

Störungstheoretische Behandlung relativistischer Korrekturen zu Gleichgewichtsstrukturen im Rahmen der Coupled-Cluster-Theorie

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Theoretische Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

von

Christine Berger
geboren in Berlin

Mainz 2008

Dekan:

1. Berichtstatter:

2. Berichtstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juli 2008

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Theoretische Grundlagen ausgewählter quantenchemischer Methoden	13
2.1	Hartree-Fock-Methode	15
2.2	Coupled-Cluster-Theorie	18
2.2.1	Exakte Lösung des Elektronenkorrelationsproblems	18
2.2.2	Coupled-Cluster-Ansatz für die Wellenfunktion	20
2.2.3	Coupled-Cluster-Gleichungen	21
2.3	Møller-Plesset-Störungstheorie	22
2.4	Quantenchemische Berechnung von Moleküleigenschaften	23
2.4.1	Gleichgewichtsstrukturen von Molekülen	24
2.4.2	Schwingungen und Rotationen von Molekülen	25
2.4.3	Erste Ableitungen von Energien	27
2.4.4	Zweite Ableitungen von Energien	30
2.4.5	Coupled-Perturbed-Hartree-Fock-Theorie	32
3	Störungstheoretische Behandlung relativistischer Effekte	35
3.1	Bewegungsgleichungen in der relativistischen Quantenmechanik	35
3.1.1	Klein-Gordon-Gleichung	35
3.1.2	Dirac-Gleichung	36
3.2	Störungstheorie für relativistische Effekte	41
3.2.1	Mass-Velocity-Darwin-Näherung	42
3.2.2	Direkte Störungstheorie	48
4	Quantenchemische Berechnung relativistischer Korrekturen zu Energien und Gleichgewichtsstrukturen mit Hilfe der Störungstheorie	57
4.1	Relativistische Störoperatoren	57
4.2	Relativistische Energiekorrekturen	58
4.3	Kräfte auf Atomkerne mit Einbeziehung relativistischer Effekte	59

5	Integrale und Integralableitungen	63
5.1	Integrale über Gaußfunktionen	63
5.1.1	Entwicklung nach Hermite-Gaußfunktionen	64
5.1.2	Rekursionsformeln für Entwicklungskoeffizienten	65
5.2	Integrale für die Störungstheorie in der Mass-Velocity-Darwin-Näherung	67
5.2.1	Integrale über den Mass-Velocity-Operator	67
5.2.2	Integrale über den Einelektronen-Darwinoperator	68
5.2.3	Integrale über den Zweielektronen-Darwinoperator	70
5.3	Integrale für die Direkte Störungstheorie	73
5.3.1	Einelektronenintegrale für die Matrixelemente der kleinen Kom- ponente mit dem Kernelektronpotential	73
5.3.2	Integrale für die Reorthonormalisierung	76
5.3.3	Zweielektronenintegrale für die Matrixelemente der kleinen Komponente mit dem Potential der Zweielektronencoulomb- wechselwirkung	76
6	Implementierung	81
6.1	Berechnung der Integrale	81
6.2	Berechnung relativistischer Korrekturen zu den Kräften auf Atomkerne	82
6.2.1	Coupled-Perturbed-Hartree-Fock-Gleichungen in der relativisti- schen Störungstheorie	83
6.2.2	Gestörte Coupled-Cluster-Wellenfunktionsparameter im Rah- men der relativistischen Störungstheorie	84
6.3	Flußdiagramm für die Berechnung relativistischer Energiekorrekturen und relativistischer Korrekturen zu den Kräften auf Atomkerne . . .	84
7	Anwendungen	87
7.1	Relativistische Energiebeiträge	87
7.1.1	Basissatzabhängigkeit	87
7.1.2	Relativistische Energiebeiträge im Rahmen thermochemischer Untersuchungen	92
7.2	Relativistische Effekte auf Strukturparameter und Schwingungsfre- quenzen	100
7.2.1	Benchmark-Rechnungen	100
7.2.2	HXY-Verbindung mit X = O, S und Y = F, Cl, Br	117
7.2.3	Vinylhalogenide	119
7.2.4	Phenylhalogenide	121
7.2.5	Bromfluormethan	123

8 Zusammenfassung und Ausblick	129
Literaturverzeichnis	133
Anhang	145
A Ableitungen von Gaußfunktionen	145
A.1 Technische Details	148
A.1.1 Dritte Ableitungen von Energien	148

Kapitel 1

Einleitung

Die nichtrelativistische Quantenchemie befaßt sich mit der theoretischen Beschreibung von Atomen und Molekülen auf der Grundlage der Schrödinger-Gleichung [1]. Bereits 1928 entwickelte Paul Adrien Maurice Dirac ein Pendant zur Schrödinger-Gleichung, die Dirac-Gleichung [2], welche die Einbeziehung der speziellen Relativitätstheorie in quantenchemische Rechnungen ermöglicht. Dirac selbst stellte die Relevanz relativistischer Effekte bei chemischen Fragestellungen zwar in Frage [3], jedoch sind diese Effekte ohne Zweifel bei schweren Atomen und Molekülen mit schweren Elementen in quantenchemischen Rechnungen zu berücksichtigen, wie die frühen Arbeiten zur relativistischen Quantenchemie in den 70er und 80er Jahren gezeigt haben (siehe zum Beispiel die Übersichtsartikel [4, 5] aus dieser Zeit sowie die jüngeren Übersichten in [6, 7]). Paradebeispiele für relativistische Effekte, die auch in populärwissenschaftlicheren Darstellungen Eingang gefunden haben [8], sind die gelbe Farbe von Gold, das in einer nichtrelativistischen Betrachtung silberfarben wäre [4, 5, 9–12], und der flüssige Aggregatzustand von Quecksilber bei Raumtemperatur, welches im nichtrelativistischen Grenzfall ein Feststoff wäre [4, 5, 13]. Folglich müssen bei diesen und anderen schweren Elementen relativistische Korrekturen in quantenchemischen Rechnungen berücksichtigt werden. Doch auch bei leichten Elementen und daraus aufgebauten Molekülen, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, treten relativistische Effekte auf [14], und so ist es die Fragestellung und die zu erzielende Genauigkeit, die hier die Bedeutung dieser Beiträge mißt. Relativistische Effekte sind bei leichten Elementen oft so klein, daß sie in vielen quantenchemischen Betrachtungen vernachlässigt werden. Dennoch sind es gerade diese Beiträge, die verbleibende Abweichungen von noch so genauen nichtrelativistischen Rechnungen von ebenso genauen experimentellen Ergebnissen ausmachen können (siehe zum Beispiel [15]). Dies ist umso bedeutender, da die Vorhersage und Interpretation spektroskopisch ermittelter Moleküleigenschaften wie der Gleichge-

wichtsstruktur aus der Rotationsspektroskopie oder den Schwingungsfrequenzen aus der Infrarotspektroskopie ein wichtiges Arbeitsziel theoretischer Chemiker darstellt [16]. Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren relativistische Effekte immer häufiger in quantenchemischen Rechnungen berücksichtigt [6, 7, 17]. In dieser Einleitung soll daher zunächst eine Diskussion der verschiedenen Einflüsse auf die Genauigkeit quantenchemischer Rechnungen erfolgen:

Die meisten quantenchemischen Methoden basieren auf der Born-Oppenheimer-Näherung [18]. Hierbei führt die Separation der Kernbewegung von der Bewegung der Elektronen zur elektronischen Schrödinger-Gleichung, die die Kernanordnungen als festgehaltene Parameter enthält. Durch Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung für alle möglichen Kernpositionen wird die Potentialhyperfläche eines Moleküls erhalten. Die Ermittlung von molekularen und spektroskopischen Eigenschaften basiert auf der Kenntnis zumindest einiger wesentlicher Punkte dieser Fläche, so zum Beispiel der Minima für das Auffinden von Gleichgewichtsstrukturen.

Die Genauigkeit quantenchemischer Methoden hängt insbesondere von einer adäquaten Beschreibung der Elektronenstruktur bei festen Kernkoordinaten ab [19]. Für die Berechnung der Elektronenstruktur dienen zum Beispiel die Dichtefunktionaltheorie (siehe beispielsweise [20, 21]), die im wesentlichen frühere semiempirische Verfahren [22, 23] abgelöst hat, oder *ab-initio*-Verfahren, welche vollständig ohne empirische Parameter auskommen. Die Grundlage vieler *ab-initio*-Verfahren ist die Hartree-Fock-Methode [24–26], welche jedoch die Elektronenkorrelation, also die über eine gemittelte Wechselwirkung hinausgehende instantane wechselseitige Beeinflussung der Elektronen untereinander vernachlässigt. Die gebräuchlichsten *ab-initio*-Methoden mit Einbeziehung der Elektronenkorrelation basieren auf der Møller-Plesset-Störungstheorie [27] oder auf der Coupled-Cluster-Theorie, die vor 50 Jahren von Coester und Kümmel in der Kernphysik vorgeschlagen [28] und von Čížek 1966 in die Quantenchemie eingeführt wurde [29, 30]. Die Wahl der Methode richtet sich neben der zu untersuchenden Fragestellung auch nach der jeweiligen Systemgröße. Für hochgenaue Rechnungen an kleinen Molekülen mit leichten Elementen eignen sich insbesondere die Coupled-Cluster-Methoden (siehe zum Beispiel [31–33]).

Ein weiterer Faktor, der die Genauigkeit quantenchemischer Rechnungen bestimmt, ist die Wahl des Basissatzes. Da vollständig numerische Lösungen der Schrödinger-Gleichung für mehratomige Systeme zumeist rechentechnisch nicht durchführbar sind (siehe jedoch [34–39]), werden die Wellenfunktionen der derzeit gängigen Programme ausgehend von vorgegebenen Basisfunktionen aufgebaut [40–42]. Während zur Beschreibung periodischer Systeme vielfach ebene Wellen als Basis verwendet werden [43], kommen für molekulare Systeme in den meisten quantenchemischen Programmpaketen Linearkombinationen von (zumeist atomzentrierten) Gaußfunktionen oder seltener von Slaterfunktionen zum Einsatz. Eine vollständige Basis ist

unendlich groß und daher rechentechnisch nicht praktikabel, so daß man sich in der Praxis auf endliche Basissätze beschränken muß. Die Verwendung von Basissätzen führt zu einer Matrixdarstellung der zu lösenden Gleichungen. Die dabei auftretenden Matrixelemente sind Integrale über die Einelektronenfunktionen mit den entsprechenden Operatoren. Für Gaußfunktionen werden diese Integrale effizient zum Beispiel nach dem Schema von Obara und Saika [44], dem Rys-Schema [45] oder dem Schema von McMurchie und Davidson [46] berechnet.

Bei der quantenchemischen Untersuchung von kleinen Molekülen mit leichten Elementen wird der Fokus zumeist auf die genaue Beschreibung der Elektronenkorrelation mit möglichst guten Basissätzen gelegt, während relativistischen Effekten weniger Aufmerksamkeit zukommt. Dies ist nicht nur in der Größenordnung der relativistischen Effekte begründet – auch Effekte aufgrund der Elektronenkorrelation sind klein – sondern vielmehr in der Tatsache, daß bei der Untersuchung chemischer Reaktionen Energiedifferenzen und nicht absolute Energien relevant sind. Da sich chemische Reaktionen vor allem auf die Valenzelektronen auswirken, ist die Änderung der Elektronenkorrelation im Gegensatz zu der der relativistischen Einflüsse im allgemeinen schwerer abzuschätzen. Die skalarrelativistischen Korrekturen, also die elektronenspinunabhängigen Effekte, wirken sich insbesondere in Kernnähe aus und nehmen daher nur indirekt Einfluß auf die Valenzelektronen. Bei der Berechnung molekularer Eigenschaften, wie der Gleichgewichtsstruktur, zeigt sich hingegen, daß auch bei Systemen mit leichten Elementen neben der Elektronenkorrelation zusätzlich relativistische Effekte berücksichtigt werden müssen, um die gewünschte Genauigkeit erreichen zu können (siehe zum Beispiel [47]).

Relativistische Effekte können auf viele Arten in quantenchemischen Berechnungen von Energien und molekularen Eigenschaften einbezogen werden [5–7, 48, 49]. Diese kann man grob in vierkomponentige (relativistische), zweikomponentige (quasirelativistische) und einkomponentige (skalarrelativistische) Ansätze einteilen. Sieht man von quantenfeldtheoretischen Ansätzen ab, so ist der rigoroseste Ansatz ein vierkomponentiger Ansatz, der direkt von der Dirac-Gleichung ausgeht. Die Wellenfunktionen sind dabei vierkomponentige Bispinoren, die sich aus einem oberen Spinor (obere oder auch große Komponente) und einem unteren Spinor (untere oder auch kleine Komponente) zusammensetzen. Während das Dirac-Hartree-Fock-Verfahren [50–52] die Elektronenkorrelation nicht berücksichtigt, sind, nach anfänglichen Schwierigkeiten (siehe beispielsweise [53]), die aus der nichtrelativistischen Quantenchemie bekannten Ansätze auch auf das vierkomponentige Pendant übertragen worden [54–80]. Es existiert eine Reihe von Methoden, die diesen vierkomponentigen Ansatz umgehen. Die quasirelativistischen Methoden sind zweikomponentige Ansätze, die auch die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigen. Zu diesen zählen beispielsweise die *zeroth-order-regular-approximation* (die ZORA-Näherung) [81, 82] sowie die *infinite-order-*

regular-approximation (IORA) [83], von der unterschiedliche Varianten existieren (siehe zum Beispiel [84]). Eine weitere quasirelativistische Strategie ist die Douglas-Kroll-Hess-(DKH)-Methode [85–88]. In jüngster Zeit wurden diese operatorbasierten quasirelativistischen Methoden durch matrixbasierte Transformationen im wesentlichen ersetzt [89–96]. Letztere bieten im Prinzip eine exakte Transformation von vier auf zwei Komponenten. Desweiteren existieren skalarrelativistische Ansätze, die ein-komponentig sind und damit die Spin-Bahn-Kopplung nicht (variationell) berücksichtigen. Ausgehend von der nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung können ferner die relativistischen Korrekturen störungstheoretisch berücksichtigt werden. Ein derartiger Ansatz ist die Breit-Pauli-Störungstheorie [97–100]. Ein alternativer Zugang ergibt sich durch die Direkte Störungstheorie [101–104]. Beide Varianten werden im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Ein anderes Konzept verfolgen die relativistischen Pseudopotentiale [105, 106], die sowohl in ein- als auch in zwei-komponentiger Form angewendet werden. Die Idee ist hierbei, die relativistischen Einflüsse speziell auf die Valenzelektronen dadurch zu erfassen, daß man eine nicht-relativistische oder quasirelativistische Beschreibung verwendet und den Einfluß der kernnahen Elektronen (diese werden üblicherweise stark von relativistischen Effekten beeinflußt) auf die Valenzelektronen mit Hilfe von effektiven Potentialen beschreibt. Diese Potentiale können dann entweder lokaler, semilokaler oder nichtlokaler Natur sein [107]. Das ist vermutlich zur Zeit der populärste Ansatz, um relativistische Effekte in der Quantenchemie zu berücksichtigen. Dieses Verfahren ist sehr ökonomisch. Pseudopotentiale werden jedoch üblicherweise nicht für alle quantenchemischen Methoden berechnet (insbesondere in Anbetracht der großen Anzahl der Dichtefunktionale). Die Verwendung quantenchemischer Methoden in Kombination mit effektiven Kernpotentialen, die mit gänzlich anderen quantenchemischen Methoden erhalten wurden, führt zu unkalkulierbaren Problemen [107].

Das Ziel dieser Arbeit ist es, erstmals ein analytisches Verfahren für die störungstheoretische Erfassung relativistischer Effekte auf Strukturparameter von Molekülen mit leichten Elementen im Rahmen des Coupled-Cluster-Ansatzes zu schaffen.

Zwar werden in der Literatur bereits relativistische Effekte auf Gleichgewichtsstrukturen und Schwingungsfrequenzen beschrieben, jedoch wurden diese größtenteils mit numerischen Techniken ermittelt, die sich nicht für Moleküle mit vielen Freiheitsgraden eignen und zudem eine ungenügende Genauigkeit aufweisen. In der relativistischen Quantenchemie wurden analytische Gradienten für die Kräfte auf die Atomkerne für den Hartree-Fock-Ansatz und die Dichtefunktionaltheorie zum Beispiel für die Direkte Störungstheorie [108, 109], den einkomponentigen [110–112] und zweikomponentigen [113, 114] ZORA-Ansatz, den einkomponentigen Douglas-Kroll-Hess-Ansatz [115] und den vierkomponentigen Dirac-Kohn-Sham-Formalismus [113, 116] vorgestellt. Auf Post-Hartree-Fock-Niveau wurden analytische Gradienten

bisher lediglich für die Møller-Plesset-Störungstheorie im Rahmen der einkomponentigen IORA-Näherung [117, 118] und im vierkomponentigen Dirac-Coulomb-Ansatz [119] implementiert. Für eine hochgenaue Vorhersage von molekularen Eigenschaften ist jedoch eine systematisch verbesserbare Beschreibung der Elektronenkorrelation wichtig, wie sie zum Beispiel der in dieser Arbeit verwendete Coupled-Cluster-Ansatz liefert.

Für Moleküle, die ausschließlich Atome der ersten Perioden des Periodensystems enthalten, sind die relativistischen Beiträge in der Regel als klein zu betrachten und können daher effizient über die Störungstheorie erster Ordnung berücksichtigt werden [14, 120]. Im Rahmen der Störungstheorie können die relativistischen Korrekturen durch Modifikationen der vorhandenen quantenchemischen Programmpakete berechnet werden. Die vorhandene Infrastruktur der analytischen Ableitungstechniken kann somit effizient genutzt werden. Es scheint sinnvoll, die extrem leistungsfähigen nichtrelativistischen Methoden als Ausgangspunkt zu nutzen, um die kleinen relativistischen Korrekturen störungstheoretisch zu erfassen. Vierkomponentige Ansätze wären hingegen weniger effizient, um diese kleinen Effekte zu berechnen.

In der Störungstheorie entspricht die relativistische Energiekorrektur erster Ordnung ΔE_{rel} der ersten Ableitung der Energie E nach einem relativistischen Störparameter λ_{rel} :

$$\Delta E_{\text{rel}} = \left(\frac{dE}{d\lambda_{\text{rel}}} \right)_{\lambda_{\text{rel}}=0}.$$

Diese Größe ist mit einem einfachen Erwartungswert der relativistischen Operatoren für die ungestörte Wellenfunktion verknüpft. Für eine Bestimmung der Gleichgewichtsstruktur eines Moleküls müssen die Kräfte auf die Atomkerne bestimmt werden. Diese entsprechen einer ersten Ableitung der Gesamtenergie nach den Kernkoordinaten \mathbf{R}_{K} . Eine Einbeziehung der relativistischen Effekte auf diese Kräfte erfordert daher die gemischte zweite Ableitung der Energie nach dem relativistischen Störparameter und den Kernkoordinaten:

$$\frac{d\Delta E_{\text{rel}}}{d\mathbf{R}_{\text{K}}} = \left(\frac{d^2 E}{d\lambda_{\text{rel}} d\mathbf{R}_{\text{K}}} \right)_{\lambda_{\text{rel}}=0}.$$

Anders als bei der Berechnung der ersten Ableitung der Energie, treten hier gestörte Wellenfunktionen auf.

Das quantenchemische Programmpaket ACES2 [121], das in dieser Arbeit verwendet wird, kann analytische erste und zweite Ableitungen der Hartree-Fock-, Møller-Plesset- und Coupled-Cluster-Energie berechnen [122–127]. Die Aufgabe im Rahmen dieser Dissertation besteht nun darin, die Integrale der relativistischen Störungstheorie (hier der Breit-Pauli- und der Direkten Störungstheorie) in dem Integralverarbeitungsprogramm zur Verfügung zu stellen und das Programm für die Berechnung

analytischer Gradienten für die Ableitung nach dem relativistischen Störparameter zu modifizieren.

Das resultierende Verfahren für die Berechnung von relativistischen Korrekturen zu Energien und Strukturparametern wird zunächst für eine ausführliche Studie zu der Basissatzabhängigkeit der relativistischen Beiträge genutzt. Dabei wird insbesondere auf relativistische Einflüsse auf die Elektronenkorrelation geachtet. Dann werden die Größenordnungen relativistischer Korrekturen zu Energien im Rahmen hochgenauer Rechnungen für die Thermochemie und zu Strukturparametern für die Mikrowellenspektroskopie diskutiert. Eine hochgenau berechnete Gleichgewichtsstruktur bietet eine wichtige Grundlage für die Interpretation von Rotationsspektren. In der vorliegenden Arbeit wird ein konkretes Beispiel auf die Relevanz relativistischer Effekte untersucht.

Zunächst werden in Kapitel 2 und 3 die Grundlagen der nichtrelativistischen und der relativistischen Quantenchemie wiederholt. In Kapitel 4 wird die quantenchemische Berechnung relativistischer Korrekturen zu Energien und Gleichgewichtsstrukturen auf der Grundlage der Störungstheorie erläutert. Die Berechnung der benötigten Integrale im Rahmen der relativistischen Störungstheorie wird in Kapitel 5 vorgestellt. In Kapitel 6 wird die Implementierung in dem quantenchemischen Programmpaket ACES2 vorgestellt. Die Diskussion der Basissatzabhängigkeit und der Größenordnung der relativistischen Korrekturen findet sich in Kapitel 7. Die Arbeit wird schließlich in Kapitel 8 zusammengefaßt.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen ausgewählter quantenchemischer Methoden

Die Grundlage für die Berechnung von Energien und Eigenschaften von Atomen und Molekülen im Rahmen der *ab initio* Quantenchemie bildet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung [1]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (2.1)$$

Zu einem gegebenen zeitunabhängigen Hamiltonoperator \hat{H} wird mit dieser Eigenwertgleichung die Wellenfunktion Ψ und die zugehörige Energie E des zu betrachteten Systems bestimmt. Für ein Molekül mit N_K Atomkernen und N_{el} Elektronen lautet der nichtrelativistische Hamiltonoperator (ohne das Vorhandensein externer Felder und unter der Annahme punktförmiger Teilchen) in atomaren Einheiten wie folgt

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \underbrace{\sum_A^{N_K} -\frac{1}{2M_A} \nabla_A^2}_{\hat{T}_K} + \underbrace{\sum_\alpha^{N_{el}} -\frac{1}{2} \nabla_\alpha^2}_{\hat{T}_{el}} + \underbrace{\sum_{A<B}^{N_K} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\hat{V}_{KK}} \\ & - \underbrace{\sum_A^{N_K} \sum_\alpha^{N_{el}} \frac{Z_A}{R_{A\alpha}}}_{\hat{V}_{Ke}} + \underbrace{\sum_{\alpha<\beta}^{N_{el}} \frac{1}{r_{\alpha\beta}}}_{\hat{V}_{ee}}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Der Operator der kinetischen Energie der Kerne \hat{T}_K beinhaltet die Ableitungen (Divergenz des Gradienten $\Delta = \nabla^2$) nach den Atomkoordinaten, wobei der Index A

die Atomkerne bezeichnet und M_A die zugehörige Masse. Die Masse der Elektronen, die Elementarladung und \hbar besitzen in atomaren Einheiten den numerischen Wert 1. Der Operator der kinetischen Energie der Elektronen \hat{T}_{el} beinhaltet daher nur die zweite Ableitung nach den Elektronenkoordinaten, welche mit α indiziert werden. Die Coulombwechselwirkungen in einem Molekül werden durch die letzten drei Terme beschrieben: durch \hat{V}_{KK} , der Coulombabstoßung zwischen den Kernen, \hat{V}_{Ke} , der Coulombanziehung zwischen den Elektronen und den Kernen sowie der Coulombabstoßung \hat{V}_{ee} zwischen den Elektronen. Die Beiträge des Abstandvektors zwischen den Kernen werden durch R_{AB} , zwischen den Elektronen durch $r_{\alpha\beta}$ und zwischen Elektronen und Kernen durch $R_{A\alpha}$ dargestellt. Z_A bezeichnet die Kernladungszahl des A -ten Atomkerns.

Das Massenverhältnis von Elektronen und Protonen ist ungefähr 1 zu 2000, wodurch eine näherungsweise Separation der Kern- und Elektronenbewegung eingeführt werden kann, obwohl der Hamiltonoperator selbst aufgrund der Kern-Elektron-Wechselwirkung nicht separierbar ist. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung [18] wird die Gesamtwellenfunktion Ψ als ein Produkt aus Kernwellenfunktion $\Psi_{\text{K}}(\mathbf{R}_A)$ und Elektronenwellenfunktion $\Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}_\alpha; \mathbf{R}_A)$ im Sinne eines Separationsansatzes dargestellt:

$$\Psi(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{R}_A) = \Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}_\alpha; \mathbf{R}_A) \Psi_{\text{K}}(\mathbf{R}_A). \quad (2.3)$$

Aus diesem Ansatz wird die in der Quantenchemie standardmäßig verwendete elektronische Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_{\text{el}} \Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}_\alpha; \mathbf{R}_A) = E_{\text{el}}(\mathbf{R}_A) \Psi_{\text{el}}(\mathbf{r}_\alpha; \mathbf{R}_A) \quad (2.4)$$

mit dem elektronischen Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{\text{el}} = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{Ke}} \quad (2.5)$$

erhalten. Da die elektronische Schrödinger-Gleichung bei festen Kernkoordinaten \mathbf{R}_A gelöst wird, hängt die elektronische Wellenfunktion parametrisch von \mathbf{R}_A ab. Die elektronische Energie E_{el} als Funktion von \mathbf{R}_A geht zusammen mit der Kern-Kern-Wechselwirkung als Potential in die Schrödinger-Gleichung für die Bewegung der Kerne

$$\left(\hat{T}_{\text{K}} + \left[E_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{KK}} \right] \right) \Psi_{\text{K}}(\mathbf{R}_A) = E \Psi_{\text{K}}(\mathbf{R}_A) \quad (2.6)$$

ein. Die Born-Oppenheimer-Näherung vereinfacht die Beschreibung von Molekülen durch die Zerlegung des Problems in Probleme geringerer Dimensionen und ist zudem konzeptionell vorteilhaft, da hier zum Beispiel Gleichgewichtsstrukturen als Minimum der resultierenden Potentialhyperfläche definiert sind.

Da eine exakte Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung für Mehrelektronensysteme nicht möglich ist, wurden Verfahren zur näherungsweise Lösung entwickelt. Im folgenden werden drei *ab initio* Verfahren, also Verfahren ohne empirische Parameter, vorgestellt, die in dieser Arbeit verwendet werden.

2.1 Hartree-Fock-Methode

Die Grundlage vieler Standardverfahren zur näherungsweise Lösung der Schrödinger-Gleichung ist das Variationsprinzip [128]. Das Variationsprinzip besagt, daß der Energieerwartungswert \tilde{E} einer Näherungswellenfunktion $\tilde{\Psi}$, welche den gleichen Randbedingungen wie die exakte Wellenfunktion genügt, gemäß

$$\tilde{E} = \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \quad (2.7)$$

immer größer oder bestenfalls gleich dem exakten Energieerwartungswert E ist. Das Variationsverfahren stellt einen systematischen Ansatz zur Bestimmung der optimalen Näherungswellenfunktion $\tilde{\Psi}$ basierend auf der Minimierung des Energieerwartungswertes \tilde{E} dar.

Die einfachste Näherungswellenfunktion für Mehrelektronensysteme, welche die Antisymmetrie bezüglich der Vertauschung der Koordinaten zweier Elektronen erfüllt, ist die Slater-Determinante

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\tau_1) & \varphi_2(\tau_1) & \cdots & \varphi_N(\tau_1) \\ \varphi_1(\tau_2) & \varphi_2(\tau_2) & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ \varphi_1(\tau_N) & \cdots & \cdots & \varphi_N(\tau_N) \end{vmatrix}. \quad (2.8)$$

Diese stellt auch den Ausgangspunkt der Hartree-Fock-(HF)-Methode dar [24–26]. Mit dem Vorfaktor $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ ist die Slater-Determinante auf 1 normiert, sofern auch die Spinorbitale $\varphi_i(\tau_j)$ normiert sind. Man kann das Spinorbital $\varphi_i(\tau_j)$ als das Produkt aus einem Ortsorbital $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ und einer vom Spin abhängigen Funktion $s(\sigma_j)$ darstellen. Das Ortsorbital ist eine Funktion der Ortskoordinaten der Elektronen \mathbf{r}_i . Die Spinfunktion $s(\sigma_j)$ unterscheidet zwischen Elektronen mit α oder β Spin. Der Energieerwartungswert einer Slater-Determinante (2.8) mit dem elektronischen Hamiltonoperator (2.5) entspricht

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_{\text{el}} | \Psi \rangle = \sum_i^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N \langle ij || ij \rangle. \quad (2.9)$$

Die Eielektronenbeiträge in (2.9) sind in dem Integral über den Eielektronen-Hamiltonoperator \hat{h} , der aus der kinetische Energie und der Elektron-Kern-Anziehung besteht, enthalten:

$$h_{ii} = \langle i | \hat{h} | i \rangle = \langle \varphi_i(\boldsymbol{\tau}_1) | \hat{h}(1) | \varphi_i(\boldsymbol{\tau}_1) \rangle. \quad (2.10)$$

Die Summe der Coulomb- und Austauschbeiträge zur Zweielektronenwechselwirkung kann mit dem Coulomboperator \hat{J}_j und dem Austauschoperator \hat{K}_j dargestellt werden:

$$\begin{aligned} \langle ij || ij \rangle &= \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle \\ &= \langle \varphi_i(\boldsymbol{\tau}_1)\varphi_j(\boldsymbol{\tau}_2) | r_{12}^{-1} | \varphi_i(\boldsymbol{\tau}_1)\varphi_j(\boldsymbol{\tau}_2) \rangle - \langle \varphi_i(\boldsymbol{\tau}_1)\varphi_j(\boldsymbol{\tau}_2) | r_{12}^{-1} | \varphi_j(\boldsymbol{\tau}_1)\varphi_i(\boldsymbol{\tau}_2) \rangle \\ &= J_{ij} - K_{ij} = \langle i | \hat{J}_j | i \rangle - \langle i | \hat{K}_j | i \rangle. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Der Coulombbeitrag J_{ij} beschreibt die klassische elektrostatische Wechselwirkung zwischen einem Elektron im Orbital φ_i und einem anderen im Orbital φ_j . Der Term K_{ij} berücksichtigt die Austauschwechselwirkung zwischen diesen Elektronen. Diese hat kein klassisches Analogon und trägt der Ununterscheidbarkeit der Elektronen Rechnung. Es findet nur dann eine Austauschwechselwirkung statt, wenn beide Elektronen den gleichen Spin besitzen.

Nach dem Variationsprinzip lassen sich die optimalen Molekülorbitale φ_i durch Minimierung des Energieausdrucks (2.9) bestimmen. Die Spinorbitale müssen als Nebenbedingung in dieser Variation orthonormal bleiben. Das bedeutet, daß

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.12)$$

erfüllt sein muß.

Aus der Minimierung unter diesen Nebenbedingungen mit Hilfe von Lagrangeschen Multiplikatoren ergeben sich die allgemeinen HF-Gleichungen

$$\hat{F}\varphi_i = \sum_j \epsilon_{ji}\varphi_j \quad (2.13)$$

mit dem Fockoperator

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j \left(\hat{J}_j - \hat{K}_j \right). \quad (2.14)$$

Der Fockoperator \hat{F} ist ebenso wie der Coulomboperator \hat{J}_j und der Austauschoperator \hat{K}_j ein effektiver Eielektronenoperator.

Die HF-Energie ist invariant gegenüber einer unitären Transformation der besetzten Orbitale untereinander. Daher sind die Orbitale im HF-Ansatz nicht eindeutig festgelegt.

Da die ϵ_{ij} Matrixelemente einer hermiteschen Matrix sind, ist es immer möglich eine unitäre Transformation zu finden, welche diese in Diagonalf orm überführt. Mit dieser unitären Transformation werden die allgemeinen HF-Gleichungen in die kanonische Form

$$\hat{F}\varphi_i = \epsilon_i\varphi_i, \quad (2.15)$$

überführt, wobei der Fockoperator und die Wellenfunktion Ψ (bis auf einen Phasenfaktor) invariant gegenüber dieser sind.

Da der Operator \hat{F} von den optimierten Molekülorbitalen φ_i abhängt, ist die HF-Gleichung (2.15) eine Pseudo-Eigenwertgleichung, die eine iterative Lösung erfordert. Das iterative Verfahren ist hierbei konvergiert, wenn sich die Molekülorbitale beziehungsweise das durch die Elektronen erzeugte Feld nicht mehr verändern. Daher hat sich der Name des *Self-Consistent-Field*-(SCF)-Verfahrens eingebürgert.

Eine vollständige numerische Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen ist für Moleküle rechenstechnisch aufwendig; deshalb hat sich in der Quantenchemie die Verwendung einer Basissatznäherung durchgesetzt. Die Ortsorbitale ϕ_i werden in einer vorgegebenen Basis $\{\chi_\mu, \mu = 1, \dots, M\}$ von M Basisfunktionen χ_μ mit den Entwicklungskoeffizienten $C_{\mu i}$ dargestellt:

$$\phi_i = \sum_{\mu}^M C_{\mu i} \chi_{\mu}. \quad (2.16)$$

In den meisten quantenchemischen Programmpaketen werden kontrahierte Gaußfunktionen als Basisfunktionen verwendet. Im Falle einer vollständigen Basis ist diese Entwicklung exakt.

Die Basissatzentwicklung führt zu einer Matrixdarstellung der HF-Gleichungen, den Roothaan-Hall-Gleichungen [129]

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\epsilon, \quad (2.17)$$

wobei die Fock-Matrixelemente durch

$$F_{\mu\nu} = \left\langle \chi_{\mu} \left| \hat{F} \right| \chi_{\nu} \right\rangle \quad (2.18)$$

und die Elemente der Überlappungsmatrix \mathbf{S} durch

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle \quad (2.19)$$

gegeben sind. Die Matrix ϵ ist eine Diagonalmatrix, die die Orbitalenergien ϵ_i enthält.

Für geschlossenschalige Moleküle ist die HF-Energie in der Basissatzdarstellung im sogenannten Restricted-HF-(RHF)-Ansatz durch

$$E_{\text{RHF}} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} D_{\mu\nu} D_{\rho\sigma} [\langle \chi_\mu \chi_\rho | \chi_\nu \chi_\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \chi_\mu \chi_\rho | \chi_\sigma \chi_\nu \rangle], \quad (2.20)$$

gegeben, wobei die Elemente der Dichtematrix durch

$$D_{\mu\nu} = \sum_i^{N_{\text{occ}}} 2C_{\mu i}^* C_{\nu i} \quad (2.21)$$

definiert sind.

Die HF-Methode offeriert im allgemeinen eine qualitativ richtige Beschreibung der elektronischen Struktur von Atomen und Molekülen. Sie liefert jedoch keine exakte Beschreibung der Zweielektronenwechselwirkung, da nur eine Slater-Determinante für die Wellenfunktion Ψ angesetzt wird und daraus lediglich gemittelte Wechselwirkungen zwischen den Elektronen folgen. Die Bewegung der Elektronen ist jedoch aufgrund ihrer Coulombwechselwirkung korreliert. Dieser Effekt wird Coulombkorrelation genannt und ist im Gegensatz zur Austausch- oder Fermikorrelation, die durch die Slater-Determinante berücksichtigt wird, in der HF-Methode nicht erfaßt. Die Energiedifferenz zwischen der exakten Energie E und der HF-Energie E_{HF} wird als Korrelationsenergie

$$E_{\text{kor}} = E - E_{\text{HF}} \quad (2.22)$$

definiert.

Verschiedene Methoden zur Berechnung der Korrelationsenergie werden in den beiden folgenden Abschnitten vorgestellt.

2.2 Coupled-Cluster-Theorie

2.2.1 Exakte Lösung des Elektronenkorrelationsproblems

Eine HF-Rechnung bildet in der Regel den Ausgangspunkt für die Konstruktion von Wellenfunktionen weiterführender Methoden zur Beschreibung der Elektronenkorrelation.

Die Lösung der Roothaan-Hall-Gleichung liefert N_{occ} besetzte Molekülorbitale φ_i und $N_{\text{virt}} = M - N_{\text{occ}}$ virtuelle (unbesetzte) Molekülorbitale φ_a . Im folgenden indizieren i, j, k, \dots besetzte, a, b, c, \dots virtuelle und n, m, o, \dots beliebige Orbitale.

Die HF-Wellenfunktion Ψ_{HF} setzt sich aus den besetzten Molekülorbitalen φ_i zusammen. Diese Wellenfunktion ist keine Eigenfunktion zum elektronischen Hamiltonoperator \hat{H}_{el} und auch die HF-Energie E_{HF} ist kein Eigenwert zu \hat{H}_{el} .

Ein Ansatz zur Darstellung der exakten Wellenfunktion ist die Linearkombination

$$\Psi = c_0 \Psi_{\text{HF}} + \sum_{I=1} c_I \Phi_I, \quad (2.23)$$

mit den Entwicklungskoeffizienten c_I . Hierbei stellen die Funktionen Φ_I angeregte Slater-Determinanten dar, die aus der Grundzustands-Determinante Ψ_{HF} erhalten werden können.

Abbildung 2.1 zeigt alle möglichen angeregten Slater-Determinanten Φ_I , die aus der Referenz-Slater-Determinante Ψ_{HF} für ein H_2 -Molekül in einer minimalen Basis erhalten werden können.

Die angeregten Slater-Determinanten entsprechen nicht physikalischen Anregungen im Sinne elektronisch angeregter Zustände, sondern bilden eine Basis für die Darstellung der Wellenfunktion des elektronischen Grundzustandes.

Die Koeffizienten c_I werden durch das Variationsprinzip über

$$\sum_J H_{IJ} C_J = E C_I \quad (2.24)$$

mit

$$H_{IJ} = \langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_J \rangle \quad (2.25)$$

bestimmt.

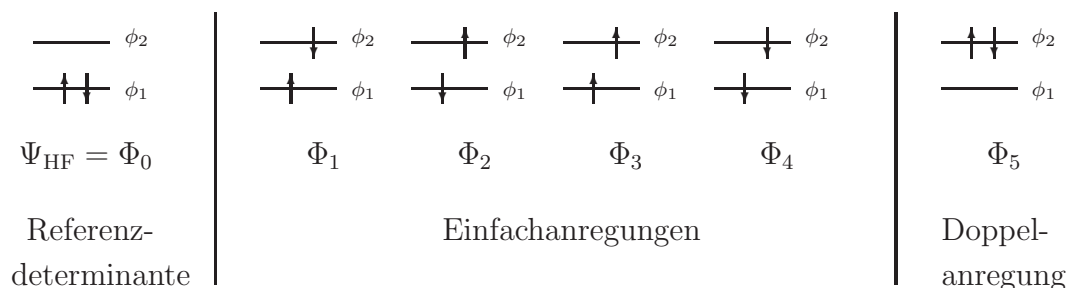


Abbildung 2.1: Orbitalenergiendiagramm für die Konstruktion von angeregten Slater-Determinanten aus der Hartree-Fock-Referenzdeterminante am Beispiel des H_2 -Moleküls in einer minimalen Basis.

Dieses Verfahren wird *configuration interaction* (CI) [130] genannt. Die Berücksichtigung aller möglichen Slater-Determinanten führt zum *Full configuration interaction* (FCI) Verfahren. Dieses ist in den meisten Fällen rechenstechnisch nicht durchführbar, da die Zahl der Slater-Determinanten N_{SD} bei größeren System rasch anwächst:

$$N_{\text{SD}} = \binom{M}{N_{\text{occ}}} = \frac{M!}{N_{\text{occ}}!(M - N_{\text{occ}})!}. \quad (2.26)$$

Daher können in der Regel nur beschränkte CI-Verfahren angewendet werden, welche die wichtigsten Slater-Determinanten berücksichtigen. Diese beschränkten CI-Verfahren sind, im Gegensatz zum FCI-Verfahren jedoch nicht größenkonsistent. Dies bedeutet, daß die Energie für ein System aus nicht wechselwirkenden Einzelsystemen nicht gleich der Summe der Energien der Teilsysteme ist.

Das im nächsten Teil vorgestellte Coupled-Cluster (CC) Verfahren ist auch für beschränkte Entwicklungen größenkonsistent und hat heutzutage eine viel größere Bedeutung in der Computerchemie.

2.2.2 Coupled-Cluster-Ansatz für die Wellenfunktion

Der CC-Ansatz der Wellenfunktion ist im Gegensatz zum linearen Ansatz des CI-Verfahrens ein exponentieller Ansatz [29, 30]

$$|\Psi_{\text{CC}}\rangle = \exp(\hat{T})|\Psi_{\text{HF}}\rangle. \quad (2.27)$$

Der Clusteroperator

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (2.28)$$

enthält alle Operatoren für die Erzeugung der angeregten Slater-Determinanten. Im Rahmen der zweiten Quantisierung [32] kann man diese Operatoren über Erzeugungsoperatoren \hat{a}_a^+ (dieser Operator erzeugt ein Elektron im Spinorbital φ_a) und Vernichtungsoperatoren \hat{a}_i (dieser Operator vernichtet ein Elektron im Spinorbital φ_i) darstellen:

$$\hat{T}_1 = \sum_i \sum_a t_i^a \hat{a}_a^+ \hat{a}_i \quad \text{erzeugt alle Einfachanregungen} \quad (2.29)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} t_{ij}^{ab} \hat{a}_a^+ \hat{a}_b^+ \hat{a}_i \hat{a}_j \quad \text{erzeugt alle Doppelanregungen} \quad (2.30)$$

$$\hat{T}_3 = \frac{1}{36} \sum_{ijk} \sum_{abc} t_{ijk}^{abc} \hat{a}_a^+ \hat{a}_b^+ \hat{a}_c^+ \hat{a}_i \hat{a}_j \hat{a}_k \quad \text{erzeugt alle Dreifachanregungen} \quad (2.31)$$

$$\text{usw.}, \quad (2.32)$$

wobei die CC-Amplituden $t_i^a, t_{ij}^{ab}, \dots$ die unbekanntes und zu bestimmenden Parameter sind.

2.2.3 Coupled-Cluster-Gleichungen

Variationsverfahren spielen in der Coupled-Cluster-Theorie keine wichtige Rolle, da sie in der Praxis selten durchführbar sind. Vielmehr verwendet man Projektionstechniken, die zu den CC-Gleichungen führen.

Zunächst wird der CC-Ansatz für die Wellenfunktion (2.27) in die Schrödinger-Gleichung (2.1) eingesetzt

$$\hat{H} \exp(\hat{T}) |\Psi_{\text{HF}}\rangle = E \exp(\hat{T}) |\Psi_{\text{HF}}\rangle \quad (2.33)$$

und anschließend die HF-Energie subtrahiert

$$\underbrace{(\hat{H} - E_{\text{HF}})}_{\hat{H}_N} \exp(\hat{T}) |\Psi_{\text{HF}}\rangle = \underbrace{(E - E_{\text{HF}})}_{E_{\text{kor}} = E_{\text{CC}}} \exp(\hat{T}) |\Psi_{\text{HF}}\rangle \quad (2.34)$$

um die Korrelationsenergie E_{kor} zu erhalten. Gleichung (2.34) wird von links mit $\exp(-\hat{T})$ multipliziert:

$$\exp(-\hat{T}) \hat{H}_N \exp(\hat{T}) |\Psi_{\text{HF}}\rangle = E_{\text{CC}} |\Psi_{\text{HF}}\rangle. \quad (2.35)$$

Die CC-Energie E_{CC} wird schließlich durch Projektion von Gleichung (2.35) auf die Referenz-Determinante bestimmt:

$$\langle \Psi_{\text{HF}} | \exp(-\hat{T}) \hat{H}_N \exp(\hat{T}) |\Psi_{\text{HF}}\rangle = E_{\text{CC}}. \quad (2.36)$$

Die CC-Gleichungen

$$\langle \Phi_I | \exp(-\hat{T}) \hat{H}_N \exp(\hat{T}) | \Psi_{\text{HF}} \rangle = 0, \quad (2.37)$$

die durch Projektion auf die angeregten Determinanten $|\Phi_I\rangle$ erhalten werden, müssen gelöst werden, um die für die Berechnung der CC-Energie benötigten CC-Amplituden zu bestimmen.

Wie im CI-Verfahren sind in der rechentechnischen Umsetzung Restriktionen im Clusteroperator \hat{T} notwendig. Es existiert eine Hierarchie von Näherungsverfahren, die durch die im Clusteroperator berücksichtigten Anregungen charakterisiert sind:

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \hat{T}_2 && \text{CC doubles (CCD) [131]} \\ \hat{T} &= \hat{T}_1 + \hat{T}_2 && \text{CC singles and doubles (CCSD) [132]} \\ \hat{T} &= \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 && \text{CC singles, doubles and triples (CCSDT) [133, 134]} \\ &\dots && \end{aligned}$$

Die beschränkten CC-Methoden sind größenkonsistent, da in der CC-Theorie im Gegensatz zur CI-Theorie nicht ein additiver sondern ein multiplikativer Ansatz für die Wellenfunktion angesetzt wird. So werden im Rahmen der CCSD-Näherung noch Anteile der Dreifach- und Vierfchanregungen berücksichtigt.

Das CCSD-Verfahren skaliert mit M^6 , das CCSDT-Verfahren mit M^8 . Um den Rechenaufwand auf M^7 zu reduzieren werden die Dreifachanregungen in der CCSD(T)-Näherung störungstheoretisch im Anschluß an eine CCSD-Rechnung berücksichtigt [135, 136]. Das CCSD(T)-Verfahren stellt heute ein Standardverfahren für hochgenaue Rechnungen dar [32].

2.3 Møller-Plesset-Störungstheorie

Ein weiterer Ansatz zur Beschreibung der Elektronenkorrelation beruht auf Störungstheorie [128]. Wählt man für den ungestörten Hamiltonoperator \hat{H}_0 die Summe der Fockoperatoren

$$\hat{H}_0 = \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{el}}} \hat{F}(\alpha), \quad (2.38)$$

so erhält man die Møller-Plesset(MP)-Störungstheorie [27]. Damit sind alle Slater-Determinanten, welche aus den besetzten und virtuellen Orbitalen einer HF-SCF-Rechnung bei konstanter Teilchenzahl konstruiert werden können, Eigenfunktionen zu \hat{H}_0 .

Der Störoperator \hat{H}' ist die Differenz des exakten Hamiltonoperators \hat{H} und dem Operator des ungestörten Problems \hat{H}_0 :

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}_0 \quad (2.39)$$

$$= \sum_{\alpha < \beta} \frac{1}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_j \left(\hat{J}_j(\alpha) - \hat{K}_j(\alpha) \right). \quad (2.40)$$

Dieser Operator beschreibt die Coulombkorrelation als Differenz der exakten Beschreibung der Zweielektronenwechselwirkung und der gemittelten Beschreibung der Zweielektronenwechselwirkung über den Fockoperator.

Der erste Beitrag zur Korrelationsenergie ist die Energiekorrektur zweiter Ordnung (MP2)

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} \frac{|\langle ij || ab \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}, \quad (2.41)$$

zu welcher nur Doppelanregungen beitragen.

Untersuchungen haben gezeigt, daß die MP2-Methode für viele Anwendungen gute Ergebnisse liefert, so daß MP2 die am häufigsten verwendete Näherung im Rahmen der MP-Störungstheorie ist [137]. Mit einem Rechenaufwand in der Größenordnung von M^5 ist die MP2-Näherung eine rechentechnisch günstige Methode, die zudem größenkonsistent ist.

