

Analyse experimenteller NMR-Parameter in  
Festkörpern mittels Computersimulation

Diplomarbeit

zur Erlangung des Grades eines  
Diplomphysikers

dem

Fachbereich Physik

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Jochen Schmidt

geboren in Mainz

Mainz 2004

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Dichtefunktionaltheorie</b>	<b>5</b>
2.1	Motivation . . . . .	5
2.2	Die Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	7
2.3	Die Theoreme von Hohenberg und Kohn . . . . .	9
2.4	Die Kohn-Sham-Methode . . . . .	12
2.5	Die LDA-Näherung . . . . .	16
2.6	GGA-Funktionale . . . . .	18
2.7	Ebene Wellen als Basisfunktionen . . . . .	19
2.8	Pseudopotentiale . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Berechnung spektroskopischer Eigenschaften</b>	<b>25</b>
3.1	Allgemeines . . . . .	25
3.2	Grundzustandseigenschaften . . . . .	26
3.2.1	Elektrische Quadrupolkopplung . . . . .	26
3.2.2	Quadrupolkopplung im starken Magnetfeld . . . . .	30
3.2.3	Elektrische Feldgradienten . . . . .	33
3.2.4	Spin-Dipol-Kopplung . . . . .	35
3.3	Behandlung äußerer Störungen . . . . .	36
3.3.1	Allgemeines . . . . .	36
3.3.2	Chemische Verschiebung . . . . .	37
3.3.3	Das Problem des Eichursprungs . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Packungseffekte aromatischer und wasserstoffverbrückter Systeme</b>	<b>43</b>
4.1	Allgemeines . . . . .	43
4.2	Ringströme in aromatischen Strukturen . . . . .	44
4.3	L-Alanin . . . . .	47

4.4	L-Histidin-Hydrochlorid-Monohydrat . . . . .	51
4.5	L-Tyrosin . . . . .	57
4.6	Adenin-Hydrochlorid-Monohydrat . . . . .	61
4.7	Ergebnisse . . . . .	64
<b>5</b>	<b>Quadrupolkopplung</b>	<b>67</b>
5.1	Elektrische Feldgradienten in CPMD . . . . .	67
5.2	Test der Implementation . . . . .	68
5.3	Benzoessäure . . . . .	72
<b>6</b>	<b>Spin-Dipol-Kopplung</b>	<b>79</b>
6.1	Berechnung in CPMD . . . . .	79
6.2	Test der Implementation . . . . .	79
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>83</b>
<b>A</b>	<b>Atomare Einheiten</b>	<b>85</b>
<b>B</b>	<b>Matrixelemente irreduzibler Tensoroperatoren</b>	<b>87</b>
B.1	Irreduzible Tensoroperatoren . . . . .	87
B.2	Das Wigner-Eckart-Theorem . . . . .	88
<b>C</b>	<b>Implementation in CPMD</b>	<b>91</b>
<b>D</b>	<b>Experimentelle Details</b>	<b>105</b>
<b>E</b>	<b>Abkürzungen</b>	<b>109</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>110</b>

# 1 Einleitung

Die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften molekularer und auch supra-molekularer Systeme werden im Wesentlichen durch ihre Struktur bestimmt. Diese Tatsache, seit vielen Jahren Antrieb intensiver Forschung im Bereich der Strukturaufklärung, wurde in letzter Zeit durch die unrühmliche Popularität der Rinderseuche BSE (Bovine Spongiforme Enzephalitis) bestätigt. Nach neuesten Erkenntnissen wird BSE (wie auch die Creutzfeldt-Jakob-Krankheit) durch die Falschfaltung des sogenannten Prion-Proteins verursacht. Im Vergleich zum "gesunden" Prion liegen hier deutlich weniger Bereiche vor, die als Helix ausgebildet sind, dafür umso mehr Bereiche in der Faltblatt-Struktur. Dieser und viele andere Fälle belegen die Bedeutung der strukturellen Aufklärung von Makromolekülen, zu der auch diese Arbeit einen Beitrag liefern soll.

Aus experimenteller Sicht gibt es eine große Zahl unterschiedlicher Methoden, die auf diesem Gebiet eingesetzt werden können. Beispielphaft seien hier nur Röntgenstrukturanalyse, IR-Spektroskopie sowie Elektronen- und Neutronenbeugungsexperimente genannt. Eine weitere Methode, welche in dieser Arbeit die Hauptrolle spielt, ist die NMR<sup>1</sup>-Spektroskopie. Seit der Entdeckung ihrer Grundlagen im Jahr 1945 hat sich diese Methode zu einem der wichtigsten Instrumente der Strukturaufklärung entwickelt. In den 60er Jahren wurde die damals schon sehr erfolgreich in Lösungen angewendete Technik auf Festkörper erweitert. Mit Hilfe des *Magic Angle Spinnings* (MAS) sind gute Auflösungen seit einiger Zeit auch in Feststoffen möglich [Schmidt-Rohr 94]<sup>2</sup>.

Mit steigender Komplexität der untersuchten Systeme wird allerdings auch die Interpretation der gemessenen Daten schwieriger. Daher möchte man durch Simulation der spektroskopischen Eigenschaften auf die zugrundeliegende Struktur schließen. Einerseits verwendet man dabei sogenannte *klassische Kraftfelder*, welche die Wechselwirkungen der involvierten Teilchen durch parametrisierte Potentiale beschreiben, andererseits versuchen quantenmechanische *ab initio*-Methoden dasselbe Ziel durch Lösung der Schrödinger-Gleichung ohne

---

<sup>1</sup> *Nuclear Magnetic Resonance*

<sup>2</sup> Angaben in eckigen Klammern siehe Literaturverzeichnis.

empirische Parameter zu erreichen. Während erstere Vorgehensweise zwar die Behandlung recht großer Strukturen erlaubt, die quantenmechanische Natur der mikroskopischen Systeme aber vernachlässigt, zeichnet sich letztere durch hohe Genauigkeit aus, bleibt aber aufgrund des größeren rechnerischen Aufwandes auf kleine Systeme, wie z.B. einzelne Moleküle, beschränkt. Dem quantenmechanischen Weg folgen Methoden wie *Hartree-Fock*, *Configuration-Interaction* oder *Coupled-Cluster*, die auf der elektronischen Wellenfunktion basieren [Levine 00, S.480ff]. Der in dieser Arbeit verwendete alternative Ansatz der *Dichtefunktionaltheorie*<sup>3</sup> (DFT) wurde in den Jahren 1964 und 1965 von Pierre Hohenberg, Walter Kohn und Lu Jeu Sham begründet. Sie sahen nicht länger die quantenmechanische Wellenfunktion, sondern die Wahrscheinlichkeitsdichte als fundamentale Größe an und reduzierten damit die Anzahl der relevanten Freiheitsgrade erheblich. Damit wurde die numerische Behandlung umfangreicherer Systeme möglich. Diese Eigenschaft machte die DFT schnell zur beliebtesten Methode bei der quantenmechanischen Behandlung von Festkörpern. Seit Anfang der 80er Jahre verbreitete sich die DFT explosionsartig und findet bis heute überall dort Verwendung, wo große Systeme (bis zu mehreren Hundert Atomen) mit guter Genauigkeit und vertretbarem zeitlichen Aufwand numerisch behandelt werden sollen.

In dieser Arbeit wurden experimentelle Parameter der Festkörper-NMR-Spektroskopie mit Hilfe von *ab initio*-Methoden analysiert. Ein Aspekt bestand darin, die Spektren der *chemischen Verschiebungen* (mehr dazu in Abschnitt 3.3.2) numerisch zu bestimmen und damit Aussagen über die Struktur im Festkörper zu machen. Die Auswirkungen dieser strukturellen Ordnung auf die chemischen Verschiebungen können in zwei Klassen unterteilt werden. Einerseits beeinflussen Änderungen der Geometrie, beispielsweise durch Wasserstoffbrückenbindungen verursacht, die elektronische Umgebung eines Atoms. Andererseits reagieren die chemischen Verschiebungen im Festkörper auch direkt auf die Präsenz anderer Moleküle, insbesondere wenn es sich dabei um aromatische  $\pi$ -Elektronensysteme handelt, deren Ringströme sich sehr deutlich bemerkbar machen. Das Festkörperspektrum spiegelt das Wechselspiel dieser Effekte wider. Gerade in hoch komplexen supramolekularen Systemen erschwert dies das Verständnis der experimentellen Ergebnisse erheblich. Eine detaillierte Kenntnis über die zugrundeliegenden elementaren Prozesse ist unumgänglich, aber in Systemen mit vielen Hundert Atomen schwer zu erlangen. Daher wurden hier kleine Modellsysteme im Hinblick auf Packungseffekte aromatischer und wasserstoffverbrückter Komponenten untersucht. Ist es möglich, diese Effekte rechnerisch wiederzugeben, so können die Ergebnisse eine wertvolle

---

<sup>3</sup>*Density Functional Theory*

---

Hilfe zum Verständnis komplexerer Spektren supramolekularer Systeme darstellen. Weiterhin zeigte es sich im Verlauf der Untersuchungen, dass gerade im Bezug auf Wasserstoffbrücken eine weitere spektroskopische Größe herangezogen werden kann, der Gradient des elektrischen Feldes.

Der *elektrische Feldgradient* (EFG) bestimmt die Quadrupolwechselwirkung eines Kerns mit Spin  $I \geq 1$ . Schon 1969 wurde gezeigt, dass die Quadrupolkopplung von Deuterium in  $D_2O$  im festen Zustand gegenüber der flüssigen Phase um 30% abnimmt [Spiess 69], also große Empfindlichkeit auf Strukturänderungen zeigt. Daher bildete den zweiten Schwerpunkt der Arbeit die Implementation eines Moduls zur Berechnung dieser Feldgradienten (sowie des *anisotropen Hyperfeintensors*, der formal analog berechnet werden kann) unter periodischen Randbedingungen in den bestehenden Programmcode des Quantenchemie-Programms CPMD<sup>4</sup>. Dieses neue Modul wurde schließlich anhand einiger Systeme getestet und die Resultate mit experimentellen Daten verglichen. Da neben der lokalen Ordnung die Quadrupolkopplung auch durch Temperatureffekte erheblich beeinflusst wird, war ein weiteres Ziel, diese rechnerisch quantitativ zu bestimmen, um die Kopplungskonstanten ebenfalls für die Strukturbestimmung komplexer Makromoleküle nutzbar zu machen.

---

<sup>4</sup>*Car-Parrinello Molecular Dynamics*, siehe [CPMD]



## 2 Dichtefunktionaltheorie

### 2.1 Motivation

Quantenchemische Rechnungen gehen von der Schrödinger-Gleichung aus. Für ein System, welches aus  $n$  Elektronen und  $N$  Kernen besteht, sieht diese wie folgt aus:

$$\mathcal{H}\chi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = E\chi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N). \quad (2.1)$$

Dabei ist der Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$  gegeben durch

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_I -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \\ & \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2 Q_I Q_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{iI} \frac{e^2 Q_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Elektronen werden hier mit kleinen ( $i$ ), Kerne mit großen ( $I$ ) Indizes bezeichnet,  $\mathbf{r}$  bzw.  $\mathbf{R}$  bezeichnen die Ortsoperatoren der Elektronen bzw. der Kerne<sup>1</sup>.  $M$  ist die Kern-,  $m_e$  die Elektronenmasse,  $Q$  die Kern- und  $e$  die Elementarladung. An dieser Stelle wird noch das Gaußsche Einheitensystem benutzt, später werden *atomare Einheiten* eingeführt.

Um zu zeigen, dass die Wellenfunktion selbst ungeeignet zur Ausführung quantenchemischer Berechnung ist, betrachten wir ein Modellsystem aus 10 Teilchen. Dieses wird beschrieben durch eine Wellenfunktion der Form

$$\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{10}). \quad (2.3)$$

Die Wellenfunktion soll für eine numerische Rechnung auf einem reellen Raumgitter gespeichert werden. Nimmt man an, dass jede Raumachse durch nur 10 Punkte repräsentiert wird und jeder Wert von  $\chi$  10 Bytes Speicherplatz benötigt, so ergibt sich folgender Speicherbedarf:

$$10 \frac{\text{Bytes}}{\text{Punkt}} \times \left( 10 \frac{\text{Punkte}}{\text{Achse}} \right)^{3 \text{ Achsen} \times 10 \text{ Teilchen}} = 10^{31} \text{ Bytes}. \quad (2.4)$$

<sup>1</sup> Vektorielle Größen werden im Folgenden fett gedruckt.



Nimmt man an, dass eine DVD 10 Gigabytes (=  $10^{10}$  Bytes) Daten aufnehmen kann, benötigte man noch immer  $10^{21}$  DVDs, um die 10-Teilchen-Wellenfunktion zu speichern. Eine DVD wiederum wiegt ca. 10 g, d.h. das Gesamtgewicht dieser DVDs betrüge  $10^{16}$  t. Wollte man diese wiederum auf LKWs mit 100 t Fassungsvermögen verladen, die je 10 m lang seien, so bekäme man einen Zug von  $10^{12}$  km Länge – einer Distanz die dem 10 000 fachen des Abstandes Erde-Sonne entspricht.

Da die Handhabung solcher Datenmengen auch heute noch Probleme bereitet, benötigt man Näherungen, welche die zur Berechnung nötigen Daten stark reduzieren. Die meisten dieser Methoden basieren auf der Tatsache, dass sich jede antisymmetrische Vielteilchen-Wellenfunktion als Linearkombination von Slater-Determinanten atomarer Basisfunktionen schreiben lässt. Der Ansatz, die Wellenfunktion als *einfache* Slater-Determinante der besetzten atomaren Zustände zu schreiben, liegt daher nahe. Dies ist die sogenannte *Hartree-Fock-Wellenfunktion*. Darauf aufbauend sind verschiedene Verbesserungen möglich. Einerseits kann der Satz der Basisfunktionen vergrößert werden, d.h. auch unbesetzte Zustände werden herangezogen. Weiterhin kann man die Wellenfunktion als Summe vieler Determinanten schreiben. Diesen Weg gehen z. B. die *Configuration-Interaction*- und auch die *Coupled-Cluster-Methode*. Diese können molekulare Systeme mit sehr großer Genauigkeit behandeln. Die *Møller-Plesset-Theorie* wählt eine andere Vorgehensweise. Ausgehend von der Hartree-Fock-Wellenfunktion werden hier die Vielteilchen-Effekte als quantenmechanische Störung behandelt (mehr dazu in [Levine 00, S.557ff]).

Diese sogenannten Post-Hartree-Fock-Methoden sind recht genau, aber auch mit großem rechnerischem Aufwand verbunden. Daher können sie nur auf kleine Systeme angewendet werden. Einem konzeptionell vollkommen anderen Ansatz folgt die *Dichtefunktionaltheorie*<sup>2</sup> (DFT), die statt der Wellenfunktion nur die Wahrscheinlichkeitsdichte der Teilchen

$$\rho(\mathbf{r}) = n \int \cdots \int |\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_n \quad (2.5)$$

verwendet. Diese ist nur noch Funktion *einer* Ortsvariablen und enthält im elektronischen Grundzustand nach dem *Hohenberg-Kohn-Theorem* die gleichen Informationen wie die Wellenfunktion.

---

<sup>2</sup>engl. *Density-Functional Theory*

## 2.2 Die Born-Oppenheimer-Näherung

In der Schrödinger-Gleichung<sup>3</sup> (2.1) hängt die Wellenfunktion sowohl von den Koordinaten der Elektronen wie der Kerne ab, d.h. der Hamiltonoperator (2.2) behandelt beide in gleicher Weise. Elektronen und Kerne unterscheiden sich allerdings stark in ihrer Masse (die Protonenmasse beträgt ca. das 2000fache der Elektronenmasse). Aufgrund dieser Tatsache kann man eine weitere Vereinfachung, die sogenannte *Born-Oppenheimer-Näherung* vornehmen [Born 54, S. 166ff]. Zunächst führt man einen neuen Parameter ein, der nur von den Massen der beteiligten Teilchen abhängt:

$$\kappa = \frac{m_e}{M} \quad (2.6)$$

Dabei kann  $M$  sowohl eine der Massen  $M_I$  als auch eine mittlere Kernmasse sein. Nehmen wir hier zur Vereinfachung an, dass  $M_I = M$  für alle  $I$  sei, d.h. alle Kernmassen seien gleich. Mithilfe des Parameters  $\kappa$  kann man nun den Hamiltonoperator (2.2) umschreiben. Dazu definieren wir zunächst einige Abkürzungen:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_I -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \\ &\quad \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2 Q_I Q_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_i \frac{e^2 Q_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \\ &= \mathcal{T}_E + \mathcal{T}_N + \mathcal{U} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{T}_N. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Aus der kinetischen Energie der Kerne  $\mathcal{T}_N$  wird nun:

$$\mathcal{T}_N = \kappa \mathcal{H}_1, \quad \mathcal{H}_1 = \sum_I -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_I^2. \quad (2.8)$$

Der Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$  nimmt folgende Gestalt an:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \kappa \mathcal{H}_1. \quad (2.9)$$

Da  $\kappa \ll 1$  ist, darf man die kinetische Energie der Kerne als Störung behandeln. In erster Näherung findet man dabei, dass die Bewegung der Elektronen und die der Kerne entkoppelt sind und die Gesamtwellenfunktion als Produkt aus einer elektronischen und einer Kernwellenfunktion angesetzt werden kann:

$$\chi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \Psi_{R_1, \dots, R_N}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \xi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N). \quad (2.10)$$

<sup>3</sup> Gleichungsnummern sind im Folgenden durch Klammern gekennzeichnet.

Die Kernpositionen  $\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$  tauchen in der elektronischen Wellenfunktion nur noch als Parameter auf. Weiterhin werden die Kerne als klassische Punktteilchen behandelt. Dies geschieht im Rahmen der WKB<sup>4</sup>-Methode, die an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt werden soll [Messiah 76, S.208ff]. Damit kann die Dynamik der Kerne auf eine Newtonsche Bewegungsgleichung [Newton 87] der Form

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_I \int d\mathbf{r} \Psi^* \mathcal{H}_0 \Psi \quad (2.11)$$

reduziert werden [Marx 00]. Die Kerne bewegen sich also als klassische Teilchen in einem effektiven, von den Elektronen erzeugten Potential. Quanteneffekte sind nunmehr auf die Elektronen beschränkt. Wir müssen also in dieser Näherung, die sich meist als gerechtfertigt erweist, nur noch die folgende Schrödinger-Gleichung für die Elektronen lösen:

$$\mathcal{H}^{el} \Psi_{R_1, \dots, R_N}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = E_{R_1, \dots, R_N} \Psi_{R_1, \dots, R_N}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2.12)$$

mit

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{el} &= \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{iI} \frac{e^2 Q_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \\ &= \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i v_{ext}(\mathbf{r}_i). \end{aligned} \quad (2.13)$$

In (2.13) wurde die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen durch ein verallgemeinertes Potential  $v_{ext}$  ersetzt. Sowohl die elektronische Wellenfunktion als auch die Energieeigenwerte hängen nun parametrisch von den Kernorten  $\mathbf{R}_I$  ab. Im Gegensatz zur Gesamtwellenfunktion  $\chi$  aus (2.1) ist die Zahl der Freiheitsgrade von  $3N - 6 + 3n$  auf  $3n$  reduziert, was eine erhebliche Erleichterung bei der quantenmechanischen Behandlung des Systems bedeutet. (2.13) ist eine zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für die Elektronen im konstanten Feld der ortsfesten Kerne, deren Dynamik im Rahmen klassischer Newtonscher Mechanik nach (2.11) behandelt werden kann.

Im folgenden Text werden atomare Einheiten statt des Gaußschen Systems gebraucht. Dabei werden Energie- und Längenskala derart transformiert, dass Elementarladung, Elektronenmasse und  $\hbar$  gleich Eins sind. Weitere Erläuterungen dazu finden sich in Anhang A oder [Levine 00, S.375/376]. Der Hamiltonoperator (2.13) lautet damit:

$$\mathcal{H}^{el} = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i v_{ext}(\mathbf{r}_i). \quad (2.14)$$

<sup>4</sup>entwickelt von G. Wentzel, H. A. Kramers und L. Brillouin

## 2.3 Die Theoreme von Hohenberg und Kohn

Wie im Abschnitt 2.1 erwähnt, kann statt der Wellenfunktion ebenfalls die Elektronendichte verwendet werden. Die Äquivalenz dieser Möglichkeiten wurde im Jahr 1964 von Pierre Hohenberg und Walter Kohn bewiesen [Hohenberg 64].

**Das Hohenberg-Kohn-Theorem.** *Die Grundzustandswellenfunktion  $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  und damit alle auf der Elektronenstruktur basierenden Eigenschaften eines Systems von  $n$  wechselwirkenden Elektronen mit nicht entartetem Grundzustand sind eindeutig festgelegt durch die Elektronendichte  $\rho_0(\mathbf{r})$  dieses Zustandes.*

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \Psi_0[\rho_0(\mathbf{r})](\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2.15)$$

$$\rho_0(\mathbf{r}) = n \int \cdots \int |\Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_n \quad (2.16)$$

Dabei sei  $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  schon in antisymmetrisierter und normierter Form gegeben. Es ist also nicht notwendig, die tatsächliche Wellenfunktion eines Systems zu kennen, zur Berechnung beliebiger - auf der Elektronenstruktur basierender - Eigenschaften ist die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho_0(\mathbf{r})$  der Elektronen ausreichend. Wie im Abschnitt 2.1 angedeutet, kann die Zahl der zu betrachtenden Variablen auf drei reduziert werden. Das Problem liegt allerdings darin, dass für viele Observable (z.B. die kinetische Energie) als Funktion der Dichte kein geschlossener Ausdruck bekannt ist.

Die wichtigste Grundlage dieses Theorems bildet das *Variationsprinzip für die Grundzustandswellenfunktion*, welches besagt, dass die Grundzustandswellenfunktion  $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  gerade diejenige Wellenfunktion ist, die das Energiefunktional

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.17)$$

mit

$$\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\mathbf{r} \quad (2.18)$$

minimiert. Ist der Grundzustand nicht entartet, bedeutet das aber, dass für jede Wellenfunktion  $\Psi \neq \Psi_0$  gilt:

$$E[\Psi] > E_0 = E[\Psi_0]. \quad (2.19)$$

Nach (2.14) ist der Hamiltonoperator eindeutig durch das Potential  $v_{ext}(\mathbf{r})$  (im Folgenden nur noch mit  $v(\mathbf{r})$  bezeichnet) und die Zahl der Elektronen  $n$  bestimmt. Die Wellenfunktion des

Grundzustandes ist damit aufgrund des eben erwähnten Variationsprinzips bezüglich des Hamiltonoperators  $\mathcal{H}^{el}$  ebenfalls festgelegt. Sie ist also ein Funktional des externen Potentials. Das Hohenberg-Kohn-Theorem besagt daher mit anderen Worten, dass das externe Potential (also *nicht* das Coulombpotential der Elektronen selbst) durch die Elektronendichte des Grundzustandes determiniert wird.

Die Zahl der Elektronen ist durch die Dichte vorgegeben. Das wird klar, wenn man (2.16) über den gesamten Raum integriert und die Normierung der  $n$ -Teilchenwellenfunktion  $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  beachtet:

$$\int \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n. \quad (2.20)$$

Nun muss noch gezeigt werden, dass auch das Potential  $v(\mathbf{r})$  eindeutig (bis auf eine additive Konstante, die aber im Folgenden vernachlässigt wird) durch die Grundzustandsdichte bestimmt ist. Dazu nehmen wir an, dass es *zwei* Potentiale  $v(\mathbf{r})$  und  $v'(\mathbf{r})$  gäbe, die zur selben Dichte  $\rho(\mathbf{r})$  führten. Im Folgenden wird der Index "0" der Grundzustandsdichte weggelassen, d.h.  $\rho$  ist gleichbedeutend mit  $\rho_0$ .  $\mathcal{H}$  und  $\mathcal{H}'$  seien die Hamiltonoperatoren zu  $v$  bzw.  $v'$ . Weiterhin seien die Grundzustandswellenfunktionen durch  $\Psi$  und  $\Psi'$ , sowie die zugehörigen Energien durch  $E_0$  und  $E'_0$  gegeben. Nach oben erläuterten Variationsprinzip gilt dann:

$$E_0 = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \mathcal{H} | \Psi' \rangle \quad (2.21)$$

$$E'_0 = \langle \Psi' | \mathcal{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \mathcal{H}' | \Psi \rangle. \quad (2.22)$$

Addiert man nun (2.21) und (2.22), so erhält man

$$\begin{aligned} E_0 + E'_0 &< \langle \Psi' | \mathcal{H} | \Psi' \rangle + \langle \Psi | \mathcal{H}' | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi' | \mathcal{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \mathcal{H} - \mathcal{H}' | \Psi' \rangle \\ &\quad + \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \mathcal{H}' - \mathcal{H} | \Psi \rangle \\ 0 &< \langle \Psi' | \mathcal{H} - \mathcal{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi | \mathcal{H}' - \mathcal{H} | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Da sich die Operatoren  $\mathcal{H}$  und  $\mathcal{H}'$  nur im externen Potential unterscheiden, wird aus (2.23):

$$0 < \langle \Psi' | \sum_{i=1}^n (v(\mathbf{r}_i) - v'(\mathbf{r}_i)) | \Psi' \rangle + \langle \Psi | \sum_{i=1}^n (v'(\mathbf{r}_i) - v(\mathbf{r}_i)) | \Psi \rangle. \quad (2.24)$$

Für einen *Einteilchen*-Operatoren  $\mathcal{B}(\mathbf{r}_i)$ , der nur eine Funktion der Koordinaten  $x_i$ ,  $y_i$  und  $z_i$  ist, gilt allgemein [Levine 00, S.423]

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^n \mathcal{B}(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) \mathcal{B}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.25)$$

Damit kann (2.23) folgendermaßen umformuliert werden:

$$0 < \int [\rho'(\mathbf{r})(v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r})(v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}))] d\mathbf{r}. \quad (2.26)$$

Da wir aber angenommen hatten, dass die beiden Dichten gleich seien, also  $\rho(\mathbf{r}) = \rho'(\mathbf{r})$ , verschwindet die rechte Seite von (2.26) und wir erhalten einen Widerspruch:

$$0 < 0. \quad (2.27)$$

Also ist unsere anfängliche Annahme falsch. Das externe Potential, damit der Hamiltonoperator  $\mathcal{H}^{el}$ , die Grundzustandsenergie und andere Eigenschaften des Systems werden eindeutig durch die Dichte  $\rho(\mathbf{r})$  bestimmt. Die Grundzustandsenergie  $E_0$  kann nun als Funktional der Dichte geschrieben werden:

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho]. \quad (2.28)$$

Der Index “ $v$ ” des Energiefunktionals deutet an, dass die Energie vom Potential  $v(\mathbf{r})$  abhängt.  $T[\rho]$  bezeichnet die kinetische Energie der Elektronen (der erste Term in (2.2)),  $V_{ee}[\rho]$  die rein elektronische Coulombenergie (der dritte Term in (2.2)). Leider kann für diese beiden Bestandteile der Energie, zusammengefasst in  $F[\rho]$ , keine praktisch anwendbare Formel angegeben werden. Man benötigt also eine andere Methode, mit der die Energie und auch  $\rho(\mathbf{r})$  selbst berechnet werden kann.

Diese Methode wird begründet in einem weiteren Theorem von Hohenberg und Kohn. Es kann als Folge des obigen Variationsprinzips für die Grundzustandswellenfunktion betrachtet werden.

**Variationsprinzip für die Grundzustandsdichte.** *Für jede Dichtefunktion  $\rho'(\mathbf{r})$ , die für alle  $\mathbf{r}$  die Bedingungen*

$$\int \rho'(\mathbf{r})d\mathbf{r} = n \quad \text{und} \quad (2.29)$$

$$\rho'(\mathbf{r}) \geq 0 \quad (2.30)$$

*erfüllt, gilt*

$$E_0 = E_v[\rho] \leq E_v[\rho'], \quad (2.31)$$

*wobei  $\rho$  die echte Grundzustandsdichte und  $E_v[\cdot]$  das Energiefunktional aus (2.28) ist.*

Dies kann wie folgt bewiesen werden. Man wählt eine beliebige Dichte  $\rho'$  (eine Einschränkung wird später genannt), welche die Bedingungen (2.29) und (2.30) erfüllt. Diese legt nach dem Hohenberg-Kohn-Theorem das externe Potential  $v'$  sowie die zugehörige Wellenfunktion  $\Psi'$  fest. Auf diese Wellenfunktion kann aber das bekannte Variationsprinzip angewendet werden:

$$\langle \Psi' | \mathcal{H}^{el} | \Psi' \rangle \geq E_0 = E_v[\rho] \quad (2.32)$$

Dabei wurde der Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$  der *Grundzustandswellenfunktion* benutzt, d.h. man nutzt  $\Psi'$  als “Testfunktion” für den Hamiltonoperator aus (2.14). Berücksichtigt man, dass kinetische und potentielle Energie Funktionale der Dichte nach (2.28) sind, wird aus der vorigen Gleichung:

$$E_v[\rho'] = \int \rho'(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho'] + V_{ee}[\rho'] \geq E_v[\rho]. \quad \square \quad (2.33)$$

Das Variationsprinzip, nun auf die Elektronendichte ausgeweitet, ermöglicht, durch Minimierung des Energiefunktional einerseits die Grundzustandsenergie, andererseits aber auch die Dichte selbst zu bestimmen. Damit wird die DFT zu einem interessanten Werkzeug für quantenchemische Berechnungen molekularer Eigenschaften.

Allerdings ist noch ein - oben schon kurz erwähnter - Punkt bezüglich der Dichtefunktion  $\rho'(\mathbf{r})$  zu beachten. Die Menge der “Testfunktionen” für das Variationsprinzip muss auf diejenigen Dichten eingeschränkt werden, die auch tatsächlich ein zugehöriges Potential  $v$  besitzen und aus einer antisymmetrischen Wellenfunktion, welche die Schrödinger-Gleichung mit diesem Potential lösen, erzeugt werden können. Solche Dichten nennt man  $v$ -darstellbar. Es zeigt sich, dass nicht alle Dichten  $v$ -darstellbar sind. Bisher haben sich daraus noch keine praktischen Einschränkungen für die DFT ergeben. Desweiteren wurden die Hohenberg-Kohn-Theoreme von Levy so umformuliert, dass die Voraussetzung  $v$ -darstellbarer Dichten entfällt. Eine detaillierte Darstellung dieses Problems findet sich in [Parr 89].

## 2.4 Die Kohn-Sham-Methode

Die Theoreme von Hohenberg und Kohn zeigen, dass es theoretisch möglich ist, mithilfe der Grundzustandsdichte  $\rho(\mathbf{r})$  die Grundzustandsenergie und andere molekulare Eigenschaften zu bestimmen, ohne die Wellenfunktion explizit zu kennen. Allerdings ist bisher unklar, *wie* das Energiefunktional  $E_v[\rho]$  bei gegebener Dichte berechnet werden kann. Einen großen Schritt in diese Richtung bedeutete die Entwicklung der *Methode von Kohn und Sham*, die im Jahr 1965 veröffentlicht wurde [Kohn 65].

Die Methode von Kohn und Sham basiert auf einem fiktiven System *nicht-wechselwirkender* Elektronen, im Folgenden durch den Index “s” gekennzeichnet. Dieses wird zusätzlich zum tatsächlich betrachteten System von  $n$  Elektronen, die allerdings miteinander wechselwirken, eingeführt. Die Verbindung zwischen beiden besteht in der Elektronendichte. Das externe Potential  $v_s(\mathbf{r}_i)$  des fiktiven Systems wird nämlich gerade so gewählt, dass die Grundzustandsdichten  $\rho(\mathbf{r})$  und  $\rho_s(\mathbf{r})$  übereinstimmen. Nach dem Hohenberg-Kohn-Theorem ist das Potential  $v_s(\mathbf{r}_i)$  eindeutig bestimmt, wenn die Dichte bekannt ist. Da die Elektronen nun nicht mehr wechselwirken, ist der Hamiltonoperator  $\mathcal{H}_s$  eine Summe von Einteilchenoperatoren:

$$\mathcal{H}_s = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad (2.34)$$

mit

$$h_i^{KS} \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \quad (2.35)$$

$h_i^{KS}$  wird *Einelektronen-Kohn-Sham-Hamiltonoperator* genannt. Da es sich um einen Einteilchenoperator handelt, ist die Lösung von (2.35) ein Produkt aus Einteilchenwellenfunktionen [Levine 00, Section 6.2], den sogenannten *Kohn-Sham-Orbitalen*  $\theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i)$ . Die Gesamtwellenfunktion  $\Psi_s$  ist die Slater-Determinante der  $\theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i)$ , um die Forderung des Pauli-Prinzips nach Antisymmetrie für Fermionen [Cohen-Tannoud 73, S.1380ff] zu erfüllen.

$$\Psi_s = |\theta_1^{KS} \dots \theta_n^{KS}| \quad (2.36)$$

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (2.37)$$

Die  $\varepsilon_i^{KS}$  sind effektive Einteilchenenergien. Den Kohn-Sham-Orbitalen kommt strenggenommen keine physikalische Bedeutung zu. Dies ist auch nicht notwendig, da wir die Dichte als Basisvariable verwenden. Ebenso können die Einteilchenenergien  $\varepsilon_i^{KS}$  nicht mit dem Energiespektrum des tatsächlichen Systems verglichen werden. Es zeigt sich aber, dass die Energie des höchsten besetzten effektiven Einteilchenzustandes gerade die negative Ionisierungsenergie ist [Perdew 97].

Dem Weg von Kohn und Sham folgend definieren wir zwei neue Größen:

$$\Delta T[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] \quad (2.38)$$

$$\Delta V_{ee}[\rho] \equiv V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.39)$$

Dabei bezeichnet  $r_{12}$  den Abstand zwischen den Punkten  $\mathbf{r}_1$  und  $\mathbf{r}_2$ .  $\Delta T[\rho]$  ist der Unterschied der kinetischen Energie des echten Systems und der nicht-wechselwirkenden Elektronen, wobei beide per definitionem die gleiche Dichte  $\rho = \rho_s$  aufweisen. Das zweite Funktional



$\Delta V_{ee}[\rho]$  ist die Differenz zwischen der elektrostatischen Energie des *quantenmechanischen* Systems und derjenigen potentiellen Energie, die eine *klassische* Ladungsverteilung  $\rho(\mathbf{r})$  hätte. Mit diesen Definitionen wird aus (2.28):

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (2.40)$$

Die genaue Form der Funktionale  $\Delta T[\rho]$  und  $\Delta V_{ee}[\rho]$  ist unbekannt, so wie vorher die kinetische Energie  $T[\rho]$  und die potentielle Energie  $V_{ee}[\rho]$ . Im nächsten Schritt führen wir *die* entscheidende Größe der DFT ein, das sogenannte *Austausch-Korrelations-Energiefunktional*<sup>5</sup>  $E_{xc}[\rho]$ :

$$E_{xc}[\rho] \equiv \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]. \quad (2.41)$$

Nun können wir das Energiefunktional in die endgültige Form bringen:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho]. \quad (2.42)$$

Der Grund für die Einführung von  $E_{xc}[\rho]$  ist, dass sich nun die Energie aufteilt in drei einfache und einen unbekanntem Term, eben das Austausch-Korrelations-Funktional. Dieses ist der Schlüssel zu sehr genauen Rechnungen im Rahmen der DFT. Leider kann es nicht geschlossen angegeben werden - gute Näherungen sind die einzige Lösung. Die wichtigsten werden in den nächsten beiden Kapiteln erläutert.

