

Zur Berechnung relativistischer Effekte
und zum Verständnis ihrer Trends
bei Atomen und Molekülen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl. Chem. Jochen Autschbach
aus Hüttental-Weidenau jetzt Siegen

eingereicht beim Fachbereich 8
der Universität–Gesamthochschule Siegen
Siegen 1999

Abstract

After a brief discussion of quantum chemical standard methods (chapter 1) and relativistic quantum chemistry (chapter 2), in chapter 3 the relativistic effects of properties of atomic shells are investigated. A detailed analysis of the fractional relativistic corrections of atomic orbital energies and radii of the atoms no. 1 to 118 shows new relativistic periodic trends. An explanation of several anomalies of relativistic effects, among them the well known "gold-maximum", is given on the basis of the periodic trends and the apparently unsystematic atomic ground state configurations.

Forces in molecules, especially by means of the Hellmann-Feynman theorem, are discussed in chapter 4, where also several formulae are derived, which are used in chapters 5 and 6. Chapter 5 contains a density-functional study of the binding forces in N_2 and HCl. By analyzing the spatial origin of the Hellmann-Feynman forces it is concluded that both the topology of the molecular deformation density as well as the sharp core polarizations are approximately equally important to determine the forces.

Relativistic bonding energies and forces of several diatomic gold compounds are analyzed in chapter 6. The relativistic energy corrections are computed with the help of an implementation of the nonsingular relativistic perturbation theory DPT into the Amsterdam density functional program. Several paradox interpretation schemes are applied to explain the spatial origin of relativistic bond energies and binding forces. Different mathematical formulations create different physical pictures. A "chemical" interpretation is preferable and possible.

Berichterstatter:

Prof. Dr. W.H.E. Schwarz

Prof. Dr. R. Jaquet

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Mai 1999

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	v
Einheiten	xi
Einige häufig verwendete Abkürzungen	xiii
Häufig verwendete Symbole	xv
1 Begriffe und Methoden der Quantenchemie	1
1.1 Operatoren, Zustandsfunktionen und Dichtematrizen	2
1.2 Das Hartree-Fock-Verfahren	8
1.3 Basissatz-Entwicklung	23
1.4 Elektronenkorrelation	26
1.5 Dichtefunktionaltheorie	32
1.5.1 Das Hohenberg-Kohn-Theorem	33
1.5.2 Das Thomas-Fermi-Modell	35
1.5.3 Das Thomas-Fermi-Dirac-Modell	38
1.5.4 Die Kohn-Sham-Gleichungen	41
1.5.5 Die Hartree-Fock-Slater-Methode	43
1.5.6 Verbesserte Austausch-Korrelations-Dichtefunktionale	47
1.5.7 Das Amsterdam-Density-Functional Programm	51
1.5.8 Frozen-Core-Näherungen	55
1.6 Zur Interpretation quantenmechanischer Erwartungswerte	61
2 Relativistische Quantenchemie	69
2.1 Einsteins spezielle Relativität	69
2.2 Die Dirac-Gleichung	72

2.3	Lösung der Dirac-Gleichung für wasserstoffähnliche Systeme	77
2.4	Vergleich von exakten und störungstheoretischen relativistischen Dichteänderungen bei Einelektronatomen	84
2.5	Berechnung von Mehrelektronenatomen: Dirac-Hartree-Fock- und Dirac-Kohn-Sham-Methoden	92
2.6	Zweiteilchen-Korrekturen	95
2.7	Näherungslösungen für die Dirac-Fock-Gleichung für Moleküle	96
2.7.1	Basissatz-Entwicklung	96
2.7.2	Transformation der Dirac-Gleichung auf 2-komponentige Formen	99
2.7.3	Direkte Störungstheorie (DPT)	104
3	Systematik relativistischer Effekte in Ein- und Mehrelektronen-Atomen	119
3.1	Kapitelübersicht	119
3.2	Einleitung	120
3.3	Definitionen und Historisches	122
3.4	Gegenüberstellung von Ein- und Mehrelektronenatomen	124
3.5	Zur Systematik der relativistischen Korrekturfaktoren	129
3.5.1	Rumpf-Abschirmung und elektronische Wechselwirkung mit inneren Schalen	130
3.5.2	Periodizität der RKF bei systematisch gewählten Elektronenkonfigurationen	136
3.5.3	Einfluß von Valenz-Konfigurationsänderungen auf die RKF der Valenzschalen	148
3.6	Erklärung einiger scheinbarer Anomalien	151
3.6.1	Das 6s-Gold-Maximum	151
3.6.2	Das 5d-Lutetium-Minimum	151
3.6.3	Unsystematiken der RKF der 4f-Schale der Lanthaniden	152
3.7	Relativistische Korrekturfaktoren aus numerischen DKS-Rechnungen für AOs der Atome mit $Q=1-118$	152
4	Intramolekulare Energiegradienten	157
4.1	Kapitelübersicht	157
4.2	Das Hellmann-Feynman-Theorem und Hellmann-Feynman-Kräfte	159
4.2.1	Das Hellmann-Feynman-Theorem	159
4.2.2	Hellmann-Feynman-Kräfte	161

4.2.3	Hellmann-Feynman-Kräfte mit genäherten Elektronendichten	164
4.3	Eichung von Hellmann-Feynman-Kräften	170
4.4	Promolekulare Anteile zu interatomaren Kräften	174
4.5	Berechnung der räumlichen Beiträge zur Hellmann-Feynman-Kraft aus Elektronendichte-Fits	176
4.6	Relativistische Hellmann-Feynman-Kräfte	178
4.7	Hellmann-Feynman-Kräfte in Frozen-Core-Näherung	185
4.8	Direkte Berechnung der Energieableitungen nach den Kernkoordinaten aus dem quantenmechanischen Energieausdruck	190
4.8.1	Hartree-Fock-Energiegradienten	190
4.8.2	Berechnung von Hartree-Fock-Slater-Energiegradienten in ADF . .	191
4.8.3	Relativistische Beiträge zum ADF-Energiegradienten	197
5	Nichtrelativistische Hellmann-Feynman-Kräfte und Energiegradienten	203
5.1	Kapitelübersicht	203
5.2	Einleitung	204
5.3	Allgemeine Vorbemerkungen	205
5.3.1	Zu den Arbeiten anderer Autoren	205
5.3.2	Details zur Auswertung der Kraft-Integrale	209
5.3.3	Zur Einbeziehung der Kern-Kern-Abstoßung in die Kraftberechnung	212
5.3.4	Basssätze für die Berechnung von Hellmann-Feynman-Kräften . .	213
5.4	Darstellung der intramolekularen Kräfte im N ₂ - und HCl-Molekül	218
5.4.1	Diskussion von Differenzdichten und Berlin-Diagrammen	218
5.4.2	Kernnahe p-Polarisierung der Elektronendichte in Allelektronen- und Frozen-Core-Rechnungen	223
5.4.3	Vergleich von Energiegradienten und Hellmann-Feynman-Kräften .	226
5.5	Räumliche Beiträge zu Hellmann-Feynman-Kräften bei N ₂ und HCl und die Bedeutung der Rumpf-Polarisation	236
5.6	Vergleich der verschiedenen Kraft-Bilder	248
6	Relativistische Energien und Kräfte schweratomhaltiger Moleküle	249
6.1	Kapitelübersicht	249
6.2	Einleitung	250
6.3	Relativistische und nichtrelativistische Potentialkurven von AuX, X=H, Li, F, Cl, Au	252

6.4	Relativistische Bindungslängenänderungen in der Literatur	264
6.5	Relativistische Energie- und Kraftänderungen bei AuX, X=H, Li und F . .	265
6.5.1	AuH	269
6.5.2	AuLi und AuF	286
6.6	Relativistische Änderungen promolekularer Hellmann-Feynman-Kräfte . . .	298
6.7	Relativistische ADF-Energiegradienten bei unterschiedlich großen Frozen- Cores	303
6.8	Vergleich der relativistischen Änderung chemischer Bindungseigenschaften in verschiedenen Bildern	306
7	Zusammenfassung	309
	Danksagung	315
A	Funktionale und Variationsrechnung	317
B	Basistransformationen	321
B.1	Passive (Basis-) Transformationen	321
B.2	Aktive Transformation — Rotation eines Vektors	325
C	Wichtige Formeln der Darstellungstheorie	327
	Literaturverzeichnis	332
	Lebenslauf	349

Einleitung

Seit den frühesten Tagen der Quantenmechanik ist bekannt, daß die Schrödingergleichung, die i.d.R. in der theoretischen Chemie als Ausgangspunkt zur Beschreibung von Atomen, Molekülen und kondensierter Materie dient, im Prinzip nicht korrekt ist, da sie auf dem Galileischen Relativitätsprinzip beruht, welches bekanntlich nur für Geschwindigkeiten, die klein gegen die Lichtgeschwindigkeit c sind, gilt. Eine nach heutigen Maßstäben korrekte allgemein-relativistische Gleichung zur Beschreibung von Mehrelektronensystemen müßte aus der Quantenelektrodynamik hergeleitet werden und ist bis heute nicht aufgestellt worden. Eine näherungsweise Erfassung zumindest der speziell-relativistischen Effekte im Orbitalmodell auf Einteilchenniveau gestattet die Verwendung der sogenannten Dirac-Gleichung, die zur Berechnung eines Teils der relativistischen Elektronenwechselwirkungseffekte noch um Zwei-Teilchen-Korrekturen erweitert werden kann. Damit nähert man sich bei der Beschreibung von Atomen und Molekülen der Realität vor allem bei Systemen mit hochgeladenen Kernen wesentlich mehr, als dies mit der Schrödingergleichung möglich ist.

Die relative Bedeutung sogenannter „relativistischer Effekte“, d.i. der Unterschied zwischen dem falschen Bild, folgend aus der Lösung der Schrödingergleichung, und der Realität, die in einem korrekt speziell-relativistischen Formalismus wesentlich genauer approximiert wird, ist durch das angestrebte Genauigkeitsniveau definiert. Nimmt man die Fehler, die von etablierten quantenchemischen Standard-Verfahren wie MP2, Kohn-Sham-DFT, etc. als Maßstab, so werden für Systeme mit Atomen etwa ab der 5. Periode relativistische Korrekturen bedeutsam, und spätestens ab der 6. Periode so essentiell, daß mit dem nichtrelativistischen Formalismus u.U. sogar *qualitativ* unrichtige Rechenergebnisse und Interpretationen erhalten werden. Strebt man eine wesentlich höhere Rechengenauigkeit als mit den genannten oder vergleichbaren Verfahren an, so muß der relativistische Formalismus entsprechend schon bei kleineren Kernladungen Q verwendet werden.

Die Lösung von Gleichungen, die auf dem Dirac-Formalismus beruhen, gestaltet sich für Vielelektronensysteme schwierig, weshalb oft die Verwendung von Näherungsfor-

meln nötig ist. Die Störungstheorie, die die „Relativistik“ als Störung zum Schrödinger-Hamiltonoperator behandelt, hat sich zu diesem Zweck als ein nützliches Instrument erwiesen. Dabei muß man sich vor Augen halten, daß eine genaue Beschreibung schweratomiger Systeme selbst auf nichtrelativistischem Niveau nicht einfach ist. So hat z.B. das PbO-Molekül mehr als doppelt so viele Elektronen wie das Benzol-Molekül, und entsprechend wichtig (und schwierig) ist die Erfassung der Elektronenkorrelations-Effekte. Die Fehler-schranken von nichtrelativistischen Rechnungen an solchen Molekülen sind vergleichsweise groß, und es ist wenig lohnenswert, eine solche Rechnung durch einen allzu ausgefeilten relativistischen Apparat verbessern zu wollen. Sofern die relativistischen Korrekturen noch nicht allzu groß sind, was mit Einschränkungen für die Valenzschalen der Atome bis zum Ende der 6. Periode gültig ist, kann die störungstheoretische Erfassung der relativistischen Effekte schon in niedrigster Ordnung, d.h. $O(c^{-2})$, ein qualitativ und auch oft quantitativ angemessen genaues Bild der elektronischen Struktur dieser Systeme vermitteln. Für hochgenaue Rechnungen an solchen Systemen sind Korrelation *und* Relativistik auf höherem Niveau zu berücksichtigen.