2.4 Quantenchemische Berechnung von Moleküleigenschaften

Bislang wurde lediglich auf die Berechnung der Energie und Wellenfunktion eines Systems eingegangen. In quantenchemischen Untersuchungen an Molekülen ist zudem auch die Berechnung von molekularen Eigenschaften wie zum Beispiel der Gleichgewichtsstruktur und der Schwingungsfrequenzen von Interesse. Viele Moleküleigenschaften können als Ableitung der Energie nach entsprechenden Störparametern berechnet werden [138]. Für das Auffinden von Gleichgewichtsstrukturen auf der entsprechenden Potentialkurve beziehungsweise -hyperfläche werden im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung die auf die Kerne wirkenden Kräfte, welche über die erste Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten definiert sind, benötigt. Für die Berechnung von harmonischen Schwingungsfrequenzen sind zweite Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten erforderlich.

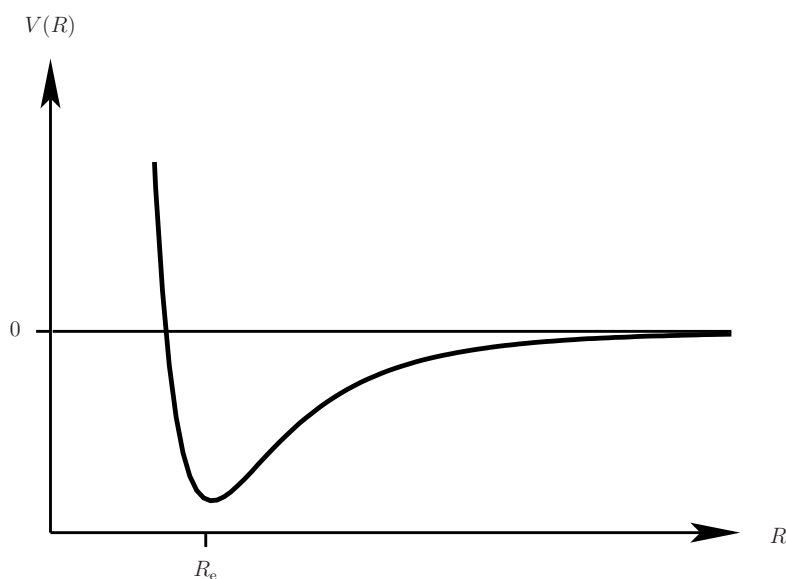


Abbildung 2.2: Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls mit dem Gleichgewichtsabstand R_e

2.4.1 Gleichgewichtsstrukturen von Molekülen

Die Kenntnis der genauen Lage von Atomen in einem Molekül ist der Ausgangspunkt für die Berechnung von vielen weiteren molekularen Eigenschaften. Die Gleichgewichtsstruktur eines Moleküls entspricht im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung einem Minimum auf einer Potentialhyperfläche, so wie es in Abbildung 2.2 für ein zweiatomiges Molekül dargestellt ist.

Die notwendige Bedingung für Extrempunkte auf der Potentialhyperfläche ist, daß die erste Ableitung der potentiellen Energie $V = V_{\text{KK}} + E_{\text{el}}$ (siehe Gleichung (2.6)) nach den Kernkoordinaten verschwindet. Die Charakterisierung dieser Punkte auf einer Potentialhyperfläche erfolgt über die zweite Ableitung. Ist diese positiv, so handelt es sich um ein Minimum, ist diese negativ, so liegt ein Maximum vor. Verschwindet die zweite Ableitung, kann zum Beispiel ein Sattelpunkt vorliegen.

Die Gleichgewichtsstruktur eines Moleküls ist durch das Verschwinden der Energiegradienten bei gleichzeitig positiv definiter Hesse-Matrix festgelegt, wobei die Hesse-Matrix über die zweiten Ableitungen der potentiellen Energie nach den Kernkoordinaten definiert ist.

Die Gleichgewichtsstrukturen werden in vielen quantenchemischen Programmen mit dem Quasi-Newton-Raphson-Verfahren [139] bestimmt. In diesem Minimierungsverfahren wird die explizite Berechnung der Hesse-Matrix vermieden. Die zweiten Ableitungen werden abgeschätzt und in jedem Iterationsschritt durch die zur Verfügung

stehende Information (Energien und Gradienten) verbessert.

2.4.2 Schwingungen und Rotationen von Molekülen

Moleküle führen sowohl Translations- als auch Rotations- und Schwingungsbewegungen im Raum aus. Die Translationsbewegung läßt sich von den Rotations- und Schwingungsbewegungen einfach abtrennen. Dagegen können Rotation und Schwingung nur näherungsweise unabhängig voneinander betrachtet werden. Mit Hilfe der Modelle des harmonischen Oszillators für die Molekülschwingung beziehungsweise des starren Rotators für die Rotation von Molekülen kann eine separate theoretische Untersuchung erfolgen. Die Kopplung von Rotation und Schwingung kann anschließend mit störungstheoretischen Methoden berücksichtigt werden.

Schwingungen von Molekülen

Die Schwingungsbewegung der Kerne kann mit Hilfe interner massengewichteter Normalkoordinaten Q_r beschrieben werden, wobei r die $3N - 6(5)$ Normalschwingungen eines gewinkelten (linearen) Moleküls indiziert.

Der Operator für die kinetische Energie der Schwingungsbewegung der Kerne lautet in diesen Koordinaten:

$$T_K = \frac{1}{2} \sum_r^{3N-6(5)} \frac{\partial^2}{\partial Q_r^2}. \quad (2.42)$$

Eine Taylorreihenentwicklung der zugehörigen potentiellen Energie $V(Q)$ um die Gleichgewichtsgeometrie liefert in den Normalkoordinaten:

$$V(Q) = \frac{1}{2} \sum_r k_r Q_r^2 + \frac{1}{6} \sum_{rst} \underbrace{\left(\frac{\partial^3 V}{\partial Q_r \partial Q_s \partial Q_t} \right)_{\text{eq}}}_{\phi_{rst}} Q_r Q_s Q_t + \dots \quad (2.43)$$

Die ersten Ableitungen $\partial V / \partial Q_r$ verschwinden definitionsgemäß an der Gleichgewichtsgeometrie. Ferner sind die Normalkoordinaten so gewählt, daß auch die Kreuzterme der zweiten Ableitungen $\partial^2 V / (\partial Q_r \partial Q_s)$ mit $r \neq s$ verschwinden.

In der harmonischen Näherung wird nur der erste Term von Gleichung (2.43) berücksichtigt. Die harmonischen Kraftkonstanten k_r sind definiert als zweite Ableitungen der potentiellen Energie nach den Normalkoordinaten

$$k_r = \frac{\partial^2 V}{\partial Q_r^2}. \quad (2.44)$$

Diese Kraftkonstanten werden in der Praxis über die Berechnung der Eigenwerte der massengewichteten Hesse-Matrix erhalten. Die zugehörigen harmonischen Schwingungsfrequenzen ω_r ergeben sich dann als Quadratwurzeln dieser Kraftkonstanten.

Strukturbestimmung mit Hilfe von Rotationskonstanten

Rotierende und gleichzeitig schwingende Moleküle können mit dem Watson-Hamiltonoperator [140] beschrieben werden. Für semi-starre Moleküle, welche ein ausgeprägtes Minimum auf der Potentialfläche besitzen, stellt der Watson-Hamiltonoperator einen guten Ausgangspunkt dar. Traditionell wird die zugehörige Schrödinger-Gleichung mit Hilfe störungstheoretischer Techniken gelöst [141].

Die störungstheoretische Behandlung erlaubt es dann z.B. Schwingungskorrekturen zu den Rotationskonstanten zu ermitteln [141].

$$B_e = B_0 - \frac{1}{2} \sum_r \alpha_r^B. \quad (2.45)$$

Die Rotationskonstanten des Grundzustandes B_0 können zum Beispiel mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie sehr genau experimentell bestimmt werden. Die Gleichgewichtsrotationskonstante B_e ist über das Trägheitsmoment I mit der Gleichgewichtsstruktur verknüpft:

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2hcI} \quad (2.46)$$

mit

$$I_{\mu\nu} = I_{\nu\mu} = \epsilon_{\mu\xi\sigma} \epsilon_{\nu\rho\sigma} \sum_i m_i r_{\xi i} r_{\rho i}. \quad (2.47)$$

Die Auswertung der entsprechenden, zum Beispiel in Referenz [142, 143] angegeben Ausdrücke für die dabei auftretenden Schwingungs-Rotations-Wechselwirkungskonstanten α_r^B erfordern die Kenntnis des harmonischen und kubischen Kraftfelds des betrachteten Moleküls.

Die berechneten Schwingungskorrekturen zu den Rotationskonstanten werden nicht nur benötigt, um genaue Vorhersagen für die Mikrowellenspektroskopie machen zu können sondern ermöglichen es auch, aus den experimentell ermittelten Rotationskonstanten B_0 eine Gleichgewichtsstruktur abzuleiten [144]. Man subtrahiert dazu von dem experimentell ermittelten Werten für B_0 die berechneten Schwingungskorrekturen und bestimmt dann mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die dazugehörige Struktur.

Für die Berechnung von Gleichgewichtsstrukturen von Molekülen muß zumindest die erste Ableitung der Energie berechnet werden. Harmonische Schwingungsfrequenzen können mit Hilfe zweiter Ableitungen der Energie bestimmt werden.

In den folgenden Abschnitten wird die Theorie analytischer erster und zweiter Ableitungen für die HF- und die CC-Theorie erläutert.

2.4.3 Erste Ableitungen von Energien

Ableitungen der Energie nach einem Störparameter x können über numerische oder analytische Ableitungstechniken bestimmt werden. Für die Berechnung der ersten Energieableitung mit Hilfe von numerischen Differenzen gilt

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{x_0} \approx \frac{E(x_0 + \Delta x) - E(x_0 - \Delta x)}{2\Delta x}, \quad (2.48)$$

wobei es sich bei dem Parameter Δx um eine kleine Auslenkung des Störparameters von dem Ausgangswert x_0 handelt. Die Methode der finiten Differenzen ist einfach anzuwenden, jedoch ist sie nur eine gute Näherung für hinreichend kleine Werte von Δx . Ist Δx hingegen zu klein, kann es aufgrund der endlichen Rechengenauigkeit des Computers sowie zu großzügiger Konvergenzkriterien bei der Lösung der entsprechenden Gleichungen zu Ungenauigkeiten kommen. Zudem ist der Rechenaufwand für die Berechnung von Kräften auf Atomkerne mit dieser Methode recht hoch, da für jede der $3 \times N_K$ Koordinaten 2 Energieberechnungen durchgeführt werden müssen.

Analytische Ableitungen haben den Vorteil, daß die Berechnung der Energieableitungen deutlich weniger von Rundungsfehlern beeinträchtigt wird, jedoch müssen die Formeln für einen analytischen Ausdruck der Energieableitung zunächst theoretisch abgeleitet werden und dann in einem quantenchemischen Programmpaket implementiert werden [138]. Da diese Arbeit jedoch nur einmal geschehen muß und die Effizienz und Genauigkeit der analytischen Ableitungen den numerischen Verfahren weit überlegen ist, sind analytische Ableitungstechniken in den meisten quantenchemischen Programmpaketen verfügbar.

Die Energie E eines Moleküls hängt von den Wellenfunktionsparametern C und dem Störparameter x ab. Nach der Kettenregel ist der Ausdruck für die erste Ableitung der Energie nach dem Störparameter durch

$$\frac{dE(x,C(x))}{dx} = \frac{\partial E(x,C(x))}{\partial x} + \frac{\partial E(x,C(x))}{\partial C(x)} \frac{\partial C(x)}{\partial x} \quad (2.49)$$

gegeben. Dabei werden der erste Term durch Ableitung der Atomorbital-(AO)-Integrale und der zweite Term durch Ableitung der Wellenfunktionsparameter $\partial C(x)/\partial x$ erhalten.

Die erste Ableitung der RHF-Energie (2.20)

$$\begin{aligned} \frac{dE_{\text{RHF}}}{dx} &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_{\rho\sigma} D_{\mu\nu} D_{\rho\sigma} \left(\frac{\partial \langle \mu\sigma | \nu\rho \rangle}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\partial \langle \mu\sigma | \rho\nu \rangle}{\partial x} \right) \\ &\quad + \sum_{\mu\nu} \frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial x} f_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (2.50)$$

enthält somit die Ableitung der Ein- und Zweielektronenintegrale und die Ableitung der Dichtematrix

$$\frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial x} = 2 \sum_i \left(\frac{\partial C_{\mu i}^*}{\partial x} C_{\nu i} + C_{\mu i}^* \frac{\partial C_{\nu i}}{\partial x} \right), \quad (2.51)$$

die durch die Lösung der Coupled-Perturbed-HF-(CPHF)-Gleichungen (siehe Kapitel 2.4.5) erhalten werden können.

Für variationelle Verfahren wie das HF-Verfahren kann gezeigt werden, daß die Ableitung der Wellenfunktionsparameter $\partial C(x)/\partial x$ nicht benötigt werden, da $\partial E/\partial C(x)$ verschwindet. Allerdings muß dann beim Differenzieren der Energie als Nebenbedingung die Orthonormalität der Orbitale

$$\sum_{\mu\nu} C_{\mu i}^* S_{\mu\nu} C_{\nu i} = \delta_{ij} \quad (2.52)$$

mit Hilfe von Lagrangeschen Multiplikatoren ϵ_{ij} berücksichtigt werden. Die Ableitung der RHF-Energie unter der Nebenbedingung (2.52) führt dann zu [138, 145]

$$\begin{aligned} \frac{dE_{\text{RHF}}}{dx} &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_{\rho\sigma} D_{\mu\nu} D_{\rho\sigma} \left(\frac{\partial \langle \mu\rho | \nu\sigma \rangle}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\partial \langle \mu\rho | \sigma\nu \rangle}{\partial x} \right) \\ &\quad - \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x}, \end{aligned} \quad (2.53)$$

wobei die Elemente der energiegewichteten Dichtematrix für geschlossenschalige Moleküle durch

$$W_{\mu\nu} = \sum_i 2C_{\mu i}^* \epsilon_i C_{\nu i} \quad (2.54)$$

definiert sind.

Bei der ersten Ableitung der HF-Energie treten damit keine gestörten Wellenfunktionsparameter auf, das gleiche gilt nicht so ohne weiteres für nichtvariationelle Verfahren wie die CC-Theorie. Dennoch können auch hier die Ableitungen der Wellenfunktionsparameter aus den Ausdrücken für die ersten Ableitungen eliminiert werden.

In der CC-Theorie wird dazu das Energiefunktional

$$\begin{aligned}\tilde{E} &= E(x, t(x)) + \sum_i \lambda_i(x) g_i(x, t(x)) \\ &= \langle \Psi_{\text{HF}} \left| (1 + \Lambda) \exp(-\hat{T}) \hat{H}_{\text{N}} \exp(\hat{T}) \right| \Psi_{\text{HF}} \rangle\end{aligned}\quad (2.55)$$

mit den CC-Gleichungen als Nebenbedingung minimiert. Hier ist Λ der Abregungsoperator

$$\Lambda = \sum_{ia} \lambda_a^i \hat{a}_i^+ \hat{a}_a + \frac{1}{4} \sum_{ijab} \lambda_{ab}^{ij} \hat{a}_i^+ \hat{a}_a \hat{a}_j^+ \hat{a}_b + \dots \quad (2.56)$$

und es gilt:

$$\langle \Psi_{\text{HF}} | \Lambda = \sum_I \lambda_I \langle \Phi_I |. \quad (2.57)$$

Die Stationaritätsbedingungen des Energiefunktionals sind:

$$\frac{d\tilde{E}}{d\lambda_i} = 0 \quad (2.58)$$

und

$$\frac{d\tilde{E}}{dt(x)} = 0. \quad (2.59)$$

Die Ableitung des Energiefunktionals ist dann durch

$$\frac{d\tilde{E}}{dx} = \langle \Psi_{\text{HF}} \left| (1 + \Lambda) \exp(-\hat{T}) \left(\frac{\partial \hat{H}_{\text{N}}}{\partial x} \right) \exp(\hat{T}) \right| \Psi_{\text{HF}} \rangle \quad (2.60)$$

gegeben und enthält keine Ableitungen der Wellenfunktionsparameter.

Für die Bestimmung der λ -Amplituden müssen die Λ -Gleichungen

$$0 = \left\langle \Psi_{\text{HF}} \left| (1 + \Lambda) (\exp(-\hat{T}) \hat{H}_{\text{N}} \exp(\hat{T}) - E_{\text{CC}}) \right| \Phi_I \right\rangle \quad (2.61)$$

gelöst werden, die sich aus Gleichung (2.59) ergeben.

Die Ausdrücke für die gegebenen ersten Ableitungen der Energie nach einer Störung x lassen sich, wie in Referenz [146] diskutiert, in folgender allgemeinen Form

$$\frac{dE}{dx} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} + \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \Gamma_{\mu\nu\rho\sigma} \frac{\partial g_{\mu\nu\rho\sigma}}{\partial x} + \sum_{\mu\nu} I_{\mu\nu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x} \quad (2.62)$$

mit

$$g_{\mu\nu\rho\sigma} = \langle \mu\nu || \rho\sigma \rangle \quad (2.63)$$

schreiben, wobei die Einteilchendichtematrizen $D_{\mu\nu}$, die energiegewichteten Einteilchendichtematrizen $I_{\mu\nu}$ und die Zweiteilchendichtematrizen $\Gamma_{\mu\nu\rho\sigma}$ eingeführt werden. Die entsprechenden Definitionen dieser Dichtematrizen hängen vom verwendeten quantenchemischen Ansatz ab und können der Literatur [122, 134, 145, 147–154] entnommen werden.

2.4.4 Zweite Ableitungen von Energien

Die zweiten Ableitungen der RHF-Energie nach zwei Störungen x und y , welche durch [122, 138, 155]

$$\begin{aligned} \frac{d^2 E_{\text{RHF}}}{dx dy} &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial^2 h_{\mu\nu}}{\partial x \partial y} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\sigma} D_{\mu\nu} D_{\rho\sigma} \left(\frac{\partial^2 \langle \mu\rho | \nu\sigma \rangle}{\partial x \partial y} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \langle \mu\rho | \sigma\nu \rangle}{\partial x \partial y} \right) \\ &+ \sum_{\mu\nu} \frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial y} \left[\frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} + \sum_{\rho\sigma} D_{\rho\sigma} \left(\frac{\partial \langle \mu\rho | \nu\sigma \rangle}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\partial \langle \mu\rho | \sigma\nu \rangle}{\partial x} \right) \right] \\ &- \sum_{\mu\nu} W_{\mu\nu} \frac{\partial^2 S_{\mu\nu}}{\partial x \partial y} - \sum_{\mu\nu} \frac{\partial W_{\mu\nu}}{\partial y} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x} \end{aligned} \quad (2.64)$$

gegeben sind, enthalten nur erste Ableitungen der Wellenfunktionsparameter. Die zur Berechnung erforderlichen gestörten Wellenfunktionsparameter $\partial C_{\mu i} / \partial y$ können in der HF-Theorie durch Lösung der CPHF-Gleichungen erhalten werden (siehe Kapitel 2.4.5).

Für die Berechnung der zweiten Ableitungen der CC-Energie werden ebenfalls die gestörten Wellenfunktionsparameter benötigt. Die gestörten CC-Amplituden für den gestörten Anregungsoperator $\partial \hat{T} / \partial x$ werden über die gestörten CC-Gleichungen

$$\begin{aligned} 0 &= \langle \Phi_I | \exp(-\hat{T}) \frac{\partial \hat{H}_N}{\partial x} \exp(\hat{T}) | \Psi_{\text{HF}} \rangle \\ &+ \langle \Phi_I | \left[\exp(-\hat{T}) \hat{H}_N \exp(\hat{T}), \frac{d\hat{T}}{dx} \right] | \Psi_{\text{HF}} \rangle \end{aligned} \quad (2.65)$$

bestimmt, welche durch Differentiation der ursprünglichen, ungestörten CC-Gleichungen nach dem Störparameter erhalten werden. Die gestörten λ -Amplituden

werden entsprechend durch die Lösung der gestörten Λ -Gleichungen (2.61)

$$\begin{aligned}
 0 = & \langle \Psi_{\text{HF}} | \frac{d\Lambda}{dy} (\exp(-\hat{T}) \hat{H}_N \exp(\hat{T}) - E_{\text{CC}}) | \Phi_I \rangle \\
 & + \langle \Psi_{\text{HF}} | (1 + \Lambda) \left[\exp(-\hat{T}) \hat{H}_N \exp(\hat{T}), \frac{d\hat{T}}{dy} \right] | \Phi_I \rangle \\
 & + \langle \Psi_{\text{HF}} | (1 + \Lambda) \left(\exp(-\hat{T}) \frac{\partial \hat{H}_N}{\partial y} \exp(\hat{T}) - \frac{\partial E_{\text{CC}}}{\partial y} \right) | \Phi_I \rangle
 \end{aligned} \tag{2.66}$$

berechnet.

Differentiation von (2.60) unter Ausnutzung der Wignerschen $(2n+1)$ -Regel führt zu folgendem symmetrischen Ausdruck für die zweite Ableitung der CC-Energie nach zwei Störungen x und y [126, 138]

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2 \tilde{E}}{dx dy} = & \langle \Psi_{\text{HF}} | (1 + \Lambda) \exp(-\hat{T}) \frac{\partial^2 \hat{H}_N}{\partial x \partial y} \exp(\hat{T}) | \Psi_{\text{HF}} \rangle \\
 & + \langle \Psi_{\text{HF}} | (1 + \Lambda) \left[\exp(-\hat{T}) \frac{\partial \hat{H}_N}{\partial x}, \frac{d\hat{T}}{dy} \right] | \Psi_{\text{HF}} \rangle \\
 & + \langle \Psi_{\text{HF}} | (1 + \Lambda) \left[\exp(-\hat{T}) \frac{\partial \hat{H}_N}{\partial y}, \frac{d\hat{T}}{dx} \right] | \Psi_{\text{HF}} \rangle \\
 & + \langle \Psi_{\text{HF}} | (1 + \Lambda) \left[\exp(-\hat{T}) \hat{H}_N \exp(\hat{T}), \frac{d\hat{T}}{dx}, \frac{d\hat{T}}{dy} \right] | \Psi_{\text{HF}} \rangle.
 \end{aligned} \tag{2.67}$$

Dieser Ausdruck enthält nur die ersten Ableitungen des Clusteroperators, jedoch nicht die Ableitungen des Λ -Operators.

Für den Fall, daß x und y sich auf unterschiedlichen Typen von Störungen beziehen und desweiteren deren Anzahl verschieden ist, lohnt sich die Betrachtung des asymmetrischen Ausdrucks für die zweite Ableitung der CC-Energie [126, 138]

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2 \tilde{E}}{dx dy} = & \langle \Psi_{\text{HF}} | (1 + \Lambda) \exp(-\hat{T}) \frac{\partial^2 \hat{H}_N}{\partial x \partial y} \exp(\hat{T}) | \Psi_{\text{HF}} \rangle \\
 & + \langle \Psi_{\text{HF}} | (1 + \Lambda) \left[\exp(-\hat{T}) \frac{\partial \hat{H}_N}{\partial x}, \frac{d\hat{T}}{dy} \right] | \Psi_{\text{HF}} \rangle \\
 & + \langle \Psi_{\text{HF}} | \frac{d\Lambda}{dy} \exp(-\hat{T}) \frac{\partial \hat{H}_N}{\partial x} \exp(\hat{T}) | \Psi_{\text{HF}} \rangle.
 \end{aligned} \tag{2.68}$$

In diesem Ausdruck tritt zusätzlich zu der Ableitung des Clusteroperators auch die erste Ableitung des Λ -Operators bezüglich der Störung y auf.

Im AO-Formalismus läßt sich die zweite Ableitung der CC-Energie wie folgt schreiben [126]

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2 E_{CC}}{dx dy} &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \left(\frac{\partial^2 h_{\mu\nu}}{\partial x \partial y} + \sum_{\rho\sigma} D_{\rho\sigma}^{\text{HF-SCF}} \frac{\partial^2 \langle \mu\rho || \nu\sigma \rangle}{\partial x \partial y} \right) + \sum_{\mu\nu} I_{\mu\nu} \frac{\partial^2 S_{\mu\nu}}{\partial x \partial y} \\
 &+ \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \Gamma_{\mu\nu\rho\sigma} \frac{\partial^2 \langle \mu\nu || \rho\sigma \rangle}{\partial x \partial y} + \sum_{\mu\nu} \frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial y} \left(\frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x} + \sum_{\rho\sigma} D_{\rho\sigma}^{\text{HF-SCF}} \frac{\partial \langle \mu\rho || \nu\sigma \rangle}{\partial x} \right) \\
 &+ \sum_{\mu\nu} \frac{\partial I_{\mu\nu}}{\partial y} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x} + \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \frac{\partial \Gamma_{\mu\nu\rho\sigma}}{\partial y} \frac{\partial \langle \mu\nu || \rho\sigma \rangle}{\partial x} \\
 &+ \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \sum_{\rho\sigma} \frac{\partial D_{\rho\sigma}^{\text{HF-SCF}}}{\partial y} \frac{\partial \langle \mu\rho || \nu\sigma \rangle}{\partial x}
 \end{aligned} \tag{2.69}$$

und enthält neben den ersten und zweiten Ableitungen der Integrale die gestörten CC-Ein- und Zweiteilchendichtematrizen und die gestörte HF-SCF-Dichtematrix, welche über die Lösung der CPHF-Gleichungen erhalten werden kann.

2.4.5 Coupled-Perturbed-Hartree-Fock-Theorie

Für die Berechnung der zweiten Ableitung der Energie nach den Störungen x und y werden die gestörten Dichtematrizen benötigt.

Im Rahmen des HF-Ansatzes können diese mit Hilfe der CPHF-Theorie [122, 155] bestimmt werden. Die CPHF-Theorie wird im folgenden Abschnitt für die für geschlossenschalige Moleküle verwendete RHF-Methode für reelle Störungen y vorgestellt.

Da die Basisfunktionen χ_μ und die Molekülorbitale ϕ_p den gleichen Raum aufspannen, gilt

$$\sum_{\mu=1}^M \frac{\partial C_{\mu i}}{\partial y} \chi_\mu = \sum_{p=1}^M U_{pi}^y \phi_p = \sum_{\mu=1}^M \sum_{p=1}^M U_{pi}^y C_{\mu p} \chi_\mu \tag{2.70}$$

mit den Entwicklungskoeffizienten U_{pi}^y als den sogenannten CPHF-Koeffizienten.

Im folgenden werden die Bestimmungsgleichungen für die CPHF-Koeffizienten hergeleitet.

Das Brillouin-Theorem verlangt, daß die Elemente der Fockmatrix zwischen besetzten und unbesetzten Molekülorbitalen verschwinden. Die einzelnen Terme einer Taylor-Reihenentwicklung um $y = 0$

$$f_{ai}(y) = 0 = f_{ai}(0) + \left(\frac{\partial f_{ai}}{\partial y} \right)_{y=0} y + \dots \tag{2.71}$$

müssen dementsprechend ebenfalls verschwinden.

Die Ableitung von f_{ai} nach y führt zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{ai}}{\partial y} &= \underbrace{\sum_{\mu\nu} C_{\mu a} \left(\frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial y} + \sum_{\rho\sigma} D_{\rho\sigma} \frac{\partial \langle \mu\rho|\nu\sigma\rangle - \frac{1}{2}\langle \mu\rho|\sigma\nu\rangle}{\partial y} \right)}_{f_{ai}^{(y)}} C_{\nu i} \\ &+ \sum_{\mu\nu} \frac{\partial C_{\mu a}}{\partial y} f_{\mu\nu} C_{\nu i} + \sum_{\mu\nu} C_{\mu a} f_{\mu\nu} \frac{\partial C_{\nu i}}{\partial y} \\ &+ \sum_{\mu\nu} C_{\mu a} \sum_{\rho\sigma} \frac{\partial D_{\rho\sigma}}{\partial y} \left(\langle \mu\rho|\nu\sigma\rangle - \frac{1}{2}\langle \mu\rho|\sigma\nu\rangle \right) C_{\nu i}. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Einsetzen der Parametrisierung (hier für reelle Basisfunktionen)

$$\frac{\partial C_{\mu a}}{\partial y} = \sum_p U_{pa}^y C_{\mu p} \quad (2.73)$$

$$\frac{\partial C_{\nu i}}{\partial y} = \sum_q U_{qi}^y C_{\nu q} \quad (2.74)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial D_{\rho\sigma}}{\partial y} &= \sum_j 2 \left(\frac{\partial C_{\rho j}}{\partial y} C_{\sigma j} + C_{\rho j} \frac{\partial C_{\sigma j}}{\partial y} \right) \\ &= \sum_j 2 \sum_p U_{pj}^y (C_{\rho p} C_{\sigma j} + C_{\rho j} C_{\sigma p}) \end{aligned} \quad (2.75)$$

in Gleichung (2.72) führt zu:

$$\begin{aligned} 0 &= f_{ai}^{(y)} + \sum_{pj} U_{pj}^y (4\langle ap|ij\rangle - \langle ap|ji\rangle - \langle aj|pi\rangle) \\ &+ U_{ia}^y \epsilon_i + U_{ai}^y \epsilon_a. \end{aligned} \quad (2.76)$$

Die Ableitung der Orthonormalitätsbeziehung für die Molekülorbitale nach y

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\sum_{\mu\nu} C_{\mu p} S_{\mu\nu} C_{\nu q} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \delta_{pq} = 0 \quad (2.77)$$

liefert eine Beziehung zwischen den CPHF-Koeffizienten und den Überlappungsmatrixelementen:

$$U_{qp}^y + S_{pq}^y + U_{pq}^y = 0 \quad (2.78)$$

mit

$$S_{pq}^y = \sum_{\mu\nu} C_{\mu p} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial y} C_{\nu q}. \quad (2.79)$$

Für die Diagonalelemente der CPHF-Koeffizienten gilt demnach

$$U_{pp}^y = -\frac{1}{2} S_{pp}^y. \quad (2.80)$$

Für die Außerdiagonalelemente zwischen besetzten Molekülorbitalen wird aufgrund der Invarianz gegenüber einer Rotation dieser Orbitale untereinander

$$U_{ij}^y = -\frac{1}{2} S_{ij}^y \quad (2.81)$$

gesetzt. Für die Elemente zwischen besetzten und unbesetzten Molekülorbitalen gilt dagegen:

$$U_{ia}^y = -(U_{ai}^y + S_{ai}^y). \quad (2.82)$$

Die Umformulierung von Gleichung (2.76)

$$\begin{aligned} 0 = & f_{ai}^{(y)} \\ & + \sum_{bj} U_{bj}^y (4\langle ab|ij\rangle - \langle ab|ji\rangle - \langle aj|bi\rangle) \\ & - \frac{1}{2} \sum_{kj} S_{kj}^y (4\langle ak|ij\rangle - \langle ak|ji\rangle - \langle aj|ki\rangle) \\ & - S_{ai}^y \epsilon_i + U_{ai}^y (\epsilon_a - \epsilon_i) \end{aligned} \quad (2.83)$$

führt zu einem linearen Gleichungssystem

$$\sum_{bj} A_{ajib} U_{bj}^y = B_{ai}^y \quad (2.84)$$

mit

$$A_{ajib} = (4\langle ab|ij\rangle - \langle ab|ji\rangle - \langle aj|bi\rangle) + \delta_{ab} \delta_{ij} (\epsilon_a - \epsilon_i) \quad (2.85)$$

und

$$B_{ai}^y = -f_{ai}^{(y)} + S_{ai}^y \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{kj} S_{kj}^y (4\langle ak|ij\rangle - \langle ak|ji\rangle - \langle aj|ki\rangle). \quad (2.86)$$

Dieses Gleichungssystem muß für den Satz von Störparametern y gelöst werden. Das entspricht zum Beispiel $3 \times N_K$ Gleichungen für die Berechnung der zweiten Ableitung der HF-Energie nach den Kernkoordinaten.

Kapitel 3

Störungstheoretische Behandlung relativistischer Effekte

3.1 Bewegungsgleichungen in der relativistischen Quantenmechanik

3.1.1 Klein-Gordon-Gleichung

Der Ausgangspunkt ist die relativistische Hamilton-Funktion eines freien Teilchens

$$H = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4}, \quad (3.1)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit und m die Masse des Teilchens ist. Durch Ersetzung des Impulses \mathbf{p} und der Energie E entsprechend der kanonischen Quantisierung

$$\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar\nabla, \quad \text{mit} \quad \nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)^T \quad (3.2)$$

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad (3.3)$$

wird das relativistische Analogon der Schrödinger-Gleichung (2.1) mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \sqrt{-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + m^2 c^4} \quad (3.4)$$

erhalten.

Diese Gleichung führt aufgrund des Wurzeloperators zu nicht-lokalen Lösungen. Sie ist desweiteren nicht symmetrisch in Ort und Zeit, denn es treten erste Ableitungen nach der Zeit auf, aber zweite Ableitungen nach den Ortskoordinaten.

Die genannten Probleme lassen sich umgehen, indem man das Quadrat der Hamilton-Funktion

$$H^2 = \mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4 \quad (3.5)$$

betrachtet und

$$H^2 \Psi = E^2 \Psi \quad (3.6)$$

fordert. Auf diese Weise wird die Klein-Gordon-Gleichung

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi = (-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + m^2 c^4) \Psi \quad (3.7)$$

erhalten [156, 157].

Diese Gleichung ist explizit lorentzinvariant und enthält sowohl zweite Ableitungen nach der Zeit als auch dem Ort.

Eine andere Problematik ergibt sich, da durch das Quadrieren der Wurzel die Energie des freien Teilchens nicht mehr positiv definit ist – es existieren sowohl Teilchen mit positiven als auch mit negativen Energieeigenwerten. Die Teilchen mit negativen Energien kann man den Antiteilchen der entsprechenden klassischen Teilchen zuordnen. Viel schwerwiegender ist allerdings die Problematik, die sich aus der Quadrierung der Energie ergibt: Da nun eine zweite Ableitung der Wellenfunktion nach der Zeit auftritt, gibt es keine positiv definite Wahrscheinlichkeitsdichte. Aus diesen Gründen wurde die Klein-Gordon-Gleichung zunächst als physikalisch unsinnig verworfen. Jedoch wird sie heute verwendet, um Teilchen mit einem Spin 0 (zum Beispiel π -Mesonen) zu beschreiben [158].

3.1.2 Dirac-Gleichung

Das Bestreben von Dirac war es, eine Gleichung zu finden, in der nur die erste Ableitung nach der Zeit auftritt und die eine positiv-definite Wahrscheinlichkeitsdichte liefert.

Ein allgemeiner Ansatz, der diese Forderung erfüllt, ist

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \frac{\hbar c}{i} \left(\alpha_x \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_y \frac{\partial}{\partial y} + \alpha_z \frac{\partial}{\partial z} \right) \Psi + \beta m c^2 \Psi. \quad (3.8)$$

Die Koeffizienten α_i und β sind keine einfachen Zahlen, da die Gleichung ansonsten nicht invariant gegenüber räumlichen Drehungen wäre, sondern $N \times N$ -Matrizen, die sogenannten Dirac-Matrizen. Daraus folgt, daß die Wellenfunktion Ψ ein N -komponentiger Spaltenvektor ist.

Damit (3.5) gilt, müssen die Matrizen mindestens die Dimension einer 4×4 -Matrix haben. Eine mögliche Wahl ist eine Darstellung über die Pauli-Spinmatrizen σ_i :

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_i \\ \sigma_i & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad i = x, y, z, \quad (3.9)$$

$$\text{mit} \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \text{sowie} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

$$\text{und} \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix}. \quad (3.11)$$

Die zugehörige Wellenfunktion Ψ besitzt 4 Komponenten und kann als 4-komponentiger Spaltenvektor

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

dargestellt werden.

Daraus ergibt sich die zeitabhängige Dirac-Gleichung [2]

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H}_D \Psi \quad (3.13)$$

mit dem Dirac-Hamiltonoperator für ein freies Teilchen (siehe zum Beispiel [159])

$$\hat{H}_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \beta mc^2 \quad (3.14)$$

$$\text{und} \quad \boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i} \left(\alpha_x \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_y \frac{\partial}{\partial y} + \alpha_z \frac{\partial}{\partial z} \right). \quad (3.15)$$

Für ein Teilchen in einem externen Potential V gilt für den Dirac-Hamiltonoperator (siehe zum Beispiel [160])

$$\hat{H}_D = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \beta mc^2 + V\mathbf{1}. \quad (3.16)$$

Analog zur zeitunabhängigen nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung läßt sich die zeitunabhängige Dirac-Gleichung (siehe zum Beispiel [161]) mit einem Separationsansatz für die Wellenfunktion herleiten, so daß nun

$$\hat{H}_D \Psi(\mathbf{r}) = W \Psi(\mathbf{r}) \quad (3.17)$$

erfüllt ist, wobei der Energieeigenwert W zusätzlich die Ruheenergie des Elektrons beinhaltet:

$$W = E + mc^2. \quad (3.18)$$

Die Dirac-Gleichung ist wie die Klein-Gordon-Gleichung lorentzinvariant und im Gegensatz zur Schrödinger-Gleichung symmetrisch bezüglich der Ableitungen nach Raum und Zeit.

Mit der Dirac-Gleichung können Teilchen mit Spin $1/2$ beschrieben werden. Sie eignet sich somit als Grundlage für die Beschreibung von Elektronen im Rahmen einer relativistischen Theorie.

Lösungen der Dirac-Gleichung

Löst man die Dirac-Gleichung (3.17) für ein freies Elektron, erhält man die Energieeigenwerte

$$W = \pm \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4}. \quad (3.19)$$

Bei der Lösung der Dirac-Gleichung treten negative und positive Energiezustände auf, wie in Abbildung 3.1 a) graphisch veranschaulicht wird.

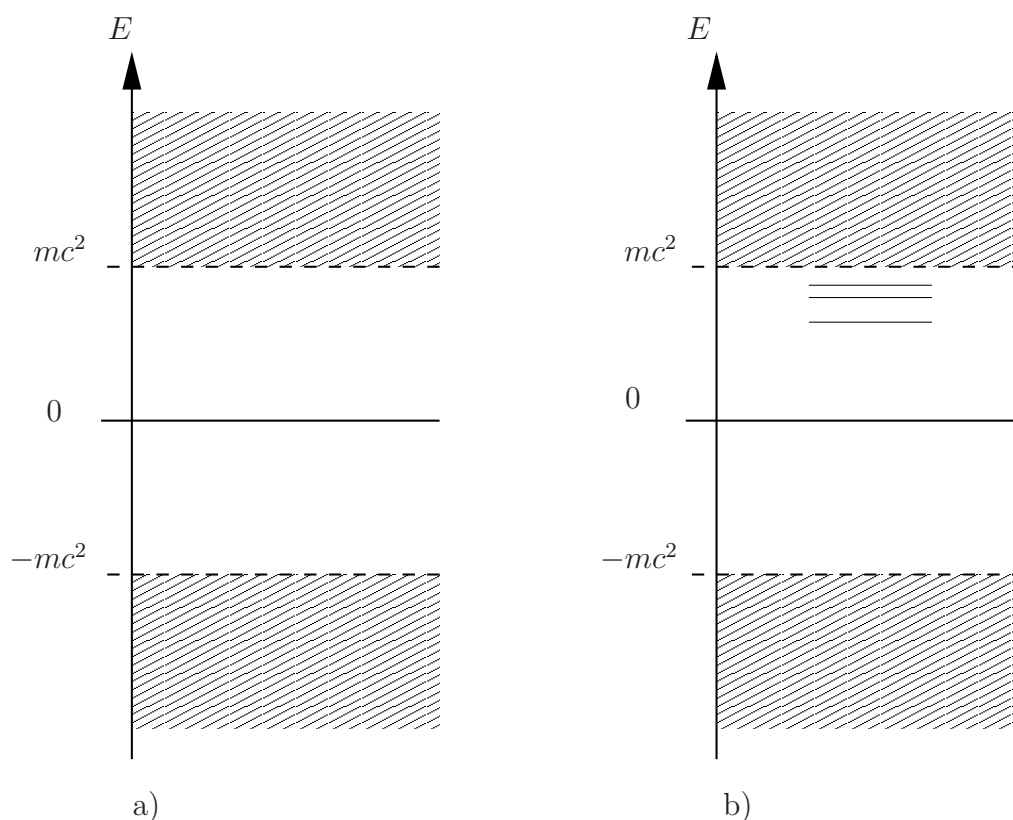


Abbildung 3.1: Energiespektrum des Dirac-Operators für a) freie Teilchen und b) Elektronen in einem Potential $V < 0$.

Zu dem positiven Energieeigenwert existieren zwei Lösungen für die Wellenfunktion Ψ :

$$\Psi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} W + mc^2 \\ 0 \\ 0 \\ c(p_x + ip_y) \end{pmatrix} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \quad \text{und} \quad \Psi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ W + mc^2 \\ c(p_x - ip_y) \\ 0 \end{pmatrix} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}. \quad (3.20)$$

$W + mc^2$ ist größer als $|c(p_x \pm ip_y)|$ und daher werden die ersten beiden Zeilen der Wellenfunktion auch große Komponente und die letzten beiden Zeilen kleine Komponente genannt. (Auch die Dirac-Gleichung wirft das Problem der negativen Energieeigenzustände auf.) Die gebundenen Zustände von Elektronen in einem attraktiven externen Potential sind kleiner als $E = mc^2$ (siehe Abbildung 3.1 b)). Da es unendlich viele Zustände tiefster Energie im Energiekontinuum unterhalb von $E = -mc^2$ gibt, stellt sich die Frage nach der Stabilität der elektronischen Zustände. Dirac postulierte, daß im Vakuum alle Zustände des negativen Energiekontinuums gemäß dem Pauli-Prinzip besetzt sind. Anregungen aus diesem „Dirac-See“ wurden als Erzeugung von Antiteilchen zu den Elektronen gedeutet. Antiteilchen sind ladungskonjugierte Teilchen zu den herkömmlichen Teilchen, das heißt, daß sie die gleiche Masse und den gleichen Spin haben, jedoch die entgegengesetzte Ladung tragen. Anderson [162] gelang 1933 der experimentelle Nachweis der Antiteilchen zum Elektron, die Positronen genannt wurden.

Beschreibung von Mehrelektronensystemen

Mit der Dirac-Gleichung (3.17) können Eielektronensysteme beschrieben werden. Für Mehrelektronensysteme muß der Hamiltonoperator zusätzlich zu dem Eielektronenterm auch einen Term zur Beschreibung der Wechselwirkung der Elektronen untereinander enthalten (siehe zum Beispiel [52]).

Der Eielektronenterm ist für Mehrelektronensysteme durch eine Summe über alle Eielektronenoperatoren gegeben $\hat{h}_D(\alpha)$

$$\hat{H}_D = \sum_{\alpha} \hat{h}_D(\alpha) \quad (3.21)$$

$$\hat{h}_D(\alpha) = c\boldsymbol{\alpha}_{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}}_{\alpha} + \beta_{\alpha}c^2 + V_{ke}(\alpha)\mathbf{1}, \quad (3.22)$$

unter Einbeziehung der Kern-Elektron-Wechselwirkung V_{Ke} (vergleiche Gleichung (2.2)).

In der nichtrelativistischen Quantenchemie wird die Wechselwirkung zwischen Elektronen über die klassische Coulomb-Wechselwirkung V_{ee} (vergleiche ebenfalls (2.2)) beschrieben.

Verwendet man diesen Wechselwirkungsterm zusammen mit dem obigen relativistischen Eielektronenoperator (3.21) erhält man den in der relativistischen Quantenchemie häufig verwendeten Dirac-Coulomb-Operator

$$\hat{H}_D = \sum_{\alpha} \hat{h}_D(\alpha) + \sum_{\alpha < \beta} \frac{1}{r_{\alpha\beta}}. \quad (3.23)$$

Diese Wahl führt jedoch nicht zu einer lorentzinvarianten Theorie. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung zwischen bewegten Ladungen wird über eine instantane Wechselwirkung beschrieben, die nicht mit dem Einsteinschen Relativitätsprinzip im Einklang steht, welches besagt, daß eine maximale Ausbreitungsgeschwindigkeit c existiert.

In einer lorentzinvarianten quantenmechanischen Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung gibt es keine direkte, instantane Wechselwirkung zwischen den Elektronen, sondern vielmehr eine Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den erzeugten elektromagnetischen Feldern. Eine adäquate Beschreibung ist nur mit Hilfe der Quantenelektrodynamik möglich.

Um einen Hamiltonoperator zu erhalten, der dieses Prinzip (näherungsweise) berücksichtigt, können störungstheoretisch zusätzliche Beiträge hinzugezogen werden.

Elektronen in einem Molekül sind bewegte elektrische Ladungen und die zugehörige Gaunt-Wechselwirkung V^{Gaunt} ergibt sich aus der klassischen Elektrodynamik [163]. Die magnetische Wechselwirkung zwischen den bewegten Ladungen kann sowohl mit Hilfe der Stromdichten \mathbf{j} für zwei Elektronen mit

$$V^{\text{Gaunt}} = -\frac{1}{c^2} \frac{\mathbf{j}_1 \cdot \mathbf{j}_2}{r_{12}} \quad (3.24)$$

als auch allgemein für alle Elektronenpaare über die schon zuvor eingeführte Matrix $\boldsymbol{\alpha}_i$

$$V^{\text{Gaunt}} = -\sum_{\alpha < \beta} \frac{\boldsymbol{\alpha}_{\alpha} \cdot \boldsymbol{\alpha}_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \quad (3.25)$$

dargestellt werden.

Damit ergibt sich der Dirac-Coulomb-Gaunt-Hamiltonoperator

$$\hat{H}_D = \sum_{\alpha} \hat{h}_D(\alpha) + \sum_{\alpha < \beta} \left[\frac{1}{r_{\alpha\beta}} - \frac{\boldsymbol{\alpha}_{\alpha} \cdot \boldsymbol{\alpha}_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right]. \quad (3.26)$$

Die Gaunt-Wechselwirkung stellt trotz des Faktors c^{-2} weiterhin eine instantane Wechselwirkung zwischen den durch die Elektronen erzeugten Ströme dar. Retar-

dierende Effekte können mit einem von Breit [99] eingeführten Zusatzterm beschrieben werden. Dieses zusätzliche Potential $V^{\text{Retardation}}$ kann ebenfalls mit den Dirac-Matrizen α_i dargestellt werden

$$V^{\text{Retardation}} = -\frac{1}{2} (\alpha_1 \cdot \nabla_1) \cdot (\alpha_2 \cdot \nabla_2) r_{12} \quad (3.27)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{r_{12}} - \frac{(\alpha_1 r_{12}) \cdot (\alpha_2 r_{12})}{r_{12}^3} \right]. \quad (3.28)$$

In diesem Zusatzterm ist die Gaunt-Wechselwirkung mit einem entgegengesetzten Vorzeichen und 1/2 als Vorfaktor enthalten.

Die Breit-Wechselwirkung ist die Summe dieser beiden Beiträge. Der Dirac-Coulomb-Breit-Operator

$$\hat{H}_D = \sum_{\alpha} \hat{h}_D(\alpha) + \sum_{\alpha < \beta} \left[\frac{1}{r_{\alpha\beta}} - \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_{\alpha} \cdot \alpha_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} + \frac{(\alpha_{\alpha} r_{\alpha\beta}) \cdot (\alpha_{\beta} r_{\alpha\beta})}{r_{\alpha\beta}^3} \right) \right] \quad (3.29)$$

ist exakt in c^{-2} .

3.2 Störungstheorie für relativistische Effekte

Ogleich Dirac 1929 annahm [3], daß relativistische Effekte in der Chemie und weiten Feldern der Physik nicht von Bedeutung sind, zeigen die Entwicklungen auf dem Feld der relativistischen Quantenchemie, daß diese Effekte besonders für Elemente mit hohen Kernladungszahlen Z einen Einfluß auf die Elektronenstruktur von Atomen und Molekülen und damit auf molekulare Eigenschaften haben. Für Moleküle, die aus leichten Elementen aufgebaut sind, sind relativistische Effekte in der Regel jedoch sehr klein und können oft vernachlässigt werden. In hochgenauen Berechnungen von molekularen Eigenschaften und hochgenauen Vorhersagen von Spektren ist jedoch deren Berücksichtigung erforderlich, insbesondere wenn es um einen rigorosen Vergleich mit experimentellen Ergebnissen geht.

