$$

Die einfachste Form einer Vielteilchenwellenfunktion ist die von *Hartree* 1928 eingeführte: Φ wird als Produkt von Einelektronfunktionen ϕ_i dargestellt [Gl. (3)]. Hier genügt

$$|\Phi\rangle = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_n(\mathbf{r}_n) \quad (3)$$

jede Funktion ϕ_i einer Schrödinger-Gleichung mit einem Potentialterm, der sich aus dem mittleren Feld aller anderen Elektronen berechnen läßt [Gl. (4)]. V_{ext} stellt das äußere

$$(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + \varphi) \phi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (4)$$

Feld der Kerne dar, und das Coulomb-Potential φ ist durch die Lösung der Poisson-Gleichung bestimmt (wir verwenden atomare Einheiten, d. h. Angabe von Ladungen in Einheiten der Elektronenladung e , von Längen in Einheiten des Bohrschen Radius a_0 , von Massen in Einheiten der Elektronenmasse m und von Energien in Einheiten von \hbar). Wenn man das Produkt von (4) durch eine (Slater-)Determinante ersetzt – die Hartree-Fock(HF)-Näherung – erhält man zusätzlich einen „Austausch“-Term; das Einteilchenbild bleibt jedoch erhalten. Im allgemeinen erhält man jedoch mit der Eindeterminantennäherung, die seit vielen Jahren die Basis der Atom- und Molekülfysik bildet, einen ungenügenden Wert für die Gesamtenergie. Durch die Linearkombination von Determinanten (Konfigurationswechselwirkung, CI) kann im Prinzip die exakte Wellenfunktion und Energie ermittelt werden, doch der numerische Aufwand nimmt mit der Elektronenzahl explosionsartig zu.

Die obigen Bemerkungen gelten für *eine* Geometrie, d. h. für *einen* bestimmten Satz innerer Koordinaten eines Systems. In einem nichtlinearen Aggregat aus N Atomen ($N > 2$) haben wir $3N - 6$ solcher Koordinaten, da die innere Energie von Rotationen und Translationen des Aggregates unabhängig ist. Bei so vielen unabhängigen inneren Freiheitsgraden wird die Problematik von Rechnungen deutlich erkennbar: 1) Die Bestimmung der Energieminima durch Energieberechnungen für alle Geometrien ist undurchführbar, weil dazu an einem System, für das schon eine Rechnung zu schwierig erscheint, viele Rechnungen nötig wären. 2) Die Fähigkeit, das nächstgelegene Energieminimum zu einer vorgegebenen Anfangsgeometrie zu finden, würde die Rechnungen sehr vereinfachen, vor allem, wenn die Zahl der möglichen Isomere klein ist. Im allgemeinen ist es jedoch schwierig, die stabilste Struktur zu erraten, weil die Zahl der lokalen Minima auf der Energiehyperfläche sehr groß werden kann.

[*] Dr. R. O. Jones
Institut für Festkörperforschung
Forschungszentrum Jülich, W-5170 Jülich

Die Angabe der Zahl aller topologisch unterschiedlichen Isomere, die einer bestimmten chemischen Formel entsprechen, ist eines der ältesten Probleme der Quantenchemie. Im Jahre 1874, nur ein Jahrzehnt, nachdem eine chemische Bindung zum ersten Mal durch eine Linie zwischen zwei Atomkernen dargestellt worden war, zeigte *Cayley*^[1], daß die Zahl möglicher Isomere sehr rasch mit N wachsen kann, und dies wurde in der Zwischenzeit durch viele Arbeiten bestätigt. *Hoare* und *McInnes*^[2] zum Beispiel bestimmten alle Minima für kleine Atomaggregate, deren interatomare Wechselwirkungen durch einfache Zweizentrenkräfte gegeben sind, und stellten dabei einen steilen, vielleicht exponentiellen Anstieg der Zahl der Minima fest. *Wille* und *Vennik*^[3] wiederum bewiesen, daß es keinen Algorithmus gibt, mit dem die Grundzustandsenergie und Struktur eines solchen Aggregates aus identischen Atomen mit einem zeitlichen Aufwand proportional zu einer Potenz von N bestimmt werden könnte. Solche Probleme werden als „NP-hard“ bezeichnet^[4] und gelten als praktisch unlösbar. Es ist sicherlich ernüchternd, wenn Mathematiker dies feststellen. Zudem gilt zu bedenken, daß Potentialformen, wie sie von *Hoare* und *McInnes* verwendet wurden, Parameter enthalten, die üblicherweise aus Experimentalbefunden abgeleitet werden, und es ist schwierig vorauszusagen, ob und wie die Parameterwahl die Endergebnisse beeinflußt.

Das bisher Erörterte zeigt, daß zwei unabhängige Probleme zu lösen sind, und daß sich die Schwierigkeiten multiplizieren. Die Methode, die wir jetzt beschreiben, befaßt sich mit *beiden* Problemkreisen: Mit der Dichtefunktionalmethode als parameterfreier, numerisch effizienter Methode wird die Grundzustandsenergie eines Systems aus Elektronen und Ionen berechnet, ohne daß die Vielteilchenwellenfunktion Ψ bestimmt werden muß; mit der Strategie des simulierten Temperns werden die energetisch tiefliegenden Minima ermittelt. Selbst bei kleinen Molekülen konnten wir so energetisch günstige Strukturen finden, die weder durch ein Experiment noch durch Intuition erkannt worden waren. In Abschnitt 2 werden wir den Dichtefunktional(DF)-formalismus skizzieren und die Form des Austauschkorrelationspotentials sowie Lokale-Dichte(LD)-Näherungen dafür diskutieren. Die Ergebnisse der LD-Rechnungen in Abschnitt 3 zeigen, welche Genauigkeit von solchen Rechnungen zu erwarten ist. In Abschnitt 4 wird die Kombination von DF-Rechnungen mit Moleküldynamik(MD)-Methoden behandelt, und Abschnitt 5 enthält einige Anwendungsbeispiele.

2. Dichtefunktionalformalismus

2.1. Formale Basis

Die grundlegenden Theoreme des Dichtefunktionalformalismus stammen von *Hohenberg* und *Kohn*^[5], die folgendes zeigten:

- 1) Die Eigenschaften des Grundzustandes (GS) eines Systems aus Elektronen und Ionen in einem äußeren Feld V_{ext} sind ausschließlich durch die Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ bestimmt. Die Gesamtenergie ist also ein Funktional der Dichte, d. h. $E = E(n)$.
- 2) $E(n)$ genügt dem Variationsprinzip $E(n) \geq E_{\text{GS}}$; die Gleichheit ist erreicht für $n = n_{\text{GS}}$.

Einen einfachen und allgemeinen Beweis dieser Behauptungen gibt es von *Levy*^[6].

Praktisch anwendbar wurde dieser Formalismus durch die Beobachtung von *Kohn* und *Sham*^[7], daß die Minimierung von $E(n)$ wesentlich vereinfacht wird, wenn wir $E(n)$ gemäß (5) aufschlüsseln. T_0 ist hier die kinetische Energie eines

$$E(n) = T_0(n) + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) (V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \phi(\mathbf{r})) + E_{\text{xc}}(n) \quad (5)$$

Systems der Elektronendichte n ohne Elektron-Elektron-Wechselwirkung, $\phi(\mathbf{r})$ ist das Coulomb-Potential, und E_{xc} definiert die Austauschkorrelationsenergie. Das Variationsprinzip ergibt (6), wobei μ der Lagrange-Parameter ist, der mit der Bedingung konstanter Teilchenzahl zusammenhängt.

$$\frac{\delta E(n)}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_0}{\delta n(\mathbf{r})} - V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}(n)}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu \quad (6)$$

Gleichung (6) gilt für ein wechselwirkendes System aus Elektronen und Ionen. Die Lösung der entsprechenden Gleichung (7) für ein System nicht-wechselwirkender Teilchen wird durch Lösen der Schrödinger-Gleichung (8 a) erhalten. Für die Dichte ergibt sich Gleichung (8 b), in der die Summe

$$\frac{\delta E(n)}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_0}{\delta n(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) = \mu \quad (7)$$

$$(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r})) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (8 \text{ a})$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (8 \text{ b})$$

über i Orbitale mit Besetzungszahlen f_i läuft. Die Probleme (6) und (7) sind mathematisch identisch, wenn man $V(\mathbf{r})$



Robert O. Jones wurde 1941 in Kojonup, Westaustralien, geboren. Nach dem Studium der Physik an der University of Western Australia, Perth, promovierte er 1967 an der University of Cambridge, England, bei Volker Heine. 1967–1970 arbeitete er als Research Associate am Laboratory of Atomic and Solid State Physics der Cornell University, Ithaca, NY, USA. Seit 1970 ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter am Forschungszentrum Jülich (KFA). 1975 war er NORDITA-Professor an der Chalmers Technischen Hochschule in Göteborg, Schweden. 1978 wurde er zum Fellow of the Australian Institute of Physics ernannt.

gemäß (9) definiert. Diese Bedingung kann in der Praxis durch einen Selbstkonsistenz-Cyclus erfüllt werden: Von ei-

$$V(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \rho(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}(n)}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (9)$$

nem Anfangswert der Dichte n ausgehend berechnen wir $V(\mathbf{r})$ und das daraus folgende n' und wiederholen diesen Vorgang bis $n = n'$.