Bisher sind zwei Punkte noch nicht geklärt. Zum einen ist nicht klar, wie mithilfe der Dichte die ersten drei Terme von (2.42) berechnet werden können (besonders die kinetische Energie  $T_s[\rho]$ ), zum anderen ist die Dichte selbst noch unbekannt. Nehmen wir zur Klärung des ersten Teils an, die Kohn-Sham-Orbitale des nicht-wechselwirkenden Systems seien schon bekannt. Die Elektronendichte *beider* Systeme ist dann gegeben durch:

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2. \quad (2.43)$$

Das fiktive System war ja gerade derart definiert, dass die Dichten übereinstimmen. Nun können die Integrationen in (2.42) leicht ausgeführt werden. Der kinetische Term lautet

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \langle \Psi_s | \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 | \Psi_s \rangle. \quad (2.44)$$

<sup>5</sup> engl. *exchange-correlation energy functional*

Nach der *Slater-Condon-Regel* für Einteilchenoperatoren [Levine 00, S.340/341] kollabiert die Slater-Determinante zu einer Summe über Erwartungswerte einzelner Orbitale, wenn man voraussetzt, dass die Orbitale orthonormal sind:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle \quad (2.45)$$

Kennt man  $E_{xc}[\rho]$ , kann man somit alle Terme des Energiefunktional bestimmen und damit auch die Grundzustandsenergie  $E_0$ .

Noch immer ist allerdings offen, wie die Kohn-Sham-Orbitale gefunden werden können. Dazu benötigen wir das Variationsprinzip für die Grundzustandsdichte (siehe Abschnitt 2.3). Diese minimiert das Energiefunktional, d.h. die erste Variation von (2.42) bezüglich der Dichte, oder, nach (2.43) äquivalent, der Kohn-Sham-Orbitale muss verschwinden:

$$\delta E_v[\{\theta_i^{KS}\}] = 0 \quad (2.46)$$

Um die kinetische Energie wie in (2.45) schreiben zu können, müssen die Kohn-Sham-Orbitale orthonormal bleiben. Um dies sicherzustellen, führt man die Nebenbedingung

$$\int \theta_i^{KS*}(\mathbf{r}) \theta_j^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (2.47)$$

ein. Das zu minimierende Funktional ist also:

$$\Omega[\{\theta_i^{KS}\}] = E_v[\{\theta_i^{KS}\}] - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \int \theta_i^{KS*}(\mathbf{r}) \theta_j^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.48)$$

mit den Lagrange-Multiplikatoren  $\varepsilon_{ij}$ . Die Stationaritätsbedingung für (2.48)

$$\delta \Omega[\{\theta_i^{KS}\}] = 0 \quad (2.49)$$

führt zu dem Satz von  $n$  Gleichungen

$$\begin{aligned} \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v(\mathbf{r}_1) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{xc}(\mathbf{r}_1) \right] \theta_i^{KS}(\mathbf{r}_1) &= \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(\mathbf{r}_1) \\ h_1^{KS} \theta_i^{KS}(\mathbf{r}_1) &= \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(\mathbf{r}_1), \end{aligned} \quad (2.50)$$

wobei das Potential  $v_{xc}(\mathbf{r})$  über die Funktionalableitung

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.51)$$

definiert ist.  $h^{KS}(1)$  entspricht dem Einteilchen-Operator aus (2.35). Eine genaue Herleitung dieser *Kohn-Sham-Gleichungen* findet man in [Parr 89, S.145ff]. Da die Potentiale in (2.50) selbst von der gesuchten Dichte abhängen, muss dieser Satz von Gleichungen selbstkonsistent gelöst werden.

Aus den Kohn-Sham-Gleichungen wird allerdings auch ersichtlich, dass diese Methode nur einen Kompromiss zwischen der praktischen Anwendbarkeit und den ursprünglichen Zielen der DFT bildet. Statt der Elektronendichte als fundamentaler Variable wird nun mit einzelnen Kohn-Sham-Orbitalen gearbeitet. Dies ist notwendig, da die kinetische Energie bisher nicht mit zufriedenstellender Genauigkeit als Funktional der Dichte formuliert werden konnte.

Das Funktional  $E_{xc}[\rho]$  fasst einige unterschiedliche Effekte zusammen. Zunächst natürlich die *kinetische Korrelationsenergie*, d.h. den Unterschied der kinetischen Energie des nicht-wechselwirkenden Systems und des realen Moleküls. Weiterhin die aus der Antisymmetrie der Wellenfunktion resultierende *Austauschenergie* sowie die sogenannte *Coulomb-Korrelationsenergie*, welche mit der Abstoßung der Elektronen untereinander zusammenhängt. Ein weiterer Term ist die *Selbstwechselwirkungskorrektur*<sup>6</sup> (SIC). Sie wird durch die Einführung des klassischen Terms in (2.39) nötig. Dieser enthält für jedes Elektron durch seinen Anteil in  $\rho(\mathbf{r})$  die Wechselwirkung mit sich selbst. Die SIC soll diesen Fehler kompensieren.

Auf den ersten Blick scheint sich das Problem mithilfe der Kohn-Sham-Methode nicht wirklich vereinfacht zu haben, muss man doch die  $n$  Gleichungen (2.50) behandeln. Allerdings sind dies nun  $n$  *Einteilchenprobleme*, deren Lösung wesentlich einfacher ist, als die *eines*  $n$ -Teilchenproblems, von dem wir ausgegangen waren. Das einzige Hindernis ist nun noch das Austausch-Korrelations-Funktional. Wäre dessen exakte Form bekannt, würde die DFT *exakte* Lösungen der Schrödinger-Gleichung zu (2.14) liefern. Leider ist dem nicht so und es müssen angemessene Näherungen für  $E_{xc}[\rho]$  gefunden werden.

## 2.5 Die LDA-Näherung

Da die Gleichungen (2.50) von Kohn und Sham das Austausch-Korrelations-Funktional enthalten, wird zur konkreten Rechnung eine explizite Form dieses Terms benötigt. Die einfachste Näherung, die schon Kohn und Sham im Jahr 1965 einführten und recht gute Ergebnisse

---

<sup>6</sup>*Self-Interaction Correction*

liefert, ist die *lokale Dichtenäherung* LDA<sup>7</sup>.

Hohenberg und Kohn zeigten, dass, solange die Dichte  $\rho(\mathbf{r})$  nur langsam mit dem Ort variiert,  $E_{xc}[\rho]$  in guter Näherung durch

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (2.52)$$

gegeben ist.  $\epsilon_{xc}(\rho)$  ist die Austausch- und Korrelationsenergie pro Elektron in einem homogenen Elektronengas der konstanten Dichte  $\rho$ . Das Potential  $v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r})$  ist die Funktionalableitung von (2.52) bezüglich der  $\rho(\mathbf{r})$ :

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.53)$$

Die selbstkonsistente Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen (2.50) mit dem Potential (2.53) ist die lokale Dichtenäherung von Kohn und Sham (KS-LDA), welche in der Literatur meist einfach *LDA-Methode* genannt wird.

Die Funktion  $\epsilon_{xc}(\rho)$  lässt sich in zwei Anteile aufspalten:

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho). \quad (2.54)$$

Der erste Teil ist die Austauschenergie, der zweite die Korrelationsenergie pro Elektron des homogenen Elektronengases. Es ist weiterhin möglich, eine analytische Form für  $\epsilon_x(\rho)$  anzugeben:

$$\epsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}}. \quad (2.55)$$

Eine Herleitung dieser Gleichung findet sich in [Parr 89, Appendix E]. Mithilfe von Monte-Carlo-Simulationen ermittelten Ceperley und Alder [Ceperley 80] genaue Werte für  $\epsilon_c(\rho)$ , welche dann durch eine analytische Funktion parametrisiert wurden [Vosko 80]. Diese analytische Form kann nun in (2.54) verwendet werden.

Die LDA-Methode wendet nach (2.52) die Ergebnisse für ein homogenes Elektronengas auf infinitesimal kleine Bereiche des inhomogenen Systems mit der Dichte  $\rho(\mathbf{r})$  an. Jeder dieser Bereiche enthält  $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  Elektronen, denen eine Energie  $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  zukommt. Diese Anteile werden schließlich über den gesamten Raum integriert. Tong und Sham wendeten im Jahr 1966 zum ersten Mal diese Prozedur an [Tong 66]. Sie berechneten die Gesamtenergien verschiedener Atome und verglichen die Ergebnisse unterschiedlicher Methoden mit experimentellen Daten. Eine Zusammenfassung ihrer Resultate findet sich in Tabelle 2.1. LDA ist

<sup>7</sup>*Local-Density Approximation*

Atom	LDA	Hartree-Fock	Experiment
He	-2.83	-2.86	-2.90
Li	-7.33	-7.43	-7.48
Ne	-128.12	-128.55	-128.94
Ar	-525.85	-526.82	-527.60

**Tabelle 2.1:** Gesamtenergie in atomaren Einheiten, Vergleich verschiedener Methoden mit dem experimentellen Wert [Parr 89, S.156].

mit guter Genauigkeit anwendbar auf Systeme mit räumlich langsam variierender Dichte, da das Funktional für ein homogenes Elektronengas entwickelt wurde. Es zeigt sich, dass diese Näherung in vielen atomaren und molekularen Systemen sehr erfolgreich ist. Allerdings gibt es auch Fälle, in denen LDA inkorrekte Ergebnisse liefert. Dies tritt insbesondere bei Bindungen über Wasserstoffbrücken auf. Aus diesem Grunde wurden viele weitere Austausch-Korrelations-Funktionale entwickelt.

## 2.6 GGA-Funktionale

Die LDA-Näherung, die auf einem homogenen Elektronengas basiert, liefert gute Ergebnisse für langsam variierende Elektronendichten. Die Idee der GGA<sup>8</sup>-Funktionale besteht nun darin, die Austausch- und Korrelationsenergien nicht mehr nur als Funktional der Dichte selbst, sondern auch deren Gradienten zu schreiben:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (2.56)$$

Wieder ist das Funktional  $E_{xc}^{GGA}[\rho]$  die Summe seiner beiden Anteile:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = E_x^{GGA}[\rho] + E_c^{GGA}[\rho] \quad (2.57)$$

Im Laufe der Jahre wurden viele GGA-Funktionale mithilfe theoretischer Annahmen, z. B. über das asymptotische Verhalten von  $E_x$  und  $E_c$ , und empirischer Werte entwickelt. Insbesondere wasserstoffverbrückte Systeme, die in dieser Arbeit eine große Rolle spielen, konnten mit GGA besser beschrieben werden. Oft verwendet wird z. B. das Austausch-Funktional  $E_x^{GGA}$  von Becke aus dem Jahr 1988 [Becke 88]:

$$E_x^{B88}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] - b \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}} \chi^2}{1 + 6b\chi \sinh^{-1} \chi} d\mathbf{r}, \quad (2.58)$$

<sup>8</sup> engl. *Generalized-Gradient Approximation*

wobei  $\chi \equiv |\nabla\rho|/\rho^{\frac{4}{3}}$  und  $b$  ein empirischer Parameter ist, dessen Wert mittels bekannter Hartree-Fock-Austauschenergien auf 0.0042 festgelegt wurde.

Dieses Funktional für die Austauschenergie kann nun nach (2.57) zu einem beliebigen Funktional für die Korrelationsenergie addiert werden. Häufig wird das Lee-Yang-Parr (LYP)-Funktional [Lee 88] gewählt. Diese mit BLYP bezeichnete Kombination ist in vielen Fällen eine Verbesserung gegenüber der LDA-Näherung und wurde in dieser Arbeit verwendet.

Daneben gibt es noch viele weitere xc-Funktionale. Oft findet z.B. das B3LYP (auch Becke3LYP), ein sogenanntes *Hybrid-Funktional*, Verwendung. Korrelationseffekte werden teilweise durch PW91 (Perdew-Wang 1991) wiedergegeben, ein parameterfreies Funktional. Ebenso keine empirischen Parameter enthält das PBE-Korrelations-Funktional von Perdew, Burke und Ernzerhof. Die neueste Entwicklung sind sogenannte *meta-GGA-Funktionale*, die außer der Dichte  $\rho(\mathbf{r})$  und deren Gradienten noch die *kinetische Energie-Dichte*<sup>9</sup>  $\tau(\mathbf{r})$ , eine Summe über alle besetzten Kohn-Sham-Orbitale, einbezieht [Tao 03].

## 2.7 Ebene Wellen als Basisfunktionen

Im Allgemeinen werden die nach Abschnitt 2.4 bestimmten molekularen Wellenfunktionen mithilfe eines Satzes von Basisfunktionen dargestellt. Dabei gibt es zwei verschiedene Ansätze. Eine Möglichkeit sind *lokalisierte Basen*. Diese werden abgeleitet von atomaren Wellenfunktionen, d.h. sind an den Orten der Kerne zentriert. Meist verwendet man Exponential- oder Gaußfunktionen in Verbindung mit Kugelflächenfunktionen. Derartige Basissätze werden gewöhnlich in Quantenchemie-Programmen eingesetzt.

Daneben gibt es eine weitere Möglichkeit, die ursprünglich aus der Festkörperphysik stammt. Dort muss oft die Periodizität von Kristallstrukturen beachtet werden, was periodische Randbedingungen für alle Funktionen voraussetzt. Da *ebene Wellen* periodisch sind, eignen sie sich in solchen Situationen gut als Basisfunktionen. Das Programmpaket CPMD<sup>10</sup> [CPMD], welches in dieser Arbeit verwendet wurde, arbeitet mit periodischen Randbedingungen und benutzt daher auch ebene Wellen der Form

$$f_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = N \exp [i\mathbf{G}\mathbf{r}] \quad (2.59)$$

als Basis. Die Normierungskonstante  $N$  ist durch  $N = 1/\sqrt{\Omega}$  gegeben, wobei  $\Omega$  das Volumen der Einheitszelle des betrachteten Kristalls ist. Die Vektoren  $\mathbf{G}$  sind reziproke Gittervektoren

<sup>9</sup> definiert als  $\tau(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{besetzt}} \frac{1}{2} |\nabla\theta_i^{KS}(\mathbf{r})|^2$

<sup>10</sup> *Car-Parrinello Molecular Dynamics*

und damit durch die Periodizität des Gitters vorgegeben. Ebene Wellen sind *nicht* lokalisiert, d.h. sie hängen nicht parametrisch von einem Punkt des Raumes ab. Dies macht sie im Sinne der Quantenchemie zu einem “maximal ausgeglichenen” Basissatz. Sie bevorzugen keinen Raumpunkt vor einem anderen. Weiterhin bedeutet dies, dass es keine Probleme mit sogenannten *Pulay-Kräften* gibt [Marx 00, Abschnitt 2.5].

Jede Funktion, welche periodisch in Bezug auf das Raumgitter ist, kann nach ebenen Wellen entwickelt werden.

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} \Psi(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G}\mathbf{r}] \quad (2.60)$$

Der Vektor  $\mathbf{L}$  kann jede Linearkombination der Gittervektoren sein. Nach dem *Bloch'schen Theorem* kann jede Lösung einer Schrödinger-Gleichung mit periodischem Potential als Produkt aus einer Exponentialfunktion und einer Funktion, die ebenfalls periodisch mit dem direkten Gitter ist, geschrieben werden.

$$\begin{aligned} \phi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}] u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \\ u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) &= u_i(\mathbf{r} + \mathbf{L}, \mathbf{k}). \end{aligned} \quad (2.61)$$

$\mathbf{k}$  ist ein Vektor der ersten Brioullinzone und  $i$  ist der Bandindex [Ashcroft 76, S.133ff]. Da das Kohn-Sham-Potential aus (2.35) in einem Kristall diese Periodizität aufweisen muss, lässt sich das Bloch'sche Theorem auf die Kohn-Sham-Orbitale anwenden:

$$\theta_i^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}] u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (2.62)$$

Die periodische Funktion  $u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  kann nun nach (2.60) entwickelt werden:

$$u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k}) \exp[i\mathbf{G}\mathbf{r}]. \quad (2.63)$$

Dies wird nun in (2.62) eingesetzt:

$$\theta_i^{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k}) \exp[i(\mathbf{G} + \mathbf{k})\mathbf{r}]. \quad (2.64)$$

Theoretisch müsste in (2.64) über *alle* reziproken Gittervektoren summiert werden. Dies ist praktisch nicht möglich, man muss also eine Abbruchbedingung einführen. Dabei kann man den Anteil eines Orbitals an der kinetischen Energie des elektronischen Systems benutzen. Dieser ist leicht zu berechnen:

$$\begin{aligned} T_i &= -\frac{1}{2} \langle \theta_i^{KS} | \nabla^2 | \theta_i^{KS} \rangle \\ &= \frac{1}{2\Omega} \sum_{\mathbf{G}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 |c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k})|^2. \end{aligned} \quad (2.65)$$

Da für große Werte von  $\mathbf{G}$  die Koeffizienten  $c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k})$  klein werden, legt man eine *Cutoff-Energie*  $E_c$  fest, welche nur  $\mathbf{G}$ -Vektoren mit

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_c \quad (2.66)$$

zulässt, d.h. nur Beiträge zur kinetischen Energie, die kleiner als  $E_c$  sind, werden herangezogen. In großen und ungeordneten (nichtmetallischen) Systemen ist es weiterhin meist ausreichend, nur *einen* speziellen Wert für  $\mathbf{k}$  zu berücksichtigen, den sogenannten  $\Gamma$ -Punkt  $\mathbf{k} = 0$ . Diese Näherung wird in den folgenden Kapiteln stets angenommen.

## 2.8 Pseudopotentiale

Der Aufwand einer quantenchemischen Rechnung steigt stark mit der Zahl der Elektronen sowie der Größe des verwendeten Basissatzes an. Diese ist bei Verwendung von ebenen Wellen wie in Abschnitt 2.7 beschrieben durch den *Cutoff*  $E_c$  gegeben. Da verschiedene Orbitale orthogonal zueinander sind (siehe (2.47)), weisen sie im Bereich der Kerne starke Oszillationen auf. Wollte man diese mithilfe ebener Wellen gut annähern, so müsste man einen sehr hohen Cutoff wählen, was wiederum zu Lasten der Effizienz ginge. Im Falle der delokalisierten ebenen Wellen ist es auch nicht möglich, größere Basissätze nur im Kernbereich einzusetzen, diese Basisfunktionen behandeln alle Raumpunkte gleich. Lösungsansätze dazu werden unter der Bezeichnung *generalisierte ebene Wellen*<sup>11</sup> [Marx 00, S.41] diskutiert, sollen hier aber nicht weiter beschrieben werden. Eine andere Lösung stellen die sogenannten *Pseudopotentiale* dar.

Die starken Oszillationen der elektronischen Wellenfunktionen treten in der Nähe der Kerne auf, hervorgerufen durch die  $1/r$ -Divergenz des Potentials. Die kernnahen Elektronen schirmen dieses Potential aber gegenüber den Valenzelektronen ab. Da die Elektronen der inneren Schalen andererseits so gut wie nicht an chemischen Bindungen teilnehmen, ist die dieser Methode zugrundeliegende Idee, diese in das Kernpotential einzubeziehen und ein wesentlich flacher verlaufendes *effektives* Potential, das sogenannte Pseudopotential, zu konstruieren. Die Behandlung der Kernelektronen als bloße “Zuschauer” der chemischen Aktivität der Valenzelektronen ist unter der Bezeichnung “frozen core”-Näherung bekannt. Man generiert also ein neues, im Kernbereich weiches Potential, welches *außerhalb* eines gegebenen Radius  $r_c$  möglichst genau die ursprünglichen Valenzwellenfunktionen wiedergeben soll. Die Freiheitsgrade der Kernelektronen gehen nicht mehr in die Rechnung ein. Sie sind vollkommen im

<sup>11</sup> engl. *Generalized Plane Waves*



Pseudopotential absorbiert. Die Schwierigkeit besteht also darin, ein möglichst flaches Potential zu finden, welches auch die Wellenfunktionen der Außenelektronen im Kernbereich flach verlaufen lässt, sie aber für  $r > r_c$  nicht verändert.

Die Qualität eines Pseudopotentials wird durch zwei Eigenschaften bestimmt. Einerseits verlangt man *Transferabilität*, d.h. das Potential muss die Valenzelektronen in verschiedenen chemischen Umgebungen möglichst genau beschreiben. Ein Pseudopotential soll, einmal generiert, auf verschiedenste Systeme anwendbar sein. Andererseits ist *Effizienz* gefordert. Die Valenzwellenfunktionen sollen sehr weich verlaufen, um mit kleinen Basissätzen auszukommen. So ist die Entwicklung eines Pseudopotentials stets eine Suche nach einem guten Kompromiss zwischen den Extremen besonders guter Transferabilität, d.h. auch Genauigkeit, und hoher Effizienz.

Auf der Suche nach guten Pseudopotentialen zeigte sich, dass es zweckmäßig ist, dem Pseudopotential die Eigenschaft der *Normerhaltung* zu geben [Topp 73]. Dies bedeutet, dass die mithilfe des effektiven Potentials errechnete Wellenfunktion dieselbe Ladung im Kernbereich einschließen soll wie die entsprechende All-Elektronen-Wellenfunktion. Im Grunde verlangt man damit, dass das physikalische System außerhalb des Radius  $r_c$  keinen Unterschied zwischen dem ursprünglichen und dem "Pseudo"-System sehen darf. Solche Pseudopotentiale haben allgemein für ein im Ursprung sitzendes Atom die folgende, *nicht-lokale* Form [Fuchs 99]:

$$V^{PP}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = V^{lok}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{m=l} Y_{lm}^*(\theta, \phi) V_l^{nl}(r) \frac{\delta(r - r')}{r^2} Y_{lm}(\theta', \phi'). \quad (2.67)$$

Dabei ist  $V^{lok}(\mathbf{r})$  der lokale Anteil des Potentials,  $V_l^{nl}(r)$  der nicht-lokale Teil, der vom Betrag  $r = |\mathbf{r}|$  des Ortsvektors sowie dem Bahndrehimpuls  $l$  abhängt. Die Kugelflächenfunktionen dienen als Projektor, der den Anteil der Wellenfunktion zu den Bahndrehimpulsquantenzahlen  $l$  und  $m$  herausprojiziert. So ist die Wirkung des Pseudopotentials abhängig vom Zustand, in dem sich das jeweilige Teilchen befindet.

Ähnlich wie bei den Austausch-Korrelations-Funktionalen (siehe Abschnitt 2.6) gibt es auch für den lokalen und nicht-lokalen Teil von (2.67) viele verschiedene Parametrisierungen. Die im Kontext dieser Arbeit verwendete wurde von Gödecker speziell für den Fall ebener Wellen

als Basis entwickelt [Gödecker 96]. Der lokale Teil sieht wie folgt aus:

$$V^{lok}(r) = \frac{-Z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[C_1 + C_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + C_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + C_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^6\right]. \quad (2.68)$$

$Z_{ion}$  bezeichnet die Ionenladung des Kerns, d.h. Kernladung minus Ladung der Kernelektronen, erf die Fehlerfunktion und  $r_{loc}$  die Reichweite des Potentials, gegeben durch erf. Die Konstanten  $C_1$  bis  $C_4$  werden mit All-Elektronen-Referenzrechnungen bestimmt [Pickett 89]. Durch Verwendung solcher Pseudopotentiale kann die Anzahl der ebenen Wellen, die notwendig ist, um physikalisch sinnvolle Valenzwellenfunktionen zu erzeugen, drastisch reduziert werden. Konsequenz ist jedoch, dass die Pseudo-Wellenfunktionen im Kernbereich nicht mehr ihren All-Elektronen-Pendants entsprechen. Dies hat aber nur geringe Auswirkungen auf Kräfte, Geometrie und weitere hauptsächlich auf dem Valenzbereich basierenden Größen.



## 3 Berechnung spektroskopischer Eigenschaften

### 3.1 Allgemeines

Im ersten Kapitel wurde erläutert, welche Methoden zur Berechnung der molekularen Wellenfunktionen und Energien angewendet werden. Obwohl deren Entwicklung eine große Herausforderung der letzten Jahrzehnte darstellte und noch immer weiterbetrieben wird, sind die Ziele quantenchemischer Rechnungen meist nicht die Wellenfunktionen oder Energien, sondern andere physikalische Eigenschaften, die einer experimentellen Messung direkt zugänglich sind. Dabei handelt es sich oft um die Antwort eines Systems auf ein äußeres magnetisches oder elektrisches Feld oder auch eine Kombination verschiedener Störungen.

In dieser Arbeit unterscheiden wir zwei verschiedene Arten physikalischer Eigenschaften nach der Methode ihrer Berechnung. Der Ausgangspunkt ist allerdings stets die Lösung der Schrödinger-Gleichung für das ungestörte System.

- Einerseits werden *Grundzustandseigenschaften* betrachtet, d.h. Eigenschaften, die direkt aus der Grundzustandswellenfunktion (bzw. der Grundzustandsdichte) hervorgehen (siehe Abschnitt 3.2). Dazu gehören Multipolmomente, Elektronen- und Spindichte am Kernort, mit denen z. B. Hyperfeinkopplungskonstanten für EPR<sup>1</sup>-Spektren berechnet werden können. Eine weitere solche Größe sind elektrische Feldgradienten (EFG), die in dieser Arbeit eine große Rolle spielen (siehe Abschnitt 3.2.3).
- Andere Eigenschaften, wie z. B. die chemischen Verschiebungen in der NMR<sup>2</sup> (siehe Abschnitt 3.3.2), elektrische Polarisierbarkeit und magnetische Suszeptibilität, stellen Antworten des Systems auf äußere Störungen dar. Die Berechnung solcher Werte verlangt eine störungstheoretische Behandlung des Grundzustandes (siehe Abschnitt 3.3). Diese Eigenschaften resultieren gerade aus kleinen Änderungen der Wellenfunktion durch die Störung.

---

<sup>1</sup>*Electron Paramagnetic Resonance*

<sup>2</sup>*Nuclear Magnetic Resonance*

Daneben gibt es noch andere Kategorien von Eigenschaften, beispielsweise solche, die mehr als einen elektronischen Zustand betreffen (z. B. optische Übergangsenergien). Sie werden allerdings in dieser Arbeit nicht weiter behandelt [Kutzelnigg 89].

## 3.2 Grundzustandseigenschaften

### 3.2.1 Elektrische Quadrupolkopplung

Bisher haben wir uns mit der Bestimmung der elektronischen Wellenfunktion beschäftigt. Die Kerne wurden im Zuge der Born-Oppenheimer-Näherung absepariert. Spektroskopisch zugänglich, besonders im Rahmen der NMR, sind aber Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Kernen. Ein typisches Beispiel ist die sogenannte *chemische Verschiebung* der NMR (siehe Abschnitt 3.3.2). Diese resultiert aus der Wechselwirkung des Kernspins mit einem Magnetfeld, das sich aus einem externen und einem vom elektronischen System induzierten Feld zusammensetzt. Zur Berechnung dieses Effektes ist allerdings Störungstheorie notwendig (siehe Abschnitt 3.3.2). Etwas einfacher zu berechnen sind Grundzustandseigenschaften, da sie direkt aus der Grundzustandswellenfunktion bzw. -dichte hervorgehen. Solche sind z. B. Gradienten des elektrischen Feldes. Auch diese können mit dem Spin  $I$  eines Kerns wechselwirken, sofern dieser größer als  $1/2$  ist, d.h. der Kern ein Quadrupolmoment besitzt.

Die klassische Multipolentwicklung der Energie einer Ladungsverteilung  $\rho_k(\mathbf{r})$ , hier die Ladung des Kerns, in einem *externen* Potential  $V(\mathbf{r})$ , gegeben durch die Elektronen und alle *anderen* Kerne, sieht wie folgt aus [Jackson 75]:

$$\begin{aligned} E &= V(0) \int \rho_k d\tau + \sum_i V_i \int x_i \rho_k d\tau + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} V_{ij} \int x_i x_j \rho_k d\tau + \dots \\ &= E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \\ &= \text{Monopolterm} + \text{Dipolterm} + \text{Quadrupolterm} + \dots \end{aligned} \quad (3.1)$$

mit  $i, j = 1, 2, 3$  und

$$V_i \equiv \left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_{r=0}, \quad V_{ij} \equiv \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{r=0}. \quad (3.2)$$

Der Kern befinde sich im Ursprung des Koordinatensystems. Der Monopolterm ist eine konstante Energieverschiebung des gesamten Spektrums und tritt daher experimentell nicht in Erscheinung. Der Dipolterm verschwindet, da der Kern eine definierte Parität besitzt, also

$$\mathcal{P}\Psi_{Kern}(\mathbf{r}) = \Psi_{Kern}(-\mathbf{r}) = \pm \Psi_{Kern}(\mathbf{r}) \quad \rightarrow \quad \rho_k(-\mathbf{r}) = \rho_k(\mathbf{r}). \quad (3.3)$$

$\mathcal{P}$  ist der Paritätsoperator. Für das Dipolmoment muss also gelten:

$$\int (-x_i)\rho_k d\tau = \int x_i\rho_k d\tau = 0. \quad (3.4)$$

Es bleibt also der Quadrupolterm, der tatsächlich einen messbaren Effekt auf die Energie hat. Zunächst definieren wir den spurlosen *Quadrupolmoment-Tensor* [Nolting 90, S.83ff]:

$$Q_{ij} = \int (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2)\rho_k d\tau. \quad (3.5)$$

Damit schreibt sich die Quadrupolenergie, also der dritte Term in (3.1):

$$E^{(2)} = \frac{1}{6} \sum_{i,j} (V_{ij} Q_{ij} + V_{ij} \delta_{ij} \int r^2 \rho_k d\tau). \quad (3.6)$$

Die Laplace-Gleichung für das externe Potential  $V(\mathbf{r})$  lautet:

$$\Delta V(\mathbf{r}) = -4\pi\rho_{ext}(\mathbf{r}). \quad (3.7)$$

Hier ist die Ladungsdichte  $\rho_{ext}(\mathbf{r})$  *nicht* die Dichte des Kerns, sondern die der externen Ladungen. Da sich die Definitionen in (3.2) stets auf den Kernort beziehen, werten wir die Laplace-Gleichung auch dort aus:

$$\Delta V(0) = \sum_i V_{ii} = -4\pi\rho_{ext}(0). \quad (3.8)$$

Der einzige Beitrag zur Ladungsdichte am Kernort kommt von den *s*-Orbitalen des betrachteten Atoms. Diese sind allerdings in guter Näherung isotrop und verursachen daher nur eine additive Konstante zur Energie, die experimentell nicht beobachtet wird. Dies sieht man auch daran, dass der zweite Term in (3.6) nicht von der Orientierung des Kerns abhängt, was sich bei der quantenmechanischen Behandlung als Abhängigkeit von der magnetischen Quantenzahl bemerkbar machen würde. Diese Abhängigkeit ist aber Voraussetzung für eine Messung in der NMR. Daher muß dieser Term nicht weiter beachtet werden, was wir formal dadurch erreichen, dass wir  $\rho_{ext}(0) = 0$  setzen. Damit ist der endgültige Ausdruck für die Quadrupolenergie gefunden:

$$E^{(2)} = \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij}. \quad (3.9)$$

In Bezug auf den Quadrupoltensor (3.5) ist in dieser klassischen Betrachtungsweise noch ein weiterer Schritt möglich. Der Kern besteht aus Nukleonen, die nun als Punktteilchen angesehen werden. Damit bekommt die Kernladungsdichte eine sehr einfache Form:

$$\rho_k(\mathbf{r}) = \sum_{\text{Protonen}} \delta(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}). \quad (3.10)$$

Es wird nur über die Protonen (mit den Ortsvektoren  $\mathbf{r}_p$ ) summiert, da die Neutronen ungeladen sind. Diese Ladungsdichte wird nun in (3.5) eingesetzt:

$$\begin{aligned}
 Q_{ij} &= \int (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) \rho_k d\tau \\
 &= \sum_{\text{Protonen}} \int (3x_i x_j - \delta_{ij} r^2) \delta(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}) d\tau \\
 &= \sum_{\text{Protonen}} (3x_{ip} x_{jp} - \delta_{ij} r_p^2). \tag{3.11}
 \end{aligned}$$

Dies ist also der klassische Ausdruck für den Quadrupoltensor eines Systems aus geladenen Punktteilchen. Wie üblich kann daraus der entsprechende quantenmechanische Operator durch Ersetzen der klassischen Variablen durch Operatoren gefunden werden:

$$Q_{ij}^{Op} \equiv \mathcal{Q}_{ij} = \sum_p (3\hat{x}_{ip} \hat{x}_{jp} - \delta_{ij} \hat{r}_p^2). \tag{3.12}$$

Die Summe über  $p$  ist gleichbedeutend mit der Summe über die Protonen. Buchstaben mit Dach ( $\hat{x}$ ) sollen ebenso Operatoren symbolisieren wie kalligraphische Zeichen (z. B.  $\mathcal{H}$ ). Der elektrischen Quadrupolenergie entspricht im quantenmechanischen Sinne der folgende Hamiltonoperator:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} \mathcal{Q}_{ij} = \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} \sum_p (3\hat{x}_{ip} \hat{x}_{jp} - \delta_{ij} \hat{r}_p^2). \tag{3.13}$$

In der NMR werden stets Übergänge bezüglich der magnetischen Quantenzahl betrachtet, d.h.  $m \rightarrow m'$  mit  $\Delta m = \pm 1$ . Es werden also Spinflips der Kerne angeregt. Dazu wäre es sinnvoll, den Hamiltonoperator (3.13) nicht als Funktion der Orte, sondern der Spinoperatoren  $\mathcal{I}_i$  bzw.  $\mathcal{I}^2$  zu schreiben. Dies geschieht durch Anwendung des *Wigner-Eckart-Theorems* (siehe Anhang B oder [Grawert 69, S.242/243]). Der Kern befinde sich in einem Zustand, der durch  $|Im\alpha\rangle$ , also den Gesamtdrehimpuls  $I$ , die magnetische Quantenzahl  $m$  mit  $-I \leq m \leq +I$  sowie andere Quantenzahlen, zusammengefasst in  $\alpha$ , beschrieben wird. Die mit  $\alpha$  verknüpften Operatoren kommutieren allesamt mit  $\mathcal{I}^2$  und  $\mathcal{I}_3$ . Es gilt also:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{I}_3 |Im\alpha\rangle &= m |Im\alpha\rangle \\
 \mathcal{I}^2 |Im\alpha\rangle &= I(I+1) |Im\alpha\rangle. \tag{3.14}
 \end{aligned}$$

Wir können nun das Matrixelement des Operators  $\mathcal{Q}_{ij}$  bezüglich der Zustände  $|Im\alpha\rangle$  nach

dem Wigner-Eckart-Theorem wie folgt darstellen:

$$\begin{aligned}\langle Im\alpha | \mathcal{Q}_{ij} | Im'\alpha \rangle &= \langle Im\alpha | \sum_p (3\hat{x}_{ip}\hat{x}_{jp} - \delta_{ij}\hat{r}_p^2) | Im'\alpha \rangle \\ &= \langle Im\alpha | 3\frac{(\mathcal{I}_i\mathcal{I}_j + \mathcal{I}_j\mathcal{I}_i)}{2} - \delta_{ij}\mathcal{I}^2 | Im'\alpha \rangle C.\end{aligned}\quad (3.15)$$

Die Summe über die Protonen verschwindet, da  $I$  der *Gesamtdrehimpuls* ist, d.h. schon die Summe über die Drehimpulse der Protonen enthält. Das sogenannte *reduzierte Matrixelement*  $C$  ist eine Konstante für verschiedene Werte von  $m$ ,  $i$  und  $j$ . Diese Konstante können wir bestimmen, indem wir das Matrixelement mit  $m = m' = I$  und  $i = j = 3$  betrachten:

$$\begin{aligned}\langle II\alpha | \sum_p (3\hat{x}_{3p}^2 - \hat{r}_p^2) | II\alpha \rangle &= C \langle II\alpha | 3\mathcal{I}_3^2 - \mathcal{I}^2 | II\alpha \rangle \\ &= C I(2I - 1).\end{aligned}\quad (3.16)$$

Definieren wir nun das *Quadrupolmoment*  $Q$  des Kerns

$$Q \equiv \langle II\alpha | \sum_p (3\hat{x}_{3p}^2 - \hat{r}_p^2) | II\alpha \rangle \quad (3.17)$$

so finden wir für die Konstante  $C$ :

$$C = \frac{Q}{I(2I - 1)}.\quad (3.18)$$

Da sich die Quantenzahlen  $I$  und  $\alpha$  während eines NMR-Experiments nicht ändern, können wir uns auf einen Satz von Zuständen  $|Im\alpha\rangle$  zu festem  $I$  und  $\alpha$  beschränken. Der Hamiltonoperator  $\mathcal{H}_Q$  aus (3.13) lässt sich also umformulieren:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{Q}{6I(2I - 1)} \sum_{ij} V_{ij} \left[ 3\frac{\mathcal{I}_i\mathcal{I}_j + \mathcal{I}_j\mathcal{I}_i}{2} - \delta_{ij}\mathcal{I}^2 \right]. \quad (3.19)$$

Dieser Ausdruck kann noch vereinfacht werden, indem man sich ins Hauptachsensystem des Tensors  $V_{ij}$  begibt, also  $V_{ij} = 0$  für  $i \neq j$ , und die Laplace-Gleichung (3.8)  $\sum_i V_{ii} = 0$  verwendet:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{Q}{4I(2I - 1)} [V_{33}(3\mathcal{I}_3^2 - \mathcal{I}^2) + (V_{11} - V_{22})(\mathcal{I}_1^2 - \mathcal{I}_2^2)]. \quad (3.20)$$

Es werden also nur zwei Parameter benötigt, um (3.20) zu charakterisieren:  $V_{33}$  und  $V_{11} - V_{22}$ . Üblicherweise definiert man daher zwei Parameter, den *Feldgradienten*  $q$  und den *Asymmetrieparameter*  $\eta$ :

$$\begin{aligned}q &= V_{33} \\ \eta &= \frac{V_{11} - V_{22}}{V_{33}}.\end{aligned}\quad (3.21)$$



Per Konvention sind die Achsen des Koordinatensystems dabei so gelegt, dass  $|V_{33}| \geq |V_{11}| \geq |V_{22}|$ .