Kleine Effekte können im Rahmen der Störungstheorie effizient beschrieben werden. Es läßt sich zeigen, daß die Störungsreihe für gebundene Eigenzustände des Dirac-Operators für Kernladungszahlen $Z < 137$ konvergiert [104].

Die Störungstheorie für relativistische Effekte basiert auf einer Entwicklung in der Feinstrukturkonstante α , die in atomaren Einheiten mit der Lichtgeschwindigkeit c über

$$\alpha = \frac{1}{c} \quad (3.30)$$

verknüpft ist.

3.2.1 Mass-Velocity-Darwin-Näherung

Bei einer quasirelativistischen Beschreibung wird von einer zweikomponentigen Darstellung der Dirac-Gleichung ausgegangen. Hierfür wird der vierkomponentige Bispinor $\Psi(\mathbf{r})$ über zwei zweikomponentige Spinoren dargestellt

$$\Psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \varphi(\mathbf{r}) \\ \chi(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad (3.31)$$

wobei φ als die große und χ als die kleine Komponente der Wellenfunktion bezeichnet werden, da für elektronische Zustände φ größer als χ ist.

Ausgehend von der Eielektronen-Dirac-Gleichung mit einem um $-mc^2$ verschobenen Energienullpunkt

$$[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + (\beta - 1)mc^2 + V(\mathbf{r})\mathbf{1}] \Psi = E\Psi \quad (3.32)$$

erhält man mit (3.31)

$$\left[c \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \cdot \mathbf{p} + \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -2 \end{pmatrix} mc^2 + V(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}, \quad (3.33)$$

beziehungsweise in einer vereinfachten Darstellung

$$\begin{pmatrix} V\mathbf{1} & c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & (V - 2mc^2)\mathbf{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}, \quad (3.34)$$

wobei $\boldsymbol{\sigma}$ der Vektor der Pauli-Spinmatrizen (vergleiche Gleichung (3.10)) ist

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma}_x \\ \boldsymbol{\sigma}_y \\ \boldsymbol{\sigma}_z \end{pmatrix}. \quad (3.35)$$

Eine Beziehung zwischen der großen Komponente φ und der kleinen Komponente χ wird durch Umformen der unteren Gleichung von (3.34)

$$c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\varphi + (V - 2mc^2)\chi = E\chi \quad (3.36)$$

erhalten:

$$\chi = \frac{c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{E - V + 2mc^2}\varphi. \quad (3.37)$$

Die kleine Komponente χ wird durch Einsetzen von (3.37) in die obere Gleichung von (3.34)

$$V\varphi + c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}\chi = E\varphi \quad (3.38)$$

eliminiert und man erhält

$$V\varphi + c^2 (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \frac{1}{E - V + 2mc^2} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \varphi = E\varphi. \quad (3.39)$$

Die Energie E ist in der Größenordnung des Potentials V , aber in der Regel (außer im kernnahen Bereich) sehr viel kleiner als $2mc^2$, so daß sich für

$$\frac{1}{E - V + 2mc^2} = \frac{1}{2mc^2 \left(\frac{E-V}{2mc^2} + 1 \right)} = \frac{1}{2mc^2} \left(1 - \frac{V-E}{2mc^2} \right)^{-1} \quad (3.40)$$

die Taylorentwicklung

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{k=0}^{\infty} x^k \quad (3.41)$$

anbietet (Voraussetzung ist hier $x \ll 1$.) Somit ergibt sich aus Gleichung (3.39)

$$V\varphi + \left(c^2 (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \frac{1}{2mc^2} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{V-E}{2mc^2} \right)^k (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \right) \varphi = E\varphi. \quad (3.42)$$

In nullter Ordnung ($k=0$) ergibt sich der nichtrelativistische Grenzfall:

$$\begin{aligned} V\varphi + \left(c^2 (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \frac{1}{2mc^2} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \right) \varphi &= E\varphi \\ V\varphi + \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 \varphi &= E\varphi \\ (V + \hat{T})\varphi = \hat{H}_0 \varphi &= E\varphi. \end{aligned} \quad (3.43)$$

Es gilt nämlich

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \quad (3.44)$$

und

$$\mathbf{p} \times \mathbf{p} = \mathbf{0}, \quad (3.45)$$

woraus

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) = \mathbf{p}^2 \quad (3.46)$$

folgt.

Wird die Reihenentwicklung nach dem ersten Störungsterm abgebrochen, so daß sich

$$V\varphi + c^2(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \frac{1}{2mc^2} \left(1 + \frac{V-E}{2mc^2}\right) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \varphi = E\varphi \quad (3.47)$$

$$(V+T)\varphi + \frac{1}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})(V-E)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\varphi = E\varphi \quad (3.48)$$

ergibt, wird der nichtrelativistische Grenzfall und die relativistische Korrektur in der ersten Ordnung in c^{-2} erhalten.

Die relativistischen Korrekturterme ergeben sich mit (3.44) aus

$$\begin{aligned} \frac{1}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})(V-E)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\varphi &= \frac{1}{4m^2c^2} \mathbf{p}(V-E) \cdot \mathbf{p} \\ &+ \frac{1}{4m^2c^2} i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p}(V-E) \times \mathbf{p}). \end{aligned} \quad (3.49)$$

Der erste Korrekturterm wird häufig in der Form

$$\frac{1}{4m^2c^2} \mathbf{p}(V-E) \cdot \mathbf{p} = \frac{1}{4m^2c^2} (\mathbf{p}V) \cdot \mathbf{p} + \frac{1}{4m^2c^2} \underbrace{V\mathbf{p}^2 - E\mathbf{p}^2}_{\approx -\hat{T}\mathbf{p}^2}, \quad (3.50)$$

geschrieben (so zum Beispiel auch in den Originalarbeiten von Darwin und Breit [98–100]). Diese Formulierung führt zu zwei nichthermiteschen Operatoren, deren Summe jedoch hermitesch ist. Deswegen schreibt man besser (siehe zum Beispiel [164]):

$$\begin{aligned} \frac{1}{4m^2c^2} \mathbf{p}(V-E) \cdot \mathbf{p} &= \frac{1}{4m^2c^2} [(\mathbf{p}V) \cdot \mathbf{p} \\ &+ \frac{1}{2} \underbrace{[(V-E)\mathbf{p}^2 + \mathbf{p}^2(V-E)]}_{\approx -2T\mathbf{p}^2}] \\ &+ \frac{1}{2} [(V-E)\mathbf{p}^2 - \mathbf{p}^2(V-E)] \\ &\approx \frac{1}{4m^2c^2} [(\mathbf{p}V) \cdot \mathbf{p} \\ &- \hat{T}\mathbf{p}^2 \\ &+ \frac{1}{2} [V\mathbf{p}^2 - E\mathbf{p}^2 - (\mathbf{p}^2V) - 2(\mathbf{p}V) \cdot \mathbf{p} - V\mathbf{p}^2 + E\mathbf{p}^2]] \\ &= -\frac{1}{4m^2c^2} \hat{T}\mathbf{p}^2 - \frac{1}{8m^2c^2} (\mathbf{p}^2V). \end{aligned} \quad (3.51)$$

Die skalarrelativistischen Korrekturen setzen sich demnach aus dem Mass-Velocity-Term (MV-Term)

$$\hat{h}^{\text{MV}} = -\frac{1}{4m^2c^2} \hat{T}\mathbf{p}^2 = -\frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} \quad (3.52)$$

und dem Darwin-Term (D-Term)

$$\hat{h}^D = -\frac{1}{8m^2c^2}(\mathbf{p}^2V) = +\frac{\hbar^2}{8m^2c^2}(\nabla^2V) \quad (3.53)$$

zusammen.

Für die zweite Ableitung eines Potentials V ergibt sich desweiteren mit Hilfe der Poisson-Gleichung

$$-\nabla^2V = 4\pi\rho, \quad (3.54)$$

wobei ρ die das Potential verursachende Ladungsdichte darstellt. Gleichung (3.53) läßt sich dann zu

$$\hat{h}^D = -\frac{\hbar^2}{8m^2c^2}4\pi\rho \quad (3.55)$$

umschreiben. Da für das Coulomb-Potential $V = -\sum_A Z_A/(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$ die Ladungsdichte

$$\rho = -\sum_A Z_A\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \quad (3.56)$$

gilt, wird für den Eielektronen-Darwin-Term (D1-Term)

$$\hat{h}^{D1} = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2}\sum_A Z_A\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \quad (3.57)$$

erhalten.

Der Spin-Bahn-Kopplungsterm ergibt sich aus dem zweiten Term in Gleichung (3.49)

$$\begin{aligned} \frac{1}{4m^2c^2}\mathbf{i}\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{p}(V - E) \times \mathbf{p}) &= \frac{\mathbf{i}\boldsymbol{\sigma}}{4m^2c^2}(\mathbf{p}V \times \mathbf{p} - \mathbf{p}E \times \mathbf{p}) \\ &= \frac{\mathbf{i}\boldsymbol{\sigma}}{4m^2c^2}(\mathbf{p}V) \times \mathbf{p} \end{aligned} \quad (3.58)$$

und da $\mathbf{p} \times \mathbf{p} = 0$:

$$\hat{h}^{SO} = \frac{\hbar}{4m^2c^2}\boldsymbol{\sigma}[(\nabla V) \times \mathbf{p}]. \quad (3.59)$$

Der Spin-Bahn-Kopplungsterm wird jedoch im folgenden nicht weiter betrachtet, da er für geschlossenschalige Moleküle in niedrigster Ordnung keinen Beitrag liefert.

Damit ergibt sich der relativistische Operator in der Mass-Velocity-Darwin-(MVD)-Eielektronennäherung zu

$$\hat{h}^{MVD1} = \hat{h}^{MV} + \hat{h}^{D1} \quad (3.60)$$

Mass-Velocity-Darwin-Näherung für Zweielektronensysteme

Ausgangspunkt für die Herleitung der MVD-Näherung für Zweielektronensysteme ist die Dirac-Coulomb-Gleichung für zwei Elektronen

$$\left[\hat{h}_D(1) + \hat{h}_D(2) + (g_{12} - 2mc^2)\mathbf{1} \right] \Psi(1,2) = E\Psi(1,2), \quad (3.61)$$

beziehungsweise

$$\begin{bmatrix} V - E & c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 & c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 & 0 \\ c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 & V - 2mc^2 - E & 0 & c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 \\ c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 & 0 & V - 2mc^2 - E & c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 \\ 0 & c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 & c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 & V - 4mc^2 - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_{ll} \\ \Psi_{ls} \\ \Psi_{sl} \\ \Psi_{ss} \end{bmatrix} = 0 \quad (3.62)$$

mit

$$V = V_1 + V_2 + g_{12} = \sum_K \left(\frac{1}{\mathbf{r}_{1K}} + \frac{1}{\mathbf{r}_{2K}} \right) + \frac{1}{\mathbf{r}_{12}}. \quad (3.63)$$

Die Verwendung des Dirac-Coulomb-Hamiltonoperators erscheint inkonsistent, aber man kann argumentieren, daß relativistische Effekte viel stärker auf dem Ein- als auf dem Zweielektronenlevel wirken. Desweiteren basieren fast alle gängigen relativistischen Mehrelektronenrechnungen auf diesem Hamiltonoperator.

Die Wellenfunktion in Gleichung (3.62) ist ein 16-komponentiger Vektor [165]. Sie kann in Analogie zu der großen und der kleinen Komponente des Einelektronensystems durch vier 4-komponentige Vektoren Ψ_{ll} , Ψ_{ls} , Ψ_{sl} und Ψ_{ss} ausgedrückt werden. Der erste Index bezieht sich auf das erste Elektron, der zweite Index entsprechend auf das zweite Elektron, l bedeutet große (large) Komponente und s kleine (small) Komponente.

Gleichung (3.62) kann auch durch vier Gleichungen dargestellt werden:

$$(V - E)\Psi_{ll} + c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2\Psi_{ls} + c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1\Psi_{sl} = 0 \quad (3.64)$$

$$c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2\Psi_{ll} + (V - 2mc^2 - E)\Psi_{ls} + c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1\Psi_{ss} = 0 \quad (3.65)$$

$$c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1\Psi_{ll} + (V - 2mc^2 - E)\Psi_{sl} + c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2\Psi_{ss} = 0 \quad (3.66)$$

$$c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1\Psi_{ls} + c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2\Psi_{sl} + (V - 4mc^2 - E)\Psi_{ss} = 0. \quad (3.67)$$

Ziel ist es nun eine Gleichung zu finden, die nur Ψ_{ll} enthält und konsistent bis zur Ordnung c^{-2} ist.

Aus der Betrachtung des Einelektronenfalls ist bekannt, daß das Verhältnis von Ψ_{ls} (und Ψ_{sl}) zu Ψ_{ll} ungefähr proportional $(2mc)^{-1}$ ist. Daraus läßt sich dann ableiten, daß Ψ_{ss} zu Ψ_{ll} in einem Verhältnis der Größenordnung c^{-2} steht.

Somit kann folgendes angesetzt werden:

$$\Psi_{ls} \approx \frac{c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1}{2mc^2} \Psi_{ll} \quad \text{und} \quad \Psi_{sl} \approx \frac{c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2}{2mc^2} \Psi_{ll}. \quad (3.68)$$

Aus Gleichung (3.67) wird dann

$$\Psi_{ss} \approx (-V + 4mc^2 + E)^{-1} \frac{2c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2}{2mc^2} \Psi_{ll}. \quad (3.69)$$

Dieser Zusammenhang kann dann in Gleichung (3.66) eingesetzt werden

$$\begin{aligned} c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 \Psi_{ll} + (V - 2mc^2 - E) \Psi_{sl} \\ + c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 (-V + 4mc^2 + E)^{-1} \frac{2c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2}{2mc^2} \Psi_{ll} \approx 0, \end{aligned} \quad (3.70)$$

was zu

$$\begin{aligned} \Psi_{sl} \approx (2mc^2 + E - V)^{-1} \\ \left[c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 + c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 (4mc^2 + E - V)^{-1} \frac{2c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2}{2mc^2} \right] \Psi_{ll} \end{aligned} \quad (3.71)$$

führt. Analog ergibt sich mit Gleichung (3.65)

$$\begin{aligned} \Psi_{ls} \approx (2mc^2 + E - V)^{-1} \\ \left[c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 + c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 (4mc^2 + E - V)^{-1} \frac{2c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2}{2mc^2} \right] \Psi_{ll}. \end{aligned} \quad (3.72)$$

Eingesetzt in Gleichung (3.64) wird dann

$$\begin{aligned} & [(V - E) \\ & + c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 (2mc^2 + E - V)^{-1} c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 \\ & + c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 (2mc^2 + E - V)^{-1} c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 (4mc^2 + E - V)^{-1} \frac{2c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2}{2mc^2} \\ & + c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 (2mc^2 + E - V)^{-1} c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 \\ & + c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 (2mc^2 + E - V)^{-1} c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 (4mc^2 + E - V)^{-1} \frac{2c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2}{2mc^2}] \Psi_{ll} \\ & = 0 \end{aligned} \quad (3.73)$$

erhalten.

Werden nur Terme bis zur Größenordnung c^{-2} betrachtet, müssen für den zweiten und den vierten Term Taylorentwicklungen durchgeführt werden:

$$\begin{aligned} & c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 (2mc^2 + E - V)^{-1} c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 \\ \approx & c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 \left[\frac{1}{2mc^2} \left(1 + \frac{V - E}{2mc^2} \right) \right] c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 + \mathcal{O}(c^{-4}) \\ = & \frac{p_1^2}{2m} - \frac{1}{8m^3 c^2} \mathbf{p}_1^4 - \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \nabla_1^2 V + \frac{i\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot ((\mathbf{p}_1 V) \times \mathbf{p}_1)}{4m^2 c^2}. \end{aligned} \quad (3.74)$$

Für den dritten und den fünften Term ist der Abbruch nach dem ersten Glied der Taylorentwicklung naheliegend:

$$\begin{aligned}
 & c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 (2mc^2 + E - V)^{-1} c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 (4mc^2 + E - V)^{-1} \frac{2c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2}{2mc^2} \\
 & \approx \frac{2(c\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1)^2 (c\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2)^2}{16m^3 c^6}.
 \end{aligned} \tag{3.75}$$

Der gesamte Ausdruck vereinfacht sich nun zu:

$$\begin{aligned}
 & \left(\underbrace{V + \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m}}_{H_0} - \underbrace{\frac{p_1^4}{8m^3 c^2} - \frac{p_2^4}{8m^3 c^2}}_{\text{MV-Terme}} + \underbrace{\frac{(\nabla_1^2 V)}{4m^2 c^2} + \frac{(\nabla_2^2 V)}{4m^2 c^2}}_{\text{D-Terme}} \right. \\
 & \left. + \underbrace{\frac{i\boldsymbol{\sigma}_1((\mathbf{p}_1 V) \times \mathbf{p}_1)}{4m^2 c^2} + \frac{i\boldsymbol{\sigma}_2((\mathbf{p}_2 V) \times \mathbf{p}_2)}{4m^2 c^2}}_{\text{SO-Terme}} \right) \Psi_{ll} = E\Psi_{ll}.
 \end{aligned} \tag{3.76}$$

Mit (3.63) werden die Ein- und Zweielektronen-Darwin-Terme

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\hbar^2(\nabla_1^2 V)}{4m^2 c^2} - \frac{\hbar^2(\nabla_2^2 V)}{4m^2 c^2} = -\frac{\hbar^2(\nabla_1^2 V_1)}{4m^2 c^2} - \frac{\hbar^2(\nabla_2^2 V_2)}{4m^2 c^2} - \frac{\hbar^2((\nabla_1 + \nabla_2) \frac{1}{r_{12}})}{4m^2 c^2} \\
 & = \underbrace{\frac{\pi\hbar^2}{2m^2 c^2} \sum_A Z_A \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A)}_{\hat{h}^{D1(1)}} + \underbrace{\frac{\pi\hbar^2}{2m^2 c^2} \sum_A Z_A \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_A)}_{\hat{h}^{D1(2)}} - \underbrace{\frac{\pi\hbar^2}{m^2 c^2} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}_{\hat{g}^{D2(1,2)}} \tag{3.77}
 \end{aligned}$$

und analog die Ein- und Zweielektronen-Spinbahnwechselwirkungsterme erhalten.

3.2.2 Direkte Störungstheorie

Die zuvor diskutierte Störungstheorie führt mit den MV- und D-Termen zu singulären Operatoren.

Ein anderer störungstheoretischer Ansatz für die Beschreibung relativistischer Effekte ist die Direkte Störungstheorie (DPT), die von Rutkowski [101] und Kutzelnigg [102, 103] in die Quantenchemie eingeführt wurde [104]. In der DPT treten keine singulären Operatoren auf und höhere Ordnungen lassen sich problemlos formulieren.

Für die Herleitung der DPT startet man von (3.34). Hierbei wurde der Energienullpunkt um die Ruhemasse des Elektrons mc^2 verschoben, da somit die gebundenen elektronischen Zustände einen negativen Energieeigenwert E aufweisen. Für solche Zustände ist die kleine Komponenten χ um einen Faktor in der Größenordnung von

c^{-1} kleiner als die große Komponente φ . Um mit Größen in der gleichen Ordnung in c hantieren zu können, wird ein Wechsel der Metrik mit

$$\bar{\Psi} = \begin{pmatrix} \bar{\varphi} \\ \bar{\chi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi \\ c\chi \end{pmatrix} \quad (3.78)$$

vorgenommen. Die Dirac-Gleichung mit geänderter Metrik lautet dann

$$(\mathbf{D}_0 + c^{-2}\mathbf{D}_2)\bar{\Psi} = E(\mathbf{S}_0 + c^{-2}\mathbf{S}_2)\bar{\Psi} \quad (3.79)$$

mit

$$\mathbf{D}_0 = \begin{pmatrix} V\mathbf{1} & \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & -2m\mathbf{1} \end{pmatrix} \quad \mathbf{D}_2 = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & V\mathbf{1} \end{pmatrix} \quad (3.80)$$

$$(3.81)$$

und

$$\mathbf{S}_0 = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad \mathbf{S}_2 = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix}. \quad (3.82)$$

Für den Grenzwert c gegen unendlich gilt:

$$\mathbf{D}_0\bar{\Psi} = E\mathbf{S}_0\bar{\Psi}. \quad (3.83)$$

Hierbei entspricht die Wellenfunktion $\bar{\Psi}$ der Eigenfunktion Ψ_0 des Operators \mathbf{D}_0 und E dem zugehörigen Energieeigenwert E_0 . Dieses Limit führt zu der zeitunabhängigen Lévy-Leblond-Gleichung [166]

$$\mathbf{D}_0\Psi_0 = E_0\mathbf{S}_0\Psi_0, \quad (3.84)$$

welche dem nichtrelativistischen Limit der Dirac-Gleichung entspricht. Die Lévy-Leblond-Gleichung ist das vierkomponentige Analogon zur nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung und liefert die gleichen Energieeigenwerte.

Gleichung (3.79) beinhaltet c^{-2} als einen natürlichen Entwicklungsparameter. Entwickelt man die Wellenfunktion $\bar{\Psi}$ und die Energie E in diesem Entwicklungsparameter

$$\bar{\Psi} = \Psi_0 + \frac{1}{c^2}\bar{\Psi}_2 + \frac{1}{c^4}\bar{\Psi}_4 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{c^2}\right)^n \bar{\Psi}_n \quad (3.85)$$

$$E = E_0 + \frac{1}{c^2}E_2 + \frac{1}{c^4}E_4 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{c^2}\right)^n E_n, \quad (3.86)$$

kann die Störungstheorie direkt angewendet werden:

$$\begin{aligned} & (\mathbf{D}_0 + \frac{1}{c^2}\mathbf{D}_2)(\Psi_0 + \frac{1}{c^2}\bar{\Psi}_2 + \dots) \\ &= (E_0 + \frac{1}{c^2}E_2 + \dots)(\mathbf{S}_0 + \frac{1}{c^2}\mathbf{S}_2)(\Psi_0 + \frac{1}{c^2}\bar{\Psi}_2 + \dots). \end{aligned} \quad (3.87)$$

Die einzelnen Beiträge werden entsprechend ihrer Abhängigkeit von c^{-2} geordnet. Die ungestörte Gleichung, das entspricht der nullten Ordnung (c^{-2n} mit $n = 0$), stellt die zeitunabhängige Lévy-Leblond-Gleichung (vergleiche (3.84)) dar.

Die gestörte Gleichung erster Ordnung (c^{-2n} mit $n = 1$)

$$\mathbf{D}_0\bar{\Psi}_2 = E_0\mathbf{S}_0\bar{\Psi}_2 + E_2\mathbf{S}_0\Psi_0 + E_0\mathbf{S}_2\Psi_0 \quad (3.88)$$

führt zu einer Gleichung, in der die gestörte Wellenfunktion $\bar{\Psi}_2$ und die Störungsenergie erster Ordnung auftritt. Die Gleichungen höherer Ordnungen sind analog herzuleiten und werden hier nicht betrachtet.

Um die Gleichungen auszuwerten, werden sie mit der ungestörten Wellenfunktion Ψ_0 von links multipliziert und über alle Elektronenkoordinaten integriert. Das entspricht den bei der Störungstheorie üblichen Projektionstechniken.

Hierbei wird die Hermitezität von $\mathbf{D}_0 - E_0\mathbf{S}_0$ sowie die Normierung von Ψ_0

$$\langle \Psi_0 | \mathbf{S}_0 | \Psi_0 \rangle = \langle \varphi_0 | \varphi_0 \rangle = 1 \quad (3.89)$$

ausgenutzt.

Die Projektion auf die ungestörte Gleichung ergibt die ungestörte Energie E_0

$$\langle \Psi_0 | \mathbf{D}_0 | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | E_0\mathbf{S}_0 | \Psi_0 \rangle = E_0. \quad (3.90)$$

Die gestörte Gleichung erster Ordnung (3.88) ergibt:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \mathbf{D}_0 | \bar{\Psi}_2 \rangle + \langle \Psi_0 | \mathbf{D}_2 | \Psi_0 \rangle &= E_0\langle \Psi_0 | \mathbf{S}_0 | \bar{\Psi}_2 \rangle + E_2\langle \Psi_0 | \mathbf{S}_0 | \Psi_0 \rangle \\ &+ E_0\langle \Psi_0 | \mathbf{S}_2 | \Psi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (3.91)$$

Aufgrund der Orthogonalität der Wellenfunktionen erhält man

$$\langle \Psi_0 | \mathbf{D}_0 | \bar{\Psi}_2 \rangle = E_0\langle \Psi_0 | \bar{\Psi}_2 \rangle = 0 \quad (3.92)$$

und

$$\langle \Psi_0 | \mathbf{S}_0 | \bar{\Psi}_2 \rangle = 0. \quad (3.93)$$

Damit wird ein Ausdruck für die gestörte Energie erster Ordnung erhalten:

$$E_2 = \langle \Psi_0 | \mathbf{D}_2 | \Psi_0 \rangle - E_0\langle \Psi_0 | \mathbf{S}_2 | \Psi_0 \rangle. \quad (3.94)$$

Hier wird, korrespondierend zu dem Wigner-Theorem, die gestörte Wellenfunktion erster Ordnung $\bar{\Psi}_2$ für die gestörte Energie erster Ordnung nicht benötigt.

Auswertung der ungestörten Energie

Durch Ausmultiplizieren von Gleichung (3.90) und Berücksichtigung von

$$\chi_0 = \frac{1}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \varphi_0 \quad (3.95)$$

wird die nichtrelativistische Energie E_{nonrel} erhalten

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_0 | \mathbf{D}_0 | \Psi_0 \rangle \\ &= \left\langle \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \chi_0 \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} V & \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & -2m \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \chi_0 \end{pmatrix} \right\rangle \\ &= \langle \varphi_0 | V | \varphi_0 \rangle \\ &\quad + \underbrace{\langle \chi_0 | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} | \varphi_0 \rangle + \langle \varphi_0 | \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} | \chi_0 \rangle}_{=2\langle \varphi_0 | \hat{T} | \varphi_0 \rangle} \\ &\quad - \underbrace{2m \langle \chi_0 | \chi_0 \rangle}_{=\langle \varphi_0 | \hat{T} | \varphi_0 \rangle} \\ &= \langle \varphi_0 | \hat{H} | \varphi_0 \rangle = E_{\text{nonrel}}. \end{aligned} \quad (3.96)$$

Auswertung der gestörten Energie erster Ordnung

Die Auswertung des ersten Terms von Gleichung (3.94) ergibt

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \mathbf{D}_2 | \Psi_0 \rangle &= \left\langle \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \chi_0 \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & V \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \chi_0 \end{pmatrix} \right\rangle \\ &= \langle \chi_0 | V | \chi_0 \rangle \\ &= \frac{1}{4m^2} \langle \varphi_0 | (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) V (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) | \varphi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (3.98)$$

Der zweite Term von Gleichung (3.94) beinhaltet

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | \mathbf{S}_2 | \Psi_0 \rangle &= \left\langle \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \chi_0 \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \middle| \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \chi_0 \end{pmatrix} \right\rangle \\ &= \langle \chi_0 | \chi_0 \rangle \\ &= \frac{1}{4m^2} \langle \varphi_0 | p^2 | \varphi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (3.99)$$

Somit ist für die Berechnung der ersten Korrektur der Energie im Rahmen der DPT

$$E_2 = \frac{1}{4m^2} \langle \varphi_0 | (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) V (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) | \varphi_0 \rangle - E_0 \frac{1}{4m^2} \langle \varphi_0 | p^2 | \varphi_0 \rangle \quad (3.100)$$

auszuwerten.

Im skalarrelativistischen Fall ersetzt man formal:

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} \quad (3.101)$$

und erhält

$$E_2 = \frac{1}{4m^2} \langle \varphi_0 | \mathbf{p} V \mathbf{p} | \varphi_0 \rangle - E_0 \frac{1}{4m^2} \langle \varphi_0 | p^2 | \varphi_0 \rangle. \quad (3.102)$$

Direkte Störungstheorie für Mehrelektronensysteme

Ausgangspunkt bildet wiederum die Dirac-Coulomb-Gleichung für zwei Elektronen (vergleiche (3.62)).

In der veränderten Metrik wird Ψ durch $\bar{\Psi}$ ersetzt:

$$\bar{\Psi} = \begin{pmatrix} \bar{\Psi}_{ll} \\ \bar{\Psi}_{ls} \\ \bar{\Psi}_{sl} \\ \bar{\Psi}_{ss} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Psi_{ll} \\ c\Psi_{ls} \\ c\Psi_{sl} \\ c^2\Psi_{ss} \end{pmatrix}. \quad (3.103)$$

Damit ergibt sich aus Gleichung (3.62)

$$\begin{pmatrix} V & \boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 & \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 & 0 \\ \boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 & -2m + \frac{V}{c^2} & 0 & \frac{1}{c^2} \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 \\ \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 & 0 & -2m + \frac{V}{c^2} & \frac{1}{c^2} \boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 \\ 0 & \frac{1}{c^2} \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 & \frac{1}{c^2} \boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 & -\frac{4m}{c^2} + \frac{V}{c^4} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{\Psi}_{ll} \\ \bar{\Psi}_{ls} \\ \bar{\Psi}_{sl} \\ \bar{\Psi}_{ss} \end{pmatrix} \quad (3.104)$$

$$= E \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{c^2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c^2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{c^4} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{\Psi}_{ll} \\ \bar{\Psi}_{ls} \\ \bar{\Psi}_{sl} \\ \bar{\Psi}_{ss} \end{pmatrix}$$

oder

$$[\mathbf{D}_0 + c^{-2}\mathbf{D}_2 + c^{-4}\mathbf{D}_4] \bar{\Psi} = E (\mathbf{S}_0 + c^{-2}\mathbf{S}_2 + c^{-4}\mathbf{S}_4) \bar{\Psi} \quad (3.105)$$

mit

$$\mathbf{D}_0 = \begin{pmatrix} V & \boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 & \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 & 0 \\ \boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 & -2m & 0 & 0 \\ \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 & 0 & -2m & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{S}_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.106)$$

$$\mathbf{D}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V & 0 & \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 \\ 0 & 0 & V & \boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 & \boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 & -4m \end{pmatrix}; \quad \mathbf{S}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.107)$$

$$\mathbf{D}_4 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & V \end{pmatrix}; \quad \mathbf{S}_4 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.108)$$

Einsetzen der Entwicklungen der Energie und der Wellenfunktion in dem Parameter c^{-2} (3.85) in Gleichung (3.105) führt zu:

$$0 = (\mathbf{D}_0 - E_0 \mathbf{S}_0) \bar{\Psi}^{(0)} \quad (3.109)$$

$$0 = (\mathbf{D}_0 - E_0 \mathbf{S}_0) \bar{\Psi}^{(2)} + (\mathbf{D}_2 - E_0 \mathbf{S}_2 - E_2 \mathbf{S}_0) \bar{\Psi}^{(0)} \quad (3.110)$$

$$0 = (\mathbf{D}_0 - E_0 \mathbf{S}_0) \bar{\Psi}^{(4)} + (\mathbf{D}_2 - E_0 \mathbf{S}_2 - E_2 \mathbf{S}_0) \bar{\Psi}^{(2)} + (\mathbf{D}_4 - E_0 \mathbf{S}_4 - E_2 \mathbf{S}_2 - E_4 \mathbf{S}_0) \bar{\Psi}^{(0)}. \quad (3.111)$$

Gleichung (3.109) ist die Lévy-Leblond-Gleichung für zwei Teilchen: Es ergeben sich drei Gleichungen, wobei die zweite und die dritte Gleichung einen Zusammenhang zwischen $\bar{\Psi}_{ls}^{(0)}$ und $\bar{\Psi}_{ll}^{(0)}$ beziehungsweise $\bar{\Psi}_{sl}^{(0)}$ und $\bar{\Psi}_{ll}^{(0)}$ liefern:

$$0 = V \bar{\Psi}_{ll}^{(0)} + \boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 \bar{\Psi}_{ls}^{(0)} + \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 \bar{\Psi}_{sl}^{(0)} - E_0 \bar{\Psi}_{ll}^{(0)} \quad (3.112)$$

$$0 = \boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2 \bar{\Psi}_{ll}^{(0)} - 2m \bar{\Psi}_{ls}^{(0)} \rightarrow \bar{\Psi}_{ls}^{(0)} = \frac{\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \mathbf{p}_2}{2m} \bar{\Psi}_{ll}^{(0)} \quad (3.113)$$

$$0 = \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1 \bar{\Psi}_{ll}^{(0)} - 2m \bar{\Psi}_{sl}^{(0)} \rightarrow \bar{\Psi}_{sl}^{(0)} = \frac{\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{p}_1}{2m} \bar{\Psi}_{ll}^{(0)}. \quad (3.114)$$

Damit ergibt sich für Gleichung (3.109):

$$0 = (V + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 - E_0) \bar{\Psi}_{ll}^{(0)} = (H_0 - E_0) \bar{\Psi}_{ll}^{(0)}. \quad (3.115)$$

Daraus läßt sich schließen, daß die Lévy-Leblond-Gleichung für N Teilchen äquivalent zur Schrödinger-Gleichung für N Teilchen ist.

Desweiteren wird die nichtrelativistische Normierung der Wellenfunktion genutzt:

$$\langle \bar{\Psi}_u^{(0)} | \bar{\Psi}_u^{(0)} \rangle = \langle \bar{\Psi}^{(0)} | \mathbf{S}_0 | \bar{\Psi}^{(0)} \rangle = 1. \quad (3.116)$$

Der Beitrag erster Ordnung Störungstheorie wird durch Projektion mit $\bar{\Psi}^{(0)}$ von links auf Gleichung (3.110) erhalten:

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \langle \bar{\Psi}^{(0)} | \mathbf{D}_2 - E^{(0)} \mathbf{S}_2 | \bar{\Psi}^{(0)} \rangle \\ &= \langle \bar{\Psi}_{ls} | V - E^{(0)} | \bar{\Psi}_{ls} \rangle + \langle \bar{\Psi}_{sl} | V - E^{(0)} | \bar{\Psi}_{sl} \rangle - 4m \langle \bar{\Psi}_{ss} | \bar{\Psi}_{ss} \rangle \\ &\quad + \langle \bar{\Psi}_{ls} | \boldsymbol{\sigma}_1 \mathbf{p}_1 | \bar{\Psi}_{ss} \rangle + \langle \bar{\Psi}_{sl} | \boldsymbol{\sigma}_2 \mathbf{p}_2 | \bar{\Psi}_{ss} \rangle \\ &\quad + \langle \bar{\Psi}_{ss} | \boldsymbol{\sigma}_1 \mathbf{p}_1 | \bar{\Psi}_{ls} \rangle + \langle \bar{\Psi}_{ss} | \boldsymbol{\sigma}_2 \mathbf{p}_2 | \bar{\Psi}_{sl} \rangle. \end{aligned} \quad (3.117)$$

Aus Gleichung (3.111) folgen die Zusammenhänge

$$\bar{\Psi}_{ss} = \frac{1}{4m^2} (\boldsymbol{\sigma}_1 \mathbf{p}_1) (\boldsymbol{\sigma}_2 \mathbf{p}_2) \bar{\Psi}_u = \frac{1}{2m} \boldsymbol{\sigma}_1 \mathbf{p}_1 \bar{\Psi}_{ls} = \frac{1}{2m} \boldsymbol{\sigma}_2 \mathbf{p}_2 \bar{\Psi}_{sl} \quad (3.118)$$

$$= \frac{1}{4m} \boldsymbol{\sigma}_1 \mathbf{p}_1 \bar{\Psi}_{ls} + \frac{1}{4m} \boldsymbol{\sigma}_2 \mathbf{p}_2 \bar{\Psi}_{sl}. \quad (3.119)$$

Damit kann der Beitrag $E^{(2)}$ zu

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \frac{1}{4m^2} \langle \bar{\Psi}_u | \boldsymbol{\sigma}_2 \mathbf{p}_2 (V - T_1 - E_0) \boldsymbol{\sigma}_2 \mathbf{p}_2 | \bar{\Psi}_u \rangle \\ &\quad + \frac{1}{4m^2} \langle \bar{\Psi}_u | \boldsymbol{\sigma}_1 \mathbf{p}_1 (V - T_2 - E_0) \boldsymbol{\sigma}_1 \mathbf{p}_1 | \bar{\Psi}_u \rangle \end{aligned} \quad (3.120)$$

vereinfacht werden.

Durch Umformung wird dann

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \frac{1}{4m^2} \langle \bar{\Psi}_u | \underbrace{\boldsymbol{\sigma}_1 \mathbf{p}_1 V_1 \boldsymbol{\sigma}_1 \mathbf{p}_1}_{\hat{h}^{\text{pVP}(1)}} | \bar{\Psi}_u \rangle + \frac{1}{4m^2} \langle \bar{\Psi}_u | \underbrace{\boldsymbol{\sigma}_2 \mathbf{p}_2 V_2 \boldsymbol{\sigma}_2 \mathbf{p}_2}_{\hat{h}^{\text{pVP}(2)}} | \bar{\Psi}_u \rangle \\ &\quad + \frac{1}{4m^2} \langle \bar{\Psi}_u | \underbrace{\boldsymbol{\sigma}_1 \mathbf{p}_1 g_{12} \boldsymbol{\sigma}_1 \mathbf{p}_1 + \boldsymbol{\sigma}_2 \mathbf{p}_2 g_{12} \boldsymbol{\sigma}_2 \mathbf{p}_2}_{\hat{g}^{\text{pVP}(1,2)}} | \bar{\Psi}_u \rangle \\ &\quad + \frac{1}{4m^2} \langle \bar{\Psi}_u | (V_2 + T_2 - E_0) \underbrace{\boldsymbol{\sigma}_1 \mathbf{p}_1 \boldsymbol{\sigma}_1 \mathbf{p}_1}_{p_1^2} | \bar{\Psi}_u \rangle \\ &\quad + \frac{1}{4m^2} \langle \bar{\Psi}_u | (V_1 + T_1 - E_0) \underbrace{\boldsymbol{\sigma}_2 \mathbf{p}_2 \boldsymbol{\sigma}_2 \mathbf{p}_2}_{p_2^2} | \bar{\Psi}_u \rangle \end{aligned} \quad (3.121)$$

erhalten.

Für HF-Wellenfunktionen lassen sich die beiden letzten Terme zu

$$\frac{1}{4m^2} \langle \bar{\Psi}_u | (V_2 + T_2 - E_0) p_1^2 | \bar{\Psi}_u \rangle = \frac{1}{4m^2} \langle \bar{\Psi}_u | F_1 p_1^2 | \bar{\Psi}_u \rangle \quad (3.122)$$

und

$$\frac{1}{4m^2} \langle \bar{\Psi}_u | (V_1 + T_1 - E_0) p_2^2 | \bar{\Psi}_u \rangle = \frac{1}{4m^2} \langle \bar{\Psi}_u | F_2 p_2^2 | \bar{\Psi}_u \rangle \quad (3.123)$$

umschreiben, und man erhält den Energiebeitrag in zweiter Ordnung DPT

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \frac{1}{4m^2} \sum_{i=1}^2 \langle \varphi_i | \hat{h}^{\text{pVP}}(1) | \varphi_i \rangle \\ &+ \frac{1}{4m^2} \sum_{i < j} (\langle \varphi_i \varphi_j | \hat{g}^{\text{pVP}}(1,2) | \varphi_i \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \hat{g}^{\text{pVP}}(1,2) | \varphi_j \varphi_i \rangle) \\ &- \frac{1}{4m^2} \sum_{i=1}^2 \epsilon_i \langle \varphi_i | p_1^2 | \varphi_i \rangle. \end{aligned} \quad (3.124)$$

Kapitel 4

Quantenchemische Berechnung relativistischer Korrekturen zu Energien und Gleichgewichtsstrukturen mit Hilfe der Störungstheorie

4.1 Relativistische Störoperatoren

Der Hamiltonoperator für die Behandlung relativistischer Korrekturen im Rahmen der Störungstheorie setzt sich aus einem nichtrelativistischen Hamiltonoperator \hat{H}_0 und einem relativistischen Störoperator \hat{H}^{rel} zusammen:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda_{\text{rel}} \hat{H}^{\text{rel}}. \quad (4.1)$$

Dabei ist λ_{rel} ein Störparameter, der einen kontinuierlichen Wechsel zwischen dem ungestörten Problem ($\lambda_{\text{rel}} = 0$) und dem gestörten Problem ($\lambda_{\text{rel}} = 1$) erlaubt. Im Rahmen der Störungstheorie in der MVD-Näherung setzt sich der relativistische Operator für geschlossenschalige Moleküle aus drei Anteilen zusammen (vergleiche Kapitel 3.2.1):

$$\hat{H}^{\text{rel}} = \hat{H}^{\text{MV}} + \hat{H}^{\text{D1}} + \hat{H}^{\text{D2}}. \quad (4.2)$$

Um auch im Rahmen der DPT die relativistische Energiekorrektur als eine Störung zu betrachten, wird ebenfalls der relativistische Störparameter λ_{rel} eingeführt. Jedoch hängt in der DPT sowohl der Hamiltonoperator als auch die Metrik von der

relativistischen Störung ab. Der relativistische Störoperator für die DPT-Energie ist demzufolge:

$$\hat{H}^{\text{rel}} = \hat{H}^{\text{pVp1}} + \hat{H}^{\text{pVp2}} \quad (4.3)$$

und für die veränderte Metrik gilt:

$$\hat{S} = 1 + \lambda_{\text{rel}} \hat{S}^{\text{reo}}. \quad (4.4)$$

Die Definitionen der entsprechenden Operatoren finden sich im nächsten Abschnitt.

4.2 Relativistische Energiekorrekturen

In erster Ordnung Störungstheorie ist die relativistische Energiekorrektur als erste Ableitung des Energieerwartungswertes nach dem relativistischen Störparameter λ_{rel} gegeben:

$$\Delta E^{\text{rel}} = \left(\frac{dE}{d\lambda_{\text{rel}}} \right)_{\lambda_{\text{rel}}=0} = \langle \Psi | \hat{H}^{\text{rel}} | \Psi \rangle. \quad (4.5)$$

Die Berechnung dieser Energiekorrekturen erfordert die Berechnung der auftretenden Integrale der relativistischen Operatoren über die Basisfunktionen χ_μ , χ_ν usw. Die Integrale werden anschließend mit den entsprechenden Dichtematrizen kontrahiert um ΔE_{rel} zu erhalten. Für alle quantenchemische Berechnungen, die nur erste Ableitungen der Energie benötigen, müssen keine gestörten Dichtematrizen berechnet werden. In den angegebenen Gleichungen für die relativistischen Korrekturen (Gleichungen (4.6) und (4.10)) bezeichnet $D_{\mu\nu}$ die Elemente der Einteilchendichtematrix, $\Gamma_{\mu\nu\rho\sigma}$ die der Zweiteilchendichtematrix und $I_{\mu\nu}$ die der energiegewichteten Dichtematrix. Die Definition der Dichtematrizen hängt von der verwendeten quantenchemischen Methode ab (siehe Kapitel 2.4) und die entsprechenden Ausdrücke finden sich für gängige Ansätze in der Literatur.

Im nächsten Abschnitt werden die relativistischen Energiekorrekturen in der AO-Basis und zusammenfassend die relativistischen Störoperatoren angegeben.

Zusammenfassung der Energieausdrücke und der relativistischen Störoperatoren

Die Energiekorrektur in der MVD-Näherung ergibt sich zu:

$$\Delta E^{\text{MVD2}} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} (h_{\mu\nu}^{\text{MV}} + h_{\mu\nu}^{\text{D1}}) + \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \Gamma_{\mu\nu\rho\sigma} g_{\mu\nu\rho\sigma}^{\text{D2}}. \quad (4.6)$$

Die Störoperatoren der MVD-Näherung lauten zusammenfassend:

$$\hat{H}^{\text{MV}} = \sum_{\alpha} \hat{h}^{\text{MV}}(\alpha) = -\frac{1}{8m^2c^2} \sum_{\alpha} (\mathbf{p}_{\alpha}^2)^2, \quad (4.7)$$

$$\hat{H}^{\text{D1}} = \sum_{\alpha} \hat{h}^{\text{D1}}(\alpha) = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2} \sum_{\alpha,K} Z_K \delta(\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{R}_K) \quad (4.8)$$

und

$$\hat{H}^{\text{D2}} = \sum_{\alpha<\beta} g^{\text{D2}}(\alpha,\beta) = -\frac{\pi\hbar^2}{m^2c^2} \sum_{\alpha<\beta} \delta(\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}). \quad (4.9)$$

Die Energiekorrektur in der DPT erster Ordnung lautet:

$$\Delta E^{\text{DPT}} = E_2 = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{\text{pVp}} + \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \Gamma_{\mu\nu\rho\sigma} g_{\mu\nu\rho\sigma}^{\text{pVp}} + \sum_{\mu\nu} I_{\mu\nu} S_{\mu\nu}^{\text{reo}}. \quad (4.10)$$

Die Störoperatoren in der DPT sind:

$$\hat{H}^{\text{pVp1}} = \sum_{\alpha} \hat{h}^{\text{pVp}}(\alpha) = \frac{1}{4m^2c^2} \sum_{\alpha,K} \mathbf{p}_{\alpha} r_{\alpha K} \mathbf{p}_{\alpha}, \quad (4.11)$$

$$\hat{S}^{\text{reo}} = \sum_{\alpha} \frac{1}{4m^2c^2} p_{\alpha}^2 \quad (4.12)$$

und

$$\hat{H}^{\text{pVp2}} = \sum_{\alpha<\beta} g^{\text{pVp}}(\alpha,\beta) = \frac{1}{4m^2c^2} \sum_{\alpha<\beta} \left(\mathbf{p}_{\alpha} \frac{1}{r_{\alpha\beta}} \mathbf{p}_{\alpha} + \mathbf{p}_{\beta} \frac{1}{r_{\alpha\beta}} \mathbf{p}_{\beta} \right). \quad (4.13)$$

4.3 Kräfte auf Atomkerne mit Einbeziehung relativistischer Effekte

Die relativistischen Energiekorrekturen ΔE^{MVD^2} und ΔE^{DPT} sind bereits in der Literatur [14, 167] diskutiert und in einigen quantenchemischen Programmpaketen implementiert worden. Die relativistischen Korrekturen zu Kräften auf Atomkerne werden im Rahmen dieser Arbeit erstmals mit Hilfe analytischer Ableitungen für die Coupled-Cluster-Methoden diskutiert.

Kräfte auf Atomkerne sind über die negativen ersten Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten $\mathbf{R}_K = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)^T$ definiert. Somit ergeben sich die relativistischen Beiträge auf diese Kräfte als die ersten Ableitungen der relativistischen Energiekorrektur ΔE^{rel} nach diesen Kernkoordinaten. Da die relativistische Energiekorrektur bereits eine erste Ableitung der Energie nach dem relativistischen Störparameter λ_{rel} ist, werden diese Beiträge durch die gemischten zweiten Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten \mathbf{R}_K und dem relativistischen Störparameter λ_{rel} erhalten.

Für eine analytische Berechnung der zweiten Ableitungen kann die Berechnung der gestörten Wellenfunktionsparameter und Dichtematrizen nicht mehr vermieden werden. Der asymmetrische Ansatz für die Berechnung der zweiten Ableitung (siehe Abschnitt 2.4.5) hat den Vorteil, daß die gestörten Wellenfunktionsparameter nur für eine der beiden involvierten Störungen berechnet werden. Da es nur einen relativistischen Störparameter λ_{rel} , aber $3 \times N_K$ Koordinaten für ein Molekül mit N_K Atomen gibt, ist die Verwendung des asymmetrischen Ausdrucks für die Berechnung von $d\Delta E/dx$ vorteilhaft.