Die Berechnung der Gesamtenergie eines Systems aus Elektronen und Ionen ist somit auf die Lösung von Einteilchengleichungen in Hartree-Form [vgl. Gl. (4)] reduziert worden. Die Lösung ergibt Energie und Elektronendichte des Grundzustandes und alle daraus abgeleiteten Größen. Mit dieser Methode läßt sich allgemein der energetisch tiefstliegende Zustand einer gegebenen Symmetrie berechnen, wenn man sich bei der Dichtevariation auf Dichten beschränkt, die durch die richtigen Symmetriekoeffizienten charakterisiert sind^[8]. In Form der Gleichungen (8) und (9) ist der Dichtefunktionalformalismus eine *Orbitaltheorie* und hat mit der HF-Methode den größten Vorteil gemein: die Deutbarkeit der Ergebnisse im Einteilchenbild. Im Unterschied zur HF-Methode hängt das effektive Potential $V(\mathbf{r})$ hier jedoch *lokal* von der Dichte ab.

Das Ganze klingt fast zu schön, um wahr zu sein. Bevor wir feiern, sollten wir deshalb folgendes bedenken:

- 1) Die Gesamtenergie E des stabilsten Zustandes einer gegebenen Symmetrie erhält man durch die Lösung von Gleichungen, die ein fiktives System nichtwechselwirkender „Elektronen“ beschreiben. Die Eigenwerte ε_i und Eigenfunktionen ψ_i in Gleichung (8a) dürfen *nicht* als Anregungsenergien bzw. Wellenfunktionen des Systems wechselwirkender Elektronen interpretiert werden. Das Arbeiten mit solchen fiktiven Systemen kann zu zusätzlichen Schwierigkeiten führen, denn es ist nicht immer möglich, eine eindeutige Beziehung zwischen den Zuständen des realen und des fiktiven Systems herzustellen. Im wechselwirkungsfreien System wären die f_i mit einer einzigen Determinante oder maximal eine kleine Zahl von Determinanten gleicher Symmetrie verträglich^[9].
- 2) Während T_0 , sowie die Elektronen-Ionen- und Elektronen-Elektronen-Wechselwirkungsenergien in Gleichung (5) ohne Schwierigkeiten zu bestimmen sind, ist E_{xc} nur als Differenz zwischen der Summe dieser Terme und der exakten Energie *definiert*. Für Atome und Moleküle ist E_{xc} relativ klein, aber keineswegs vernachlässigbar. Wenn es jedoch keinen einfachen Ausdruck für E_{xc} gibt, wie können wir deren Funktionalableitung in Gleichung (6) praktisch handhaben? Näherungen für E_{xc} spielen somit in Anwendungen der DF-Theorie eine wesentliche Rolle. Deshalb wollen wir nun die Form von E_{xc} genauer analysieren.

2.2. Austauschkorrelationsenergie

Der Zusammenhang zwischen den Systemen mit und ohne Wechselwirkung - beide mit Dichte $n(\mathbf{r})$ - ergibt sich einfach, indem man eine Elektron-Elektron-Wechselwirkung $\lambda\Phi$ betrachtet und λ langsam von 0 auf 1 erhöht. Auf diese Art kann man (10) als exakten Ausdruck für E_{xc} ableiten^[8], wo-

bei n_{xc} in (11) definiert ist. Die Paarkorrelationsfunktion $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda)$ beschreibt die Tatsache, daß ein Elektron an der Stelle \mathbf{r} die Wahrscheinlichkeit reduziert, ein Elektron an der

$$E_{\text{xc}} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad (10)$$

$$n_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) \equiv n(\mathbf{r}') \int_0^1 d\lambda (g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \lambda) - 1) \quad (11)$$

Stelle \mathbf{r}' zu finden. E_{xc} kann man somit als die Wechselwirkung zwischen $n(\mathbf{r})$ und dem Austauschkorrelations „loch“ $n_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ betrachten. Dieses Bild ist sehr ähnlich dem Bild des Austauschlochs, das von *Slater* für Elektronen gleichen Spins entwickelt wurde^[10].

Die isotrope Form der Coulomb-Wechselwirkung suggeriert die Variablenänderung $\mathbf{R} \equiv \mathbf{r}' - \mathbf{r}$ in (10) und führt zu (12)^[8]. E_{xc} hängt dann nur vom sphärischen Mittel von

$$E_{\text{xc}} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \int_0^r dR R^2 \frac{1}{R} \int d\Omega n_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (12)$$

$n_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ab, so daß Näherungen dafür einen zuverlässigen Wert für E_{xc} ergeben können, selbst wenn die Beschreibung der nichtkugelsymmetrischen Teile von n_{xc} beliebig schlecht ist. Darüber hinaus folgt aus der Definition der Paarkorrelationsfunktion eine Summenregel, die verlangt, daß das Austauschkorrelationsloch ein Elektron enthält, d. h. für alle \mathbf{r} gilt (13). Wenn wir $-n_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r})$ als normierten Gewichts-

$$\int d\mathbf{r}' n_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) = -1 \quad (13)$$

faktor betrachten und den Radius des Loches lokal definieren [Gl. (14)], folgt Gleichung (15). Wenn also die Summen-

$$\left\langle \frac{1}{\mathbf{R}} \right\rangle_{\mathbf{r}} = - \int d\mathbf{r} \frac{n_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{|\mathbf{R}|} \quad (14)$$

$$E_{\text{xc}} = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left\langle \frac{1}{\mathbf{R}} \right\rangle_{\mathbf{r}} \quad (15)$$

regel (13) erfüllt ist, hängt E_{xc} nur schwach von den Details von n_{xc} ab und wird durch das erste Moment einer Funktion, deren zweites Moment exakt bekannt ist, bestimmt.

Die Erfahrungen der letzten zwanzig Jahre haben gezeigt, daß das exakte Funktional $E_{\text{xc}}(n(\mathbf{r}))$ äußerst kompliziert sein muß. Die Berechnung der Paarkorrelationsfunktionen [siehe Gl. (11)] erfordert im allgemeinen die Kenntnis der exakten Wellenfunktion. Trotzdem zeigen obige Überlegungen, daß einfache, nützliche Näherungen für E_{xc} existieren könnten. Die praktische Notwendigkeit, E_{xc} anzunähern, ist ein wesentlicher Unterschied zwischen den Dichtefunktional- und den CI-Methoden. Während letztere die exakte numerische Lösung der Schrödinger-Gleichung und genaue Werte für bestimmte Eigenschaften anstreben, kann selbst die beste Lösung von DF-Gleichungen nur die Genauigkeit der Näherung für E_{xc} widerspiegeln. Während darüber hinaus die CI-Methode dadurch systematisch verbessert werden kann, daß man die Zahl der Determinanten und Basisfunktionen erhöht, ist eine ähnliche Möglichkeit zur systematischen Verbesserung der Genauigkeit von LD-Rechnungen derzeit nicht bekannt.

2.3. Lokale-Dichte-Näherungen für E_{xc}

Lokale-Dichte-Näherungen haben eine lange Geschichte in der Physik der kondensierten Materie, wobei das Austauschpotential von *Slater*^[10] eine wichtige Rolle spielte. Es wird gelegentlich übersehen, daß die Ableitung von *Slater* auf dem Konzept des Austauschlochs basiert und nicht auf dem Spezialfall der Austauschenergieladung eines homogenen Elektronengases. Die gängigste Näherung für E_{xc} ist die Lokale-Spindichte(LSD)-Näherung (16). Hier ist $\varepsilon_{xc}(n_\uparrow, n_\downarrow)$

$$E_{xc}^{\text{LSD}} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})) \quad (16)$$

die Austausch- und Korrelationsenergie pro Teilchen eines homogenen, spinpolarisierten Elektronengases mit Dichten n_\uparrow und n_\downarrow für Spin \uparrow bzw. Spin \downarrow . Diese Näherung enthält keine anpaßbaren Parameter – ε_{xc} entnimmt man den besten verfügbaren Rechnungen für das homogene Elektronengas – und kann für Systeme mit geringfügigen Abweichungen von der Homogenität gerechtfertigt werden. Dichteverteilungen in Atomen und Molekülen sowie in den meisten Festkörpern sind jedoch sehr inhomogen, und die Brauchbarkeit dieser Näherung muß auf Argumente wie in Abschnitt 2.2 gestützt werden. Die Näherung erfüllt die Summenregel (13); weitere Einzelheiten sind in der Übersicht von *Jones* und *Gunnarsson*^[11] zu finden.

3. DF-Rechnungen mit LD-Näherungen

Für ausgedehnte Systeme wurden oft DF-Rechnungen mit LSD-Näherung durchgeführt, wobei sich einige allgemeingültige Charakteristika ergaben: Gleichgewichtsgeometrien werden in der Regel zuverlässig wiedergegeben, und Energievariationen in der Nähe der lokalen Minima werden ebenfalls gut beschrieben, so daß die berechneten Schwingungs(Phononen)frequenzen im allgemeinen mit den experimentellen vernünftig übereinstimmen. In diesem Abschnitt zeigen wir mit einigen Anwendungen an Molekülen^[11], welche Genauigkeit man bei solchen Systemen erwarten kann. Die Ergebnisse unterstreichen zwei Stärken der Methode: zum einen die Anwendbarkeit auf Moleküle mit Elementen aus dem gesamten Periodensystem, zum anderen die Vorteile einer Deutung der Ergebnisse im Einteilchenbild. Die Ergebnisse belegen aber auch die Tendenz von LD-Rechnungen, die Stärke von Bindungen mit sp-Orbitalen zu überschätzen.

3.1. Zweiatomige Moleküle der ersten Achterperiode

Zweiatomige Moleküle in der Reihe Li-F haben zur Prüfung zahlreicher Methoden der Elektronenstrukturberechnung gedient. In Tabelle 1 vergleichen wir gemessene Potentialmuldentiefen^[12] der Dimere (homonuklearen zweiatomigen Moleküle) mit den aus HF-Rechnungen^[13] sowie LSD-Rechnungen für E_{xc} und für E_x (nur Austausch^[17, 14]) erhaltenen^[15]. In der HF-Näherung resultieren deutlich zu geringe Bindungsenergien insbesondere für Singulettzustände, in der LSD-Näherung sind sie, vor allem für die Elemente ab Stickstoff zu groß, während sie bei H_2 und Li_2 nur wenig von den experimentellen Werten abweichen. In den Fällen, in denen

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete Muldentiefen [eV] für die experimentellen Grundzustände der Dimere der ersten Achterperiode.