### 3.2.2 Quadrupolkopplung im starken Magnetfeld

Nach der Herleitung des Hamiltonoperators  $\mathcal{H}_Q$  für die elektrische Quadrupolkopplung soll nun die für diese Arbeit wichtige Anwendung desselben auf einen Kern im starken äußeren Magnetfeld erläutert werden. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass das elektrische Feld Zylindersymmetrie aufweist, also  $V_{11} = V_{22}$ . Damit verschwindet der zweite Term in (3.20) und der Hamiltonoperator lautet:

$$\mathcal{H} = -\gamma_n H_0 \mathcal{I}_{3'} + \frac{qQ}{4I(2I-1)} (3\mathcal{I}_3^2 - \mathcal{I}^2). \quad (3.22)$$

Der erste Term ist die gewöhnliche Zeeman-Wechselwirkung des Kernspins mit dem Magnetfeld  $H_0$  [Grawert 69, S.322ff].  $\gamma_n$  ist das *gyromagnetische Verhältnis* des betrachteten Kerns. Das äußere Magnetfeld sei in  $3'$ -Richtung angelegt. Im Allgemeinen unterscheiden sich das gestrichene und das ungestrichene Koordinatensystem. Ersteres ist durch die Richtung von  $H_0$  gegeben, das ungestrichene allerdings durch das Hauptachsensystem des Feldgradiententensors. Da das äußere Feld groß sein soll, sind die Kernspins entlang der  $3'$ -Achse quantisiert. Die Quadrupolwechselwirkung wird nun als Störung behandelt, d.h. die Änderung der Energie durch  $\mathcal{H}_Q$  ist in erster Näherung der Erwartungswert der ungestörten Zustände  $|Im\alpha\rangle \equiv |m\rangle$  (die Quantenzahlen  $I$  und  $\alpha$  ändern sich nicht und werden daher weggelassen) mit  $\mathcal{H}_Q$ . Dazu müssen zunächst die Drehimpulsoperatoren des ungestrichenen Systems im System des Magnetfeldes bestimmt werden. Wählen wir die Koordinatensysteme so, dass die  $1'$ -Achse in der durch  $3$  und  $3'$  aufgespannten Ebene liegt (siehe Abbildung 3.1), ergibt sich

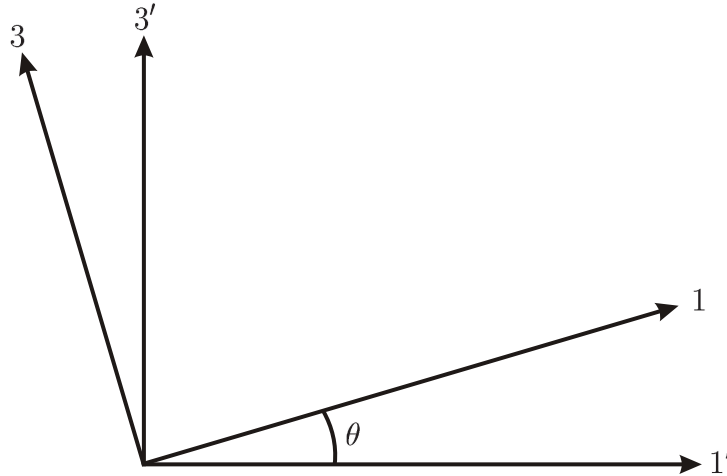
$$\mathcal{I}_3 = \mathcal{I}_{3'} \cos \theta + \mathcal{I}_{1'} \sin \theta. \quad (3.23)$$

Setzen wir (3.23) in (3.22) ein, finden wir

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\gamma_n H_0 \mathcal{I}_{3'} + \frac{qQ}{4I(2I-1)} [3\mathcal{I}_3^2 \cos^2 \theta + 3\mathcal{I}_{1'}^2 \sin^2 \theta \\ & + 3(\mathcal{I}_{3'} \mathcal{I}_{1'} + \mathcal{I}_{1'} \mathcal{I}_{3'}) \sin \theta \cos \theta - \mathcal{I}^2]. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Um diesen Ausdruck weiter vereinfachen zu können, werden die *Leiteroperatoren*  $\mathcal{I}_+$  und  $\mathcal{I}_-$  eingeführt:

$$\mathcal{I}_\pm \equiv \mathcal{I}_{1'} \pm i\mathcal{I}_{2'} \quad (3.25)$$



**Abbildung 3.1:** Achsen 3, 3', 1 und 1' der in der Rechnung verwendeten Koordinatensysteme.

Umgekehrt erhalten wir  $\mathcal{I}_{1'}$  und  $\mathcal{I}_{2'}$  aus

$$\begin{aligned}\mathcal{I}_{1'} &= \frac{1}{2} (\mathcal{I}_+ + \mathcal{I}_-) \\ \mathcal{I}_{2'} &= \frac{1}{2i} (\mathcal{I}_+ - \mathcal{I}_-).\end{aligned}\quad (3.26)$$

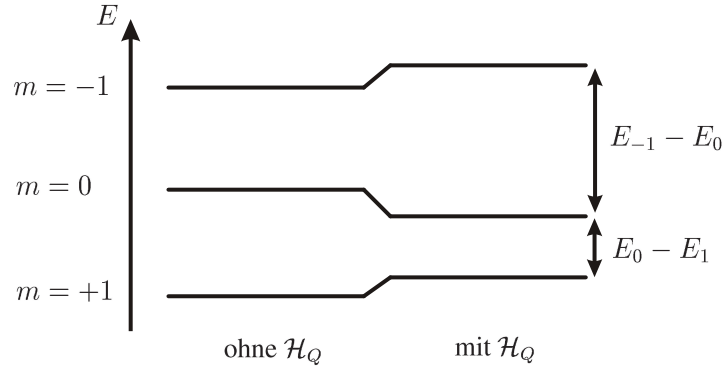
Die Leiteroperatoren haben folgende Eigenschaften [Grawert 69, S.57]:

$$\mathcal{I}_{3'}(\mathcal{I}_{\pm}|m\rangle) = (m \pm 1)(\mathcal{I}_{\pm}|m\rangle). \quad (3.27)$$

Das bedeutet, dass  $\mathcal{I}_{\pm}|m\rangle \propto |m \pm 1\rangle$  und somit bei der Bildung des Erwartungswertes  $\langle m|\mathcal{H}|m\rangle$  die gemischten Terme herausfallen. Dies sehen wir sofort, wenn wir (3.26) benutzen und beachten, dass Zustände zu verschiedenen magnetischen Quantenzahlen  $m$  orthogonal sind. Ebenso zeigen wir mithilfe von (3.26) leicht:

$$\begin{aligned}\langle m|\mathcal{I}_{1'}^2|m\rangle &= \langle m|\mathcal{I}_{2'}^2|m\rangle = \frac{1}{2}\langle m|\mathcal{I}^2 - \mathcal{I}_{3'}^2|m\rangle \\ &= \frac{1}{2}[I(I+1) - m^2].\end{aligned}\quad (3.28)$$

Im vorletzten Schritt wurde  $\mathcal{I}^2 = \mathcal{I}_{1'} + \mathcal{I}_{2'} + \mathcal{I}_{3'}$  verwendet und im letzten die Tatsache, dass die Zustände  $|m\rangle$  Eigenzustände von  $\mathcal{I}^2$  und  $\mathcal{I}_{3'}$  sind (siehe (3.14), nur haben hier die gestrichelten Operatoren die Rolle der dort ungestrichelten übernommen). Setzen wir schließlich alles in (3.24) ein und berechnen die Energie im Zustand  $|m\rangle$  als  $\langle m|\mathcal{H}|m\rangle$ , so ist diese durch folgende



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung der Verschiebung der Zustände durch die Quadrupolkopplung für einen Kern mit  $I = 1$ .

Gleichung gegeben:

$$\begin{aligned} E_m &= -\gamma_n H_0 m + \frac{qQ}{4I(2I-1)} \left( \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) [3m^2 - I(I+1)] \\ &= -Am + B[3m^2 - I(I+1)] \end{aligned} \quad (3.29)$$

Zur Vereinfachung wurden Konstanten  $A$  und  $B$  eingeführt. Im NMR-Experiment finden Übergänge mit  $\Delta m = \pm 1$  statt. Für einen Kern mit  $I = 1$  sind die sichtbaren Energiedifferenzen also  $|E_{-1} - E_0|$  und  $|E_0 - E_1|$ . Diese betragen:

$$\begin{aligned} |E_{-1} - E_0| &= |A + 3B| \\ |E_0 - E_1| &= |A - 3B|. \end{aligned} \quad (3.30)$$

In Abbildung 3.2 sind die Verschiebungen der Zustände und die Übergänge schematisch dargestellt. Der Abstand der beiden Übergänge im Energiespektrum beträgt:

$$\Delta E = 6B = \frac{3}{2} \frac{qQ}{I(2I-1)} \left( \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right). \quad (3.31)$$

Im allgemeinen Fall, d.h. für  $\eta \neq 0$ , ergibt sich [Schmidt-Rohr 94, S.49ff]:

$$\Delta E = \frac{3}{2} \frac{qQ}{I(2I-1)} \cdot \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos(2\phi)), \quad (3.32)$$

wobei  $(\theta, \phi)$  der Polar- bzw. Azimutwinkel des Magnetfeldes  $H_0$  im Hauptachsensystem des Gradiententensors ist.

(3.31) bzw. (3.32) setzt voraus, dass man sowohl den Gradienten des elektrischen Feldes als auch das Quadrupolmoment des Kerns kennt. Zur theoretischen Berechnung des Quadrupol-

momentes benötigt man die Kernwellenfunktion. Da diese nur in sehr grober Näherung angegeben werden kann, bedient man sich an dieser Stelle des experimentellen Wertes. Der Feldgradient der externen Ladungen kann allerdings mithilfe von Elektronenstrukturrechnungen bestimmt werden. Dies wird im folgenden Kapitel erläutert.

### 3.2.3 Elektrische Feldgradienten

Die Wechselwirkung eines Kerns mit dem elektrischen Feld externer Quellen geschieht, wie im Abschnitt 3.2.1 erläutert, hauptsächlich über die Quadrupolkopplung. Diese hängt von zwei Größen ab (siehe (3.9)): dem Quadrupolmoment des Kerns und dem Feldgradienten des elektrischen Feldes. Das Quadrupolmoment ist eine Konstante, die experimentell gut vermessen werden kann. Dagegen hängt der Feldgradient stark von der Umgebung des Kerns ab. Schließlich wechselwirkt der Kern nicht mit seinem eigenen Feld, sondern mit dem aller anderen Ladungen. Somit können durch die Messung der Quadrupolenergie wertvolle Informationen über die chemische Umgebung eines Kerns gewonnen werden.

Der Feldgradient ist eine Grundzustandseigenschaft, die aus der Grundzustandsdichte  $\rho(\mathbf{r})$  berechnet werden kann. Ist diese mithilfe der Methoden aus Kapitel 2 bestimmt, kennt man damit auch die Ladungsdichte des Systems. Beide unterscheiden sich nur um den Faktor der Elektronenladung. Wir machen im Folgenden daher keinen Unterschied zwischen Wahrscheinlichkeitsdichte und Ladungsdichte der Elektronen. Weitere externe Ladungsträger sind natürlich andere Kerne. Wir setzen also

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{Elektronen}}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{Kerne}}(\mathbf{r}). \quad (3.33)$$

Da alle Berechnung in dieser Arbeit mit periodischen Randbedingungen erfolgen, muss auch die Ladungsdichte  $\rho(\mathbf{r})$  diese erfüllen. Somit können wir sie wie im Abschnitt 2.7 beschrieben nach ebenen Wellen entwickeln:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G}\mathbf{r}] \quad (3.34)$$

Arbeitet man nun mit der Dichte  $\rho(\mathbf{G})$  im reziproken statt mit  $\rho(\mathbf{r})$  im direkten Raum, ergeben sich einige Vereinfachungen. So sind z.B. Differentiationen bezüglich  $\mathbf{r}$  durch einfache Multiplikationen der reziproken Dichte mit  $\mathbf{G}$  darstellbar. Am Ende wird das Ergebnis durch eine inverse Fouriertransformation in den direkten Raum überführt - eine numerische Standardoperation.

Wir starten mit der Laplace-Gleichung für die Ladungsdichte  $\rho(\mathbf{r})$  [Jackson 75, S.38ff]:

$$\Delta V(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r}). \quad (3.35)$$

Da auch das Potential  $V(\mathbf{r})$  die Periodizität des Gitters hat, können wir beide Seiten der Gleichung in ebene Wellen entwickeln:

$$\Delta_r \sum_{\mathbf{G}} V(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G}\mathbf{r}] = -4\pi \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G}\mathbf{r}]. \quad (3.36)$$

Der Index  $r$  am Laplace-Operator soll andeuten, dass er *nur* auf Ortsvariablen wirkt. Wir können daher die Ableitungen in die Summe hineinziehen und auf die exp-Funktionen wirken lassen. Damit ergibt sich:

$$\sum_{\mathbf{G}} -G^2 V(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G}\mathbf{r}] = -4\pi \sum_{\mathbf{G}} \rho(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G}\mathbf{r}]. \quad (3.37)$$

Da ebene Wellen einen vollständigen und orthogonalen Basissatz bilden, können wir die Summen komponentenweise vergleichen. Die Laplace-Gleichung im reziproken Raum lautet also:

$$V(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{G^2} \rho(\mathbf{G}). \quad (3.38)$$

Die gesuchte Größe ist der Gradient des elektrischen Feldes, also

$$V_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 V(\mathbf{r})}{\partial x_i \partial x_j}. \quad (3.39)$$

Ersetzt man nun das Potential wieder durch seine Entwicklung nach ebenen Wellen und  $V(\mathbf{G})$  wiederum durch (3.38), so findet man den elektrischen Feldgradienten im reziproken Raum:

$$\begin{aligned} V_{ij}(\mathbf{r}) &= \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \sum_{\mathbf{G}} \frac{4\pi}{G^2} \rho(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G}\mathbf{r}] \\ &= - \sum_{\mathbf{G}} \underbrace{\frac{4\pi}{G^2} \rho(\mathbf{G}) G_i G_j}_{\equiv V_{ij}(\mathbf{G})} \exp[i\mathbf{G}\mathbf{r}]. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Im reziproken Raum können wir also den Gradienten des elektrischen Feldes

$$V_{ij}(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{G^2} \rho(\mathbf{G}) G_i G_j \quad (3.41)$$

einfach durch Multiplikation der entsprechenden Komponenten der reziproken Gittervektoren mit dem Potential erzeugen. Die Gradienten am jeweiligen Kernort  $\mathbf{r}_k$  (im Abschnitt 3.2.1 hatten wir  $\mathbf{r}_k = 0$  gesetzt) bekommen wir durch Summation über alle  $\mathbf{G}$  mit dem entsprechenden Phasenfaktor:

$$V_{ij}(\mathbf{r}_k) = - \sum_{\mathbf{G}} V_{ij}(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_k]. \quad (3.42)$$

### 3.2.4 Spin-Dipol-Kopplung

Es zeigt sich, dass mithilfe von (3.41) noch eine weitere spektroskopische Grundzustandseigenschaft berechnet werden kann. Tauscht man die Elektronendichte  $\rho$  gegen die Spindichte

$$\rho^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}) = \rho^{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho^{\downarrow}(\mathbf{r}), \quad (3.43)$$

wobei  $\rho^{\uparrow}$  bzw.  $\rho^{\downarrow}$  die Dichte der Elektronen mit Spin  $+1/2$  bzw.  $-1/2$  ist, so erhält man den sogenannten *anisotropen Hyperfein-Tensor*  $A_{ij}$ . Er beschreibt die Kopplung des Kernspins  $I$  mit dem effektiven Spin der ihn umgebenden Elektronen.

Zur Herleitung betrachten wir die Energie eines klassischen magnetischen Dipols  $\mathbf{m}_k$  (der Kernspin) im Feld  $\mathbf{B}$  eines anderen Dipols  $\mathbf{m}_e$  (der Elektronenspin). Der Dipol  $\mathbf{m}_k$  befinde sich am Ort  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{m}_e$  am Ort  $\mathbf{r}'$ . Nach [Nolting 90, S.174ff] ist die Energie des Dipols  $\mathbf{m}_k$ :

$$E = -\mathbf{B}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{m}_k. \quad (3.44)$$

Das Dipolfeld  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$  können wir nun wie folgt schreiben:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{3((\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{m}_e)(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^5} - \frac{\mathbf{m}_e}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \quad (3.45)$$

Damit wird aus (3.44):

$$E = -B_j m_{kj} = -m_{ei} \left[ \frac{3(r_i - r'_i)(r_j - r'_j)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^5} - \frac{\delta_{ij}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \right] m_{kj}. \quad (3.46)$$

Über doppelte Indizes wird summiert. Diese Formel gilt für ein einzelnes punktförmiges Elektron bei  $\mathbf{r}'$ . Bei der quantenmechanischen Behandlung tritt nun die Spindichte als Verteilung von Elektronenspin im Raum an die Stelle des Elektrons. Die Größe  $d^3r \rho^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r})$  ist die Wahrscheinlichkeit, im Volumenelement  $d^3r$  um  $\mathbf{r}$  ein ungepaartes Elektron anzutreffen. Wir integrieren also (3.46) über den ganzen Raum und gewichten jedes Raumelement mit der entsprechenden Spindichte:

$$E = -m_{ei} \int d^3r' \rho^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}') \left[ \frac{3(r_i - r'_i)(r_j - r'_j)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^5} - \frac{\delta_{ij}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \right] m_{kj}. \quad (3.47)$$

An dieser Stelle führen wir den *anisotropen Hyperfein-Tensor*  $A_{ij}$  ein:

$$\begin{aligned} A_{ij}(\mathbf{r}) &= \int d^3r' \rho^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}') \left[ \frac{3(r_i - r'_i)(r_j - r'_j)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^5} - \frac{\delta_{ij}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \right] \\ &= \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \int d^3r' \rho^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Die letzte Gleichung entspricht dem Gradienten des elektrischen Feldes, wenn man die Spindichte durch die Gesamtdichte  $\rho(\mathbf{r}')$  ersetzt. Transformiert man (3.48) in den reziproken Raum, d.h. man berechnet die Fouriertransformierte  $\tilde{A}_{ij}(\mathbf{G})$ , so findet man:

$$\tilde{A}_{ij}(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{G^2} \rho^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{G}) G_i G_j. \quad (3.49)$$

Dies entspricht wiederum (3.41). Die Energie (3.47) kann somit als

$$E = -m_{ei} A_{ij} m_{kj} = -\mathbf{m}_e \mathbf{A} \mathbf{m}_k \quad (3.50)$$

geschrieben werden. Im quantenmechanischen Fall müssen die klassischen Dipolmomente  $\mathbf{m}$  durch Spinoperatoren ersetzt werden:

$$\mathbf{m}_e \rightarrow -g_e \mu_e \mathcal{S}, \quad \mathbf{m}_k \rightarrow g_k \mu_k \mathcal{I}. \quad (3.51)$$

Dabei sind  $g_{e/k}$  die *g-Faktoren* der Teilchen,  $\mu_e$  ist das *Bohrsche Magneton*,  $\mu_k$  das *Kernmagneton* und  $\mathcal{S}$  bzw.  $\mathcal{I}$  ist der entsprechende Spinoperator. Der Hamiltonoperator der anisotropen Hyperfeinkopplung hat damit folgende Form [Schweiger 01, S.29ff]:

$$\mathcal{H}_{HF} = g_e g_k \mu_e \mu_k \mathcal{S} \mathbf{A} \mathcal{I}. \quad (3.52)$$

### 3.3 Behandlung äußerer Störungen

#### 3.3.1 Allgemeines

Im letzten Kapitel haben wir *Grundzustandseigenschaften* behandelt, die sich direkt aus der Wellenfunktion oder Dichte des Grundzustands berechnen lassen. Wie im Abschnitt 3.1 angedeutet, gibt es darüberhinaus Größen, die eine störungstheoretische Behandlung erfordern.

Die in der NMR gemessenen *chemischen Verschiebungen* sind ein Beispiel für solche sogenannten *Eigenschaften zweiter Ordnung*. Sie resultieren gerade aus Änderungen der Wellenfunktion aufgrund eines von außen angelegten magnetischen Feldes. Dieses Feld induziert einen Strom im elektronischen System, der zusätzlich zum äußeren Feld auf die Kernspins wirkt. Die Abhängigkeit dieses Stromes bzw. des dadurch induzierten magnetischen Feldes vom externen Feld wird beschrieben durch die chemische Verschiebung.

In der Störungstheorie geht man davon aus, dass das ungestörte Problem gelöst ist, d.h.

$$\mathcal{H}_0 |\Psi_0\rangle = E_0 |\Psi_0\rangle \quad (3.53)$$

mit der ungestörten Grundzustandswellenfunktion  $|\Psi_0\rangle$ . Zu  $\mathcal{H}_0$  wird nun eine kleine Störung  $\lambda\mathcal{H}_1$  addiert:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \lambda\mathcal{H}_1 \quad \text{mit} \quad \lambda \ll 1. \quad (3.54)$$

Mithilfe einer Entwicklung des gestörten Zustands  $|\Psi\rangle$  und der Energie  $E$  nach dem Parameter  $\lambda$  kann nun die Änderung von  $|\Psi_0\rangle$  und  $E_0$  aufgrund der Störung berechnet werden.

Im Folgenden wird die störungstheoretische Behandlung der chemischen Verschiebung im Hamilton-Formalismus erläutert. Die Formulierung im Rahmen der DFT (siehe Kapitel 2) ist z. B. in [Putrino 00] dargestellt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden chemische Verschiebungen unter periodischen Randbedingungen mit dem Programm CPMD [CPMD] bestimmt. Die Periodizität verursacht weitere Probleme, z. B. das der Unbeschränktheit des Ortsoperators. Deren Behandlung geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus, kann aber in [Sebastiani 01] gefunden werden.

### 3.3.2 Chemische Verschiebung

Die Behandlung der chemischen Verschiebung erfolgt in zwei Schritten. Zunächst bestimmen wir den durch das externe magnetische Feld verursachten Strom im elektronischen System. Im zweiten Schritt berechnen wir daraus das am Kernort erzeugte magnetische Feld und damit die chemische Verschiebung. Dies geschieht auf rein klassischem Wege mit dem *Biot-Savartschen Elementargesetz*.

Die quantenmechanische Behandlung erfolgt im ersten Schritt. Der Ausgangspunkt ist das ungestörte Problem:

$$\mathcal{H}_0|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle \quad (3.55)$$

mit

$$\mathcal{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V. \quad (3.56)$$

An dieser Stelle benutzen wir ausnahmsweise das Gaußsche Einheitensystem. Das Potential ist wie in (2.13) gegeben. Die Eigenfunktionen  $|\Psi_n\rangle$  seien orthonormiert und die Eigenwerte  $E_n$  nicht entartet. Das bedeutet, dass wir die Zustände  $|\Psi_n\rangle$  rein reell wählen können, da der Hamiltonoperator keine komplexen Größen enthält. Im Grundzustand befindet sich das System im Zustand  $|\Psi_0\rangle$ .

Die äußere Störung ist ein statisches magnetisches Feld. Die Beschreibung eines Teilchens im elektromagnetischen Feld erfolgt wie üblich durch Ersetzung des Impulsoperators  $\hat{p}$  durch



$\hat{\pi} = \hat{p} - q/c\mathbf{A}$  mit der Ladung  $q$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$ :

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \frac{1}{2m_e} \left( \hat{p} - \frac{q}{c}\mathbf{A} \right)^2 + V \\ &= \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V - \frac{q}{2m_e c} (\hat{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \hat{p}) + \frac{q^2}{2m_e c^2} A^2.\end{aligned}\quad (3.57)$$

Typischerweise wird das Vektorpotential  $\mathbf{A}$  des statischen, homogenen Feldes  $\mathbf{B}^{ext}$  als

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B}^{ext} \times \mathbf{r} \quad (3.58)$$

gegeben. Wir müssen, wie gewöhnlich in der Elektrodynamik, für das Vektorpotential eine Eichung wählen. Da dies im Fall der Berechnung von chemischen Verschiebungen nichttriviale Probleme bereitet, wird diese Frage im nächsten Abschnitt behandelt. Die Rolle des Störparameters, sonst  $\lambda$  genannt, übernimmt das Vektorpotential  $\mathbf{A}$ . Der letzte Term in (3.57) hängt quadratisch von  $\mathbf{A}$  ab und wird daher in erster Näherung nicht beachtet. Damit ist der Störoperator  $\mathcal{H}_1$ :

$$\mathcal{H}_1 = -\frac{q}{2m_e c} (\hat{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \hat{p}). \quad (3.59)$$

Da die Eigenfunktionen des ungestörten Hamiltonoperators ein vollständiges Orthonormalsystem bilden, können wir die gestörte Grundzustandswellenfunktion in erster Ordnung wie folgt darstellen [Schwabl 98, S.204ff]:

$$|\Psi'_0\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_n \frac{\langle \Psi_n | \mathcal{H}_1 | \psi_0 \rangle}{E_0 - E_n} |\Psi_n\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_n \varepsilon_{n0} |\Psi_n\rangle. \quad (3.60)$$

Dabei wird  $\varepsilon_{n0}$  durch (3.60) definiert. Eine weitere wichtige Größe ist die quantenmechanische Wahrscheinlichkeitsstromdichte  $\mathbf{j}_{qm}(\mathbf{r})$ . Sie ist definiert als der Erwartungswert des Operators

$$\hat{\mathbf{j}}_{qm} = \frac{1}{2m_e} [\hat{\pi}|\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}| + |\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|\hat{\pi}]. \quad (3.61)$$

Multiplizieren wir diese Wahrscheinlichkeitsstromdichte mit der Ladung  $q$ , so ergibt sich die elektrische Stromdichte der Elektronen, an der wir interessiert sind. Im Grundzustand des gestörten Systems ist die elektrische Stromdichte  $q \cdot \langle \Psi'_0 | \hat{\mathbf{j}}_{qm} | \Psi'_0 \rangle$  gegeben durch:

$$\begin{aligned}\mathbf{j}_{el}(\mathbf{r}) &= \frac{\hbar q}{2m_e i} (\Psi_0^* \nabla \Psi_0 - \Psi_0 \nabla \Psi_0^*) + \sum_n \frac{\hbar q}{2m_e i} (\Psi_0^* \nabla \Psi_n - \Psi_n \nabla \Psi_0^*) \varepsilon_{n0} \\ &+ \sum_n \frac{\hbar q}{2m_e i} (\Psi_n^* \nabla \Psi_0 - \Psi_0 \nabla \Psi_n^*) \varepsilon_{n0}^* - \frac{q^2}{m_e c} \mathbf{A} |\Psi_0|^2.\end{aligned}\quad (3.62)$$

Der erste Term ist gerade die Stromdichte des ungestörten Systems. Da wir  $|\Psi_0\rangle$  reell gewählt haben, verschwindet diese. Die induzierte Stromdichte ist also:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{el}(\mathbf{r}) = & \sum_n \frac{\hbar q}{2m_e i} (\Psi_0^* \nabla \Psi_n - \Psi_n \nabla \Psi_0^*) \varepsilon_{n0} + \sum_n \frac{\hbar q}{2m_e i} (\Psi_n^* \nabla \Psi_0 \\ & - \Psi_0 \nabla \Psi_n^*) \varepsilon_{n0}^* - \frac{q^2}{m_e c} \mathbf{A} |\Psi_0|^2. \end{aligned} \quad (3.63)$$

Damit ist der erste Teil der Berechnung der chemischen Verschiebung abgeschlossen. Wir müssen nun noch das durch diesen Strom am Kernort induzierte magnetische Feld berechnen. Nach dem *Biot-Savartschen Elementargesetz* [Ott 98, S.524ff] ist es wie folgt gegeben:

$$\mathbf{B}^{ind}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} \int d^3 r' \mathbf{j}_{el}(\mathbf{r}') \times \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3}. \quad (3.64)$$

Für einen Kern am Ort  $\mathbf{R}_k$  definiert man den Tensor der *chemischen Abschirmung* als

$$\sigma_{ij}(\mathbf{R}_k) \equiv -\frac{\partial B_i^{ind}(\mathbf{R}_k)}{\partial B_j^{ext}}, \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (3.65)$$

Da nach (3.63) in dieser Näherung die Abschirmung linear vom externen Feld abhängt, kann man die Energie der Zeeman-Wechselwirkung mit dem magnetischen Kernmoment  $\boldsymbol{\mu}_k$  wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned} E_k &= -\boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{B}(\mathbf{R}_k) = -\boldsymbol{\mu}_k \cdot (\mathbf{B}^{ext} + \mathbf{B}^{ind}(\mathbf{R}_k)) \\ &= -\boldsymbol{\mu}_k \cdot (\mathbf{1} - \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{R}_k)) \cdot \mathbf{B}^{ext} \end{aligned} \quad (3.66)$$

Die experimentell zugängliche *chemische Verschiebung*  $\delta$  ist nun die Differenz der chemischen Abschirmung des untersuchten Kerns gegenüber dem gleichen Kern in einer Referenzsubstanz:

$$\delta = \sigma_{ref} - \sigma(\mathbf{R}_k). \quad (3.67)$$

Da im Experiment meist viele unterschiedliche Orientierungen des Moleküls zum externen Magnetfeld vorliegen, misst man nur den *isotropen Anteil*

$$\delta \equiv \delta_{iso} = \frac{1}{3} \text{Spur}(\boldsymbol{\delta}). \quad (3.68)$$

Gleiches gilt für  $\boldsymbol{\sigma}$ . Daher werden oft nur die isotropen Werte  $\delta$  und  $\sigma$  angegeben. Damit haben wir das Ziel unserer Rechnung erreicht. Wir müssen allerdings noch die Frage nach der Eichung des Vektorpotentials (3.58) beantworten.

### 3.3.3 Das Problem des Eichsprungs

Den Maxwell'schen Gleichungen zufolge muss ein magnetisches Feld  $\mathbf{B}$  divergenzfrei sein, d.h.

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}) = 0. \quad (3.69)$$

Daher kann  $\mathbf{B}$  als Rotation eines Vektorpotentials  $\mathbf{A}$  dargestellt werden:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (3.70)$$

Dieses Vektorpotential kann allerdings nicht eindeutig festgelegt werden. Hat man ein  $\mathbf{A}$  gefunden, welches dem gegebenen magnetischen Feld  $\mathbf{B}$  nach (3.70) entspricht, so gibt es unendlich viele andere, für die das ebenfalls gilt und die mit dem alten Potential  $\mathbf{A}$  über eine *Eichtransformation* der Form

$$\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\phi(\mathbf{r}) \quad (3.71)$$

verbunden sind. Die *Eichfunktion*  $\phi(\mathbf{r})$  ist eine beliebige skalare Funktion des Ortes  $\mathbf{r}$ . Das physikalische Feld  $\mathbf{B}$  bleibt dabei vollkommen unverändert. Diese Tatsache bezeichnet man als *Eichfreiheit*.

In (3.58) ist ein typisches Vektorpotential für ein statisches, homogenes Feld gegeben. Eine Klasse von Eichfunktionen für dieses Potential ist definiert durch:

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \mathbf{r} \cdot \mathbf{R}_g \times \mathbf{B}^{ext}. \quad (3.72)$$

Diese Funktionen enthalten einen beliebigen Raumpunkt  $\mathbf{R}_g$ . Nach (3.71) lautet das neue Vektorpotential  $\mathbf{A}'$ :

$$\mathbf{A}'(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} (\mathbf{r} - \mathbf{R}_g) \times \mathbf{B}^{ext}. \quad (3.73)$$

Die Eichtransformation ändert also lediglich den Ursprung des Koordinatensystems aus der Sicht des Vektorpotentials. Da das physikalische Feld  $\mathbf{B}^{ext}$  von dieser Änderung nichts spürt, ist der sogenannte *Eichsprung*  $\mathbf{R}_g$  eine zyklische Variable, d.h. er beeinflusst zwar die Form des Potentials, nicht aber die dahinterstehende Physik.

In einer numerischen Rechnung allerdings können die Ergebnisse sehr stark von der Wahl des Eichsprungs abhängen. Um diesen Effekt zu minimieren, wurden verschiedene Methoden entwickelt. Die GIAO<sup>3</sup>-Methode wählt für jedes Atomorbital das entsprechende Atom als Eichsprung. Eine andere Variante besteht darin, zunächst die Atomorbitale zu Molekülorbitalen zusammenzufassen und dann den Eichsprung in deren Ladungsschwerpunkt zu legen.

<sup>3</sup>*Gauge Including Atomic Orbitals* [Ditchfield 72]

---

Dies ist als IGLO<sup>4</sup>-Methode bekannt. Zuletzt soll noch die CSGT<sup>5</sup>-Methode genannt werden. In diesem Fall wird eine Eichung definiert, die von dem Ort abhängt, an welchem der induzierte Strom bestimmt werden soll. Diese Lösung wurde bei der Implementation der Berechnung chemischer Verschiebungen in CPMD verwendet.

---

<sup>4</sup>*Individual Gauges for Localized Orbitals* [Kutzelnigg 90]

<sup>5</sup>*Continuous Set of Gauge Transformations* [Keith 93]



## 4 Packungseffekte aromatischer und wasserstoffverbrückter Systeme

### 4.1 Allgemeines

Die chemische Verschiebung wird, wie in Abschnitt 1 angedeutet, im Festkörper vor allem durch zwei Effekte beeinflusst. Zum einen geschieht dies durch Änderungen der Geometrie, hervorgerufen von Wechselwirkungen mit anderen Molekülen. Als Beispiel seien hier Wasserstoffbrücken genannt, welche die Bindung des betroffenen Protons verlängern. Dies wirkt sich unmittelbar auf die chemische Verschiebung aus. Zum anderen gibt es auch direkte Effekte, die allein in der Präsenz weiterer Moleküle in der Umgebung begründet sind. Eine solche Fernwirkung wird z.B. bei Ringströmen in aromatischen Systemen beobachtet. Ein Hauptaspekt dieser Arbeit besteht in der Untersuchung dieser Packungseffekte in molekularen Kristallen, insbesondere in Hinsicht auf aromatische und wasserstoffverbrückte Systeme. In diesem Kapitel werden Elektronenstrukturechnungen für einige kleine, aber biologisch sehr bedeutende Moleküle vorgestellt, die Modellsysteme für weit komplexere Makromoleküle darstellen.