Um den asymmetrischen Ausdruck für $d^2E/d\lambda_{\text{rel}}d\mathbf{R}_K$ herzuleiten, differenziert man den allgemeinen Ausdruck für die Ableitung der Energie E nach den Kernkoordinaten (2.62) nach dem relativistischen Störparameter λ_{rel}

$$\begin{aligned}
 & \left(\frac{d^2E}{d\lambda_{\text{rel}}d\mathbf{R}_K} \right)_{\lambda_{\text{rel}}=0} \\
 &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \left(\frac{\partial^2 h_{\mu\nu}}{\partial\lambda_{\text{rel}}\partial\mathbf{R}_K} \right)_{\lambda_{\text{rel}}=0} + \sum_{\mu\nu} \left(\frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial\lambda_{\text{rel}}} \right)_{\lambda_{\text{rel}}=0} \left(\frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial\mathbf{R}_K} \right)_{\lambda_{\text{rel}}=0} \\
 &+ \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \Gamma_{\mu\nu\rho\sigma} \left(\frac{\partial^2 g_{\mu\nu\rho\sigma}}{\partial\lambda_{\text{rel}}\partial\mathbf{R}_K} \right)_{\lambda_{\text{rel}}=0} + \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \left(\frac{\partial\Gamma_{\mu\nu\rho\sigma}}{\partial\lambda_{\text{rel}}} \right)_{\lambda_{\text{rel}}=0} \left(\frac{\partial g_{\mu\nu\rho\sigma}}{\partial\mathbf{R}_K} \right)_{\lambda_{\text{rel}}=0} \\
 &+ \sum_{\mu\nu} \left(\frac{\partial I_{\mu\nu}}{\partial\lambda_{\text{rel}}} \right)_{\lambda_{\text{rel}}=0} \left(\frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial\mathbf{R}_K} \right)_{\lambda_{\text{rel}}=0} + \sum_{\mu\nu} I_{\mu\nu} \left(\frac{\partial^2 S_{\mu\nu}}{\partial\lambda_{\text{rel}}\partial\mathbf{R}_K} \right)_{\lambda_{\text{rel}}=0}.
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

Für den MVD-Ansatz vereinfacht sich der Ausdruck (4.14) zu

$$\begin{aligned}
 \frac{d\Delta E}{d\mathbf{R}_K} &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}^{\text{MVD1}}}{\partial\mathbf{R}_K} + \sum_{\mu\nu} \left(\frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial\lambda_{\text{rel}}} \right)_{\lambda_{\text{rel}}=0} \frac{\partial h_{\mu\nu}^{\text{nr}}}{\partial\mathbf{R}_K} \\
 &+ \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \Gamma_{\mu\nu\rho\sigma} \frac{\partial g_{\mu\nu\rho\sigma}^{\text{D2}}}{\partial\mathbf{R}_K} + \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \left(\frac{\partial\Gamma_{\mu\nu\rho\sigma}}{\partial\lambda_{\text{rel}}} \right)_{\lambda_{\text{rel}}=0} \frac{\partial g_{\mu\nu\rho\sigma}^{\text{nr}}}{\partial\mathbf{R}_K} \\
 &+ \sum_{\mu\nu} \left(\frac{\partial I_{\mu\nu}}{\partial\lambda_{\text{rel}}} \right)_{\lambda_{\text{rel}}=0} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial\mathbf{R}_K},
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

da

$$h_{\mu\nu} = h_{\mu\nu}^{\text{nr}} + \lambda_{\text{rel}} h_{\mu\nu}^{\text{MVD1}} \quad (4.16)$$

und

$$g_{\mu\nu\rho\sigma} = g_{\mu\nu\rho\sigma}^{\text{nr}} + \lambda_{\text{rel}} g_{\mu\nu\rho\sigma}^{\text{D2}}. \quad (4.17)$$

Da die Metrik der Basisfunktionen nicht beeinflusst wird, gilt:

$$\frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \lambda_{\text{rel}}} = 0. \quad (4.18)$$

Analoge Vereinfachungen ergeben sich für den entsprechenden Ausdruck der DPT

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta E^{\text{DPT2}}}{d\mathbf{R}_K} &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}^{\text{pVp}}}{\partial \mathbf{R}_K} + \sum_{\mu\nu} \left(\frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial \lambda_{\text{rel}}} \right)_{\lambda_{\text{rel}}=0} \frac{\partial h_{\mu\nu}^{\text{nr}}}{\partial \mathbf{R}_K} \\ &+ \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \Gamma_{\mu\nu\rho\sigma} \frac{\partial g_{\mu\nu\rho\sigma}^{\text{pVp}}}{\partial \mathbf{R}_K} + \sum_{\mu\nu\rho\sigma} \left(\frac{\partial \Gamma_{\mu\nu\rho\sigma}}{\partial \lambda_{\text{rel}}} \right)_{\lambda_{\text{rel}}=0} \frac{\partial g_{\mu\nu\rho\sigma}^{\text{nr}}}{\partial \mathbf{R}_K} \\ &+ \sum_{\mu\nu} \left(\frac{\partial I_{\mu\nu}}{\partial \lambda_{\text{rel}}} \right)_{\lambda_{\text{rel}}=0} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_K} + \sum_{\mu\nu} I_{\mu\nu} \left(\frac{\partial^2 S_{\mu\nu}}{\partial \lambda_{\text{rel}} \partial \mathbf{R}_K} \right)_{\lambda_{\text{rel}}=0}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Hier hängt jedoch die Metrik der Basisfunktionen von der relativistische Störung ab und der sogenannte Reorthonormalisierungsterm mit

$$\left(\frac{\partial^2 S_{\mu\nu}}{\partial \lambda_{\text{rel}} \partial \mathbf{R}_K} \right)_{\lambda_{\text{rel}}=0} = \frac{\partial S_{\mu\nu}^{\text{reo}}}{\partial \mathbf{R}_K} \quad (4.20)$$

ist zu berücksichtigen.

Um die Kräfte auf die Atomkerne unter Berücksichtigung relativistischer Effekte zu berechnen, sind die in den Gleichungen (4.15) und (4.19) auftretenden Integralableitungen erforderlich. Deren Berechnung wird im folgenden Kapitel beschrieben.

Kapitel 5

Integrale und Integralableitungen

Ein bekanntes Schema für die rekursive Berechnung von Integralen über Gaußfunktionen mit beliebigen Drehimpulsquantenzahlen L ist das Schema von McMurchie und Davidson [46]. Zunächst werden die grundlegenden Konzepte dieses Schemas vorgestellt und dann wird ihre Anwendung für die benötigten Integrale über die relativistischen Integrale in dem modifizierten Integralberechnungsprogramm ABACUS [168], welches Teil des quantenchemischen Programmpaketes ACES2 ist, erläutert.

5.1 Integrale über Gaußfunktionen

Die allgemeine Formel für eine kartesische Gaußfunktion mit einem Zentrum am Kernort \mathbf{A} lautet:

$$\Phi(n,l,m,\alpha_A,\mathbf{A}) = N_{nlm}(\alpha_A)x_A^n z_A^l z_A^m \exp(-\alpha_A|\mathbf{r}_A|^2) \quad (5.1)$$

mit

$$\mathbf{r}_A = \mathbf{r} - \mathbf{A} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \\ A_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_A \\ y_A \\ z_A \end{pmatrix}. \quad (5.2)$$

Diese Funktionen werden mit s-, p-, d-, ... Funktionen in Zusammenhang gebracht, je nach dem Wert von $L = n + l + m = 0, 1, 2, \dots$. Die Größe des Exponentialkoeffizienten α_A entscheidet über die Breite der Gaußfunktion. Der Normierungsfaktor ist

$$N_{nlm}(\alpha_A) = N_n(\alpha_A)N_l(\alpha_A)N_m(\alpha_A), \quad (5.3)$$

wobei

$$N_k(\alpha_A) = \left(\frac{2\alpha_A}{\pi}\right)^{1/4} (4\alpha_A)^{k/2} \frac{1}{\sqrt{(2k-1)!!}} \quad (5.4)$$

mit

$$n!! = n(n-2)(n-4)\dots 1 \quad \text{oder} \quad 2. \quad (5.5)$$

In quantenchemischen Programmpaketen wird für gewöhnlich mit kontrahierten Gaußfunktionen (das heißt Linearkombinationen von Gaußfunktionen) gearbeitet. Im folgenden werden jedoch nur unkontrahierte Gaußfunktionen (primitive Gaußfunktionen) behandelt, da die Integrale über kontrahierte Gaußfunktionen aus den angegebenen Formeln für die primitiven Gaußfunktionen leicht durch eine zusätzliche Summation erhalten werden können.

Das Produkt zweier Gaußfunktionen an den Zentren **A** und **B**

$$\begin{aligned} \Omega_{IJ} &= \Phi_I(n, l, m, \alpha_A, \mathbf{A}) \Phi_I(\bar{n}, \bar{l}, \bar{m}, \alpha_B, \mathbf{B}) \\ &= x_A^n x_B^{\bar{n}} y_A^l y_B^{\bar{l}} z_A^m z_B^{\bar{m}} \underbrace{\exp[-(\alpha_A r_A^2 + \alpha_B r_B^2)]}_{E_{IJ} \exp(-\alpha_P r_P^2)} \end{aligned} \quad (5.6)$$

ergibt wieder eine Gaußfunktion an einem neuen Zentrum

$$\mathbf{P} = \frac{\alpha_A \mathbf{A} + \alpha_B \mathbf{B}}{\alpha_A + \alpha_B}. \quad (5.7)$$

Der neue Exponentialkoeffizient α_P ist die Summe von α_A und α_B :

$$\alpha_P = \alpha_A + \alpha_B \quad (5.8)$$

und der Vorfaktor E_{IJ} ergibt sich aus:

$$E_{IJ} = \exp \left[-\frac{\alpha_A \alpha_B}{\alpha_A + \alpha_B} |\mathbf{A} - \mathbf{B}|^2 \right]. \quad (5.9)$$

5.1.1 Entwicklung nach Hermite-Gaußfunktionen

Die kartesischen Gaußfunktionen können faktorisiert werden:

$$\Phi(n, l, m, \alpha_P, \mathbf{P}) = x_P^n \exp(-\alpha_P x_P^2) y_P^l \exp(-\alpha_P y_P^2) z_P^m \exp(-\alpha_P z_P^2), \quad (5.10)$$

so daß im folgenden die Diskussion meist auf eindimensionale Gaußfunktionen beschränkt werden kann.

Über die Ableitungen der kartesischen Gaußfunktionen nach den Komponenten ihres Zentrums

$$\left(\frac{\partial}{\partial P_x}\right)^t \exp(-\alpha_P x_P^2) = \Lambda_t(x_P; \alpha_P) \exp(-\alpha_P x_P^2) \quad (5.11)$$

lassen sich die Hermite-Gaußfunktionen mit den Funktionen $\Lambda_t(x_P; \alpha_P)$ definieren. Der Vorteil der Hermite-Gaußfunktionen besteht nun darin, daß die Vorfaktoren in der Ladungsverteilung Ω_{IJ} über die Funktionen Λ dargestellt werden können:

$$x_A^n x_B^{\bar{n}} \exp(-\alpha_P x_P^2) = \sum_{N=0}^{n+\bar{n}} d_N^{n\bar{n}} \Lambda_N(x_P; \alpha_P) \exp(-\alpha_P x_P^2), \quad (5.12)$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten $d_N^{n\bar{n}}$, die das Gewicht des Beitrags bestimmen, über Rekursionsformeln berechnet werden (siehe folgenden Abschnitt). Ferner kann bei Integralen über die Ladungsverteilungen die Orthogonalität der verschiedenen Hermite-Gaußfunktionen ausgenutzt werden, und es gilt:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \Lambda_t(x_P; \alpha_P) \exp(-\alpha_P x_P^2) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial}{\partial P_x}\right)^t \exp(-\alpha_P x_P^2) dx \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial P_x}\right)^t \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha_P x_P^2) dx}_{\sqrt{\frac{\pi}{\alpha_P}}} \\ &= \delta_{t0} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_P}}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

5.1.2 Rekursionsformeln für Entwicklungskoeffizienten

Die Funktionen Λ_j sind mit den Hermite-Polynomen H_j über

$$\Lambda_j(x_P; \alpha_P) = \alpha_P^{j/2} H_j(\sqrt{\alpha_P} x_P) \quad (5.14)$$

verknüpft.

Aus der allgemeinen Rekursionsformel für die Hermite-Polynome

$$zH_N(z) = NH_{N-1}(z) + \frac{1}{2}H_{N+1}(z) \quad (5.15)$$

erhält man mit $z = \sqrt{\alpha_P} x_P$ und (5.14) die Rekursionsformel für die Funktionen Λ_j

$$x_A \Lambda_N(x_P; \alpha_P) = N \Lambda_{N-1}(x_P; \alpha_P) + \overline{\mathbf{P}} \mathbf{A}_x \Lambda_N(x_P; \alpha_P) + \frac{1}{2\alpha_P} \Lambda_{N+1}(x_P; \alpha_P) \quad (5.16)$$

mit

$$\overline{\mathbf{P}\mathbf{A}}_x = P_x - A_x. \quad (5.17)$$

Durch Einsetzen von (5.16) in

$$\begin{aligned} x_A^{n+1} x_B^{\bar{n}} &= \sum_{N=0}^{n+1+\bar{n}} d_N^{n+1, \bar{n}} \Lambda_N(x_P; \alpha_P) \\ &= \sum_{N=0}^{n+\bar{n}} d_N^{n\bar{n}} x_A \Lambda_N(x_P; \alpha_P) \\ &= \sum_{N=0}^{n+\bar{n}} d_N^{n\bar{n}} \left[N \Lambda_{N-1}(x_P; \alpha_P) + \overline{\mathbf{P}\mathbf{A}}_x \Lambda_N(x_P; \alpha_P) + \frac{1}{2\alpha_P} \Lambda_{N+1}(x_P; \alpha_P) \right] \end{aligned}$$

ergibt sich durch Koeffizientenvergleich die Rekursionsformel für die Entwicklungskoeffizienten

$$d_N^{n+1, \bar{n}} = (N+1) d_{N+1}^{n\bar{n}} + \overline{\mathbf{P}\mathbf{A}}_x d_N^{n\bar{n}} + \frac{1}{2\alpha_P} d_{N-1}^{n\bar{n}}. \quad (5.18)$$

Analoge Überlegungen ergeben:

$$d_N^{n, \bar{n}+1} = (N+1) d_{N+1}^{n\bar{n}} + \overline{\mathbf{P}\mathbf{B}}_x d_N^{n\bar{n}} + \frac{1}{2\alpha_P} d_{N-1}^{n\bar{n}} \quad (5.19)$$

mit

$$\overline{\mathbf{P}\mathbf{A}}_x = P_x - A_x. \quad (5.20)$$

Der Start für die Rekursion ergibt sich aus

$$x_A^0 x_B^0 = 1 = d_0^{00}. \quad (5.21)$$

Für $N > n + \bar{n}$ ist $d_N^{n\bar{n}} = 0$.

Damit gilt für die Ladungsverteilung

$$\begin{aligned} \Omega_{IJ} &= E_{IJ} \sum_{N=0}^{n+\bar{n}} \sum_{L=0}^{l+\bar{l}} \sum_{M=0}^{m+\bar{m}} d_N^{n\bar{n}} d_L^{l\bar{l}} d_M^{m\bar{m}} \Lambda_N(x_P; \alpha_P) \Lambda_L(y_P; \alpha_P) \Lambda_M(z_P; \alpha_P) \exp(-\alpha_P r_P^2) \\ &= E_{IJ} \sum_{N=0}^{n+\bar{n}} \sum_{L=0}^{l+\bar{l}} \sum_{M=0}^{m+\bar{m}} d_N^{n\bar{n}} d_L^{l\bar{l}} d_M^{m\bar{m}} \Lambda_N \Lambda_L \Lambda_M \exp(-\alpha_P r_P^2), \end{aligned} \quad (5.22)$$

da für die anderen Vorfaktoren analoge Entwicklungen zu (5.12) gelten.

Das einfachste Eielektronenintegral ist das Überlappungsintegral

$$\begin{aligned}
 S_{IJ} &= \int_{-\infty}^{\infty} \Omega_{IJ} d\mathbf{r} \\
 &= E_{IJ} \sum_{N=0}^{n+\bar{n}} \sum_{L=0}^{l+\bar{l}} \sum_{M=0}^{m+\bar{m}} d_N^{n\bar{n}} d_L^{l\bar{l}} d_M^{m\bar{m}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \Lambda_N \Lambda_L \Lambda_M \exp(-\alpha_P r_P^2) d\mathbf{r}}_{\delta_{N,0} \delta_{L,0} \delta_{M,0} \left(\frac{\pi}{\alpha_P}\right)^{3/2}} \\
 &= E_{IJ} d_0^{n\bar{n}} d_0^{l\bar{l}} d_0^{m\bar{m}} \left(\frac{\pi}{\alpha_P}\right)^{3/2}, \tag{5.23}
 \end{aligned}$$

das einfach über die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten ausgewertet werden kann.

5.2 Integrale für die Störungstheorie in der Mass-Velocity-Darwin-Näherung

Für die Berechnung der relativistischen Energiekorrekturen und der relativistischen Korrekturen zu den Kräften auf die Atomkerne müssen Integrale des MV-Operators $h_{\mu\nu}^{MV}$, des D1-Operators $h_{\mu\nu}^{D1}$ und des D2-Operators $g_{\mu\nu\rho\sigma}^{D2}$ sowie die Integralableitungen $\partial h_{\mu\nu}^{MV}/\partial x$, $\partial h_{\mu\nu}^{D1}/\partial x$ und $\partial g_{\mu\nu\rho\sigma}^{D2}/\partial x$ berechnet werden.

Die Implementierung der Matrixelemente des MV- und des D2-Operators erfolgt nach dem Schema von McMurchie und Davidson. Die Integrale und die Integralableitungen des D1-Operators folgen direkt aus der Berechnung der Funktionswerte an den Kernpositionen.

5.2.1 Integrale über den Mass-Velocity-Operator

Die Integrale des MV-Operators (3.52) über die Basisfunktionen χ_μ und χ_ν enthalten den Impulsoperator zur vierten Potenz. Daher muß das Integral über die primitiven Gaußfunktionen Φ_I an Zentrum \mathbf{A} und Φ_J an Zentrum \mathbf{B}

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_I | \mathbf{p}^4 | \Phi_J \rangle &= \langle \Phi_I | \mathbf{p}^2 \cdot \mathbf{p}^2 | \Phi_J \rangle \\
 &= -\hbar^4 \langle \Phi_I | \left(\frac{\partial^4}{\partial x^4} + \frac{\partial^4}{\partial y^4} + \frac{\partial^4}{\partial z^4} + 2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + 2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + 2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) | \Phi_J \rangle \tag{5.24}
 \end{aligned}$$

ausgewertet werden.

Hierbei ist es unerheblich, ob der Operator auf Φ_I , Φ_J oder auf beide Funktionen wirkt.

Bei der Berechnung der Integrale im quantenchemischen Programmpaket ACES2 wirken Eielektronenoperatoren immer nach rechts. Um die vorhandene Struktur zu nutzen, wurde die Implementierung aller neuen Integrale analog durchgeführt. Der erste Typ der Integrale beinhaltet die vierte Ableitung einer kartesischen Gaußfunktion nach x :

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_I \frac{\partial^4}{\partial x^4} \Phi_J d\mathbf{r} &= E_{IJ} [\bar{n}(\bar{n}-1)(\bar{n}-2)(\bar{n}-3) d_0^{n, \bar{n}-4} \\
 &\quad - 2\alpha_B \bar{n}(\bar{n}-1)(4\bar{n}-2) d_0^{n, \bar{n}-2} \\
 &\quad + 4\alpha_B^2 (6\bar{n}(\bar{n}+1) + 3) d_0^{n, \bar{n}} \\
 &\quad - 8\alpha_B^3 (4\bar{n} + 6) d_0^{n, \bar{n}+2} \\
 &\quad + 16\alpha_B^4 d_0^{n, \bar{n}+4}] e_0^{\bar{l}} f_0^{m\bar{m}} \left(\frac{\pi}{\alpha_P} \right)^{3/2}.
 \end{aligned} \tag{5.25}$$

Die vierte Ableitung einer kartesischen Gaußfunktion taucht bereits bei der zweiten Ableitung der kinetischen Energie nach den Kernkoordinaten auf, die für die Berechnung von analytischen Ableitungen, zum Beispiel für Schwingungsfrequenzen, benötigt wird.

Die zugehörige Integralableitung hingegen erfordert die fünfte Ableitung der Basisfunktionen, wofür die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten für die Vorfaktoren implementiert werden mußten.

Da Φ_J nur von $\mathbf{r} - \mathbf{B}$ abhängt, gilt für die Ableitung des Integrals (5.24) nach einer Kernkoordinate B_x :

$$\frac{\partial}{\partial B_x} \langle \Phi_I | \mathbf{P}^4 | \Phi_J \rangle = \left\langle \Phi_I \left| \frac{\partial}{\partial B_x} \mathbf{P}^4 \right| \Phi_J \right\rangle = - \left\langle \Phi_I \left| \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{P}^4 \right| \Phi_J \right\rangle. \tag{5.26}$$

Das entsprechende Integral über die primitiven Gaußfunktionen ergibt sich aus:

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_I \frac{\partial^5}{\partial x^5} \Phi_J d\mathbf{r} &= E_{IJ} [\bar{n}(\bar{n}-1)(\bar{n}-2)(\bar{n}-3)(\bar{n}-4) d_0^{n, \bar{n}-5} \\
 &\quad - 2\alpha_B \bar{n}(\bar{n}-1)(\bar{n}-2)(5\bar{n}-5) d_0^{n, \bar{n}-3} \\
 &\quad + 4\alpha_B^2 \bar{n}(10\bar{n}^2 + 5) d_0^{n, \bar{n}-1} \\
 &\quad - 8\alpha_B^3 (\bar{n}(10\bar{n} + 20) + 15) d_0^{n, \bar{n}+1} \\
 &\quad + 16\alpha_B^4 (5\bar{n} + 10) d_0^{n, \bar{n}+3} - 32\alpha_B^5 d_0^{n, \bar{n}+5}] e_0^{\bar{l}} f_0^{m\bar{m}} \left(\frac{\pi}{\alpha_P} \right)^{3/2}.
 \end{aligned} \tag{5.27}$$

5.2.2 Integrale über den Eielektronen-Darwinoperator

Die Integrale über den D1-Operator (3.57) enthalten eine Dirac-Deltafunktion. Diese Integrale können direkt über die Funktionswerte der primitiven Gaußfunktionen an

den Kernpositionen ausgewertet werden.

Für das Matrixelement ergibt sich:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_I | \hat{h}^{D1} | \Phi_J \rangle &= \frac{\pi \hbar^2}{2m^2 c^2} \sum_K^{N_K} Z_K \langle \Phi_I | \delta(\mathbf{r}_{iK}) | \Phi_J \rangle \\ &= \frac{\pi \hbar^2}{2m^2 c^2} \sum_K^{N_K} Z_K \Phi_I(\mathbf{K} - \mathbf{A}) \Phi_J(\mathbf{K} - \mathbf{B}) \end{aligned} \quad (5.28)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\pi \hbar^2}{2m^2 c^2} \sum_K^{N_K} Z_K (K_x - A_x)^n (K_y - A_y)^l (K_z - A_z)^m \\ &\quad (K_x - B_x)^{\bar{n}} (K_y - B_y)^{\bar{l}} (K_z - B_z)^{\bar{m}} \\ &\quad \exp(-\alpha_A r_{KA}^2 - \alpha_B r_{KB}^2) \end{aligned} \quad (5.29)$$

mit

$$\mathbf{r}_{KA} = \mathbf{K} - \mathbf{A} \quad \text{und} \quad \mathbf{r}_{KB} = \mathbf{K} - \mathbf{B}. \quad (5.30)$$

Die Matrixelemente der Integralableitung werden ebenfalls direkt über die Funktionswerte der entsprechenden Integrale berechnet.

Für den Fall, daß beide Basisfunktionen Φ_I und Φ_J das gleiche Zentrum besitzen, muß das folgende Matrixelement ausgewertet werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \Phi_I | \hat{h}^{D1} | \Phi_J \rangle}{\partial K_x} &= \frac{\pi \hbar^2}{m^2 c^2} \sum_L^{N_K} \left(Z_L \frac{\partial \Phi_I(\mathbf{L} - \mathbf{A})}{\partial K_x} \Phi_J(\mathbf{L} - \mathbf{A}) \right. \\ &\quad \left. + Z_L \Phi_I(\mathbf{L} - \mathbf{A}) \frac{\partial \Phi_J(\mathbf{L} - \mathbf{A})}{\partial K_x} \right). \end{aligned} \quad (5.31)$$

Für die Ableitung der Basisfunktionen nach einer Kernposition

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi_I(\mathbf{K} - \mathbf{A})}{\partial K_x} &= [n(K_x - A_x)^{n-1} - 2\alpha_A (K_x - A_x)^{n+1}] \\ &\quad (K_y - A_y)^l (K_z - A_z)^m \exp(-\alpha_A r_{KA}^2) \end{aligned} \quad (5.32)$$

müssen die Sonderfälle für $n = 0$ und $n = 1$ explizit bei der Programmierung berücksichtigt werden. Besitzen die beiden Basisfunktionen unterschiedliche Kerne als Zentrum, muß sowohl die zuvor besprochene Ableitung nach \mathbf{K} als auch die Ableitung nach der Position der Basisfunktion $\Phi_I(\mathbf{A})$ berechnet werden. Bei der Implementierung wird dann

$$\frac{\partial \Phi_I(\mathbf{K} - \mathbf{A})}{\partial K_x} = -\frac{\partial \Phi_I(\mathbf{K} - \mathbf{A})}{\partial A_x} \quad (5.33)$$

ausgenutzt.

5.2.3 Integrale über den Zweielektronen-Darwinoperator

Die Implementierung der Integrale des D2-Operators (3.77) wurde von Klopfer in [167] ausgehend von den Rekursionsformeln für die nichtrelativistischen Zweielektronen-Coulomb-Integrale beschrieben.

Die nichtrelativistischen Zweielektronen-Coulomb-Integrale können, wie die Einelektronenintegrale, über die Hermiteschen Gaußfunktionen dargestellt werden [46]:

$$\begin{aligned}
 g_{\mu\nu\rho\sigma} &= \langle \Phi_I \Phi_K | \frac{1}{r_{12}} | \Phi_J \Phi_L \rangle \\
 &= E_{AB} E_{CD} \sum_{N=0}^{n_A+n_B} \sum_{L=0}^{l_A+l_B} \sum_{M=0}^{m_A+m_B} \sum_{N'=0}^{n_C+n_D} \sum_{L'=0}^{l_C+l_D} \sum_{M'=0}^{m_C+m_D} \\
 &\quad d_N^{n_A n_B} d_L^{l_A l_B} d_M^{m_A m_B} d_{N'}^{n_C n_D} d_{L'}^{l_C l_D} d_{M'}^{m_C m_D} [NLM | \frac{1}{r_{12}} | N' L' M']
 \end{aligned} \tag{5.34}$$

mit

$$\begin{aligned}
 [NLM | \frac{1}{r_{12}} | N' L' M'] &= \int \int \Lambda_N(x_P) \Lambda_L(y_P) \Lambda_M(z_P) \exp(-\alpha_P r_{1P}^2) \\
 &\quad \frac{1}{r_{12}} \Lambda_{N'}(x_Q) \Lambda_{L'}(y_Q) \Lambda_{M'}(z_Q) \exp(-\alpha_Q r_{1Q}^2) \mathbf{dr}_1 \mathbf{dr}_2.
 \end{aligned} \tag{5.35}$$

Diese Funktion ist wieder durch Ableitungen nach den Koordinaten P_x , P_y , ... definiert:

$$[NLM | \frac{1}{r_{12}} | N' L' M'] = \left(\frac{\partial}{\partial P_x} \right)^N \left(\frac{\partial}{\partial P_y} \right)^L \cdots \left(\frac{\partial}{\partial Q_z} \right)^{M'} [000 | \frac{1}{r_{12}} | 000]. \tag{5.36}$$

Nach Boys [40] kann das Grundintegral

$$[000 | \frac{1}{r_{12}} | 000] = \lambda_0 F_0(T) \tag{5.37}$$

mit der Fehlerfunktion

$$F_0(T) = \int_0^1 \exp(-Tu^2) du \tag{5.38}$$

ausgewertet werden. Dabei ist

$$\lambda_0 = \frac{2\pi^{5/2}}{\alpha_P \alpha_Q \sqrt{\alpha_P + \alpha_Q}} \tag{5.39}$$

und

$$T = \underbrace{\frac{\alpha_P \alpha_Q}{\alpha_P + \alpha_Q}}_{\gamma} \overline{\mathbf{PQ}}^2 \quad \text{mit} \quad \overline{\mathbf{PQ}}^2 = (P_x - Q_x)^2 + (P_y - Q_y)^2 + (P_z - Q_z)^2. \tag{5.40}$$

5.2. Integrale für die Störungstheorie in der Mass-Velocity-Darwin-Näherung

Da T nur Kombinationen von $\mathbf{P} - \mathbf{Q}$ beinhaltet, gilt:

$$\left(\frac{\partial}{\partial Q_x}\right)^{N'} g(T) = \left(-\frac{\partial}{\partial P_x}\right)^{N'} g(T) \quad (5.41)$$

für jede beliebige Funktion $g(T)$. Und damit ist

$$[NLM] \left| \frac{1}{r_{12}} \right| [N'L'M'] = \lambda_0 (-1)^{N'+L'+M'} R_{N+N', L+L', M+M'}. \quad (5.42)$$

Die Hilfsfunktion R_{NLM} ist durch

$$\left(\frac{\partial}{\partial a}\right)^N \left(\frac{\partial}{\partial b}\right)^L \left(\frac{\partial}{\partial c}\right)^M F_0(T) \quad (5.43)$$

mit

$$T = \gamma(a^2 + b^2 + c^2) \quad (5.44)$$

definiert.

Für die Erzeugung aller R_{NLM} bis zu einem maximalen Wert von $N + L + M$ sind Rekursionsformeln nützlich, die aus dem allgemeineren Integral

$$R_{NLMj} = (-\sqrt{\gamma})^{N+L+M} (-2\gamma)^j \int_0^1 u^{N+L+M+2j} H_N(\sqrt{\gamma}au) H_L(\sqrt{\gamma}bu) H_M(\sqrt{\gamma}cu) \exp(Tu^2) du \quad (5.45)$$

abgeleitet werden.

Mit

$$F_j(T) = \int_0^1 u^{2j} \exp(-Tu^2) du \quad (5.46)$$

ergibt sich

$$R_{000j} = (-2\gamma)^j F_j(T). \quad (5.47)$$

Aus den Rekursionsrelationen für die Hermite-Polynome folgen die Rekursionsrelationen für R_{NLMj} :

$$R_{0,0,M+1,j} = cR_{0,0,M,j+1} + MR_{0,0,M-1,j+1} \quad (5.48)$$

$$R_{0,L+1,M,j} = bR_{0,L,M,j+1} + LR_{0,L-1,M,j+1} \quad (5.49)$$

$$R_{N+1,L,M,j} = aR_{N,L,M,j+1} + NR_{N-1,L,M,j+1}. \quad (5.50)$$

Damit können die benötigten R_{NLM} (gegeben als R_{NLM0}) mit Hilfe einer Tabelle der Fehlerfunktionen $F_j(T)$ für alle Werte des Indexes j von 0 bis zu einem Maximum von $N + L + M$ generiert werden.

Für die Auswertung des D2-Integrals müssen Zweielektronenintegrale über eine δ -Funktion ausgewertet werden [167]:

$$\begin{aligned}
 [000|\delta(r_{12})|000] &= \int d\mathbf{r}_1 \exp(-\alpha_P r_{1P}^2) \int d\mathbf{r}_2 \exp(-\alpha_Q r_{2Q}^2) \delta(r_{12}) \\
 &= \int d\mathbf{r}_1 \exp(-\alpha_P r_{1P}^2 - \alpha_Q r_{1Q}^2) \\
 &= \exp(-T) \left(\frac{\pi}{\alpha_P + \alpha_Q} \right)^{3/2}. \tag{5.51}
 \end{aligned}$$

Analog zu (5.37) wird das D2-Integral mit einer Funktion $\tilde{F}_0(T)$ dargestellt:

$$-\frac{\pi}{c^2} [000|\delta(r_{12})|000] = -\frac{\pi}{c^2} \exp(-T) \left(\frac{\pi}{\alpha_P + \alpha_Q} \right)^{3/2} = \lambda_0 \tilde{F}_0(T). \tag{5.52}$$

Damit ist

$$\tilde{F}_0(T) = (-2\gamma) \frac{1}{4c^2} \exp(-T). \tag{5.53}$$

Die Berechnung der entsprechenden Hilfsfunktion

$$R_{000j}^{\text{D2}} = \frac{1}{4c^2} (-2\gamma)^{j+1} \exp(-T) \tag{5.54}$$

erfolgt durch eine Modifikation von (5.47).

Die Ableitung des D2-Integrals

$$\frac{\partial}{\partial K_x} \Phi_I \Phi_K |\delta(r_{12})| \Phi_J \Phi_L \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \Phi_I(\mathbf{r}_1, \mathbf{A}) \Phi_J(\mathbf{r}_1, \mathbf{B}) \Phi_K(\mathbf{r}_1, \mathbf{C}) \Phi_L(\mathbf{r}_1, \mathbf{D}) \tag{5.55}$$

weist, analog zu den Integralableitungen der Zweielektronenwechselwirkung, keine Ableitung des Operators auf. Die vorhandene Struktur für die Berechnung der Integralableitungen kann ohne Änderung verwendet werden.

Der Beitrag für den Einzentrenfall (wenn alle Basisfunktionen am gleichen Kern lokalisiert sind) entfällt aufgrund der Translationsinvarianz.

5.3 Integrale für die Direkte Störungstheorie

5.3.1 Einelektronenintegrale für die Matrixelemente der kleinen Komponente mit dem Kernelektronpotential

Für die DPT-Korrektur zur Energie müssen Integrale über das Kernelektronpotential V_{Ke} mit der kleinen Komponente der Wellenfunktion berechnet werden (vergleiche (4.11)). Das führt zu Integralen der Form

$$\begin{aligned} \langle \Phi_I(\mathbf{A}) | \nabla V_{\text{Ke}} \nabla | \Phi_J(\mathbf{B}) \rangle &= \langle \Phi_I | \left(\frac{\partial V_{\text{Ke}}}{\partial x} \right) | \frac{\partial \Phi_J}{\partial x} \rangle + \langle \Phi_I | V_{\text{Ke}} | \frac{\partial^2 \Phi_J}{\partial x^2} \rangle \\ &+ \langle \Phi_I | \left(\frac{\partial V_{\text{Ke}}}{\partial y} \right) | \frac{\partial \Phi_J}{\partial y} \rangle + \langle \Phi_I | V_{\text{Ke}} | \frac{\partial^2 \Phi_J}{\partial y^2} \rangle \\ &+ \langle \Phi_I | \left(\frac{\partial V_{\text{Ke}}}{\partial z} \right) | \frac{\partial \Phi_J}{\partial z} \rangle + \langle \Phi_I | V_{\text{Ke}} | \frac{\partial^2 \Phi_J}{\partial z^2} \rangle. \end{aligned} \quad (5.56)$$

Das Kernelektronpotential entspricht:

$$V_{\text{Ke}} = \sum_C Z_C \mathbf{r}_C^{-1}. \quad (5.57)$$

In Gleichung (5.56) treten zwei Typen von Integralen auf. Einer der Integraltypen enthält die Ableitung des Operators und der Gaußfunktion:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_I | \left(\frac{\partial \mathbf{r}_C^{-1}}{\partial x} \right) | \frac{\partial \Phi_J}{\partial x} \rangle &= \int d\mathbf{r}_1 x_A^n y_A^l z_A^m \exp(-\alpha_A r_A^2) \frac{\partial \mathbf{r}_C^{-1}}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} (x_B^{\bar{n}} y_B^{\bar{l}} z_B^{\bar{m}} \exp(-\alpha_B r_B^2)) \\ &= E_{IJ} \sum_N \sum_L \sum_M d_N^F e_L^{\bar{l}} f_M^{\bar{m}} [NLM | \frac{\partial \mathbf{r}_C^{-1}}{\partial x}] \end{aligned} \quad (5.58)$$

mit

$$d_N^F = \bar{n} d_0^{n, \bar{n}-1} - 2\alpha_B d_0^{n, \bar{n}+1}. \quad (5.59)$$

Das Integral

$$[NLM | \mathbf{r}_C^{-1}] = \left(\frac{\partial}{\partial P_x} \right)^N \left(\frac{\partial}{\partial P_y} \right)^L \left(\frac{\partial}{\partial P_z} \right)^M [000 | \mathbf{r}_C^{-1}] \quad (5.60)$$

kann über partielle Ableitungen eines Grundintegrals definiert werden, wobei dieses mit der Fehlerfunktion $F_0(T)$ verknüpft ist:

$$[000 | \mathbf{r}_C^{-1}] = \frac{2\pi}{\alpha_P} F_0(T) \quad \text{mit} \quad T = \alpha_P \overline{\mathbf{C}\mathbf{P}}^2. \quad (5.61)$$

$$(5.62)$$

Mit der Hilfsfunktion R_{NLM} ergibt sich

$$[NLM|\mathbf{r}_C^{-1}] = \frac{2\pi}{\alpha_P} R_{NLM}. \quad (5.63)$$

Da der Operator von $(\mathbf{r} - \mathbf{C})$ abhängt, gilt:

$$\frac{\partial \mathbf{r}_C^{-1}}{\partial x} = -\frac{\partial \mathbf{r}_C^{-1}}{\partial C_x}. \quad (5.64)$$

Desweiteren ist T nur von $(\mathbf{C} - \mathbf{P})$ abhängig (vergleiche (5.61)). Daraus folgt:

$$[NLM|\frac{\partial \mathbf{r}_C^{-1}}{\partial x}] = -\frac{\partial}{\partial C_x} [NLM|\mathbf{r}_C^{-1}] = \frac{\partial}{\partial P_x} [NLM|\mathbf{r}_C^{-1}] = \frac{2\pi}{\alpha_P} R_{N+1,L,M}. \quad (5.65)$$

Der andere Integraltyp beinhaltet die zweite Ableitung der Gaußfunktion und ist von Integralen zur Berechnung der Hesse-Matrix bekannt:

$$\langle \Phi_I|\mathbf{r}_C^{-1}|\frac{\partial^2 \Phi_J}{\partial x^2} \rangle = E_{IJ} \sum_N^{n+\bar{n}+2} \sum_L^{l+\bar{l}} \sum_M^{m+\bar{m}} d_N^G e_L^{\bar{l}} f_M^{m\bar{m}} R_{NLM} \quad (5.66)$$

mit

$$d_N^G = \bar{n}(\bar{n} - 1)d_0^{n,\bar{n}-2} - 2\alpha_B(2\bar{n} + 1)d_0^{n\bar{n}} + 4\alpha_B^2 d_0^{n,\bar{n}+2}. \quad (5.67)$$

Für die Ableitung der Integrale nach den Kernkoordinaten muß sowohl die Ableitung der Gaußfunktion als auch die Ableitung des Operators nach den Kernkoordinaten in Betracht gezogen werden.

Da

$$\frac{\partial}{\partial B_x} \Phi_J = -\frac{\partial}{\partial x} \Phi_J \quad (5.68)$$

gilt, ergibt sich für die Ableitung des Integrals (5.56) nach der Kernkoordinate B_x

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial B_x} \langle \Phi_I(\mathbf{A})|\nabla \mathbf{r}_C^{-1} \nabla|\Phi_J(\mathbf{B}) \rangle &= -\langle \Phi_I(\mathbf{A})|\nabla \mathbf{r}_C^{-1} \nabla|\frac{\partial}{\partial x} \Phi_J(\mathbf{B}) \rangle \\ &= \langle \Phi_I|\frac{\partial \mathbf{r}_C^{-1}}{\partial x}|\frac{\partial^2 \Phi_J}{\partial x^2} \rangle + \langle \Phi_I|\mathbf{r}_C^{-1}|\frac{\partial^3 \Phi_J}{\partial x^3} \rangle \\ &\quad + \langle \Phi_I|\frac{\partial \mathbf{r}_C^{-1}}{\partial y}|\frac{\partial^2 \Phi_J}{\partial x \partial y} \rangle + \langle \Phi_I|\mathbf{r}_C^{-1}|\frac{\partial^3 \Phi_J}{\partial x \partial y^2} \rangle \\ &\quad + \langle \Phi_I|\frac{\partial \mathbf{r}_C^{-1}}{\partial z}|\frac{\partial^2 \Phi_J}{\partial x \partial z} \rangle + \langle \Phi_I|\mathbf{r}_C^{-1}|\frac{\partial^3 \Phi_J}{\partial x \partial z^2} \rangle \end{aligned} \quad (5.69)$$

mit

$$\langle \Phi_I | \frac{\partial \mathbf{r}_C^{-1}}{\partial x} | \frac{\partial^2 \Phi_J}{\partial x^2} \rangle = E_{IJ} \sum_N^{n+\bar{n}+2} \sum_L^{l+\bar{l}} \sum_M^{m+\bar{m}} d_N^G e_L^{\bar{l}} f_M^{m\bar{m}} R_{N+1,L,M} \quad (5.70)$$

$$\langle \Phi_I | \mathbf{r}_C^{-1} | \frac{\partial^3 \Phi_J}{\partial x^3} \rangle = E_{IJ} \sum_N^{n+\bar{n}+3} \sum_L^{l+\bar{l}} \sum_M^{m+\bar{m}} d_N^H e_L^{\bar{l}} f_M^{m\bar{m}} R_{NLM} \quad (5.71)$$

$$\langle \Phi_I | \frac{\partial \mathbf{r}_C^{-1}}{\partial y} | \frac{\partial^2 \Phi_J}{\partial x \partial y} \rangle = E_{IJ} \sum_N^{n+\bar{n}+1} \sum_L^{l+\bar{l}+1} \sum_M^{m+\bar{m}} d_N^F e_L^F f_M^{m\bar{m}} R_{N+1,L,M} \quad (5.72)$$

$$\langle \Phi_I | \mathbf{r}_C^{-1} | \frac{\partial^3 \Phi_J}{\partial x \partial y^2} \rangle = E_{IJ} \sum_N^{n+\bar{n}+1} \sum_L^{l+\bar{l}+2} \sum_M^{m+\bar{m}} d_N^F e_L^G f_M^{m\bar{m}} R_{NLM}. \quad (5.73)$$

Hierbei ist

$$\begin{aligned} d_N^H = & \bar{n}(\bar{n}-1)(\bar{n}-2)d_0^{n,\bar{n}-3} - 6\alpha_B \bar{n}^2 d_0^{n,\bar{n}-1} \\ & + 4\alpha_B^2 (3\bar{n}+3)d_0^{n,\bar{n}+1} - 8\alpha_B^3 d_0^{n,\bar{n}+3}. \end{aligned} \quad (5.74)$$

Die Ableitung nach der Kernkoordinate C_x führt mit (5.64) zu:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial C_x} \langle \Phi_I | \nabla \mathbf{r}_C^{-1} \nabla | \Phi_J \rangle &= -\langle \Phi_I | \nabla \frac{\partial \mathbf{r}_C^{-1}}{\partial x} \nabla | \Phi_J \rangle \\ &= -(\langle \Phi_I | \frac{\partial^2 \mathbf{r}_C^{-1}}{\partial x^2} | \frac{\partial \Phi_J}{\partial x} \rangle + \langle \Phi_I | \frac{\partial \mathbf{r}_C^{-1}}{\partial x} | \frac{\partial^2 \Phi_J}{\partial x^2} \rangle \\ &\quad + \langle \Phi_I | \frac{\partial^2 \mathbf{r}_C^{-1}}{\partial x \partial y} | \frac{\partial \Phi_J}{\partial y} \rangle + \langle \Phi_I | \frac{\partial \mathbf{r}_C^{-1}}{\partial x} | \frac{\partial^2 \Phi_J}{\partial y^2} \rangle \\ &\quad + \langle \Phi_I | \frac{\partial^2 \mathbf{r}_C^{-1}}{\partial x \partial z} | \frac{\partial \Phi_J}{\partial z} \rangle + \langle \Phi_I | \frac{\partial \mathbf{r}_C^{-1}}{\partial x} | \frac{\partial^2 \Phi_J}{\partial z^2} \rangle). \end{aligned} \quad (5.75)$$

Hierbei müssen die zusätzlichen Integrale

$$\langle \Phi_I | \frac{\partial^2 \mathbf{r}_C^{-1}}{\partial x^2} | \frac{\partial \Phi_J}{\partial x} \rangle = E_{IJ} \sum_N^{n+\bar{n}+1} \sum_L^{l+\bar{l}} \sum_M^{m+\bar{m}} d_N^F e_L^{\bar{l}} f_M^{m\bar{m}} R_{N+2,L,M} \quad (5.76)$$

$$\langle \Phi_I | \frac{\partial^2 \mathbf{r}_C^{-1}}{\partial x \partial y} | \frac{\partial \Phi_J}{\partial y} \rangle = E_{IJ} \sum_N^{n+\bar{n}} \sum_L^{l+\bar{l}+1} \sum_M^{m+\bar{m}} d_N^{n\bar{n}} e_L^F f_M^{m\bar{m}} R_{N+1,L+1,M} \quad (5.77)$$

$$\langle \Phi_I | \frac{\partial \mathbf{r}_C^{-1}}{\partial x} | \frac{\partial^2 \Phi_J}{\partial y^2} \rangle = E_{IJ} \sum_N^{n+\bar{n}} \sum_L^{l+\bar{l}+2} \sum_M^{m+\bar{m}} d_N^{n\bar{n}} e_L^G f_M^{m\bar{m}} R_{N+1,L,M} \quad (5.78)$$

ausgewertet werden.

5.3.2 Integrale für die Reorthonormalisierung

Die Integrale für den Reorthonormalisierungsterm (4.12) entsprechen denen für die kinetische Energie mit dem einzigen Unterschied, daß diese bei der Berechnung des entsprechenden Energiebeitrags mit den Elementen der energiegewichteten Dichtematrix $W_{\mu\nu}$ statt der Dichtematrix $D_{\mu\nu}$ kontrahiert werden müssen.

Für die Berechnung der Energiekorrektur müssen Integrale der Form

$$\langle \Phi_I | p^2 | \Phi_J \rangle = -\hbar^2 \left(\langle \Phi_I | \frac{\partial^2 \Phi_J}{\partial x^2} \rangle + \langle \Phi_I | \frac{\partial^2 \Phi_J}{\partial y^2} \rangle + \langle \Phi_I | \frac{\partial^2 \Phi_J}{\partial z^2} \rangle \right) \quad (5.79)$$

und für die relativistischen Korrekturen zu den Kräften auf die Atomkerne müssen die Ableitungen dieser Integrale nach der Kernkoordinate B_x

$$\frac{\partial}{\partial B_x} \langle \Phi_I | p^2 | \Phi_J \rangle = \hbar^2 \left(\langle \Phi_I | \frac{\partial^3 \Phi_J}{\partial x^3} \rangle + \langle \Phi_I | \frac{\partial^3 \Phi_J}{\partial x \partial y^2} \rangle + \langle \Phi_I | \frac{\partial^3 \Phi_J}{\partial x \partial z^2} \rangle \right) \quad (5.80)$$

implementiert werden. Die Implementierung dieser Integrale wird im Anhang A veranschaulicht.

5.3.3 Zweielektronenintegrale für die Matrixelemente der kleinen Komponente mit dem Potential der Zweielektronencoulombwechselwirkung

Für die Berechnung des Zweielektronenbeitrags müssen Matrixelemente der kleinen Komponente mit dem Operator für die Zweielektronenwechselwirkung (4.13) bestimmt werden.