	Experiment[a]	LSD[b]	XO[b, c]	HF[d]
H_2	4.75	4.91	3.59	3.64
Li_2	1.07	1.01	0.21	0.17
Be_2	0.10	0.50	0.43	[c]
B_2	3.09	3.93	3.79	0.89
C_2	6.32	7.19	6.00	0.79
N_2	9.91	11.34	9.09	5.20
O_2	5.22	7.54	7.01	1.28
F_2	1.66	3.32	3.04	– 1.37

[a] Für Be_2 aus [25], sonst aus [12]. [b] Aus [15]. [c] LSD-Rechnungen nur mit Austausch. [d] Gesamtenergien für die experimentellen Geometrien aus [13]. [e] HF-Rechnungen ergeben hier eine rein abstoßende Kurve.

die HF-Näherung zu einem Minimum in der Energiekurve führt, erhält man eine geringfügig zu kleinen Bindungslänge. Die entsprechenden Werte aus LSD-Rechnungen stimmen im allgemeinen mit den experimentellen gut überein; sie sind meist nur 1–2 % zu groß^[15, 16]. Die Schwingungsfrequenzen für den Grundzustand sind entsprechend niedriger als im Experiment. Das Dipolmoment von CO und dessen Variation mit dem internuklearen Abstand werden durch LSD-Rechnungen wesentlich besser beschrieben als durch HF-Rechnungen^[17].

3.2. Erdalkalimetalldimere: Be_2 , Mg_2 , Ca_2 , ...

LSD- und HF-Rechnungen führen bei den Molekülen der ersten Achterperiode meist zu ähnlichen Bindungslängen; nur Be_2 bildet hier eine Ausnahme. Im stabilsten Zustand der Erdalkalimetalldimer ($^1\Sigma_g^+$ [$1\sigma_g(\uparrow\downarrow) 1\sigma_u(\uparrow\downarrow)$]) sind die bindenden und die antibindenden Orbitale mit der gleichen Zahl Elektronen besetzt, und HF-Rechnungen^[18] führen zu abstoßenden Energiekurven. Die Bindung in solchen Molekülen ist oft als Van-der-Waals-Bindung bezeichnet worden, was impliziert, daß die Bindungsstärke monoton mit zunehmender atomarer Polarisierbarkeit $Be_2 \rightarrow Mg_2 \rightarrow Ca_2 \dots$ steigt. Frühe CI-Rechnungen haben dieses Bild untermauert: sie ergaben für Be_2 eine sehr schwache Bindung mit einer Länge von ca. $9 a_0$ ^[19].

Die LD-Näherung liefert qualitativ andere Ergebnisse und ein anderes Bild der Bindung in dieser homologen Reihe^[20]. Die Energiekurven zeigen in allen Fällen Minima, und die Gleichgewichtsabstände für Mg_2 und Ca_2 stimmen mit gemessenen Werten überein. Die Bindungslänge in Be_2 ($4.86 a_0$) resultierte wesentlich kürzer als in den CI-Rechnungen. Besonders auffällig ist die Variation in der Bindungsenergie (Abb. 1). Die Bindung in Be_2 ist *stärker* als in Mg_2 , und die Veränderung mit steigender Ordnungszahl ähnelt dem irregulären Verhalten, das man von den Festkörper-Kohäsionsenergien kennt (Abb. 1). Abbildung 1 enthält zusätzlich die jeweiligen experimentellen Werte, die zeigen, daß die Bindungsstärken im Molekül wie im Festkörper durch die LD-Näherung überschätzt werden. Nach Tabelle 2 ist die Abweichung des LD-Wertes für D_e vom experimentellen Wert für Be_2 signifikant, während die Gleichgewichtsabstände r_e aus dem Experiment und aus den LD-Rechnungen sehr gut übereinstimmen und ausführliche CI-Rechnungen gute Werte für die Muldentiefe und den Gleichgewichtsabstand liefern.

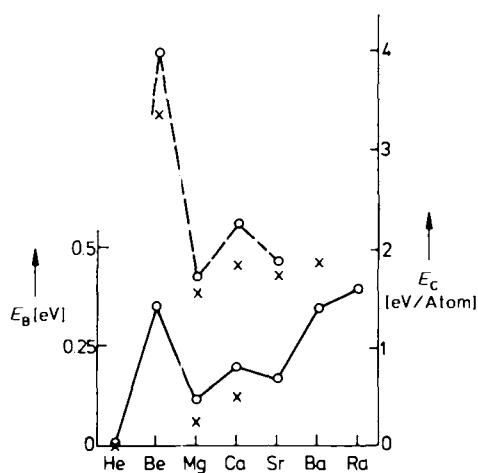


Abb. 1. Berechnete Bindungsenergien E_B für den $1\Sigma_g^+$ -Zustand von He_2 und den Erdalkalimetalldimeren (durchgezogene Linie, linke Skala [20]) und Kohäsionsenergien E_C (gestrichelte Linie, rechte Skala [22]) sowie experimentelle Werte (Kreuze [12, 21]).

Tabelle 2. Experimentelle und berechnete spektroskopische Konstanten für Be_2 ($1\Sigma_g^+$).

	r_e [a_0]	ω_e [cm^{-1}]	D_e [eV]
Experiment [25]	4.658	223.4	ca. 0.11
CI[24]	4.73 ± 0.03	...	0.09 ± 0.01
CI[23]	4.78	...	0.10[a]
CI[19]	4.9	...	0.04
LD-LMTO[b]	4.67	360	0.48
LD-LCAO[15]	4.63	362	0.50

[a] Geschätzt. [b] R. O. Jones, unveröffentlichte Ergebnisse von 1982.

Um die Bindung in dieser Molekülfamilie zu diskutieren, ist es vorteilhaft, die atomaren Valenzorbitale (Abb. 2) zu betrachten. Man erkennt, daß außer bei He_2 die Elektronendichten der beiden Atome beim Gleichgewichtsabstand der Dimere beträchtlich überlappen. Dies gilt vor allem für Be_2 . Darüber hinaus ändert sich die radikale Ausdehnung der Orbitale nicht stetig mit der Rumpfgröße, sondern zeigt eine „sekundäre Periodizität“. Beispielsweise ist das s-Valenzorbital in Mg nicht wesentlich ausgedehnter als in Be. Die 2p-Rumpforbitale von Mg wirken nicht repulsiv (ortho-

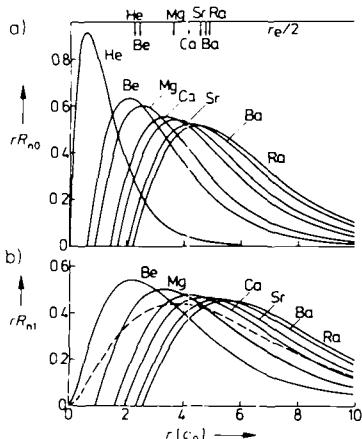


Abb. 2. Radialteile der Valenzorbitalfunktionen für Helium und die Erdalkalimetallatome: a) s-Funktionen für die 1S-Zustände (ns^2). b) p-Funktionen für die 3P-Zustände ($ns^1 np^1$). Die gestrichelte Kurve zeigt die 2p-Funktion für $\text{He}(1s2p)$. Die Pfeile markieren die berechneten $r_e/2$ -Werte der Dimere [20].

gonalisiert) auf die 3s-Orbitale und sind so ausgedehnt, daß sie die zusätzliche Kernladung nur unvollständig abschirmen. Eine ähnliche Orbitalkompression tritt bei Sr und Ra, den ersten Homologen mit 3d- bzw. 4f-Rumpforbitalen auf. Die unbesetzten p-Orbitale weisen generell eine größere Ausdehnung auf als die s-Orbitale; Abbildung 2 zeigt jedoch, daß Be eine Ausnahme bildet. Die ähnliche Ausdehnung seiner 2s- und 2p-Orbitale läßt vermuten, daß eine sp-Hybridisierung bevorzugt wird. Dieses Bild ist in Einklang mit der Pseudopotentialtheorie der Kohäsion im Festkörper: eine stärkere sp-Hybridisierung (und größere Energiebandlücke) in Be als in Mg und zunehmende sd-Hybridisierung bei steigender Ordnungszahl. Es ist ermutigend, daß die durch DF-Rechnungen vorhergesagten Trends, vor allem die relativ starke Bindung in Be_2 , experimentell und durch umfangreiche CI-Rechnungen bestätigt worden sind.

3.3. Dimere der vierten Hauptgruppe: C_2 , Si_2 , Ge_2

Das Fehlen von p-Rumpforbitalen, das starke Anziehpotential, das auf die 2p-Elektronen wirkt, und die relativ kompakte Form der 2p-Orbitale gelten für alle Atome der ersten Achterperiode. Infolgedessen unterscheiden sich ihre Bindungseigenschaften qualitativ von denen der anderen Atome im Periodensystem. Der experimentell ermittelte Grundzustand in C_2 zum Beispiel ist $1\Sigma_g^+$ mit einer geringen Anregungsenergie ($T_e = 0.09 \text{ eV}$) zum $3\Pi_u$ -Zustand ($2\sigma_g^1 \pi_u^3$)^[12]. Diese bemerkenswerte Leichtigkeit des $\sigma_g \rightarrow \pi_u$ -Transfers tritt bei den Dimeren der höheren Homologen nicht auf; sie haben $3\Sigma_g^-$ -Grundzustände ($2\sigma_g^2 \pi_u^2$) mit Anregungsenergien von 1.0 bis 1.5 eV zum $1\Sigma_g^+$ -Zustand ($1\pi_u^4$) und wesentlich schwächeren π -Bindungen^[26].