Neben dem Produzieren von möglichst genauen Endergebnissen wie Bindungsenergien, Kerngeometrien etc. wird die *Interpretation* des Zustandekommens der spezifischen Zahlenwerte oft nur am Rande behandelt. Dies hat vermutlich zwei Gründe: Zum einen gibt die Quantenmechanik wie die klassische Mechanik zwar eine Antwort im Sinne von: „So ist es in diesem System“, aber keinen Einblick in das Zustandekommen der Verhältnisse, d.h. man erhält keine Antwort auf die Frage nach dem Wirkungsmechanismus der verschiedenen physikalischen Einflüsse, die den Zustand des Systems am Ende bewirken¹. Eine Interpretation der Ergebnisse ist zum Verständnis der Zusammenhänge immer nötig. Zum anderen sind schon quantenmechanische Einteilchensysteme, schon klassische Mehrteilchensysteme, erst recht aber quantenmechanische Mehrteilchensysteme extrem komplexe Gebilde, die sich oft genug nicht gemäß dem „gesunden Menschenverstand“ verhalten, da die Wechselbeziehungen in ihnen i.d.R. in einem empfindlich ausbalancierten Gleichgewicht stehen und oft höhere Ordnungen eine wesentliche Rolle spielen. Dies erschwert eine Interpretation von quantenmechanischen Formeln ganz erheblich. Bei dieser Aufgabe ist wiederum die Störungstheorie ein hilfreiches Werkzeug, da sie den untersuchten Effekt

¹Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die chemische Bindung. Daß gemäß dem Virialsatz bei einem gebundenen Molekül am Gleichgewichtsabstand die kinetische Energie um einen Betrag δ höher und die potentielle Energie entsprechend um -2δ tiefer sein muß als in den getrennten Atomen, ist beinahe schon eine triviale Erkenntnis, die Berechnung der entsprechenden Energien liefert aber keinen Anhaltspunkt dafür, wie und warum die Bindung nun tatsächlich zustandekommt.

hierarchisch untergliedert und so eine „Ab- oder Rangfolge“ von Ereignissen und Effekten intuitiv nahelegt.

Zwei wichtige Konzepte zur Analyse und Interpretation der chemischen Bindung werden durch die Begriffe *Energie* und *Kraft* vermittelt. Insbesondere der Kraft-Begriff ist ein unmittelbar einleuchtendes Konzept zum Verständnis des Phänomens, warum voneinander entfernte Atome eine chemische Bindung eingehen sollten, während die Energie — obwohl zwar weniger anschaulich — häufig die leichter zu berechnende Größe ist und daher üblicherweise auch zur qualitativen Erklärung eines quantenchemischen Phänomens herangezogen wird. Daneben kann als dritte wichtige Größe die *Elektronendichte* angeführt werden, die als reelle Funktion des dreidimensionalen Raumes ebenfalls eine anschauliche Bedeutung hat und experimentell routinemäßig zur Verfügung steht. Zudem legt die Elektronendichte alle Erwartungswerte zumindest im Prinzip fest und kann daher als Basisgröße der theoretischen Chemie gelten.

Die Zielsetzung dieser Arbeit ist eine Erarbeitung eines tieferen *Verständnisses* der relativistischen Effekte in Mehrelektronensystemen auf der Basis von Energie, Kraft und Elektronendichte. Zum Erreichen dieser Zielsetzung müssen zwei Bereiche abgedeckt werden: *Zum einen* ist es nötig, die relativistischen Effekte in Atomen und Molekülen auf eine Weise zu formulieren, zu programmieren und schließlich zu berechnen, die für eine detaillierte Interpretation der Ergebnisse geeignet ist, *zum anderen* müssen die der Interpretation zugrundeliegenden Formeln und die aus ihnen resultierenden Paradoxa analysiert und verstanden werden.

Zur Erfassung relativistischer Effekte in Atomen stehen seit vielen Jahren numerisch stabile 4-komponentige Programme zur Verfügung. Entgegen den Behauptungen der Pioniere der Quantenmechanik hat sich bei der praktischen Anwendung dieser Programme gezeigt, daß die relativistischen Effekte von „langsamen“ Valenzelektronen unerwartet groß sind und die Chemie der schweren Elemente entscheidend beeinflussen. Während u.A. in der hiesigen Arbeitsgruppe die *Ursache* der unerwarteten Größe dieser Effekte schon vor einigen Jahren aufgedeckt werden konnte, blieb eine Erklärung der *Systematik* und der *periodischen Trends* der relativistischen Valenzschaleneffekte bis heute aus. Da ein Verständnis atomarer Effekte häufig den ersten Schritt zum Verständnis der Moleküleigenschaften darstellt, haben wir der Aufklärung der periodischen und nichtperiodischen Trends relativistischer Effekte in Atomorbitalen ein eigenes Kapitel gewidmet.

Zur Berechnung relativistischer Effekte in Molekülen hat sich die Verwendung des Dichtefunktionalprogramms ADF als zweckmäßig erwiesen, da Erwartungswerte in die-

sem Programm i.d.R. durch numerische Integration von reellen Funktionen, wie z.B. der Elektronendichte, im dreidimensionalen Raum berechnet werden. Dies eröffnet einen bildhaften Zugang zu den relativistischen Effekten, der gleichzeitig durch „harte“ Zahlenwerte unterstützt werden kann. In ADF stehen als relativistische Standardmethode Variationsrechnungen mit dem variationell nicht stabilen Pauli-Operator zur Verfügung. Daneben ist die relativ neue variationsstabile ZORA-Methode zwar implementiert, aber noch nicht ausreichend getestet und noch in der Entwicklung begriffen, so daß die Programmentwickler insbesondere wegen der recht ausgeprägten Basis-Abhängigkeit der Ergebnisse die Verwendung der ZORA-Methode mit ADF bis Version 2.3 außerhalb der Entwickler-Gruppe nicht empfehlen. Demgegenüber ist die *störungstheoretische nichtsinguläre DPT-Methode* vom theoretischen Standpunkt aus sehr befriedigend und nach der Erfahrung anderer Autoren nicht sehr vom Basissatz abhängig, so daß wir uns entschlossen haben, die DPT-Methode zur Berechnung von Energien und Elektronendichten $O(c^{-2})$ in einer spin-gemittelten Version in das ADF-Programm zu implementieren. Die Formulierung der DPT-Gleichungen in einer für die Implementierung in ADF geeigneten Form sowie die Demonstration, daß die Methode zur Beschreibung der relativistischen Effekte von *closed-shell*-Systemen mit Schweratomen geeignet ist, stellt einen weiteren wichtigen Teil dieser Arbeit dar.

Das Kraft-Konzept auf der Basis des Hellmann-Feynman-Theorems spielt in der Erklärung der chemischen Bindung eine wichtige Rolle. Auf der anderen Seite ist die *Hellmann-Feynman-Kraft* — obwohl auf einer sehr einfachen Formel basierend — auch im nichtrelativistischen Fall nur schwierig genau zu berechnen. Darüberhinaus gibt es in der Literatur zahlreiche sich widersprechende und mißverständliche Aussagen darüber, welche Bereiche im Molekül und welche Eigenschaften der Elektronendichte für das Gleichgewicht aus Anziehung und Abstoßung im Molekül verantwortlich sind. Wir wollen daher Hellmann-Feynman-Kräfte zunächst an leichtatomigen Beispielen im nichtrelativistischen Fall studieren, um diesbezüglich zu einem klareren Verständnis zu gelangen, bevor wir schließlich das Hellmann-Feynman-Kraftkonzept und andere Interpretations-Schemata auf die Interpretation von relativistischen Energie- und Kraft-Effekten bei schweratomigen Systemen anwenden.

Da zum Verständnis der relativistischen Effekte in Mehrelektronensystemen sowohl nicht-relativistische wie auch relativistische Konzepte wichtig sind, sind die allgemeineren theoretischen Grundlagen in Kapitel 1 und 2 und in den Anhängen vergleichsweise ausführlich behandelt — auch um innerhalb der Arbeit eine möglichst konsistente Formulierung der Gleichungen zu gewährleisten. Der ungeduldige Leser möge dies dem Autor verzeihen.

Selbstverständlich konnten trotzdem viele weitere nützliche chemische Konzepte, physikalische Prinzipien etc. nicht erwähnt werden, um den Umfang der Arbeit in Grenzen zu halten.

In der folgenden Liste sind die Ergebnisse der Arbeit sowie die hierzu nötig gewesenen theoretischen Formulierungen mit einem Verweis auf das entsprechende Kapitel in knapper Form genannt:

- Formulierung der Valenz-Energie im Frozen-Core-Formalismus in einer für das ADF-Programm geeigneten Form, Unterschied zwischen exakter und effektiver Rumpf-Rumpf-Wechselwirkung: **Abschnitt 1.5.8**
- Aufstellung von bekannten und neuen störungstheorie-basierten paradoxen Auswertungs-Schemata zur Berechnung und Interpretation quantenmechanischer Erwartungswerte: **Abschnitt 1.6**
- Störentwicklung $O(c^{-2})$ der exakten 1s-, 2s- und 2p-Dirac-Wasserstofforbitale, Vergleich von exakter und störungstheoretisch DPT- (nichtsingulär) bzw. Pauli-Operator- (singulär) basierter relativistischer Elektronendichteänderung für verschiedene Kernladungen: **Abschnitt 2.4**
- Formulierung der DPT-Gleichungen zur Berechnung von Energie und Elektronendichte $O(c^{-2})$ in einer für eine Implementierung in das ADF-Programm geeigneten Form und Beschreibung der Implementierung: **Abschnitt 2.7.3**
- Aufklärung der Systematik relativistischer Energie- und Radieneffekte der Orbitale in Mehrelektronatomen. Periodische und nichtperiodische Effekte sind mit Einschränkungen additiv und verursachen z.B. das bekannte „Gold-Maximum“ der 6s-Orbital-Stabilisierung/Kontraktion und andere scheinbare Anomalien im Periodensystem. Für Valenzschalen-Effekte können einfache Faustregeln formuliert werden: **Kapitel 3**
- Übersicht über Bekanntes und weniger Bekanntes zu Hellmann-Feynman-Kräften, theoretisches zu relativistischen Hellmann-Feynman-Kräften und Energiegradienten, Kraft-Eichung und Berlin-Diagramme: **Kapitel 4**
- Studium nichtrelativistischer Hellmann-Feynman-Kräfte an leichtatomigen Molekülen. Sowohl die klassische Lehrbuchaussage, daß die Bindungsladung für die anziehenden Kräfte verantwortlich ist, als auch die Aussage mancher Autoren, daß

nur unmittelbar kernnahe Elektronendichteeffekte die Kraft beeinflussen, muß modifiziert werden. Rumpf-Polarisierung und Topologie der Differenzdichte sind etwa gleichbedeutend für das Kräftegleichgewicht in Molekülen. Eine räumliche Analyse der Hellmann-Feynman-Kraft demonstriert die Größenordnung der einzelnen Beiträge. Zur bequemen und effizienten Darstellung der auftretenden Funktionen in Form von Höhenliniendiagrammen wurde ein einfach zu bedienendes Graphikprogramm erstellt, das auch anderen ADF-Benutzern zur Verfügung steht. **Kapitel 5**