Zu betrachten sind Integrale der Form

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_A \Phi_C | \nabla_1 \frac{1}{r_{12}} \nabla_1 + \nabla_2 \frac{1}{r_{12}} \nabla_2 | \Phi_B \Phi_D \rangle \\ &= \left\langle \left(\frac{\partial \Phi_A}{\partial x_1} \right) \Phi_C \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \left(\frac{\partial \Phi_B}{\partial x_1} \right) \Phi_D \right\rangle + \left\langle \Phi_A \left(\frac{\partial \Phi_C}{\partial x_2} \right) \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \Phi_B \left(\frac{\partial \Phi_D}{\partial x_2} \right) \right\rangle \\ &+ \left\langle \left(\frac{\partial \Phi_A}{\partial y_1} \right) \Phi_C \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \left(\frac{\partial \Phi_B}{\partial y_1} \right) \Phi_D \right\rangle + \left\langle \Phi_A \left(\frac{\partial \Phi_C}{\partial y_2} \right) \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \Phi_B \left(\frac{\partial \Phi_D}{\partial y_2} \right) \right\rangle \\ &+ \left\langle \left(\frac{\partial \Phi_A}{\partial z_1} \right) \Phi_C \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \left(\frac{\partial \Phi_B}{\partial z_1} \right) \Phi_D \right\rangle + \left\langle \Phi_A \left(\frac{\partial \Phi_C}{\partial z_2} \right) \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \Phi_B \left(\frac{\partial \Phi_D}{\partial z_2} \right) \right\rangle. \end{aligned} \quad (5.81)$$

Mit den Entwicklungskoeffizienten

$$\begin{aligned} d_N^{\text{AB}} &= n_A n_B d_N^{n_A-1, n_B-1} - 2\alpha_B n_A d_N^{n_A-1, n_B+1} \\ &- 2\alpha_A n_B d_N^{n_A+1, n_B-1} + 4\alpha_A \alpha_B d_N^{n_A+1, n_B+1} \end{aligned} \quad (5.82)$$

und analogen Ausdrücken für $e_L^{AB}, \dots, f_{M'}^{CD}$ (diese sind bereits für die Berechnung zweiter Ableitungen vorhanden) erfolgt die Implementierung anhand von

$$\begin{aligned}
 & \langle \Phi_A \Phi_C | \nabla_1 \frac{1}{r_{12}} \nabla_1 + \nabla_2 \frac{1}{r_{12}} \nabla_2 | \Phi_B \Phi_D \rangle \\
 &= E_{AB} E_{CD} \\
 & \left(\sum_N^{n_A+n_B+2} \sum_L^{l_A+l_B} \sum_M^{m_A+m_B} \sum_{N'}^{n_C+n_D} \sum_{L'}^{l_C+l_D} \sum_{M'}^{m_C+m_D} d_N^{AB} e_L^{l_A l_B} f_M^{m_A m_B} d_{N'}^{n_C n_D} e_{L'}^{l_C l_D} f_{M'}^{m_C m_D} \right. \\
 &+ \sum_N^{n_A+n_B} \sum_L^{l_A+l_B+2} \sum_M^{m_A+m_B} \sum_{N'}^{n_C+n_D} \sum_{L'}^{l_C+l_D} \sum_{M'}^{m_C+m_D} d_N^{n_A n_B} e_L^{AB} f_M^{m_A m_B} d_{N'}^{n_C n_D} e_{L'}^{l_C l_D} f_{M'}^{m_C m_D} \\
 &+ \sum_N^{n_A+n_B} \sum_L^{l_A+l_B} \sum_M^{m_A+m_B+2} \sum_{N'}^{n_C+n_D} \sum_{L'}^{l_C+l_D} \sum_{M'}^{m_C+m_D} d_N^{n_A n_B} e_L^{l_A l_B} f_M^{AB} d_{N'}^{n_C n_D} e_{L'}^{l_C l_D} f_{M'}^{m_C m_D} \\
 &+ \sum_N^{n_A+n_B} \sum_L^{l_A+l_B} \sum_M^{m_A+m_B} \sum_{N'}^{n_C+n_D+2} \sum_{L'}^{l_C+l_D} \sum_{M'}^{m_C+m_D} d_N^{n_A n_B} e_L^{l_A l_B} f_M^{m_A m_B} d_{N'}^{CD} e_{L'}^{l_C l_D} f_{M'}^{m_C m_D} \\
 &+ \sum_N^{n_A+n_B} \sum_L^{l_A+l_B} \sum_M^{m_A+m_B} \sum_{N'}^{n_C+n_D} \sum_{L'}^{l_C+l_D+2} \sum_{M'}^{m_C+m_D} d_N^{n_A n_B} e_L^{l_A+l_B} f_M^{m_A m_B} d_{N'}^{n_C n_D} e_{L'}^{CD} f_{M'}^{m_C m_D} \\
 &+ \left. \sum_N^{n_A+n_B} \sum_L^{l_A+l_B} \sum_M^{m_A+m_B} \sum_{N'}^{n_C+n_D} \sum_{L'}^{l_C+l_D} \sum_{M'}^{m_C+m_D+2} d_N^{n_A n_B} e_L^{l_A+l_B} f_M^{m_A m_B} d_{N'}^{n_C n_D} e_{L'}^{l_C l_D} f_{M'}^{CD} \right) \\
 & R_{N+N', L+L', M+M'}. \tag{5.83}
 \end{aligned}$$

Für die Implementierung der Ableitung der Integrale werden die Ableitungen nach den Kernkoordinaten **A**, **B**, **C** und **D** benötigt.

Bei der Ableitung des Integrals (5.81) nach der Kernkoordinate A_x treten neue Entwicklungskoeffizienten d_N^{AAB} auf, welche implementiert wurden.

Die Ableitung nach der Kernkoordinate A_x beinhaltet:

$$\begin{aligned}
 & \left\langle \left(\frac{\partial \Phi_A}{\partial x_1} \right) \Phi_C \left| \nabla_1 \frac{1}{r_{12}} \nabla_1 + \nabla_2 \frac{1}{r_{12}} \nabla_2 \right| \Phi_B \Phi_D \right\rangle \tag{5.84} \\
 &= \left\langle \left(\frac{\partial^2 \Phi_A}{\partial x_1^2} \right) \Phi_C \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \left(\frac{\partial \Phi_B}{\partial x_1} \right) \Phi_D \right\rangle + \left\langle \left(\frac{\partial^2 \Phi_A}{\partial x_1 \partial y_1} \right) \Phi_C \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \left(\frac{\partial \Phi_B}{\partial y_1} \right) \Phi_D \right\rangle \\
 &+ \left\langle \left(\frac{\partial^2 \Phi_A}{\partial x_1 \partial z_1} \right) \Phi_C \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \left(\frac{\partial \Phi_B}{\partial z_1} \right) \Phi_D \right\rangle + \left\langle \left(\frac{\partial \Phi_A}{\partial x_1} \right) \left(\frac{\partial \Phi_C}{\partial x_2} \right) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_B \left(\frac{\partial \Phi_D}{\partial x_2} \right) \right\rangle \\
 &+ \left\langle \left(\frac{\partial \Phi_A}{\partial x_1} \right) \left(\frac{\partial \Phi_C}{\partial y_2} \right) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_B \left(\frac{\partial \Phi_D}{\partial y_2} \right) \right\rangle + \left\langle \left(\frac{\partial \Phi_A}{\partial x_1} \right) \left(\frac{\partial \Phi_C}{\partial z_2} \right) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi_B \left(\frac{\partial \Phi_D}{\partial z_2} \right) \right\rangle.
 \end{aligned}$$

Die Berechnung der Integrale erfolgt gemäß

$$\begin{aligned}
 & \left\langle \left(\frac{\partial^2 \Phi_A}{\partial x_1^2} \right) \Phi_C \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \left(\frac{\partial \Phi_B}{\partial x_1} \right) \Phi_D \right\rangle \\
 &= E_{AB} E_{CD} \\
 & \sum_N^{n_A+n_B+3} \sum_L^{l_A+l_B} \sum_M^{m_A+m_B} \sum_{N'}^{n_C+n_D} \sum_{L'}^{l_C+l_D} \sum_{M'}^{m_C+m_D} d_N^{\text{AAB}} e_L^{l_A l_B} f_M^{m_A m_B} d_{N'}^{n_C n_D} e_{L'}^{l_C l_D} f_{M'}^{m_C m_D} \\
 & R_{N+N', L+L', M+M'}
 \end{aligned} \tag{5.85}$$

mit den Entwicklungskoeffizienten

$$\begin{aligned}
 d_N^{\text{AAB}} &= n_A(n_A - 1)n_B d_N^{n_A-2, n_B-1} - 2\alpha_A^2(2n_A + 1)n_B d_N^{n_A, n_B-1} \\
 &+ 4\alpha_A^2 n_B d_N^{n_A+2, n_B-1} - 2\alpha_B n_A(n_A - 1) d_N^{n_A-2, n_B+1} \\
 &+ 4\alpha_A \alpha_B(2n_A + 1) d_N^{n_A, n_B+1} - 8\alpha_A^2 \alpha_B d_N^{n_A+2, n_B+1}
 \end{aligned} \tag{5.86}$$

sowie

$$\begin{aligned}
 & \left\langle \left(\frac{\partial^2 \Phi_A}{\partial x_1 \partial y_1} \right) \Phi_C \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \left(\frac{\partial \Phi_B}{\partial y_1} \right) \Phi_D \right\rangle \\
 &= E_{AB} E_{CD} \\
 & \sum_N^{n_A+n_B+1} \sum_L^{l_A+l_B+2} \sum_M^{m_A+m_B} \sum_{N'}^{n_C+n_D} \sum_{L'}^{l_C+l_D} \sum_{M'}^{m_C+m_D} d_N^{\text{A AB}} e_L^{\text{A AB}} f_M^{m_A m_B} d_{N'}^{n_C n_D} e_{L'}^{l_C l_D} f_{M'}^{m_C m_D} \\
 & R_{N+N', L+L', M+M'}
 \end{aligned} \tag{5.87}$$

mit dem bereits diskutierten Entwicklungskoeffizienten $e_L^{\text{A AB}}$ und dem Entwicklungskoeffizienten

$$d_N^{\text{A}} = n_A d_N^{n_A-1, n_B} - 2\alpha_A d_N^{n_A+1, n_B}, \tag{5.88}$$

der in den Integralableitungen für die erste Ableitung der Energie auftritt.

Eine explizite Herleitung der Entwicklungskoeffizienten d_N^{A} , $d_N^{\text{A AB}}$ und d_N^{AAB} wird aus den im Anhang A vorgestellten Ableitungen von Gaußfunktionen ersichtlich.

Desweiteren soll erwähnt werden, daß für die Ableitung nach der Kernkoordinate B_x der Entwicklungskoeffizient $d_N^{\text{A BB}}$ auftritt.

So ergibt sich das Integral

$$\begin{aligned}
 & \left\langle \left(\frac{\partial \Phi_A}{\partial x_1} \right) \Phi_C \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \left(\frac{\partial^2 \Phi_B}{\partial x_1^2} \right) \Phi_D \right\rangle \\
 &= E_{AB} E_{CD} \\
 & \sum_N^{n_A+n_B+3} \sum_L^{l_A+l_B} \sum_M^{m_A+m_B} \sum_{N'}^{n_C+n_D} \sum_{L'}^{l_C+l_D} \sum_{M'}^{m_C+m_D} d_N^{\text{ABB}} e_L^{l_A l_B} f_M^{m_A m_B} d_{N'}^{n_C n_D} e_{L'}^{l_C l_D} f_{M'}^{m_C m_D} \\
 & R_{N+N', L+L', M+M'}
 \end{aligned} \tag{5.89}$$

mit dem Entwicklungskoeffizienten

$$\begin{aligned}
 d_N^{\text{ABB}} = & n_A n_B (n_B - 1) d_N^{n_A-1, n_B-2} - 2\alpha_A n_B (n_B - 1) d_N^{n_A+1, n_B-2} \\
 & - 2\alpha_B n_A (2n_B + 1) d_N^{n_A-1, n_B} + 4\alpha_A \alpha_B n_B (2n_B + 1) d_N^{n_A+1, n_B} \quad (5.90) \\
 & + 4\alpha_B^2 n_A d_N^{n_A-1, n_B+2} - 8\alpha_A \alpha_B^2 d_N^{n_A+1, n_B+2}.
 \end{aligned}$$

Kapitel 6

Implementierung

Programme zur Berechnung von relativistischen Korrekturen zu Energie und Energiegradienten wurden im Rahmen des quantenchemischen Programmpaketes ACES2 (Mainz-Austin-Budapest Version) [121] erstellt, wobei ausgenutzt wurde, daß mit ACES2 analytische erste und zweite Ableitungen der HF-, MP2- und CC-Energie [122–127] berechnet werden können. Um die entsprechenden Korrekturen zu erhalten, müssen die „relativistischen“ Integrale und Integralableitungen berechnet werden und mit den ungestörten, beziehungsweise den gestörten Dichtematrizen kontrahiert werden (siehe Kapitel 4).

Die für die Berechnung der relativistischen Energiekorrekturen und Korrekturen der Kräfte auf die Atomkerne erforderlichen neuen Programmteile und Modifikationen in ACES2 werden im folgenden diskutiert.

6.1 Berechnung der Integrale

Die benötigten Integrale über die relativistischen Operatoren wurden im Rahmen des Integralableitungsprogramms `vdint` von ACES2 implementiert (vergleiche Kapitel 5). Die Berechnung der Eielektronenintegrale erfolgt dabei in dem Unterprogramm `onedrv.f`.

Folgende Integrale können mit der entsprechenden modifizierten Version von `vdint` berechnet werden:

$$\begin{array}{ll} h_{\mu\nu}^{\text{MV}} \text{ und } \partial h_{\mu\nu}^{\text{MV}} / \partial \mathbf{R}_K & \text{in } \text{p4int.f} \\ h_{\mu\nu}^{\text{D1}} \text{ und } \partial h_{\mu\nu}^{\text{D1}} / \partial \mathbf{R}_K & \text{in } \text{darwin.f} \\ h_{\mu\nu}^{\text{VP}} \text{ und } \partial h_{\mu\nu}^{\text{VP}} / \partial \mathbf{R}_K & \text{in } \text{dptvp1.f} \\ S_{\mu\nu}^{\text{reo}} \text{ und } \partial S_{\mu\nu}^{\text{reo}} / \partial \mathbf{R}_K & \text{in } \text{reoint.f} \end{array}$$

Für die Berechnung dieser Integrale werden zusätzliche Ableitungen der primitiven Basisfunktionen benötigt, dafür wurden die Unterprogramme `mdodc.f` und

`dptodc.f` erstellt.

Die relativistischen Energiekorrekturen werden durch die Bildung von Erwartungswerten (Kontraktion der relativistischen Integrale mit den ungestörten Dichtematrizen) erhalten:

$$\begin{aligned} \Delta E^{MV} & \text{ in } \text{averp4.f} \\ \Delta E^{D1} & \text{ in } \text{averdw.f} \\ \Delta E^{pVp1} & \text{ in } \text{averpvp.f} \\ \Delta E^{\text{reo}} & \text{ in } \text{avereo.f} \end{aligned}$$

Die Zweielektronenintegrale werden in dem Unterprogramm `twoint.f` berechnet. Für die Berechnung der D2-Korrektur ($g_{\mu\nu\rho\sigma}^{D2}$) wird `twoint.f` durch das Unterprogramm `twodarwin.f` ersetzt, während die Berechnung der pVp2-Korrektur ($g_{\mu\nu\rho\sigma}^{pVp}$) in `twodpt.f` erfolgt. Die AO-Integrale werden in allen Fällen in dem Unterprogramm `intder.f` berechnet.

Für die Berechnung des D2-Beitrags wird das von `intder.f` aufgerufene Programm `r000.f` wie in Abschnitt 5.2.3 erläutert modifiziert, was zu der neuen Routine `rx000.f` führte. Für die Berechnung des Erwartungswerts kann die vorhandene Programmstruktur unverändert genutzt werden.

Die Berechnung des Zweielektronenbeitrags der DPT erforderte umfangreiche Veränderungen der AO-Integralberechnung. Das Unterprogramm `r000.f` wurde entsprechend modifiziert, um den korrekten Vorfaktor (vergleiche Gleichung (5.54)) mit einzubeziehen. In `cint1.f` werden die Entwicklungskoeffizienten $d_N^{n_A n_B}, \dots$ mit der Hilfsfunktion $R_{N+N', L+L', M+M'}$ multipliziert und in `cint2.f` wird das erhaltene Produkt mit den Entwicklungskoeffizienten $d_N^{n_C n_D}, \dots$ multipliziert. Für die DPT-Integrale mußten diese Routinen wie folgt modifiziert werden. Für die Berechnung der Terme in den ersten drei Zeilen von Gl. (5.83) werden in `c1driv.f` die veränderten Entwicklungskoeffizienten d_N^{AB}, \dots benutzt und `c2driv.f` bleibt unverändert. Für die Terme in den letzten drei Zeilen von Gleichung (5.83) geschieht dies umgekehrt. Die Entwicklungskoeffizienten d_N^{AAB}, \dots und d_N^{ABB}, \dots für die Integralableitung $\partial g_{\mu\nu\rho\sigma}^{pVp} / \partial x$ mußten neu hergeleitet und Programme (Unterprogramme `dertaab.f` und `dertabb.f`) zu deren Berechnung erstellt werden.

6.2 Berechnung relativistischer Korrekturen zu den Kräften auf Atomkerne

Während für die Berechnung der relativistischen Korrekturen zur Energie keine Abspeicherung der relativistischen Integrale erforderlich ist, ist eine solche für die Be-

rechnung der relativistischen Beiträge auf die Atomkerne erforderlich. Für HF-SCF-Berechnungen genügt dazu die Abspeicherung der entsprechenden Fock-Matrix

$$F_{\mu\nu}^{\text{rel}} = h_{\mu\nu}^{\text{rel}} + \sum_{\rho\sigma} D_{\rho\sigma}^{\text{HF-SCF}} g_{\mu\nu\rho\sigma}^{\text{rel}}, \quad (6.1)$$

mit der dann im Modul `cphf` die CPHF-Gleichungen gelöst werden können. Für Berechnungen mit Berücksichtigungen der Elektronenkorrelation müssen hingegen auch die relativistischen Zweielektronenintegrale abgespeichert werden. Diese werden dann im Modul `sdcc` von der AO-Basis in die MO-Basis transformiert und dort für die Lösung der gestörten CC-Gleichungen benötigt. Für die geometrischen Ableitungen der relativistischen Integrale ist hingegen keine Abspeicherung erforderlich, da diese sofort nach der Berechnung mit den entsprechenden Dichtematrizen kontrahiert werden.

6.2.1 Coupled-Perturbed-Hartree-Fock-Gleichungen in der relativistischen Störungstheorie

In Abschnitt 2.4.5 wurde bereits die CPHF-Theorie für die Berechnung zweiter Ableitungen diskutiert. In dem vorliegenden Abschnitt entspricht die Störung x (für die keine Lösung der CPHF-Gleichungen erforderlich ist) den Kernkoordinaten und die Störung y (für die hingegen die CPHF-Gleichungen gelöst werden müssen) entspricht dem relativistischen Störparameter λ_{rel} .

Im Rahmen der MVD-Näherung hängen die Basisfunktionen χ_{μ} und damit auch die Überlappungsmatrix \mathbf{S} nicht von dem relativistischen Störparameter λ_{rel} ab, daher vereinfacht sich Gleichung (2.84) zu

$$\sum_{bj} A_{aibj} U_{bj}^{\lambda_{\text{rel}}} = -f_{ai}^{(\lambda_{\text{rel}})}. \quad (6.2)$$

In der DPT hingegen entspricht

$$S_{pq}^{(\lambda_{\text{rel}})} = C_{\mu p} S_{\mu\nu}^{\text{reo}} C_{\nu q} \quad (6.3)$$

und somit muß hier der Reorthonormalisierungsbeitrag berücksichtigt werden. Die entsprechenden Modifikationen im Modul `xcphf` umfassen vor allem die Transformation von F_{rel}^{λ} und S_{rel}^{λ} in der MO-Basis. Die dazu verwendeten Routinen sind `formrel.f` im Falle der MVD-Näherung und `formdpt1.f` und `formdpt2.f` im Falle von DPT.

6.2.2 Gestörte Coupled-Cluster-Wellenfunktionsparameter im Rahmen der relativistischen Störungstheorie

Für den in ACES2 implementierten asymmetrischen Ansatz für die Berechnung von zweiten Ableitungen der CC-Energie müssen die gestörten CC-Gleichungen (2.65) und die gestörten Λ -Gleichungen (2.66) für die relativistische Störung gelöst werden [126].

Die entsprechenden Modifikationen in `sdcc` umfassen hauptsächlich organisatorische Aspekte in dem Sinne, daß die korrekten gestörten Integrale bei der Lösung der gestörten Gleichungen verwendet werden. Um den Speicheraufwand etwas zu reduzieren werden im Modul `sdcc` auch partielle AO-Algorithmen benutzt. Diese stehen auch bei der Berechnung der relativistischen Korrekturen zu Energiegradienten zur Verfügung.

6.3 Flußdiagramm für die Berechnung relativistischer Energiekorrekturen und relativistischer Korrekturen zu den Kräften auf Atomkerne

In Abbildung 6.1 ist die Berechnung relativistischer Energiegradienten anhand eines Flußdiagramms dargestellt. Die Lösung der HF-SCF-Gleichungen mit den ungestörten, das heißt nichtrelativistischen AO-Integralen $h_{\mu\nu}$ und $g_{\mu\nu\rho\sigma}$ ergibt die ungestörte HF-SCF-Dichtematrix $D_{\mu\nu}^{\text{HF-SCF}}$, mit der sowohl die nichtrelativistische HF-Energie $E_{\text{HF-SCF}}$ als auch die relativistische Energiekorrektur $\Delta E_{\text{HF-SCF}}^{\text{rel}}$ berechnet werden. Entsprechend werden die CC-Energie E_{CC} und relativistische Energiekorrektur $\Delta E_{\text{CC}}^{\text{rel}}$ nach Lösung der ungestörten CC-Gleichungen (2.37) und Λ -Gleichungen (2.61) ebenfalls durch einfache Bildung von Erwartungswerten der entsprechenden Integralen mit den CC-Dichtematrizen $D_{\mu\nu}$, $\Gamma_{\mu\nu\rho\sigma}$ und $I_{\mu\nu}$ erhalten. Die gestörten HF-SCF-Dichtematrizen $\partial D_{\mu\nu}^{\text{HF-SCF}}/\partial\lambda_{\text{rel}}$ werden mit Hilfe der CPHF-Gleichung berechnet. Die gestörten CC- und Λ -Gleichungen liefern die gestörten CC-Dichtematrizen $\partial D_{\mu\nu}/\partial\lambda_{\text{rel}}$, $\partial I_{\mu\nu}/\partial\lambda_{\text{rel}}$ und $\partial\Gamma_{\mu\nu\rho\sigma}/\partial\lambda_{\text{rel}}$. Die gestörten Zweiteilchendichtematrizen $\partial\Gamma_{\mu\nu\rho\sigma}/\partial\lambda_{\text{rel}}$ und die ungestörten Zweiteilchendichtematrizen $\Gamma_{\mu\nu\rho\sigma}$ werden von der AO- in die MO-Basis transformiert. Um die relativistischen Energiegradienten zu erhalten, werden noch die Ableitungen der nichtrelativistischen Integrale $\partial h_{\mu\nu}/\partial\mathbf{R}_{\text{K}}$ und $\frac{\partial g_{\mu\nu\rho\sigma}}{\partial\mathbf{R}_{\text{K}}}$ sowie der relativistischen Integrale $\partial h_{\mu\nu}^{\text{rel}}/\partial\mathbf{R}_{\text{K}}$ und $\frac{\partial g_{\mu\nu\rho\sigma}^{\text{rel}}}{\partial\mathbf{R}_{\text{K}}}$ nach den Kernkoordinaten berechnet und diese mit den (gestörten) Dichtematrizen kontrahiert.

6.3. Flußdiagramm für die Berechnung relativistischer Energiekorrekturen und relativistischer Korrekturen zu den Kräften auf Atomkerne

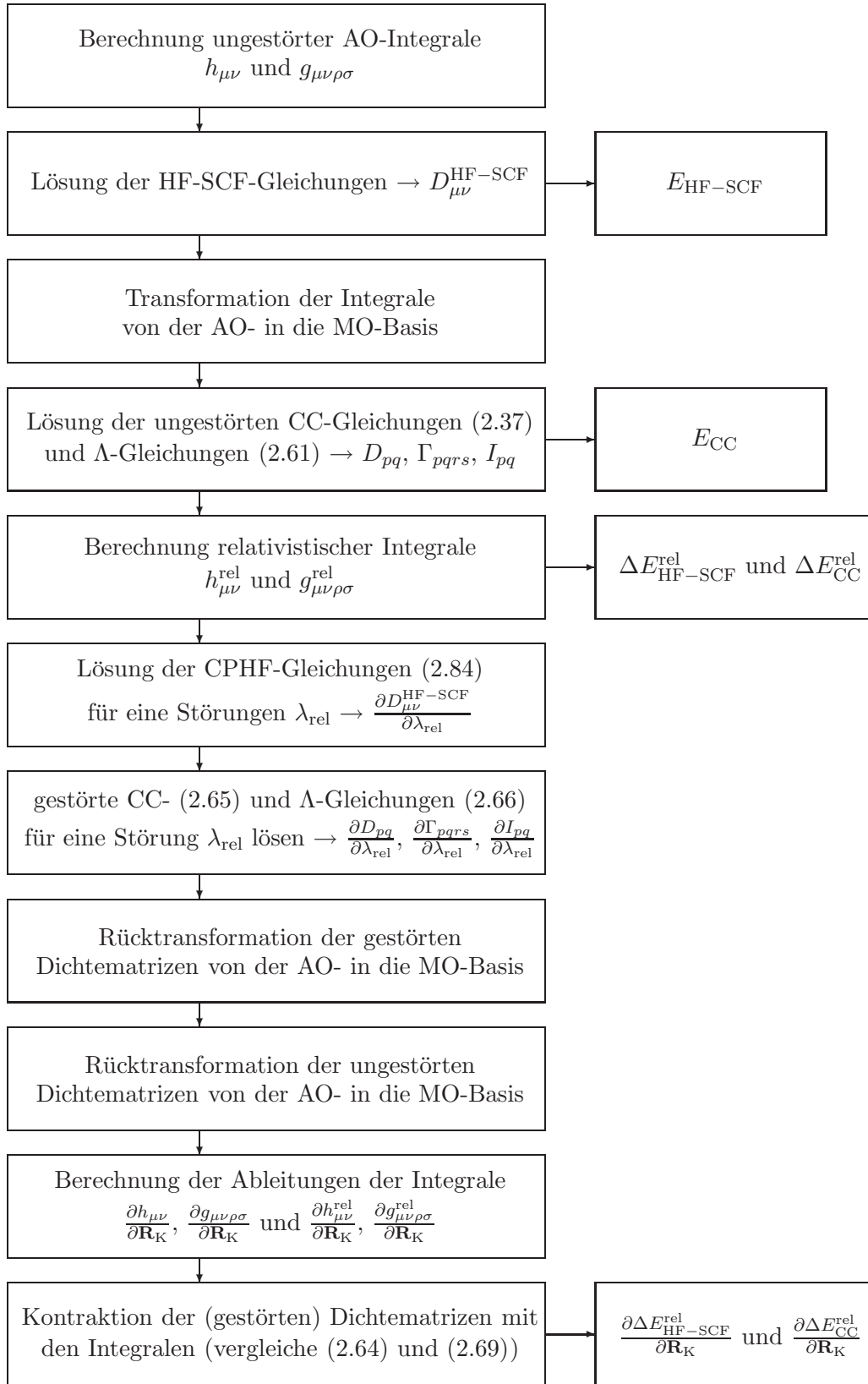


Abbildung 6.1: Flußdiagramm für die Berechnung relativistischer Energiegradienten.

Kapitel 7

Anwendungen

Im anwendungsbezogenen Teil dieser Arbeit werden die relativistischen Effekte auf Energien und Strukturparameter von Molekülen untersucht. Die relativistischen Energiebeiträge im Rahmen der MVD-Näherung und der Direkten Störungstheorie wurden in der Literatur bereits diskutiert (siehe zum Beispiel [104, 167] und dort zitierte Literatur). Dabei wird immer wieder die Frage gestellt, welche Basissätze bei der Berechnung dieser Korrekturen verwendet werden sollten. Somit wird in dieser Arbeit zunächst die Basissatzabhängigkeit untersucht, um die optimalen Anforderungen für hochgenaue Rechnungen zu ermitteln.

Die Basissatzanforderungen für die Berechnung relativistischer Korrekturen zu Strukturparametern werden ebenfalls untersucht. Die Berechnung dieser relativistischen Beiträge mündet schließlich in einem anwendungsbezogenen Projekt.

7.1 Relativistische Energiebeiträge

Anhand zweier Beispiele, Fluor- und Chlorwasserstoff, werden die einzelnen Beiträge diskutiert, insbesondere in Bezug auf ihre Basissatzabhängigkeit und ihre Größenordnung. Desweiteren werden die einzelnen Beiträge zu den relativistischen Korrekturen auf die Energien und die Bildungsenthalpien der Moleküle des HEAT-Projektes (HEAT ist das Akronym für *High-accuracy extrapolated ab initio thermochemistry*) diskutiert.

7.1.1 Basissatzabhängigkeit

Die Basissatzabhängigkeit wird für die Hierarchie der Basissätze cc-pCVXZ [169] diskutiert. Diese Basissätze sind speziell für Rechnungen konstruiert worden, die die Elektronenkorrelation berücksichtigen (cc steht für *correlation consistent*). Des-

weiteren beinhalten diese Basen steile Polarisationsfunktionen, die eine adäquate Beschreibung der Korrelationseffekte für die Elektronen in den Innerschalenorbitalen ermöglichen (C steht für *core*). Da sich relativistische Effekte besonders im kernnahen Bereich auswirken, ist es wahrscheinlich am besten, alle Elektronen in die Korrelationsbehandlung miteinzubeziehen.

Tabelle 7.1: Basissatzabhängigkeit der relativistischen Energiekorrekturen des Fluorwasserstoffmoleküls für die Basissätze cc-pCVXZ ($X = D, T, Q$ und 5) in der CCSD(T)-Näherung. Die Molekülstruktur, die in der CCSD(T)-Näherung mit dem cc-pCVQZ-Basissatz erhalten wird, wurde den Rechnungen zugrunde gelegt. Die Energiekorrekturen sind in Hartree angegeben.

X	ΔE_{MV}	ΔE_{D1}	ΔE_{D2}
D	-0,409115	0,322663	-0,004790
T	-0,411437	0,324457	-0,004692
Q	-0,417571	0,330391	-0,004617
5	-0,420324	0,333004	-0,004575

X	ΔE_{pVp1}	ΔE_{Reo}	ΔE_{pVp2}
D	-0,181786	0,053190	0,037381
T	-0,182295	0,053282	0,037401
Q	-0,182533	0,053358	0,037372
5	-0,182606	0,053395	0,037358

X	E_{HF-SCF}	$\Delta E_{CCSD(T)}$	ΔE_{MVD1}	ΔE_{MVD2}	ΔE_{DPT}
D	-100,019729	-0,250708	-0,086452	-0,091243	-0,091215
T	-100,058248	-0,341661	-0,086979	-0,091671	-0,091612
Q	-100,067848	-0,370162	-0,087180	-0,091797	-0,091803
5	-100,070495	-0,379909	-0,087320	-0,091895	-0,091853

In Tabelle 7.1 sind die relativistischen Energiekorrekturen auf dem CCSD(T)-Niveau mit den Basissätzen cc-pCVXZ angegeben. Wie auch in Abbildung 7.1 verdeutlicht, werden für die Berechnung des MVD1-Beitrags zwei Zahlen der gleichen Größenordnung voneinander abgezogen. Der MV-Beitrag ΔE_{MV} ist immer negativ und der D1-Beitrag ΔE_{D1} ist immer positiv. Beide Energiekorrekturen sind vom Betrag her etwa gleich groß, wobei der Betrag von ΔE_{D1} geringfügig kleiner ist. Der Betrag der D2-Korrektur ΔE_{D2} ist zwei Größenordnungen kleiner als ΔE_{MV} und ΔE_{D1} und

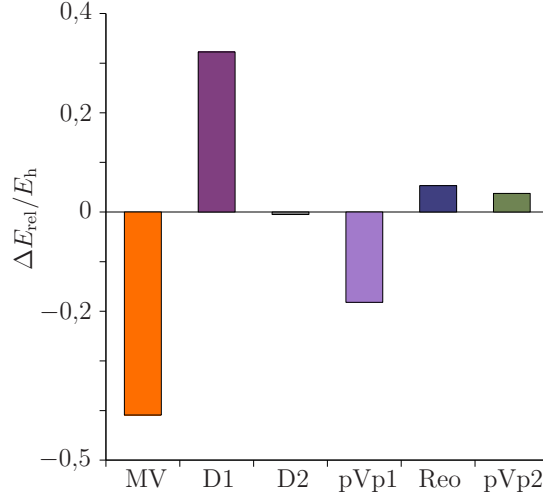


Abbildung 7.1: Größenordnung der relativistischen Energiebeiträge zur CCSD(T)-Energie des Fluorwasserstoffmoleküls (cc-pCV5Z Basissatz).

eine Größenordnung kleiner als die Summe der beiden Beiträge. ΔE_{D2} trägt immer ein negatives Vorzeichen. Die MVD1-Korrektur ΔE_{MVD1} ist damit insgesamt negativ. Die MVD2-Korrektur ΔE_{MVD2} ist in der gleichen Größenordnung wie ΔE_{MVD1} und, da ΔE_{D2} negativ ist, etwas kleiner als ΔE_{MVD1} .

Der pVp1-Beitrag ΔE_{pVp1} ist der wichtigste Beitrag zur DPT-Energiekorrektur ΔE_{DPT} und ist immer negativ. Der Reorthonormalisierungsterm ΔE_{Reo} ist dem Betrage nach eine Größenordnung kleiner als ΔE_{pVp1} und in der gleichen Größenordnung wie der pVp2-Term ΔE_{pVp2} . Die resultierende Energiekorrektur ΔE_{DPT} ist demzufolge immer negativ.

In Abbildung 7.1 wird auch deutlich, daß im Rahmen der DPT-Näherung der Zweielektronenbeitrag nicht vernachlässigbar ist. Im Gegensatz dazu ist es in der MVD-Näherung möglich, sich auf die Eielektronenterme zu beschränken, was der MVD1-Näherung entspricht. Die Energiebeiträge ΔE_{MVD2} und ΔE_{DPT} sind sich sehr ähnlich und sollten im Basissatzlimit die gleichen Energiekorrekturen ergeben.

In Tabelle 7.2 sind die relativistischen Energiekorrekturen auf dem CCSD(T)-Niveau mit den Basissätzen cc-pCVXZ für das Chlorwasserstoffmolekül angegeben. Es zeigen sich zum Fluorwasserstoffmolekül analoge Verhältnisse für die einzelnen relativistischen Energiebeiträge. Die resultierenden relativistischen Energiekorrekturen ΔE_{MVD1} , ΔE_{MVD2} und ΔE_{DPT} sind für das Chlorwasserstoffmolekül ungefähr eine Größenordnung größer als die für das Fluorwasserstoffmolekül.

Tabelle 7.2: Basissatzabhängigkeit der relativistischen Energiekorrekturen des Chlorwasserstoffmoleküls mit den Basissätzen cc-pCVXZ ($X = D, T, Q$ und 5) im Rahmen der CCSD(T)-Näherung. Die Molekülstruktur, die in der CCSD(T)-Näherung mit dem cc-pCVQZ-Basissatz erhalten wird, wurde den Rechnungen zugrunde gelegt. Die Energiekorrekturen sind in Hartree angegeben.

X	ΔE_{MV}	ΔE_{D1}	ΔE_{D2}
D	-5,853915	4,452460	-0,041451
T	-5,913583	4,509885	-0,041046
Q	-5,933170	4,527611	-0,040536
5	-5,964618	4,558391	-0,040090

X	ΔE_{pVp1}	ΔE_{Reo}	ΔE_{pVp2}
D	-2,708838	0,805609	0,460330
T	-2,711087	0,806265	0,459933
Q	-2,712369	0,806953	0,459573
5	-2,712973	0,807360	0,459428

X	E_{HF-SCF}	$\Delta E_{CCSD(T)}$	ΔE_{MVD1}	ΔE_{MVD2}	ΔE_{DPT}
D	-460,089894	-0,382180	-1,401455	-1,442906	-1,442900
T	-460,107899	-0,571207	-1,403698	-1,444744	-1,444889
Q	-460,111964	-0,648776	-1,405558	-1,446094	-1,445843
5	-460,112628	-0,680493	-1,406228	-1,446318	-1,446186

Beim Fluorwasserstoffmolekül trägt die relativistische Energiekorrektur ungefähr 0,1% zur Gesamtenergie bei, während der Beitrag der Korrelationsenergie ungefähr 0,3% ist. Hingegen beträgt beim Chlorwasserstoffmolekül der Beitrag der relativistischen Energiekorrektur ungefähr 0,3% und der Beitrag der Korrelationsenergie ungefähr 0,1% der Gesamtenergie. Damit wird ersichtlich, daß die Berücksichtigung relativistischer Effekte für Elemente höherer Ordnungszahlen wichtiger wird. Die Einelektronenbeiträge hängen stärker von Z ab als die Zweielektronenbeiträge. Somit spielen letztere bei leichten Elementen eine größere Rolle. Dies deckt sich auch mit dem Skalierungsverhalten, daß man nach der relativistischen ordnungszahlabhängigen Störungstheorie erwartet [170, 171]. Ferner erwartet man, daß die relativistischen Beiträge zu der Elektronenwechselwirkung (skalieren mit $\alpha^2 Z^3$) für schwerere Elemente in ihrer Bedeutung gegenüber den relativistischen Einelektronentermen ($\alpha^2 Z^4$) abnehmen, was sich auch hier zeigt. Demzufolge sollten die rela-

tivistischen Effekte und die Korrelationseffekte bei leichten Elementen nicht additiv sein. Bei schweren Elementen jedoch sollte eine Additivitätsannahme eine zunehmend bessere Näherung darstellen.

Dies zeigt sich auch hier in der Änderung der relativistischen Korrektur bei Berücksichtigung der Elektronenkorrelation. Bei Fluorwasserstoff beträgt die relative Änderung 0,19%, während bei Chlorwasserstoff lediglich eine relative Änderung von 0,07% auftritt. Für Bromwasserstoff (Zahlenwerte hier nicht explizit aufgeführt) ergibt sich schließlich eine relative Änderung von 0,017%.

Tabelle 7.3: Basissatzabhängigkeit der relativistischen Energiekorrekturen des Fluor- und des Chlorwasserstoffmoleküls mit den Basissätzen *cc-pCVXZ* ($X = D, T, Q$ und 5) im Rahmen der HF-SCF-Methode. Die Energiekorrekturen sind in Hartree angegeben.

X	HF		HCl	
	ΔE_{MVD2}	ΔE_{DPT}	ΔE_{MVD2}	ΔE_{DPT}
D	-0,091144	-0,091121	-1,442485	-1,442605
T	-0,091394	-0,091393	-1,444440	-1,444444
Q	-0,091601	-0,091618	-1,445151	-1,445101
5	-0,091722	-0,091684	-1,445282	-1,445347

In Tabelle 7.3 ist die Basisabhängigkeit der relativistischen Energiekorrekturen im Rahmen der HF-SCF-Methode für das Fluor- und das Chlorwasserstoffmolekül angegeben. Wie auch aus Abbildung 7.2 deutlich wird, ist die Basissatzkonvergenz für die CCSD(T)-Methode langsamer als mit der HF-SCF-Methode. Dies hängt damit zusammen, daß auch die Gesamtenergie des Moleküls bei Methoden mit Einbeziehung der Elektronenkorrelation zumeist langsamer als bei HF-SCF konvergiert.

In Abbildung 7.2 ist desweiteren ersichtlich, daß sich für die relativistische Energiekorrektur ΔE_{DPT} keine schnellere Konvergenz ergibt als für die relativistische Energiekorrektur ΔE_{MVD2} . Am deutlichsten ausgeprägt ist diese Tatsache im Fall der CCSD(T)-Energiekorrekturen.

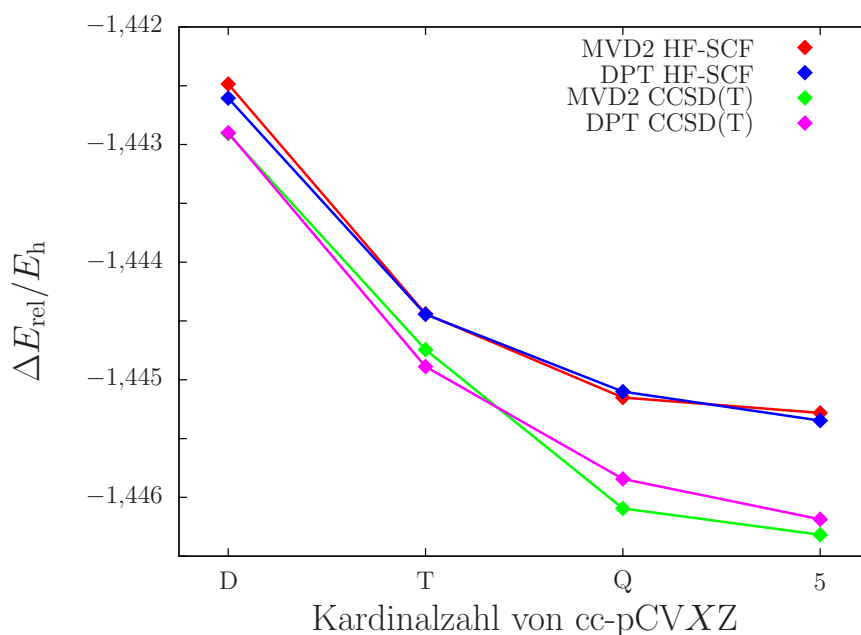


Abbildung 7.2: Basissatzkonvergenz der relativistischen Energiebeiträge ΔE_{MVD2} und ΔE_{DPT} zur HF-SCF- und zur CCSD(T)-Energie des Chlorwasserstoffmoleküls.

7.1.2 Relativistische Energiebeiträge im Rahmen thermochemischer Untersuchungen

Das Ziel des HEAT-Projektes [15, 172, 173] ist die hochgenaue Vorhersage thermochemischer Daten mit chemischer Genauigkeit (1 kJ mol^{-1} und besser).

Hochgenaue Rechnungen haben in den letzten Jahren durch die Weiterentwicklung theoretischer Methoden [33] und die höhere Leistung der zur Verfügung stehenden Computer eine bisher unerreichbare Genauigkeit erzielt [15, 174]. Desweiteren ist auch die Genauigkeit der zur Verfügung stehenden thermochemischen Daten für kleine Moleküle in den letzten Jahren dank der sogenannten *active thermochemical tables* (ATcTs) [175] deutlich verbessert worden und in den Bereich von einigen Zehntel kJ mol^{-1} (oder 10 cm^{-1}) gerückt.

Für die quantenchemische Berechnung der Energiebeiträge mit der angestrebten Genauigkeit von 1 kJ mol^{-1} und besser ist sowohl eine adäquate Beschreibung der Elektronenkorrelation als auch die Verwendung eines ausreichend guten Basissatzes essentiell [176]. Die CC-Theorie eignet sich gut zur Behandlung der Elektronenkorrelation [31–33, 177], insbesondere da es sich um ein Verfahren handelt, dessen Güte sich sukzessive durch den berücksichtigten Anregungsgrad der Wellenfunktion bis zum FCI-Limit verbessern läßt.

Tabelle 7.4: Beiträge zu den Gesamtenergien der 31 Moleküle des HEAT-Projektes [15]. Die Werte sind in Hartree angeben. Der Umrechnungsfaktor ist: $2625.4976 \text{ kJ mol}^{-1} = 1E_h$.

Spezies	$E_{\text{HF-SCF}}^{\infty}$	$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty}$	ΔE_{CCSDT}	ΔE_{CCSDTQ}	ΔE_{MVD2}	ΔE_{ZPE}	ΔE_{DBOC}	ΔE_{SO}	Total
N ₂	-108,993257	-0,549274	0,000507	-0,001457	-0,062734	0,005379	0,003982	0,000000	-109,592778
H ₂	-1,133661	-0,040911	0,000000	0,000000	-0,000014	0,009930	0,000460	0,000000	-1,164192
F ₂	-198,774570	-0,756425	0,000100	-0,001536	-0,184175	0,002094	0,005175	0,000000	-199,699623
CO	-112,790997	-0,535543	0,000097	-0,000951	-0,071754	0,004946	0,004000	0,000000	-113,385733
O ₂	-149,691925	-0,635217	0,000112	-0,001854	-0,111092	0,003643	0,004711	-0,000012	-150,425135
C ₂ H ₂	-76,855684	-0,480411	0,000223	-0,000911	-0,032182	0,026296	0,003674	0,000000	-77,336574
C	-37,693774	-0,151041	-0,000466	-0,000030	-0,016310	0,000000	0,001660	-0,000144	-37,858885
CCH	-76,183645	-0,428923	-0,001147	-0,000928	-0,032171	0,013887	0,003503	0,000000	-76,627014
CF	-137,239487	-0,551585	-0,000435	-0,000525	-0,108161	0,003004	0,004239	-0,000178	-137,887051
CH ₂	-38,941051	-0,207841	-0,000458	-0,000082	-0,016078	0,017093	0,002161	0,000000	-39,145043
CH	-38,284553	-0,194296	-0,000628	-0,000076	-0,016254	0,006473	0,002063	-0,000067	-38,486113
CH ₃	-39,581308	-0,254300	-0,000408	-0,000120	-0,016052	0,029598	0,002404	0,000000	-39,818969
CN	-92,242929	-0,477290	-0,002005	-0,001378	-0,047531	0,004722	0,003629	0,000000	-92,759535
CO ₂	-187,725719	-0,876563	0,000567	-0,001753	-0,127036	0,011594	0,006314	0,000000	-188,704787
F	-99,416800	-0,318033	-0,000199	-0,000116	-0,092107	0,000000	0,002591	-0,000574	-99,820399
HSOH	-150,852930	-0,711472	0,000227	-0,001280	-0,110795	0,026160	0,005078	0,000000	-151,638530
H ₂ O	-76,067761	-0,371594	0,000033	-0,000453	-0,055274	0,021218	0,002710	0,000000	-76,467887
H	-0,500022	0,000000	0,000000	0,000000	-0,000007	0,000000	0,000272	0,000000	-0,499757
HCN	-92,915916	-0,517656	0,000413	-0,001230	-0,047429	0,015886	0,003819	0,000000	-93,458858
HCO	-113,304223	-0,553349	-0,000125	-0,000943	-0,071567	0,012892	0,004336	0,000000	-113,908525
HF	-100,071316	-0,389256	0,000056	-0,000392	-0,091793	0,009409	0,002735	0,000000	-100,535719
HNO	-129,850244	-0,634499	0,000253	-0,001469	-0,086733	0,013681	0,004732	0,000000	-130,548995
HO ₂	-150,253106	-0,661501	-0,000447	-0,001116	-0,110933	0,014057	0,004996	0,000000	-151,001586
N	-54,404657	-0,184700	-0,000344	-0,000042	-0,031465	0,000000	0,002007	0,000000	-54,617171
NH ₂	-55,592445	-0,287829	-0,000368	-0,000224	-0,031232	0,018868	0,002564	0,000000	-55,888628
NH ₃	-56,225187	-0,339348	-0,000104	-0,000316	-0,031079	0,033956	0,002609	0,000000	-56,557435
NH	-54,986522	-0,235129	-0,000454	-0,000127	-0,031360	0,007422	0,002353	-0,000001	-55,241781
NO ₂	-204,131111	-0,955082	0,000416	-0,002896	-0,142071	0,008535	0,006733	0,000000	-205,207036
NO	-129,309786	-0,589993	-0,000094	-0,001291	-0,086861	0,004365	0,004351	-0,000275	-129,974283
O	-74,819232	-0,248562	-0,000338	-0,000078	-0,055689	0,000000	0,002366	-0,000312	-75,118615
OF	-174,211642	-0,674172	-0,000938	-0,000994	-0,147649	0,002426	0,004951	-0,000414	-175,020353
OH	-75,428343	-0,310311	-0,000289	-0,000259	-0,055498	0,008475	0,002619	-0,000297	-75,780681

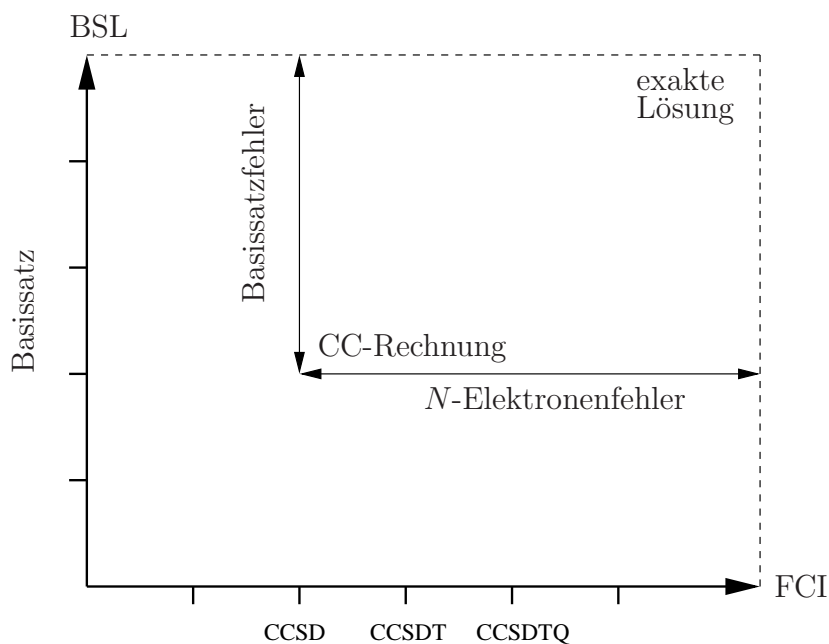


Abbildung 7.3: Darstellung des N -Elektronen- und des Basissatzfehlers einer CC-Rechnung.