Die Radialteile der Valenzorbitalfunktionen dieser Elemente (Abb. 3) weisen ein ähnliches Verhalten wie die der

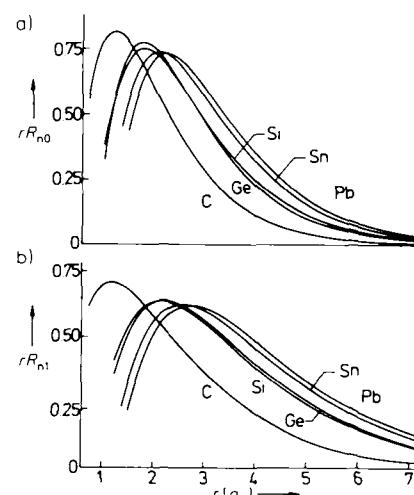


Abb. 3. Radialteile der Valenzorbitalfunktionen für Atome der vierten Hauptgruppe: a) s-Funktionen. b) p-Funktionen.

Erdalkalimetalle auf. Die Valenzorbitalfunktionen von Si und Ge sind sehr ähnlich, weil die relativ diffuse 3d-Elektronendichte in Ge die zusätzliche Kernladung nur unvollständig abschirmt. Diese Ähnlichkeit kann man bei Festkörpereigenschaften, z. B. bei den Kristallstrukturen und in den

Eigenwerten für Si_2 und Ge_2 (Abb. 4) wieder finden. Die C_2 -Eigenwerte spiegeln die kompakte p-Funktion wider und tragen zum Verständnis der unterschiedlichen Grundzustände in C_2 und Si_2/Ge_2 bei: Der ${}^1\Sigma_g^+$ -Zustand, den man durch die Besetzung des $1\pi_u$ -Orbitals mit vier Elektronen erhält, hat eine sehr ähnliche Energie wie der ${}^3\Sigma_g^-$ -Zustand, den man erhält, wenn man zwei Elektronen aus dem $1\pi_u$ -ins $2\sigma_g$ -Orbital transferiert. Die Eigenwerte in Abbildung 4

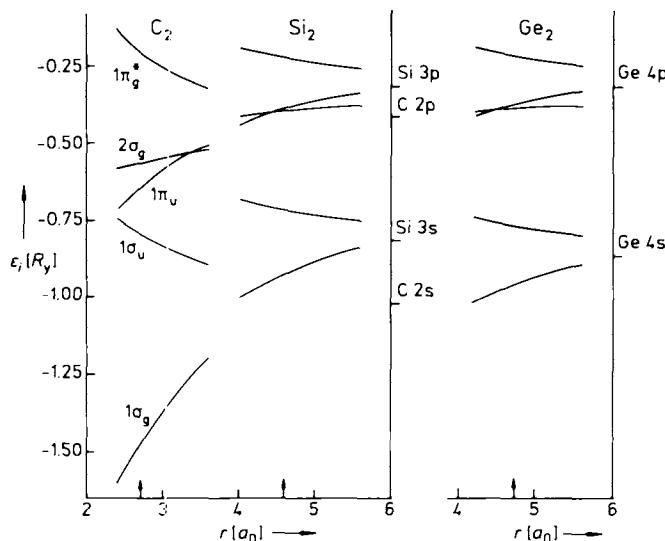


Abb. 4. Eigenwerte für die Orbitale von C_2 , Si_2 und Ge_2 in Abhängigkeit vom Abstand r der Atome und Eigenwerte ϵ_i der atomaren Valenzorbitale. Die Pfeile markieren die berechneten $r_{e_i}/2$ -Werte der Dimere.

deuten an, daß die Besetzung des 2σ -Orbitals bei den höheren Homologen favorisiert wird, was zu schwächeren π -Bindungen führt. Die Folgen für die Bildung von einfachen, gesättigten Molekülen sind von *Harris* und *Jones*^[26] diskutiert worden.

3.4. Dreiatomige Moleküle der sechsten Hauptgruppe: O_3 , SO_2

Als weiteres Beispiel betrachten wir die Energiehyperflächen von O_3 und SO_2 ^[27], deren Grundzustände ${}^1A_1(C_{2v})$ -Symmetrie sowie ähnliche Bindungswinkel (116.8° bzw. 119.4°) aufweisen. Obwohl das Absorptionspektrum von Ozon im Detail, vor allem für UV-Strahlung, untersucht worden ist, gibt es sehr wenige experimentelle Daten über die Energiehyperflächen der angeregten Zustände, und theoretische Arbeiten sind daher besonders wichtig. In der Vergangenheit konzentrierte sich das Interesse auf die Existenz zweier Minima auf den 1A_1 -Energiehyperflächen und auf deren Energiedifferenz. Die HF-Näherung liefert ein qualitativ falsches Bild über die Reihenfolge der tiefliegenden Zustände in O_3 und deren Energiehyperflächen, weil mindestens zwei Slater-Determinanten erforderlich sind, um eine qualitativ richtige Beschreibung der Grundzustandswellenfunktion zu erhalten.

Abbildung 5 zeigt die Energiehyperflächen für tiefliegende Zustände des Ozonmoleküls. Die DF-Rechnungen reproduzieren die experimentell gefundene Geometrie sehr gut, und die Energiedifferenz zwischen den beiden 1A_1 -Minima

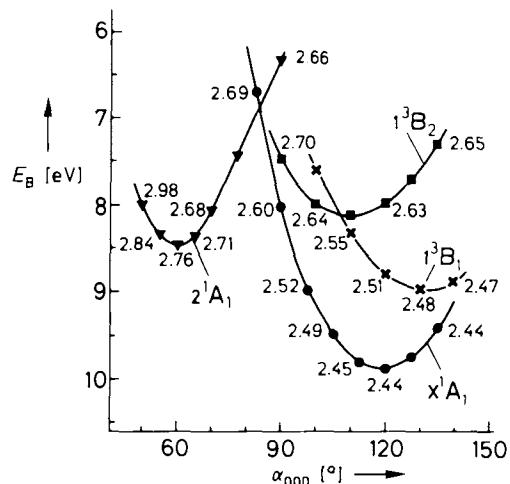


Abb. 5. Energiehyperflächen für tiefliegende Zustände in O_3 . α = Bindungswinkel. Die Zahlen an den Kurven geben die Bindungslängen $[a_0]$ an, bei denen die Energien für die jeweiligen α -Werte minimal sind.

(1.4 eV) ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der neuesten CI-Rechnungen, die Werte zwischen 1.0 und 1.4 eV liefern^[27]. In O₃ und in SO₂ werden die Bindungslängen in der Reihenfolge x¹A₁ → 1³B₁ → 1³B₂ → 2¹A₁ und die Bindungswinkel in der Reihenfolge 2¹A₁ → 1³B₂ → x¹A₁ → 1³B₁ größer. Dagegen gibt es qualitative Unterschiede. Zur Anregung in die tiefliegenden Tripletzustände ist bei SO₂ wesentlich mehr Energie nötig als bei O₃, und der Energieunterschied zwischen den beiden 1¹A₁-Zuständen ist bei SO₂ fast dreimal so groß (4.1 eV).

Diese Unterschiede erklären sich aus dem größeren Radius des Schwefelatoms und der höheren Energie des p-Valenzorbitals^[27]. Der Grundzustand (x^1A_1) hat die Valenzkonfiguration $1a_1^2 3b_2^2 4a_1^2 2b_1^0$, den 2^1A_1 -Zustand erhält man durch die Anregung $3b_2^2 \rightarrow 2b_1^2$. Während die wesentlichen Beiträge zu den $1a_2$ - und $3b_2$ -Orbitalen von den äußeren (Sauerstoff-) Atomen stammen, enthalten die höherliegenden $4a_1$ - und $2b_1$ -Orbitale starke Beiträge vom Zentralatom (O in O_3 , S in SO_2). Die Spanne der Eigenwerte ist somit bei SO_2 viel größer, so daß die große Anregungsenergie $x^1A_1 \rightarrow 2^1A_1$ einfach die Doppelanregung in das hochliegende $2b_1$ -Orbital widerspiegelt.

Die diskutierten Moleküle sind nur eine kleine Auswahl derer, die mit der DF-Methode untersucht wurden. Trotzdem werden bereits an ihnen einige generelle Merkmale dieser Methode deutlich: Wie bei unendlich ausgedehnten Systemen erhält man eine gute Beschreibung der Gleichgewichtsgeometrien und Schwingungsfrequenzen selbst in Molekülen wie Be_2 und O_3 , bei denen HF-Rechnungen qualitativ falsche Ergebnisse liefern. Obwohl die Energienhyperfläche in der Nähe der Gleichgewichtsgeometrie im allgemeinen gut reproduziert wird, gilt dies für sie nicht in allen Bereichen des Konfigurationsraumes. So sind die Abweichungen von den experimentellen Dissoziationsenergien bei den zweiatomigen Molekülen der ersten Achterperiode und bei denen der Ozonfamilie (bis ca. 2 eV) unannehmbar groß und haben dazu beigetragen, daß man nach besseren Näherungen zu suchen begann^[11]. Das Einteilchenbild und die relative Leichtigkeit, Rechnungen mit Schweratomen durchzuführen, sind sehr nützlich, um Unterschiede zwischen den Elementen der ersten Achterperiode und deren höheren Homologen zu untersuchen.

logen zu verstehen. Ähnliche Überlegungen wurden später von *Kutzelnigg*^[28] vorgestellt.