Die Rechnungen wurden mit dem Programm CPMD<sup>1</sup> durchgeführt. Dieses verwendet den in Kapitel 2 vorgestellten Formalismus der DFT mit ebenen Wellen als Basisfunktionen. Für die Austausch- und Korrelationsenergie (siehe Abschnitt 2.4) wurde das BLYP-Funktional eingesetzt (siehe Abschnitt 2.6), die Kernelektronen wurden im Rahmen der Pseudopotential-Näherung mit Potentialen des Gödecker-Typs [Gödecker 96] beschrieben.

Ausgehend von Kristallstrukturen aus Röntgenstreuexperimenten wurde eine Optimierung der Geometrie durchgeführt, d.h. eine Relaxierung der Atompositionen innerhalb der vorgegebenen Kristalleinheitszelle. Diese optimierte Geometrie wird im Folgenden auch als *0 Kelvin-Geometrie* bezeichnet, da sie den Zustand repräsentiert, in dem alle Atome minimale potentielle und keine kinetische Energie haben - es handelt sich dabei praktisch um einen "Schnapp-

---

<sup>1</sup>Car-Parrinello *Molecular Dynamics* [CPMD]

schuss" im Minimum der Energiehyperfläche. Als instantane Struktur kann diese Geometrie also keinerlei dynamische Effekte aufweisen. Trotz dieser Tatsache kann die Rechnung meist die bei Raumtemperatur durchgeführten Messungen gut reproduzieren, da sich die Atome in diesen Fällen wie harmonische Oszillatoren verhalten und somit die zeitlich gemittelten Atomkoordinaten mit dem Minimum der Energiehyperfläche zusammenfallen. Im zweiten Schritt wurden die chemischen Verschiebungen ermittelt. Die Referenzsubstanz aus (3.67) ist TMS (Tetramethylsilan). Die in diesem Kapitel vorgestellten, berechneten Spektren entstanden durch Faltung der aus den Rechnungen erhaltenen Einzelwerte der Verschiebungen (d.h. eine Summe von Deltafunktionen) mit Gaußfunktionen. Die Breite dieser Funktionen wurde so gewählt, dass sie der typischen Linienbreite eines Festkörper-NMR-MAS<sup>2</sup>-Experiments entspricht, mit dem die Rechnungen verglichen werden. Die experimentellen Details der gemessenen Daten sind in Anhang D aufgeführt. Für Protonen liegt die Genauigkeit der Rechnung nach [Sebastiani 01] bei 0,5 bis 1 ppm, bei anderen Atomtypen muss man mit größeren Fehlern rechnen, da sie in der Pseudopotential-Näherung (siehe Abschnitt 2.8) behandelt werden. Für die chemische Verschiebung spielen nämlich die kernnahen Elektronen, die dort vernachlässigt werden, eine nicht unerhebliche Rolle. Darüberhinaus können auch von den tatsächlichen Werten abweichende Molekülgeometrien Fehler verursachen.

Um Packungseffekte, also Effekte, die nur im Kristall und nicht in Schmelzen, Lösungen oder in der Gasphase auftreten, sichtbar zu machen, wurde jeweils eine analoge Rechnung für ein isoliertes Molekül durchgeführt, zunächst in der direkt aus der Kristallstruktur entnommenen Geometrie, dann nach einer weiteren Geometrieoptimierung. Da CPMD mit periodischen Randbedingungen arbeitet, wurde das isolierte System durch ein einzelnes Molekül in einer sehr großen Einheitszelle simuliert.

## 4.2 Ringströme in aromatischen Strukturen

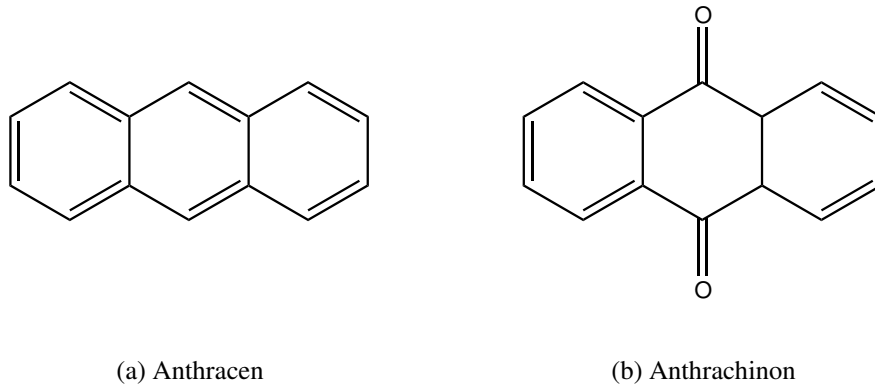
Der Effekt aromatischer Systeme auf Kerne in der direkten Umgebung kann sehr stark sein und tritt gerade in Kristallen oder anderen supramolekularen Systemen oft auf. Es ist möglich, dafür eine anschauliche Erklärung durch Ringströme in den delokalisierten Orbitalen zu geben. Diese soll anhand zweier Beispiele und deren Wirkung auf die chemische Verschiebung erläutert werden.

In den Abbildungen 4.2 und 4.3 sind die sogenannten *kernunabhängigen chemischen Ver-*

---

<sup>2</sup>*Magic-Angle-Spinning*

*schiebungen* (NICS<sup>3</sup>) für Anthracen und Anthrachinon (Strukturformeln siehe Abbildung 4.1) dargestellt. Es wird jeweils ein Schnitt durch die Molekülebene und einer senkrecht dazu



**Abbildung 4.1:** Strukturformeln von Anthracen und Anthrachinon. Der mittlere Ring in (b) ist nicht aromatisch (siehe Text).

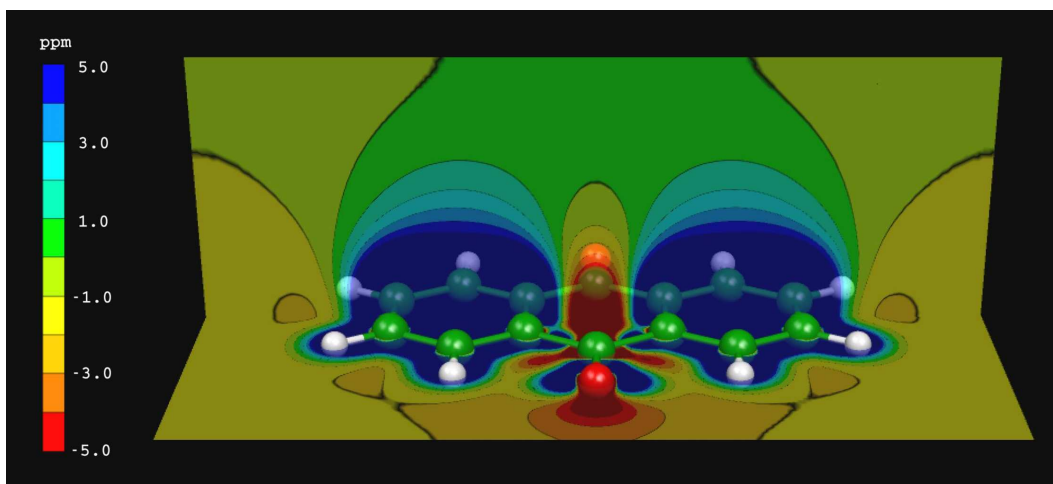


**Abbildung 4.2:** Darstellung der kernunabhängigen chemischen Verschiebungen (siehe Text) für Anthracen. Ringströme im aromatischen System verursachen eine positive Abschirmung.

gezeigt. “Kernunabhängig” bedeutet hier, dass (3.65) nicht am Kernort  $R_k$  sondern in der gesamten Umgebung des betrachteten Moleküls berechnet wird. Die Werte sind wie folgt zu interpretieren: Würde man einen Kern, der Bestandteil eines beliebigen Moleküls ist und in diesem eine chemische Abschirmung  $\sigma$  hat, in die Nähe des hier betrachteten Systems (also

<sup>3</sup>Nuclear Independent Chemical Shift





**Abbildung 4.3:** Darstellung der kernunabhängigen chemischen Verschiebungen (siehe Text) für Anthrachinon. Der mittlere Ring ist nicht aromatisch. Daher resultiert hier eine negative Abschirmung.

Anthracen oder Anthrachinon) bringen, so erführe er eine *zusätzliche* Verschiebung, die dem Wert der kernunabhängigen Verschiebung dieses Raumpunktes entspräche. Die Gesamtverschiebung wäre also:

$$\delta_{gesamt} = \sigma_{ref} - \sigma - \sigma_{NICS} \quad (4.1)$$

Also hat ein Kern, der sich ca. 2 Å über dem mittleren Ring eines Anthracen-Moleküls befindet, eine um etwa 5 ppm kleinere (man beachte die Vorzeichen in (3.67)) chemische Verschiebung als sonst.

Die Erklärung des großen Effekts dieser Systeme liegt gerade in ihrer Aromatizität. In den delokalisierten  $\pi$ -Orbitalen können die Elektronen praktisch frei fließen - wie in einem Leiter. Ebenso wie in einer Leiterschleife wird durch das externe magnetische Feld ein Strom ange-regt. Dieser Strom induziert nun seinerseits ein magnetisches Feld, welches nach der Lenz-schen Regel dem äußeren entgegengesetzt ist und die zusätzliche Abschirmung verursacht.

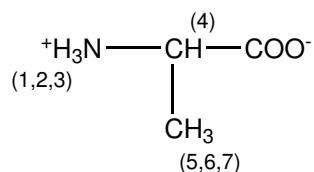
Der Unterschied zwischen Anthracen und Anthrachinon besteht darin, dass Anthracen drei aromatische Ringe beinhaltet, während im anderen Fall der mittlere Ring aufgrund der Einfachbindungen des Carbonyl-Kohlenstoffs zu seinen Nachbarn nicht aromatisch ist. Dort kann sich kein Ringstrom ausbilden und der Wert der kernunabhängigen Verschiebung in der näheren Umgebung dieses Rings hat nun ein negatives Vorzeichen. Ebenso ist das NICS-Vorzeichen in der Ringebene außerhalb des Moleküls negativ. Man kann dies durch die magnetischen Felder der äußeren Ringe erklären. Da die Feldlinien geschlossen sind, ganz wie

im analogen Fall der makroskopischen Leiterschleife, zeigt das Feld hier in die umgekehrte Richtung und verursacht den Vorzeichenwechsel der Abschirmung. In diesem Sinne zeigt die kernunabhängige Verschiebung eines aromatischen Systems das gleiche Verhalten wie das Magnetfeld um einen elektrischen Leiter.

Dieser Effekt, hier an kleinen Modellsystemen gezeigt, wird auch in anderen Molekülen beobachtet und verursacht gerade in Kristallen starke Änderungen der chemischen Verschiebungen gegenüber den isolierten Molekülen.

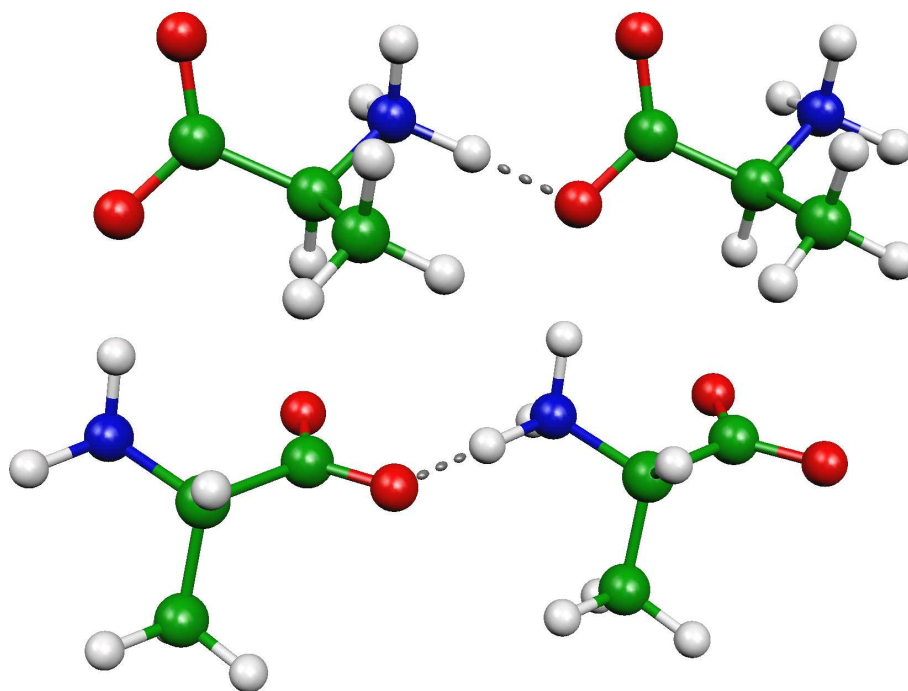
### 4.3 L-Alanin

Alanin ist nach Glycin die kleinste Aminosäure (siehe Abbildung 4.4). Die Kristallstruktur, welche den Startpunkt der Optimierung darstellte, stammt von Dunitz und Ryan [Dunitz 66]. Abbildung 4.5 zeigt einen Ausschnitt des Kristalls. Die orthorhombische Einheitszelle enthält vier Moleküle. Die strukturbildende Komponente ist hier die Wasserstoffbrücke zwischen der Amino- und der Carboxygruppe.



**Abbildung 4.4:** Strukturformel von Alanin mit Nummerierung der Protonen.

Da die Röntgenstreuung nur sehr grobe Werte für die Positionen der Protonen liefert, wirkt sich die Geometrieoptimierung besonders stark auf deren Koordinaten aus. Es zeigt sich, dass im Allgemeinen die Bindungslänge zu kurz eingeschätzt wird. Für die CH-Bindung ist der Effekt noch relativ klein, d.h. es tritt nur eine Änderung von 0,98 Å zu 1,01 Å auf. Wesentlich größer wird die Differenz für die Aminogruppe. In der anfänglichen Geometrie schwankt die Bindungslänge hier zwischen 0,88 und 0,95 Å. Nach der Optimierung haben die unverbrückten Protonen 1,05 Å, das verbrückte sogar 1,11 Å Abstand zum Stickstoffatom. Die Länge der Wasserstoffbrücke, d.h. der Abstand N-O (siehe Abbildung 4.5) verkürzt sich von 2,83 Å auf 2,61 Å. Dieser Unterschied zu den Ergebnissen der Röntgenstreuung, welche die Positionen von N und O gut bestimmen kann, ist möglicherweise durch Temperatureffekte verursacht, da das Experiment bei Raumtemperatur durchgeführt wurde.

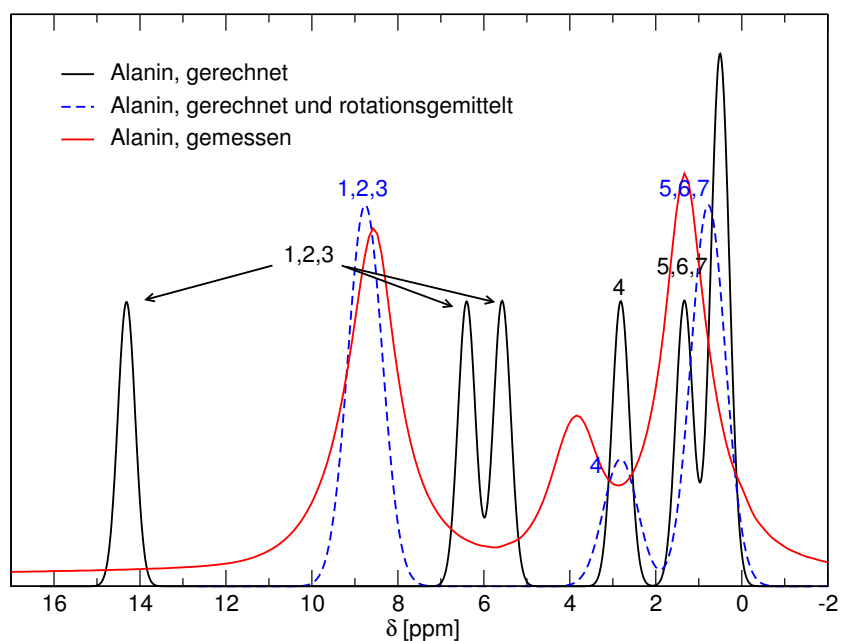


**Abbildung 4.5:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Alanin. Wasserstoffbrücken sind gestrichelt. blau = Stickstoff, rot = Sauerstoff, weiß = Wasserstoff, grün = Kohlenstoff.

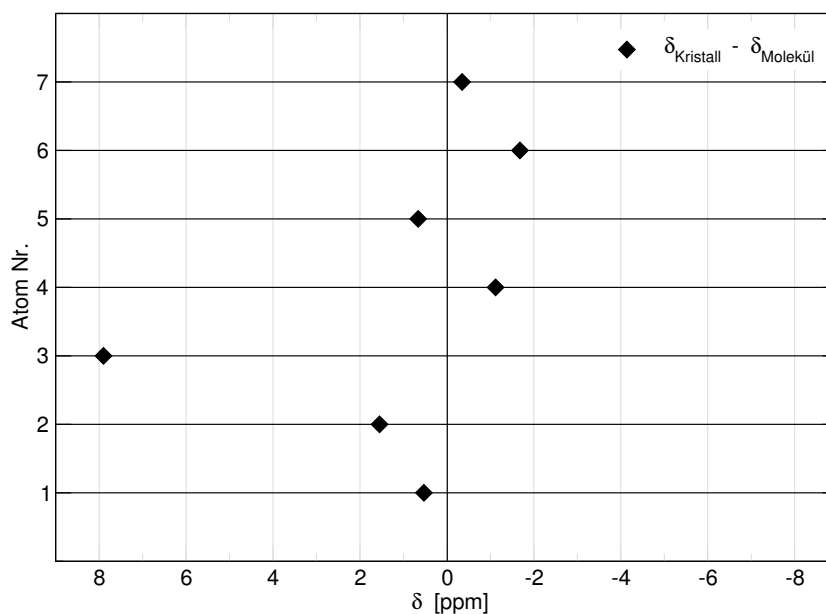
Abbildung 4.6 zeigt das chemische Verschiebungsspektrum der Protonen. Besonders stark wirkt sich die  $\text{NH} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücke aus. Das entsprechende Proton erscheint bei einer Verschiebung von 14,3 ppm, ein charakteristischer Wert für eine solche Brücke. Die beiden anderen Wasserstoffatome der Aminogruppe zeigen um 0,8 ppm verschiedene Werte aufgrund ihrer Nachbarschaft zu Carboxylgruppen anderer Moleküle, allerdings mit unterschiedlichen Abständen. Die Protonen der  $\text{NH}_3$ - und die der  $\text{CH}_3$ -Gruppe sind im experimentellen Spektrum nicht einzeln zu sehen. Dies liegt daran, dass diese Gruppen, auf die NMR-Zeitskala von einigen  $\mu\text{s}$  bezogen, sehr schnell rotieren. Bei Raumtemperatur tritt daher nur ein gemittelter Peak im Spektrum auf. Dies ist in Abbildung 4.6 durch eine Mittelung der betroffenen Atome für das berechnete Spektrum berücksichtigt (gestrichelter Graph). Dadurch wird eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment erzielt.

Im nächsten Schritt wurden die chemischen Verschiebungen für ein isoliertes Molekül berechnet, zunächst allerdings in gegenüber dem Kristall unveränderter Geometrie. Die Differenzen dieser Rechnung zu der im Kristall, d.h.

$$\delta = \delta_{\text{Kristall}} - \delta_{\text{Molekül}} , \quad (4.2)$$



**Abbildung 4.6:** Spektrum der  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen für kristallines Alanin. Verglichen werden gerechnete und gemessene Spektren. Die gestrichelte Linie gibt die Mittelungen der rotierenden Gruppen an.

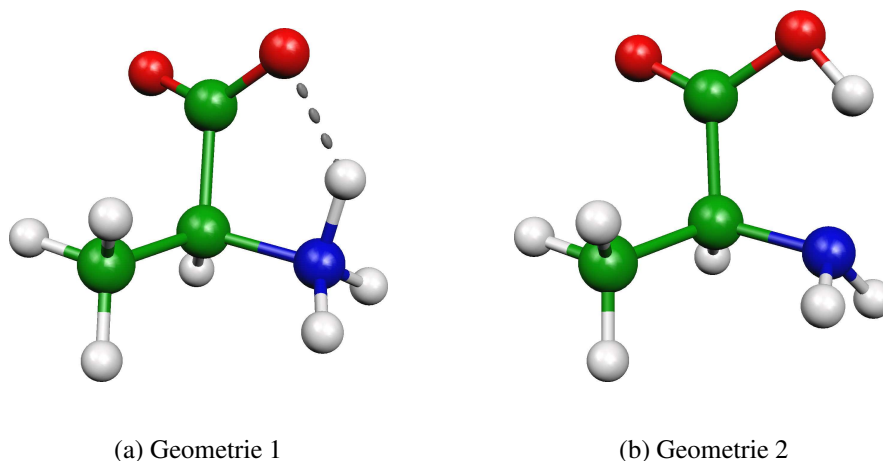


**Abbildung 4.7:** Abweichung der  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen zwischen kristallinem Alanin und einem isolierten Molekül. Die Nummern entsprechen Abbildung 4.4.

sind in Abbildung 4.7 aufgetragen. Hier wird deutlich, dass die Änderung des verbrückten Protons um 8 ppm vorrangig durch die Anwesenheit des Sauerstoffatoms und seiner Elektro-

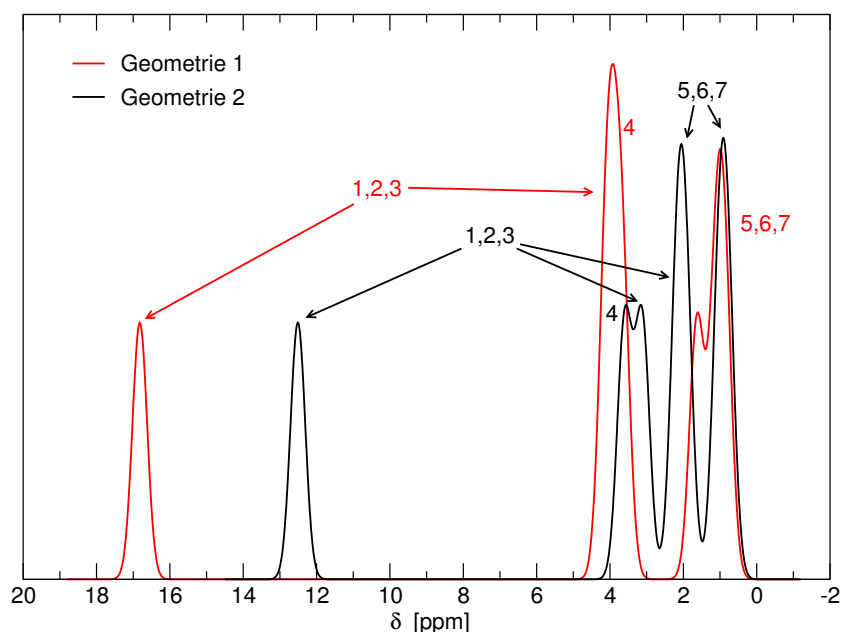
nen, und nicht durch die leicht längere Bindung zum Stickstoff verursacht wird. Außerdem sieht man, dass die anderen Protonen der Aminogruppe zwar die Carboxygruppen in der Umgebung spüren, aber noch nicht von einer Brückenbindung gesprochen werden kann.

Im letzten Schritt wurde die Geometrie des isolierten Moleküls optimiert. Dies entspräche dem Zustand in der Gasphase und näherungsweise auch der Lösung. Ausgehend von der Kristallstruktur, d.h. einer COO-Gruppe und einer NH<sub>3</sub>-Gruppe, wurde eine Dynamiksimulation durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass diese Konfiguration nicht der Grundzustand ist. Die Aminogruppe drehte sich so, dass eines der Protonen eine Wasserstoffbrücke zur eigenen Carboxygruppe ausbilden konnte (siehe Abbildung 4.8(a)). Diese Geometrie war zunächst stabil. Bei einer längeren Simulation auf höherer Temperatur ( $T \approx 300$  K) sprang das Proton aber zum Sauerstoff und bildete die in Abbildung 4.8(b) gezeigte Struktur. Energetisch ist diese gegen-



**Abbildung 4.8:** Unterschiedliche Geometrien des isolierten Moleküls. Geometrie 2 ist energetisch günstiger als Geometrie 1 und auch 0,004 Hartree besser als die Standardgeometrie der Carboxylgruppe mit nach außen weisendem Proton.

über Geometrie 1 um ca. 0,02 Hartree günstiger. Dies entspricht etwa 52 kJ/mol oder  $20 k_B T$  bei 300 K, so dass die Konfiguration in Abbildung 4.8(a) bei Raumtemperatur praktisch unbesetzt ist. Abbildung 4.9 schließlich zeigt die berechneten chemischen Verschiebungen für sowohl Geometrie 1 als auch Geometrie 2. Geometrie 1 zeigt eine sehr starke Wasserstoffbrücke, der Peak erscheint bei fast 17 ppm. Allerdings liegt das Proton auch in Geometrie 2 bei 12,5 ppm. Da in der Literatur in allen experimentellen Lösungsspektren D<sub>2</sub>O als Lösungsmittel gewählt wurde, tauschen die Protonen der Carboxy- und Aminogruppe mit Deuteronen aus und sind nicht sichtbar. Daraus lässt sich kein Hinweis auf die tatsächliche Struktur ge-



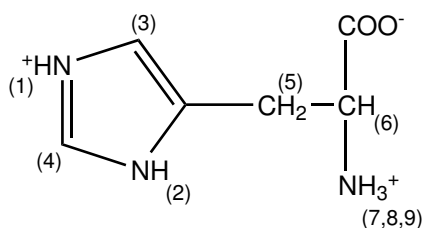
**Abbildung 4.9:** Gerechnete  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebungen für ein isoliertes Molekül Alanin. Die Geometrien sind in Abbildung 4.8 dargestellt.

winnen. Peak (4) sowie die Protonen der Methylgruppe sind in beiden Fällen vergleichbar und stimmen auch gut mit den experimentellen Werten von 3,8 ppm für (4) bzw. 1,5 ppm für (5,6,7) überein [SDBS].

#### 4.4 L-Histidin-Hydrochlorid-Monohydrat

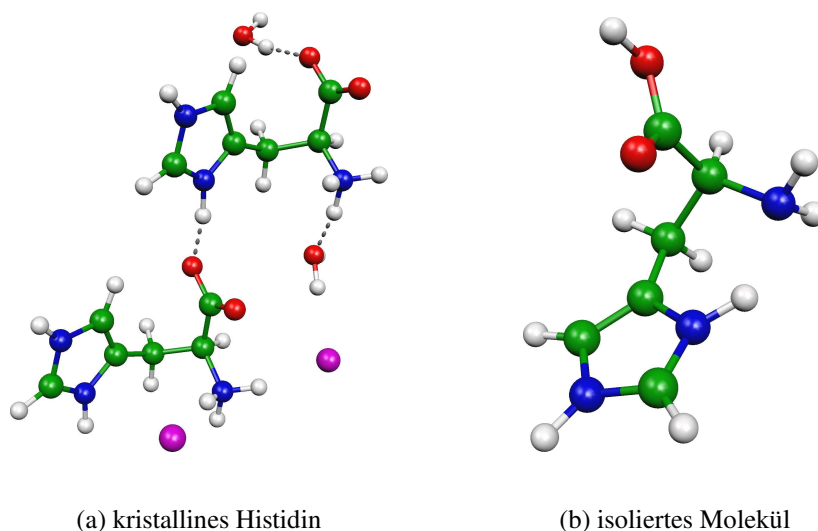
Die Aminosäure Histidin besteht neben der Amino- und Carboxylgruppe aus einem Imidazol-Ring (siehe Abbildung 4.10). Kristallin liegt es als Histidin-Hydrochlorid-Monohydrat vor. Beide Stickstoffatome des Imidazol-Rings sind protoniert. Die Kristallstruktur stammt von Oda und Koyama [Oda 72] und wurde mithilfe von Röntgenstreuung ermittelt. Die Einheitszelle ist orthorhombisch und enthält vier Histidin-Moleküle sowie vier Moleküle Kristallwasser und die gleiche Anzahl Chlorionen.

Abbildung 4.11(a) zeigt einen Ausschnitt des Kristalls. Wie beim Alanin sind auch hier die Bindungen der H-Atome nach der Geometrieoptimierung der Röntgenstruktur länger. Die Bindung des  $\delta$ -N (Nummer 2 in Abbildung 4.10) beträgt 1,07 Å statt 0,88 Å, die des  $\varepsilon$ -N (Nummer 1) 1,04 Å statt 0,96 Å. Dies liegt an den Wasserstoffbrücken, an denen die Protonen beteiligt sind. Im Fall des  $\delta$ -N ist es eine Bindung zur Carboxylgruppe des nächsten Moleküls (Abstand N-O: 2,64 Å); das  $\varepsilon$ -N bildet ebenfalls eine schwache Brücke zu einer Carboxyl-



**Abbildung 4.10:** Strukturformel von Histidin mit Nummerierung der Protonen.

gruppe (Abstand N-O: 2,77 Å). Auch die Aminogruppe bildet drei Wasserstoffbrücken, in zwei Fällen zu Chlorionen (mit einem N-Cl Abstand von ca. 3,2 Å) in einem zu einem Molekül Kristallwasser (Abstand N-O: 2,75 Å). Die Länge der C-H-Bindungen liegt stets bei ca. 1,08 Å.

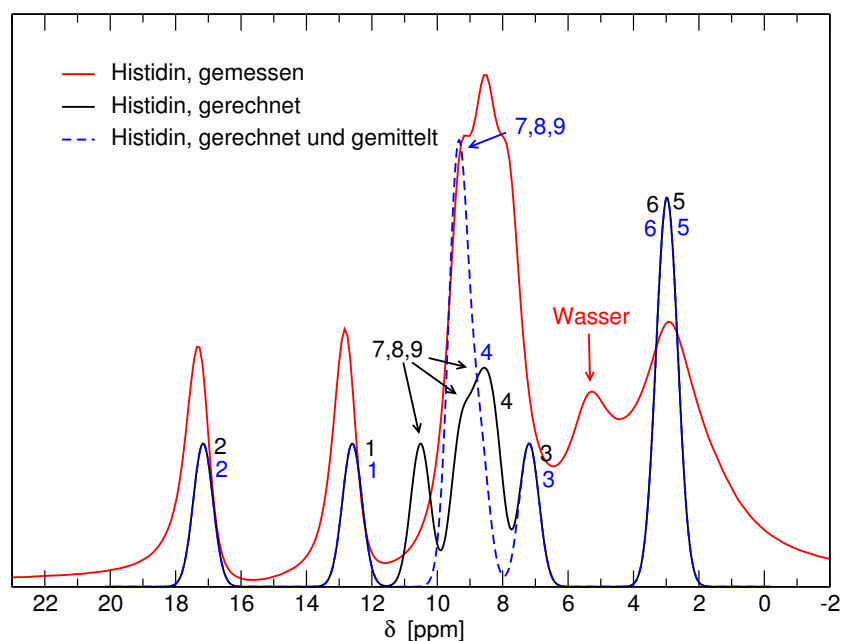


(a) kristallines Histidin

(b) isoliertes Molekül

**Abbildung 4.11:** (a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Histidin. H-Brücken sind gestrichelt. pink = Chlor, blau = Stickstoff. (b) Optimierte Geometrie eines isolierten Moleküls.

Die berechneten isotropen chemischen Verschiebungen sind in Abbildung 4.12 gezeigt. Das Spektrum enthält nur die Protonen des Histidins, die des Kristallwassers liegen bei 5,9 bzw. 7,5 ppm (Mittel: 6,7 ppm), wurden aber nicht in Abbildung 4.12 aufgenommen (siehe unten). Die Aminogruppe (7,8,9) liegt zwischen 8 und 11 ppm aufgrund der Wasserstoffbrücken. Die stärkste Verschiebung mit 10,5 ppm verursacht wie erwartet die kürzeste Bindung (zum Wasser). Aufgrund der Rotation der  $\text{NH}_3$ -Gruppe bei Raumtemperatur wurden die Verschiebungen gemittelt und ebenfalls eingetragen (gestrichelter Graph). Die Protonen des  $\alpha$ - und



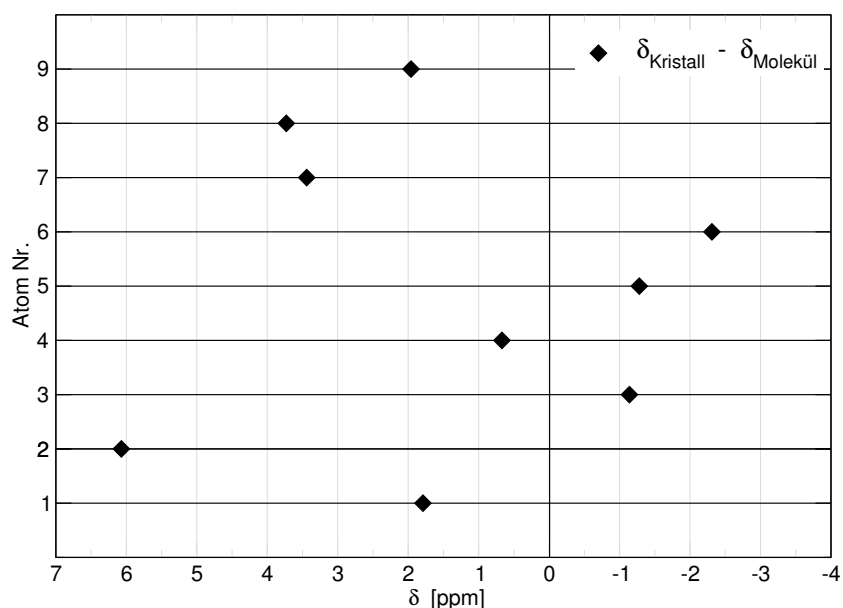
**Abbildung 4.12:**  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebung für kristallines Histidin. Verglichen werden gerechnete und gemessene Spektren. Die gestrichelte Linie gibt die Mittelung der rotierenden  $\text{NH}_3$ -Gruppe an.

$\beta$ -C liegen bei 3 ppm. Die stärkste Verschiebung erfahren die Protonen der Stickstoffatome des Imidazol-Rings, das Proton (2) 17,16 ppm, das Proton (1) 12,60 ppm. Da diese Werte keiner Mittelung bei Raumtemperatur unterliegen, sind die Peaks auch im experimentellen Spektrum zu sehen (siehe Abbildung 4.12). Der gestrichelte Graph stimmt sehr gut mit dem Experiment überein. Allein der über beide Protonen gemittelte Wasserpeak, der im gerechneten Spektrum bei 7,7 ppm läge, gemessen aber bei 5,3 ppm auftaucht, zeigt eine signifikante Abweichung. Die experimentelle Zuordnung des Kristallwassers wurde durch Umkristallisieren der Probe in  $\text{D}_2\text{O}$  vorgenommen. Eventuell kann die Differenz von 2,4 ppm durch Temperatureffekte erklärt werden. Die Rechnung geht von der relaxierten Grundzustandsstruktur bei 0 K aus. Bei Raumtemperatur bewegen sich die Wassermoleküle allerdings. Daher ist die effektive Verschiebung geringer, wird die stärkste Verschiebung doch in der 0 K-Geometrie erreicht, die aber bei Raumtemperatur nicht der mittleren Struktur entspricht. Allgemein ist die Behandlung von Kristallwasser nicht einfach, da dieses bei höherer Temperatur leicht die Wasserstoffbrücken aufbrechen und wieder schließen kann und damit bei kleineren Verschiebungen liegt. Dennoch scheint es schwierig, die Abweichung von 2,4 ppm allein durch die Mobilität des Wassers zu erklären. Auch ist der Wasserpeak im Experiment erstaunlich breit. Schnell bewegliche Moleküle sollten eine sehr schmale Resonanz zeigen. Darüberhinaus ist



die Intensität des zentralen Peaks im experimentellen Spektrum (zwischen 7 und 10 ppm) sehr groß. Denkbar ist auch, dass die Wasserstoffbrücken des Wassers so stark sind, dass gar keine Mittelung stattfindet, d.h. das Wasser starr gebunden ist. Dann würde man die berechneten Peaks bei 6,9 ppm und 8,5 ppm getrennt sehen. Einer der Peaks läge also im breiten zentralen Bereich des Spektrums und erklärte dessen Intensität, der andere würde deutlich näher am experimentellen Wert liegen. Eine solch starke Bindung des Wassers erscheint zwar unwahrscheinlich, aber nicht unmöglich. Die Lösung dieses Problems ist noch offen und wird derzeit weiter untersucht.