Der in Abbildung 7.3 dargestellte N -Elektronenfehler einer CC-Rechnung entspricht der Differenz des zugehörigen Ergebnisses mit dem Resultat einer FCI-Rechnung unter Verwendung des gleichen Basissatzes. Der Basissatzfehler ist der Unterschied des Ergebnisses einer Rechnung zu einer fiktiven Rechnung im Basissatzlimit (BSL) mit der gleichen Methode. Die Erhöhung des Anregungsgrades der Wellenfunktion und die Vergrößerung der Basis sollte in ausgewogener Weise geschehen, um beide Fehler in der gleichen Größenordnung zu halten [176]. Desweiteren kann man auf diese Weise in den Rechnungen am ehesten von einer Fehlerkompensation profitieren. Für die angestrebte Genauigkeit von 1 kJ mol^{-1} und besser müssen mindestens Vierfachanregungen in der CC-Rechnung (CCSDTQ) berücksichtigt werden [127, 154, 178–182]. Aufgrund des Skalierungsverhaltens der CCSDTQ-Methode können jedoch keine ausreichend großen Basissätze verwendet werden. Daher werden für hochgenaue Rechnungen Ansätze verwendet, die auf der Annahme einer Additivität von Elektronenkorrelations- und Basissatzeffekten basieren [15, 174, 183]. Dabei werden Basissatz- und N -Elektronenfehler unabhängig voneinander betrachtet. Mit einem Additionsschema läßt sich die Gesamtenergie

$$E_{\text{Total}} = E(1/A) + [E(2/B) - E(1/B)] + [E(3/C) - E(2/C)] + \dots \quad (7.1)$$

als Summe von Beiträgen einer Hierarchie von Methoden (1, 2, ...), die mit adäquaten (zumeist bedeutendsten) Basissätzen (A, B, \dots) verwendet wurden,

darstellen. Somit können für die verschiedenen Beiträge unterschiedliche Basissätze verwendet werden.

Im HEAT-Protokoll [15] wird die Gesamtenergie E_{Total} als eine Summe von acht Termen dargestellt:

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{HF-SCF}}^{\infty} + \Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty} + \Delta E_{\text{CCSDT}} + \Delta E_{\text{CCSDTQ}} + \Delta E_{\text{REL}} \\ + \Delta E_{\text{DBOC}} + \Delta E_{\text{SO}} + \Delta E_{\text{ZPE}}. \quad (7.2)$$

Die Berechnungen der einzelnen Beiträge wurden an Molekülstrukturen durchgeführt, die aus CCSD(T)-Rechnungen mit den cc-pVQZ Basissätzen erhalten werden. Diese Gleichgewichtsstrukturen weichen von den experimentell erhaltenen Strukturen um weniger als 0,3 pm für Bindungslängen und 0,5° für Bindungswinkel ab [184].

Zusammen ergeben die Beiträge $E_{\text{HF-SCF}}^{\infty}$ und $\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty}$ eine Abschätzung der CCSD(T)-Energie im Basissatzlimit. Die Energiebeiträge wurden mit hierarchisch aufgebauten Basissätzen berechnet (aug-cc-pCVXZ-Basissätzen) und dann zum Basissatzlimit extrapoliert: Für die HF-SCF-Energie wird die empirische Formel von Feller [185] benutzt

$$E_{\text{HF-SCF}}^X = E_{\text{HF}}^{\infty} + a \exp(-bX), \quad (7.3)$$

wobei $E_{\text{HF-SCF}}^X$ die Energie ist, die mit dem entsprechenden aug-cc-pCVXZ-Basissatz erhalten wird. Die Parameter a , b und $E_{\text{HF-SCF}}^{\infty}$ müssen durch drei HF-SCF-Rechnungen bestimmt werden. Die extrapolierte $\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty}$ wird ganz ähnlich erhalten:

$$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^X = \Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty} + \frac{c}{X^3}. \quad (7.4)$$

Es werden zudem noch Beiträge höherer Anregungen in der CC-Wellenfunktion berücksichtigt:

$$\Delta E_{\text{CCSDT}} = E_{\text{CCSDT}}^{\text{TQ}}(\text{fc}) - E_{\text{CCSD(T)}}^{\text{TQ}}(\text{fc}) \quad (7.5)$$

und

$$\Delta E_{\text{CCSDTQ}} = E_{\text{CCSDTQ}}^{\text{cc-pVDZ}}(\text{fc}) - E_{\text{CCSDT}}^{\text{cc-pVDZ}}(\text{fc}), \quad (7.6)$$

wobei ΔE_{CCSDT} durch eine Extrapolation mit den zwei Basissätzen cc-pVTZ und cc-pVQZ in der *frozen-core* (fc) Näherung erhalten wird.

Die Beiträge ΔE_{DBOC} , ΔE_{SO} und ΔE_{ZPE} entsprechen der diagonalen Born-Oppenheimer-Korrektur [186], der Korrektur aus der Spin-Bahn-Wechselwirkung und dem Beitrag der Nullpunktsschwingungsenergie (*zero-point vibrational energy*). Auf die

Tabelle 7.5: Relativistische Energiebeiträge für die Moleküle des HEAT-Projektes (in Hartree). Die Energiekorrekturen wurden mit dem aug-cc-pCVQZ Basissatz und der CCSD(T)-Näherung berechnet.

Spezies	ΔE_{MV}	ΔE_{D1}	ΔE_{D2}	ΔE_{MVD1}	ΔE_{MVD2}
N ₂	-0,294753	0,235977	-0,003958	-0,058776	-0,062734
H ₂	-0,000082	0,000072	-0,000003	-0,000010	-0,000014
F ₂	-0,837226	0,662293	-0,009241	-0,174934	-0,184175
CO	-0,334180	0,266706	-0,004280	-0,067474	-0,071754
O ₂	-0,513583	0,408688	-0,006197	-0,104895	-0,111092
C ₂ H ₂	-0,154105	0,124258	-0,002334	-0,029847	-0,032182
C	-0,077902	0,062762	-0,001171	-0,015139	-0,016310
CCH	-0,154086	0,124243	-0,002328	-0,029843	-0,032171
CF	-0,495620	0,393249	-0,005790	-0,102370	-0,108161
CH ₂	-0,077089	0,062174	-0,001163	-0,014915	-0,016078
CH	-0,077722	0,062641	-0,001172	-0,015081	-0,016254
CH ₃	-0,077005	0,062119	-0,001166	-0,014886	-0,016052
CN	-0,224733	0,180346	-0,003144	-0,044388	-0,047532
CO ₂	-0,589659	0,470105	-0,007368	-0,119554	-0,126922
F	-0,418632	0,331140	-0,004615	-0,087492	-0,092107
HSOH	-0,512650	0,408053	-0,006198	-0,104597	-0,110795
H ₂ O	-0,255869	0,203693	-0,003098	-0,052176	-0,055274
H	-0,000032	0,000025	0,000000	-0,000007	-0,000007
HCN	-0,224346	0,180061	-0,003144	-0,044285	-0,047429
HCO	-0,333602	0,266303	-0,004268	-0,067299	-0,071567
HF	-0,417573	0,330397	-0,004617	-0,087176	-0,091793
HNO	-0,403639	0,321980	-0,005074	-0,081659	-0,086733
HO ₂	-0,513024	0,408288	-0,006197	-0,104736	-0,110933
N	-0,147812	0,118313	-0,001967	-0,029498	-0,031465
NH ₂	-0,147032	0,117771	-0,001971	-0,029261	-0,031232
NH ₃	-0,146487	0,117378	-0,001970	-0,029109	-0,031079
NH	-0,147471	0,118081	-0,001970	-0,029390	-0,031360
NO ₂	-0,659561	0,525654	-0,008164	-0,133907	-0,142071
NO	-0,404007	0,322222	-0,005077	-0,081784	-0,086861
O	-0,257288	0,204693	-0,003094	-0,052595	-0,055689
OF	-0,675428	0,535500	-0,007721	-0,139928	-0,147649
OH	-0,256647	0,204248	-0,003098	-0,052400	-0,055498

Korrekturen, die aus der Einbeziehung relativistischer Effekte resultieren, wird im folgenden näher eingegangen.

In Tabelle 7.4 werden die einzelnen Beiträge zu den Gesamtenergien der Moleküle des HEAT-Projektes aufgeführt, wie sie in Referenz [15] zu finden sind. In der Literatur finden sich die relativistischen Energiekorrekturen in der MVD1-Näherung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die MVD2-Korrektur berechnet. Diese Zahlenwerte finden sich in [172]. Die relativistischen Beiträge sind betragsmäßig besonders für die Moleküle F_2 , CO_2 , NO_2 und OF groß. Für diese Moleküle und auch einige andere rücken die relativistischen Effekte in die Größenordnung der CCSD(T)-Korrektur $\Delta E_{CCSD(T)}^\infty$. Für alle Moleküle ist ΔE_{REL} nach $\Delta E_{CCSD(T)}^\infty$ die zweitgrößte Korrektur zu der Gesamtenergie.

In Tabelle 7.5 sind die einzelnen Beiträge zu der relativistischen Energiekorrektur ΔE_{MVD2} aufgeführt. Im HEAT-Protokoll von 2004 [15] wurde der ΔE_{MVD1} -Beitrag mit dem aug-cc-pCVTZ-Basissatz berechnet. Der Unterschied zu den Korrekturen, die mit dem aug-cc-pCVQZ Basissatz berechnet wurden, beträgt ungefähr 0,0001 Hartree. Für N_2 , beispielsweise, weichen die Beiträge um 0,2% voneinander ab. Die Beiträge ΔE_{D2} sind zwar um eine Größenordnung kleiner als die ΔE_{MVD1} -Beiträge, bewegen sich allerdings auch in der Größenordnung anderer Beiträge, so zum Beispiel der ΔE_{CCSDT} und der ΔE_{CCSDTQ} -Beiträge. Somit sollten auch diese Beiträge aus dem D2-Term Berücksichtigung finden, wie es bei der Erweiterung des HEAT-Protokolls von 2006 geschah [172]. Die bisherige Diskussion bezieht sich nur auf die absoluten Beträge, die Auswirkungen auf die thermochemisch relevanten Energien wird im folgenden diskutiert.

In Tabelle 7.6 sind die Atomisierungsenergien einzelner Moleküle angegeben, die aus den Werten in Tabelle 7.4 erhalten werden können. Zusätzlich zu den Beiträgen des D2-Terms ΔE_{D2} wurden noch die Beiträge der Nullpunktsschwingungsenergie um den Beitrag ΔE_{G0} erweitert. Im HEAT-Protokoll von 2004 war es nicht möglich, die Beiträge höherer Ordnung in der CC-Wellenfunktion mit einer UHF-Wellenfunktion als Referenz zu berechnen, dies wird durch ΔE_{RU} korrigiert. Die relativistischen Korrekturen ΔE_{MVD1} sind etwas kleiner als die Korrekturen durch die Einbeziehung höherer Anregungen in die Wellenfunktion, aber etwas größer als die Korrekturen durch die DBOC-Näherung. Besonders wichtig scheint hier die Einbeziehung der Nullpunktsschwingungsenergie ΔE_{ZPE} , die in der Regel eine Größenordnung größer als die anderen Beiträge ist. Der D2-Beitrag ΔE_{D2} ist eine Größenordnung kleiner als die relativistische Korrektur ΔE_{MVD1} .

Tabelle 7.6: Beiträge zu den Atomisierungsenergien [172]. Alle Daten sind in kJ mol^{-1} angegeben.

Spezies	$E_{\text{HF-SCF}}^{\infty}$	$\Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty}$	ΔE_{CCSDT}	ΔE_{CCSDTQ}	ΔE_{MVD1}	ΔE_{ZPE}	ΔE_{DBOC}	ΔE_{SO}	ΔE_{G0}	ΔE_{RU}	ΔE_{D2}
N ₂	482,94	472,26	-3,14	3,61	-0,56	-14,12	0,08	0,00	0,00	0,00	-0,07
H ₂	350,81	107,41	0,00	0,00	-0,01	-25,97	0,22	0,00	0,10	0,00	-0,01
F ₂	-154,98	316,00	-1,31	3,42	-0,20	-5,50	0,02	-3,01	0,00	0,00	-0,03
CO	729,86	356,91	-2,37	2,21	-0,69	-12,98	0,07	-1,20	0,00	0,00	-0,04
O ₂	140,36	362,56	-2,07	4,46	-0,82	-9,56	0,06	-1,61	0,00	0,33	-0,02
C ₂ H ₂	1228,97	468,20	-3,03	2,23	-1,14	-68,93	0,50	-0,76	0,15	0,00	0,02
CCH	777,34	333,02	0,56	2,28	-1,12	-36,34	0,23	-0,76	0,13	-0,01	0,03
CH ₂	649,11	149,13	-0,02	0,14	-0,63	-45,07	0,11	-0,38	-0,13	0,00	0,02
CH	238,28	113,57	0,43	0,12	-0,18	-16,97	-0,34	-0,20	0,03	0,00	0,00
CH ₃	1017,30	271,11	-0,15	0,24	-0,72	-77,64	0,19	-0,38	0,32	0,00	0,01
CO ₂	1033,08	599,66	-4,49	4,11	-2,05	-30,40	0,20	-2,02	0,05	0,00	-0,03
HSOH	562,96	562,77	-2,37	2,95	-1,63	-68,77	0,52	-1,64	0,03	0,00	-0,03
H ₂ O	652,40	323,02	-0,97	0,99	-1,14	-55,73	0,53	-0,82	0,05	0,00	-0,01
HCO	764,53	403,66	-1,78	2,19	-1,16	-34,03	-0,10	-1,20	-0,26	0,03	-0,01
HF	405,62	187,00	-0,67	0,72	-0,84	-24,66	0,34	-1,51	0,05	0,00	-0,01
HO ₂	300,93	431,57	-0,60	2,52	-1,20	-37,05	0,02	-1,64	-0,13	0,02	-0,03
NO	225,52	411,50	-1,54	3,07	-0,83	-11,46	0,06	-0,10	0,00	0,09	-0,05
OH	286,41	162,12	-0,13	0,48	-0,54	-22,21	0,05	-0,04	0,04	0,00	-0,01

Tabelle 7.7: Bildungsenthalpien berechnet mit den HEAT-Protokollen von 2004 und 2006 (HEAT I [15] und HEAT II [172]) dargestellt im Vergleich zu den experimentellen Daten (ATcT) [175]. Die Zahlen werden in kJ mol^{-1} angegeben.

Spezies	HEAT I	HEAT II	ATcT
N_2	0,11	0,04	$0,00 \pm 0,00$
H_2	-0,40	-0,31	$0,00 \pm 0,00$
F_2	-0,22	-0,25	$0,00 \pm 0,00$
CO	-113,40	-113,44	$-113,82 \pm 0,03$
O_2	0,29	0,60	$0,00 \pm 0,00$
C_2H_2	229,17	229,33	$228,82 \pm 0,30$
CCH	563,96	564,12	$563,94 \pm 0,31$
CH_2	391,25	391,14	$390,96 \pm 0,27$
CH	592,91	592,94	$592,96 \pm 0,25$
CH_3	149,74	150,07	$149,97 \pm 0,10$
CO_2	-392,84	-392,82	$-393,11 \pm 0,01$
HSOH	-129,07	-129,06	$-129,78 \pm 0,07$
H_2O	-239,36	-239,33	$-238,91 \pm 0,03$
HCO	42,34	42,09	$41,92 \pm 0,26$
HF	-272,87	-272,82	$-272,73 \pm 0,24$
HO_2	15,15	15,01	$15,21 \pm 0,25$
NO	91,21	91,25	$90,59 \pm 0,08$
OH	36,73	36,76	$37,09 \pm 0,05$

In Tabelle 7.7 werden die Bildungsenthalpien, wie sie mit den HEAT-Protokollen von 2004 (HEAT I) und 2006 (HEAT II) erhalten werden, mit den experimentellen Daten (bestimmt über den ATcT-Ansatz) verglichen. Die Erweiterung des HEAT-Schemas in HEAT II bringt keine deutliche Verbesserung der berechneten Bildungsenthalpien. Der Grund für die verbleibenden Diskrepanzen hat wahrscheinlich mehrere Ursachen, wobei sicherlich Ungenauigkeiten in den berechneten Nullpunktschwingungsenergien einen großen Anteil haben (siehe dazu auch HEAT III [173]).

7.2 Relativistische Effekte auf Strukturparameter und Schwingungsfrequenzen

Um die relativistischen Effekte auf Gleichgewichtsstrukturen und harmonische Schwingungsfrequenzen zu erhalten, wird das in dieser Arbeit vorgestellte Verfahren zur Berechnung von relativistischen Effekten zu Kräften auf Atomkerne mittels analytischer Gradienten angewendet.

Die Untersuchungen beschränken sich im folgenden auf Moleküle, die aus Atomen der ersten bis zur dritten Zeile des Periodensystems stammen. Für diese Moleküle ist die störungstheoretische Behandlung relativistischer Effekte ausreichend. Desweiteren sind für diese Moleküle hochgenaue Rechnungen mit Methoden, welche die Elektronenkorrelation berücksichtigen, möglich.

7.2.1 Benchmark-Rechnungen

Die Untersuchung wird mit einer Analyse der Basissatzabhängigkeit der relativistischen Korrekturen für die Moleküle Fluor-, Chlor- und Bromwasserstoff begonnen. Ausgehend davon werden geeignete Basissätze identifiziert, um die relativistischen Korrekturen auf Gleichgewichtsstrukturen und harmonischen Schwingungsfrequenzen größerer Moleküle mit mehreren Freiheitsgraden zu ermitteln.

Es sei noch erwähnt, daß sich diese Studie ausschließlich mit den relativistischen Korrekturen und nicht mit den eigentlichen, mit dem Experiment vergleichbaren, Werten auseinandersetzt. Die erhaltenen Korrekturen sollen in entsprechende Additionsschemata [187] einfließen, um molekulare Eigenschaften mit hoher Genauigkeit vorherzusagen.

Basissatzkonvergenz für die Berechnung von relativistischen Korrekturen auf Bindungslängen

In Tabelle 7.8 sind die relativistischen Korrekturen Δr_{MVD1} und Δr_{MVD2} für verschiedene Basissätze in den HF-SCF- und CCSD(T)-Rechnungen für Fluor-, Chlor- und Bromwasserstoff angegeben. Für das Fluorwasserstoff konvergieren die konventionellen cc-pVXZ- und cc-pCVXZ-Basissätze [42, 169] für die HF-SCF-Rechnung zu $-0,001$ pm für Δr_{MVD1} und $-0,003$ pm für Δr_{MVD2} .

Die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation im Rahmen der CCSD(T)-Methode führt im Gegensatz zu den HF-SCF-Ergebnissen zu einer Verlängerung der Bindung um $0,004$ pm für Δr_{MVD1} und $0,003$ pm für Δr_{MVD2} . Im allgemeinen erwartet man eine Verkürzung der Bindung durch die Einbeziehung relativistischer Effekte [5]. Offensichtlich ist der Effekt der Elektronenkorrelation auf die relativistischen

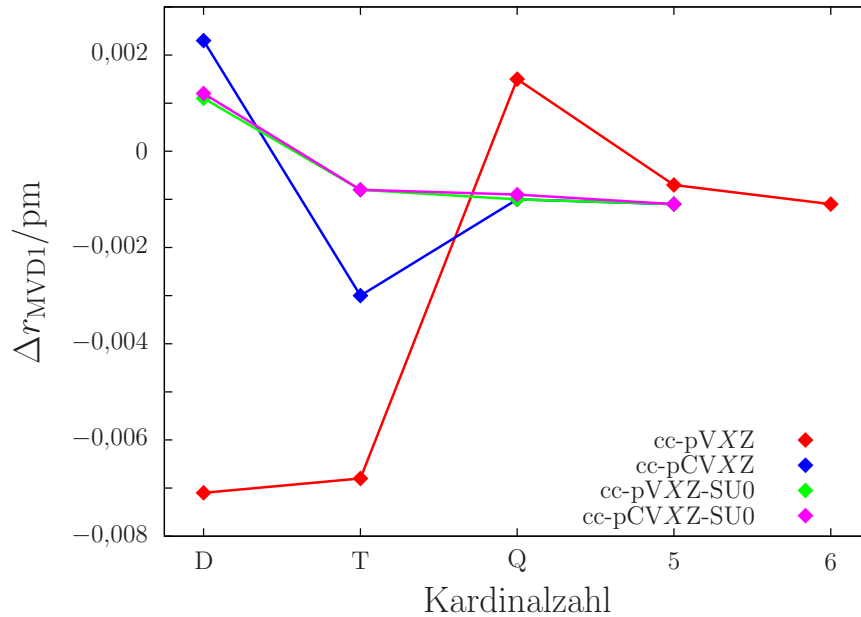


Abbildung 7.4: Basissatzabhängigkeit der relativistischen Korrektur Δr_{MVD1} zur Bindungslänge des Fluorwasserstoffmoleküls auf dem HF-SCF-Niveau. (Änderung der Bindungslänge bezogen auf den nichtrelativistischen Wert, angegeben in pm).

Korrekturen so stark, daß zumindest im Fluorwasserstoffmolekül bei den CCSD(T)-Rechnungen eine Verlängerung der Bindung auftritt.

Die cc-pCVXZ-Basissätze führen zu einer schnelleren Basissatzkonvergenz im Falle des Fluorwasserstoffs, da hier eine bessere Beschreibung der kernnahen Elektronen möglich ist, wie sie gerade für die relativistischen Effekte wichtig ist. Dies wird auch in Abbildung 7.4 deutlich. Für das Chlorwasserstoffmolekül wird ein ähnliches Verhalten beobachtet. Jedoch kann hier keine Aussage über die tatsächliche Größe der relativistischen Effekte getroffen werden, da die Verwendung der cc-pVXZ und cc-pCVXZ-Basen mit $X = D, T, Q$ und 5 nicht ausreicht, um hinreichend konvergierte Werte zu erhalten. Daher wurde für dieses Molekül eine Analyse der Einzelbeiträge der relativistischen Korrekturen vorgenommen, um Aufschluß über die Basissatzanforderungen der einzelnen Beiträge zu erhalten. Insbesondere das Vorhandensein der δ -Distribution im D1-Term scheint für eine schlechte Basissatzkonvergenz verantwortlich zu sein, wie auch von dem mathematisch verwandten *Fermi-contact*-Term, der für die Berechnung der indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten benötigt wird, bekannt ist [188, 189]. In Referenz [189] werden die modifizierten Basissätze cc-pCVXZ-SU n ($n = 0, 1, \dots$) für die Berechnung der indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten vorgeschlagen. Für die cc-pCVXZ-SU0-Basen wer-

Tabelle 7.8: Basissatzabhängigkeit der relativistischen Korrekturen zu den Bindungslängen der Hydrogenhalogenide. Die Korrekturen sind in pm angegeben.

Basis	HF-SCF			CCSD(T)		
	r_{nr}	Δr_{MVD1}	Δr_{MVD2}	r_{nr}	Δr_{MVD1}	Δr_{MVD2}
HF						
cc-pVDZ	90,1486	-0,0071	-0,0088	91,9589	0,0009	-0,0006
cc-pVTZ	89,7942	-0,0068	-0,0085	91,6184	0,0018	0,0011
cc-pVQZ	89,6895	0,0015	-0,0001	91,5167	0,0059	0,0048
cc-pV5Z	89,6954	-0,0007	-0,0023	91,5463	0,0039	0,0029
cc-pV6Z	89,6985	-0,0011	-0,0027	91,6044	0,0039	0,0030
cc-pCVDZ	90,1415	0,0023	0,0008	91,9463	0,0090	0,0075
cc-pCVTZ	89,7985	-0,0030	-0,0045	91,6694	0,0029	0,0015
cc-pCVQZ	89,6873	-0,0010	-0,0025	91,5768	0,0045	0,0032
cc-pCV5Z	89,6930	-0,0011	-0,0027	91,6188	0,0043	0,0030
HCl						
cc-pVDZ	127,7037	-0,0257	-0,0284	128,8564	-0,0075	-0,0096
cc-pVTZ	126,6710	-0,0569	-0,0600	127,5232	-0,0421	-0,0446
cc-pVQZ	126,4986	-0,0610	-0,0642	127,5390	-0,0387	-0,0412
cc-pV5Z	126,4112	-0,0280	-0,0307	127,0439	-0,0072	-0,0071
cc-pCVDZ	127,6750	0,0058	0,0037	128,8060	0,0196	0,0182
cc-pCVTZ	126,4832	-0,0167	-0,0192	127,3530	-0,0024	-0,0041
cc-pCVQZ	126,3985	-0,0168	-0,0192	127,3576	-0,0039	-0,0056
cc-pCV5Z	126,3830	-0,0194	-0,0219	127,3568	-0,0072	-0,0090
HBr						
cc-pVDZ	140,9049	-0,3154	-0,3223	142,3014	-0,2291	-0,2348
cc-pVTZ	140,3654	-0,4338	-0,4420	140,8962	-0,4218	-0,4287
cc-pVQZ	140,3497	-0,3508	-0,3582	140,7926	-0,3383	-0,3447
cc-pV5Z	140,3400	-0,3403	-0,3475	140,5416	-0,3000	-0,3057
cc-pCVTZ	140,3179	-0,3779	-0,3848	141,3524	-0,3097	-0,3155
cc-pCVQZ	140,4215	-0,2638	-0,2702	141,3619	-0,2183	-0,2223

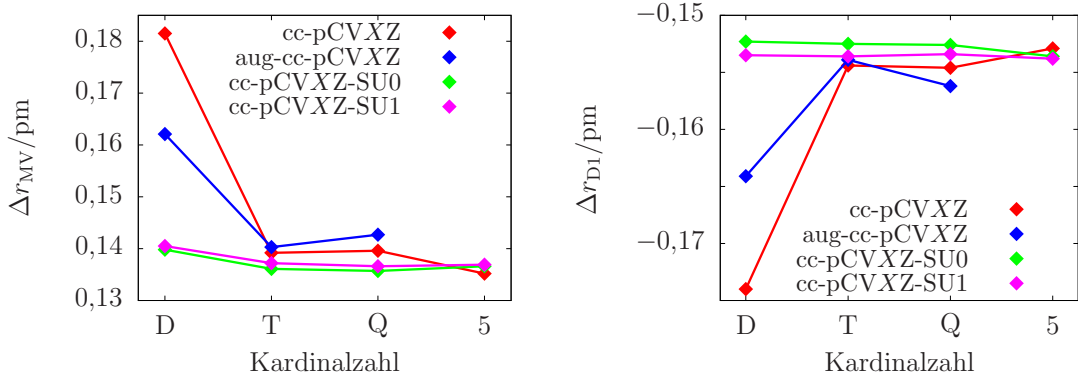


Abbildung 7.5: Vergleich der Basissatzabhängigkeit der relativistischen Korrekturen Δr_{MV} und Δr_{D1} zur Bindungslänge des Chlorwasserstoffmoleküls auf dem HF-SCF-Niveau.

den die kontrahierten s-Funktionen des cc-pCVXZ-Basissatzes durch die unkontrahierten s-Funktionen des cc-pVXZ-Basissatzes ersetzt. Die Verwendung der unkontrahierten s-Funktionen des cc-pCVXZ-Basissatzes führt zu linearen Abhängigkeiten in den Rechnungen und kann daher nicht empfohlen werden. Desweiteren wurde auch der Einfluß zusätzlicher steiler s-Funktionen auf die Basissatzabhängigkeit überprüft. Die zugehörigen Koeffizienten wurden durch Annahme einer einfachen geometrischen Reihe [19] aus dem größten und dem zweitgrößten der vorhandenen Koeffizienten erhalten:

$$\alpha_{\text{neu}} = \left(\frac{\alpha_{\text{größter}}}{\alpha_{\text{zweitgrößter}}} \right) \alpha_{\text{größter}}. \quad (7.7)$$

Die Basissatzabhängigkeit der Einzelbeiträge Δr_{MV} und Δr_{D1} zur Bindungslänge des Chlorwasserstoffs ist in Tabelle 7.9 ersichtlich. Allerdings ist hier anzumerken, daß die Gesamtkorrektur Δr_{MVD1} nicht der Summe der Einzelbeiträge entspricht. In Abbildung 7.5 ist die Basissatzabhängigkeit der Einzelbeiträge Δr_{MV} und Δr_{D1} zur Bindungslänge des Chlorwasserstoffmoleküls für die Basissätze cc-pCVXZ, aug-cc-pVXZ, cc-pCVXZ-SU0 und cc-pCVXZ-SU1 (im Rahmen von HF-SCF-Rechnungen) graphisch dargestellt.

Zunächst ist auffällig, daß sich die Basissatzabhängigkeit der beiden Einzelbeiträge kaum voneinander unterscheidet. Desweiteren läßt sich feststellen, daß die Basissätze cc-pCVXZ-SU0 und cc-pCVXZ-SU1 eine viel schnellere Basissatzkonvergenz als die anderen Basissätze liefern. Der Unterschied zwischen cc-pCVXZ-SU0 und cc-pCVXZ-SU1 ist hingegen marginal. Tatsächlich konvergiert der cc-pCVXZ-SU1 für den D1-Beitrag etwas schneller. Der Unterschied ist allerdings so gering, daß die Verwendung der cc-pCVXZ-SU0-Basissätze in der Regel ausreicht.

Tabelle 7.9: Basissatzabhängigkeit der einzelnen Beiträge zur relativistischen Korrektur Δr_{MVD1} zu der Bindungslänge des Chlorwasserstoffmoleküls. Die Korrekturen sind in pm angegeben.

Basis	HF-SCF			CCSD(T)		
	r_{nr}	Δr_{MV}	Δr_{D1}	r_{nr}	Δr_{MV}	Δr_{D1}
cc-pVDZ	127,7295	0,1157	-0,1403	128,8564	0,1604	-0,1662
cc-pVTZ	126,7279	0,0651	-0,1208	127,5232	0,1075	-0,1479
cc-pVQZ	126,5596	0,0517	-0,1117	127,5390	0,1112	-0,1481
cc-pV5Z	126,4392	0,1078	-0,1343	127,0439	0,1661	-0,1707
cc-pCVDZ	127,6692	0,1815	-0,1740	128,8060	0,2203	-0,1983
cc-pCVTZ	126,5000	0,1392	-0,1544	127,3530	0,1833	-0,1834
cc-pCVQZ	126,4152	0,1396	-0,1546	127,3576	0,1812	-0,1826
cc-pCV5Z	126,4024	0,1352	-0,1529	127,3568	0,1758	-0,1806
cc-pwCVDZ	127,2844	0,1790	-0,1734			
cc-pwCVTZ	126,4116	0,1423	-0,1557			
cc-pwCVQZ	126,4134	0,1369	-0,1532			
cc-aug-pVDZ	127,7171	0,0727	-0,1187			
cc-aug-pVTZ	126,7443	0,0823	-0,1249			
cc-aug-pVQZ	126,5663	0,0589	-0,1161			
cc-aug-pV5Z	126,4398	0,1049	-0,1324			
cc-aug-pCVDZ	127,6487	0,1621	-0,1641			
cc-aug-pCVTZ	126,5163	0,1403	-0,1539			
cc-aug-pCVQZ	126,4197	0,1427	-0,1562			
cc-pCVDZ-SU0	127,4549	0,1398	-0,1523	128,3929	0,1789	-0,1765
cc-pCVTZ-SU0	126,4992	0,1361	-0,1525	127,2697	0,1796	-0,1809
cc-pCVQZ-SU0	126,4162	0,1357	-0,1526	127,3551	0,1770	-0,1804
cc-pCV5Z-SU0	126,4018	0,1366	-0,1536	127,3526	0,1771	-0,1812
cc-pCVDZ-SU1	127,4081	0,1405	-0,1535	128,3508	0,1817	-0,1791
cc-pCVTZ-SU1	126,4899	0,1372	-0,1536	127,2595	0,1809	-0,1822
cc-pCVQZ-SU1	126,4135	0,1366	-0,1534	127,3526	0,1781	-0,1814
cc-pCV5Z-SU1	126,4015	0,1369	-0,1538	127,3524	0,1774	-0,1816

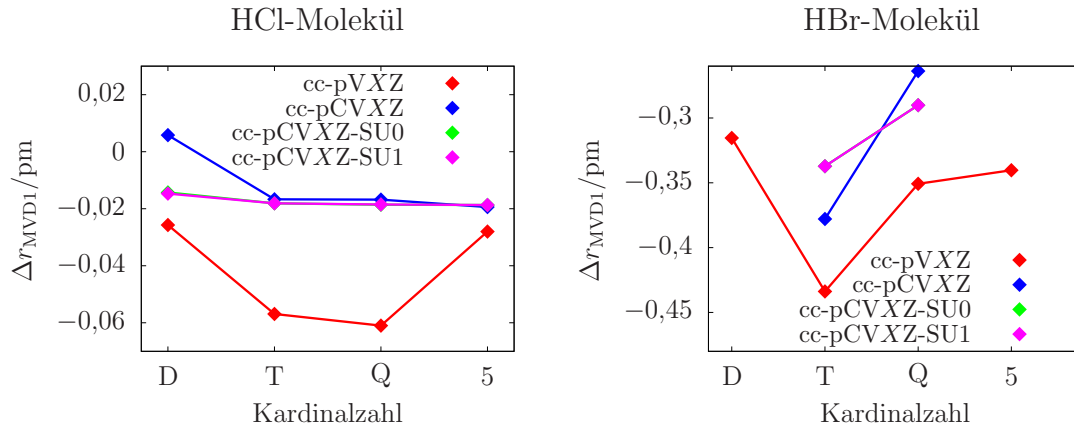


Abbildung 7.6: Basissatzabhängigkeit der relativistischen Korrektur Δr_{MVD1} zur Bindungslänge des Chlorwasserstoffmoleküls und des Bromwasserstoffmoleküls auf dem HF-SCF-Niveau.

In Abbildung 7.6 wird die Basissatzabhängigkeit der Δr_{MVD1} -Korrektur zur Bindungslänge des Chlorwasserstoffmoleküls und des Bromwasserstoffmoleküls auf dem HF-SCF-Niveau veranschaulicht. Die Verwendung des cc-pCVXZ-SU0-Basissatzes ist für beide Moleküle ausreichend und führt zu einer schnelleren Basissatzkonvergenz. Die Berücksichtigung weiterer steiler Funktionen bringt für beide Moleküle keine Vorteile. Offensichtlich ist jedoch vor allem für diese beiden Moleküle, daß durch die Einbeziehung der kernnahen Funktionen die cc-pCVXZ-Basissätze zu einer schnelleren Basissatzkonvergenz als die cc-pVXZ-Basen führen. In Tabelle 7.10 sind die relativistischen Korrekturen Δr_{MVD1} und Δr_{MVD2} für HF, HCl und HBr für die Basissätze cc-pCVXZ-SU0 und cc-pCVXZ-SU1 gegenübergestellt. Die cc-pCVXZ-SU n -Basissätze bieten durch die unkontrahierten s-Funktionen eine größere Flexibilität als die cc-pCVXZ-Basissätze. Realistische Vorhersagen für die relativistischen Korrekturen können also schon mit dem cc-pCVTZ-SU0 Basissatz getroffen werden. Werte nahe dem Basissatzlimit werden mit dem cc-pCVQZ-SU0-Basissatz erhalten. Im Gegensatz zur Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten [189] führt die Hinzunahme weiterer steiler s-Funktionen zu keinem signifikanten Vorteil (siehe Tabelle 7.10). Für die Berechnung der Spin-Spin-Kopplungskonstanten muß die Spindichte am Kernort genau bestimmt werden. Dies ist offensichtlich schwieriger als die akkurate Beschreibung der Elektronendichte am Kernort, wie sie für die Berechnung des D1-Terms benötigt wird. Mit Hilfe der cc-pCVXZ-SU0-Basissätze ist nun eine Aussage über die Größenordnung der relativistischen Effekte auf die Bindungslänge des Chlorwasserstoffmoleküls möglich. Für Chlorwasserstoff konvergieren die HF-SCF-Rechnungen zu einem Wert von $-0,019$ pm für den MVD1-Beitrag und $-0,021$ pm für den MVD2-Beitrag. Die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation im Rah-

Tabelle 7.10: Basissatzabhängigkeit der relativistischen Korrekturen zu den Bindungslängen der Hydrogenhalogenide für die Basissätze cc-pCVXZ-SU0 und cc-pCVXZ-SU1. Die Bindungslängen und die relativistischen Korrekturen sind in pm angegeben.

Basis	HF-SCF			CCSD(T)		
	r_{nr}	Δr_{MVD1}	Δr_{MVD2}	r_{nr}	Δr_{MVD1}	Δr_{MVD2}
HF						
cc-pCVDZ-SU0	89,6160	0,0011	-0,0004	91,2163	0,0075	0,0061
cc-pCVTZ-SU0	89,8009	-0,0008	-0,0024	91,6475	0,0050	0,0036
cc-pCVQZ-SU0	89,6889	-0,0010	-0,0025	91,5701	0,0045	0,0032
cc-pCV5Z-SU0	89,6943	-0,0011	-0,0027	91,6175	0,0043	0,0030
cc-pCVDZ-SU1	89,5763	0,0012	-0,0003	91,2163	-0,0306	-0,0320
cc-pCVTZ-SU1	89,7912	-0,0008	-0,0023	91,6377	0,0050	0,0036
cc-pCVQZ-SU1	89,6866	-0,0009	-0,0025	91,5678	0,0045	0,0032
cc-pCV5Z-SU1	89,6941	-0,0011	-0,0027	91,6173	0,0043	0,0030
HCl						
cc-pCVDZ-SU0	127,4549	-0,0143	-0,0165	128,3929	0,0001	-0,0017
cc-pCVTZ-SU0	126,4992	-0,0181	-0,0205	127,2697	-0,0037	-0,0056
cc-pCVQZ-SU0	126,4162	-0,0186	-0,0210	127,3551	-0,0058	-0,0076
cc-pCV5Z-SU0	126,4018	-0,0187	-0,0212	127,3526	-0,0066	-0,0084
cc-pCVDZ-SU1	127,4081	-0,0147	-0,0169	128,3508	0,0003	-0,0015
cc-pCVTZ-SU1	126,4899	-0,0181	-0,0206	127,2595	-0,0037	-0,0055
cc-pCVQZ-SU1	126,4135	-0,0185	-0,0210	127,3526	-0,0057	-0,0076
cc-pCV5Z-SU1	126,4015	-0,0187	-0,0212	127,3524	-0,0066	-0,0084
HBr						
cc-pCVTZ-SU0	140,8048	-0,3372	-0,3444	140,9081	-0,2790	-0,2848
cc-pCVQZ-SU0	140,6846	-0,2901	-0,2965	141,3720	-0,2414	-0,2462
cc-pCVTZ-SU1	140,7954	-0,3372	-0,3444	140,8985	-0,2790	-0,2848
cc-pCVQZ-SU1	140,6820	-0,2901	-0,2964	141,3694	-0,2413	-0,2461

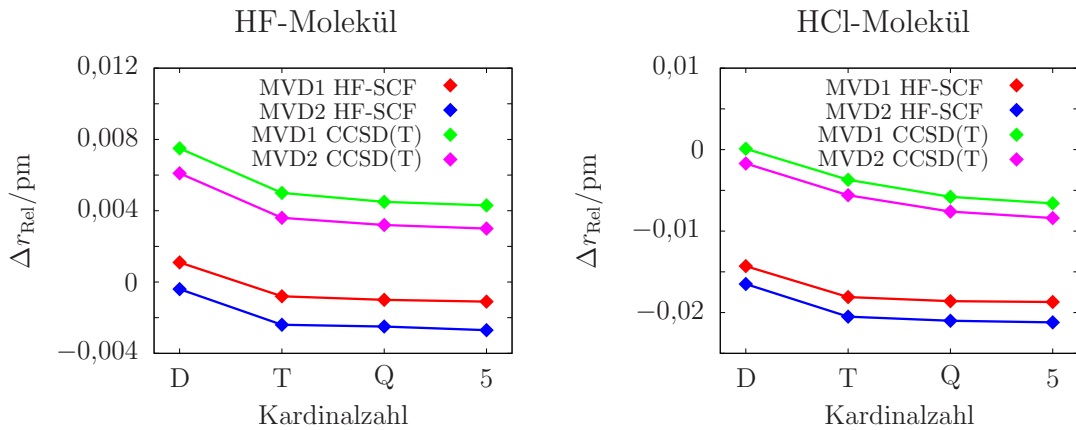


Abbildung 7.7: Vergleich der Basissatzabhängigkeit der relativistischen Korrekturen Δr_{MVD1} und Δr_{MVD2} zur Bindungslänge des Fluor- und des Chlorwasserstoffmoleküls auf HF-SCF- und CCSD(T)-Niveau mit den Basissätzen cc-pCVXZ-SU0.

men der CCSD(T)-Methode führt zu einer Verkürzung der Bindung um $-0,007$ pm für den MVD1-Beitrag und $-0,008$ pm für den MVD2-Beitrag. Im Gegensatz zu Fluorwasserstoff, wo eine Bindungsverlängerung beobachtet wird, führt für das Chlorwasserstoffmolekül auch die gleichzeitige Berücksichtigung der Elektronenkorrelation und relativistischer Effekte zu einer Bindungsverkürzung. Dennoch wird auch hier deutlich, daß Effekte durch die Elektronenkorrelation und relativistische Effekte nicht additiv sind. Am ehesten findet man Additivität von relativistischen und Elektronenkorrelationseffekten bei Bromwasserstoff.

Abbildung 7.7 demonstriert die etwas langsamere Konvergenz der relativistischen Korrektur zur Bindungslänge zum Basissatzlimit in den CCSD(T)-Rechnungen im Vergleich zu den HF-SCF-Rechnungen. Hinsichtlich der D2-Korrektur zeigt sich, daß diese wenig abhängig vom Basissatz ist. Die Differenz zwischen Δr_{MVD1} und Δr_{MVD2} im Fluorwasserstoffmolekül ist $0,0016$ pm für die HF-SCF-Rechnung und ungefähr $0,0013$ pm für die CCSD(T)-Rechnung. Für das Chlorwasserstoffmolekül beträgt die Differenz $0,0025$ pm für die HF-SCF-Rechnung und $0,0018$ pm für die CCSD(T)-Rechnung. Für HBr läßt sich anhand der durchgeführten Rechnungen die relativistische Korrektur nur mit einer Genauigkeit von $0,01$ pm abschätzen. Für die HF-SCF-Rechnung ergibt sich eine Bindungsverkürzung von $-0,29$ pm im Falle des MVD1-Ansatzes und $-0,30$ pm wenn die D2-Korrektur hinzugenommen wird. Die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation reduziert die Effekte auf $-0,24$ pm für den MVD1-Beitrag und $-0,25$ pm für den MVD2-Beitrag.

Die Größe der relativistischen Effekte auf den Bindungsabstand nimmt im Rahmen der HF-SCF-Methode für jede Reihe im Periodensystem um etwa eine Größenord-

nung zu. Für die Rechnungen mit Elektronenkorrelation ist die Situation etwas komplizierter, da man sowohl Bindungsverlängerung wie -verkürzung beobachtet und ein allgemeiner Trend schwerer zu identifizieren ist. Allerdings sind auch die relativistischen Effekte für Bromwasserstoff am größten.

Basissatzabhängigkeit relativistischer Korrekturen zu harmonischen Schwingungsfrequenzen

In Tabelle 7.11 sind die relativistischen Korrekturen zu den harmonischen Schwingungsfrequenzen für die Hydrogenhalogenide zusammengestellt, wie sie in Rechnungen mit verschiedenen Basissätzen erhalten werden. Die jeweiligen Frequenzen wurden an den entsprechenden optimierten Gleichgewichtsstrukturen bestimmt. Für die Berechnung der relativistischen Korrekturen werden zweite Ableitungen der relativistischen Energiekorrektur nach den Kernkoordinaten benötigt, was dritten Ableitungen der Gesamtenergie entspricht. Die relativistischen Korrekturen zur Kraftkonstantenmatrix wurden numerisch ausgehend von den analytisch berechneten relativistischen Beiträgen zu den Kräften ermittelt. Auch hier wird die Konvergenz zum Basissatzlimit durch die Verwendung der cc-pCVXZ-SU0-Basissätze beschleunigt, wenn auch der Effekt hier nicht so groß ist wie bei der Berechnung der relativistischen Korrekturen zur Bindungslänge. Zudem wird auch hier eine stärkere Basissatzabhängigkeit für die Rechnungen mit Berücksichtigung der Elektronenkorrelation beobachtet.

Die harmonischen Schwingungswellenzahlen werden durch die Einbeziehung relativistischer Effekte immer kleiner. Dies ist insofern bemerkenswert als eine Verkürzung der Bindung gewöhnlich mit einer Erhöhung der Schwingungsfrequenz einhergeht. Die relativistischen Korrekturen betragen $-2,2 \text{ cm}^{-1}$ ($-2,8 \text{ cm}^{-1}$ für CCSD(T)) für Fluorwasserstoff, $-3,3 \text{ cm}^{-1}$ ($-4,3 \text{ cm}^{-1}$) für Chlorwasserstoff und $-6,9 \text{ cm}^{-1}$ ($-9,9 \text{ cm}^{-1}$) für Bromwasserstoff. Sie sind damit größer als eine Wellenzahl und müssen daher, wenn man spektroskopische Genauigkeit in den Vorhersagen erreichen will, berücksichtigt werden. Erwartungsgemäß nehmen die relativistischen Korrekturen mit der Ordnungszahl der Halogenatome zu. Somit ergibt sich für Fluorwasserstoff eine Abnahme der Frequenz von 0,05% (0,07% CCSD(T)) für Chlorwasserstoff von 0,10% (0,14% CCSD(T)) und für Bromwasserstoff von 0,25% (0,37% CCSD(T)).

7.2. Relativistische Effekte auf Strukturparameter und Schwingungsfrequenzen

Tabelle 7.11: Basissatzabhängigkeit der relativistischen Beiträge zu den harmonischen Schwingungswellenzahlen (in cm^{-1}) der Hydrogenhalogenide berechnet auf HF-SCF- und CCSD(T)-Niveau.