4. Die Moleküldynamik(MD)/Dichtefunktional-Methode

Zur Berechnung von Systemen mit unbekannter Grundzustandsgeometrie oder mit zahlreichen lokalen Minima müssen Methoden entwickelt werden, die energetisch ungünstige Minima verneiden. *Kirkpatrick* et al.^[29] zeigten, daß dies erreicht werden kann, indem man das System sich bei endlicher Temperatur entwickeln läßt, und sie haben diese Strategie des „simulierten Temperns“ auf der Basis einer Monte-Carlo-Zufallsverteilung als Rechenprogramm implementiert. Moleküldynamik(MD)-Verfahren sind eine Alternative zu üblichen Monte-Carlo-Methoden, und *Car* und *Parrinello*^[30] konnten zeigen, daß MD-Verfahren mit dem DF-Schema für Energieberechnungen gekoppelt werden können. Durch die LSD-Näherung für E_{xc} wird die sonst bei MD-Rechnungen übliche Parametrisierung der interatomaren Kräfte^[31] vermieden, und es sollte so eine zuverlässige Beschreibung der Energiehyperfläche in weiten Bereichen des Konfigurationsraumes möglich sein.

Bei Strukturberechnungen mit DF-Methoden treten zwei Optimierungsprobleme auf: Für jede Geometrie muß die Gesamtenergie minimiert werden [die Lösung von Gl. (7)], und zusätzlich muß die Geometrie mit der niedrigsten Energie bestimmt werden. Dies kann man erreichen, indem man E als Funktion zweier Sätze, $\{\psi_i\}$ und $\{\mathbf{R}_I\}$, voneinander unabhängiger Freiheitsgrade betrachtet und gängige MD-Methoden benutzt^[30]. Wir schreiben (17), wobei Z_I , Z_j die Ionenladungen sind.

$$E(\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = \sum_i \left\langle \psi_i(\mathbf{r}) - \left| \frac{\nabla^2}{2} \right| \psi_i(\mathbf{r}) \right\rangle + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left(V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_I\}) + \frac{1}{2} \varphi(\mathbf{r}) \right) + E_{xc}(n(\mathbf{r})) + \frac{1}{2} \sum_{I \neq j} \frac{Z_I Z_j}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_j|} \quad (17)$$

Die Energieminimierung, die für Strukturbestimmungen erforderlich ist, kann man mit MD-Methoden durchführen^[30], denn die Evolution eines Systems aus Elektronen und Ionen wird exakt durch die Evolution eines dynamischen Systems wiedergegeben, das durch die Lagrange-Funktion (18) und durch die Bewegungsgleichungen (19 a) und (19 b) definiert ist. M_I und \mathbf{R}_I sind die Ionenmassen bzw.

$$\mathcal{L} = \sum_i \mu_i \int_{\Omega} d\mathbf{r} |\dot{\psi}_i^* \psi_i| + \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E(\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) + \sum_{ij} A_{ij} \left(\int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi_i \psi_j^* - \delta_{ij} \right) \quad (18)$$

$$\mu_i \dot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) = - \frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}, t)} + \sum_k A_{ik} \psi_k(\mathbf{r}, t) \quad (19 \text{ a})$$

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = - \nabla_{\mathbf{R}_I} E \quad (19 \text{ b})$$

Koordinaten, μ_i sind fiktive „Massen“, die mit den elektronischen Freiheitsgraden verbunden sind; Punkte bedeuten Ableitungen nach der Zeit, und die Lagrange-Parameter A_{ij} werden eingeführt, um die Orthonormalitätsbedingun-

gen für die $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ zu erfüllen. Aus diesen Orbitalen ψ_i und der zugehörigen Dichte $n(\mathbf{r}, t) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2$ läßt sich mit Gleichung (17) die Gesamtenergie E berechnen, die als klassisches Potential in die Lagrange-Funktion (18) eingeht. Die den elektronischen Freiheitsgraden aufgezwungene künstliche Newtonsche Dynamik verhindert zusammen mit der Annahme $\mu_i \ll M_I$ selbst bei langen Simulationen, daß Energie von den klassischen auf die quantenmechanischen Freiheitsgrade übertragen wird.

5. Anwendungen der MD/DF-Methode auf Moleküle

MD/DF-Rechnungen sind für mehrere Familien von Molekülen aus Hauptgruppenelementen durchgeführt worden. Dabei wurde immer mit einer großen Einheitszelle und periodischen Randbedingungen gearbeitet, um eine geringe Wechselwirkung zwischen den Molekülen zu gewährleisten. An einigen Beispielen soll nun die Nützlichkeit der Methode gezeigt werden^[32]. Die Streueigenschaften der Atome wurden jeweils durch nichtlokale Pseudopotentiale beschrieben und die Eigenfunktion ψ_i in einer Basis aus ebenen Wellen entwickelt. Wir setzen die Geschwindigkeiten $\dot{\psi}_i$ und $\dot{\mathbf{R}}_I$ für eine willkürlich gewählte Geometrie gleich null und benutzen eine effiziente, selbstkonsistente Diagonalisierungs methode, um die ψ_i zu bestimmen, die die Gesamtenergie E minimieren. Mit der so erhaltenen Grundzustandsverteilung der Elektronen generiert die Dynamik (19) Born-Oppenheimer(BO)-Trajektorien, ohne daß man weitere Diagonalisierung/Selbstkonsistenz-Cyclen für die Elektronen durchführen muß. Die Minima der Potentialhyperflächen erhält man bei diesem Verfahren durch abwechselnde Anwendung der MD-Methode bei endlicher Temperatur und Bestimmung des nächstgelegenen Minimums mit der „steepest-descents“- (oder „conjugate-gradients“-)Methode. Weitere Einzelheiten können den Originalarbeiten entnommen werden.

5.1. Schwefelcluster S_n

Die Cluster aus Elementen der sechsten Hauptgruppe gehören zu den am besten charakterisierten atomaren Clustern. Diese Elemente sind einzigartig, weil viele Allotrope aus in regelmäßigen Mustern angeordneten Ringmolekülen bestehen und Röntgenbeugungsanalysen von S_n , $n = 6 - 8$, $10 - 13$, 18 , 20 , und Se_n , $n = 6, 8$, bekannt sind. S_6 bildet Mikrokristalle, und S_{18} gibt es in zwei Formen. Es existieren ferner eine Reihe von binären Verbindungen $Se_n S_m$ sowie von Schwefeloxiden und -Ionen. Ein Überblick über die Präparation dieser Cluster ist von *Steudel*^[33] gegeben worden.

Die theoretischen Ergebnisse für die Schwefelcluster S_2 bis S_{13} ^[34] zeigen, daß tiefliegende Minima gefunden werden können, selbst wenn man mit einer völlig unrealistischen Geometrie (lineare Ketten in S_3 bis S_6 und fast planare Ringe in S_7 bis S_{13}) beginnt. Die berechneten Strukturen stimmen mit den experimentell ermittelten gut überein. Die D_{3d} -Symmetrie in S_{12} (Abb. 6 b) wird sehr gut wiedergegeben, und die Strukturparameter (Bindungslänge $d = 3.97 a_0$, Bindungswinkel $\alpha = 106^\circ$, Diederwinkel $\gamma = 88^\circ$) stimmen mit gemessenen Werten ($3.88 a_0$, 106.2 bzw. 87.2°) gut überein. Die

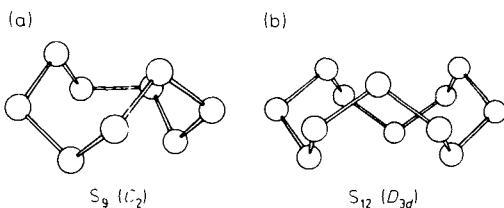


Abb. 6. Berechnete Strukturen a) von S_9 und b) von S_{12} .

Abweichung in der Bindungslänge wird durch die Verwendung eines genaueren Pseudopotentials reduziert, wie Rechnungen für die D_{4d} -Form von S_8 belegen. Die berechnete Struktur ($d = 3.900 \text{ \AA}_0$, $\alpha = 108.5^\circ$, $\gamma = 98.1^\circ$) ist der experimentell ermittelten ($d = 3.893 \pm 0.006 \text{ \AA}_0$, $\alpha = 108.0 \pm 0.7^\circ$, $\gamma = 98.3 \pm 2.1^\circ$) extrem nah^[35].

Von besonderem Interesse sind Fälle, bei denen die stabilsten Isomere noch unbekannt sind. Von S_4 und S_5 zum Beispiel gibt es wenige Daten, und bei S_6 sind die Kristallite zu klein, um eine Röntgenbeugungsanalyse durchzuführen. Als stabilstes S_4 -Isomer ergaben unsere Rechnungen eine ungewöhnliche rechteckige Anordnung zweier schwach gekoppelter S-Dimere. Das Minimum auf der Energiehyperfläche ist sehr flach, und das Molekül kann leicht deformiert werden. Detaillierte ab-initio-Rechnungen von Raghavachari et al.^[36] liefern den gleichen Grundzustand. Dies gilt auch im Falle von S_9 , für das wir ein Grundzustandsisomer mit C_2 -Symmetrie (Abb. 6a) sowie weitere lokale Minima mit C_s -Symmetrie ermittelten; diese liegen energetisch mehr als 0.2 eV höher als das Grundzustandsminimum. Die berechnete Grundzustandsstruktur ist konsistent mit den gemessenen Raman-Spektren, nach denen die Bindungslängen und Bindungswinkel in einem engen Bereich liegen und die Diederwinkel $70 - 130^\circ$ betragen.