Berechnet man nun die chemischen Verschiebungen für ein isoliertes (und daher einfach positiv geladenes) Molekül in Kristallstruktur, so kann man die Effekte der umgebenden Elektronen anderer Moleküle sichtbar machen. Die Differenz der Werte des Kristall-Histidins und des isolierten Moleküls sind in Abbildung 4.13 aufgetragen. Wie erwartet zeigt Proton (2) den

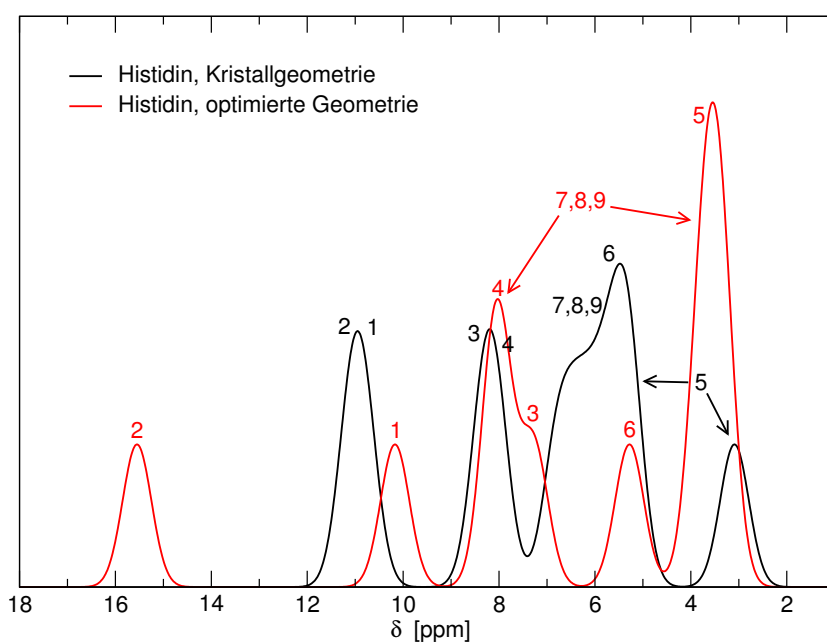


**Abbildung 4.13:** Abweichung der  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen zwischen kristallinem Histidin und einem isolierten Molekül. Die Nummern entsprechen Abbildung 4.10.

größten Effekt durch die fehlenden Elektronen des Partners in der Wasserstoffbrücke. Ebenso im Kristall bei positiveren Werten liegt die Aminogruppe (7,8,9). Die Stärke des Effekts der Wasserstoffbrücke korreliert mit ihrer Länge, je kürzer die Bindung, desto größer die Verschiebung, erklärbar durch die ebenfalls größere Elektronendichte am Proton. Auch das Proton des  $\alpha$ -C zeigt einen auffallenden Packungseffekt, in diesem Fall allerdings in die nega-

tive Richtung. Dies erinnert an die Wirkung von Ringströmen aus Abschnitt 4.2. Tatsächlich befindet sich das H-Atom im Kristall ca. 2,7 Å über einem Imidazol-Ring. Die  $\pi$ -Elektronen des Systems haben, besonders aufgrund der Nähe, einen merklichen Einfluss auf die chemische Verschiebung des Protons, allerdings ist der Effekt nicht ganz so groß wie im Fall der aromatischen Systeme aus Abschnitt 4.2.

Im nächsten Schritt wurde die Geometrie des isolierten Moleküls optimiert. Dabei wurde, um die Rechnung zu vereinfachen, die positive Ladung beibehalten. Der Vergleich mit dem Lösungsspektrum wird damit zwar schwieriger, da hier der Imidazol-Ring ungeladen ist, doch die Geometrie der Carboxylgruppe sollte die gleiche sein. Bei einer Molekulardynamiksimulation zeigte sich zunächst wie beim Alanin, dass ein Proton der Aminogruppe zur Carboxylgruppe wandert. Weiterhin erwies sich die Geometrie aus Abbildung 4.11(b) als energetisch günstiger. Das Proton der Carboxylgruppe wendet sich dabei von der Aminogruppe ab. Ein  $^1\text{H}$ -Spektrum der beiden Strukturen, d.h. einerseits der Geometrie aus dem Kristall, andererseits der optimierten Geometrie, ist in Abbildung 4.14 zu sehen. Obwohl der Imidazol-Ring in

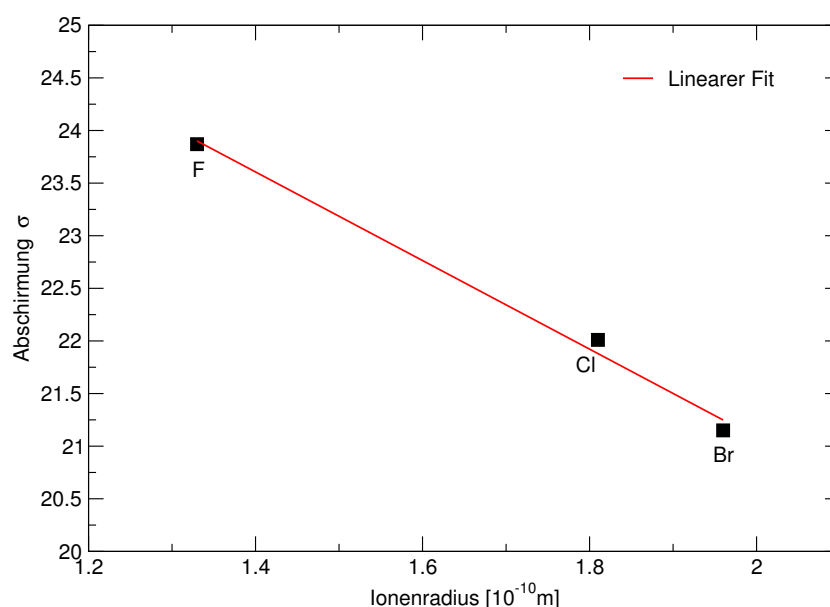


**Abbildung 4.14:** Gerechnete  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebungen für ein isoliertes Molekül Histidin. Die Geometrien sind in Abbildung 4.11 dargestellt.

geladenem Zustand belassen wurde, sind die Verschiebungen mit denen im Lösungsspektrum vergleichbar. Dieses wurde in  $\text{D}_2\text{O}$  gemessen, es fehlen also die ausgetauschten Protonen. Experimentell liegen die Protonen (3) und (4) bei 7,63 ppm bzw. 8,89 ppm, das  $\alpha\text{-C}$  bei 4,56 ppm

und das  $\beta$ -C bei 3,61 ppm [SDBS]. Dies deckt sich sehr gut mit den Werten der optimierten Geometrie.

Der Effekt von Wasserstoffbrücken auf chemische Verschiebungen ist wie gesehen groß. Zuletzt sollte aber noch geklärt werden, welchen Einfluss die räumliche Größe des Protonen-Akzeptors auf die Abschirmung des Protons hat. Dafür wurde in der Kristallgeometrie des Histidin-Hydrochlorids das Gegenion Chlor gegen Fluor bzw. Brom ausgetauscht. Dann wurde bei unveränderter Geometrie die Abschirmung des stärker mit diesem Ion verbrückten Protons (7) bestimmt (siehe Abbildung 4.15). Da die Abschirmung durch induzierte Ströme im

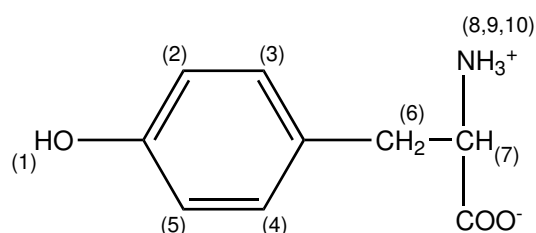


**Abbildung 4.15:** Chemische Abschirmungen des H-verbrückten  $\text{NH}_3$ -Protons in kristallinem Histidin aufgetragen gegen den Ionenradius des Gegenions.

System der Elektronen erzeugt wird, liegt ein Zusammenhang mit dem Ionenradius, welcher als Abszisse gewählt wurde, nahe. Tatsächlich lässt sich die Abhängigkeit sehr gut als linearer Fit darstellen. Innerhalb der Rechengenauigkeit von 0,5 ppm liegen alle Werte auf der Geraden. Dabei wurde der Effekt der Ionen auf die Kristallstruktur vollkommen außer Acht gelassen. Zur Interpretation muss man sich die Definition der chemischen Verschiebung (3.67) in Erinnerung rufen. Eine kleinere Abschirmung verursacht eine größere Verschiebung. Da ein größerer Ionenradius bei gleicher Geometrie einen kleineren Abstand der Elektronen des Ions zum Proton zur Folge hat, ist es verständlich, dass daraus auch eine kleinere Abschirmung bzw. eine größere Verschiebung resultiert.

## 4.5 L-Tyrosin

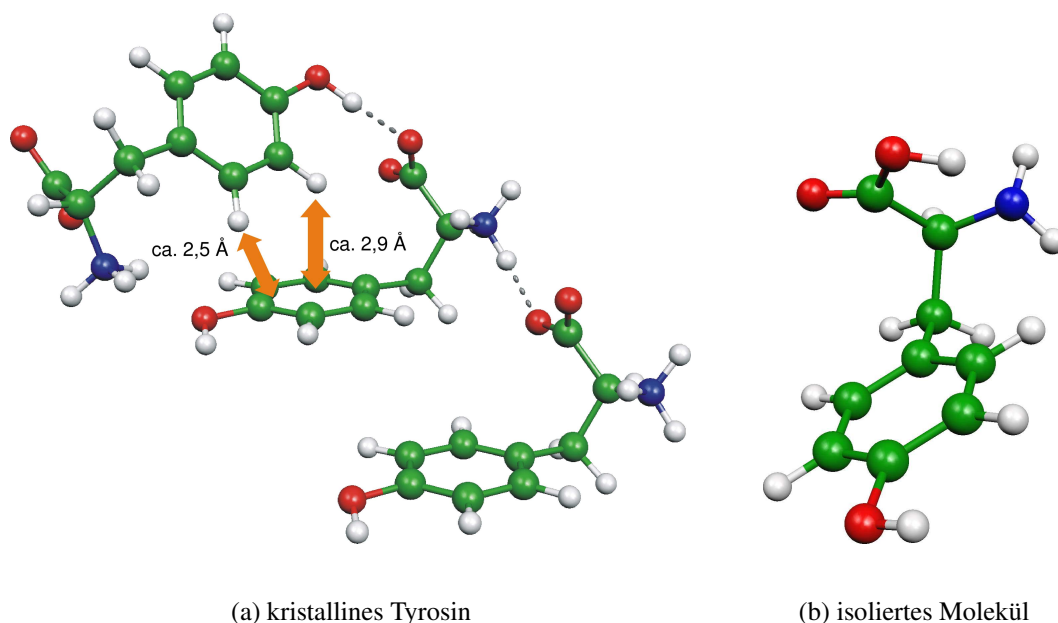
Die Aminosäure Tyrosin besteht neben der Carboxyl- und Aminogruppe aus einem Benzolring (siehe Abbildung 4.16). Wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, können aromatische Strukturen einen starken Effekt auf die chemischen Verschiebungen anderer Atome haben. Dies sollte sich gerade im Kristall zeigen. Weiterhin bildet Tyrosin, typisch für Aminosäuren, starke Wasserstoffbrücken.



**Abbildung 4.16:** Strukturformel von L-Tyrosin mit Nummerierung der Protonen.

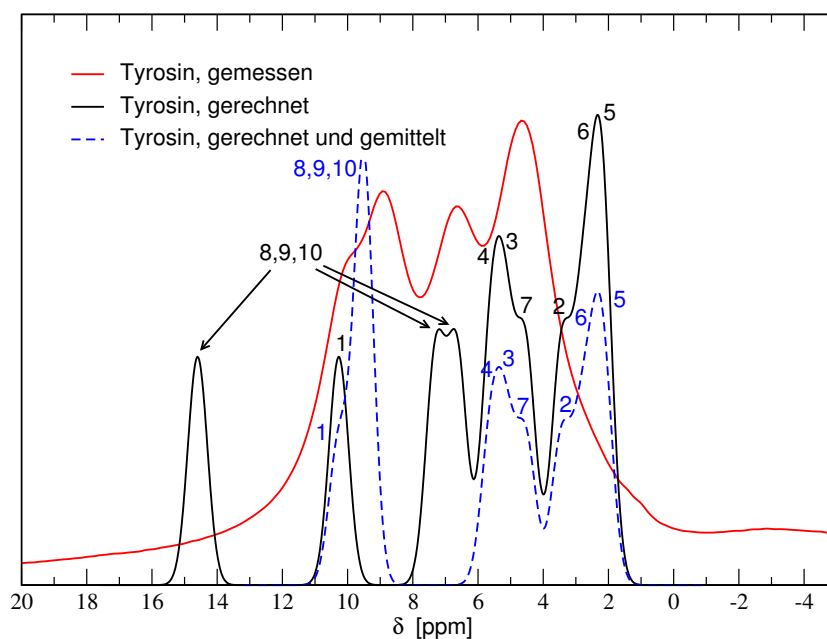
Die Geometrie der Einheitszelle stammt von Mostad, Nissen und Romming [Mostad 72]. Sie ist orthorhombisch und enthält vier Moleküle. Abbildung 4.17(a) zeigt einen Ausschnitt. Die Optimierung der Geometrie durch Relaxierung der Atompositionen wirkte sich wieder besonders auf die H-Atome aus. Ursprünglich betrug die Länge der N-H-Bindungen ca. 0,9 Å. Das stark verbrückte Proton hat nach der Optimierung eine Bindungslänge von 1,11 Å, die anderen beiden 1,03 Å. Der Abstand N-O beträgt 2,61 Å. Auch das Proton (1) (Nummerierung siehe Abbildung 4.16) ist Teil einer Wasserstoffbrücke. Diese ist allerdings etwas länger und schwächer (was später anhand der chemischen Verschiebung deutlich wird). Der Abstand zwischen Protonendonator und -akzeptor beträgt hier 2,65 Å, die O-H-Bindung ist 1,01 Å lang. In [Mostad 72] wurde die Bindungslänge noch auf 0,68 Å geschätzt. Die aromatischen Protonen befinden sich im Abstand von ca. 1,08 Å von den jeweiligen C-Atomen. Besondere Beachtung verdienen noch die in Abbildung 4.17(a) mit Pfeilen markierten Strukturen. Es handelt sich dabei um Protonen, die dem aromatischen System eines anderen Moleküls besonders nahe kommen, d.h. sich zwischen 2,5 Å und 2,9 Å über einem Benzol-Ring befinden. Nach den Ergebnissen von Abschnitt 4.2 sollte sich diese Nachbarschaft mit einer zusätzlichen chemischen Abschirmung von mehreren ppm bemerkbar machen.

Dieser Effekt zeigt sich im Spektrum der chemischen Verschiebungen (Abbildung 4.18). Im schwarzen Spektrum sind die Protonen, die sich in einer Wasserstoffbrücke befinden, leicht erkennbar. Diese Brücken sorgen für eine Verschiebung in die positive Richtung, in diesem



**Abbildung 4.17:** (a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Tyrosin. H-Brücken sind gestrichelt. Die Pfeile zeigen die Nähe der Protonen zum aromatischen Ring (siehe Text). blau = Stickstoff. (b) optimierte Geometrie eines isolierten Moleküls.

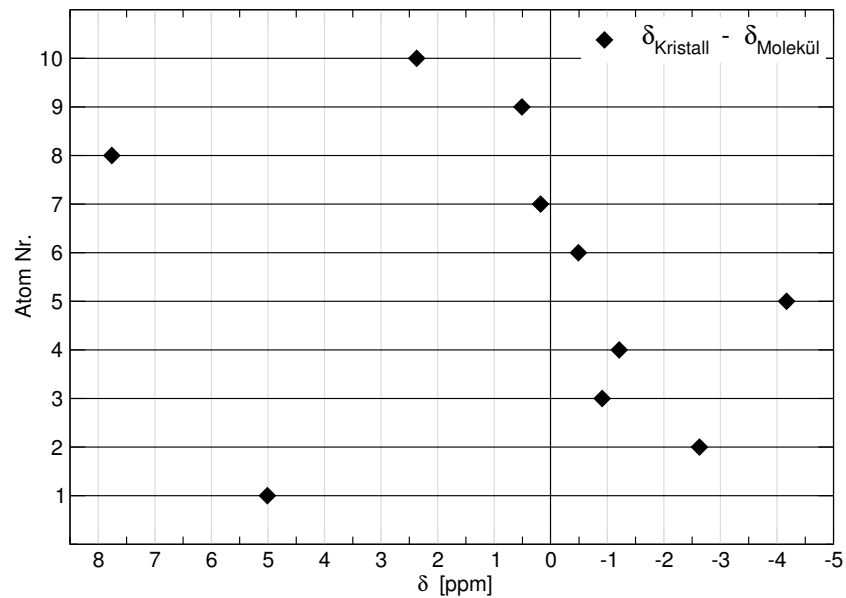
Fall 14,6 bzw. 10,3 ppm. Wie schon erwähnt, ist die Brücke der Aminogruppe kürzer und stärker, sie hat eine um 4,3 ppm größere Verschiebung. Die beiden anderen Protonen der Aminogruppe liegen bei 7 ppm. Führt man eine Mittelung über die Werte dieser Protonen (Nr. 8,9 und 10) durch, motiviert durch die temperaturbedingte Rotation der Aminogruppe im Experiment, so findet man einen Peak bei ca. 9,5 ppm. Damit wird der Abschnitt zwischen 8 und 12 ppm des experimentellen Spektrums sehr gut wiedergegeben. Der aromatische Bereich unterhalb 8 ppm ist schwieriger zu behandeln. Das blaue Spektrum in Abbildung 4.18 zeigt zwar eine ähnliche Struktur wie die Messung, d.h. zwei getrennte Gruppen, doch um ca. 2 ppm zu kleineren Werten verschoben. Diese Differenz ist etwas größer als die typische numerische Ungenauigkeit von etwa 0,5 ppm. Es handelt sich also eher um einen Effekt der Kristallgeometrie bei endlicher Temperatur. Wie schon erwähnt, befinden sich die Protonen des Benzol-Rings in unmittelbarer Nachbarschaft eines weiteren Aromaten, d.h. sie werden, wie in Abschnitt 4.2 dargestellt, von dessen Ringströmen beeinflusst. Nach Abbildung 4.2 sorgen diese für eine kleinere chemische Verschiebung. Dabei kann eine Abstandsänderung von 0,2 Å schon eine Änderung der Abschirmung um fast 2 ppm verursachen. Die Verschiebung der Strukturen unterhalb von 8 ppm in Abbildung 4.18 kann also durch einen zu kleinen Ab-



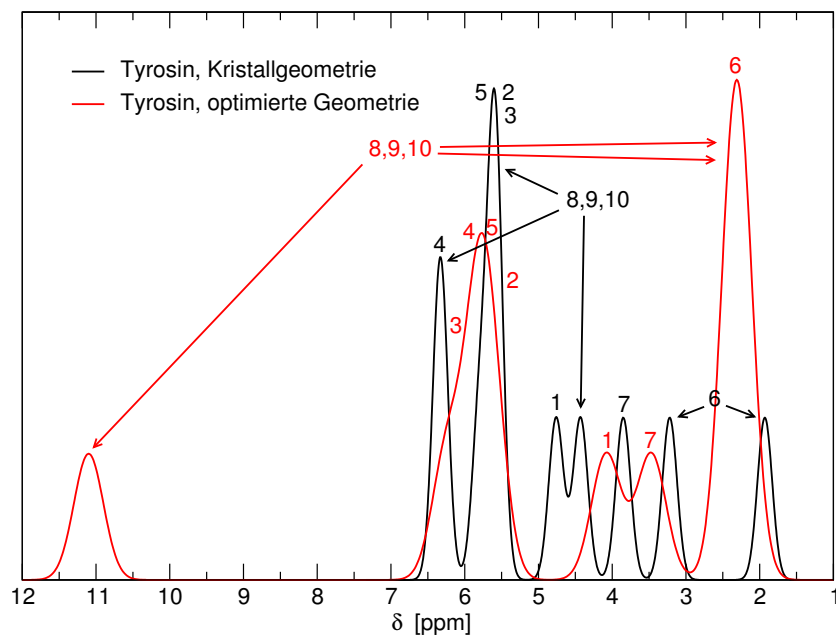
**Abbildung 4.18:**  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebungen für kristallines Tyrosin. Verglichen werden gerechnete und gemessene Spektren. Die gestrichelte Linie gibt die Mittelung der rotierenden  $\text{NH}_3$ -Gruppe an.

stand der Protonen bei 0 K zum benachbarten Benzol-Ring erklärt werden. Eine geringfügige Verkippung der Ebenen der Ringe zur Parallelstellung könnte schon den beobachteten Effekt erklären. Diese kann auch durch Temperatureffekte verursacht werden. Schwingt der Benzol-Ring bei endlicher Temperatur um seine Achse oder führt sogar Ringflips aus, würde dies für eine größere mittlere Entfernung der Protonen zum nächsten Ring sorgen und eine Verringerung des Effektes auf die chemische Verschiebung bewirken. Besonders deutlich werden die eben beschriebenen Packungseffekte in der Darstellung der Abbildung 4.19. Hier ist wieder die Differenz der Verschiebung im Kristall zu derjenigen eines isolierten Moleküls in gleicher Geometrie aufgetragen. Die verbrückten Protonen (1) und (8) sind stark zu positiven Werten, der aromatische Bereich (2)-(5) aufgrund der Abschirmung des benachbarten Aromaten zu kleineren Werten verschoben.

Schließlich wurde wieder eine Optimierung der Geometrie des isolierten Moleküls vorgenommen. Dies führte zur in Abbildung 4.17(b) gezeigten Struktur. Durch die Wasserstoffbrücke zwischen der Aminogruppe und der Carboxylgruppe desselben Moleküls kommt es zu einer recht starken Verschiebung des entsprechenden Protons (siehe Abbildung 4.20). Da Tyrosin kaum löslich ist, gibt es in der Literatur kein entsprechendes Lösungsspektrum zum Vergleich. Das Spektrum in Abbildung 4.20 zeigt aber, dass die Verschiebung der aromatischen Proto-



**Abbildung 4.19:** Abweichung der  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen zwischen kristallinem Tyrosin und einem isolierten Molekül. Die Nummern entsprechen Abbildung 4.16.

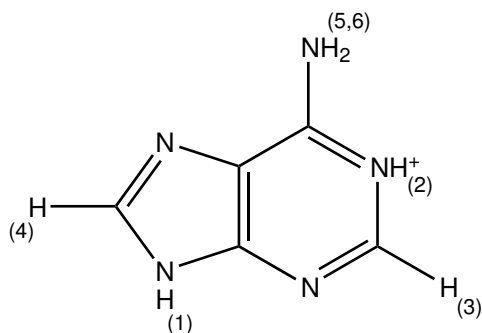


**Abbildung 4.20:** Gerechnete  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebungen für ein isoliertes Molekül Tyrosin. Die Geometrien sind in Abbildung 4.17 dargestellt.

nen nur wenig von der Geometrie abhängt, bzw. sich deren Struktur im Kristall nur wenig ändert. Die Effekte in Abbildung 4.19 sind nur durch Effekte benachbarter Moleküle und deren Ringströme erklärbar. Wasserstoffbrücken dagegen wirken sich stark auf die Geometrie aus, d.h. die chemische Verschiebung entsprechender Protonen wird deutlich durch die Bindungslänge beeinflusst.

## 4.6 Adenin-Hydrochlorid-Monohydrat

Die heterocyclische Base Adenin (Strukturformel siehe Abbildung 4.21) ist einer der Grundbausteine der Nucleinsäuren. Kristallin liegt es als Adenin-Hydrochlorid-Monohydrat vor. Die

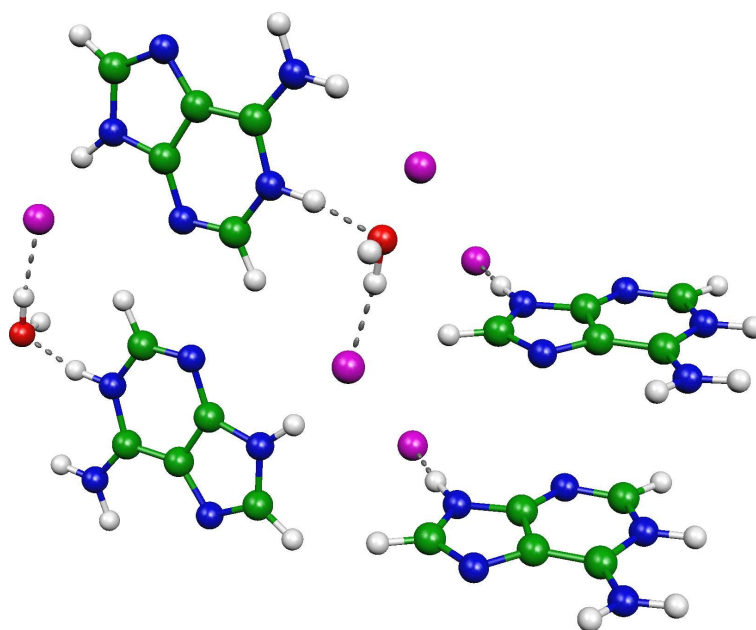


**Abbildung 4.21:** Strukturformel von Adenin mit Nummerierung der Protonen.

Kristallstruktur wurde von Kistenmacher und Shigematsu per Röntgenstreuung vermessen [Kistenmacher 74]. Als Hydrochlorid ist eines der Stickstoffatome im Sechsring protoniert und daher einfach positiv geladen. Die Einheitszelle ist monoklin und enthält vier Moleküle.

Abbildung 4.22 zeigt einen Ausschnitt des Kristalls. Adenin bildet im kristallinen Zustand zwei recht starke Wasserstoffbrücken (siehe Abbildung 4.22). In beiden Fällen ist die Bindung N-H nach der Optimierung der Atompositionen länger. Der Abstand zum Stickstoff beträgt für das Proton (1) 1,04 Å, für Proton (2) 1,05 Å. In der aus Röntgenstreuung abgeleiteten Struktur beträgt diese Bindungslänge jeweils 0,86 Å. Proton (1) bildet eine Wasserstoffbrücke zu einem der Chlorionen. Der Abstand zwischen Protonendonator und -akzeptor beträgt 3,11 Å. Die zweite Brücke bildet das Proton (2) zu einem der Kristallwassermoleküle. Hier ist der Abstand N-O 2,81 Å. Auch das Kristallwasser ist wasserstoffverbrückt mit je zwei Chlorionen. Aufgrund der Kristallsymmetrie stehen jedem Wassermolekül dazu zwei Chloratome im Abstand von 3,05 Å zur Verfügung. Somit sind beide Protonen des Wassers verbrückt und werden im  $^1\text{H}$ -Spektrum zu größeren Werten verschoben auftauchen.

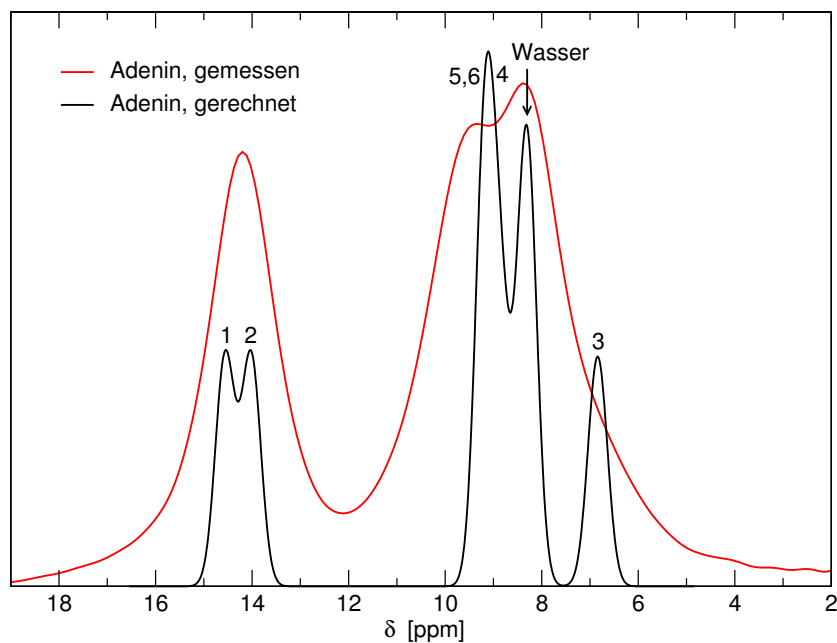




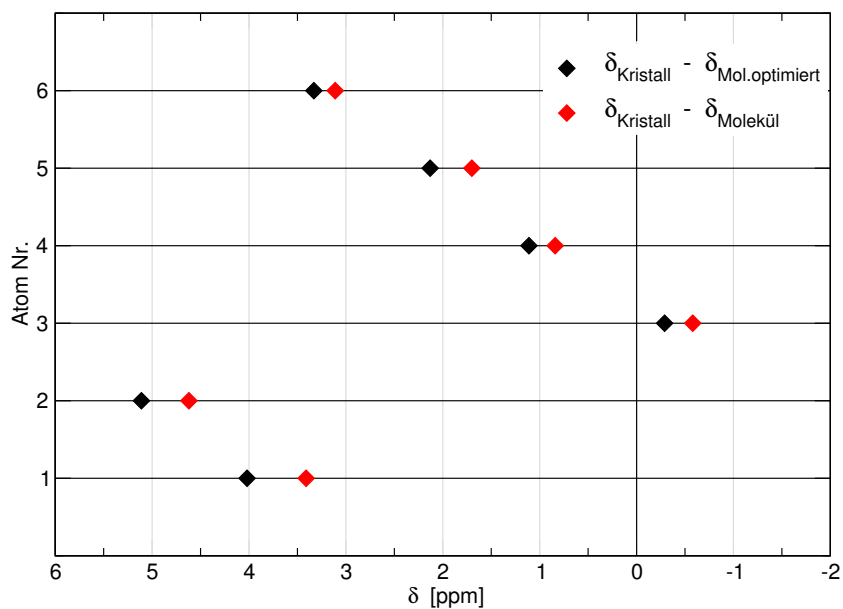
**Abbildung 4.22:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Adenin-Hydrochlorid-Monohydrat. H-Brücken sind gestrichelt. blau = Stickstoff, pink = Chlor.

Dieses Spektrum ist in Abbildung 4.23 gezeigt. Die Protonen (1) und (2) des Adenins liegen bei 14,06 bzw. 13,52 ppm. Da es sich hier nicht um rotierende Gruppen handelt, sind diese Peaks auch tatsächlich im gemessenen Spektrum vertreten. Im Experiment sind zwar die beiden Linien nicht getrennt auflösbar, doch stimmt der Schwerpunkt der berechneten Linien sehr gut mit der Messung überein. Der Peak des Wassers liegt bei 8,3 ppm. Aufgrund der oben erwähnten Symmetrie sind beide Protonen des Wassers zum gleichen Wert verschoben. Auch dieser Wert findet eine Entsprechung im experimentellen Spektrum. Die  $\text{NH}_2$ -Gruppe sowie das Proton (4) liegen knapp über 9 ppm, ebenfalls in Übereinstimmung mit der Messung. Das letzte Proton (3) schließlich taucht im berechneten Spektrum bei 6,8 ppm auf. Im Experiment liegt dieser Peak unter dem des Wassers, ist aber noch erkennbar. Somit konnte das experimentelle  $^1\text{H}$ -Spektrum von Adenin-Hydrochlorid-Monohydrat mit großer Genauigkeit rechnerisch reproduziert werden.

Anhand dieses Beispiels lässt sich sehr gut die Wirkung von Wasserstoffbrücken auf die chemische Verschiebung demonstrieren. Abbildung 4.24 zeigt wie gehabt die Abweichung der Verschiebung im Kristall von der des isolierten Moleküls. In diesem Fall sowohl in der unveränderten Kristallgeometrie als auch in der Struktur des isoliert optimierten Moleküls. Um den Vergleich mit dem Kristall durchführen zu können, wurde auch das isolierte Molekül einfach geladen. Der Unterschied zwischen dem optimierten und nicht-optimierten Einzelmolekül be-



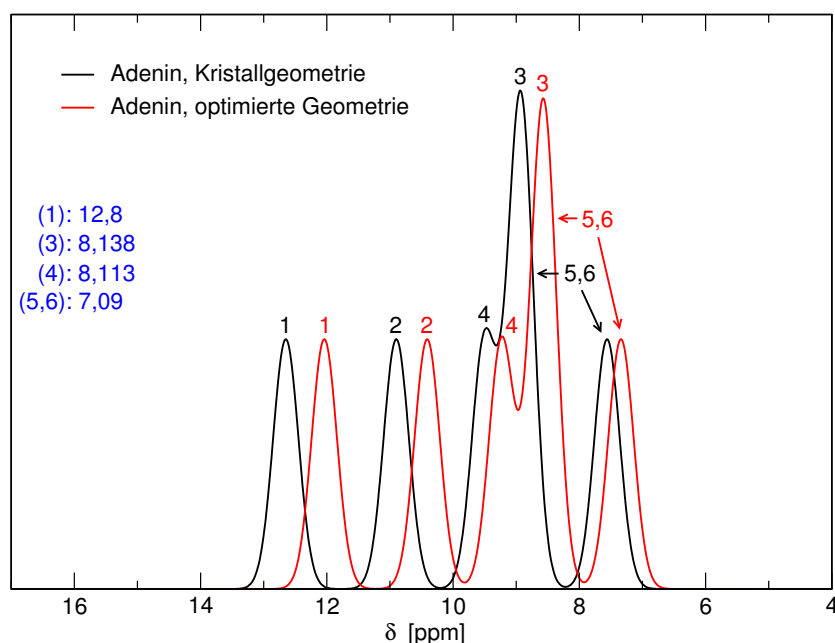
**Abbildung 4.23:**  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebungen für kristallines Adenin. Verglichen werden gerechnetes und gemessenes Spektrum.



**Abbildung 4.24:** Abweichung der  $^1\text{H}$ -chemischen Verschiebungen zwischen kristallinem Adenin und einem isolierten Molekül (Kristallgeometrie und isoliert optimiert). Die Nummern entsprechen Abbildung 4.21.

trägt für das am stärksten verbrückte Proton (2) etwa 0,5 ppm, der Abstand N-H ändert sich dabei nur um 0.03 Å. Die Elektronendichte des Protonenakzeptors im Kristall verursacht eine weitere Abschirmung von 4,5 ppm - der weitaus größere Beitrag. Ähnlich ist die Situation auch für die anderen Protonen. Die Verschiebung aufgrund der Wasserstoffbrücke wird hier also in zwei Beiträge aufgeteilt: Einen reinen Geometrieeffekt (der natürlich erst aufgrund des Akzeptors entsteht, aber auch ohne dessen Anwesenheit eine kleine Verschiebung bedingt) und die Wirkung der zusätzlichen Elektronendichte.

Abbildung 4.25 schließlich zeigt die Spektren der isolierten Moleküle. In diesem Fall verursacht die Optimierung eine Relaxierung, d.h. Verkürzung, der Bindungslängen um durchschnittlich 0.02 Å. Dies verschiebt das ganze Spektrum um ca. 0,5 ppm. Wiederum zeigt sich, dass die für das optimierte Molekül berechneten Werte, obwohl hier im geladenen Zustand, durchaus mit dem entsprechenden Lösungsspektrum verglichen werden können. Die experimentellen Werte sind in Abbildung 4.25 eingetragen.