Basis	HF-SCF			CCSD(T)		
	nr	MVD1	MVD2	nr	MVD1	MVD2
HF						
cc-pCVDZ	4440,6	-2,8	-2,7	4151,9	-3,6	-3,6
cc-pCVTZ	4480,7	-2,4	-2,4	4178,0	-3,2	-3,1
cc-pCVQZ	4477,9	-2,2	-2,1	4166,3	-2,8	-2,8
cc-pCV5Z	4475,1	-2,2	-2,1	4155,2	-2,8	-2,8
cc-pCVDZ-SU0	4486,3	-2,4	-2,4	4207,0	-3,3	-3,2
cc-pCVTZ-SU0	4479,8	-2,2	-2,2	4182,0	-2,9	-2,9
cc-pCVQZ-SU0	4477,5	-2,2	-2,1	4166,2	-2,8	-2,8
cc-pCV5Z-SU0	4475,1	-2,2	-2,1	4155,3	-2,8	-2,8
HCl						
cc-pCVDZ	3150,6	-3,4	-3,4	3028,2	-4,4	-4,4
cc-pCVTZ	3142,9	-3,0	-3,0	3012,3	-4,0	-4,1
cc-pCVQZ	3143,6	-3,5	-3,5	3007,0	-4,4	-4,4
cc-pCV5Z	3143,1	-3,3	-3,3	3004,7	-4,2	-4,2
cc-pCVDZ-SU0	3146,4	-3,5	-3,5	3027,3	-4,5	-4,5
cc-pCVTZ-SU0	3142,4	-3,3	-3,3	3018,1	-4,4	-4,4
cc-pCVQZ-SU0	3143,5	-3,3	-3,3	3007,1	-4,3	-4,3
cc-pCV5Z-SU0	3143,2	-3,3	-3,3	3004,8	-4,2	-4,3
HBr						
cc-pCVTZ	2795,4	-4,9	-4,9	2678,1	-8,6	-8,6
cc-pCVQZ	2795,5	-8,2	-8,1	2675,1	-11,1	-11,2
cc-pCVTZ-SU0	2793,2	-5,2	-5,2	2706,1	-8,0	-8,0
cc-pCVQZ-SU0	2795,6	-6,9	-6,9	2675,2	-9,9	-9,9

Relativistische Korrekturen zu Bindungslängen im Rahmen der Direkten Störungstheorie

In Tabelle 7.12 werden die relativistischen Korrekturen Δr_{MVD2} und Δr_{DPT} für die verschiedenen Basissätze miteinander verglichen. Da im Basissatzlimit die Differenz der beiden Beiträge gegen Null gehen sollte, ist diese ein gutes Maß für die Güte des jeweiligen Basissatzes.

Tabelle 7.12: Basissatzabhängigkeit der relativistischen Korrekturen Δr_{MVD2} und Δr_{DPT} zu den Bindungslängen (in pm) der Hydrogenhalogenide.

Basis	HF-SCF			CCSD(T)		
	Δr_{MVD2}	Δr_{DPT}	Differenz	Δr_{MVD2}	Δr_{DPT}	Differenz
HF						
cc-pCVDZ	0,0008	-0,0004	0,0012	0,0075	0,0062	0,0013
cc-pCVTZ	-0,0045	-0,0030	-0,0016	0,0015	0,0030	-0,0015
cc-pCVQZ	-0,0025	-0,0025	0,0000	0,0032	0,0032	0,0000
cc-pCV5Z	-0,0027	-0,0027	0,0000	0,0030	0,0030	0,0000
cc-pCVDZ-SU0	-0,0004	-0,0004	0,0000	0,0061	0,0060	0,0000
cc-pCVTZ-SU0	-0,0024	-0,0023	-0,0001	0,0036	0,0037	-0,0001
cc-pCVQZ-SU0	-0,0025	-0,0025	0,0000	0,0032	0,0032	0,0000
cc-pCV5Z-SU0	-0,0027	-0,0027	0,0000	0,0030	0,0030	0,0000
HCl						
cc-pCVDZ	0,0037	-0,0068	0,0105	0,0182	0,0081	0,0101
cc-pCVTZ	-0,0192	-0,0202	0,0010	-0,0041	-0,0051	0,0010
cc-pCVQZ	-0,0192	-0,0204	0,0012	-0,0056	-0,0070	0,0014
cc-pCV5Z	-0,0219	-0,0213	-0,0005	-0,0090	-0,0085	-0,0005
cc-pCVDZ-SU0	-0,0165	0,2076	-0,2241	-0,0017	-0,0017	0,0000
cc-pCVTZ-SU0	-0,0205	-0,0195	-0,0011	-0,0056	-0,0057	0,0002
cc-pCVQZ-SU0	-0,0210	-0,0214	0,0003	-0,0076	-0,0077	0,0001
cc-pCV5Z-SU0	-0,0212	-0,0212	0,0000	-0,0084	-0,0084	0,0000
HBr						
cc-pCVTZ	-0,3848	-0,3537	-0,0311	-0,3155	-0,2869	-0,0286
cc-pCVQZ	-0,2702	-0,2905	0,0202	-0,2223	-0,2408	0,0184
cc-pCVTZ-SU0	-0,3444	-0,3373	-0,0071	-0,2848	-0,2796	-0,0052
cc-pCVQZ-SU0	-0,2965	-0,2972	0,0007	-0,2462	-0,2462	-0,0000

Wie auch in Abbildung 7.8 für das HF- und das HCl-Molekül veranschaulicht, wird die Basissatzkonvergenz des cc-pCVXZ-Basissatzes für die relativistischen Korrekturen durch die DPT etwas schneller als in der MVD-Näherung erreicht. Die Differenz ist hingegen für die cc-pCVXZ-SU0-Basen sehr gering. Die Konvergenz sowohl für die MVD2- als auch für die DPT-Korrektur wird mit diesen Basen sehr viel schneller erreicht als mit den konventionellen cc-pCVXZ-Basissätzen. Die unkontrahierten s-Funktionen ermöglichen eine gute Beschreibung der relativistischen Korrekturen. Wie die angegebenen relativistischen Korrekturen in Tabelle 7.12 andeuten, gelten die hier für HF und HCl gemachten Beobachtungen auch für HBr.

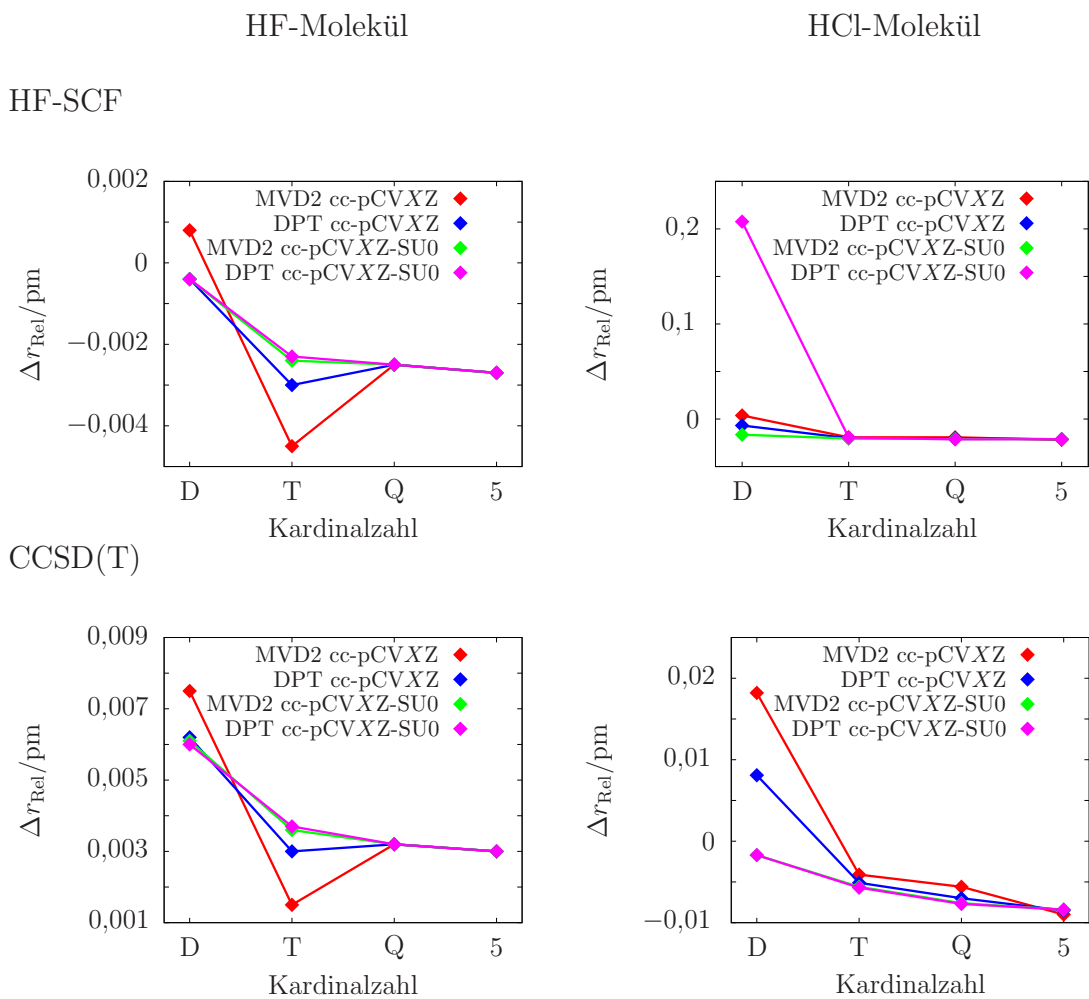


Abbildung 7.8: Vergleich der Basissatzabhängigkeit der relativistischen Korrekturen Δr_{MVD2} und Δr_{DPT} zur Bindungslänge des Fluor- und des Chlorwasserstoffmoleküls auf den Niveaus HF-SCF und CCSD(T) mit den Basissätzen cc-pCVXZ und cc-pCVXZ-SU0.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Verwendung eines cc-pCVQZ-SU0-Basis-satzes im Rahmen des MVD2-Ansatzes unerläßlich ist, während für die Berechnung der DPT-Korrekturen auch schon der cc-pCVQZ-Basisatz ausreicht.

Relativistische Effekte und Elektronenkorrelation

In Tabelle 7.13 sind die relativistischen Korrekturen zu den Strukturparametern und den harmonischen Schwingungsfrequenzen für die Moleküle HF, HCl, HBr, H₂O und H₂S zusammengefaßt. Zusätzlich zu den HF-SCF- und den CCSD(T)-Zahlen sind hier auch die relativistischen Korrekturen, die mit der MP2-Methode erhalten werden, aufgeführt. In Tabelle 7.14 sind die relativistischen Korrekturen zu den Bindungslängen und -winkeln für die Moleküle HSOH, H₂S₂ und HSOH angegeben. Die Resultate zeigen, wie auch schon zuvor und in der Literatur [47, 190, 191] bemerkt, daß Effekte aufgrund der Elektronenkorrelation und relativistische Effekte für Verbindungen leichter Elemente nicht additiv sind.

Im allgemeinen überschätzen HF-SCF-Rechnungen dem Betrage nach die Größe der relativistischen Korrekturen auf die Bindungslänge. So betragen die relativistischen Korrekturen im HCl- und im HBr-Molekül $-0,019$ und $-0,290$ pm auf dem HF-SCF-Level und $-0,006$ und $-0,241$ pm auf dem CCSD(T)-Level. Die CCSD(T) Werte sind damit um 69% beziehungsweise 17% kleiner als die entsprechenden HF-SCF-Zahlen.

Die relativistischen Korrekturen zu den Bindungswinkeln werden auf dem HF-SCF-Niveau leicht unterschätzt. So vergrößert sich der Beitrag der relativistischen Korrektur auf den Bindungswinkel im H₂O-Molekül von -0.06° (HF-SCF) auf -0.07° (CCSD(T)).

Die relativistischen Korrekturen zu den OH-Bindungslängen im HSOH- und HSOH-Molekül liegen in der gleichen Größenordnung wie die relativistischen Korrekturen zur HX-Bindung im Fluorwasserstoff- und im Wassermolekül. Für die SH-Bindung in den Molekülen H₂S, H₂S₂ und HSOH findet man nur auf HF-SCF-Niveau, daß die relativistische Korrektur in etwa mit der für HCl übereinstimmt. Die CCSD(T)-Berechnungen hingegen sagen für die SH-Bindung eine Verlängerung aufgrund relativistischer Effekte voraus, während sie im Falle von HCl zu einer Bindungsverkürzung führen.

Eine signifikante Verlängerung der XY-Bindung wird hingegen für alle drei H₂XY-Moleküle gefunden.

Für die Bindungswinkel führen die relativistischen Effekte zu einer Reduktion der Werte um einige hundertstel Grad. Der Einfluß der der Elektronenkorrelation ist auf die Diederwinkel am größten.

Tabelle 7.13: Strukturparameter (Bindungslängen in pm, Bindungswinkel in Grad) und harmonische Schwingungszahlen (in cm^{-1}) berechnet auf dem HF-SCF-, MP2- und CCSD(T)-Niveau mit und ohne Berücksichtigung relativistischer Effekte. nr bezeichnet hierbei den nichtrelativistischen Wert, MVD1 und MVD2 bezeichnen dementsprechend die relativistischen Korrekturen. Alle Rechnungen wurden mit dem cc-pCVQZ-SU0 Basissatz durchgeführt.

Molekül	HF-SCF			MP2			CCSD(T)		
	nr	MVD1	MVD2	nr	MVD1	MVD2	nr	MVD1	MVD2
HF									
r_{HF}	89,689	-0,001	-0,003	91,663	0,005	0,004	91,570	0,004	0,003
ω	4477,5	-2,2	-2,1	4163,3	-2,8	-2,8	4166,2	-2,8	-2,8
HCl									
r_{HCl}	126,416	-0,019	-0,021	126,915	-0,008	-0,010	127,355	-0,006	-0,008
ω	3143,5	-3,3	-3,3	3058,6	-4,0	-4,0	3007,1	-4,3	-4,3
HBr									
r_{HBr}	140,685	-0,290	-0,296	140,591	-0,260	-0,265	141,372	-0,241	-0,246
ω	2795,6	-6,9	-6,9	2741,2	-8,6	-8,6	2675,2	-9,9	-9,9
H₂O									
r_{OH}	93,961	0,000	-0,002	95,685	0,005	0,004	95,706	0,005	0,004
α	106,22	-0,06	-0,06	104,13	-0,07	-0,07	104,22	-0,07	-0,07
ω_{as}	4230,1	-2,2	-2,2	3984,8	-2,6	-2,6	3958,3	-2,7	-2,7
ω_{s}	4130,7	-2,0	-2,0	3861,4	-2,6	-2,6	3850,7	-2,6	-2,6
ω_{b}	1750,6	1,3	1,4	1641,0	1,2	1,3	1658,0	1,2	1,3
H₂S									
r_{SH}	132,601	-0,013	-0,015	132,943	-0,004	-0,006	133,512	-0,001	-0,003
α	94,15	-0,08	-0,08	92,13	-0,10	-0,10	92,30	-0,09	-0,09
ω_{as}	2870,4	-3,3	-3,3	2811,0	-3,7	-3,7	2748,3	-4,0	-4,0
ω_{s}	2862,2	-3,5	-3,5	2791,3	-4,0	-4,1	2732,3	-4,3	-4,3
ω_{b}	1320,8	0,8	0,9	1218,2	0,6	0,7	1214,3	0,7	0,7

Tabelle 7.14: Relativistische Korrekturen zu den Strukturparametern (Bindungslängen in pm und Bindungswinkel in Grad) der Moleküle H_2XY mit $X, Y = O, S$ auf HF-SCF- und CCSD(T)-Niveau mit dem Basissatz cc-pCVQZ. nr bezeichnet hierbei den nichtrelativistischen Wert, während MVD1 und MVD2 die jeweiligen relativistischen Korrekturen bezeichnen.

Parameter	HF-SCF			CCSD(T)		
	nr	MVD1	MVD2	nr	MVD1	MVD2
H_2O_2						
r_{HO}	94,117	0,000	-0,002	96,192	0,006	0,007
r_{OO}	138,446	0,045	0,045	144,972	0,074	0,078
$\angle(HOO)$	103,08	-0,05	-0,05	99,99	-0,05	-0,05
$\angle(HOOH)$	111,28	-0,05	-0,05	112,73	-0,03	-0,03
H_2S_2						
r_{HS}	132,722	-0,009	-0,011	133,911	0,007	0,005
r_{SS}	204,948	0,074	0,073	205,399	0,106	0,106
$\angle(HSH)$	99,05	-0,06	-0,06	98,15	-0,06	-0,07
$\angle(HSSH)$	89,90	-0,06	-0,06	90,61	-0,03	-0,03
$HSOH$						
r_{HO}	94,024	0,000	-0,002	96,013	0,007	0,006
r_{HS}	132,908	-0,005	-0,007	134,143	0,010	0,009
r_{SO}	162,650	0,079	0,079	166,191	0,114	0,115
$\angle(HOS)$	110,19	-0,07	-0,08	107,01	-0,09	-0,10
$\angle(HSO)$	99,16	-0,04	-0,04	98,55	-0,04	-0,04
$\angle(HSOH)$	90,51	-0,08	-0,08	91,29	-0,07	-0,07

Für die Bindungslänge der Moleküle in Tabelle 7.13 nehmen die relativistischen Effekte um so stärker zu, je weiter unten das involvierte Element im Periodensystem der Elemente steht. Die zugehörigen relativistischen Beiträge zu den Bindungslängen liegen in der Größenordnung von einigen Tausendstel pm für Moleküle, die Elemente der zweiten Periode (O, F) enthalten, einigen Hundertstel pm für Moleküle, die Elemente der dritten Periode (Cl, S) enthalten und einigen Zehntel pm für Moleküle, die Elemente der vierten Periode (Br) enthalten. Somit sind relativistische Effekte für Moleküle, die nur Elemente der zweiten Periode enthalten, in der Regel vernachlässigbar klein, da Vorhersagen für Molekülstrukturen sowohl von experimen-

teller als auch von theoretischer Seite gegenwärtig bestenfalls mit einer Genauigkeit von 0,1 bis 0,01 pm gemacht werden können [187, 192].

Jedoch müssen relativistische Effekte bei hochgenauen Rechnungen für Moleküle, die Elemente der dritten und vierten Periode enthalten, berücksichtigt werden. Eine Vernachlässigung der relativistischen Effekte kann der Grund für verbleibende Unterschiede zwischen den theoretischen und experimentellen Ergebnissen sein.

Im Falle der harmonischen Schwingungswellenzahlen führt die Einbeziehung der Elektronenkorrelation zu einer Vergrößerung der relativistischen Korrekturen. Für das HF-Molekül ändert sich die relativistische Korrektur von $-2,2 \text{ cm}^{-1}$ (HF-SCF) zu $-2,8 \text{ cm}^{-1}$ (CCSD(T)) und für das HCl-Molekül von $-3,3 \text{ cm}^{-1}$ (HF-SCF) zu $-4,3 \text{ cm}^{-1}$ (CCSD(T)) sowie für das HBr-Molekül von $-6,9 \text{ cm}^{-1}$ (HF-SCF) zu $-9,9 \text{ cm}^{-1}$ (CCSD(T)). Allgemein führt die Einbeziehung relativistischer Effekte bei der Berechnung der harmonischen Schwingungsfrequenzen der Hydrogenhalogenide zu einer Abnahme der Schwingungsfrequenz, die um so größer ist, je weiter unten das entsprechende Halogenid im Periodensystem steht.

Bei den gewinkelten Molekülen H_2O und H_2S können nur für die asymmetrische Streckschwingung ω_{as} und für symmetrische Streckschwingung ω_{s} analoge Aussagen getroffen werden. Bei der Biegeschwingung ω_{b} wird der absolute Wert durch die relativistische Korrektur vergrößert.

Im allgemeinen stimmen die Ergebnisse aus den MP2-Rechnungen gut mit denen aus den CCSD(T)-Rechnungen überein. Jedoch werden die relativistischen Effekte auf Bindungslängen immer etwas zu groß vorhergesagt, während die relativistischen Effekte auf die Schwingungsfrequenzen leicht unterschätzt werden. Dieser Trend verstärkt sich für zunehmende Kernladungszahlen.

Vergleich mit Ergebnissen anderer Ansätze zur Beschreibung relativistischer Effekte

Um die Güte der in dieser Arbeit erhaltenen störungstheoretischen Ergebnisse bei der Erfassung relativistischer Effekte besser beurteilen zu können, werden die vorliegenden Resultate, sofern möglich, mit entsprechenden Ergebnissen aus der Literatur [47, 190, 191] verglichen. Diese basieren in der Regel auf Rechnungen, die ohne analytische Gradienten durchgeführt worden sind, und daher auf kleine Moleküle beschränkt sind.

Unproblematisch ist der Vergleich mit den Ergebnissen für HF, HCl und HBr von Henum *et al.* [190], da in dieser Arbeit ebenfalls DPT zur Berücksichtigung der relativistischen Effekte verwendet wurde. Kleinere Differenzen von 0,01 ergeben sich hier nur, weil in dieser Arbeit der CCSD-Ansatz zur Erfassung der Elektronenkorrelation verwendet wurde, während die Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit auf

MP2- und CCSD(T)-Rechnungen basieren. Zum Beispiel geben Henum *et al.* für die relativistische Korrektur zur harmonischen Schwingungsfrequenz von HBr einen Wert von -8.5 cm^{-1} an, während die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Korrekturen -8.6 cm^{-1} (MP2) und 9.9 cm^{-1} (CCSD(T)) betragen.

Interessanter sind die Vergleiche mit den Resultaten vierkomponentiger Rechnungen. Diese stellen bei der Entwicklung approximativer Methoden zur Erfassung relativistischer Effekte, trotz aller Kritik (siehe zum Beispiel [53]), die Referenz dar. Leider sind die entsprechenden Korrekturen für die Geometrien in [193] nur mit einer Genauigkeit von 0,1 pm angegeben worden, so daß ein Vergleich und eine Bewertung der gerade für HF und HCl sehr kleinen Korrekturen schwierig ist. Für die Schwingungsfrequenz von HCl und HBr wird von Visscher *et al.* [193] der relativistische Beitrag mit -3 cm^{-1} und -15 cm^{-1} angegeben (CCSD(T)-Rechnungen mit unkontrahierter cc-pVTZ-Basis). Die in dieser Arbeit durchgeführten DPT-Rechnungen liefern hingegen Korrekturen von $-2,3 \text{ cm}^{-1}$ und $-3,0 \text{ cm}^{-1}$. Wie erwartet, ergibt sich für Moleküle mit Elementen der ersten und zweiten Langperiode eine recht gute Übereinstimmung zwischen den vierkomponentigen und den DPT-Ansätzen. Für Moleküle, die Elemente höherer Langperioden enthalten, scheinen die vorliegenden Ergebnisse auf größere Diskrepanzen zwischen DPT und den vierkomponentigen Ansätzen hinzudeuten.

Obwohl der Vergleich einige interessante Hinweise auf die Güte der DPT-Rechnungen gibt, ist es offensichtlich, daß umfangreichere Testrechnungen (zum Beispiel unter Verwendung gleicher, genügend großer Basissätze) erforderlich sind, um die Qualität und damit auch die Nützlichkeit des DPT-Ansatzes abschließend beurteilen zu können.

Größenordnung des Zweielektronen-Darwin-Terms

Die Veränderungen, die durch die Berücksichtigung des D2-Terms auftreten, liegen bei allen hier betrachteten Fällen in der Größenordnung von wenigen Tausendstel pm und das unabhängig davon, ob das betrachtete Molekül Elemente der zweiten, dritten oder vierten Periode enthält. Daher ist die Berücksichtigung des D2-Terms für das Erreichen einer Genauigkeit von 0,01 pm nicht relevant. Die Vernachlässigung des D2-Terms führt zu einer deutlichen Reduktion des Rechenaufwands, was ein Argument für die Verwendung des MVD1-Ansatzes anstelle von DPT ist.

Trotzdem kann festgestellt werden, daß der Beitrag des D2-Terms zur relativistischen Korrektur der Bindungslänge zwar umso kleiner, aber dennoch umso wichtiger ist, je niedriger die Kernladungszahl des involvierten Elementes ist. So beträgt die Änderung durch den D2-Term im HF-Molekül $-0,0015 \text{ pm}$ (HF-SCF-Rechnung) beziehungsweise $-0,0013 \text{ pm}$ (CCSD(T)), was einer Reduktion des relativistischen Bei-

trags um 62% (HF-SCF) beziehungsweise 29% (CCSD(T)) entspricht. Für das HCl-Molekül beträgt die entsprechende Reduktion 12% beziehungsweise 32%, während der Effekt des D2-Terms auf die Bindungslänge im HBr-Molekül zwar vom Betrag etwas größer ($-0,0064$ pm (HF-SCF) und $-0,0049$ pm (CCSD(T))) ist, aber damit lediglich 2% der relativistischen Korrektur ausmacht.

Der Effekt des D2-Terms auf die harmonischen Schwingungswellenzahlen ist kleiner als $0,1$ cm^{-1} und ist damit nicht relevant.

7.2.2 HXY-Verbindung mit $X = \text{O}, \text{S}$ und $Y = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$

Die Resultate für die relativistischen Korrekturen zu den Strukturparametern der HXY-Moleküle mit $X = \text{O}, \text{S}$ und $Y = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ in Tabelle 7.15 bestätigen die zuvor gefundenen Zusammenhänge.

Für HOF sind die relativistischen Korrekturen sowohl auf dem HF-SCF-Niveau als auch auf dem CCSD(T)-Niveau mit weniger als $0,1$ pm relativ klein. Jedoch sind die relativistischen Effekte für die OF-Bindung stärker ausgeprägt ($0,06$ pm auf CCSD(T)-Niveau) als für die OH-Bindung ($0,004$ pm auf CCSD(T)-Niveau). Die relativistischen Effekte nehmen zu, wenn Fluor durch Chlor beziehungsweise wenn Sauerstoff durch Schwefel ersetzt wird.

Noch größer sind die relativistischen Effekte für HOBr und HSBBr. Für HOBr wird die OBr-Bindung um $0,2$ pm länger durch die Berücksichtigung relativistischer Effekte und der Bindungswinkel um $-0,26^\circ$ kleiner. Beim HSBBr tritt eine Verkürzung der SBr-Bindung auf, die jedoch durch die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation von $-0,13$ pm (HF-SCF-Niveau) auf $-0,04$ pm (CCSD(T)-Niveau) reduziert wird.

Tabelle 7.15: Strukturparameter (Bindungslänge in pm und Bindungswinkel in Grad) der HXY-Moleküle (mit $X = O, S$ und $Y = F, Cl, Br$) berechnet auf HF-SCF- und CCSD(T)-Niveau mit dem Basissatz cc-pCVQZ-SU0. nr bezeichnet hierbei den nichtrelativistischen Wert, während sich MVD1 und MVD2 auf die jeweiligen relativistischen Korrekturen beziehen.

Molecule	nr	HF-SCF		nr	CCSD(T)	
		MVD1	MVD2		MVD1	MVD2
HOF						
r_{OH}	94,536	-0,065	-0,067	96,567	0,005	0,004
r_{OF}	136,320	-0,099	-0,100	143,262	0,055	0,055
α	100,69	0,05	0,05	97,84	-0,04	-0,04
HOCl						
r_{OH}	94,240	-0,001	-0,002	96,306	0,007	0,006
r_{OCl}	164,192	0,078	0,077	169,009	0,114	0,115
α	106,04	-0,08	-0,08	102,77	-0,09	-0,09
HOBr						
r_{OH}	94,191	-0,001	-0,002	96,302	0,014	0,013
r_{OBr}	177,745	0,141	0,139	182,559	0,220	0,220
α	106,71	-0,23	-0,24	102,99	-0,25	-0,26
HSF						
r_{SH}	132,649	-0,006	-0,009	133,845	0,008	0,007
r_{SF}	158,178	0,065	0,064	161,670	0,087	0,086
α	96,66	-0,04	-0,04	96,04	-0,03	-0,03
HSCl						
r_{SH}	132,550	-0,008	-0,010	133,734	0,007	0,005
r_{SCl}	201,991	0,064	0,062	202,949	0,093	0,092
α	96,59	0,05	0,05	95,69	-0,05	-0,05
HSBr						
r_{SH}	132,545	-0,007	-0,010	133,728	0,009	0,011
r_{SBr}	217,956	-0,126	-0,132	218,688	-0,053	-0,043
α	96,30	-0,05	-0,05	95,19	-0,06	-0,06

7.2.3 Vinylhalogenide

In Tabelle 7.16 sind die Strukturparameter der Vinylhalogenide Fluor-, Chlor- und Bromethen angegeben. Für Fluor- und Chlorethen konnten neben den MP2-Werten auch die CC-Strukturen erhalten werden. Für die CCSD(T)-Rechnungen des Bromethens war der Rechenaufwand jedoch zu hoch.

Tabelle 7.16: Strukturparameter (Bindungslängen in pm und Bindungswinkel in Grad) der Vinylhalogeniden C_2H_3X (mit $X = F, Cl, Br$) berechnet auf dem MP2-Niveau mit dem cc-pCVQZ-Basissatz. In Klammern sind die Zahlenwerte der CCSD(T)-Rechnungen angegeben. nr bezeichnet hierbei den nichtrelativistischen Wert, während Δ die relativistische Korrektur (DPT-Wert – nr Wert) angibt.

Parameter	F		Cl		Br	
	nr	Δ	nr	Δ	nr	Δ
$r(CX)$	133,869 (134,052)	0,008 (0,007)	171,554 (172,673)	0,016 (0,017)	186,898	-0,128
$r(CC)$	131,776 (132,219)	-0,028 (-0,028)	132,319 (132,660)	-0,031 (-0,032)	132,304	-0,050
$r(CH1)$	107,732 (107,949)	-0,013 (-0,013)	107,686 (107,853)	-0,012 (-0,013)	107,663	-0,011
$r(CH2)$	107,460 (107,754)	-0,013 (-0,013)	107,705 (107,975)	-0,011 (-0,012)	107,808	-0,008
$r(CH3)$	107,573 (107,866)	-0,014 (-0,014)	107,667 (107,932)	-0,013 (-0,013)	107,685	-0,012
$\angle(CCX)$	122,09 (121,92)	-0,01 (-0,01)	122,92 (122,83)	-0,02 (-0,02)	122,88	-0,06
$\angle(CCH1)$	125,64 (125,79)	0,02 (0,02)	123,50 (123,80)	0,04 (0,04)	123,73	0,14
$\angle(CCH2)$	118,71 (118,98)	-0,01 (-0,01)	119,10 (119,30)	0,00 (0,00)	119,07	0,00
$\angle(CCH3)$	121,29 (121,37)	0,00 (0,00)	121,71 (121,83)	0,00 (0,00)	122,01	0,00

Auch wenn sich die absoluten Werte der MP2- und der CCSD(T)-Näherung sehr wohl unterscheiden – so sind zum Beispiel die Bindungslängen in der MP2-Näherung zumeist kürzer als in der CCSD(T)-Näherung – so sind doch die relativistischen

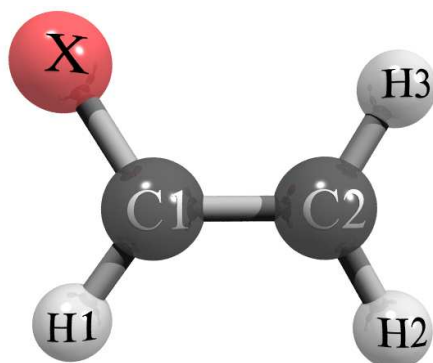


Abbildung 7.9: Molekülstruktur der Vinylhalogenide C_2H_3X , mit $X = F, Cl, Br$.

Korrekturen bis auf 0,002 pm identisch. Das entspricht dem bereits erwähnten Ergebnis, daß die MP2-Näherung die Elektronenkorrelation für die Berechnung der relativistischen Korrekturen hinreichend genau erfaßt.

In Tabelle 7.17 finden sich die Bindungslängen und die CCH-Bindungswinkel des Ethens. Die Beträge relativistischen Korrekturen hängen mit Differenzen von weniger als 0,001 pm für den CC-Abstand und 0,0001 pm für die CH-Bindungslänge nur wenig von der verwendeten Methode ab.

Tabelle 7.17: Strukturparameter (Bindungslänge in pm und Bindungswinkel in Grad) von Ethen C_2H_4 , berechnet auf MP2- und CCSD(T)-Niveau mit dem Basissatz cc-pCVQZ. nr bezeichnet hierbei den nichtrelativistischen Wert, während Δ die relativistischen Korrektur (DPT-Wert – nr Wert) ist.

Parameter	MP2			CCSD(T)		
	nr	DPT	Δ	nr	DPT	Δ
$r(CC)$	132,618	132,592	-0,026	133,117	133,090	-0,027
$r(CH)$	107,798	107,785	-0,013	108,089	108,076	-0,013
$\angle(CCH)$	121,34	121,34	0,00	121,45	121,45	0,00

Die CC-Bindungslänge des nichtsubstituierten Ethens wird durch die Berücksichtigung relativistischer Effekte um 0,027 pm kürzer. Für die Vinylhalogenide wird die relativistische Korrektur immer größer, je schwerer das entsprechende Halogenatom ist. Die CH-Bindungslänge wird durch die Substitution wenig beeinflusst. Die Bindungslänge wird für alle betrachteten Ethene durch die relativistischen Effekte um 0,013 pm verkürzt. Nur beim Vinylbromid fällt die Bindungsverkürzung mit

0,011 pm etwas geringer aus.

Im allgemeinen verkürzen relativistische Effekte Bindungslängen. Für Vinylfluorid und -chlorid wird jedoch für die CX-Abstände eine Verlängerung beobachtet. Dies wurde zuvor schon für andere Moleküle im Falle von Rechnungen unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation gefunden (siehe zum Beispiel H_2O). Beim Vinylbromid tritt hingegen die übliche Verkürzung der CX-Bindungslänge auf (um 0.128 pm).

Die Berücksichtigung relativistischer Effekte hat, wie man schon für das nichtsubstituierte Ethen ersehen kann, sehr geringen Einfluß auf die Bindungswinkel. Die Bindungswinkel auf der nichtsubstituierten Seite der Vinylhalogenide werden, ebenso wie im Ethen, fast nicht durch relativistische Effekte beeinflusst. Die Bindungswinkel $\angle(\text{CCX})$ und $\angle(\text{CCH1})$ werden umso mehr beeinflusst, je schwerer das Halogenatom ist.

7.2.4 Phenylhalogenide

In Tabelle 7.18 und 7.19 sind die Strukturparameter des Benzols und der Phenylhalogenide $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$, mit $\text{X} = \text{F}$ und Cl zusammengefaßt, wie sie in MP2-Berechnungen mit und ohne Berücksichtigung relativistischer Effekte erhalten werden.

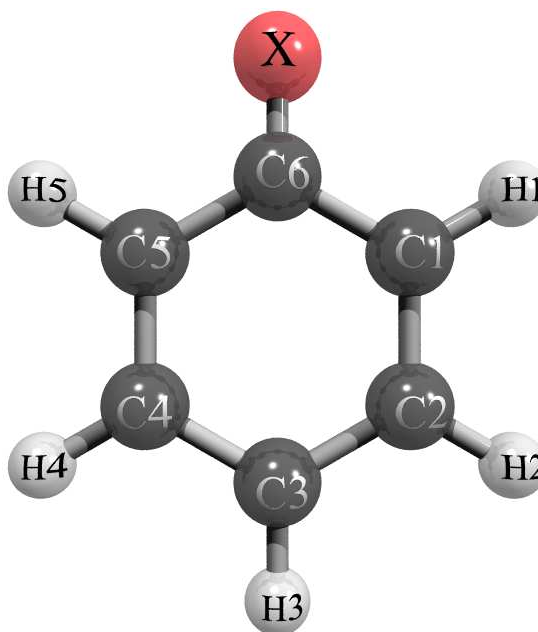


Abbildung 7.10: Molekülstruktur der Phenylhalogenide $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$, mit $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$.

Tabelle 7.18: Strukturparameter (Bindungslänge in pm) von Benzol berechnet auf dem MP2-Niveau mit dem cc-pCVQZ-Basissatz. nr bezeichnet hierbei den nichtrelativistischen Wert, während Δ die relativistische Korrektur (DPT-Wert – nr Wert) ist.

Parameter	nr	DPT	Δ
$r(\text{CC})$	138,791	138,766	-0,025
$r(\text{CH})$	107,929	107,916	-0,013

Die CC-Bindungslänge im Benzol verkürzt sich um 0,025 pm. Wie aus der ersten der beiden Tabellen ersichtlich ist, verkürzt sich die CC-Bindungslänge im Benzol aufgrund relativistischer Effekte um 0,013 pm. Dieser Wert entspricht dem, welchen man auch für Ethen findet.

Die CX-Bindungen werden durch relativistische Effekte im Phenylfluorid um 0,008 pm und im Phenylchlorid um 0,015 pm verlängert. Die CH-Bindungslängen in den Phenylhalogeniden werden nur wenig von der Substitution durch die Halogenatome beeinflusst. Die relativistischen Korrekturen zu den CC-Bindungslängen verändern sich nur gering im Vergleich zum nichtsubstituierten Benzol. So werden die zum Halogenatom benachbarten CC-Bindungen durch indirekte Effekte etwas stärker verkürzt als im Benzol, während die CC-Bindungen der übernächsten Nachbarn etwas weniger stark verkürzt werden. Die weiter entfernten CC-Bindungen werden durch die Substitution kaum beeinflusst.

Die relativistischen Effekte auf die Bindungswinkel sind allenfalls bei den Bindungswinkeln zu den direkt benachbarten C-Atomen von Relevanz.

Die gefundenen Größenordnungen für die relativistischen Effekte stimmen für die Vinylhalogenide und die Phenylhalogenide überein.

Tabelle 7.19: Strukturparameter (Bindungslängen in pm und Bindungswinkel in Grad) der Phenylhalogenide C_6H_5X (mit $X = F, Cl$) berechnet auf dem MP2-Niveau mit dem cc-pCVQZ-Basissatz. nr bezeichnet hierbei den nichtrelativistischen Wert, während Δ die relativistische Korrektur (DPT-Wert – nr Wert) angibt.

Parameter	C_6H_5F			C_6H_5Cl		
	nr	DPT	Δ	nr	DPT	Δ
$r(CX)$	134,299	134,307	0,008	172,295	172,310	0,015
$r(C1H1)$	107,809	107,795	-0,013	107,833	107,820	-0,013
$r(C2H2)$	107,886	107,873	-0,013	107,911	107,898	-0,013
$r(C3H3)$	107,839	107,826	-0,013	107,864	107,851	-0,013
$r(C1C6)$	138,024	137,997	-0,027	138,633	138,603	-0,030
$r(C1C2)$	138,748	138,725	-0,023	138,706	138,684	-0,022
$r(C2C3)$	138,770	138,745	-0,025	138,758	138,734	-0,024
$\angle(C1C6C5)$	122,37	122,38	0,01	121,26	121,27	0,02
$\angle(C6C1C2)$	118,47	118,46	-0,01	119,05	119,04	-0,01
$\angle(C1C2C3)$	120,41	120,42	0,00	120,44	120,44	0,00
$\angle(C2C3C4)$	119,86	119,87	0,00	119,77	119,77	0,00
$\angle(H1C1C2)$	121,91	121,92	0,00	121,18	121,19	0,00
$\angle(H2C3C2)$	119,44	119,43	0,00	119,39	119,39	0,00

7.2.5 Bromfluormethan

Die folgende Untersuchung des Moleküls Bromfluormethan, CH_2FBr , ist ein Beispiel für das Zusammenspiel von theoretischen und experimentellen Methoden für die Bestimmung von Gleichgewichtsstrukturen. Die Berücksichtigung relativistischer Effekte in dieser Studie war hier nur mit dem in dieser Arbeit vorgestellten analytischen Gradiententechniken möglich.

Halogenierte Kohlenwasserstoffe sind derzeit von Interesse, da sie in photolytischen Prozessen in der Erdatmosphäre involviert sein können und eine wichtige Rolle beim Ozonabbau spielen [194, 195].

Die Arbeit von Puzzarini *et al.* [196] beschäftigt sich mit der Ermittlung der Gleichgewichtsstruktur von CH_2FBr mit Hilfe theoretischer und experimenteller Methoden. Dabei kommt der Theorie eine doppelte Rolle zu. Zum einen kann mit der quantenchemisch ermittelten Gleichgewichtsstruktur und den berechneten Rotationskonstanten das Rotationsspektrum zugeordnet werden. Zum anderen kann aus

dem experimentell bestimmten B_0 -Werten und den berechneten Schwingungskorrekturen ΔB_{vib} ein sogenannter empirischer Gleichgewichtswert B_e für die Rotationskonstanten abgeleitet werden und darüber dann eine genaue empirische oder semiexperimentelle Gleichgewichtsstruktur erhalten werden.

Die Berechnung der Schwingungsrotationskopplungskonstanten ermöglicht die Bestimmung der Schwingungskorrekturen ΔB_{vib} . Die schwingungsgemittelte Rotationskonstante $B_v = B_e + \Delta B_{\text{vib}}$ kann dann (zusammen mit anderen spektroskopischen Parametern wie Zentrifugaldehnungskonstanten, usw.) zur Vorhersage der Spektren genutzt werden. Aus dem gemessenen Spektrum läßt sich dann ein experimenteller Wert für B_0 ableiten und damit die Gleichgewichtsstruktur bestimmen.

Heutzutage wird die Kombination aus experimentellen Rotationskonstanten des Grundzustandes mit berechneten Nullpunktsschwingungskorrekturen als der beste Ansatz gewertet, verlässliche Gleichgewichtsstrukturen von mehratomigen Molekülen vorherzusagen [197–199]. Die Genauigkeit der auf diese Art bestimmten Strukturparameter wurde von Pawłowski *et al.* auf besser als 0,1 pm für Bindungslängen von Molekülen der zweiten Periode abgeschätzt [199]. Diese Methode kann auch auf Moleküle angewendet werden, die Elemente der dritten Periode enthalten [200, 201]. Da es sich bei Brom um ein Element der dritten Periode handelt, spielen relativistische Effekte eine wichtige Rolle bei der Berechnung der Gleichgewichtsstruktur. Somit wurden bei der Bestimmung der Strukturparameter relativistische Effekte mit Hilfe der DPT berücksichtigt. Für eine Optimierung der Struktur (C_s -Symmetrie) müssen sieben Parameter optimiert werden (drei Bindungslängen und vier Bindungswinkel).

Rechentechische Details

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Programmpaket ACES2 [121] durchgeführt, außer die CCSDT-Rechnungen, welche mit dem Programmpaket MRCC [202] erfolgten.

Die Berechnung der Gleichgewichtsstruktur wurde über ein Additivitätsschema sowie der Verwendung von Extrapolationstechniken vorgenommen, die bereits in Abschnitt 7.1.2 für Energien erläutert wurde. Ein darauf aufbauendes Schema für Energiegradienten wurde von Heckert *et al.* vorgestellt [187, 203].

Der Gradient auf dem die Strukturoptimierung basiert, ist dann durch

$$\frac{dE_{\text{tot}}}{dx} = \frac{dE^\infty(\text{HF} - \text{SCF})}{dx} + \frac{d\Delta E^\infty(\text{CCSD(T)})}{dx} + \frac{d\Delta E(\text{core})}{dx} \quad (7.8)$$

gegeben. Hierbei sind dE_{tot}/dx die Energiegradienten, die auf der $a \exp(-bX)$ -Extrapolation der HF-SCF-Energie, und $d\Delta E^\infty(\text{CCSD(T)})/dx$ diejenigen, die der

X^{-3} -Extrapolation des CCSD(T)-Korrelationsbeitrags entsprechen. Diese Rechnungen wurden mit den Basissätzen cc-pVXZ in der fc-Näherung durchgeführt (vergleiche 7.1.2). Die Beiträge der Elektronenkorrelation der Innerschalenelektronen, $d\Delta E(\text{core})/dx$, wurden mit dem cc-pCVQZ-Basissatz unter Einbeziehung aller Elektronen (all) bestimmt.

Die Differenz zwischen der genäherten und der rigorosen Behandlung der Dreifachanregungen (full T) wurde in Rechnungen mit dem cc-pVDZ-Basissatz über

$$\Delta r(\text{full} - \text{T}) \approx r(\text{CCSDT}) - r(\text{CCSD(T)}) \quad (7.9)$$

abgeschätzt.

Die relativistische Korrektur wurde mit den in dieser Arbeit vorgestellten analytischen Gradienten auf dem MP2-Niveau mit dem Basissatz cc-pCVQZ unter Berücksichtigung aller Elektronen berechnet:

$$\Delta r(\text{DPT}) \approx r(\text{MP2} + \text{DPT}) - r(\text{MP2}). \quad (7.10)$$

Die theoretisch beste Struktur erhält man so mit

$$r_e(\text{best}) \approx r(E_{\text{tot}}) + \Delta r(\text{full} - \text{T}) + \Delta r(\text{DPT}), \quad (7.11)$$

wobei $r(E_{\text{tot}})$ die mittels des Gradienten aus Gleichung (7.8) bestimmten Strukturparameter sind.

Für die Ermittlung der Schwingungsrotationskonstanten α_r (ein entsprechender Ausdruck findet sich in [142, 143]) werden zweite und dritte Ableitungen der Energie nach den Normalkoordinaten benötigt. Die Gleichgewichtsrotationskonstante B_e wird aus der experimentell ermittelten Grundzustandsrotationskonstante B_0 über

$$B_e = B_0 + \frac{1}{2} \sum_r \alpha_r \quad (7.12)$$

erhalten.

Die Gleichgewichtsstruktur r_e kann dann mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgehend von den nach Gleichung (7.12) bestimmten Rotationskonstanten ermittelt werden.

Ergebnisse

Die Rotationsschwingungsspektren wurden mit Hilfe des effektiven Hamiltonoperators analysiert und zugeordnet. Die berechneten und gemessenen Spektren sowie deren Auswertungen finden sich in [196].

Die empirische Gleichgewichtsstruktur von Bromfluormethan wurde aus den experimentell ermittelten Grundzustandsrotationskonstanten B_0 und den berechneten Schwingungskorrekturen ermittelt. In Tabelle 7.20 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Bezeichnungen (fc)MP2/cc-pVTZ Methoden beziehen sich auf die für die Berechnung der anharmonischen Kraftfeldkonstanten verwendeten Methoden. Die in Klammern angegebenen statistischen Unsicherheiten hängen mit den experimentellen Ungenauigkeiten bei der Ermittlung der Rotationskonstanten zusammen.

Für die empirischen Strukturparameter macht es kaum einen Unterschied, welche der Basissätze für die Berechnung der anharmonischen Kraftfelder benutzt wurde. Die Verwendung von fc-CCSD(T)/cc-pVTZ-Ergebnissen bedingt einige kleinere Unterschiede zu den MP2-Resultaten. Am ausgeprägtesten sind diese für die CH-Bindungslänge (Unterschied von 0,02 pm) und für den HCH-Bindungswinkel (Unterschied von 0,015°).

Tabelle 7.20: Die empirisch ermittelten Strukturparameter zur Gleichgewichtsstruktur von Bromfluormethan [196]. Angegeben sind die Methoden zur Berechnung des harmonischen und kubischen Kraftfelds. Die Bindungslängen sind in pm, die Bindungswinkel in Grad angegeben. In Klammern sind die statistischen Unsicherheiten angegeben, die bei der Anpassung der schwingungsgemittelten Rotationskopplungskonstante auftreten.