5.2. Strukturänderungen in S_7O

Überraschend ist das Ergebnis der Strukturoptimierung beim S_7O -Molekül^[37]. Im Laufe der Simulation (Abb. 7) – 1200 Zeitschritte bei $T = 2000 \text{ K}$ – ändert sich die Struktur des Moleküls von einer Ringstruktur ähnlich der des S_8 -Moleküls im ersten lokalen Minimum (Abb. 7a) zu einer, bei der

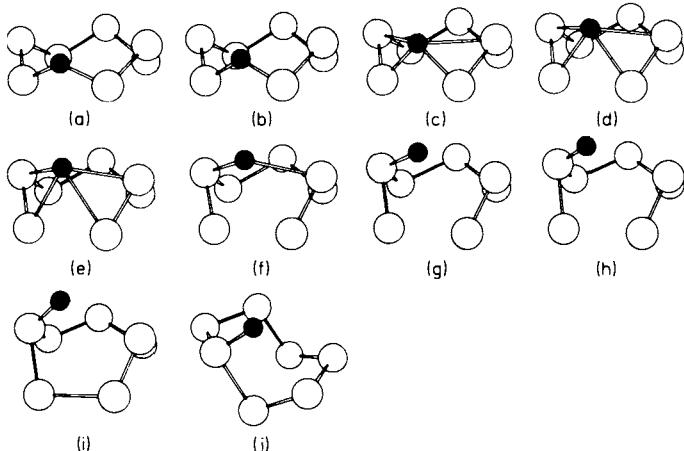


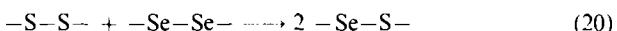
Abb. 7. Evolution der S-O-Struktur von einem Ring (a) zur Grundzustandsstruktur (j). Der Zeitunterschied zwischen aufeinander folgenden Strukturen beträgt jeweils $1.1 \times 10^{-14} \text{ s}$.

sich das Sauerstoffatom außerhalb einer S_7 -Struktur befindet (Abb. 7i). Wenn wir jetzt das System langsam auf $T = 0 \text{ K}$ abkühlen, finden wir die Struktur von Abbildung 7j. Die Übereinstimmung mit der experimentellen Grundzustandsgeometrie ist erstaunlich gut^[37]. Der gesamte Vorgang (einschließlich Abkühlen) benötigte lediglich etwa 8000 Zeitschritte ($< 10^{-12} \text{ s}$), obwohl die Energiebarriere zwischen den Ring- und Grundzustandsstrukturen ca. 5 eV und die Energiedifferenz nur ca. 0.2 eV beträgt. Die MD-Methode scheint damit ein leistungsfähiger Generator geometrischer Konfigurationen zu sein.

5.3. Se_2S_6 - und Se_6S_2 -Isomere

Schwefel und Selen haben viel gemeinsam, und binäre Systeme sind häufig in der Gasphase^[38, 39] sowie als Flüssigkeiten und Mischkristalle untersucht worden^[40 – 42]. Die unterschiedlichen Spezies neigen dazu, zusammen auszukristallisieren. Dies führt zu Strukturen mit einer Verteilung der Schwefel- und Selenatome über die Atompositionen^[48]. Die dabei mögliche Komplexität kann man am Beispiel der Ringmoleküle S_nSe_{8-n} verstehen, bei denen dreißig unterschiedliche kronenförmige Strukturen auftreten können. Abgesehen vom intrinsischen Interesse an Molekülen der Form Se_mS_n , könnten Kenntnisse über deren Strukturen auch zu einem besseren Verständnis der Strukturen verwandter flüssiger und amorpher Systeme – einschließlich von Selen selbst – führen.

Isomerenumwandlung von Se_mS_n -Molekülen und Ringketten-Gleichgewichtsprozesse erfordern Reaktionen des Typs (20). Diese Reaktion ist in flüssiger Phase endo-



therm^[44]. Für zweiatomige S,Se-Moleküle in der Gasphase ist die gemessene Änderung der Enthalpie $+7.9 \pm 6.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[45] und die Summe der Dissoziationsenergien auf der linken Seite von (20) größer als die auf der rechten Seite. Theoretische Vorhersagen der relativen Stabilität verschiedener Isomere sind sehr schwierig^[46], und es ist eine naheliegende Frage, ob DF-Rechnungen die geringfügigen Energiedifferenzen zuverlässig beschreiben können.

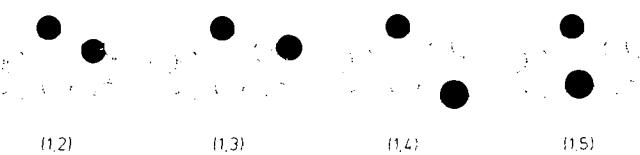


Abb. 8. Mögliche cyclische Strukturen von Se_2S_6 und Se_6S_2 . Die Zahlen in Klammern geben die Positionen des zweimal vorhandenen Elements an.

Wir haben ausführliche Rechnungen an sieben- und achtgliedrigen Ringen des Typs Se_mS_n durchgeführt^[47] und dabei immer mit der Grundzustandsstruktur von S_7 (C_s) bzw. S_8 (D_{4d}) angefangen. Die achtgliedrigen Se_mS_n -Ringe sind durch geringfügige Abweichungen von der kronenförmigen $[D_{4d}]$ -Struktur gekennzeichnet. Abbildung 8 zeigt die für Se_2S_6 und Se_6S_2 möglichen cyclischen Strukturen. Die Ergebnisse für diese Moleküle sind in mehrerer Hinsicht bemerkenswert (siehe auch die Strukturparameter für Se_2S_6 in Tabelle 3). In allen acht Strukturen sind die Bindungslängen

d_{s-s} , d_{s-se} und d_{se-se} nicht nur jeweils innerhalb von $0.02 a_0$ konstant (3.93 , 4.21 bzw. $4.44 a_0$), sondern d_{s-s} und d_{se-se} haben auch die gleichen Werte, die wir in früheren Rechnungen für S_8 und Se_8 erhalten haben. Das (1,2)-Isomer ist bei Se_2S_6 und bei Se_6S_2 am stabilsten. Die anderen Isomere sind bis auf ± 3 meV energetisch und etwa 0.08 eV energiereicher als das (1,2)-Isomer. Wir zeigen jetzt, wie diese Bindungstendenzen mit einem sehr einfachen Modell verstanden werden können.

Tabelle 3. Molekülparameter d [a_0], α und γ [$^\circ$] für Ringsomere von Se_2S_6 (siehe Abb. 8). d_{ij} ist die Länge der Bindung zwischen den Atomen i und j . α_i der Bindungswinkel am Atom i und γ_{ij} der Diederwinkel bezüglich der Bindung ij .

	Isomer [Symmetrie]			
	(1,2) [C_2]	(1,3) [C_s]	(1,4) [C_2]	(1,5) [C_{2v}]
d_{12}	4.42	4.20	4.20	4.21
d_{23}	4.21	4.20	3.92	3.93
d_{34}	3.92	4.20	4.21	3.93
d_{45}	3.93	3.93	4.21	4.21
d_{56}	3.95	3.93	3.93	4.21
d_{67}	3.93	3.93	3.92	3.92
d_{78}	3.92	3.93	3.93	3.93
d_{81}	4.21	4.20	4.21	4.21
α_1	105.9	106.1	106.7	106.7
α_2	105.8	108.1	108.2	108.9
α_3	108.1	106.2	108.2	108.6
α_4	108.8	108.4	106.7	108.4
α_5	109.1	108.7	108.5	106.5
α_6	109.2	109.2	108.7	109.2
α_7	108.8	108.7	108.8	108.7
α_8	108.2	108.5	108.6	108.5
γ_{12}	96.8	98.0	98.3	99.1
γ_{23}	97.2	96.6	97.8	96.6
γ_{34}	97.6	96.1	96.3	98.2
γ_{45}	100.6	100.4	99.1	100.5
γ_{56}	102.9	102.1	101.1	99.0
γ_{67}	100.5	100.4	98.9	96.5
γ_{78}	97.5	99.0	99.1	97.7
γ_{81}	97.3	97.6	99.1	100.4

Die Konstanz der Bindungslängen und der bekannte Zusammenhang zwischen Bindungslänge und Bindungsstärke^[26] läßt vermuten, daß wir mit jedem Bindungstyp einen entsprechenden Beitrag zur Bindungsenergie, E_{s-s} , E_{s-se} und E_{se-se} , verbinden können. Für (1,2)- Se_2S_6 ergibt sich (21), für die drei übrigen Isomere (22). Diesem einfachen

$$E_{12} = E_{Se-Se} + 2 E_{s-se} + 5 E_{s-s} \quad (21)$$

$$E_{13} = E_{14} = E_{15} = 4 E_{s-se} + 4 E_{s-s} \quad (22)$$

Argument zufolge wird die Energie des (1,2)-Isomers gemäß (23) um ΔE von den Energien der anderen Isomere abweichen.

$$\Delta E = E_{Se-Se} + E_{s-s} - 2 E_{s-se} \quad (23)$$

Wenn wir diese Argumentation auf die Se_6S_2 -Isomere anwenden, gelten die Gleichungen (21)–(23) weiterhin, sofern S und Se vertauscht werden. Dies erklärt, warum bei Se_2S_6 und Se_6S_2 die gleiche energetische Reihenfolge der Strukturen mit dem (1,2)-Isomer jeweils getrennt von den drei anderen fast entarteten Isomeren auftritt. Nach unseren Rechnungen ist die Energiedifferenz etwa 0.08 eV (7.4 kJ mol $^{-1}$). Dieser Wert ist im Einklang mit der endothermen Reaktion (20) sowie mit den in den Gas- und Flüssigkeitsphasen gemessenen Reaktionswärmen.