**Abbildung 4.25:** Gerechnete  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebungen für ein isoliertes Molekül Adenin. In blauer Farbe sind die experimentellen Werte in Lösung angegeben [SDBS].

## 4.7 Ergebnisse

Die vier Beispiele dieses Kapitels haben gezeigt, dass Packungseffekte in Kristallen durch Elektronenstrukturrechnungen unter periodischen Randbedingungen mit CPMD gut reprodu-

ziert werden können. Besonders die berechneten Effekte von Wasserstoffbrücken auf chemische Verschiebungen stimmen sehr gut mit dem Experiment überein.

Durch die Berücksichtigung von Ringströmen in aromatischen Systemen ist es, wie im Fall des Tyrosins, möglich, Strukturvorschläge auch für größere Systeme zu machen. Kernunabhängige Verschiebungen, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, können dabei eine wertvolle Hilfe sein.

Probleme bei der Zuordnung berechneter Werte zu gemessenen Spektren entstehen oft durch Temperatureffekte, wie hier im Falle des Kristallwassers von Histidin oder dem aromatischen System des Tyrosins. Die Messung findet bei Raumtemperatur statt, die Rechnung geht aber von der relaxierten Geometrie bei 0 K aus. Diese Effekte können im Rahmen einer Molekulardynamiksimulation behandelt werden. Dabei muss jeweils nach einer gewissen Zahl von MD-Schritten eine Berechnung der untersuchten spektroskopischen Eigenschaft erfolgen. Da aber die Bestimmung einer Eigenschaft zweiter Ordnung, wie z. B. der chemischen Verschiebung, recht langwierig ist, stellt ein solches Vorgehen eine äußerst zeitaufwendige Prozedur dar. Nichtsdestotrotz ist sie realisierbar und führt schließlich zum Erfolg [Sebastiani 02].

Einen großen Vorteil haben in dieser Hinsicht Grundzustandseigenschaften wie die in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen elektrischen Feldgradienten, da sie ohne Störungsrechnung aus der Grundzustandsdichte berechnet werden können. Sie ermöglichen eine Untersuchung von Temperatureffekten ohne nennenswerten zusätzlichen rechnerischen Aufwand. Dies wird im nächsten Kapitel beschrieben.



## 5 Quadrupolkopplung

### 5.1 Elektrische Feldgradienten in CPMD

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit bestand in der Implementation eines Moduls zur Berechnung elektrischer Feldgradienten in den Programmcode des Programmpakets CPMD [CPMD]. Wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, sind Gradienten des elektrischen Feldes (EFG) notwendig zur Bestimmung der Quadrupolkopplung eines Kerns (siehe (3.31)).

CPMD arbeitet mit periodischen Randbedingungen, was die Behandlung von kristallinen Festkörpern ermöglicht. Wie in Abschnitt 2.7 erläutert, werden daher ebene Wellen als Basisfunktionen verwendet. Die meisten Größen, z. B. die Elektronendichte oder die Kohn-Sham-Orbitale, werden im reziproken Raum berechnet und gespeichert. Dies legt die Berechnung der EFG mithilfe (3.41) nahe, deren Fouriertransformierte am Kernort letztlich den Feldgradienten im reellen Raum liefert.

Da der EFG eine Grundzustandseigenschaft darstellt, ist seine Berechnung direkt aus der Grundzustandsdichte möglich. Es ist also keine Störungsrechnung wie im Falle der chemischen Verschiebung nötig, sondern nur eine Vektormultiplikation und Fouriertransformation. Daher können EFG praktisch ohne zeitliche Mehrkosten bestimmt werden, z. B. in jedem Schritt einer Molekulardynamik. Dies ermöglicht eine Untersuchung der im letzten Kapitel angesprochenen Temperatureffekte molekularer Systeme.

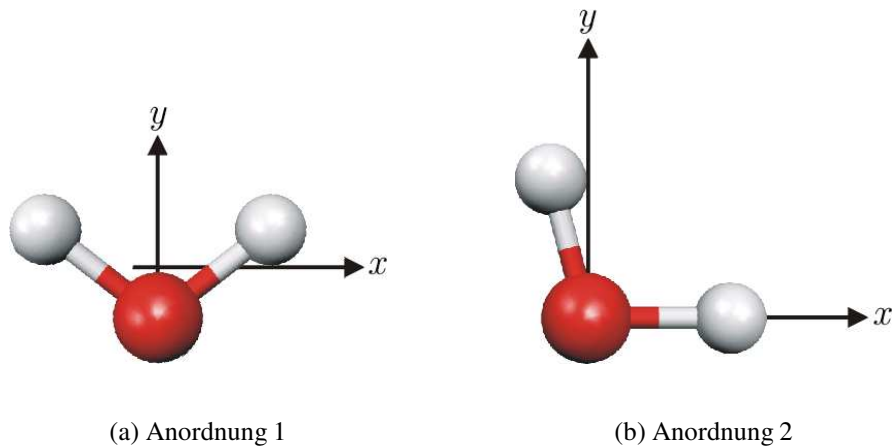
Dieses Kapitel beschreibt zunächst einige Tests der Implementation anhand von Vergleichsrechnungen mit anderen Quantenchemie-Programmen. Im Anschluss daran werden EFG und Quadrupolkopplung für Benzoesäure bestimmt und experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt. Dabei wird besonderer Wert auf Temperatureffekte gelegt, die in diesem Zusammenhang auftreten. Experimentell ist die starke Abhängigkeit der Quadrupolkopplung von der Temperatur gut bekannt [Abragam 61, S.468ff], hier soll diese auch in der Simulation abgebildet werden. Der im Rahmen dieser Arbeit entstandene Programmcode ist im Anhang C abgedruckt.

## 5.2 Test der Implementation

Der numerische Aufwand einer quantenchemischen Rechnung hängt sehr stark von der Wahl des Basissatzes der Wellenfunktionen ab. In CPMD wird die Menge der Basisvektoren wie in Abschnitt 2.7 beschrieben durch den Cutoff  $E_c$  festgelegt. Aus der Theorie der Fouriertransformation bzw. der Fourierreihen ist bekannt, dass die Darstellung schnell oszillierender oder stark lokalisierter Funktionen hohe Fourierkoeffizienten benötigt. Eine solche Funktion verlangt also eine hohe Cutoff-Energie und verursacht damit eine unverhältnismäßig lange Rechenzeit. Die Ladungsdichte der Kerne ist potentiell eine solche Größe, da sie auf den Kerndurchmesser (ca. 1 fm) beschränkt ist. Sie beeinflusst aber natürlich das elektrische Feld und dessen Gradienten im Molekül erheblich und muss daher zur Berechnung der EFG herangezogen werden. Da Bindungen im Allgemeinen eine Länge von ca. 1 Å haben, spielt die Form der Kernladungsdichte unterhalb dieser Größenordnung nach dem *Gaußschen Satz der Elektrodynamik* keine Rolle. In CPMD wird sie daher durch eine Gaußfunktion der Form

$$\rho_{Kern}(\mathbf{r}) = -\frac{Z_I}{R^3} \pi^{-3/2} \exp \left[ -\left( \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_{Kern}}{R} \right)^2 \right] \quad (5.1)$$

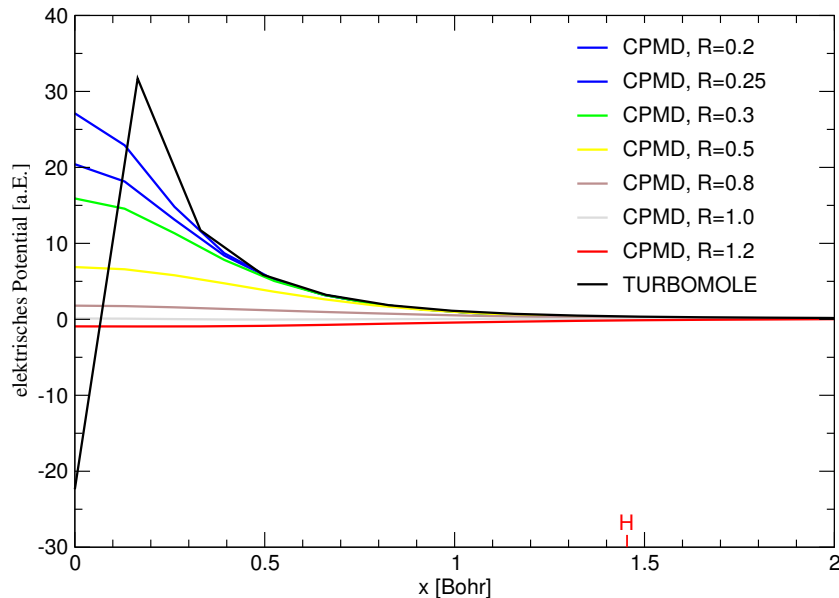
repräsentiert [Marx 00, S.49].  $Z_I$  ist die Kernladungszahl,  $\mathbf{R}_{Kern}$  der Ortsvektor des Kerns und  $R$  beschreibt die Halbwertsbreite dieser Verteilung, im Folgenden *Kernrichteradius* genannt.



**Abbildung 5.1:** Zum Test der Implementation wurden zwei verschiedene Orientierungen eines Wassermoleküls zum Koordinatensystem verwendet.

Das Testsystem der Implementation ist ein einfaches Wassermolekül (siehe Abbildung 5.1). Zunächst wurde das elektrische Potential, dessen zweifache Ableitung den EFG ergibt, be-

rechnet. Abbildung 5.2 zeigt das Potential auf der  $x$ -Achse der Anordnung 1. Das Sauerstoffatom sitzt bei  $x = 0$ , die Position des Wasserstoffs ist bei 1,45 Bohr eingetragen, hier wie im Weiteren werden atomare Einheiten (a.E.) gebraucht. Der oben eingeführte Kerndichterradius ist offensichtlich eine entscheidende Größe bei der Genauigkeit der Berechnung. Bei

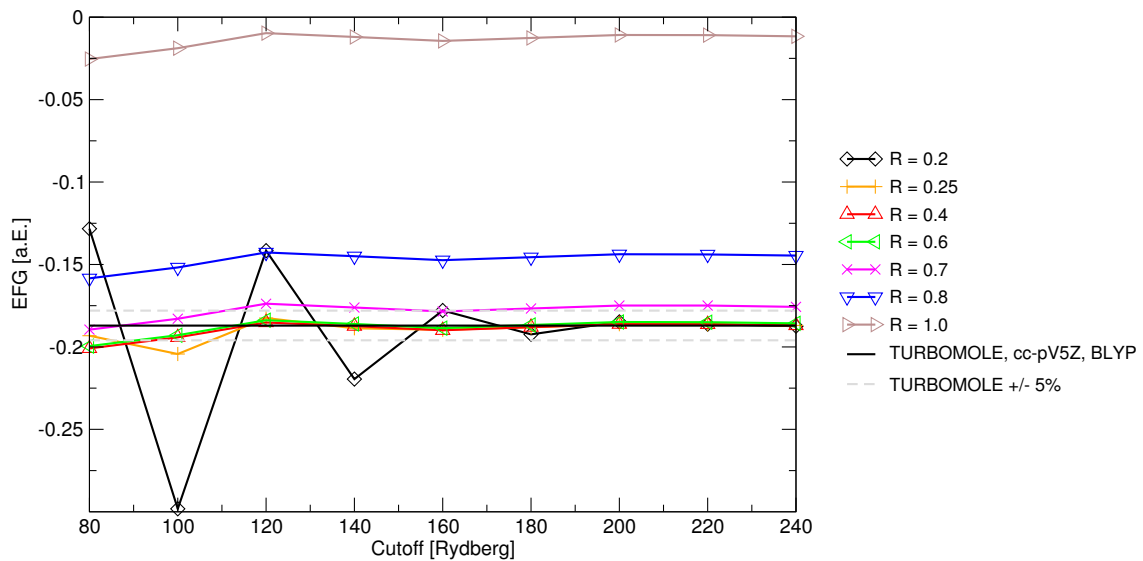


**Abbildung 5.2:** Das elektrische Potential eines Wassermoleküls entlang der  $x$ -Achse aus Abbildung 5.1(a). Verglichen werden CPMD-Rechnungen bei verschiedenen Kerndichterradien  $R$  mit Rechnungen des Programms TURBOMOLE.

zu großem  $R$  ist die Kernladung zu stark delokalisiert, so dass das nächste Atom nur einen kleinen Teil des Kernpotentials spürt. Die Vergleichsrechnung wurde mit dem All-Elektronen-Programm TURBOMOLE (siehe [TURBOMOLE]) durchgeführt, welches den Kern als homogen geladene Kugel behandelt. Da es ausreichend ist, das Potential am Ort des Protons (und bei größeren Abständen) korrekt zu reproduzieren, ist ein Radius  $R$  von 0,5 Bohr angemessen. Ein kleinerer Radius verlangt einen höheren Cutoff, es muss also ein Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand gefunden werden.

Die dazu durchgeführten Rechnungen sind in Abbildung 5.3 zusammengefasst. Es wurden EFG am Ort des Protons für verschiedene Kerndichterradien bestimmt. Die Abbildung zeigt eine der Komponenten - die anderen verhalten sich analog - in Abhängigkeit des Cutoff. Die schwarze Linie bei -0,19 ist wiederum die Referenzrechnung in TURBOMOLE. Sie wurde wie die CPMD-Rechnungen mithilfe des DFT-Formalismus durchgeführt. In beiden Fällen fand das BLYP-Funktional Verwendung. Die Referenzrechnung wurde mit einem sehr großen

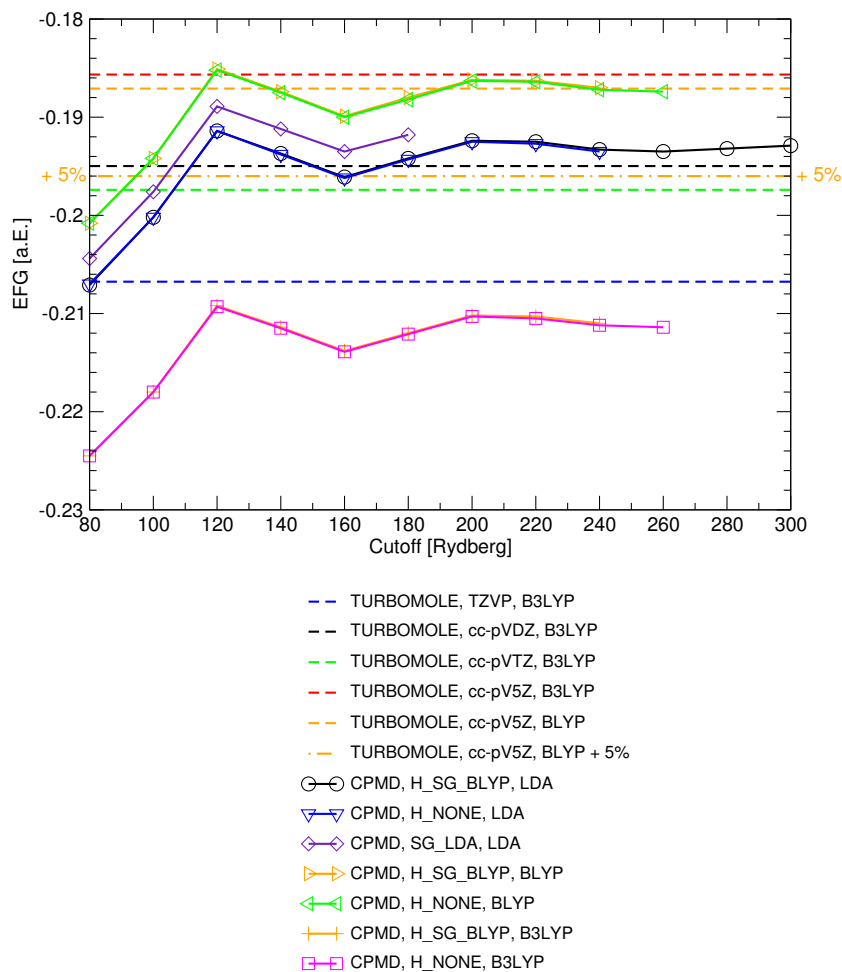




**Abbildung 5.3:** Abhängigkeit des EFG vom Cutoff bei verschiedenen Kerndichterradien  $R$ . Die schwarze Linie zeigt eine Vergleichsrechnung mit TURBOMOLE.

Basissatz (cc-pV5Z, mehr zu Basissätzen in [Levine 00, S.486ff]) durchgeführt. Für große Werte von  $E_c$  konvergieren die EFG für jeden Radius, allerdings nicht immer gegen den Referenzwert. Nur Rechnungen mit einem Kerndichterradius  $R < 0,7$  bleiben innerhalb der 5%-Toleranzgrenze. Kleinere Radien zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit TURBOMOLE. Nimmt man die 5%-Grenze als Maß für eine gute Rechnung, so liefert z. B. eine Rechnung mit  $R = 0,7$  und einem Cutoff von 110 Rydberg gute Ergebnisse.

Weitere Größen, welche die Genauigkeit der Rechnung maßgeblich bestimmen, sind das Austausch-Korrelations-Funktional und die verwendeten Pseudopotentiale. Daher wurden Testrechnungen mit verschiedenen Funktionalen durchgeführt, sowohl mit als auch ohne Pseudopotential. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 5.4. Wiederum sind Referenzrechnungen angegeben, die natürlich nicht von Cutoff abhängen, da diese Charakterisierung des Basissatzes nur in CPMD verwendet wird. Um dennoch einen Eindruck von der Bedeutung des Basissatzes zu geben, wurden Rechnungen mit verschiedenen Sätzen durchgeführt. Der Referenzwert ist wiederum eine Rechnung mit dem cc-pV5Z-Basissatz. Hier wurde das B3-LYP-Funktional verwendet, da dieses nach [Bailey 98] eine mit MP4-Rechnungen (siehe Abschnitt 2) vergleichbare Genauigkeit aufweist. Der Kerndichterradius wurde auf 0,5 Bohr festgelegt. Es wird deutlich, dass bei der Berechnung der EFG für Deuterium die Pseudopotential-Näherung keine Rolle spielt. Die Werte mit und ohne Pseudopotential sind identisch. Verschiedene Funktionale verursachen allerdings unterschiedliche Ergebnisse. Die besten Werte liefert

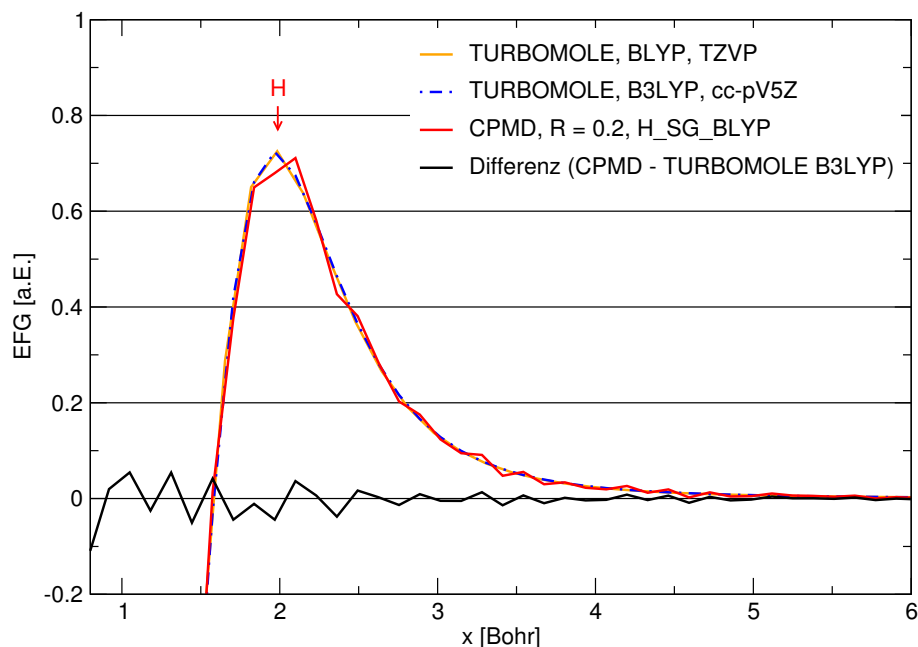


**Abbildung 5.4:** Berechnung des EFG mit verschiedenen Funktionalen und Pseudopotentialen in Abhängigkeit des Cutoff. Es werden einige Vergleichsrechnungen mit TURBOMOLE gezeigt. H\_SG\_BLYP bedeutet, dass ein Pseudopotential des Gödecker-Typs, das mit BLYP optimiert wurde, verwendet wurde. H\_NONE ist eine Rechnung ohne Pseudopotential.

das BLYP-Funktional. Weiterhin sollte man beim Gebrauch von Pseudopotentialen stets für das entsprechende xc-Funktional generierte Potentiale verwenden, was die LDA-Rechnung mit einem SG\_BLYP-Potential, d.h. einem Gödecker-Pseudopotential, das mit BLYP erstellt wurde, zeigt. Die Vergleichsrechnungen weichen bei Verwendung kleinerer Basissätze stark vom Referenzwert ab. CPMD liefert also mit verhältnismäßig kleinem rechnerischen Aufwand (im Vergleich mit der cc-pV5Z-Rechnung) sehr gute Ergebnisse.

Abbildung 5.5 zeigt die  $xy$ -Komponente des EFG-Tensors eines Protons (im Experiment ist dies ein Deuteron) in der Anordnung aus Abbildung 5.1(b), d.h. das Sauerstoffatom liegt nun

im Ursprung, das Proton auf der  $x$ -Achse. Die CPMD-Werte stimmen sehr gut mit der Referenzrechnung überein.



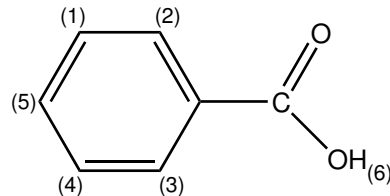
**Abbildung 5.5:** Berechnung der  $xy$ -Komponente des EFG von Wasser auf der  $x$ -Achse des in Abbildung 5.1(b) gezeigten Koordinatensystems (der rote Pfeil zeigt die Position des Protons). Die schwarze Linie ist die Differenz zwischen der CPMD- und der TURBOMOLE-Rechnung.

Die Tests der Implementation haben gezeigt, dass EFG mit hoher Genauigkeit in CPMD berechnet werden können. Es ist aber zu beachten, dass alle Rechnungen für Protonen durchgeführt wurden. Hierfür hatte die Pseudopotential-Näherung keine Auswirkungen. Größere Atome zeigen eine deutliche Abweichung der Feldgradienten vom All-Elektronen-Wert und sollen im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt werden. Es zeigt sich aber, dass man durch eine geringfügige Änderung der Pseudopotential-Parameter entscheidende Verbesserungen erreichen kann. Eine quantitative Behandlung dieses Ansatzes ist als zukünftiges Projekt vorgesehen, da sie außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegt.

### 5.3 Benzoessäure

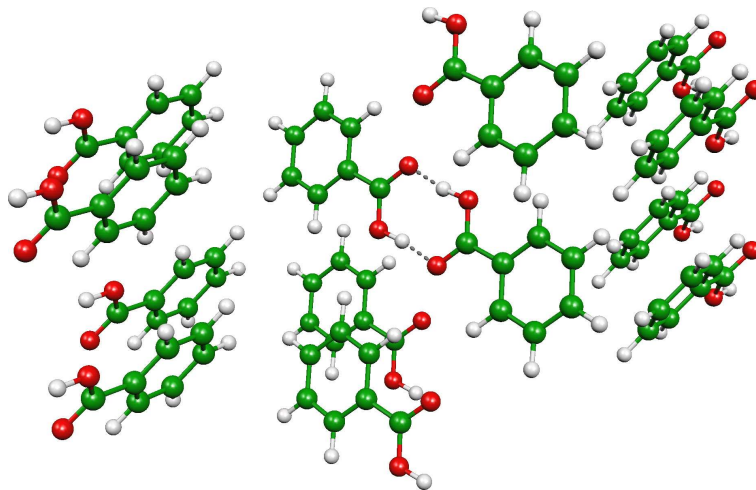
Mithilfe der im Laufe dieser Diplomarbeit implementierten und getesteten Berechnung elektrischer Feldgradienten soll im Folgenden die Quadrupolkopplung in Benzoessäure, als

Carboxylgruppen-Dimer ein typisches Beispiel für Wasserstoffbrücken, berechnet und untersucht werden. Die Strukturformel findet sich in Abbildung 5.6. Einen Ausschnitt aus der verwendeten Kristallstruktur zeigt Abbildung 5.7, sie wurde von Bruno und Randaccio [Bruno 80] bestimmt.



**Abbildung 5.6:** Strukturformel von Benzoesäure mit Nummerierung der Protonen.

Zunächst wurden die Geometrie durch Relaxierung der Atompositionen optimiert und somit die 0 K-Struktur gefunden. Wie Abbildung 5.7 zeigt, bildet jedes Molekül zwei Wasserstoffbrücken zur nächsten Carboxylgruppe. Davon betroffen ist das Proton (6), welches im Folgenden betrachtet wird. Im Gleichgewichtszustand ist der O-O-Abstand der Wasserstoffbrücke 2,63 Å, die O-H-Bindungslänge 1,02 Å.



**Abbildung 5.7:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur. Wasserstoffbrücken sind gestrichelt. rot = Sauerstoff.

Berechnet man nun die Quadrupolenergie aus (3.31) mit  $\theta = 90^\circ$ , so findet man die Resonanzfrequenz

$$\nu_{0K} = 99,8 \text{ kHz.} \quad (5.2)$$

Der Asymmetrieparameter aus (3.21) ergibt sich zu

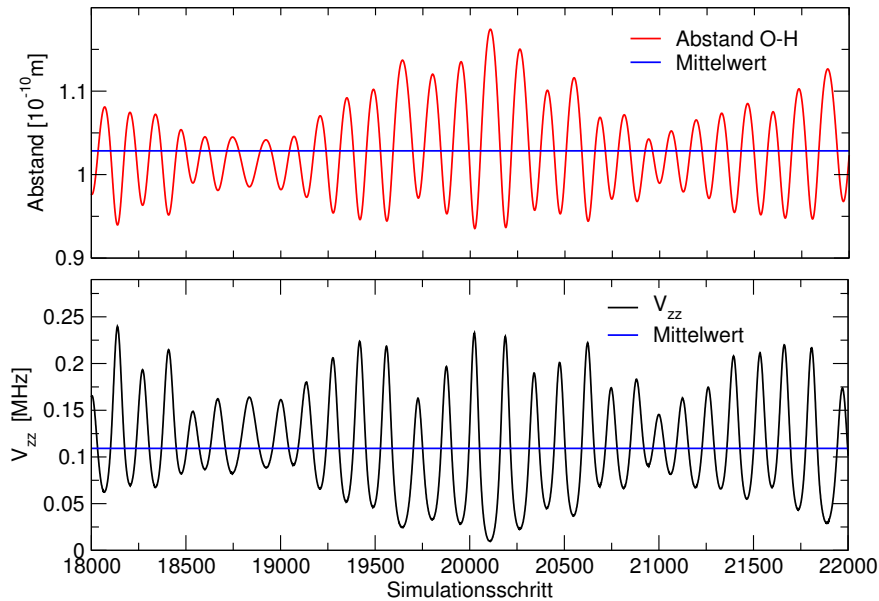
$$\eta_{0K} = -0,19. \quad (5.3)$$

Experimentell findet man allerdings eine Aufspaltung von ca. 115 kHz (siehe Abbildung 5.10). Zum Vergleich wurden die EFG mit Gaussian98 [Frisch 98] (DFT mit BLYP und einem 6-311++G\*\*-Basissatz) für zwei isolierte Moleküle, d.h. die beiden Partner der Wasserstoffbrücke berechnet. Die periodische Struktur des Kristalls wurde dabei nicht beachtet. Damit ergab sich  $\nu = 138$  kHz und  $\eta = 0,05$ . Diese Werte weichen deutlich von den mit CPMD berechneten ab, was darauf hinweist, dass die Effekte des Kristalls nicht zu vernachlässigen sind.

Da es bekannt ist, dass die Quadrupolkopplung stark temperaturabhängig ist [Abragam 61, S.468ff], kann die Abweichung zum Experiment durch einen solchen Temperatureffekt verursacht sein. Bisher ging man aber immer von einer Verringerung der Kopplung bei höherer Temperatur aus. Zur weiteren Untersuchung wurden daher Molekulardynamiksimulationen bei 300 K und 500 K durchgeführt. Da die EFG eine Grundzustandseigenschaft sind, können sie ohne besonderen rechnerischen Aufwand in jedem Schritt der Simulation bestimmt werden.

Das System wurde zunächst schrittweise auf 300 K erhitzt. Gerade bei kleinen Systemen, wie dem vorliegenden, wird die Energie bei einem solchen Prozess oft ungleichmäßig auf die Atome verteilt. Die ersten 5000 Schritte fanden unter Einsatz der Nosé-Hoover-Thermostaten statt [Branka 03], um diesen Effekt auszugleichen und allen Freiheitsgraden möglichst gleiche Energie zu geben. Danach begann die Berechnung der EFG. Abbildung 5.8 zeigt nun die Entwicklung der Trajektorie, d.h. den OH-Abstand  $d$  der Wasserstoffbrücke, und des Feldgradienten. Im Folgenden wird das Tensorelement  $V_{zz}$  in kHz angegeben, was durch eine Umrechnung mithilfe (3.31) erreicht werden kann. Da es sich bei dem betrachteten Kern um Deuterium handelt, wurde der Kernspin  $I = 1$  eingesetzt. Abbildung 5.8 zeigt eine deutliche Korrelation zwischen  $d$  und  $V_{zz}$ . Ein kürzerer Bindungsabstand verursacht eine größere Kopplung. Die Amplitude der  $V_{zz}$ -Schwingung beträgt durchschnittlich 150 kHz. Durch Mittelung über 22 000 Schritte Dynamiksimulation konnten folgende Werte der Quadrupolkopplung bei 300 K bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \nu_{300K} &= 111,6 \text{ kHz}, \\ \eta_{300K} &= -0,18. \end{aligned} \quad (5.4)$$



**Abbildung 5.8:** Ergebnis einer Molekulardynamiksimulation von Benzoesäure bei 300 K. Dargestellt sind die Quadrupolkopplung in MHz sowie die Bindungslänge O-H des entsprechenden Deuterons.

Tatsächlich liegt die gemittelte Resonanzfrequenz nun fast 12% über dem 0 K-Wert, der Asymmetrieparameter bleibt beinahe unverändert. Die Quadrupolkopplung zeigt also die Tendenz, mit steigender Temperatur größer zu werden. Diese Beobachtung entspricht nicht der Lehrbuchmeinung, deckt sich aber sehr gut mit dem experimentellen Ergebnis.

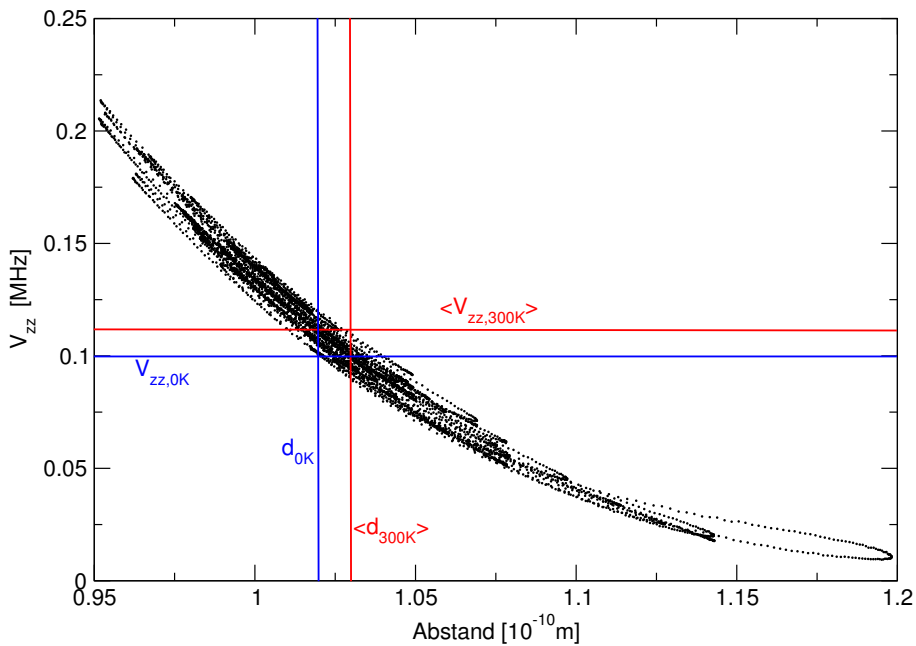
Es erscheint naheliegend, die Kopplungskonstante mit der Geometrie des Moleküls zu korrelieren. In Abbildung 5.8 liegt  $d$  zwischen 0,95 und 1,15 Å, der mittlere Abstand bei 300 K beträgt 1,03 Å. Dies widerspricht allerdings der Beobachtung der größeren Kopplung, da der Feldgradient bei steigender Bindungslänge kleiner wird. Der Zusammenhang zwischen  $V_{zz}$  und  $T$  muss also komplexer sein als angenommen. Abbildung 5.9 zeigt einen Korrelationsplot der beiden Größen  $V_{zz}$  und  $d$  aus der 300 K-Simulation, der sich als nicht linear erweist. Der Plot enthält weiterhin die Werte für 0 K und 300 K von  $d$  und  $V_{zz}$ . Man kann zwei Effekte unterscheiden. Zum einen wird bei endlicher Temperatur der Feldgradient allein durch die Bewegung der *anderen* Atome erhöht, was man daran erkennt, dass man bei festem  $d_{0K}$  nur  $V_{zz}$ -Werte mit  $V_{zz} \geq V_{zz}(d_{0K})$  findet. Nun ist aber der mittlere Abstand bei 300 K größer, so dass die Kopplung wieder kleiner werden sollte. Interessanterweise heben sich diese beiden Effekte beinahe gegenseitig auf. Nun spielt aber zusätzlich noch die Nichtlinearität des  $d$ - $V_{zz}$ -Zusammenhangs eine Rolle. Nur dadurch, dass der Anstieg des Feldgradienten bei

kleinem  $d$  viel größer ist als die Verringerung bei großen  $d$ , ist die beobachtete Erhöhung der Resonanzfrequenz erklärbar.

Zur Bestätigung der Tendenz zu höheren Kopplungen bei steigender Temperatur wurde eine analoge Simulation bei 500 K durchgeführt. Dabei ergaben sich folgende Parameter:

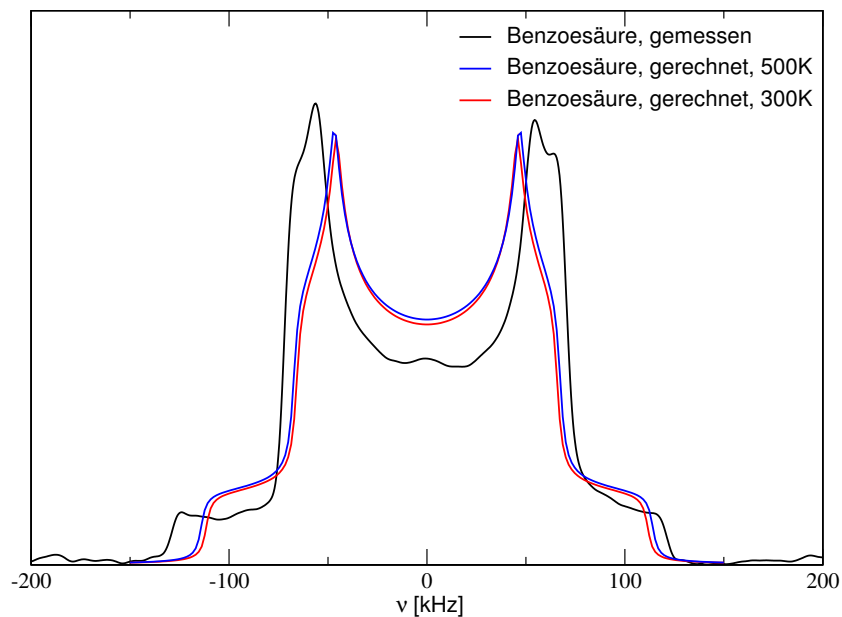
$$\begin{aligned} \nu_{500K} &= 114,1 \text{ kHz}, \\ \eta_{500K} &= -0,18, \end{aligned} \quad (5.5)$$

wobei die obigen Erläuterungen weiterhin zutreffen.