- DPT-Rechnungen an zweiatomigen Goldverbindungen AuX , $\text{X} = \text{H}, \text{Li}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Au}$. Vergleich der eigenen Daten mit denen anderer Autoren. Die DPT-Methode in der aktuellen ADF-Implementierung erlaubt eine halb-quantitativ richtige Beschreibung der Bindungsverhältnisse in den genannten Verbindungen. Höhere Ordnungen sind beim Au nicht mehr vernachlässigbar, verändern aber nicht die relativistischen Trends. Bindungsenergien sind in brauchbarer Übereinstimmung mit experimentellen Daten: **Abschnitt 6.2**
- Detaillierte Analyse relativistischer Elektronendichte-, Energie- und Kraft-Änderungen bei AuX , $\text{X} = \text{H}, \text{Li}, \text{F}$. Verschiedene Auswertungsschemata ergeben paradoxe Erklärungen. Effiziente störungstheoretische Berechnungsschemata erlauben kein „chemisches“ Bild auf der Basis relativistischer Elektronendichteänderungen. Die Erwartungswert-Schemata ergeben eine Korrespondenz der räumlichen Beiträge zur relativistischen Energie und Kraft mit entsprechenden relativistischen Elektronendifferenzdichten. Diese Bilder sind z.T. chemisch-anschaulich. Untersuchung promolekularer relativistischer Kraftänderungen und relativistischer ADF-Energiegradienten: **Abschnitte 6.3 - 6.7**

Die Ergebnisse eines jeden Kapitels werden dort zu Beginn jeweils referiert.

Einheiten

In den Formeln in dieser Arbeit werden fast ausschließlich sogenannte atomare Einheiten, abgekürzt at.E. oder a.u. (für atomic units), verwendet [1]. In at.E. werden insbesondere der im Coulombschen Gesetz auftauchende Vorfaktor $1/4\pi\epsilon_0 = 1$ at.E. sowie die Plancksche Konstante $\hbar = h/2\pi = 1$ at.E. gesetzt. Diese Einheiten sind für die quantenmechanische Behandlung atomarer und molekularer Probleme besonders gut angepaßt und bequem zu verwenden. Wegen der leichteren Vergleichbarkeit mit Arbeiten anderer Autoren werden in dieser Arbeit in Tabellen und Graphiken meist die in theoretisch-chemischen Artikeln häufig verwendeten Einheiten wie Å, eV, Debye etc. angegeben. Kräfte geben wir in Hartree/bohr (= at.E.) oder eV/Å an. Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht mit häufig verwendeten Einheiten sowie Umrechnungsfaktoren.

Einheit	Bezeichnung	Umrechnung in gängige andere Einheiten
Länge	bohr, a_0	1 bohr ≈ 0.52918 Å, $1\text{Å} = 10^{-10}$ m = 100 pm
Energie	Hartree, H	1 H ≈ 27.212 eV, 1eV ≈ 96.49 kJ/mol ≈ 23.04 kcal/mol
Wirkung, Drehimpuls	\hbar	$h = 2\pi\hbar \approx 6.6262 \cdot 10^{-34}$ Js
Ladung	e	$e \approx 1.6021 \cdot 10^{-19}$ C
Dipolmoment	μ_0	$\mu_0 \approx 2.542$ Debye $\approx 8.478 \cdot 10^{-30}$ Cm
Kraftkonstante	k_0	$k_0 \approx 15.57$ N/cm ≈ 97.18 eV/Å ²
Geschwindigkeit	v_0	$v_0 \approx 2.188 \cdot 10^6$ m/s , Lichtgeschwindigkeit $c \approx 137.036$ at.E.

Einige häufig verwendete Abkürzungen

ADF	Amsterdam Density Functional (Programm)
AO	Atomorbital
CC	Coupled Cluster
CI	Configuration-Interaction
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DG	Dirac-Gleichung
DGL	Differentialgleichung
DHF	Dirac-Hartree-Fock
DKS	Dirac-Kohn-Sham
DPT	Direkte relativistische Störungstheorie
FO	First-Order
HF	Hartree-Fock
HFS	Hartree-Fock-Slater
HeFe	Hellmann-Feynman
KS	Kohn-Sham
MO	Molekülorbital
MP	Møller-Plesset
PT	Störungstheorie (Perturbation Theory)
QM	Quantenmechanik, quantenmechanisch
QZ	Quantenzahl
RKF	Relativistischer Korrekturfaktor
SCF	Self-Consistent Field
SG	Schrödingergleichung
TF	Thomas-Fermi
WW	Wechselwirkung, z.B. Coulomb-WW
X, XC	Exchange, Exchange-Correlation (ExCor)

Häufig verwendete Symbole

Allgemeine Symbole

∂_x	Abkürzung für $\partial/\partial x$
$\vec{\nabla}$	Differential-Operator-Vektor, Komponenten: $\partial_x, \partial_y, \partial_z$
$\hat{A}, \hat{B}, \hat{C} \dots$	Quantenmechanische Operatoren
$\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C} \dots$	Matrix-Darstellungen von Operatoren, allg. Matrizen
$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c} \dots$	Vektoren, üblicherweise 3-Vektoren im Raum
$\hat{\mathbf{a}}, \hat{\mathbf{b}}, \hat{\mathbf{c}} \dots$	Quantenmechanische Vektor-Operatoren
$a \propto b$	a ist proportional zu b
$a \sim b$	a ist von der Größenordnung b

Griechische Symbole

$\hat{\alpha}, \hat{\beta}$	4×4 -Dirac-Matrizen
α	Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante $\approx 1/137.036$
α, β	Spin-Funktionen, Wert der Spin-Koordinate σ
γ	relativistischer Korrekturfaktor von Erwartungswerten (RKF)
Γ_i	Dichtematrizen i -ter Ordnung
δ	Deltafunktion bzw. Konecker- δ_{ij} , auch: relativistische Differenzgröße
Δ	Symbol für eine Differenz, z.B. $\Delta\rho =$ Elektronendifferenzdichte
ε_i	Orbitalenergie, Energie der i -ten Eigenfunktion
ϕ_i	Spin-Orbital Nr. i
φ_i	obere Komponenten von Dirac-Spinoren, auch: natürliches Orbital
χ_i	untere Komponenten von Dirac-Spinoren, auch: Basisfunktion Nr. i
η	Eichparameter f. Hellmann-Feynman-Kräfte
Φ	Slaterdeterminante
ψ	zeitunabhängige Mehrteilchen-Funktion
ψ_i	4-komponentiges Dirac-Spinor-Orbital
Ψ	Symbol für die Wellenfunktion, zeitabhängige Wellenfunktion

ρ	Elektronendichte
σ	Spin-Koordinate
$\hat{\sigma}$	3-Vektor der 2×2 -Pauli-Spinmatrizen, Komponenten: $\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z$
ξ_i	Orts-Orbital, Frozen-Core-Orbital
Lateinische Symbole	
B	Größe des Basissatzes
c	Lichtgeschwindigkeit
C_{rs}	MO-Koeffizienten
C_X	Konstante im DFT-Formalismus
E	Energie, häufig Gesamt-Energie
F	Kraft (Force)
\hat{F}	Fock-Operator
$\hat{F}^{\text{el}}, \hat{F}^{\text{nuc}}$	Kraft-Operatoren
H	Hamiltonfunktion
\hat{H}	Hamilton-Operator
J, K	Coulomb- und „Austausch“-Integral
\hat{J}, \hat{K}	Coulomb- und „Austausch“-Operator
k_A, K_A	cartesische Koordinaten x, y oder z von Elektronen bzw. Kernen
\hat{h}_i	häufig: Einteilchen-Operator
N	Zahl der Elektronen im System
\hat{p}	Impulsoperator-Vektor, Komponenten $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$
$O(y)$... von der Ordnung y
P_{rs}	Matrixelement der Einteilchen-Dichtematrix in Basisdarstellung
Q_A	Ladung des Kerns A
R_{AB}	Kernabstand $A - B$
r_{iA}	Abstand des Elektrons i vom Kern A
r_{ij}	Abstand zweier Elektronen
S_{ij}	Überlapp-Matrixelement, auch: \mathbf{S} = metrische Matrix
T	kinetische Energie
\hat{T}	Operator der kinetischen Energie
U	unitäre Transformation
V	potentielle Energie, auch: Volumen
\hat{V}	Operator der potentiellen Energie (meist = V)

Kapitel 1

Begriffe und Methoden der Quantenchemie

In diesem Kapitel werden einige der gängigen Methoden, mit deren Hilfe in der Theoretischen Chemie Einzelmoleküle im Vakuum beim absoluten Nullpunkt der Temperatur i.d.R. im elektronischen Grundzustand berechnet werden, vorgestellt. Diese Übersicht soll zum einen die nötigen Formeln und Begriffe bereitstellen, die im weiteren Teil der Arbeit benötigt werden, zum anderen aber auch einen Eindruck vermitteln, auf welchem Wege man sich über zunächst grobe Näherungsverfahren der „echten“ Lösung der Schrödingergleichung eines Mehrelektronensystems annähert und welcher Rechenaufwand dahintersteckt. Auf eine einführende Darstellung grundlegender quantenmechanischer Begriffe wie quantenmechanischer Zustand, Wellenfunktion, quantenmechanische Operatoren etc. soll hierbei verzichtet werden. Ebenfalls nicht behandelt werden die sogenannten semiempirischen Verfahren. Breiter Raum wird der Darstellung der Dichtefunktionaltheorie und ihrer Verbindung zu anderen quantenchemischen Verfahren gegeben, da die Atom- und Molekülrechnungen für diese Arbeit im Wesentlichen mit Dichtefunktionalprogrammen durchgeführt wurden. Die Übersicht über Methoden der Quantenchemie muß zwangsläufig oberflächlich und in ihrer Auswahl willkürlich bleiben, da eine umfassendere Darstellung selbst in kompakter Form dicke Lehrbücher füllt (z.B. [2–5]). Bei der Darstellung von Lehrbuchwissen wird auf Verweise zu den Originalarbeiten i.d.R. verzichtet. Der Interpretation quantenmechanischer Resultate auf störungstheoretischem Niveau ist ein eigener kurzer Abschnitt gewidmet.