Trotz seiner Einfachheit liefert dieses auf einer sehr sorgfältigen Geometrieeoptimierung basierende Modell Ergebnisse, die auch mit anderen Tendenzen aus Experimenten übereinstimmen, insbesondere mit der relativen Häufigkeit von Strukturen, in denen die Minoritätsatome benachbart sind. Die Gleichheit der energetischen Reihenfolge von selenreichen und schwefelreichen Molekülen wird zwar durch Unterschiede zwischen den Elementen wie unterschiedliche Atomradien etwas gestört, die wesentlichen Züge bleiben aber erhalten. Eine Tendenz zur „Ausscheidung“ der Minoritätskomponente könnte auch in den ungeordneten flüssigen und amorphen Zuständen auftreten. Eine solche Ausscheidung ist in unserem Modell eine Folge des Vorzeichens von ΔE in Gleichung (23), d. h. Systeme mit einem kleineren ΔE oder einem ΔE mit entgegengesetztem Vorzeichen würden sich anders verhalten.

5.4. Phosphorcluster P_n

In elementarer Form zeigt Phosphor eine Strukturvielfalt, die nur von der von Schwefel und vielleicht Bor übertroffen wird, und es gibt zahlreiche Untersuchungen seiner kristallinen und amorphen Modifikationen^[48, 49]. Cluster in der Gasphase sind seit vielen Jahren untersucht worden. Von besonderem Interesse ist der experimentelle Befund, daß nur P_2 , P_3 , P_4 und (vielleicht) P_8 bei höherer Temperatur in der Gasphase vorkommen^[50]. Es gibt zahlreiche Versuche, das scheinbare Fehlen schwererer Cluster zu erklären^[51], und mehrere Rechnungen haben gezeigt, daß die kubische Form von P_8 tatsächlich weniger stabil sein sollte als zwei P_4 -Tetraeder^[52, 53]. Erst vor kurzem ist es Martin^[54] gelungen, P_n -Cluster bis $n = 24$ in Strahlen bei tiefer Temperatur nachzuweisen. Trotzdem ist nach wie vor sehr wenig über die Cluster mit $n > 4$ bekannt.

Eine Reihe von MD/DF-Rechnungen an Clustern bis P_{10} ^[55] ergab, daß die berechneten und die experimentell bestimmten Geometrien und Schwingungsfrequenzen von P_2 und P_4 gut übereinstimmen. Bei größeren Clustern gab es mehrere interessante unerwartete Ergebnisse: 1) Obwohl P_4 als Tetraeder energetisch stabil ist, gibt es im Konfigurationsraum einen großen Bereich, für den eine D_{2d} -Dachstruktur das nächstgelegene Minimum ist. 2) Diese Dachstruktur ist ein gemeinsames Merkmal der energetisch günstigen Isomere von P_5 bis P_8 : Die berechneten Grundzustandsstrukturen P_5 , P_6 und P_7 sind P_4 -Dächer mit einem, zwei bzw. drei Atomen zusätzlich.

Abbildung 9 zeigt zwei P_8 -Strukturen, die energetisch günstiger sind als die kubische Form. Die Struktur in Abbildung 9a mit zwei verbundenen Dachstrukturen belegt noch einmal die Präferenz für diese Atomanordnung; das Isomer in Abbildung 9b ist das stabilste, das wir gefunden haben. Sei-

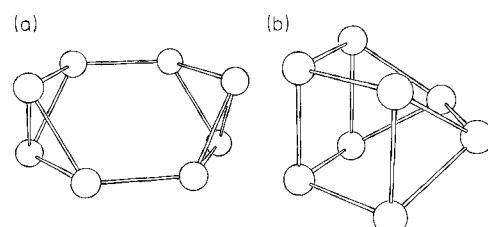


Abb. 9. Zwei P_8 -Isomere.

ne Struktur ist am einfachsten als (verzerrter) Würfel zu verstehen, bei dem die Bindungen zu einer Ecke um 90° gedreht sind. Diese „Keil“- oder „Wiegen“-struktur ist ca. 40 kcal mol^{-1} stabiler als die kubische Form. Sie ist ein bekannter Bestandteil der Struktur des violetten (monoklinen, Hittorfischen) Phosphors^[56].

Die Analogie zwischen den Strukturen von P_8 und denen der Kohlenwasserstoffe C_8H_8 ist ebenfalls interessant. Die kubische Form der letzteren (Cuban) ist von *Eaton* und *Cole*^[57] synthetisiert worden und kann katalytisch in das keilförmige Isomer (Cunean) umgewandelt werden^[58]. Es wird vermutet, daß das dem P_8 -Isomer von Abbildung 9a entsprechende C_8H_8 -Isomer eine Spannungsenergie hat, die zwischen denen der beiden anderen Isomere liegt. Diese Reihenfolge stimmt mit der energetischen Reihenfolge überein, die wir für P_8 -Isomere gefunden haben^[55].

Die Ergebnisse für die P_n -Cluster zeigen zwei besonders interessante Züge: 1) Die Existenz eines großen „Anziehungsreichs“ der energetisch ungünstigen Dachstruktur bei P_4 ; im Gegensatz zu manchen Erwartungen sind demzufolge die stabilsten Strukturen nicht unbedingt diejenigen mit den größten Anziehungsreichs. 2) Die Existenz zweier P_8 -Isomere, die stabiler sind als die kubische Form. Während sich das Interesse der Fachwelt fast ausschließlich auf letztere gerichtet hat, ergaben unsere Rechnungen praktisch sofort, daß andere Isomere stabiler sind. Das günstigste P_8 -Isomer ist etwa 0.5 eV energieärmer als zwei P_4 -Tetraeder. Es wäre interessant, ob ab-initio-Rechnungen diese Vorhersagen bestätigen.

5.5. Aluminiumcluster Al_n

Die Rechnungen an Schwefel- und Phosphorcluster liefern mit experimentell bekannten Strukturen sehr gut übereinstimmende Ergebnisse. Dies gilt auch für kleine Aluminiumcluster. Hier liegen für Al_2 spektroskopische Daten vor und wurden ab-initio-Rechnungen für eine begrenzte Anzahl von Geometrien bis Al_6 durchgeführt^[59]. Wenn wir diese mit unserer Methode reproduzieren können, dürfen wir auch unseren Voraussagen über noch unbekannte Strukturen vertrauen. Aluminium ist ein Prototyp für das „einfache Metall“ des Festkörpertheoretikers, das durch eine schwache Elektron-Ion-Wechselwirkung und einer fast uniforme Verteilung der Valenzladungen gekennzeichnet ist. In Rechnungen zur Elektronenstruktur größerer Al -Cluster wurde oft ein Modell verwendet, bei dem die (uniformen) Elektronen- und Ionenverteilungen innerhalb von Kugeln entsprechender Größe liegen [„spherical-jellium“-Modell]^[60]. Der Fokus solcher Rechnungen ist auf besonders stabile elektronische Konfigurationen mit „magischen Zahlen“ von Elektronen gerichtet.

MD/DF-Rechnungen für Aluminiumcluster bis $n = 10$ ergeben für $n = 2-4$ Strukturen, die mit denen anderer Rechnungen gut übereinstimmen, und eine gute Beschreibung der Trends in den Ionisationsenergien. Die Resultate für größere Cluster waren jedoch unerwartet^[61], z. B. erhielten wir eine Klasse von Strukturen, die keineswegs als „kugelförmig“ bezeichnet werden können. In Abbildung 10 sind drei solche Strukturen für Al_8 gezeigt. Sie können als verzerrte planare Muster aus äquilateralen Dreiecken beschrieben werden, wobei benachbarte Dreiecke entweder fast co-

planar sind (Diederwinkel nahe null) oder Diederwinkel in dem engen Bereich von 35 bis 55° haben. Diese Strukturmerkmale treten auch in kristallinem Aluminium (das kubisch flächenzentrierte Gitter besteht aus äquilateralen Dreiecken mit Diederwinkeln von 0 , 54.7 und 109.5°) und in α -Gallium (Abb. 10d) auf. Selbstverständlich sind in Molekülen endlicher Größe viele verschiedene Strukturen dieses Typs möglich. Es ist jedoch überraschend, daß diese Strukturen ähnlich stabil wie die kompakteren „metallischen“ Strukturen von Al_8 sind. Das Isomer in Abbildung 10c ist nach unserer DF-Studie sogar die *stabilste* Form.

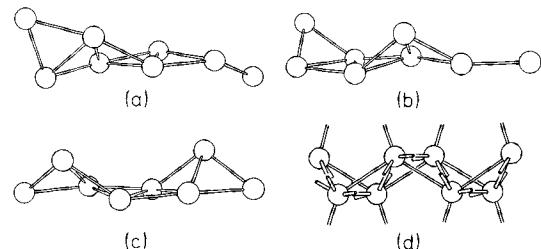


Abb. 10. a)-c) Drei Al_8 -Isomere. d) Struktur von α -Ga im Kristall.

Wir haben bereits darauf hingewiesen, wie nützlich die DF-Methode sein kann, um Bindungstendenzen in Molekül-familien aufzudecken und zu erklären. Besonders wichtig dabei ist das Einteilchenbild. Dies gilt auch für die Elemente der dritten Hauptgruppe. Hier sind die Bindungen in Galliumclustern allgemein *kürzer* als die entsprechenden Bindungen in Aluminiumclustern^[61]. Auch diese Beobachtung kann mit der Reichweite der Valenzorbitale korreliert werden.

6. Schlußbemerkungen

Theorie sollte in der Lage sein, viel zur Bestimmung von Molekülstrukturen beizutragen, denn die Berechnung der Energiehyperflächen und die Bestimmung der energetisch tiefliegenden Minima führt im Prinzip zu den stabilsten Isomeren. Die Hauptprobleme dabei sind jedoch, daß die Berechnung der Energie E aus der exakten Wellenfunktion nur bei den kleinsten Molekülen durchführbar ist und in der Regel viele lokale Minima auf der Energiehyperfläche existieren.