**Abbildung 5.9:** Korrelationsplot der 300 K-Daten aus Abbildung 5.8. Farblich gekennzeichnet sind die 0 K-Bindungslänge  $d_{0K}$  der H-Brücke und die dafür berechnete Kopplung  $V_{zz,0K}$  sowie die Mittelwerte der Dynamiksimulation  $\langle d_{300K} \rangle$  und  $\langle V_{zz,300K} \rangle$ .

Im Allgemeinen hängt die Quadrupolkopplung von den Winkeln  $\theta$  und  $\phi$  ab, welche die Orientierung des EFG-Tensors zum äußeren Feld charakterisieren (siehe (3.32)). Experimentell ergibt sich aufgrund der kristallinen Probe ein sogenanntes *Pulverspektrum*, da alle Orientierungen zur gleichen Zeit vorliegen [Slichter 90, S.605ff]. In Abbildung 5.10 sind das experimentelle und die berechneten Spektren bei 300 K und 500 K gezeigt (Simulation des Pulverspektrums mit *NMR WebLab* [Macho 01]). Experimentelle Details finden sich in Anhang D.

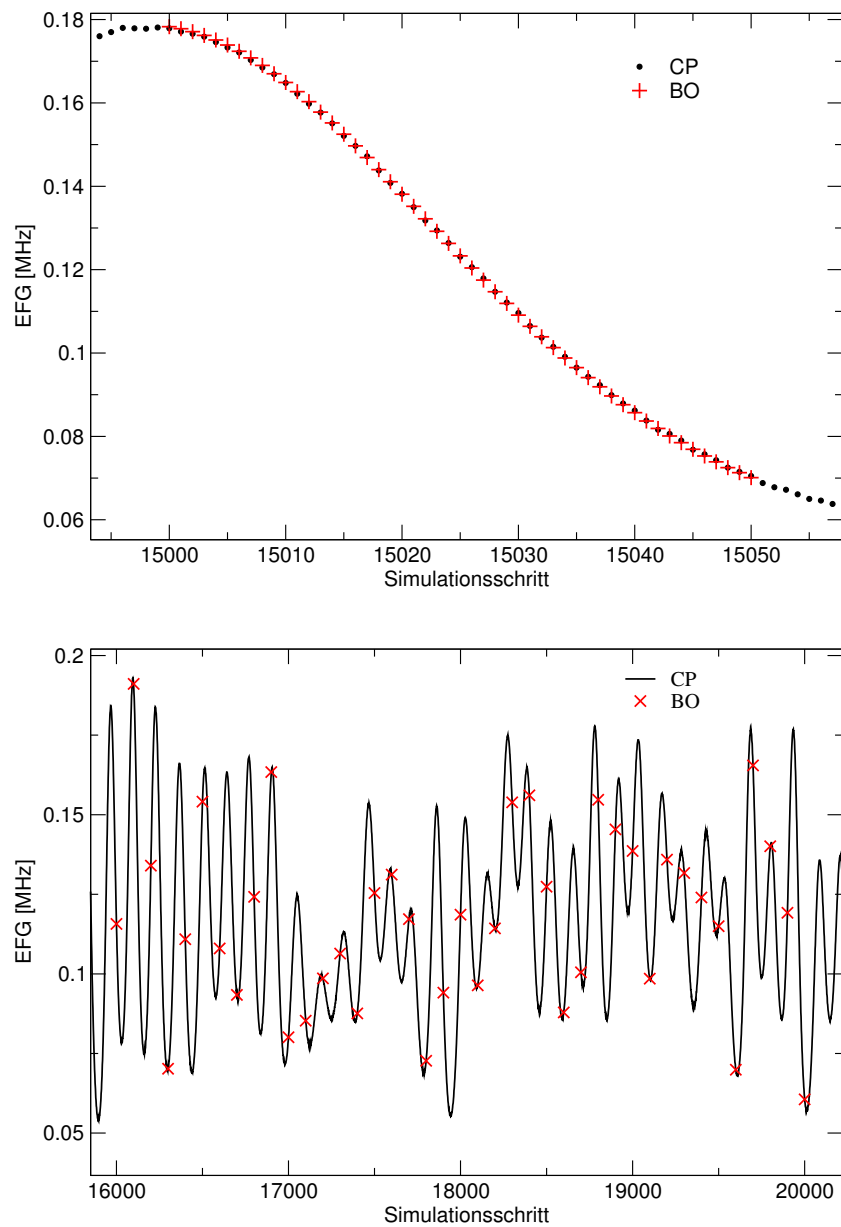


**Abbildung 5.10:** Gemessene und gerechnete Pulverspektren der Quadrupolkopplung des Deuterons in Benzoesäure.

Die hier beschriebenen Dynamiksimulationen wurden mithilfe des *Car-Parrinello*-Ansatzes durchgeführt [Marx 00, S.14ff]. Diese Methode beruht auf um die exakten instantanen Wellenfunktionen (BO-Oberfläche) fluktuierenden Orbitalen, d.h. die CP-Wellenfunktionen sind immer geringfügig verschieden von den optimierten [Marx 00, S.12ff]. Trotzdem kann die CP-Wellenfunktion viele physikalische Eigenschaften korrekt wiedergeben. Um einen Einfluss der CP-Methode auf die Ergebnisse dieses Abschnitts auszuschließen, wurde ein Teil der Simulation mit BO-Dynamik wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.11 zu sehen. Die Ergebnisse unterscheiden sich praktisch nicht, alles vorher gesagte bleibt gültig.

In diesem Kapitel wurde die im Rahmen dieser Arbeit implementierte Berechnung elektrischer Feldgradienten unter periodischen Randbedingungen getestet und erfolgreich auf kristalline Benzoesäure angewendet. Die Tatsache, dass es sich um eine Grundzustandseigenschaft handelt, ermöglichte eine effiziente Untersuchung von Temperatureffekten auf die Quadrupolkopplung. Das Vorhandensein dieser Temperaturabhängigkeit war zwar bekannt, doch wird in der vorliegenden Literatur stets von einer kleineren Kopplung bei endlicher Temperatur gesprochen. Hier wurde der umgekehrte Effekt gefunden und konnte auch quantitativ erklärt werden.





**Abbildung 5.11:** Vergleich des während einer Car-Parrinello-Dynamiksimulation berechneten EFG mit den entsprechenden Born-Oppenheimer-Werten. In (a) wurde in jedem Schritt die BO-Wellenfunktion bestimmt, in (b) alle 100 Schritte.

## 6 Spin-Dipol-Kopplung

### 6.1 Berechnung in CPMD

Wie in Abschnitt 3.2.4 gezeigt wurde, kann die Implementation der elektrischen Feldgradienten leicht auf Spin-Dipol-Kopplungen, d.h. den anisotropen Hyperfeintensor erweitert werden. Man muss lediglich die Ladungsdichte durch die Spindichte ersetzen.

Voraussetzung für diese Rechnung ist ein System mit mindestens einem ungepaarten Elektron. Die Behandlung solcher Systeme ist etwas komplizierter als die sogenannter *closed-shell*-Moleküle. Während bei letzteren die gepaarten Elektronen identische Orbitale besetzen, erlaubt man den Elektronen in der *Local-Spin-Density-Approximation* (LSDA) (siehe [Levine 00, S.585ff]), verschiedene räumliche Orbitale einzunehmen,  $\theta_{i\alpha}^{KS}$  und  $\theta_{i\beta}^{KS}$ .  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnen die unterschiedlichen Spinzustände. Schließlich führt man die DFT-Rechnung wie gehabt aus, allerdings getrennt für beide Zustände. Der Rechenaufwand verdoppelt sich also. Die Spindichte ist durch (3.43) definiert.

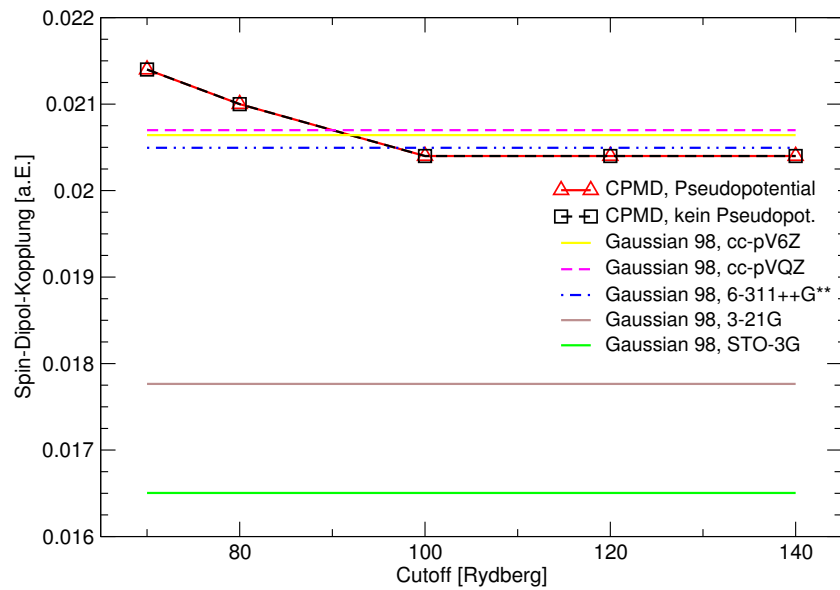
### 6.2 Test der Implementation

In Abbildung 6.1 ist das erste Testsystem der Berechnung des anisotropen Hyperfeintensors abgebildet. Es besteht aus einem Stickstoffmonoxid- und einem Wassermolekül. NO hat eine

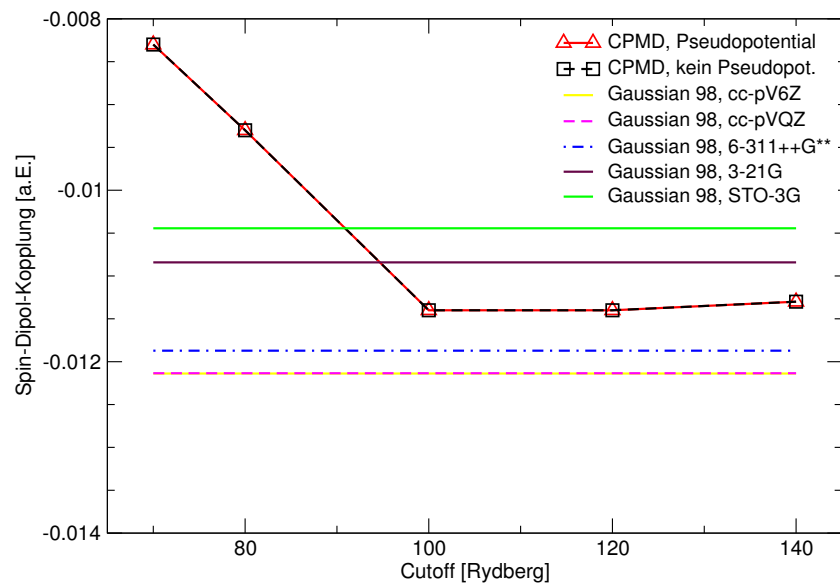


**Abbildung 6.1:** Das Testsystem für die Berechnung der Spin-Dipol-Kopplung. Stickstoffmonoxid hat ein ungepaartes Elektron und daher nicht verschwindende Spindichte.

ungerade Elektronenzahl und damit ein ungepaartes Elektron. Da die Berechnung wie bei den EFG wegen der Pseudopotential-Näherung auf Protonen beschränkt blieb, wurde die Spin-Dipol-Kopplung am Ort des nächsten H berechnet. Der Abstand zwischen dem Sauerstoff des NO-Moleküls und dem betrachteten Proton betrug 1,76 Å.

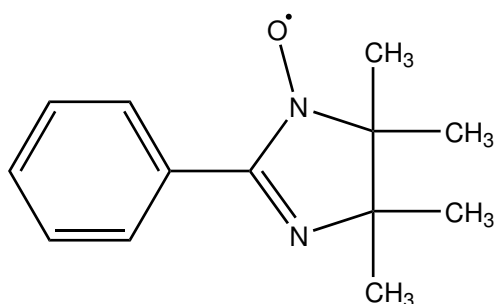


**Abbildung 6.2:**  $xx$ -Matrixelement des anisotropen Hyperfeintensors in Abhängigkeit des Cutoff. Rechnung mit BLYP-Funktional.



**Abbildung 6.3:**  $zz$ -Matrixelement des anisotropen Hyperfeintensors in Abhängigkeit des Cutoff. Rechnung mit BLYP-Funktional.

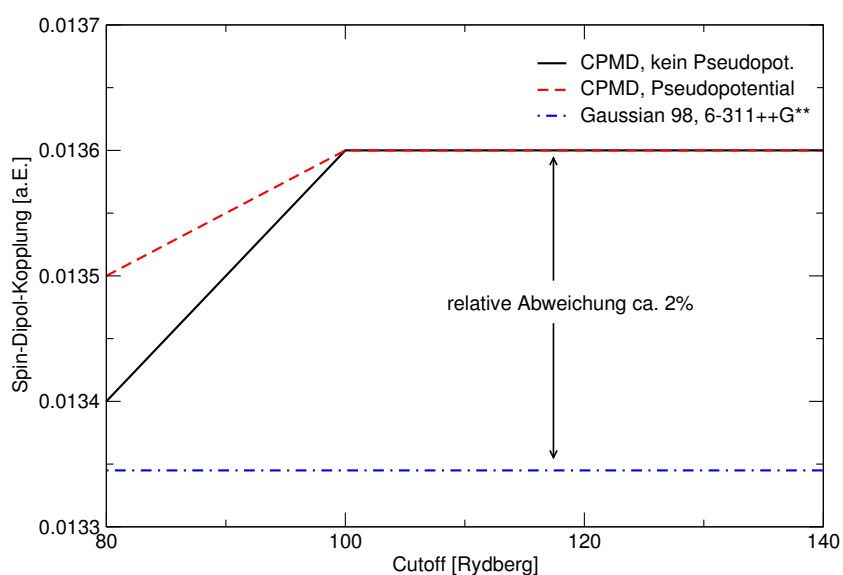
Da eine Abhängigkeit der betrachteten Größe sowohl vom gewählten Cutoff, also der Größe des Basissatzes, als auch von der Pseudopotential-Näherung zu erwarten war, wurden Testreihen bezüglich dieser Parameter durchgeführt. Eine ähnliche Testreihe wurde für lokalisierte All-Elektronen-Basissätze durchgerechnet. Diese sind in den Abbildungen 6.2 und 6.3 dargestellt. Es wird jeweils ein Matrixelement des Hyperfeintensors als Funktion des Cutoff gezeigt.



**Abbildung 6.4:** Zweites Testsystem (PIN) für die Berechnung der Spin-Dipol-Kopplung. Das Sauerstoffatom hat ein ungepaartes Elektron.

Die durchgezogenen Linien sind Vergleichsrechnungen mit Gaussian98 bei Verwendung unterschiedlicher Basissätze. Im Rahmen der durchgeführten Tests konnte kein Unterschied zwischen Rechnungen mit und ohne Pseudopotential (für Wasserstoff) festgestellt werden. Ab einem Cutoff von ca. 100 Rydberg waren die Werte praktisch konvergiert und lagen dann sehr nahe am Gaussian98-Referenzwert. Die relative Abweichung zum schon sehr großen Basissatz cc-pV6Z lag bei ca. 5%. Die Fehler kleinerer Basissätze in Gaussian98 waren vergleichbar mit der Situation eines kleineren Cutoff.

An einem weiteren System wurde die Berechnung von Kopplungen innerhalb eines Moleküls getestet. Es handelt sich um 2-Phenyl-Imidazolyl-Nitroxid (PIN), dessen Strukturformel in Abbildung 6.4 gezeigt ist.



**Abbildung 6.5:**  $xx$ -Matrizelement des anisotropen Hyperfeintensors in Abhängigkeit des Cutoff. Rechnung mit BLYP-Funktional.

Das Sauerstoffatom am Imidazol-Ring hat in diesem Fall ein ungepaartes Elektron. Abbildung 6.5 stellt wieder die berechneten Hyperfeinkopplungen am nächsten Wasserstoffatom dar. Hier zeigt sich zwar eine leichte Abweichung der Pseudopotential-Rechnung, doch ist die Skala sehr groß und beide Reihen konvergieren zum selben Wert. Die relative Abweichung zum Referenzwert beträgt nur 2%.

Wie die elektrischen Feldgradienten können auch die Matrixelemente des anisotropen Hyperfeintensors mit guter Genauigkeit berechnet werden. Es besteht allerdings die Einschränkung auf Wasserstoff aufgrund der Pseudopotential-Näherung. Auch größere Atome können zwar ohne Pseudopotential gerechnet werden, doch verlangt dies eine unpraktikable Erhöhung des Cutoff.

## 7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, einen Beitrag zum Verständnis der Strukturbildung in supramolekularen Systemen zu liefern. Hierzu sollten anhand kleiner Modellsysteme komplexe Packungseffekte auf spektroskopische Eigenschaften, hier die chemische Verschiebung, im Festkörper numerisch bestimmt werden, um damit eine leichtere Interpretation komplizierter Spektren von Makromolekülen zu ermöglichen. Die Modellsysteme waren Aminosäuren sowie eine DNA-Base, also allesamt Stoffe, die Grundbausteine lebender Organismen sind. Das Verständnis dieser elementaren Module ist unumgänglich bei der Bestimmung von Struktur und Funktion von DNA und Proteinen. Wasserstoffbrücken sind maßgeblich bestimmend für die Sekundärstruktur von Proteinen. Da die NMR-Spektroskopie in der Lage ist, diese lokalen Ordnungsphänomene aufzulösen, ist sie die Methode der Wahl bei der Untersuchung solcher Systeme.

In Abschnitt 4 konnten die Effekte von Wasserstoffbrücken auf die chemische Verschiebung mit guter Genauigkeit rechnerisch bestimmt werden. Die Abweichung vom Experiment blieb stets innerhalb der numerischen Genauigkeit von 1 ppm. Es zeigte sich, dass Wasserstoffbrücken die chemischen Verschiebungen in zweierlei Hinsicht beeinflussen. Zum einen ändern sie die Geometrie der gebundenen Moleküle geringfügig, was sich direkt in den Verschiebungen widerspiegelt. Andererseits wirkt sich die Anwesenheit der Elektronen des Protonenakzeptors auf die chemische Verschiebung des Protons aus. Dies ist der weitaus größere Effekt.

Auch die Wirkung aromatischer Ringströme wurde rechnerisch gut wiedergegeben. Die Präsenz eines aromatischen Systems kann die chemische Verschiebung leicht um 4-5 ppm ändern. In diesem Zusammenhang können Berechnungen der kernunabhängigen Verschiebungen (NICS, siehe Abschnitt 4.2) eine große Hilfe zum Verständnis der Struktur supramolekularer Systeme sein, da hierdurch die vom Aromaten induzierte zusätzliche Verschiebung dreidimensional in der Umgebung des Moleküls visualisiert werden kann.

Probleme bei der Zuordnung der berechneten Verschiebungen zum Experiment konnten durch Temperatureffekte in der Messung bei Raumtemperatur gegenüber der Rechnung erklärt wer-

den. Solche zeigten sich insbesondere bei Kristallwasser, aber auch dem aromatischen System von Tyrosin. Molekulardynamiksimulationen sind zwar in der Lage, diese Unstimmigkeiten zu klären, sind aber äußerst zeitaufwändig, wenn man Eigenschaften zweiter Ordnung (siehe Abschnitt 3.3.1) betrachtet. Daher wurde zur weiteren Untersuchung der temperaturabhängigen Effekte ein Modul zur Berechnung elektrischer Feldgradienten (und, da die Rechnung formal analog verläuft, anisotroper Hyperfeinkopplungen) in das Quantenchemieprogramm CPMD implementiert. Dies sollte die Simulation von Quadrupolkopplungen im Festkörper ermöglichen. Da diese Kopplungen Grundzustandseigenschaften sind, ist dies auch innerhalb einer langen Dynamiksimulation bei realistischen Temperaturen nur mit kleinem Rechenaufwand verbunden.

Tests des neuen Moduls zeigten, dass die Feldgradienten wie die Hyperfeinkopplungen mit guter Genauigkeit berechnet werden können. Die Abweichung von Referenzwerten bekannter Quantenchemieprogramme mit großen Basissätzen betrug maximal 5%. Schließlich wurde die Quadrupolkopplung in Benzoesäure sowohl in relaxierter 0 Kelvin-Geometrie (siehe Abschnitt 4.1) als auch während einer Dynamiksimulation bei 300 Kelvin bestimmt. Tatsächlich waren die 0 Kelvin-Werte um ca. 15% kleiner als die gemessenen Werte, stiegen aber in der Rechnung bei 300 Kelvin um fast 12% an. Dieses Ergebnis überraschte, da in der Literatur [Abragam 61, S.468ff] stets von einer *kleineren* Kopplung mit steigender Temperatur ausgegangen wird. Der hier beobachtete Effekt konnte durch den nichtlinearen Zusammenhang zwischen der Bindungslänge des betrachteten Protons und dem Feldgradienten erklärt werden. Damit gab das neu implementierte Modul einen interessanten Einblick in die Dynamik der Wasserstoffbrückenbindungen.

Aufgrund der Pseudopotential-Näherung bleiben die in dieser Arbeit angewendeten Methoden zunächst auf Protonen (und natürlich Deuteronen) beschränkt. Es zeigte sich jedoch am Ende der Arbeit, dass durch Optimierung der Pseudopotential-Parameter die Ergebnisse für schwerere Atome deutlich verbessert werden konnten. Eine genauere Untersuchung konnte im Rahmen dieser Diplomarbeit nicht mehr durchgeführt werden, ist aber Ziel eines zukünftigen Projekts, welches im Falle eines Erfolges die hier angewendeten Methoden einer Vielzahl anderer Systeme zugänglich machen würde.

## A Atomare Einheiten

In dieser Arbeit, wie auch meist in entsprechender Literatur, werden *atomare Einheiten* benutzt. In diesem System ist die Elektronenmasse, die Elementarladung sowie  $\hbar$  gleich Eins, was viele Gleichungen im Kontext der Quantenchemie stark vereinfacht. Hier soll kurz dargestellt werden, wie dieses Einheitensystem aus dem sonst gebräuchlichen SI-System hervorgeht.

Im SI-System lautet die Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \phi = E\phi. \quad (\text{A.1})$$

Dabei ist  $m_e$  die Elektronenmasse,  $e$  die Elementarladung und  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Nun transformieren wir das Koordinatensystem, d.h.  $x, y, z \rightarrow \lambda x', \lambda y', \lambda z'$ . Der Ableitungsoperator ändert sich wie folgt:

$$\nabla = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) = \frac{1}{\lambda} \left( \frac{\partial}{\partial x'}, \frac{\partial}{\partial y'}, \frac{\partial}{\partial z'} \right) = \frac{1}{\lambda} \nabla'. \quad (\text{A.2})$$

Der Abstand  $r$  erhält ebenfalls einen Faktor  $\lambda$  (der Kern sitzt im Ursprung beider Koordinatensysteme  $\mathbf{R}_N = (0, 0, 0)$ ):

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = \lambda \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}. \quad (\text{A.3})$$

Damit wird aus der Schrödinger-Gleichung (A.1) im transformierten System:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e \lambda^2} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda r'} \right] \phi' = E\phi'. \quad (\text{A.4})$$

Im nächsten Schritt sollen die Konstanten vor den Operatoren der kinetischen und potentiellen Energie eliminiert werden. Dazu setzen wir diese Vorfaktoren gleich und versuchen, ein passendes  $\lambda$  zu finden:

$$\frac{\hbar^2}{m_e \lambda^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \lambda} \equiv \mathcal{E}_a. \quad (\text{A.5})$$



Physikalische Größe	Umrechnungsfaktor $X$	Wert von $X$
Länge	$a_0$	$5.2918 \times 10^{-11} \text{ m}$
Masse	$m_e$	$9.1095 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Ladung	$e$	$1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$
Energie	$\mathcal{E}_a$	$4.3598 \times 10^{-18} \text{ J}$
Drehimpuls	$\hbar$	$1.0546 \times 10^{-34} \text{ Js}$
Elektr. Feldgradient	$\mathcal{E}_a e^{-1} a_0^{-2}$	$9.7185 \times 10^{21} \text{ Vm}^{-2}$

**Tabelle A.1:** Umrechnungsfaktoren einiger physikalischer Größen zwischen SI- und atomaren Einheiten.

Löst man nun Gleichung (A.5) nach  $\lambda$  auf, so findet man:

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = a_0. \quad (\text{A.6})$$

$\lambda$  entspricht also gerade dem Bohrschen Radius  $a_0$ . Dieser übernimmt die Rolle des Längennormals im atomaren System, seine Einheit ist das *Bohr*. Setzt man (A.5) in (A.4) ein und klammert den Vorfaktor aus, so ergibt sich:

$$\mathcal{E}_a \left[ -\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] = E \phi'. \quad (\text{A.7})$$

Um die alte Form der Schrödinger-Gleichung zurückzugewinnen, bringt man  $\mathcal{E}_a$  auf die andere Seite, skaliert die Energie also mit  $\mathcal{E}_a$ . Damit bekommt auch die Energie eine neue Einheit, diese wird *Hartree* genannt.

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right) = E' \phi'. \quad (\text{A.8})$$

Der Umrechnungsfaktor wird bestimmt, indem man die Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom im Grundzustand löst. Dabei findet man eine Grundzustandsenergie von -0.5 Hartree. Diese entsprechen nun den bekannten -13.6 eV. Auf diese Weise kann man den Zusammenhang zwischen SI- und atomarem System für beliebige Größen festlegen. In Tabelle A.1 sind einige Beispiele aufgelistet. Man findet also den Wert einer Größe  $Q$  im SI-System, indem man den entsprechenden Wert  $Q'$  in atomaren Einheiten mit dem Umrechnungsfaktor  $X$  multipliziert:

$$Q = XQ'. \quad (\text{A.9})$$

Ein weiterer wichtiger Zusammenhang sollte noch angegeben werden: Eine Einheit der Länge in atomaren Einheiten (ein Bohr) entspricht  $0.52918 \text{ \AA}$ .

## B Matrixelemente irreduzibler Tensoroperatoren

### B.1 Irreduzible Tensoroperatoren

Bei der Lösung quantenmechanischer Probleme tauchen häufig Matrixelemente der Form

$$\langle \alpha', j', m' | \mathcal{A} | \alpha, j, m \rangle \quad (\text{B.1})$$

auf. Die Zustände  $|\alpha, j, m\rangle$  spannen irreduzible Darstellungsräume der Drehgruppe  $SU(2)$  auf.  $j$  und  $m$  sind wie üblich die Quantenzahlen bezüglich der Drehimpulsoperatoren  $\mathcal{J}^2$  und  $\mathcal{J}_3$ ,  $\alpha$  steht für weitere Quantenzahlen. Ist nun der Operator  $\mathcal{A}$  eine Komponente eines sogenannten *irreduziblen Tensoroperators*, so kann man das *Wigner-Eckart-Theorem* anwenden.

**Definition.** Als irreduziblen Tensoroperator bezeichnet man einen Satz von  $2k + 1$  Operatoren  $\mathcal{T}_{k,q}$  (mit  $k = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$  und  $q = k, k - 1, \dots, -k$ ), der folgende Kommutatorrelationen erfüllt:

$$\begin{aligned} [\mathcal{J}_3, \mathcal{T}_{k,q}] &= \mathcal{T}_{k,q} \cdot q, \\ [\mathcal{J}_{\pm}, \mathcal{T}_{k,q}] &= \mathcal{T}_{k,q \pm 1} \sqrt{(k \pm q + 1)(k \mp q)}, \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

*d.h. der Tensoroperator transformiert sich bei Drehungen nach den irreduziblen Darstellungen der Drehgruppe zum Index  $k$ .*

Für ganzzahlige  $j$  kann man die Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}$  als Beispiel betrachten, da diese sich ja gerade nach der irreduziblen Darstellung der Drehgruppe (dann nur  $SO(3)$  wegen  $l = 0, 1, 2, \dots$ ) zum Index 2 transformieren. Betrachtet man z. B. den im Falle der Quadrupolkopplung (siehe Abschnitt 3.2.1) auftretenden Operator  $\mathcal{S}_{ij}$  in symmetrisierter Form

$$\mathcal{S}_{ij} = \frac{1}{2}(x_i x_j + x_j x_i) - \frac{r^2}{3} \delta_{ij}, \quad (\text{B.3})$$

so stellt man fest, dass man aus den  $\mathcal{S}_{ij}$  die mit  $r^2 \sqrt{4\pi}$  multiplizierten Kugelflächenfunktionen

bilden kann:

$$\begin{aligned}
r^2 \sqrt{4\pi} Y_{2,\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{8}} r^2 \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \\
&= \sqrt{\frac{15}{8}} (x_1 \pm ix_2)^2 \\
&= \sqrt{\frac{15}{8}} (\mathcal{S}_{11} - \mathcal{S}_{22} \pm 2i\mathcal{S}_{12}). \tag{B.4}
\end{aligned}$$

Umgekehrt kann auch der Tensor  $\mathcal{S}_{ij}$  als Linearkombination der  $Y_{lm}$  dargestellt werden. So ist z. B.

$$\mathcal{S}_{33} = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} r^2 Y_{2,0}. \tag{B.5}$$

Auf Matrixelemente irreduzibler Tensoroperatoren kann nun das Wigner-Eckart-Theorem angewendet werden.

## B.2 Das Wigner-Eckart-Theorem

**Wigner-Eckart-Theorem.** Für die Matrixelemente von irreduziblen Tensoroperatoren gilt das Wigner-Eckart-Theorem:

$$\langle \alpha', j', m' | \mathcal{T}_{k,q} | \alpha, j, m \rangle = \langle j', m' | k, q; j, m \rangle \langle \alpha', j' || \mathcal{T}_k || \alpha, j \rangle, \tag{B.6}$$

wobei der erste Faktor der rechten Seite ein Clebsch-Gordan-Koeffizient und der zweite (durch diese Gleichung definierte) Faktor, das sogenannte reduzierte Matrixelement, eine von  $m'$ ,  $m$  und  $q$  unabhängige Zahl ist.

Zum Beweis betrachtet man die  $(2k+1)(2j+1)$  Vektoren

$$\mathcal{T}_{k,q} | \alpha, j, m \rangle. \tag{B.7}$$

Wendet man auf diese den Operator  $\mathcal{J}_3$  und die in (3.25) definierten Leiteroperatoren  $\mathcal{J}_{\pm}$  an, so zeigt man leicht mithilfe der Kommutatoren (B.2):

$$\begin{aligned}
\mathcal{J}_3 \mathcal{T}_{k,q} | \alpha, j, m \rangle &= (q+m) \mathcal{T}_{k,q} | \alpha, j, m \rangle, \\
\mathcal{J}_{\pm} \mathcal{T}_{k,q} | \alpha, j, m \rangle &= \mathcal{T}_{k,q \pm 1} | \alpha, j, m \rangle \sqrt{(k \pm q + 1)(k \mp q)} \\
&\quad + \mathcal{T}_{k,q} | \alpha, j, m \pm 1 \rangle \sqrt{(j \pm m + 1)(j \mp m)}. \tag{B.8}
\end{aligned}$$

Zusätzlich benötigt man noch:

$$\begin{aligned}
\mathcal{J}_+ | j, m \rangle &= \sqrt{(j+m+1)(j-m)} | j, m+1 \rangle \\
\mathcal{J}_- | j, m \rangle &= \sqrt{(j-m+1)(j+m)} | j, m-1 \rangle. \tag{B.9}
\end{aligned}$$

Die Zustände  $\mathcal{T}_{k,q}|\alpha, j, m\rangle$  transformieren sich also ebenso wie die Basiszustände  $|k, q; j, m\rangle$  des Tensorproduktraumes aus der irreduziblen Darstellung zum Index  $k$  und derjenigen zum Index  $j$ . Die beiden Sätze von Zuständen sind also isomorph. Man kann die  $\mathcal{T}_{k,q}|\alpha, j, m\rangle$  als Basis verwenden und daraus mit den Clebsch-Gordan-Koeffizienten andere Zustände bilden, die sich ihrerseits nach einer irreduziblen Darstellung der Drehgruppe transformieren. Diese lauten:

$$|\phi(j'', m''; T_k, \alpha, j)\rangle = \sum_{q,m} \mathcal{T}_{k,q}|\alpha, j, m\rangle \langle k, q; j, m | j'', m''\rangle. \quad (\text{B.10})$$

Multipliziert man diese Gleichung mit  $\langle j'', m'' | k, q; j, m\rangle$ , summiert über  $j''$  und  $m''$  und nutzt die Unitarität der Matrixelemente der Clebsch-Gordan-Koeffizienten aus, so findet man die Umkehrformel:

$$\mathcal{T}_{k,q}|\alpha, j, m\rangle = \sum_{j'', m''} |\phi(j'', m''; T_k, \alpha, j)\rangle \langle j'', m'' | k, q; j, m\rangle. \quad (\text{B.11})$$

Wir möchten nun zeigen, dass die neuen Zustände  $|\phi(j'', m''; T_k, \alpha, j)\rangle$  Eigenfunktionen der Drehimpulsoperatoren zu den Quantenzahlen  $j''$  und  $m''$  sind. Dies sieht man leicht, indem man  $\mathcal{J}^2$  und  $\mathcal{J}_3$  auf (B.10) anwendet und die Eigenschaften (B.8) benutzt. Es gilt also:

$$\begin{aligned} \mathcal{J}^2 |\phi(j'', m''; T_k, \alpha, j)\rangle &= j''(j'' + 1) |\phi(j'', m''; T_k, \alpha, j)\rangle \\ \mathcal{J}_3 |\phi(j'', m''; T_k, \alpha, j)\rangle &= (m + q) |\phi(j'', m''; T_k, \alpha, j)\rangle \\ &= m'' |\phi(j'', m''; T_k, \alpha, j)\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

Die Zustände  $|\alpha, j, m\rangle$  sind ebenfalls Eigenzustände der gleichen Operatoren. Innerhalb eines irreduziblen Darstellungsraumes unterscheiden sich die Zustände also lediglich um eine Konstante  $c$ :

$$\langle \alpha', j', m' | \phi(j'', m''; T_k, \alpha, j)\rangle = \delta_{j'j''} \delta_{m'm''} c. \quad (\text{B.13})$$

Diese Konstante  $c$  hängt nicht von  $m'$  ab. Ersetzt man nun  $\mathcal{T}_{k,q}|\alpha, j, m\rangle$  in (B.6) durch (B.11) so bekommt man mit (B.13) sofort das Wigner-Eckart-Theorem, wobei  $c$  das reduzierte Matrixelement ist.

Der Clebsch-Gordan-Koeffizient in (B.6) ist unabhängig von der expliziten Form des Tensoroperators. Nur das reduzierte Matrixelement hängt davon ab. Es spielt auch keine Rolle, ob der Tensoroperator eine Funktion der Ortsoperatoren oder anderer Operatoren ist. Es müssen lediglich die Relationen (B.2) gelten. Orts- und Spinoperatoren haben analoge Kommutatoren

bezüglich der  $\mathcal{J}_i$ :

$$\begin{aligned} [\mathcal{J}_1, x_2] &= ix_3, \\ [\mathcal{J}_1, \mathcal{J}_2] &= i\mathcal{J}_3, \quad \text{etc.} \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Wir können daher in Tensoroperatoren die  $x_i$  gegen  $\mathcal{J}_i$  tauschen, ohne die Gültigkeit des Wigner-Eckart-Theorems anzutasten. Das reduzierte Matrixelement ändert sich allerdings. Aufgrund der Linearität des Erwartungswertes gilt (B.6) auch für Linearkombinationen von  $\mathcal{T}_{k,q}$  zu gleichem  $k$ . Betrachtet man eine solche Funktion  $\mathcal{F}$  einerseits in Abhängigkeit der Ortsoperatoren

$$\mathcal{F}(x_i) = \sum_q a_q \mathcal{T}_{k,q}(x_i) \quad (\text{B.15})$$

und andererseits als Funktion der Spinoperatoren

$$\mathcal{F}(\mathcal{J}_i) = \sum_q a_q \mathcal{T}_{k,q}(\mathcal{J}_i), \quad (\text{B.16})$$

so findet man, da sich die Clebsch-Gordan-Koeffizienten nicht ändern:

$$\langle \alpha', j', m' | \mathcal{F}(\mathcal{J}_i) | \alpha, j, m \rangle = \langle \alpha', j', m' | \mathcal{F}(x_i) | \alpha, j, m \rangle \times \frac{\langle \alpha', j' || T_k(\mathcal{J}_i) || \alpha, j \rangle}{\langle \alpha', j' || T_k(x_i) || \alpha, j \rangle}. \quad (\text{B.17})$$

Wendet man dies auf den Operator in (B.3) an, ergibt sich (3.15).