1.1 Operatoren, Zustandsfunktionen und Dichtematrizen

Ausgangspunkt dieser Übersicht soll die nichtrelativistische Schrödingergleichung in Ortsdarstellung für ein System aus einer Anzahl von Atomkernen der Ladung Q sowie N Elektronen der Ladung -1 und der Masse $m = 1$ in Born-Oppenheimer-Näherung [6]¹ (mit unendlich großen Kernmassen) sein. Des weiteren soll auf die Untersuchung des Einflusses externer elektromagnetischer Felder verzichtet werden. In atomaren Einheiten lautet der nicht explizit von der Zeit abhängende elektronische Hamiltonoperator für ein solches System

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2}_{\hat{T}} + \underbrace{\sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_i^N \sum_A^{\text{Kerne}} \frac{-Q_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{Ne}} + \underbrace{\sum_A^{\text{Kerne}} \sum_{B>A} \frac{Q_A Q_B}{R_{AB}}}_{\hat{V}_{nuc}} \quad (1.1)$$

Hierbei wurden die Relativkoordinaten von Kernen und Elektronen verwendet, d.h. es bedeuten r_{12} bzw. r_{1A} den Abstand zweier Elektronen Nr. 1 und Nr. 2 bzw. den Abstand eines Elektrons von einem Kern A, R_{AB} den Abstand zweier Kerne A und B, d.h.

$$r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \quad ; \quad r_{1A} = |\vec{r}_1 - \vec{R}_A| \quad ; \quad R_{AB} = |\vec{R}_A - \vec{R}_B| \quad (1.2)$$

Der Operator ∇_i^2 wirke auf die Orts-Koordinate des Elektrons Nr. i , d.h. $\nabla_i^2 = \partial^2/\partial x_i^2 + \partial^2/\partial y_i^2 + \partial^2/\partial z_i^2$. Das Auffinden der Lösungen Ψ_j der zeitabhängigen Schrödingergleichung (SG)

$$\hat{H}\Psi_j = i \frac{\partial \Psi_j}{\partial t} \quad (1.3)$$

bzw. für stationäre Zustände der zeitunabhängigen SG

$$\hat{H}\psi_j = \psi_j \cdot E_j \quad (1.4)$$

mit

$$\Psi(1, 2, \dots, N, t) = \psi(1, 2, \dots, N) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

¹Die Verwendung der adiabatischen Näherung gestattet die Verwendung der Begriffe „Molekülstruktur“ und „Potentialfläche“. Im Rahmen der noch weiter einschränkenden Born-Oppenheimer-Näherung werden Kern- und elektronische Bewegung völlig voneinander entkoppelt und die Kerne als ruhende klassische Objekte betrachtet.

ist eines der zentralen Probleme der Theoretischen Chemie. Die „Variablen“ $1, 2, \dots, N$ symbolisieren dabei die Orts- und Spinkoordinaten des 1., 2. ..., N -ten Elektrons, die Ausdrücke $d1, d2$ etc. im Folgenden die entsprechenden Volumenelemente im Orts-Spin-Raum. Ein besonderes Augenmerk wurde historisch aus praktischen Gründen ² auf das Auffinden des Grundzustands, d.h. der Zustands- oder Wellenfunktion ψ_0 zur niedrigsten Energie E_0 , gerichtet. Heutzutage sind die Methoden der Theoretischen Chemie weit genug fortgeschritten, um auch für größere Moleküle energetisch tiefliegende elektronisch angeregte Zustände mit großer Genauigkeit zu berechnen und somit auch Aussagen über die Photochemie und -physik solcher Moleküle leisten zu können. Die i.A. komplexe elektronische Zustandsfunktion ψ eines stationären Zustands ist eine Funktion der Koordinaten sämtlicher Elektronen, d.h. für ein System aus N Elektronen ist Ψ im Prinzip eine Funktion von $5N$ Variablen, nämlich der 3 Orts- und der 2 Spinkoordinaten jedes Elektrons. Bezüglich der Spinkoordinaten sind jedoch entlang einer Quantisierungsachse für Fermionen nur zwei Einstellungen des Spinvektors bei immer gleichem Betrag möglich, so daß die Angabe des Vorzeichens der Projektion des Spinvektors auf die z -Achse des Spinraumes in symbolischer Form, nämlich α für positives Vorzeichen und β für ein negatives Vorzeichen, ausreichend ist. Formal gibt man daher eine Spinkoordinate σ an, deren Wert $\pm\frac{1}{2}$ betragen kann, was in Formeln durch α bzw. β symbolisiert werden wird ³. Damit ist die elektronische Zustandsfunktion ψ eines Systems aus N Elektronen eine Funktion von $4N$ Variablen.

Gemäß der statistischen Interpretation der Quantenmechanik ⁴ gibt die Größe

$$\psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2, \dots, \vec{r}_N; \sigma_N) \cdot \psi^*(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2, \dots, \vec{r}_N; \sigma_N) \cdot \underbrace{d\vec{r}_1 d\sigma_1 d\vec{r}_2 d\sigma_2 \cdots d\vec{r}_N d\sigma_N}_{,,d\tau"}$$

²Wegen des Variationsprinzips, siehe auch Anhang A. Es besagt, daß für einen nach unten beschränkten Operator \hat{H} — d.h. falls es einen tiefsten Eigenwert E_0 von \hat{H} mit der normierten Eigenfunktion ψ_0 gibt — für den Erwartungswert $\langle E \rangle$ mit einer beliebigen normierten Testfunktion $\tilde{\psi}$ gilt: $E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle \leq \langle \tilde{\psi} | \hat{H} | \tilde{\psi} \rangle$, wobei das Gleichheitszeichen genau dann gilt, wenn $\tilde{\psi}$ ebenfalls Eigenfunktion von \hat{H} zum Eigenwert E_0 ist. Das Minimieren von $\langle E \rangle$ bezüglich einer Variation von $\tilde{\psi}$ ist eine gängige Methode zum Auffinden von Näherungslösungen der SG; i.d.R. gelangt man damit zum tiefsten Eigenwert, d.h. zum Grundzustand. Schließt man das Erreichen des Grundzustands von vornherein aus (z.B. durch beabsichtigte oder ungewollte Symmetrieeinschränkungen), so kann auf diese Weise auch ein angeregter Zustand berechnet werden — oder es wird im ungünstigen Fall das gewünschte Auffinden des richtigen Grundzustands verhindert.

³ α bzw. β werden gleichfalls die entsprechenden Spin-Eigenfunktionen genannt. Sie sind proportional $\frac{1}{\pi} \sqrt{\sin \vartheta} \cdot e^{\pm i\varphi}$, wobei ϑ und φ die Koordinaten des Spins im Raum sind. Es gilt: $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$, $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$.

⁴sog. Bornsche oder Kopenhagener Deutung

die Wahrscheinlichkeit an, Elektron 1 mit Spin σ_1 im Volumenelement $d\vec{r}_1$, Elektron 2 mit Spin σ_2 im Volumenelement $d\vec{r}_2$ etc. anzutreffen. ψ sei stets als normiert vorausgesetzt, d.h. die Summe aller Wahrscheinlichkeiten, irgendwo ein Teilchen mit irgendeinem Spin anzutreffen, sei gerade Eins:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int d\tau \cdot \psi \psi^* = 1$$

Für Fermionensysteme (Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen) ist die Zustandsfunktion ψ bezüglich der Vertauschung zweier Elektronenkoordinaten antisymmetrisch (Pauliprinzip), z.B.

$$\psi(2, 1, 3 \dots N) = -\psi(1, 2, 3 \dots N)$$

Dies spiegelt die Ununterscheidbarkeit einzelner Elektronen wieder, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\psi\psi^*$ so gegen Permutation der Elektronenkoordinaten invariant ist⁵. Die Zustandsfunktion eines Mehrelektronensystems enthält ausgesprochen viel Information. Zur Energieberechnung benötigt man den Hamiltonoperator (1.1), der lediglich Zweiteilchen-Wechselwirkungen enthält. Wie z.B. von Löwdin [7] ausführlich dargestellt wurde, ist ψ redundant in Bezug auf Informationen über meßbare Eigenschaften des Moleküls. Wollen wir beispielsweise Erwartungswerte (allgemeiner: Übergangsmomente) eines Zweiteilchen-Operators

$$\hat{A} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \hat{a}(i, j)$$

berechnen, d.h. mit Hilfe von Ausdrücken der Form

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}(1, 2) \rangle &= \langle \psi | \hat{a}(1, 2) | \psi \rangle \\ &= \int d\tau [\hat{a}(1', 2') \cdot \psi(1', 2', \dots N') \psi^*(1, 2, \dots N)]_{1'=1, 2'=2} \\ &= \int d1d2 \cdot \left[\hat{a}(1', 2') \cdot \int d3 \dots dN \cdot \psi(1', 2', 3, \dots N) \psi^*(1, 2, 3, \dots N) \right]_{1'=1, 2'=2} \end{aligned}$$

⁵Aus der Forderung, daß $\psi\psi^*$ invariant gegen eine Vertauschung der Elektronenkoordinaten sein soll, läßt sich die Bedingung

$$\psi(2, 1) = \pm\psi(1, 2)$$

gewinnen. Welches dieser Vorzeichen gerade für ein Elektronensystem gilt, ist von Pauli empirisch aus dem Studium der Elektronenspektren von Mehrelektronenatomen abgeleitet worden. Heute wird das Pauliprinzip theoretisch aus der relativistischen Quantenfeldtheorie hergeleitet. Bei der Diskussion der Hartree-Fock-Näherung werden wir sehen, wie man aus der obigen Bedingung die übliche Formulierung des Pauliprinzips, daß ein Orbital von höchstens 2 Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt werden darf, gewinnt.

schreiben, so ist hierzu „lediglich“ die sogenannte *Zweiteilchen-Dichtematrix*

$$\Gamma_2(1', 2' | 1, 2) = \binom{N}{2} \int d3 \cdots dN \cdot \psi(1', 2', 3, \dots N) \psi^*(1, 2, 3, \dots N) \quad (1.5)$$

nötig, nicht die komplette Zustandsfunktion. Der Faktor $\binom{N}{2}$ stellt gerade die Anzahl der Elektronenpaare in einem N -Elektronensystem dar ⁶. Der Operator \hat{a} soll nicht auf das Produkt $\psi\psi^*$ als ganzem wirken, sondern nur auf dessen ersten Faktor ψ , weshalb die Schreibweise mit den gestrichenen Variablen üblich ist. Wir vereinbaren, daß \hat{a} nur auf die gestrichenen Variablen wirken soll. Da wegen des Pauliprinzips ⁷

$$\begin{aligned} & \int didj \cdot [\hat{a}(i', j') \cdot \int d1d2 \cdots d(i-1)d(i+1) \cdots d(j-1)d(j+1) \cdots dN \\ & \quad \cdot \psi(1, 2, \dots i', \dots j', \dots N) \psi^*(1, 2, \dots N)]_{i'=i, j'=j} \\ & = \int d1d2 \cdot \left[\hat{a}(1', 2') \cdot \int d3 \cdots dN \cdot \psi(1', 2', 3, \dots N) \psi^*(1, 2, 3, \dots N) \right]_{1'=1, 2'=2} \end{aligned}$$

gilt, und damit auch $\Gamma_2(i', j' | i, j) = \Gamma_2(1', 2' | 1, 2)$, ist der Erwartungswert des Zweiteilchenoperators A gleich

$$\langle \hat{A} \rangle = \int d1d2 \cdot [\hat{a}(1', 2') \cdot \Gamma_2(1', 2' | 1, 2)]_{1'=1, 2'=2} \quad (1.6)$$

Ganz analog erhält man für den Erwartungswert eines Einteilchen-Operators

$$\hat{A} = \sum_i^N \hat{a}(i)$$

mit der *Einteilchen-Dichtematrix*

$$\Gamma_1(1' | 1) = N \int d2d3 \cdots dN \cdot \psi(1', 2, \dots N) \psi^*(1, 2, \dots N) \quad (1.7)$$

($\Gamma_1(i' | i) = \Gamma_1(1' | 1)$) den Ausdruck

$$\langle \hat{A} \rangle = \int d1 \cdot [\hat{a}(1') \cdot \Gamma_1(1' | 1)]_{1'=1} \quad (1.8)$$

⁶Wir folgen mit der Normierung der Dichtematrizen der Konvention von Löwdin. In der Literatur findet man auch Definitionen ohne weitere Vorfaktoren oder auch zusätzlich noch mit einem Faktor $N!$ [2, 5].