Die Methode, die wir hier beschrieben haben, bietet Lösungsansätze für beide Probleme. Der Dichtefunktionalformalismus mit der Näherung, daß die Austauschkorrelationsenergie von der lokalen Dichte abhängt, ermöglicht die effiziente Berechnung der Gesamtenergie, und die Simulation der Moleküldynamik bei endlicher Temperatur verhindert, daß das Molekül in energetisch ungünstigen Minima „hängen bleibt“. Die mit diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse sind ermutigend: Die Strukturen kleiner Schwefelcluster werden sehr gut wiedergegeben, und wir konnten bei S_7O Strukturänderungen mit einer hohen Energiebarriere beschreiben. Die Struktur des stabilsten Isomers (ein O-Atom außerhalb eines S_n -Ringes) stimmt gut mit der durch Röntgenbeugung bestimmten überein. An den heterocyclischen Ringmolekülen Se_mS_n haben wir das andere Extremum studiert – Strukturen mit Energiedifferenzen und Energiebarrie-

ren, die auf einer thermischen Skala *klein* sind. Die Rechnungen führten in diesem Fall zu einem einfachen Modell für die Energiedifferenzen in gemischten Se-S-Ringstrukturen, die noch nicht berechnet werden konnten. Für Phosphorcluster resultierten plausible Strukturtrends und eine interessante Analogie zu den Strukturen der isoelektronischen Kohlenwasserstoffe (CH_n). Bei Al_n -Clustern ergaben die Rechnungen völlig unerwartete energetisch günstige Strukturen.

Es hat bei diesen Studien so viele Überraschungen gegeben, daß man annehmen muß, Rechnungen mit anderen Methoden könnten wichtige Minima auf den Energiehyperflächen anderer Moleküle übersehen haben. Die große Zahl der Minima und die Tatsache, daß viele von ihnen ähnliche Energien aufweisen können, zeigen, wie schwierig die Strukturbestimmung nur mit der „chemischen Intuition“ sein muß. Es gibt kaum Zweifel, daß auch andere Methoden der Elektronenstrukturberechnung von der Implementierung des „simulierten Temperns“ profitieren würden.

Die Erfolge der MD/DF-Methode dürfen nicht dazu führen, daß wir ihre Grenzen übersehen. Selbst die sorgfältigste Rechnung kann nicht besser sein, als es die Güte der angewandten Näherungen ist, und die LSD-Näherung ist ein wesentlicher Bestandteil der Rechnungen, die wir hier diskutiert haben. Überschätzungen der Bindungsstärke treten bei fast allen Molekülen auf, und es gibt Hinweise, daß eine unzureichende Beschreibung der Austauschenergiedifferenzen hier eine wesentliche Rolle spielt^[11]. Verbesserte Näherungen dürften nützlich sein, solange sie systematisch implementiert werden können, aber Versuche in dieser Richtung waren bisher nur zum Teil erfolgreich. Darüber hinaus gibt es sehr viele Minima auf der Energiehyperfläche, selbst bei Clustern mit weniger als zehn Atomen. MD ändert an dieser Tatsache nichts, und *keine* Methode kann garantieren, daß das globale Energieminimum – oder auch nur die meisten der wichtigen Minima gefunden werden. Die Entwicklung anderer Optimierungsschemata und einfacherer Energiefunktionale^[62] wird in Zukunft wichtig sein.

Dichtefunktionalrechnungen sind in der Festkörperphysik sehr geläufig, und es überrascht nicht, daß Forscher aus diesem Gebiet bei den theoretischen Entwicklungen und den Anwendungen auf Moleküle eine wichtige Rolle gespielt haben. In der Tat haben diese Methoden lange gebraucht, um von Chemikern akzeptiert zu werden. Die Kopplung von DF-Rechnungen mit Moleküldynamik-Methoden hat Perspektiven eröffnet, die den meisten traditionellen Methoden der Theoretischen Chemie noch verschlossen sind. Die Anwendungen – vielleicht auch in Verbindung mit diesen anderen Methoden – auf wichtige chemische Probleme scheinen sehr erfolgversprechend.

Ich habe von langjähriger Zusammenarbeit mit O. Gunnarsson, J. Harris und D. Hohl sowie von Diskussionen mit zahlreichen Kollegen viel profitiert. Besonderer Dank gilt den Entwicklern der MD/DF-Methode, R. Car und M. Parrinello, sowie G. Eilenberger für kritische Bemerkungen zum Manuskript.

Eingegangen am 5. Oktober 1990 [A 818]

- [1] A. Cayley, *Philos. Mag.* (4) 47 (1874) 444.
- [2] M. R. Hoare, J. A. McInnes, *Adv. Phys.* 32 (1983) 791.
- [3] L. T. Wille, J. Vennik, *J. Phys. A* 18 (1985) L419, L1113.

- [4] M. R. Garey, D. S. Johnson: *Computers and Intractability: A Guide to the Theory of NP-Completeness*, Freeman, San Francisco 1979; NP-complete bedeutet nondeterministic polynomial time complete[29].
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [6] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 76 (1979) 6062.
- [7] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [8] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 4274; siehe auch J. Harris, R. O. Jones, *J. Phys. F* 4 (1974) 1170.
- [9] J. Harris, *Phys. Rev. A* 29 (1984) 1648.
- [10] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385; *ibid.* 82 (1951) 538.
- [11] Für einen Überblick über den Formalismus und einige Anwendungen siehe R. O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* 61 (1989) 689.
- [12] K. P. Huber, G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York 1979.
- [13] P. E. Cade, A. C. Wahl, *At. Data Nucl. Data Tables* 13 (1974) 339.
- [14] R. Gáspár, *Acta Phys. Hung.* 3 (1954) 263.
- [15] G. S. Painter, F. W. Averill, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 1781.
- [16] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 4524.
- [17] Siehe beispielsweise O. Gunnarsson, J. Harris, R. O. Jones, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 3970.
- [18] M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, B. O. Roos, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* 14 (1980) 229.
- [19] M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, *Int. J. Quantum Chem.* 14 (1978) 583.
- [20] R. O. Jones, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 1300.
- [21] K. A. Gschneidner, Jr., *Solid State Phys.* 16 (1964) 276.
- [22] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, A. R. Williams: *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon, New York 1978.
- [23] R. J. Harrison, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 98 (1983) 97.
- [24] B. H. Lengsfeld III, A. D. McLean, M. Yoshimine, B. Liu, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 1891.
- [25] V. E. Bondybey, J. H. English, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 568.
- [26] J. Harris, R. O. Jones, *Phys. Rev. A* 18 (1978) 2159; *ibid.* 19 (1979) 1813.
- [27] R. O. Jones, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 325.
- [28] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* 96 (1984) 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 272.
- [29] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi, *Science* 220 (1983) 671.
- [30] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 2471.
- [31] F. Stillinger, T. A. Weber, R. A. LaViolette, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 6460.
- [32] Siehe auch R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 204; P. Balonne, W. Andreoni, R. Car, M. Parrinello, *ibid.* 60 (1988) 271.
- [33] R. Steudel, *Stud. Inorg. Chem.* 5 (1984) 3.
- [34] D. Hohl, R. O. Jones, R. Car, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 6823.
- [35] R. O. Jones, D. Hohl, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* 24 (1990) 141.
- [36] K. Raghavachari, C. M. Rohlfsing, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 5862.
- [37] D. Hohl, R. O. Jones, R. Car, M. Parrinello, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 825.
- [38] R. Cooper, J. V. Culka, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29 (1967) 1217.
- [39] M. Schmidt, E. Wilhelm, *Z. Naturforsch. B* 25 (1970) 1348.
- [40] R. Steudel, E. M. Strauss: *The Chemistry of Inorganic Homo and Heterocycles*, Vol. 2, Academic, London 1987, S. 769.
- [41] R. Steudel, R. Laitinen, *Top. Curr. Chem.* 102 (1982) 177.
- [42] H. Bitterer (Hrsg.): *Selenium, Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungsband B2*, Springer, Berlin 1984.
- [43] R. Laitinen, L. Niinistö, R. Steudel, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 33 (1979) 737.
- [44] T. Maekawa, T. Yokokawa, K. Niwa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 761.
- [45] J. Drowart, S. Smoes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 2 73 (1977) 1755.
- [46] R. Laitinen, T. Pakkanen, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 91 (1983) 337; *ibid.* 124 (1985) 293.
- [47] R. O. Jones, D. Hohl, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2590.
- [48] J. Donohue: *The Structures of the Elements*, Wiley, New York 1974, Kap. 5 (Borgruppe), 8 (Stickstoffgruppe), 9 (Sauerstoffgruppe).
- [49] D. E. C. Corbridge: *Phosphorus. An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, Elsevier, Amsterdam 1985.
- [50] J. D. Carette, L. Kerwin, *Can. J. Phys.* 39 (1961) 1300.
- [51] H. Bock, H. Müller, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4365.
- [52] K. Raghavachari, R. C. Haddon, J. S. Binkley, *Chem. Phys. Lett.* 122 (1985) 219.
- [53] R. Ahlrichs, S. Brode, C. Ehrhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7260.
- [54] T. P. Martin, *Z. Phys. D* 3 (1986) 221.
- [55] P_2 bis P_6 : R. O. Jones, D. Hohl, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 6710.
- [56] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25 (1969) 125.
- [57] P. E. Eaton, T. W. Cole, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 962, 3157.
- [58] L. Cassar, P. E. Eaton, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 6366.
- [59] T. H. Upton, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 7054; L. G. M. Petterson, C. W. Bauschlicher, Jr., T. Halicioglu, *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 2205, zit. Lit.
- [60] Für einen Überblick siehe W. A. deHeer, W. D. Knight, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Solid State Phys.* 40 (1987) 94.
- [61] R. O. Jones, unveröffentlicht.
- [62] Siehe beispielsweise J. Harris, D. Hohl, *J. Phys. Condens. Matter* 2 (1990) 5161, zit. Lit.