## C Implementation in CPMD

Dies ist das im Rahmen dieser Arbeit entstandene Modul zur Berechnung elektrischer Feldgradienten und anisotroper Hyperfeinkopplungen in CPMD.

```
C =====
subroutine apply_fpihg2 (src)
C =====
implicit none
include 'system.h'
include 'cnst.inc'
include 'geq0.inc'
include 'cppt.inc'

complex*16 src(nhg)
integer    ig,ig1
real*8     x,xx

xx = fpi / tpiba2
ig1=1
if (geq0) ig1=2
do ig=ig1,nhg
  x = xx / HG(ig)
  src(ig) = src(ig) * x
enddo
return
end

C =====
subroutine apply_p_d (src,dest,coordinate)
C =====
C applies the i-th component of the momentum operator to src
C output is dest; i is given by coordinate
```

```

implicit none
include 'system.h'
include 'coor.inc'
include 'cppt.inc'
include 'gvec.inc'
include 'fft.inc'

complex*16 src(nhg), dest(nhg)
integer    coordinate
integer    ig
real*8     coeff

do ig=1,nhg
  coeff = tpiba * GK(coordinate,ig)
  dest(ig) = DCMLX(0.0D0,coeff) * src(ig)
enddo

return
end

```

```

C =====
C subroutine calc_gradient (rhor,rhoe,scr,lscr,psi,i,nfi)
C =====
implicit none
include 'system.h'
include 'ions.inc'
include 'spin.inc'

complex*16 scr(nhg,3),rhoe(nhg),psi(nnr1,nlsd)
real*8     gradient_matrix(3,3,nax,nsx),eigr_dot,rhor(nnr1)
real*8     efield(3,nax,nsx)
real*8     pot(nax,nsx)
real*8     eigenvalues(3,nax,nsx),work(3*3)
pointer    (ip_efield,efield)
pointer    (ip_gradient_matrix,gradient_matrix)
pointer    (ip_pot,pot)
pointer    (ip_eigenvalues,eigenvalues)
integer    isp,iat,isa,ig,dir,dir1,i,lscr,info,nfi

```

```

integer ifirst
save    ifirst
data    ifirst /0/
save    ip_efield
save    ip_gradient_matrix
save    ip_pot
save    ip_eigenvalues

if(2*3*nhg.gt.lscr) call stopgm('GRADIENT','SCRATCH TOO SMALL')

if (ifirst.eq.0) then
  ifirst=1
  call memory(ip_gradient_matrix,3*3*nax*nsx,'grad_matrix')
  call memory(ip_efield,3*nax*nsx,'efield')
  call memory(ip_pot,nax*nsx,'potential')
  call memory(ip_eigenvalues,3*nax*nsx,'ev')
  call azero(gradient_matrix,3*3*nax*nsx)
  call azero(efield,3*nax*nsx)
  call azero(pot,nax*nsx)
  call azero(eigenvalues,3*nax*nsx)
endif
call fftTOg(rhor,rhoe,psi,nhg,.true.)
C add the charge density of the nuclei
if (i.eq.2) then
  call eicalc(scr(1,1),scr(1,2))
  do ig=1,nhg
    rhoe(ig)=rhoe(ig)+scr(ig,2)
  enddo
endif
isa = 0
do isp=1,nsp
  do iat=1,na(isp)
    isa = isa + 1
    do ig=1,nhg
      scr(ig,1)=rhoe(ig)
    enddo
    if (i.eq.2) then
C subtract the nucleus of consideration
      call calcion(scr(1,2),isa,isp)
      do ig=1,nhg

```



```

        scr(ig,1)=scr(ig,1)-scr(ig,2)
    enddo
endif
C evaluate the potential...
    call apply_fpibg2 (scr(1,1))
    if (i.eq.1) then
        pot(iat,isp)=eigr_dot(isa,rhoe)
    else
        pot(iat,isp)=(-1.d0)*eigr_dot(isa,scr(1,1))
    endif
C ...and the field...
    do dir=1,3
        call apply_p_d (scr(1,1),scr(1,2),dir)
        if (i.eq.2) then
            efield(dir,iat,isp)=eigr_dot(isa,scr(1,2))
        endif
C ...and finally the field gradient.
        do dir1=dir,3
            call apply_p_d (scr(1,2),scr(1,3),dir1)
            if ((i.eq.2).and.(dir1.eq.dir)) then
                efield(dir,iat,isp)=eigr_dot(isa,scr(1,2))
            endif
            gradient_matrix(dir1,dir,iat,isp) =
&                eigr_dot(isa,scr(1,3))
        enddo
    enddo
enddo
enddo

#ifdef PARALLEL
    call glosum(3*3*nax*nsx,gradient_matrix(1,1,1,1))
    call glosum(3*nax*nsx,efield(1,1,1))
    call glosum(nax*nsx,pot(1,1))
#endif
C make the tensor traceless (in case of EFG)
    if (i.eq.2) call trace(gradient_matrix)
C output of the tensor
    call outp(gradient_matrix,efield,pot,i,nfi)
    do isp=1,nsp
        do iat=1,na(isp)

```

```

        call DSYEV('N','L',3,gradient_matrix(1,1,iat,isp),
&          3,eigenvalues(1,iat,isp),work,9,info)
        if (info .ne. 0) write (6, *)'ERROR IN DSYEV, code ',info
    enddo
enddo
C  output of the eigenvalues
    call outp_ev(eigenvalues,i,nfi)
    return
end

C  =====
subroutine save_rho (rhoe)
C  =====
implicit none
include 'system.h'
include 'prop.inc'
include 'spin.inc'

real*8  rhoe(nnr1,nlsd)
integer ifirst
save   ifirst
data   ifirst /0/

if (tepr.or.tefg) then
    if (ifirst .EQ. 0) then
        ifirst = 1
        if (tepr) then
            call memory(ip_rho_save_epr,nnr1,'epr')
            call azero( rho_save_epr,nnr1)
        endif
        if (tefg) then
            call memory(ip_rho_save_efg,nnr1,'efg')
            call azero( rho_save_efg,nnr1)
        endif
    endif
    if (tepr) then
        call DCOPY(nnr1,rhoe(1,1),1,rho_save_epr,1)
        call DAXPY(nnr1,-2d0,rhoe(1,2),1,rho_save_epr,1)
    endif
    if (tefg) then

```

```

        call DCOPY(nnr1,rhoe(1,1),1,rho_save_efg,1)
    endif
endif
return
end

C =====
subroutine epr_efg (rhoe,scr,lscr,psi,nfi,stat)
C =====
implicit none
include 'system.h'
include 'prop.inc'
include 'spin.inc'

complex*16 scr(nhg,3),rhoe(nhg),psi(nnr1,nlsd)
integer    lscr,ix,nfi,stat
if (stat.eq.0) then
    if (tepr) then
        call calc_gradient(rho_save_epr,rhoe,scr,lscr,psi,1,nfi)
    endif
    if (tefg) then
        call calc_gradient(rho_save_efg,rhoe,scr,lscr,psi,2,nfi)
    endif
elseif (stat.eq.1) then
    if (tepr) then
        close(101)
        close(103)
    endif
    if (tefg) then
        close(102)
        close(104)
    endif
endif
return
end

C =====
subroutine outp (m,f,p,i,nfi)
C =====
implicit none

```

```

include 'system.h'
include 'ions.inc'
include 'prop.inc'

real*8      m(3,3,nax,nsx),f(3,nax,nsx),p(nax,nsx)
integer     i,unr,isa,isp,iat,nfi
character*3 filename,stat
logical     fexist
data       stat /'new'/

integer     ifirst
save       ifirst
data       ifirst /0/

if (parent) then
  unr = 100 + i
  if ((ifirst.eq.0).or.((ifirst.eq.1).and.(tefg.and.tepr))) then
    ifirst = ifirst + 1
    if (i.eq.1) then
      filename='EPR'
    elseif (i.eq.2) then
      filename='EFG'
    endif
    inquire(file=filename,exist=fexist)
    if (fexist) stat='old'
    open(unit=unr,FILE=filename,STATUS=stat,POSITION='append')
    if (stat.eq.'new') then
      if (i.eq.1) then
        write(unr,10) filename
10          format(a3,1x,'matrix elements '
&            //' (1,1) (2,2) (3,3) (1,2) (1,3) (2,3)   rho(0)',/,1x)
        elseif (i.eq.2) then
          write(unr,15) filename
15          format(a3,1x,'matrix elements '
&            //' (1,1) (2,2) (3,3) (1,2) (1,3) (2,3) Ex Ey Ez',/,1x)
        endif
      endif
    endif
    write(unr,*) nfi
    isa = 0

```

```

do isp=1,nsp
  do iat=1,na(isp)
    isa = isa + 1
    if (i.eq.1) then
      write(unr,20) isa,m(1,1,iat,isp),m(2,2,iat,isp),
&          m(3,3,iat,isp),m(2,1,iat,isp),m(3,1,iat,isp),
&          m(3,2,iat,isp),p(iat,isp)
20      format(i3,3x,f8.4,2x,f8.4,2x,f8.4,2x,
&          f8.4,2x,f8.4,2x,f8.4,4x,f8.4)
    elseif (i.eq.2) then
      write(unr,25) isa,m(1,1,iat,isp),m(2,2,iat,isp),
&          m(3,3,iat,isp),m(2,1,iat,isp),m(3,1,iat,isp),
&          m(3,2,iat,isp),
&          f(1,iat,isp),f(2,iat,isp),f(3,iat,isp),p(iat,isp)
25      format(i3,3x,f8.4,2x,f8.4,2x,f8.4,2x,
&          f8.4,2x,f8.4,2x,f8.4,4x,f8.4,2x,
&          f8.4,2x,f8.4,3x,f8.4)
    endif
  enddo
enddo
C      close(100)
endif
return
end

C      =====
C      subroutine trace (matrix)
C      =====
C      makes the tensor given in matrix traceless

implicit none
include 'system.h'
include 'ions.inc'

real*8  matrix(3,3,nax,nsx)
real*8  sum
integer i,iat,isp

if (parent) then
  do isp=1,nsp

```

```

do iat=1,na(isp)
  sum=0.d0
  do i=1,3
    sum=sum+matrix(i,i,iat,isp)
  enddo
  do i=1,3
    matrix(i,i,iat,isp)=matrix(i,i,iat,isp)-sum/3
  enddo
enddo
endif

return
end

```

```

C =====
subroutine outp_ev (eigenvalues,i,nfi)
C =====
implicit none
include 'system.h'
include 'ions.inc'
include 'prop.inc'

real*8      eigenvalues(3,nax,nsx)
integer     i,isa,isp,iat,nfi,unr
character*6 filename
character*3 stat
logical     fexist
data       stat /'new'/

integer     ifirst
save       ifirst
data       ifirst /0/

if (parent) then
  unr = 102 + i
  if ((ifirst.eq.0).or.((ifirst.eq.1).and.(tefg.and.tepr))) then
    ifirst = ifirst + 1
    if (i.eq.1) then
      filename='EV_EPR'

```

```

elseif (i.eq.2) then
    filename='EV_EFG'
endif
inquire(file=filename,exist=fexist)
if (fexist) stat='old'
open(unit=unr,FILE=filename,STATUS=stat,POSITION='append')
if (stat.eq.'new') then
    if (i.eq.1) then
        write(unr,10) filename
10        format(a3,1x,'Anisotropic Spin Dipole Couplings '
&            //'Eigenvalues (principal axis system) ',/,1x)
        elseif (i.eq.2) then
            write(unr,15) filename
15        format(a3,1x,'Electric field gradient '
&            //'Eigenvalues (principal axis system) ',/,1x)
        endif
    endif
endif
write(unr,*) nfi
isa = 0
do isp=1,nsp
    do iat=1,na(isp)
        isa = isa + 1
        write(unr,20) isa,eigenvalues(1,iat,isp),
&            eigenvalues(2,iat,isp),eigenvalues(3,iat,isp)
20        format(i3,3x,f8.4,2x,f8.4,2x,f8.4)
    enddo
enddo
C    close(100)
endif
return
end

C    =====
C    subroutine calcion (EIROP,isa,is)
C    =====
C    evaluates the charge density of the nucleus given by isa and
C    is

implicit none

```

```

INCLUDE 'system.h'
INCLUDE 'sfac.inc'
INCLUDE 'ions.inc'
INCLUDE 'cppt.inc'
C Arguments
COMPLEX*16 EIROP (NHG)
C Variables
DIMENSION EIGRB (NHG, NAT)
COMPLEX*16 EI123
REAL*8 FNL (*), DFNL (*),
& ER, EI
INTEGER ISUB, IG, ISA, IS, IA

CALL ZAZZERO (EIROP, NHG)
DO IG=1, NHG
    EI123=EI1 (ISA, INYH (1, IG)) *EI2 (ISA, INYH (2, IG)) *
*      EI3 (ISA, INYH (3, IG))
    ER=DREAL (EI123)
    EI=DIMAG (EI123)
    EIROP (IG) =EIROP (IG) +
*      DCMLX (ER *RHOPS (IS, IG), EI *RHOPS (IS, IG))
ENDDO

return
end

C =====
subroutine print_potg (scr, rhor, psi, filename)
C =====
C prints the values of scr on the x-axis into a file named filename
C scr is given in reciprocal space

implicit none
INCLUDE 'system.h'
INCLUDE 'spin.inc'
INCLUDE 'ragg.inc'

COMPLEX*16 scr (nhg), psi (nnr1, nlsd)
real*8 rhor (kr1s, kr2s, kr3s), rad, center (3)
character*3 filename

```



```

character*20 flname
integer      i
logical      fexist

write(flname,'(A,f4.2,A)') filename,RAGGIO(1),'x'
call ffttor(scr,rhor,psi,nhg,.true.)
do i=1,3
  center(i)=0.d0
enddo
call cubefile('cube_pot',rhor,center,psi,.true.)
inquire(file=flname,exist=fexist)
if (fexist.eq..false.) then
  open(unit=100,FILE=flname,STATUS='new',POSITION='append')
  do i=1,nrls
    rad = ((i-1)*a1(1)/nrls)
    write(100,*) rad," ",rhor(i,1,1)
  enddo
  close(100)
endif
return
end

C =====
C subroutine print_potr(rhor,filename)
C =====
C prints the values of rhor given in the real space into a file
C named filename

implicit none
INCLUDE 'system.h'
INCLUDE 'spin.inc'
INCLUDE 'ragg.inc'

real*8      rhor(kr1s,kr2s,kr3s),rad
character*3 filename
character*10 flname
integer      i
logical      fexist

```

---

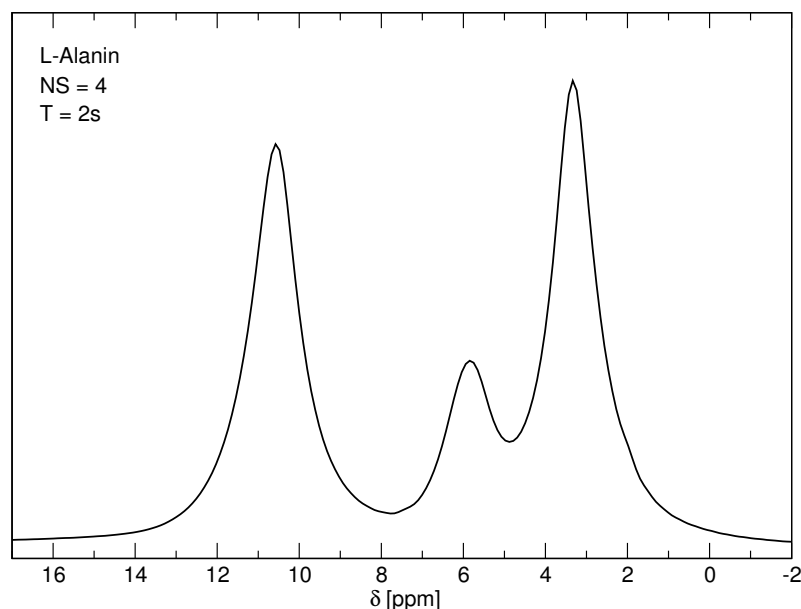
```
write(flname,' (A,f4.2)') filename,RAGGIO(1)
inquire(file=flname,exist=fexist)
if (fexist.eq..false.) then
  open(unit=100,FILE=flname,STATUS='new',POSITION='append')
  do i=1,nrls
    rad = ((i-1)*a1(1)/nrls)
    write(100,*) rad," ",rhor(i,1,1)
  enddo
  close(100)
endif
return
end
```



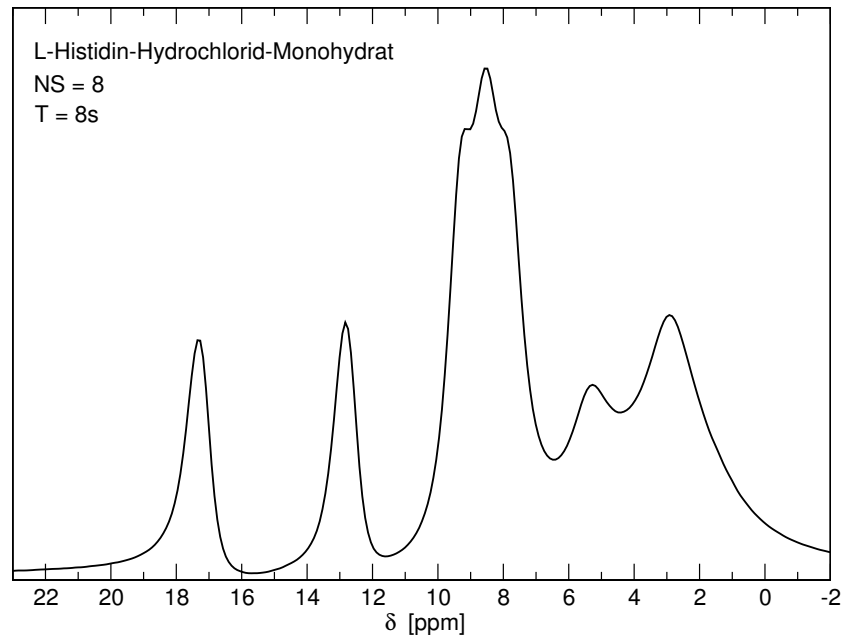
## D Experimentelle Details

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Experimente waren Einpulsexperimente und wurden mit 10-20 mg kristalliner Probe mithilfe eines Bruker DRX-Spektrometers durchgeführt. Das externe Magnetfeld betrug 16,4 T, die  $^1\text{H}$ -Larmorfrequenz damit 700 MHz. Die Probenrotoren von 2,5 mm Außendurchmesser wurden mit einer MAS-Frequenz von 30 kHz gedreht, die  $\pi/2$ -Pulse auf eine Länge von  $2,5 \mu\text{s}$  eingestellt. Die bei Raumtemperatur aufgenommenen Spektren wurden auf Wasser ( $^1\text{H}$  bei 4,8 ppm) referenziert. Die untenstehenden Abbildungen zeigen die experimentellen Spektren. Darin angegeben sind die Anzahl der Scans (NS) sowie deren Wiederholzeit (T).

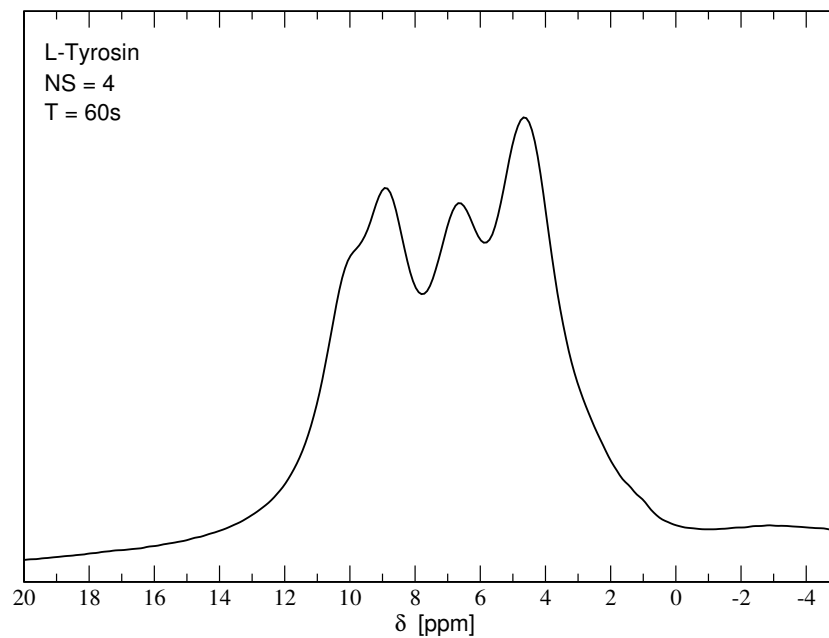
Das  $^2\text{H}$ -Experiment aus Abschnitt 5.3 wurde ebenfalls auf einem Bruker DRX-Spektrometer bei einer  $^2\text{H}$ -Larmorfrequenz von 107,45 MHz durchgeführt. Die Echozeit des *solid-echo*-Experiments betrug  $20 \mu\text{s}$ , alle anderen Parameter entsprachen den oben genannten, wobei das Spektrum in Abbildung 5.10 statisch aufgenommen wurde (siehe auch [Hoffmann 03]).



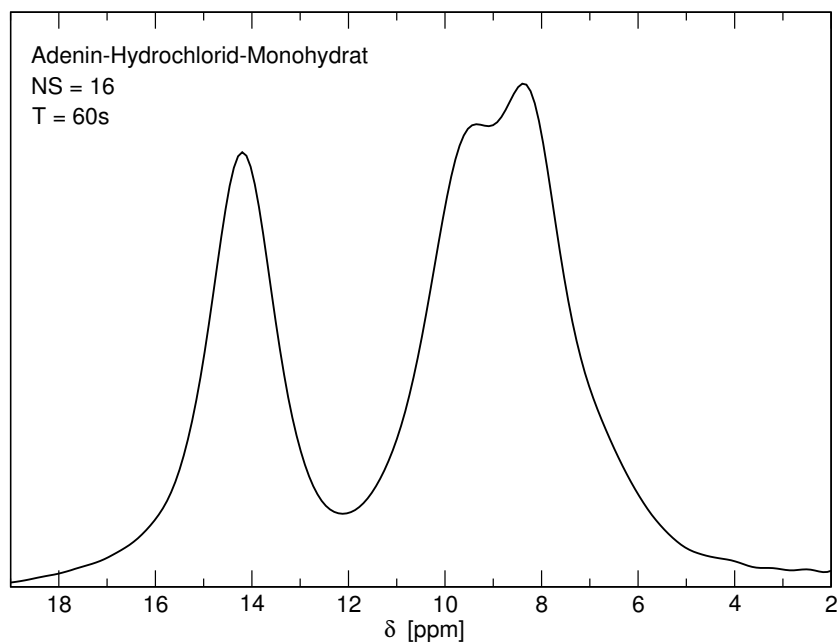
**Abbildung D.1:** Experimentelles  $^1\text{H}$ -Spektrum der chemischen Verschiebungen von L-Alanin.



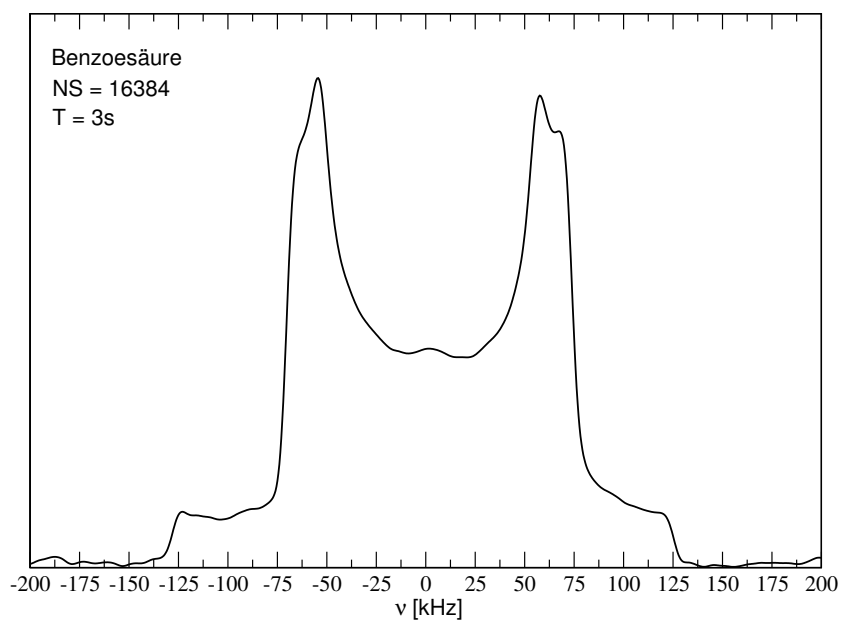
**Abbildung D.2:** Experimentelles  $^1\text{H}$ -Spektrum der chemischen Verschiebungen von L-Histidin-Hydrochlorid-Monohydrat.



**Abbildung D.3:** Experimentelles  $^1\text{H}$ -Spektrum der chemischen Verschiebungen von L-Tyrosin.



**Abbildung D.4:** Experimentelles  $^1\text{H}$ -Spektrum der chemischen Verschiebungen von Adenin-Hydrochlorid-Monohydrat.



**Abbildung D.5:** Statisches  $^2\text{H}$ -Spektrum von Benzooesäure.



## E Abkürzungen

a.E.	atomare Einheiten
BLYP	Becke Lee Yang Parr
BO	Born Oppenheimer
CPMD	Car Parrinello Molecular Dynamics
CSGT	Continuous Set of Gauge Transformations
DFT	Density Functional Theory
EFG	Electric Field Gradient
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
GGA	Generalized Gradient Approximation
GIAO	Gauge Including Atomic Orbitals
HF	Hartree Fock
IGLO	Individual Gauges for Localized Orbitals
KS	Kohn Sham
LDA	Local Density Approximation
NICS	Nuclear Independent Chemical Shift
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ppm	parts per million
SIC	Self Interaction Correction
xc	Exchange Correlation





## Literaturverzeichnis

- [Abragam 61] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, Oxford (1961).
- [Ashcroft 76] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin. *Solid State Physics*. HRW International Editions, Philadelphia (1976).
- [Bailey 98] W.C. Bailey. B3LYP Calculation of Deuterium Quadrupole Coupling Constants in Molecules. *J. Mol. Spectrosc.* **190**, 318–323 (1998).
- [Becke 88] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988).
- [Born 54] Max Born, Huang Kun. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, Walton Street, Oxford (1954).
- [Branka 03] A.C. Branka, M.Kowalik, K.W. Wojciechowski. Generalization of the Nosé-Hoover approach. *J. Chem. Phys.* **119**, 1929–1936 (2003).
- [Bruno 80] G. Bruno, L. Randaccio. A Refinement of the Benzoic-Acid Structure at Room-Temperature. *Acta Crystall. B* **36**, 1711–1712 (1980).
- [Ceperley 80] D. M. Ceperley, B. J. Alder. Ground-state of the electron-gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566–569 (1980).
- [Cohen-Tannoud 73] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë. *Mécanique quantique II*. Hermann, éditeurs des sciences et des arts, 293, rue Lecourbe, Paris (1973).
- [CPMD] CPMD V3.7. Copyright IBM Corp. 1990-2003, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001.
- [Ditchfield 72] R. Ditchfield. Molecular-Orbital Theory of Magnetic Shielding and Magnetic Susceptibility. *J. Chem. Phys.* **56**, 5688 (1972).
- [Dunitz 66] J. D. Dunitz, R. R. Ryan. Refinement of L-Alanine Crystal Structure. *Acta Crystallogr.* **21**, 617 (1966).

- [Frisch 98] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople. Computer code Gaussian 98, Revision A.7 (1998).
- [Fuchs 99] M. Fuchs, M. Scheffler. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Comput. Phys. Comm.* **119**, 67–98 (1999).
- [Gödecker 96] S. Gödecker, M. Teter, J. Hutter. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **54**, 1703–1710 (1996).
- [Grawert 69] G. Grawert. Quantenmechanik. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main (1969).
- [Hoffmann 03] A. Hoffmann, A. Rapp. Die Experimente wurden im Zeitraum der Erstellung dieser Arbeit am MPI für Polymerforschung in Mainz durchgeführt. Alle Spektren außer dem von L-Alanin stammen von Anke Hoffmann, das L-Alanin-Spektrum wurde von Almut Rapp gemessen. (2003).
- [Hohenberg 64] Pierre Hohenberg, Walter Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B 864 (1964).
- [Jackson 75] J. D. Jackson. Classical electrodynamics. John Wiley & Sons, Inc. (1975).
- [Keith 93] T. Keith, R. Bader. Calculation of Magnetic Response Properties using a Continuous Set of Gauge Transformations. *Chem. Phys. Lett.* **210**, 223–231 (1993).
- [Kistenmacher 74] T.J. Kistenmacher, T. Shigematsu. Adenine Hydrochloride Hemihydrate - 3-dimensional data and refinement. *Acta Crystall. B* **30**, 166–168 (1974).
- [Kohn 65] W. Kohn, L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, A 1133 (1965).
- [Kutzelnigg 89] W. Kutzelnigg. Ab initio Calculation of Molecular Properties. *Theochem-J Mol Struc* **202**, 11–61 (1989).

- [Kutzelnigg 90] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler. The IGLO-Method: Ab-initio Calculation and Interpretation of NMR Chemical Shifts and Magnetic Susceptibilities. *NMR Basic Principles and Progress* **23** (1990).
- [Lee 88] C. Lee, W. Yang, R. G.Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988).
- [Levine 00] Ira N. Levine. Quantum Chemistry. Prentice Hall, Inc., Upper Saddle River, New Jersey (2000).
- [Macho 01] V. Macho, L. Brombacher, H.W. Spiess. The NMR-WEBLAB: an internet approach to NMR lineshape analysis. *Appl. Magn. Res.* **20**, 405–432 (2001).
- [Marx 00] Dominik Marx, Jürg Hutter. Ab initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation. *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry* **3**, 329–477 (2000).
- [Messiah 76] A. Messiah. Quantenmechanik I. Walter de Gruyter & Co, Berlin (1976).
- [Mostad 72] A. Mostad, H.M. Nissen, C. Romming. Crystal-Structure of L-Tyrosine. *Acta Chem. Scand.* **26**, 3819–3833 (1972).
- [Newton 87] I. Newton. Philosophiae Naturalis Principia Mathematica. London (1687).
- [Nolting 90] W. Nolting. Grundkurs Theoretische Physik, Band 3: Elektrodynamik. Verlag Zimmermann-Neufang, Ulmen (1990).
- [Oda 72] K. Oda, T. Koyama. Refinement of Crystal-Structure of Histidine Hydrochloride Monohydrate. *Acta Crystall. B* **28**, 639 (1972).
- [Otten 98] E. W. Otten. Repetitorium Experimentalphysik. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1998).
- [Parr 89] Robert G. Parr, Weitao Yang. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press, 200 Madison Avenue, New York (1989).
- [Perdew 97] J. P. Perdew, M. Levy. Comment on “significance of the highest occupied kohnsham eigenvalue”. *Phys. Rev. B* **56**, 16021 (1997).
- [Pickett 89] W. E. Pickett. Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications. *Comput. Phys. Rep.* **9**, 115–197 (1989).

- [Putrino 00] A. Putrino, D. Sebastiani, M. Parrinello. Generalized variational density functional perturbation theory. *J. Chem. Phys.* **113**, 7102–7109 (2000).
- [Schmidt-Rohr 94] K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess. *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. Academic Press, London (1994).
- [Schwabl 98] F. Schwabl. *Quantenmechanik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1998).
- [Schweiger 01] A. Schweiger, G. Jeschke. *Principles of pulse electron paramagnetic resonance*. Oxford University Press, Oxford (2001).
- [SDBS] SDBS SDBSWeb: <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/>. (12/2003).
- [Sebastiani 01] D. Sebastiani. Development of a new ab initio approach for NMR chemical shifts in periodic systems. Universität Stuttgart (2001).
- [Sebastiani 02] D. Sebastiani, M. Parrinello. Ab-initio Study of NMR Chemical Shifts of Water Under Normal and Supercritical Conditions. *ChemPhysChem* **3**, 675 (2002).
- [Slichter 90] C.P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1990).
- [Spiess 69] H.W. Spiess, B.B. Garrett, R.K. Sheline, S.W. Rabideau. Oxygen-17 Quadrupole Coupling Parameters for Water in Its Various Phases. *J. Chem. Phys.* **51**, 1201 (1969).
- [Tao 03] J. Tao, J. P. Perdew. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401–1 (2003).
- [Tong 66] B. Y. Tong, L. J. Sham. Application of a self-consistent scheme including exchange and correlation effects to atoms. *Phys. Rev.* **144**, 1 (1966).
- [Topp 73] W. C. Topp, J. J. Hopfield. Chemically Motivated Pseudopotential for Sodium. *Phys. Rev. B* **7**, 1295–1303 (1973).
- [TURBOMOLE] TURBOMOLE Program Package for ab initio Electronic Structure Calculations. designed by the Quantum Chemistry Group, University of Karlsruhe, Germany, since 1988.
- [Vosko 80] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin-density calculations - a critical analysis. *Can. J. Phys.* **58**, 1200–1211 (1980).

## Ich danke...

- ... Prof. H.W. Spiess, der mir diese Arbeit am Max-Planck-Institut für Polymerforschung ermöglichte und stets an ihrem Fortgang interessiert war.
- ... Dr. Daniel Sebastiani für seine unendliche Geduld und Hilfsbereitschaft, seine Begeisterung für meine Arbeit und ganz nebenbei die Betreuung, die ich mir besser kaum hätte vorstellen können.
- ... Anke Hoffmann und Dr. Ingo Schnell für die Messung der in der Arbeit verwendeten experimentellen Spektren und die gute Zusammenarbeit in vielerlei Hinsicht.
- ... dem Büro 1.108, namentlich Burkhard Doliwa, Han-Bong Ko und Erli Sugiono, für die angenehme Arbeitsatmosphäre aber auch viele Stunden netter Unterhaltung, ohne die eine solche Arbeit nicht möglich ist.
- ... noch einem zweiten Büro, nämlich 1.106, also Anke Hoffmann, Achim Koch, Almut Rapp und Silvia Schleidt für einige Wochen Asyl zu Beginn meiner Arbeit, viel Spaß und eine Menge Tee, sowie auch viele nette Abende außerhalb des Institutes.
- ... Paul Zänker, der mit mir einige Semester und die Diplomarbeit überstand. Vielen Dank für die Hilfe, gute Unterhaltung und vor allem die unvergessliche Zeit.
- ... Almut Rapp für ihre steten Bemühungen, meine sprachlichen und charakterlichen Unzulänglichkeiten auszubessern.
- ... allen Mitgliedern des AK Spiess, besonders Peter Blümli, Dariush Hinderberger und Sarah Höfl, für die stets nette Atmosphäre, ihre Hilfsbereitschaft und viele wertvolle Erfahrungen.
- ... Silvia Schleidt für ihre hervorragende und unglaublich schnelle Arbeit als Lektorin. Trotz des drängenden Abgabetermins hat sie diese Zeilen wohl so aufmerksam wie kaum ein anderer gelesen. Danke!