⁷Im ersten Schritt werden die Integrationsvariablen i und j nach „1“ und „2“ umbenannt, im zweiten Schritt dann deren Reihenfolge in ψ und ψ^* vertauscht.

Die *Elektronendichte* $\rho(\vec{r})$ ist die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron (ohne vorgegebenen Spin) im Volumenelement $\vec{r} + d\vec{r}$ zu finden. Mit Hilfe der Einteilchen-Dichtematrix läßt sich dies leicht schreiben als

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}) &= \int d\sigma_1 \cdot [\Gamma_1(1'|1)]_{1'=1} = \int d\sigma_1 \int d1' \cdot [\Gamma_1(1'|1) \cdot \delta(1' - 1)] \\ &= \Gamma_1(\vec{r}|\vec{r})\end{aligned}\tag{1.9}$$

d.h. die Elektronendichte kann als Diagonale der (spinfreien) Einteilchen-Dichtematrix angesehen werden. Die *Paardichte*

$$P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int d\sigma_1 d\sigma_2 \cdot \Gamma_2(1, 2|1, 2)\tag{1.10}$$

ist in äquivalenter Weise gleich der „Diagonalen“ der Zweiteilchen-Dichtematrix. Die Integration mit der Dirac'schen δ -Funktion ist hierbei die formale Schreibweise für das auch schon weiter oben eingeführte Gleichsetzen von gestrichener mit ungestrichener Koordinate. Wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen ist es auch in diesem Fall egal, über welche der Elektronenkoordinaten nicht gemittelt wird. Die *spinfreien Dichtematrizen* $\Gamma_1(\vec{r}'|\vec{r})$, $\Gamma_2(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2|\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ etc. werden, wie oben die spinfreie Elektronendichte, durch Integration der entsprechenden Dichtematrizen über sämtliche Spinkoordinaten erhalten.

Die volle Dichtematrix bzw. Dichtematrix N -ter Ordnung bzw. N -Teilchen-Dichtematrix ist gegeben durch

$$\Gamma_N(1', 2', \dots N' | 1, 2, \dots N) = \psi(1', 2', \dots N') \psi^*(1, 2, \dots N)$$

Dies ist gerade die Orts-Spinraum-Darstellung des *Dichteoperators*

$$\hat{\Gamma} = |\psi\rangle\langle\psi|$$

des (reinen) quantenmechanischen Zustands $|\psi\rangle$, dessen Orts-Spinraum-Darstellung die Orts-Spin-Wellenfunktion $\psi(1, 2, \dots N)$ ist:

$$\psi(1, 2, \dots N) = \langle 1, 2, \dots N | \psi \rangle$$

Es gilt daher

$$\Gamma_N(1', 2', \dots N' | 1, 2, \dots N) = \langle 1', 2', \dots N' | \psi \rangle \langle \psi | 1, 2, \dots N \rangle$$

Die Berechnung des Erwartungswertes eines Operators \hat{A} kann in dieser Schreibweise als Spurbildung einer Matrix (bzw. hier eines Tensors $2N$ -ter Stufe), der Orts-Spinraum-Darstellung von $\hat{A}\hat{\Gamma}$, gedeutet werden:⁸

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \int d\tau \cdot \left[\hat{A}(1', 2' \dots N') \psi(1', 2', \dots N') \psi^*(1, 2, \dots N) \right]_{1'=1, 2'=2, \dots, N'=N} \\ &= \text{sp}(\hat{A}\Gamma_N)\end{aligned}$$

Die Spur des Dichteoperators selbst ist wegen der vorausgesetzten Normierung von ψ gleich eins, die Spur von Γ_1 gleich N etc.

Die Energie des Systems, das durch den Hamiltonoperator (1.1) beschrieben wird, kann mit Hilfe der Ein- und Zweiteilchen-Dichtematrizen allein formuliert werden:

$$\begin{aligned}E &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \tag{1.11} \\ &= \text{sp}(\hat{H}\Gamma_N) \\ &= \int d1d2 \cdot \left[\hat{H}\Gamma_2(1', 2'|1, 2) \right]_{1'=1, 2'=2} \\ &= \int d1 \cdot \left[\hat{T}\Gamma_1(1'|1) \right]_{1'=1} + \int d1d2 \cdot \left[\hat{V}_{ee}\Gamma_2(1, 2|1, 2) \right] + E_{\text{Ne}} + E_{\text{nuc}} \\ &= \text{sp}(\hat{T}\Gamma_1) + \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdot P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot r_{12}^{-1} + \int d\vec{r}_1 \cdot \rho(\vec{r}_1) \cdot V_{\text{Ne}_1} + E_{\text{nuc}}\end{aligned}$$

Da \hat{H} die Spinkoordinaten nicht explizit enthält, konnte in der letzten Gleichung über die Spinkoordinaten integriert werden. Der verlockenden Möglichkeit, statt der vollständigen Zustandsfunktion ψ (über die Lösung der Schrödingergleichung) lediglich die Zweiteilchen-Dichtematrix Γ_2 berechnen zu müssen, von der man für die Energieberechnung nur die Diagonalelemente benötigt und aus der die Einteilchen-Dichtematrix durch Integration zugänglich ist, stellen sich in der Praxis jedoch Probleme entgegen. Zum einen ist es nötig, daß der berechneten Zweiteilchen-Dichtematrix eine elektronenkoordinaten-permutationsantisymmetrische Zustandsfunktion zugrunde liegt. Man sagt: Γ_2 ist N -repräsentabel. Zur Zeit sind die hinreichenden Bedingungen nicht in einfach handhabbarer Form bekannt, unter deren Voraussetzung eine Zweiteilchen-Dichtematrix N -repräsentabel ist. Für die Einteilchen-Dichtematrix ist dieses Problem gelöst. Notwendige und hinreichende Bedingung für die N -Repräsentabilität einer Einteilchen-Dichtematrix ist, daß ihre

⁸Bei Operatoren wird auch in der Lehrbuchliteratur i.d.R. nicht durch die Schreibweise unterschieden, ob mit \hat{A} der abstrakte Operator im Hilbertraum oder seine Darstellung im Orts- oder Impulsraum etc. gemeint ist. Für die Zustandsfunktion verwendet man normalerweise unterschiedliche Symbole, etwa $|\psi\rangle$, $\psi(\vec{r})$, oder $\psi(\vec{p})$.

Eigenwerte n_i , die Besetzungszahlen ihrer Eigenvektoren, der sogenannten „natürlichen Orbitale“⁹ φ_i mit

$$\int d1 \cdot \Gamma_1(1'|1) \varphi_i(1) = \varphi_i(1') n_i$$

$$n_i = \int d1 d1' \cdot \varphi_i^*(1') \Gamma_1(1'|1) \varphi_i(1)$$

im Bereich zwischen 0 und 1 liegen. Ausgedrückt in den natürlichen Orbitalen ist die Einteilchen-Dichtematrix¹⁰

$$\Gamma_1(1'|1) = \sum_i n_i \varphi_i(1') \varphi_i^*(1) \quad (1.12)$$

und die Elektronendichte ist ebenfalls ein besonders einfacher Ausdruck (die Diagonale von (1.12)). Zum anderen muß auch eine Korrespondenz der berechneten Elektronendichteverteilung mit dem Molekülpotential $V_{ee} + V_{Ne} + V_{nuc}$ bestehen, man sagt: die Dichte bzw. die Dichtematrizen sind V -repräsentabel. Die hinreichenden Bedingungen für V -Repräsentabilität sind noch nicht bekannt, wohl aber einige notwendige Bedingungen. Mit noch zu besprechenden quantenchemischen Standard-Verfahren berechnete Elektronendichten erfüllen diese Bedingungen. Ausführliche Details zu den in diesem Abschnitt eingeführten Begriffen finden sich z.B. bei [2, 4, 7, 8].

1.2 Das Hartree-Fock-Verfahren

Die Schrödingergleichung (SG), Gl. (1.4), läßt sich nur für wenige Einteilchen-Systeme analytisch lösen. Hierzu gehören viele eindimensionale Probleme, an denen sich die typischen Eigenschaften von quantenmechanischen Zustandsfunktionen relativ leicht studieren lassen, das Wasserstoffatom und — als einziges Molekül — das Wasserstoffmolekülion H_2^+ mit festgehaltenen Kernen, dessen Eigenfunktionen sich allerdings schon nicht mehr geschlossen angeben lassen. Für Systeme mit mehr als einem Elektron läßt sich die SG wegen des

⁹Die Eigenfunktionen des Zweiteilchen-Dichteoperators heißen dementsprechend „natürliche Geminalen“. Ein Orbital ist eine Ein-Elektronenfunktion, ein Geminal eine Zwei-Elektronenfunktion. Der Begriff Orbital stammt vermutlich ursprünglich von den „Orbits“ des Elektrons im Wasserstoffatom und führt wegen der Suggestion einer „Bahn“ bzw. eines fest umrissenen Aufenthaltsraumes häufig zu seltsamen Vorstellungen beispielsweise in Schulbüchern. Nur bei Einelektronensystemen (z.B. dem H-Atom) gilt „Orbital=Zustandsfunktion“ und „Quadrat der Wellenfunktion=Elektronendichte“

¹⁰Der folgende Ausdruck ähnelt nicht zufällig dem Ausdruck für die Einteilchen-Dichtematrix im Hartree-Fock-Formalismus: die mit einer Ein-Determinanten-Näherung berechneten Spin-Orbitale sind gerade die natürlichen Orbitale auf diesem Rechen-Niveau mit der Besetzungszahl 1.

\hat{V}_{ee} -Terms in (1.1) nicht in Einteilchen-Gleichungen separieren. Der Rechenaufwand für eine numerische Integration der SG auf einem $3N$ -dimensionalen Gitter würde daher exponentiell mit der Zahl der Elektronen anwachsen. Obwohl numerische Integrationen von Differentialgleichungen (**DGLen**) in drei Dimensionen heute mit Standardverfahren (z.B. Finite Elemente-Methoden in den Ingenieursdisziplinen) durchgeführt werden, würde eine „brute-force“-Lösung der vollen SG in allen Dimensionen selbst für kleine Systeme schnell zu aufwendig. Problematisch sind auch die Singularitäten der SG in den Coulombpotentialen, die zu numerischen Instabilitäten führen können. Die „Lösung“ der SG beschränkt sich daher in der Praxis auf die Berechnung einer im Prinzip beliebig guten Näherungslösung.