Parameter	(fc)MP2/ cc-pVTZ	(fc)MP2/ cc-pCVTZ	(all)MP2/ cc-pCVTZ	(fc)CCSD(T)/ cc-pVTZ
r_{CF}	135,777(18)	135,770(17)	135,757(13)	135,753(22)
r_{CBr}	192,853(18)	192,854(16)	192,854(12)	192,842(22)
r_{CH}	108,325(6)	108,325(6)	108,333(4)	108,302(8)
$\angle(\text{FCBr})$	110,152(46)	110,153(41)	110,151(32)	110,148(55)
$\angle(\text{HCF})$	109,544(14)	109,548(13)	109,552(10)	109,546(17)
$\angle(\text{HCBr})$	107,244(12)	107,237(11)	107,233(8)	107,251(15)
$\angle(\text{HCH})$	113,051(10)	113,055(9)	113,057(7)	113,036(11)

In Tabelle 7.21 sind die einzelnen Beiträge zu den Strukturparametern des Bromfluormethans angegeben.

Für fast alle Parameter ist das CCSD(T)-Basissatzlimit mehr oder weniger in den cc-pV5Z-Rechnungen erreicht. Nur für die CBr-Bindungslänge führt die Basissatzextrapolation zu einer signifikanten Bindungsverkürzung von 0,2 pm. Ähnliches ist

7.2. Relativistische Effekte auf Strukturparameter und Schwingungsfrequenzen

bei den Bindungswinkeln zu beobachten. Der Unterschied beträgt hier bei dem Bindungswinkel $\angle(\text{HCBr})$ $0,2^\circ$ und weniger als $0,1^\circ$ bei den anderen Bindungswinkeln. Die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation der Innerschalenelektronen (*core-valence*-(CV)-Beitrag) führt zu einer Verkürzung der Bindungslängen und auch hier ist der Einfluß auf die CBr-Bindungslänge am größten. Die Bindungswinkel werden hingegen kaum beeinflusst.

Die Verwendung von CCSDT statt CCSD(T) führt, wie zu erwarten, nur zu einer geringen Änderung (unter $0,1$ pm für alle Bindungslängen und weniger als $0,1^\circ$ für die Bindungswinkel).

Die Berücksichtigung relativistischer Effekte bedingt eine Verkürzung der Bindungen. Auch hier ist der Einfluß auf die CBr-Bindungslänge am größten ($\Delta r_{\text{CBr}} = 0,2$ pm. Die Änderungen in den Bindungswinkeln betragen etwa $0,02^\circ$ - $0,1^\circ$.

Vergleicht man die theoretisch und die empirisch ermittelten Strukturparameter, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung (eine Abweichung von unter $0,03$ pm beziehungsweise $0,1^\circ$) außer für die theoretische CBr-Bindungslänge, die von der empirischen Bindungslänge $0,3$ pm abweicht.

Die gesamte Artikel bezieht sich auf die Ermittlung der Gleichgewichtsstruktur von Bromfluormethan, wobei sich der Betrag im Rahmen dieser Arbeit auf die Einbeziehung relativistischer Effekte mittels analytischer Ableitungen auf die berechneten Strukturparameter beschränkt.

Tabelle 7.21: Individuelle Beiträge zu dem theoretisch besten Ergebnis für die Strukturparameter von Bromfluormethan [196]. Die Bindungslängen sind in pm, die Bindungswinkel sind in Grad angegeben.

Parameter	CCSD(T)/	CCSD(T)/	CCSD(T)/cc-pV ∞ Z	Δr (full-T)/	Δr (DPT)	Beste
	cc-pV5Z	cc-pV ∞ Z	+CV/cc-pCVQZ	cc-pVDZ	MP2/cc-pCVQZ	Vorhersage
r_{CF}	135,90	135,98	135,77	0,038	-0,022	135,78
r_{CBr}	193,72	193,52	192,64	0,098	-0,180	192,56
r_{CH}	108,48	108,47	108,33	0,013	-0,011	108,33
$\angle(\text{FCBr})$	110,29	110,20	110,20	-0,004	-0,058	110,14
$\angle(\text{HCF})$	109,55	109,46	109,48	0,000	0,024	109,51
$\angle(\text{HCBr})$	107,24	107,46	107,33	-0,012	-0,058	107,27
$\angle(\text{HCH})$	112,91	113,01	112,95	0,026	0,118	113,09

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, relativistische Effekte auf Strukturparameter von Molekülen, die aus leichten Elementen aufgebaut sind, zu untersuchen.

Angesichts der heutzutage erreichbaren Genauigkeit bei der spektroskopischen Bestimmung von Molekülstrukturen sind bei der theoretischen Beschreibung relativistische Effekte nicht nur für Moleküle mit schweren Elementen bedeutsam, sondern müssen auch bei Molekülen mit Atomen der ersten Perioden berücksichtigt werden. Mit entsprechenden hochgenauen Berechnungsmethoden machen zuverlässige quantitative Vorhersagen für die Thermochemie und Molekülspektroskopie (wie zum Beispiel die Rotationsspektroskopie) möglich. Diese Ansätze erfordern neben der Berücksichtigung relativistischer Effekte gleichzeitig eine adäquate und systematische Einbeziehung der Elektronenkorrelation, die vorteilhaft mit der Coupled-Cluster-Theorie erfolgen kann.

Der Weg, der in dieser Arbeit beschritten wurde, um die relativistischen Effekte in die hochgenauen Coupled-Cluster-Rechnungen miteinzubeziehen, war der der relativistischen Störungstheorie erster Ordnung unter Verwendung zweier alternativer Ansätze. Die relativistischen Korrekturen wurden einerseits mit der Mass-Velocity-Darwin-Näherung (MVD-Näherung) und andererseits mit dem Ansatz der Direkten Störungstheorie (DPT) beschrieben. Diese Ansätze wurden gewählt, da für Moleküle mit leichten Elementen einerseits die Korrekturen klein sind, so daß eine wichtige Voraussetzung für die schnelle Konvergenz der Störungsentwicklung erfüllt ist, und andererseits im Rahmen der Störungstheorie die relativistischen Beiträge durch Modifikationen der vorhandenen, nichtrelativistischen quantenchemischen Programmpakete erhalten werden können. Die bestehende hocheffiziente Infrastruktur, zum Beispiel die der analytischen Ableitungen, konnte somit vorteilhaft genutzt werden. Relativistische Korrekturen zu den Kräften auf die Atomkerne, die für das Auffinden von Gleichgewichtsstrukturen benötigt werden, wurden im Rahmen dieser

Arbeit mit Hilfe analytischer Ableitungstechniken berechnet. Der Vorteil der analytischen gegenüber numerischen Ableitungen der Energie liegt nicht nur in der höheren Genauigkeit, sondern vor allem in der Anwendbarkeit auf größere Systeme. Frühere Untersuchungen zu relativistischen Einflüssen auf Strukturparameter waren im wesentlichen auf zweiatomige Moleküle beschränkt.

Ein Resultat dieser Arbeit ist, daß nun erstmalig eine Implementierung analytischer Gradienten für die Berechnung relativistischer Korrekturen zu Strukturparametern mit Hilfe der relativistischen Störungstheorie im Rahmen des Coupled-Cluster-Ansatzes bereit steht.

Die Implementierung erfolgte in dem quantenchemischen Programmpaket ACES2, welches bereits die Infrastruktur für die Berechnung zweiter analytischer Ableitungen zur Verfügung stellt. Im Gegensatz zu einigen anderen quantenchemischen Programmen stand in ACES2 jedoch zunächst keine relativistische Energiekorrektur zur Verfügung. Als erster Schritt wurden diese Energiekorrekturen bereit gestellt, wobei die Implementierung der dazu erforderlichen Integrale im wesentlichen nach Angaben aus der Literatur durchgeführt wurde. Hierfür konnte die bestehende Infrastruktur der ersten analytischen Ableitungen genutzt werden, wobei die Energiekorrekturen durch Bildung einfacher Erwartungswerte erhalten werden konnten. Mit der Berechnung der analytischen Gradienten wurde Neuland betreten. Diese wiederum erfordern die Implementierung der Ableitung von Integralen über relativistische Störoperatoren nach den Kernkoordinaten sowie die Bereitstellung eines Schemas zur Berechnung von gestörten Wellenfunktionsparametern. Für die Berechnung der gestörten Wellenfunktionsparameter wurden die vorhandenen Programmteile zur Berechnung zweiter analytischer Ableitungen erweitert und angepaßt. Damit steht ein leistungsfähiges Werkzeug zur systematischen Untersuchung relativistischer Korrekturen zur Verfügung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst die Basissatzabhängigkeit der relativistischen Beiträge zu Energien, Strukturparametern und harmonischen Schwingungsfrequenzen im Detail untersucht. Insbesondere wurde Wert auf die adäquate Einbeziehung der Elektronenkorrelation gelegt. Die Überprüfung der Basissatzkonvergenz der relativistischen Energiekorrekturen in der DPT ergab schließlich keine schnellere Konvergenz als in der MVD-Näherung. Nur für extrem kleine Basissätze, die jedoch für Coupled-Cluster-Rechnungen wenig geeignet sind (double-zeta-Qualität), wurden deutlich unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Als geeignete Wahl für die Berechnung von relativistischen Energiekorrekturen in Systemen mit leichten Elementen konnte der cc-pCVQZ-Basissatz identifiziert werden.

In Verbindung mit dieser Arbeit erhielt die Berechnung der Zweielektronen-Darwin-(D2)-Korrektur, die nun auch in dem quantenchemischen Programmpaket ACES2 zur Verfügung steht, Einzug in das HEAT-Protokoll zur Berechnung thermoche-

mischer Daten. Das Akronym HEAT steht dabei für *High-accuracy extrapolated ab initio thermochemistry*. Für absolute Energien der Moleküle des HEAT-Datensatzes hat die D2-Korrektur die Größenordnung der Beiträge durch die Quadrupeltermine des Coupled-Cluster-Ansatzes zur Berücksichtigung der Elektronenkorrelation. Für relative Energien ist der D2-Term klein (in der Größenordnung von $0,01 \text{ kJ mol}^{-1}$), aber ist, wie sich hier zeigte, für einige Moleküle genauso wichtig wie zum Beispiel Beiträge aus der diagonalen Born-Oppenheimer-Korrektur, die bereits in dem vorherigen HEAT-Protokoll enthalten waren.

In der MVD-Näherung ergab sich für konventionelle Basissatzhierarchien (zum Beispiel cc-p(C)VXZ) keine hinreichend systematische Konvergenz der relativistischen Korrekturen zu den Strukturparametern. Durch die Benutzung der sogenannten *SUn*-Basissätze, die aus der Berechnung von Spin-Spin-Kopplungskonstanten bekannt sind, ließ sich das Konvergenzverhalten maßgeblich verbessern. Hier bot sich insbesondere der cc-pCVQZ-SU0-Basissatz an. Im Rahmen der DPT genügte die Verwendung des cc-pCVQZ-Basissatzes. Es zeigte sich, daß der MVD1-Ansatz für die Abschätzung der Größenordnung der relativistischen Effekte auf Strukturparameter ausreichend ist. Die Einbeziehung der D2-Korrektur, beziehungsweise die Verwendung des DPT-Ansatzes, ist nur für hochgenaue Rechnungen vonnöten.

Wie zu erwarten sind relativistische Effekte und Effekte aufgrund der Elektronenkorrelation zumindest für Moleküle mit leichten Elementen nicht additiv. Für Moleküle mit schweren Elementen jedoch stellt, zumindest im Rahmen der Störungstheorie, die Additivität der beiden Beiträge eine mit steigender Ordnungszahl zunehmend bessere Annahme dar. Für die Hydrogenhalogenide findet man bei den Hartree-Fock-Rechnungen einen systematischen Trend für die relativistischen Effekte auf die Bindungslängen. So wird die Bindung mit zunehmender Ordnungszahl immer kürzer. Die Einbeziehung der Elektronenkorrelation bei den Coupled-Cluster-Rechnungen hingegen zeigt eine Verlängerung der Bindung beim Fluorwasserstoff und weniger stark ausgeprägte relativistische Korrekturen als bei den Hartree-Fock-Rechnungen für Chlor- und Bromwasserstoff. Für die anderen hier untersuchten mehratomigen Moleküle findet sich kein einheitlicher Trend; dies unterstreicht die Notwendigkeit expliziter Rechnungen. Die relativistischen Einflüsse auf Strukturparameter sind lokalisierte Effekte. Es werden die zu den schweren Elementen benachbarten Bindungen und Bindungswinkel beeinflusst, während sich weiter entfernte Bindungen weitgehend unbeteiligt zeigen. Beiträge der Bindungswinkel und Diederwinkel ändern sich typischerweise unter $0,1^\circ$. Für die harmonischen Schwingungsfrequenzen der Hydrogenhalogenide ergibt sich ein konsistentes Bild. Die Schwingungsfrequenzen werden mit zunehmender Ordnungszahl des Halogens immer niedriger, so daß die Verkürzung der Bindung mit einer Frequenzerniedrigung einhergeht. Dieser relativistische Effekt läuft damit dem konventionellen Trend einer Kraftkonstantenerhöhung

bei kürzeren Bindungen (Badgersche Regel) entgegen.

Die Leistungsfähigkeit der hier vorgestellten analytischen Ableitungen für die Berechnung relativistischer Effekte auf Strukturparameter konnte schließlich in einem Gemeinschaftsprojekt mit C. Puzzarini, G. Cazzoli, A. Baldacci und A. Baldan demonstriert werden. Hier wurde die Gleichgewichtsstruktur von Bromfluormethan in einem Zusammenspiel aus *ab-initio*-Rechnungen und Rotationsspektroskopie ermittelt.

In dieser Arbeit wurde somit das Fundament für die systematische, störungstheoretische Erfassung relativistischer Effekte auf verschiedenste Eigenschaften gelegt. Darauf aufbauen können zukünftig Implementierungen zur Berücksichtigung der Spin-Bahn- und Bahn-Bahn-Kopplung sowie zur Berechnung relativistischer Einflüsse auf elektrische und magnetische Eigenschaften von Molekülen.

Auch die relativistischen Korrekturen zu den harmonischen Schwingungsfrequenzen können dann in einem erweiterten Ansatz mit Hilfe analytischer dritter Ableitungen berechnet werden. Denkbar ist schließlich auch die zukünftige Berücksichtigung höherer Ordnungen der DPT, die dann auch Verbindungen mit schweren Elementen zugänglich macht.

Damit steht ein leistungsfähiges und vielseitiges Werkzeug für die Berechnung relativistischer Korrekturen auf verschiedenste molekulare Eigenschaften zur Verfügung, das mit modernen, systematisch verbesserbaren quantenchemischen Methoden verknüpft ist. Hiermit ist es möglich, hochgenaue Rechnungen zur Vorhersage und Interpretation von Experimenten durchzuführen.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Schrödinger, Ann. Physik **79**, 369 (1926).
- [2] P. Dirac, Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A **117**, 610 (1928).
- [3] P. Dirac, Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A **123**, 714 (1929).
- [4] P. Pyykkö und J. P. Desclaux, Acc. Chem. Res. **12**, 276 (1979).
- [5] P. Pyykkö, Chem. Rev. **88**, 563 (1988).
- [6] P. Schwerdtfeger, Hg., *Relativistic Electronic Structure Theory Part I. Fundamentals* (Elsevier, Amsterdam, 2002).
- [7] P. Schwerdtfeger, Hg., *Relativistic Electronic Structure Theory Part II. Applications* (Elsevier, Amsterdam, 2004).
- [8] M. Kaupp, Spektrum der Wiss. **12**, 90 (2005).
- [9] N. E. Christensen und B. O. Seraphin, Phys. Rev. B **4**, 3321 (1971).
- [10] P. Pyykkö, Angew. Chem. Int. Ed. **41**, 3573 (2002).
- [11] P. Pyykkö, Angew. Chem. Int. Ed. **43**, 4412 (2004).
- [12] P. Pyykkö, Inorg. Chim. Acta **358**, 4113 (2005).
- [13] N. C. Pyper, I. P. Grant und R. B. Gerber, Chem. Phys. Lett. **49**, 479 (1977).
- [14] G. Tarczay, A. G. Császár, W. Klopper und H. M. Quiney, Mol. Phys. **99**, 1769 (2001).
- [15] A. Tajti, P. G. Szalay, A. G. Császár, M. Kállay, J. Gauss, E. F. Valeev, B. A. Flowers, J. Vázquez und J. F. Stanton, J. Chem. Phys. **121**, 11599 (2004).
- [16] Siehe zum Beispiel Sonderausgabe von Chem. Phys. **343** (2008), 121–386.

- [17] W. J. Liu, *Prog. Chem.* **19**, 833 (2007).
- [18] M. Born und J. Oppenheimer, *Ann. Physik* **389**, 457 (1927).
- [19] T. Helgaker, P. Jørgensen und J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory* (Wiley, Chichester, 2002).
- [20] R. G. Parr und W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1994).
- [21] W. Koch und M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to DFT* (Wiley, New York, 2001).
- [22] J. P. Stewart, *Rev. Comput. Chem.* **1**, 45 (1990).
- [23] M. C. Zerner, *Rev. Comput. Chem.* **2**, 313 (1991).
- [24] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc. Math. Phys. Sci.* **24**, 89 (1928).
- [25] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- [26] V. Fock, *Z. Phys.* **62**, 795 (1930).
- [27] C. Møller und M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [28] F. Coester und H. Kümmel, *Nucl. Phys.* **17**, 477 (1960).
- [29] J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966).
- [30] J. Čížek, *Adv. Chem. Phys.* **14**, 35 (1966).
- [31] J. Gauss, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, herausgegeben von P. v. R. Schleyer *et al.* (Wiley, New York, 1998), S. 615.
- [32] T. D. Crawford und H. F. Schaefer III, *Rev. Comput. Chem.* **14**, 33 (2000).
- [33] R. J. Bartlett und M. Musiał, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 291 (2007).
- [34] A. G. Koures und F. E. Harris, *J. Chem. Phys.* **89**, 7344 (1988).
- [35] L. Laaksonen, P. Pyykkö und D. Sundholm, *Comp. Phys. Rep.* **4**, 315 (1986).
- [36] R. J. Harrison, G. I. Fann, T. Yanai, Z. Gan und G. Beylkin, *J. Chem. Phys.* **121**, 11587 (2004).

- [37] C. D. Griffin, R. Acevedo, D. W. Massey, J. L. Kinsey und B. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **124**, 134105 (2006).
- [38] J. Jusélius und D. Sundholm, *J. Chem. Phys.* **126**, 094101 (2007).
- [39] T. Shiozaki und S. Hirata, *Phys. Rev. A* **76**, 040503 (2007).
- [40] S. Boys, *Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A* **200**, 542 (1950).
- [41] D. Woon und T. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 1358 (1993).
- [42] D. E. Woon und T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **103**, 4572 (1995).
- [43] F. Bloch, *Z. Phys.* **52**, 555 (1928).
- [44] S. Obara und A. Saika, *J. Chem. Phys.* **84**, 3963 (1986).
- [45] M. Dupuis, J. Rys und H. F. King, *J. Chem. Phys.* **65**, 111 (1976).
- [46] L. E. McMurchie und E. R. Davidson, *J. Comp. Phys.* **26**, 218 (1978).
- [47] H. Müller, R. Franke, S. Vogtner, R. Jaquet und W. Kutzelnigg, *Theor. Chem. Acc.* **100**, 85 (1998).
- [48] H. M. Quiney, H. Skaane und I. P. Grant, *Adv. Quantum Chem.* **32**, 1 (1999).
- [49] T. Saue, in *Relativistic Electronic Structure Theory Part I. Fundamentals*, herausgegeben von P. Schwerdtfeger (Elsevier, Amsterdam, 2002), S. 332–400.
- [50] B. Swirles, *Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A* **152**, 625 (1935).
- [51] I. P. Grant, *Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A* **262**, 555 (1961).
- [52] I. P. Grant und H. M. Quiney, in *Relativistic Electronic Structure Theory Part I. Fundamentals*, herausgegeben von P. Schwerdtfeger (Elsevier, Amsterdam, 2002), S. 107–202.
- [53] G. E. Brown und D. G. Ravenhall, *Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A* **208**, 552 (1951).
- [54] J. P. Desclaux, *Comput. Phys. Commun.* **9**, 31 (1975).
- [55] I. P. Grant, *Comput. Phys. Commun.* **17**, 149 (1979).
- [56] I. P. Grant, B. J. McKenzie, P. H. Norrington, D. F. Mayers und N. C. Pyper, *Comput. Phys. Commun.* **21**, 207 (1980).

- [57] W. R. Johnson und J. Sapirstein, Phys. Rev. Lett. **57**, 1126 (1986).
- [58] P. Indelicato, O. Gorveix und J. P. Desclaux, J. Phys. B **20**, 651 (1987).
- [59] H. M. Quiney, I. P. Grant und S. Wilson, J. Phys. B **23**, L271 (1990).
- [60] Y. Ishikawa und H. M. Quiney, Phys. Rev. A **47**, 1732 (1993).
- [61] Y. Ishikawa und K. Koc, Phys. Rev. A **50**, 4733 (1994).
- [62] K. Koc und Y. Ishikawa, Phys. Rev. A **49**, 794 (1994).
- [63] K. Koc, Y. Ishikawa und T. Kagawa, Chem. Phys. Lett. **231**, 407 (1994).
- [64] L. Visscher, K. G. Dyall und T. J. Lee, Int. J. Quantum Chem. Symp. **29**, 411 (1995).
- [65] L. Visscher, T. Lee und K. G. Dyall, J. Chem. Phys. **105**, 8769 (1996).
- [66] L. Visscher, E. Eliav und U. Kaldor, J. Chem. Phys. **115**, 9720 (2001).
- [67] L. Visscher, in *Relativistic Electronic Structure Theory Part I. Fundamentals*, herausgegeben von P. Schwerdtfeger (Elsevier, Amsterdam, 2002), S. 291–331.
- [68] L. Visscher, J. Comput. Chem. **23**, 759 (2002).
- [69] A. Landau, E. Eliav und U. Kaldor, Chem. Phys. Lett. **313**, 399 (1999).
- [70] U. Kaldor und E. Eliav, Adv. Quantum Chem. **31**, 313 (1999).
- [71] I. Lindgren, Phys. Rep. **242**, 269 (1994).
- [72] T. Fleig, L. K. Sørensen und J. Olsen, Theor. Chem. Acc. **118**, 347 (2007).
- [73] M. Abe, T. Nakajima und K. Hirao, J. Chem. Phys. **125**, 234110 (2006).
- [74] M. J. Vilkas, Y. Ishikawa und K. Koc, Phys. Rev. E **58**, 5096 (1998).
- [75] M. J. Vilkas, K. Koc und Y. Ishikawa, Chem. Phys. Lett. **296**, 68 (1998).
- [76] J. K. Laerdahl, T. Saue und K. Faegri, Theor. Chem. Acc. **97**, 177 (1997).
- [77] E. Eliav und U. Kaldor, Chem. Phys. Lett. **248**, 405 (1996).
- [78] E. Eliav, U. Kaldor und B. A. Hess, J. Chem. Phys. **108**, 3409 (1998).

- [79] H. J. Å. Jensen, K. G. Dyall, T. Saue und K. Faegri, *J. Chem. Phys.* **104**, 4083 (1996).
- [80] K. G. Dyall, *Chem. Phys. Lett.* **224**, 186 (1994).
- [81] C. Chang, M. Pelissier und P. Durand, *Phys. Scr.* **34**, 394 (1986).
- [82] J. L. Heully, I. Lindgren, E. Lindroth, S. Lundqvist und A. M. Martensson-pendrill, *J. Phys. B* **19**, 2799 (1986).
- [83] K. G. Dyall und E. van Lenthe, *J. Chem. Phys.* **111**, 1366 (1999).
- [84] D. Sundholm, in *Relativistic Electronic Structure Theory Part I. Fundamentals*, herausgegeben von P. Schwerdtfeger (Elsevier, Amsterdam, 2002), S. 758–792.
- [85] M. Douglas und M. N. Kroll, *Ann. Phys.* **82**, 89 (1974).
- [86] B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **33**, 3742 (1986).
- [87] G. Jansen und B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **39**, 6016 (1989).
- [88] A. Wolf, M. Reiher und B. A. Hess, in *Relativistic Electronic Structure Theory Part I. Fundamentals*, herausgegeben von P. Schwerdtfeger (Elsevier, Amsterdam, 2002), S. 622–663.
- [89] K. G. Dyall, *J. Chem. Phys.* **106**, 9618 (1997).
- [90] K. G. Dyall, *J. Comput. Chem.* **23**, 786 (2002).
- [91] W. Kutzelnigg und W. J. Liu, *J. Chem. Phys.* **123**, 241102 (2005).
- [92] W. Kutzelnigg und W. J. Liu, *Mol. Phys.* **104**, 2225 (2006).
- [93] W. J. Liu und D. L. Peng, *J. Chem. Phys.* **125**, 044102 (2006).
- [94] W. J. Liu und W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **126**, 114107 (2007).
- [95] D. L. Peng, W. J. Liu, Y. L. Xiao und L. Cheng, *J. Chem. Phys.* **127**, 104106 (2007).
- [96] M. Ilias und T. Saue, *J. Chem. Phys.* **126**, 064102 (2007).
- [97] W. Pauli, *Z. Phys.* **43**, 601 (1927).
- [98] C. G. Darwin, *Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A* **118**, 654 (1928).

- [99] G. Breit, Phys. Rev. **34**, 0553 (1929).
- [100] G. Breit, Phys. Rev. **39**, 616 (1932).
- [101] A. Rutkowski, J. Phys. B **19**, 149 (1986).
- [102] W. Kutzelnigg, Z. Phys. D **11**, 15 (1989).
- [103] W. Kutzelnigg, Z. Phys. D **15**, 27 (1990).
- [104] W. Kutzelnigg, in *Relativistic Electronic Structure Theory Part I. Fundamentals*, herausgegeben von P. Schwerdtfeger (Elsevier, Amsterdam, 2002), S. 664–757.
- [105] H. Hellmann, J. Chem. Phys. **3**, 61 (1935).
- [106] P. Gombás, Z. Phys. **94**, 473 (1935).
- [107] M. Dolg, in *Relativistic Electronic Structure Theory Part I. Fundamentals*, herausgegeben von P. Schwerdtfeger (Elsevier, Amsterdam, 2002), S. 793–862.
- [108] C. van Wüllen, J. Chem. Phys. **103**, 3589 (1995).
- [109] C. van Wüllen, J. Chem. Phys. **105**, 5485 (1996).
- [110] C. van Wüllen, J. Comput. Chem. **20**, 51 (1999).
- [111] E. van Lenthe, A. Ehlers und E. J. Baerends, J. Chem. Phys. **110**, 8943 (1999).
- [112] J. H. van Lenthe, S. Faas und J. G. Snijders, Chem. Phys. Lett. **328**, 107 (2000).
- [113] F. Wang und L. M. Li, J. Comput. Chem. **23**, 920 (2002).
- [114] C. van Wüllen und N. Langermann, J. Chem. Phys. **126**, 114106 (2007).
- [115] V. A. Nasluzov und N. Rösch, Chem. Phys. **210**, 413 (1996).
- [116] S. Varga, A. Rosen, W. D. Sepp und B. Fricke, Phys. Rev. A **6302**, 022501 (2001).
- [117] M. Filatov und D. Cremer, Chem. Phys. Lett. **370**, 647 (2003).
- [118] M. Filatov und D. Cremer, J. Chem. Phys. **118**, 6741 (2003).

- [119] J. N. P. van Stralen, L. Visscher, C. V. Larsen und H. J. Aa. Jensen, Chem. Phys. **311**, 81 (2005).
- [120] S. Coriani, T. Helgaker, P. Jørgensen und W. Klopper, J. Chem. Phys. **121**, 6591 (2004).
- [121] URL <http://www.aces2.de/>.
- [122] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel und J. S. Binkley, Int. J. Quant. Chem. Symp **13**, 255 (1979).
- [123] N. C. Handy, R. D. Amos, J. F. Gaw, J. E. Rice und E. D. Simandiras, Chem. Phys. Lett. **120**, 151 (1985).
- [124] R. J. Harrison, G. B. Fitzgerald, W. D. Laidig und R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. **124**, 291 (1986).
- [125] H. Koch, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, T. Helgaker, G. E. Scuseria und H. F. Schaefer III., J. Chem. Phys. **92**, 4924 (1990).
- [126] J. Gauss und J. F. Stanton, Chem. Phys. Lett. **276**, 70 (1997).
- [127] M. Kállay und J. Gauss, J. Chem. Phys. **120**, 6841 (2004).
- [128] S. z. B. A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (Dover Publications Mineola, New York, 1996).
- [129] C. C. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- [130] I. Shavitt, in *Modern Theoretical Chemistry*, herausgegeben von H. F. Schaefer III. (Plenum Press, New York, 1977), Band 3, S. 189.
- [131] R. J. Bartlett und G. D. Purvis, Int. J. Quantum. Chem. **14**, 561 (1978).
- [132] G. D. Purvis und R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **76**, 1910 (1982).
- [133] J. Noga und R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **89**, 3401 (1988).
- [134] G. E. Scuseria und H. F. Schaefer, Chem. Phys. Lett. **146**, 23 (1988).
- [135] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople und M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. **157**, 479 (1989).
- [136] R. J. Bartlett, J. D. Watts, S. A. Kucharski und J. Noga, Chem. Phys. Lett. **165**, 513 (1990).

- [137] W. Klopper, K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen und T. Helgaker, *J. Phys. B* **32**, 103 (1999).
- [138] J. Gauss, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, herausgegeben von J. Grotendorst (John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2000), S. 509–560.
- [139] H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **24**, 1514 (2003).
- [140] J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **48**, 4517 (1968).
- [141] I. M. Mills, in *Modern Spectroscopy: Modern Research*, herausgegeben von K. N. Rao und C. W. Mathews (Academic Press, New York, 1972), S. 115.
- [142] L. Hedberg und I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **160**, 117 (1993).
- [143] D. A. Clabo, W. D. Allen, R. B. Remington, Y. Yamaguchi und H. F. Schaefer, *Chem. Phys.* **123**, 187 (1988).
- [144] J. Stanton, C. Lopreore und J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **108**, 7190 (1998).
- [145] P. Pulay, *Mol. Phys.* **17**, 197 (1969).
- [146] J. E. Rice und R. D. Amos, *Chem. Phys. Lett.* **122**, 585 (1985).
- [147] A. C. Scheiner, G. E. Scuseria, J. E. Rice, T. J. Lee und H. F. Schaefer III., *J. Chem. Phys.* **87**, 5361 (1987).
- [148] J. Gauss, J. F. Stanton und R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **95**, 2623 (1991).
- [149] E. A. Salter, G. W. Trucks und R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **90**, 1752 (1989).
- [150] G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **94**, 442 (1991).
- [151] T. J. Lee und A. P. Rendell, *J. Chem. Phys.* **94**, 6219 (1991).
- [152] J. D. Watts, J. Gauss und R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **200**, 1 (1992).
- [153] J. Gauss und J. F. Stanton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2047 (2000).
- [154] M. Kállay, J. Gauss und P. G. Szalay, *J. Chem. Phys.* **119**, 2991 (2003).
- [155] J. Gerratt und I. M. Mills, *J. Chem. Phys.* **49**, 1719 (1968).
- [156] W. Gordon, *Z. Phys.* **40**, 117 (1926).

- [157] O. Klein, *Z. Phys.* **41**, 407 (1927).
- [158] W. Pauli und V. Weisskopf, *Helv. Phys. Acta* **7**, 709 (1934).
- [159] F. Schwabl, *Quantenmechanik für Fortgeschrittene (QM II)* (Springer, Berlin, 2005).
- [160] B. Thaller, in *Relativistic Electronic Structure Theory Part I. Fundamentals*, herausgegeben von P. Schwerdtfeger (Elsevier, Amsterdam, 2002), S. 23–106.
- [161] J. P. Desclaux, in *Relativistic Electronic Structure Theory Part I. Fundamentals*, herausgegeben von P. Schwerdtfeger (Elsevier, Amsterdam, 2002), S. 1–22.
- [162] C. D. Anderson, *Phys. Rev.* **43**, 491 (1933).
- [163] J. A. Gaunt, *Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A* **124**, 163 (1929).
- [164] W. L. Kennedy, *J. Phys. A* **21**, 3021 (1988).
- [165] E. Ottshofski und W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **106**, 6634 (1997).
- [166] J. Lévy-Leblond, *Commun. Math. Phys.* **6**, 286 (1967).
- [167] W. Klopper, *J. Comp. Chem.* **18**, 20 (1997).
- [168] T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen und P. R. Taylor, *ABACUS*, an integral program for calculating molecular properties (1988).
- [169] T. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [170] D. Layzer und J. Bahcall, *Ann. Phys.* **17**, 177 (1962).
- [171] A. Ermolaev und M. Jones, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **6**, 1 (1973).
- [172] Y. J. Bomble, J. Vázquez, M. Kállay, C. Michauk, P. G. Szalay, A. G. Császár, J. Gauss und J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **125**, 064108 (2006).
- [173] M. E. Harding, J. Vázquez, B. Ruscic, A. K. Wilson, J. Gauss und J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **128**, 114111 (2008).
- [174] A. D. Boese, M. Oren, O. Atasoylu, J. M. L. Martin, M. Kállay und J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **120**, 4129 (2004).

- [175] G. Laszewski, B. Ruscic, P. Wagstrom, S. Krishnan, K. Amin, S. Nijssure, R. Pinzon, M. Morton, S. Bittner, M. Minkoff, et al., *A Grid Service Based Active Thermochemical Table Framework*. in *Third International Workshop on Grid Computing, Lecture Notes in Computer Science, Baltimore, MD* (2002).
- [176] T. Helgaker, T. A. Ruden, P. Jørgensen, J. Olsen und W. Klopper, *J. Phys. Org. Chem.* **17**, 913 (2004).
- [177] R. J. Bartlett und J. F. Stanton, in *Reviews in Computational Chemistry, Vol. 5*, herausgegeben von K.B. Lipkowitz und D.B. Boyd (VCH Publisher, New York, 1994), S. 65.
- [178] S. Hirata, *J. Phys. Chem. A* **107**, 9887 (2003).
- [179] T. Rajamäki, M. Kállay, J. Noga, P. Valiron und L. Halonen, *Mol. Phys.* **102**, 2297 (2004).
- [180] M. Musiał, S. A. Kucharski und R. J. Bartlett, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **547**, 269 (2001).
- [181] H. Larsen, J. Olsen, P. Jørgensen und J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **342**, 191 (2001).
- [182] J. W. Krogh und J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.* **344**, 578 (2001).
- [183] B. A. Flowers, P. G. Szalay, J. F. Stanton, M. Kállay, J. Gauss und A. G. Császár, *J. Phys. Chem. A* **108**, 3195 (2004).
- [184] K. Bak, J. Gauss, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker und J. Stanton, *J. Chem. Phys.* **114**, 6548 (2001).
- [185] D. Feller, *J. Chem. Phys.* **96**, 6104 (1992).
- [186] N. C. Handy, Y. Yamaguchi und H. F. Schaefer III., *J. Chem. Phys.* **84**, 4481 (1986).
- [187] M. Heckert, M. Kállay und J. Gauss, *Mol. Phys.* **103**, 2109 (2005).
- [188] J. Oddershede, J. Geertsen und G. E. Scuseria, *J. Phys. Chem* **92**, 3056 (1988).
- [189] T. Helgaker, M. Jaszunski, K. Ruud und A. Gorska, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 175 (1998).
- [190] A. C. Hennum, A. Halkier und W. Klopper, *J. Mol. Struct.* **599**, 153 (2001).

- [191] L. Visscher, J. Styszynski und W. C. Nieuport, *J. Chem. Phys.* **105**, 1987 (1996).
- [192] F. Pawłowski, A. Halkier, P. Jørgensen, K. L. Bak, T. Helgaker und W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **118**, 2539 (2003).
- [193] L. Visscher, J. Styszynski und W. C. Nieuport, *J. Chem. Phys.* **105**, 1987 (1996).
- [194] R. Atkinson und W. Carter, *Chem. Rev.* **84**, 437 (1984).
- [195] R. Atkinson, *Chem. Rev.* **86**, 69 (1986).
- [196] C. Puzzarini, G. Cazzoli, A. Baldacci, A. Baldan, C. Michauk und J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **127**, 164302 (2007).
- [197] P. Pulay, W. Meyer und J. Boggs, *J. Chem. Phys.* **68**, 5077 (1978).
- [198] A. East, W. Allen und S. Klippenstein, *J. Chem. Phys.* **102**, 8506 (1995).
- [199] F. Pawłowski, P. Jørgensen, J. Olsen, F. Hegelund, T. Helgaker, J. Gauss, K. Bak und J. Stanton, *J. Chem. Phys.* **116**, 6482 (2002).
- [200] J. Stanton, J. Gauss und O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **114**, 2993 (2001).
- [201] C. Puzzarini, G. Cazzoli, A. Gambi und J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **125**, 054307 (2006).
- [202] URL <http://www.mrcc.hu>.
- [203] M. Heckert, M. Kállay, D. P. Tew, W. Klopper und J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **125**, 044108 (2006).
- [204] J. F. Stanton und J. Gauss, *Int. Rev. Phys. Chem.* **19**, 61 (2000).
- [205] D. O'Neill, M. Kállay und J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **127**, 134109 (2007).

Anhang A

Ableitungen von Gaußfunktionen

Viele benötigte Integrale lassen sich auf Matrixelemente von abgeleitete Gaußfunktionen zurückführen. Da diese Ableitungen und die zugehörigen Matrixelemente immer wieder verwendet werden, wird in diesem Abschnitt eine zusammenfassende Darstellung gegeben. Zudem wird die Implementierung in dem Programmpaket ACES2 kurz erläutert.

Betrachtet werden zunächst Matrixelemente über zwei Gaußfunktionen, die folgendermaßen definiert sind:

$$\Phi_I(x - A_x)^n(y - A_y)^l(z - A_z)^m \exp(-\alpha_A r_A^2) \quad (\text{A.1})$$

$$\Phi_J(x - B_x)^{\bar{n}}(y - B_y)^{\bar{l}}(z - B_z)^{\bar{m}} \exp(-\alpha_B r_B^2). \quad (\text{A.2})$$

Grundlage bildet das Integral über die nicht abgeleiteten Gaußfunktionen. Es entspricht einem Matrixelement der Überlappungsmatrix.

$$\begin{aligned} \langle \Phi_I | \Phi_J \rangle &= \sum_N^{n+\bar{n}} \sum_L^{l+\bar{l}} \sum_M^{m+\bar{m}} E_{IJ} d_N^{n\bar{n}} e_L^{\bar{l}} f_M^{m\bar{m}} \Lambda_N \Lambda_L \Lambda_M \exp(-\alpha_P r_P^2) \\ &= E_{IJ} d_0^{n\bar{n}} e_0^{\bar{l}} f_0^{m\bar{m}} \left(\frac{\pi}{\alpha_P} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Die entsprechende Umsetzung findet man beispielsweise in dem Unterprogramm cint2.f:

$$\text{WORK1}(\text{ISCR1+I}) = \text{DERX0} * \text{DERY0} * \text{DERZ0}.$$

Das Ergebnis, welches in dem Datenfeld WORK1 abgespeichert wird, setzt sich aus drei Einheiten zusammen:

$$\begin{aligned} \text{DERX0} &= \text{SHGTF} * \text{ODC00X}(\text{ISTRET}) \\ \text{DERY0} &= \text{SHGTF} * \text{ODC00Y}(\text{ISTREU}) \\ \text{DERZ0} &= \text{SHGTF} * \text{ODC00Z}(\text{ISTREV}) \end{aligned}$$

mit

$$\text{SHGTF} = E_{IJ}^{1/3} \left(\frac{\pi}{\alpha_P} \right)^{1/2}.$$

Das Datenfeld ODC00X enthält die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten für die x -Komponente der Gaußfunktion $d_0^{n\bar{n}}$. Die Datenfelder ODC00Y und ODC00Z enthalten die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten für die y - und die z -Komponente der Gaußfunktion $e_0^{\bar{l}}$ und $f_0^{m\bar{m}}$.

Der Laufindex ISTRET wird über die Quantenzahlen n und \bar{n} , die von den Drehimpulsen der Gaußfunktionen Φ_I und Φ_J abhängen, festgelegt. Die Indizes ISTREU und ISTREV werden analog über die Quantenzahlen l , \bar{l} , m und \bar{m} gesteuert.

Der Inhalt des Datenfeldes WORK1 wird über Zeiger angesprochen. Die Zeiger für die Matrixelemente der verschiedenen Operatoren werden in dem Unterprogramm onedrv.f festgelegt.

Nach Berechnung aller Matrixelemente wird in dem Unterprogramm cint2.f auch die Kontraktion der Gaußfunktionen zu den entsprechenden Basisfunktionen vorgenommen. Die Kontraktionskoeffizienten befinden sich in den Datenfeldern CONTA und CONTB.

Das erste Matrixelement der Überlappungsmatrix über die Basisfunktionen befindet sich dann in dem global zugänglichen Datenfeld WORK1 mit dem Zeiger IS0000+1.

Erste Ableitung

$$\frac{\partial}{\partial x} \Phi_I = (n(x - A_x)^{n-1} - 2\alpha_A(x - A_x)^{n+1})(y - A_y)^l (z - A_z)^m \exp(-\alpha_A r_A^2) \quad (\text{A.4})$$

Für das entsprechende Matrixelement ergibt sich nach dem Schema von McMurchie und Davidson:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial}{\partial x} \Phi_I | \Phi_J \right\rangle &= \sum_N^{n+\bar{n}+1} \sum_L^{l+\bar{l}} \sum_M^{m+\bar{m}} E_{IJ} (n d_N^{n-1, \bar{n}} - 2\alpha_A d_N^{n+1, \bar{n}}) e_L^{\bar{l}} f_M^{m\bar{m}} \Lambda_N \Lambda_L \Lambda_M \exp(-\alpha_P r_P^2) \\ &= E_{IJ} (n d_0^{n-1, \bar{n}} - 2\alpha_A d_0^{n+1, \bar{n}}) e_0^{\bar{l}} f_0^{m\bar{m}} \left(\frac{\pi}{\alpha_P} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

In dem Unterprogramm cint2.f findet sich dann für die Ableitung der Überlappungsmatrix nach der x -Komponente der Kernkoordinaten:

$$\text{WORK1(ISCR2+I)} = \text{DERX1*DERY0*DERZ0}.$$

Dabei gilt:

$$\text{DERX1} = E_{IJ}^{1/3} \left(\frac{\pi}{\alpha_P} \right)^{1/2} (n d_0^{n-1, \bar{n}} - 2\alpha_A d_0^{n+1, \bar{n}}).$$

Das gilt analog für die Ableitungen nach den y - und der z -Komponenten der Kernkoordinaten.

Für die Berechnung der gemischten zweiten Ableitungen nach der x - und y -Komponente der Kernkoordinaten wird eine Kombination von DERX1 und DERY1 benötigt:

$$\text{WORK1(ISCR10+I)} = \text{DERX1*DERY1*DERZ0}.$$

Zweite Ableitungen

Für die zweite Ableitung der Gaußfunktion Φ_I gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi_I &= (n(n-1)(x-A_x)^{n-2} \\ &\quad - 2\alpha_A(2n+1)(x-A_x)^n \\ &\quad + 4\alpha_A^2(x-A_x)^{n+2}) \\ &\quad (y-A_y)^l (z-A_z)^m \exp(-\alpha_A r_A^2). \end{aligned} \tag{A.6}$$

Das Matrixelement

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Phi_I | \Phi_J \right\rangle &= E_{IJ} (n(n-1)d_0^{n-2, \bar{n}} - 2\alpha_A(2n+1)d_0^{n, \bar{n}} + 4\alpha_A^2 d_0^{n+2, \bar{n}}) \\ &\quad e_0^{\bar{l}} f_0^{m\bar{m}} \left(\frac{\pi}{\alpha_P} \right)^{3/2} \end{aligned} \tag{A.7}$$

tritt in dem Unterprogramm cint2.f zum Beispiel bei der Berechnung der zweiten Ableitung des Überlappungsintegrals auf:

$$\text{WORK1(ISCR9+I)} = \text{DERX2*DERY0*DERZ0}.$$

Dritte Ableitungen

Für die dritte Ableitung der Gaußfunktion Φ_I gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3}{\partial x^3} \Phi_I &= (n(n-1)(n-2)(x-A_x)^{n-3} \\ &\quad - 6\alpha_A n^2 (x-A_x)^{n-1} \\ &\quad + 4\alpha_A^2 (3n+3)(x-A_x)^{n+1} \\ &\quad - 8\alpha_A^3 (x-A_x)^{n+3}) \\ &\quad (y-A_y)^l (z-A_z)^m \exp(-\alpha_A r_A^2). \end{aligned} \tag{A.8}$$

Vierte Ableitungen

Für die vierte Ableitung der Gaußfunktion Φ_I gilt:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^4}{\partial x^4} \Phi_I = & (n(n-1)(n-2)(n-3)(x-A_x)^{n-4} \\
 & - 2\alpha_A n(n-1)(4n-2)(x-A_x)^{n-2} \\
 & + 4\alpha_A^2 (6n(n+1)+3)(x-A_x)^n \\
 & - 8\alpha_A^3 (4n+6)(x-A_x)^{n+2} \\
 & + 16\alpha_A^4 (x-A_x)^{n+4}) \\
 & (y-A_y)^l (z-A_z)^m \exp(-\alpha_A r_A^2).
 \end{aligned} \tag{A.9}$$

Die Berechnung der Entwicklungskoeffizienten für die erste bis zur vierten Ableitung der Gaußfunktionen ist dem Unterprogramm `docd.f` realisiert.

Fünfte Ableitungen

Für die fünfte Ableitung der Gaußfunktion Φ_I gilt:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^5}{\partial x^5} \Phi_I = & (n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)(x-A_x)^{n-5} \\
 & - 2\alpha_A n(n-1)(n-2)(5n-5)(x-A_x)^{n-3} \\
 & + 4\alpha_A^2 n(10n^2+5)(x-A_x)^{n-1} \\
 & - 8\alpha_A^3 (10n(n+2)+15)(x-A_x)^{n+1} \\
 & + 16\alpha_A^4 (5n+10)(x-A_x)^{n+3} \\
 & - 32\alpha_A^5 (x-A_x)^{n+5}) \\
 & (y-A_y)^l (z-A_z)^m \exp(-\alpha_A r_A^2).
 \end{aligned} \tag{A.10}$$

Die Berechnung der Entwicklungskoeffizienten erfolgt in dem Unterprogramm `mdocd.f`.

A.1 Technische Details

A.1.1 Dritte Ableitungen von Energien

Die in dieser Arbeit verwendeten dritten Differentiation werden durch numerische Ableitungen der analytischen zweiten Ableitung über die Methode der zentralen Differenzen bestimmt [204]. Die Verwendung von analytisch berechneten zweiten Ableitungen (Kraftkonstanten) zur Bestimmung der dritten und vierten Ableitungen reduziert den Rechenaufwand und erhöht vor allem die Genauigkeit im Vergleich zu rein numerisch bestimmten Ableitungen [204]. 2007 berichteten O'Neill *et al.* über dritte analytische Ableitungen der CC-Energie [205].

Teilpublikationen dieser Arbeit

„HEAT: High Accuracy Extrapolated Ab initio Thermochemistry. II. Minor Improvements to the Protocol and a Vital Simplification“

Y. J. Bomble, J. Vázquez, M. Kállay, C. Michauk, P. G. Szalay, A. G. Császár, J. Gauss and J. F. Stanton

J. Chem. Phys. **125**, 064108/1-8 (2006)

„Perturbative Treatment of Scalar-Relativistic Effects in Coupled-Cluster Calculations of Equilibrium Geometries and Harmonic Vibrational Frequencies Using Analytic Second-Derivative Techniques“

C. Michauk and J. Gauss

J. Chem. Phys. **127**, 044106/ 1-8 (2007)

„Rotational Spectra of Rare Isotopic Species of Bromofluoromethane: Determination of the Equilibrium Structure from Ab initio Calculations and Microwave Spectroscopy“

C. Puzzarini, G. Cazzoli, A. Baldacci, A. Baldan, C. Michauk and J. Gauss

J. Chem. Phys. **127**, 164302/ 1-10 (2007)