Der einfachste Ansatz ist sicherlich das Weglassen der problematischen Elektron-Elektron-Wechselwirkung \hat{V}_{ee} . Der Hamiltonoperator eines solchen nichtwechselwirkenden Quasi-Elektronen-Systems ohne \hat{V}_{ee} kann in der Form

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \hat{V}_{\text{nuc}} + \hat{V}_{\text{eff}}$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^{\text{Kerne}} \frac{Q_A}{r_{iA}}$$

geschrieben werden, wobei die Elektronen-Wechselwirkung durch ein effektives zeitunabhängiges Elektronenwechselwirkungspotential \hat{V}_{eff} simuliert werden soll. Aus der Theorie der DGLen (z.B. [9]) ist bekannt, daß eine DGL vom Typ

$$\hat{D}(1, 2, \dots, N) \psi(1, 2, \dots, N) = 0$$

stets eine Lösung von der Art ¹¹

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(i) \tag{1.13}$$

hat, falls der Differentialoperator \hat{D} *additiv variabelsepariert* ist, d.h. in der Form

$$\hat{D}(1, 2, \dots, N) = \sum_{i=1}^N \hat{D}_i(i) \tag{1.14}$$

¹¹Im Falle von Entartung (etwa Permutationsentartung identischer Teilchen) ist statt (1.13) $\sum_{\mu} c_{\mu} \prod_i \phi_{\mu i}(i)$ zu schreiben, wobei in einfacheren Fällen die Koeffizienten c_{μ} durch die die Entartung verursachende Symmetrie schon vollständig festgelegt sein können.

geschrieben werden kann. Dies ist für den Hamiltonoperator des Quasi-Elektronensystems offensichtlich der Fall, d.h. ψ wäre vom Typ einer Produktfunktion (1.13) aus Ein-Elektronenfunktionen — sogenannten Orbitalen. Dies ist ein aus der Wahrscheinlichkeitsrechnung bekanntes Ergebnis: wenn die Wahrscheinlichkeiten (hier Aufenthaltswahrscheinlichkeiten über $\phi_i^* \phi_i$) mehrerer Ereignisse unabhängig voneinander sind, ist die Gesamtwahrscheinlichkeit das Produkt der Wahrscheinlichkeit der Einzelereignisse. Für ein System von mehreren Elektronen ist dies nicht der Fall, da wegen der expliziten Abhängigkeit des elektronischen Coulombpotentials V_{ee} von den Koordinaten aller Elektronen die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an einem bestimmten Ort zu finden, explizit davon abhängt, wo sich die anderen Elektronen zu diesem Zeitpunkt befinden. Daher haben wir den Begriff „Quasi-Elektronen“ für ein System von Teilchen der Masse $m_e = 1$ a.u. und der Ladung -1 verwendet, deren Bewegungen nicht miteinander korreliert sind. Wir werden diesen Begriff in Abschnitt 1.5.4 noch einmal im Zusammenhang mit den Kohn-Sham-Gleichungen verwenden.

Wir betonen an dieser Stelle, daß eine einfache Produktfunktion vom Typ (1.13), evtl. in geeignet symmetrisierter Form, unter keinen Umständen die exakte Mehrelektronen-Wellenfunktion eines Mehrelektronensystems darstellen kann, da die „Bewegungen“, d.h. die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten, der Elektronen in Wirklichkeit miteinander korreliert sind. Insofern man innerhalb eines vereinfachten Bildes arbeitet, in dem sich die Elektronen unabhängig voneinander in einem mittleren Potential V_{eff} bewegen, kann die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons durch eine einfache Ein-Elektronenfunktion ϕ , einem sogenannten Orbital, mittels $\phi^* \phi$ beschrieben werden. Dies nennt man auch das *Orbital-Modell* oder *Modell der unabhängigen Teilchen*.

Die Spin-Orbitale sind selbst wieder Produktfunktionen aus einer Orts- und einer Spinfunktion, falls Einelektronen-Operatoren \hat{h}_i den Spin nicht explizit enthalten und daher ebenfalls als Orts-Spin-variablensepariert aufgefaßt werden können. Mit anderen Worten: wo ein Elektron zu finden ist, hängt nicht vom Spin ab. Die Ortsfunktionen ξ werden auch Orts-Orbitale genannt.

$$\phi_i(i) = \xi_i(\vec{r}_i) \cdot s_i(\sigma_i) \quad ; \quad s_i = \alpha \text{ oder } \beta \quad (1.15)$$

Das sogenannte Hartree-Produkt (1.13) erfüllt jedoch das Pauli-Prinzip nicht. Versuchen wir, aus (1.13) die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ durch Integration über alle Koordinaten außer einer Ortskoordinate \vec{r}_i zu berechnen, so hängt ρ offensichtlich von der Wahl von i ab, da die einzelnen Elektronen im Orbitalbild (1.13) voneinander unterscheidbare Teilchen sind. Wegen der geforderten Ununterscheidbarkeit der Elektronen liegt es daher nahe, das

Produkt (1.13) in geeigneter Weise so zu symmetrisieren, daß ρ unabhängig von i immer die gleiche Größe ergibt. Von Slater [10] wurde 1930 vorgeschlagen, eine antisymmetrisierte Produktfunktion als Determinante zu schreiben, d.h.

$$\psi \approx \Phi(1, 2, \dots, N) = \underbrace{|\phi_1 \cdots \phi_N|}_{\substack{\text{symbolische} \\ \text{Schreibweise}}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (1.16)$$

Bezüglich der Wahl des Vorfaktors siehe S.13. Eine Vertauschung der Koordinaten zweier Elektronen bedeutet das Vertauschen zweier Zeilen in der Determinante, wobei diese bekanntlich ihr Vorzeichen umkehrt. Sind die Einelektronenfunktionen — im Folgenden wird der Begriff Orbitale verwendet — auf Eins normiert, so ist es auch die Determinante mit ihren $N!$ Summanden. Auf dem Orbital-Niveau hat die Berücksichtigung des Pauliprinzips in dieser Form noch eine weitere Konsequenz: man benötigt in der Determinante N *verschiedene* Orbitale, da sonst zwei Spalten gleich und die Determinante damit Null wäre. Man sagt: „Alle Elektronen müssen sich in mindestens einer Quantenzahl (z.B. für den Spin oder für räumliche Symmetrien oder für die Nr. des Energieniveaus) unterscheiden“. Für jedes Orbital ϕ kommt im Spin-Anteil eine der beiden Spinfunktionen, α oder β , in Betracht; daher benötigt man mindestens $N/2$ verschiedene Ortsfunktionen ξ , um eine von Null verschiedene antisymmetrisierte Produktfunktion vom Typ (1.16) aufzubauen. Auf diesem Niveau lautet also das Pauliprinzip: „Jedes Ortsorbital kann höchstens von 2 Elektronen „besetzt“ werden“.

Wir merken noch an, daß *eine* Determinante häufig nicht ausreicht, um eine bezüglich weiterer Symmetrien korrekte antisymmetrische Mehrteilchen-Zustandsfunktion für einen bestimmten elektronischen Zustand aufzubauen. Für sogenannte *open-shell*-Systeme¹² wird selbst für den einfachsten Typ von Rechnung i.A. eine Linearkombination von Slaterdeterminanten gebraucht, deren Koeffizienten mit Hilfe der Charaktere der irreduziblen Darstellungen der Permutationsgruppe aufgefunden werden können. Zu Details siehe [11] und Anhang C. Die Erzeugung einer permutationsantisymmetrischen Funktion aus einer einfachen Produktfunktion kann z.B. durch Anwendung des Symmetrieprojektors (C.5)

¹²*Open-shell*-Systeme sind per Definition solche, bei denen mehr als $N/2$ Orts-Orbitale ξ benötigt werden, sei es wegen ungeradem N oder weil schon auf niedrigstem Niveau $N/2$ Ortsfunktionen nicht ausreichen, die korrekte Orts-/Spin-/Permutations-Symmetrie einer genäherten Wellenfunktion im Orbitalbild darzustellen.

der total-antisymmetrischen irreduziblen Darstellung der N -dimensionalen Symmetrischen oder Permutations-Gruppe auf die Produktfunktion erfolgen. Diese symmetrieadaptierte Produktfunktion (**SAF**) läßt sich dann als Linearkombination von Determinanten, die aus den Orbitalen gebildet werden können, schreiben. Eine solche Mehrdeterminantenfunktion ist von der noch zu besprechenden CI-Entwicklung zu unterscheiden, bei der die Energie bzgl. der Koeffizienten einer Linearkombination von Determinanten bzw. SAFen minimiert wird.

Es ist von Determinanten bekannt, daß sie ihren Wert nicht verändern, wenn man zu einer Spalte ein vielfaches einer anderen Spalte hinzuaddiert. Dies bedeutet, daß eine Determinanten-Zustandsfunktion invariant gegen eine Linearkombination der Orbitale ist. Anders ausgedrückt: die Orbitale sind als Basisfunktionen $|\phi_i\rangle$ eines Unterraumes des Hilbertraums von Zustandsvektoren aufzufassen. Die physikalische Lösung des Problems wird jedoch nicht durch die Wahl einer speziellen Basis repräsentiert, sondern durch eben diesen Hilbert-Unterraum. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit der Lösung, aber zur erheblichen Vereinfachung aller Rechnungen kann daher stets die Orthonormierung der Orbitale, d.h.

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int d1 \cdot \phi_i^*(1) \phi_j(1) = \delta_{ij} \quad (1.17)$$

gefordert werden. Selbst durch diese Wahl sind die Orbitale aber immer noch bis auf eine unitäre Transformation mehrdeutig, da eine solche Basis-Transformation die Orthonormierung der Basis erhält. Dies wird später bei der Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen ausgenutzt, um die N Gleichungen zu entkoppeln, und spielt auch für die Erzeugung von sogenannten lokalisierten Orbitalen eine große Rolle, s.z.B. [12].

Die Tatsache, daß im richtigen Hamiltonoperator (1.1) für ein Mehrelektronensystem eben doch eine nicht separierbare Kopplung der elektronischen Koordinaten vorliegt, schließt, wie schon erwähnt, von vornherein aus, daß ein einfacher Produktansatz gemäß (1.16) tatsächlich eine Lösung der SG (1.4) sein könnte. Das Variationsprinzip stellt aber sicher, daß der Energieerwartungswert der Determinantenfunktion eine obere Schranke des tiefsten Eigenwertes von \hat{H} darstellt. Eine Variation von (1.16) zur Minimierung deren Energieerwartungswertes ist daher der nächste logische Schritt zur Bestimmung einer Näherungslösung der SG. Zunächst ist daher der Energieerwartungswert einer Slaterdeterminante mit dem Hamiltonoperator (1.1) zu berechnen.

$$\langle E \rangle = \int d\tau \cdot |\phi_1 \cdots \phi_N|^* \hat{H} |\phi_1 \cdots \phi_N|$$

Dies ergibt proportional $N!^2$ viele Summanden. Wegen der geforderten Orthonormierung der Orbitale ergeben aber die meisten Terme keinen Beitrag zu $\langle E \rangle$. Z.B. verschwinden alle Terme, in denen \hat{H} nicht auf die Koordinate i wirkt, und in den beiden Produktfunktionen sich die Orbitale der i -ten Elektronenkoordinate unterscheiden. Weiterhin sind viele Summanden gleich, weil \hat{H} , Ψ und Ψ^* permutations-symmetrisch bzw. -antisymmetrisch sind. Wir haben drei Fälle zu untersuchen (siehe z.B. [3]):

- Terme ohne Elektronenkoordinaten („Null-Elektronen-Operatoren“): \hat{V}_{nuc}

Von den $N!^2$ Termen (je $N!$ rechts und links vom Operator im Erwartungswert) ergeben nur solche einen Beitrag, bei denen die Reihenfolge der Orbitale gleich ist. Dies ergibt insgesamt $N!$ Summanden. Wegen der Normierung der Orbitale ergibt jeder Summand bei Integration gleich Eins. Der Vorfaktor $1/\sqrt{N!}$ vor der Slaterdeterminante stellt daher gerade deren korrekte Normierung sicher. Es ist

$$\langle \hat{V}_{\text{nuc}} \rangle = V_{\text{nuc}} = \frac{1}{2} \sum_A^{\text{Kerne}} \sum_{B \neq A}^{\text{Kerne}} \frac{Q_A Q_B}{R_{AB}} \quad (1.18)$$

- Ein-Elektron-Operatoren: $\hat{T} + \hat{V}_{Ne} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i$

Auch hier verbleiben nur $i \cdot N!$ Terme, in denen die Reihenfolge der Orbitale die gleiche ist, da beim Vertauschen zweier Orbitale immer mindestens ein Faktor im Summand Null ist, auch wenn \hat{h}_i auf eines der Orbitale wirkt. In jedem der $i \cdot N!$ Summanden kann anschließend über sämtliche restlichen Elektronenkoordinaten außer i integriert werden. Da die Reihenfolge der restlichen Orbitale dabei völlig egal ist, ergibt dies je $(N-1)!$ gleiche Terme vom Typ $1/N! \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{i} \cdot \phi_j^*(i) \hat{h}_i \phi_j(i)$. Da die Benennung der Integrationsvariablen beliebig ist, erhält man im Ergebnis

$$\langle \sum_i \hat{h}_i \rangle = \frac{N \cdot (N-1)!}{N!} \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{1} \cdot \phi_j^*(1) \hat{h} \phi_j(1) = \sum_{i=1}^N h_{ii}$$

mit

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla(1)^2 - \sum_A^{\text{Kerne}} \frac{Q_A}{r_{1A}} \quad (1.19)$$

$$h_{ii} = \int d\mathbf{1} \cdot \phi_i^*(1) \hat{h} \phi(1)$$

Setzt man den Ein-Elektron-Operator gleich $\delta(i - i')$, d.h. man integriert $\psi\psi^*$ über

jeweils alle außer einer Elektronenkoordinaten und summiert über diese, so erhält man mit der gleichen Argumentation vor der Integration über die letzte verbleibende Koordinate den Ausdruck für die Elektronendichte der Ein-Determinanten-Zustandsfunktion:

$$\rho(1) = \sum_{i=1}^N \phi_i(1) \phi_i^*(1) \quad (1.20)$$

Analog ist die Einteilchen-Dichtematrix eines Zustandes, der mit einer Slaterdeterminante beschrieben werden kann, durch

$$\Gamma_1(1'|1) = \sum_{i=1}^N \phi_i(1') \phi_i^*(1) \quad (1.21)$$

gegeben. Die „Besetzungszahl“ der Spin-Orbitale ist für Ein-Determinanten-Funktionen stets Eins; diese sind in dieser Näherung die natürlichen Orbitale des Systems. Sogenannte leere oder virtuelle Orbitale sind Artefakte einer noch zu besprechenden Basissatz-Entwicklung des Molekülproblems, die in Abschnitt 1.3 besprochen wird. Sie sind eine beliebige Basis für das Komplement des Hartree-Fock-Hilbertunterraums.

- Zwei-Elektronen-Operatoren: $\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$
 Durch analoge (wenngleich kompliziertere) Überlegungen wie oben, die wir nicht im einzelnen darlegen wollen, erhält man

$$\langle \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.22)$$

mit

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \langle \phi_i | \hat{J}_j | \phi_i \rangle = \int d1d2 \cdot \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) \cdot \phi_i(1) \\ &= \langle ij || ij \rangle = [ii | jj] \end{aligned} \quad (1.23)$$

Coulomb-Integrale (Pople- bzw. Mulliken-Schreibweise)

$$\begin{aligned} K_{ij} &= \langle \phi_i | \hat{K}_j | \phi_i \rangle = \int d1d2 \cdot \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) \cdot \phi_j(1) \\ &= \langle ij || ji \rangle = [ij | ji] \end{aligned} \quad (1.24)$$

Exchange-Integrale (Pople- bzw. Mulliken-Schreibweise)

Zur Definition der \hat{J}_i , \hat{K}_i siehe (1.29c),(1.29d). Bzgl. des Begriffes Exchange siehe Fußnote ¹³. Wegen

$$J_{ii} = K_{ii}$$

ist

$$\sum_i \sum_{j>i} (J_{ij} - K_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.25)$$

Ersetzt man in (1.22) die $\frac{1}{r_{ij}}$ durch 1· und integriert *nicht* über die Koordinaten des ersten und zweiten Elektrons, so erhält man gerade den Ausdruck für die Zweiteilchen-Dichtematrix, wenn noch die Koordinaten der nicht konjugiert-komplex genommenen Orbitale gestrichen werden:

$$\begin{aligned} \Gamma_2(1', 2'|1, 2) &= \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N [\phi_i(1')\phi_i^*(1) \phi_j(2')\phi_j^*(2) - \phi_i(2')\phi_i^*(1) \phi_j(1')\phi_j^*(2)] \\ &= \frac{1}{2} [\Gamma_1(1'|1) \Gamma_1(2'|2) - \Gamma_1(2'|1) \Gamma_1(1'|2)] \\ &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \Gamma_1(1'|1) & \Gamma_1(1'|2) \\ \Gamma_2(2'|1) & \Gamma_1(2'|2) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (1.26)$$

Für Slaterdeterminanten reicht daher die Berechnung der Einteilchen-Dichtematrix völlig aus, um Erwartungswerte von (Null-, Ein und Zweiteilchen-, aber auch allen anderen) Operatoren bestimmen zu können. Die Einteilchen-Dichtematrix ist für Ein-Determinanten-Zustandsfunktionen *die* Basisgröße, mit der alle nötigen Berechnungen durchgeführt werden können. Allgemein lassen sich für solche ψ die k -Teilchen-Dichtematrizen äquivalent zu (1.26) in Form einer $k \times k$ -Determinante aus Einteilchen-Dichtematrizen schreiben [2, 7].

¹³Der Begriff „Exchange“ stammt daher, daß in den betreffenden Ausdrücken gegenüber den Coulomb-Termen J die Orbital-Indices *vertauscht* sind. Der Begriff „Austausch-Wechselwirkung“ oder „Austausch-Energie“ suggeriert jedoch, daß zwischen den Elektronen irgend etwas ausgetauscht würde (womöglich irgendwelche „Austausch-onen“ oder „Exchangeons“, vermutet der Autor), so daß in diesem Text bewußt der englische Begriff verwendet wird. Im Lehrbuch von Schmidtke [13] wird etwa von einer „typisch quantenmechanischen *Austauschwechselwirkung*“ gesprochen, die im Gegensatz zur Coulombwechselwirkung kein klassisch-physikalisches Analogon habe. In ähnlicher Weise verwenden Haken und Wolf [14] oder auch Schmidt und Weil [15] den Begriff „Austausch“. Man sollte im Deutschen vielleicht besser von „*Vertauschungs-Term*“ sprechen, der das (auch klassisch) falsche Bild von einer Ladungswolke korrigiert.

Wir erhalten endlich für den Energieerwartungswert der Determinantenfunktion (1.16):

$$\langle E \rangle = V_{\text{nuc}} + \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.27)$$

Die „Besetzung“ der Spin-Orbitale ist jeweils 1; die Information, ob der Spin-Anteil α oder β sei, ist durch den Spin-Orbital-Index gegeben.

Der erste Term in (1.27) ist die Kern-Kern-Abstoßung, der zweite Term enthält die kinetische Energie der Elektronen und die Kern-Elektron-Anziehung, der dritte Term in (1.27) berücksichtigt die in Form eines effektiven Potentials gemittelte Elektron-Elektron-Abstoßung unter spezieller Berücksichtigung der Ununterscheidbarkeit der Elektronen und des besonderen Verlaufs der Elektronen-Paarkorrelationsfunktionen durch Einfluß des Pauli-Prinzips.¹⁴ Wir bemerken noch, daß durch die Umformung (1.25) eine Selbst-Wechselwirkung jedes Elektrons mit sich selbst eingeführt wird, die gerade durch einen Selbst-Exchange wieder korrigiert wird. Echte Ladungswolken haben eine Coulomb-Selbstabstoßung, nicht aber die punktförmigen Elektronen. Die „richtige“ Darstellung des Sachverhalts ist also auf der linken Seite von (1.25). Durch den mathematischen Trick wird am Ergebnis nichts verändert, wohl aber eine andere Interpretation der Formeln suggeriert und eine rechentechnisch bequemere Auswertung ermöglicht. In Abschnitt 1.6 werden wir solche Probleme etwas ausführlicher erläutern.

Von Fock wurde 1939 eine Methode zur näherungsweise Lösung der SG vorgeschlagen [17], die auf der Minimierung des Energieerwartungswertes (1.27) einer Ein-Determinanten-Zustandsfunktion bezüglich der Orbitale ϕ beruht, d.h. es sollen auf diese Weise diejenigen Orbitale bestimmt werden, die die mit einer solchen Funktion tiefstmögliche Energie liefern. Man hofft, auf diese Weise eine Zustandsfunktion zu erhalten, die der richtigen Lösung der SG möglichst ähnlich ist. Dieses Näherungsverfahren wird *Hartree-Fock-* (**HF**-)Methode genannt. Die zugrundeliegende Idee ist, daß jedes Elektron eine Abstoßung durch die restli-

¹⁴Die häufige Betonung, daß der sog. Coulomb-Beitrag zur Energie klassisch deutbar sei als Abstoßung eines Elektrons mit den Ladungswolken der anderen Elektronen, soll hier nicht wiederholt werden. 1. sind Elektronen punktförmige Teilchen, so daß man gerade eben nicht von Ladungsverteilungen ausgehen kann — ein Korrekturterm ist daher selbstverständlich, insbesondere da sonst jedes Elektron mit seiner eigenen Ladungswolke wechselwirken würde (was eben Ladungsverteilungen im Gegensatz zu Punktladungen ja auch tun); und 2. sind Elektronen auf ihre spezielle Art un-unterscheidbar, was sich im Pauli-Prinzip manifestiert. Die besondere Art des gegenseitigen Sich-Ausweichens von Elektronen mit gleichem Spin müßte in einer klassischen Behandlung im Rahmen der aus der statistischen Thermodynamik bekannten Paarkorrelationsfunktionen berücksichtigt werden. In diesem Sinne ist der Austausch-Term genauso viel oder wenig klassisch deutbar wie der Coulomb-Term. Siehe hierzu auch [16].

chen Elektronen erfährt, die man hofft, mit einem gemittelten elektronischen Abstoßungspotential in der Weise berücksichtigen zu können, daß ein genäherter Hamiltonoperator, der dieses gemittelte oder effektive Potential \hat{V}^{eff} enthält, additiv variabelsepariert und von der Form

$$\hat{H}^{\text{eff}} = \sum_{i=1}^N \left(\hat{h}_i + \hat{V}_i^{\text{eff}} \right)$$

ist und die Elektron-Elektron-Abstoßung nicht explizit enthält. Die antisymmetrisierten Eigenfunktionen dieses Hamiltonoperators können als Slaterdeterminante geschrieben werden¹⁵. Die Vorstellung ist nun, daß die genäherte Ein-Determinanten-Zustandsfunktion und die echte Lösung der SG sich um so mehr gleichen, je besser die \hat{V}_i^{eff} die elektronische Abstoßung simulieren und desto näher der Energieerwartungswert der Slaterdeterminante an der richtigen Energie liegt. Dies ist auch eine Frage, welches System mit dieser Methode berechnet werden soll: insofern die chemischen Eigenschaften des Moleküls im Wesentlichen durch das Pauli-Prinzip bestimmt werden, kann man es mit dem HF-Verfahren bei nicht zu großen Atomabständen meist qualitativ, oft auch quantitativ ganz gut beschreiben. Spielt die Elektronenkorrelation, die durch die $1/r_{ij}$ -Terme im Prinzip explizit berücksichtigt werden muß, in dem betreffenden System eine große Rolle für das chemische Verhalten, so ist die HF-Näherung eine schlechte Lösung. Dies ist besonders bei größeren Atomabständen oft der Fall, wo die HF-Funktion ein völlig falsches Dissoziationsverhalten liefert¹⁶. Auf der anderen Seite ist die HF-Zustandsfunktion i.d.R. ein guter Startpunkt für verbesserte Verfahren und die Verfügbarkeit von HF-Rechenergebnissen hat die Entwicklung theoretisch-chemischer Methoden deutlich vorangetrieben. Auch die Dichtefunktionalmethoden sind — wie wir noch sehen werden — eng mit der HF-Methode verwandt und bei der Erstellung von Dichtefunktionalprogrammen konnte von den Erfahrungen mit HF-Rechnungen profitiert werden.

Das Ziel ist also, die Energie (1.27) bezüglich einer Variation der Orbitale zu minimieren. Eine wichtige Nebenbedingung ist die Orthonormierung (1.17) der Orbitale, da ansonsten die einfache Energieformel nicht korrekt ist. Dies wird am einfachsten nach der

¹⁵Es sei dabei vorausgesetzt, daß die Orts-Spin-Permutations-Symmetrie des Systems überhaupt mit einer Determinante wiedergegeben werden kann. Dies ist bei sogenannten *closed-shell*-Molekülen der Fall.

¹⁶Die Dispersions-Wechselwirkungen, die bei großen Kernabständen die Anziehungskräfte darstellen, beruhen ja gerade auf der korrelierten „Bewegung“ der Elektronen entfernter Atome. Darüberhinaus ist aber der (meist *open-shell*-) Zustand der dissoziierten Atome häufig nicht mit nur einer Determinante beschreibbar.

Lagrange'schen Methode (siehe z.B. [18]) berücksichtigt: es wird die Variation

$$\delta G = \int d1 \cdot \frac{\delta G}{\delta \phi_k(1)} \delta \phi_k(1)$$

des Funktionals

$$G = \langle E \rangle - \sum_i \sum_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle \cdot \frac{1}{2} \lambda_{ij}$$

bezüglich des Orbitals ϕ_k zu Null gesetzt, d.h. die Funktionalableitung $\frac{\delta G}{\delta \phi_k}$ muß gemäß der Euler-Lagrange-Gleichung (A.3) verschwinden. Zu Details siehe Anhang A. Wir wollen ab hier stets *reelle* Orbitale voraussetzen, d.h. $\phi_i^* = \phi_i$ ¹⁷.

$$\begin{aligned} \frac{\delta G}{\delta \phi_k(1)} &= 0 \\ &= \hat{h} \phi_k(1) + \sum_j \int d2 \cdot \left[\phi_j^2(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(1) - \phi_k(2) \phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \right] - \sum_j \phi_j(1) \cdot \lambda_{jk} \end{aligned}$$

für alle $k = 1 \dots N$. Dies führt auf die Matrix-Gleichung (zur Definition von \hat{F} siehe unten)

$$\hat{F}(\phi) \cdot \phi = \phi \cdot \lambda$$

wobei man sich die ϕ 's in einer Matrix ϕ als Spaltenvektoren nebeneinander geschrieben denken muß. Wie schon früher im Text erwähnt, sind die Orbitale bis auf eine unitäre Transformation \mathbf{U} unbestimmt. Wir implizieren nun eine solche Transformation, die die λ -Matrix auf Diagonalforn bringt, um die Gleichungen zu entkoppeln, d.h. wir multiplizieren die gesamte Gleichung von rechts mit \mathbf{U} und fügen zwischen ϕ und λ die Einheit $\mathbf{1} = \mathbf{U}\mathbf{U}^+$ ein. Wie sich zeigen läßt, ist $\hat{F}(\phi\mathbf{U}) = \hat{F}(\phi)$, weil \hat{F} nur von Γ_1 abhängt und $\Gamma_1(\phi) = \Gamma_1(\phi\mathbf{U})$:

$$\hat{F}(\phi\mathbf{U}) \cdot \phi\mathbf{U} = \phi\mathbf{U} \cdot \mathbf{U}^+ \lambda\mathbf{U}$$

Die Transformation sei so gewählt, daß $\epsilon = \mathbf{U}^+ \lambda\mathbf{U}$ diagonal ist. Die Orbitale sind gleichzeitig der Basistransformation

$$\phi' = \phi\mathbf{U}$$

¹⁷Damit wird die Zeitinversionssymmetrie automatisch in sehr restriktiver Weise erfüllt [19].

unterworfen ¹⁸ (zu Basistransformationen siehe Anhang B), d.h. aus allen möglichen Sätzen orthonormierter Orbitale wird durch die Wahl einer diagonalen λ -Matrix ein ganz spezieller Satz ausgewählt, die sogenannten *kanonischen HF-Orbitale*. Für sie gelten die entkoppelten Gleichungen, die sogenannten *Hartree-Fock-Gleichungen*

$$\hat{F} \phi_i = \phi_i \cdot \varepsilon_i \quad ; \quad i = 1, N \quad (1.28)$$

mit

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (1.29a)$$

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla(1)^2 - \sum_A^{\text{Kerne}} \frac{Q_A}{r_{1A}} \quad (1.29b)$$

$$\hat{J}_j \cdot f(1) = \int d2 \cdot \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) \cdot f(1) \quad (1.29c)$$

Coulomb-Operator \hat{J}_j

$$\hat{K}_j \cdot f(1) = \int d2 \cdot \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} f(2) \cdot \phi_j(1) \quad (1.29d)$$

Exchange-Operator \hat{K}_j

Der Operator \hat{F} wird *Fock-Operator* genannt. Da er in seiner Definition die Orbitale enthält, wäre zu zeigen, daß sich bei der Transformation U seine Gestalt nicht ändert. Die Existenz der Transformation ist gesichert, da λ symmetrisch ist und daher stets auf Diagonalform gebracht werden kann. Wie hier nicht vorgeführt werden soll, ändern sich bei der Orbitaltransformation zwar die einzelnen Beiträge zu \hat{F} , deren Summe bleibt aber unter der Transformation invariant. Die Elemente der diagonalisierten Matrix von Lagrange'schen Multiplikatoren werden *Orbitalenergien* genannt. Die Orbitalenergien sind die Eigenwerte des Fock-Operators und entsprechen in ihrer Summe *nicht* der Gesamtenergie des Systems, da

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \langle \phi_i | F | \phi_i \rangle \\ &= h_{ii} + \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned}$$

¹⁸Wir wollen die transformierten Orbitale aber wieder in ϕ umbenennen. Weder die untransformierten Orbitale noch die Transformationsmatrix werden tatsächlich berechnet, sondern direkt die transformierten (kanonischen) Orbitale. Die Existenz der Transformation wird implizit vorausgesetzt und schlägt sich in der Verwendung der entkoppelten Gleichungen (1.28) nieder.

so daß

$$\sum_i \varepsilon_i = \langle E \rangle + V_{ee}$$

mit $V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (J_{ij} - K_{ij})$, d.h. die elektronische Abstoßung eines Elektrons durch die restlichen Elektronen wird in der Orbitalenergie schon voll berücksichtigt, so daß bei einer Summation hierüber V_{ee} doppelt gezählt wird. Koopmans [20] hat gezeigt, daß eine CI-Entwicklung der Ionenzustände eines Neutral-Systems in der Basis seiner Hartree-Fock-Orbitale als Ionisierungsenergien gerade diese kanonischen Orbitalenergien liefert. Die ε 's und $|\phi_i|^2$ entsprechen daher in ziemlich guter Näherung dem Energie- bzw. Elektronendichteunterschied der beiden Systeme M und M^+ . Was ein Einelektron-Energieniveau in *einem* System ist, ist nicht leicht zu definieren. Vgl. hierzu auch [21].

Der Begriff der *Korrelationsenergie* spielt in der Quantenchemie eine große Rolle. Sie ist definiert als die Differenz der HF-Energie und der „wirklichen“ nichtrelativistischen Born-Oppenheimer-Energie des Systems. Selbst wenn man näherungsweise davon ausgeht, daß letztere eine Meßgröße darstellt, ist die Korrelationsenergie selbst doch nicht meßbar, da der zweite Bezugspunkt, die HF-Energie, eine vollkommen theoretische Größe darstellt. Es ist nicht möglich, ein System aus nicht explizit miteinander wechselwirkenden Quasi-Elektronen zu präparieren, dessen Energie gleich der HF-Energie ist, um dann aus zwei Messungen die Korrelationsenergie zu bestimmen. Auch eine Messung von elektronisch angeregten oder ionisierten Zuständen des Systems führt hier nicht zum Ziel, da sich die Korrelationsenergie mit jeder Veränderung des Systems ebenfalls ändert. Nach Koopmans ist die Orbitalenergie in etwa die Energie, die zum Entfernen eines Elektrons aus diesem Orbital aufgewendet werden muß. Dies ist jedoch nur näherungsweise der Fall, da das System nach der Ionisation relaxiert, so daß die Orbitale und Energien der verbleibenden Elektronen andere sind als vorher. Es ist daher auch nicht möglich, die Orbitalenergien exakt zu messen, obwohl sie tatsächlich Näherungen für die Ionisierungsenergien darstellen.

Die „Lösung“ der Hartree-Fock-(HF-)Gleichungen (1.28) ist ein delikates Problem. Der Fock-Operator (1.29a) enthält in seiner Definition die Orbitale, die er letztlich liefern soll. Eine direkte *Lösung* der HF-Gleichungen in dem Sinn, daß man einen Satz von Gleichungen hat, die in eindeutiger Weise die Lösung des physikalischen Problems liefern, ist daher nicht möglich. Die HF-Gleichungen sind daher zunächst einmal lediglich ein System zur *Überprüfung*, ob ein Satz ϕ die richtigen HF-Orbitale des Systems darstellt.

Man ist hier mit einer ähnlichen Situation konfrontiert wie beispielsweise beim nichtlinearen Anpassen von Daten an ein Modell mit Hilfe iterativer Algorithmen. Im Gegensatz

zum linearen least-squares-Verfahren, dessen Gleichungssystem in einem Schritt (sofern lösbar) automatisch das globale Minimum der Summe der Fehlerquadrate des Fits liefert, benötigt man beim nichtlinearen Fit gute Startwerte für die Fit-Parameter. „Gute“ Startwerte bedeutet hier solche, die schon in der Nähe des *gesuchten* Minimums liegen und beim Iterieren auch in dieses hineinführen. Ganz ähnlich geht man bei der „Lösung“ der Hartree-Fock-Gleichungen vor: Physikalische oder chemische Intuition machen es u.U. möglich, einen Satz von Orbitalen für das zu berechnende System zu erraten bzw. aus echt lösbaren Modellen¹⁹ zu berechnen. Mit ihrer Hilfe kann dann der Fock-Operator aufgebaut und hieraus nach (1.28) ein Satz von Orbitalen für das (HF-Modell-)System bestimmt werden. Da der Fock-Operator für das System aber erst durch die exakten Hartree-Fock-Orbitale richtig bestimmt ist, und erst dieser Fock-Operator jene liefert, wiederholt man die Rechenprozedur bis zur sogenannten „Selbstkonsistenz“, d.h. wenn ein \hat{F} im Rahmen einer numerischen Toleranz die gleichen Orbitale liefert, aus denen er aufgebaut wurde, betrachtet man die Rechnung als konvergiert. Dies ist das SCF-(Self-Consistent-Field-)Verfahren. Gute SCF-Programme iterieren nicht $\phi_{\nu+1} = \hat{F} \cdot \phi_{\nu} / \varepsilon_{\nu+1}$, sondern konstruieren in jeder Iteration ν die $\phi_{\nu+1} = \phi_{\nu} + \Delta\phi$ mit $\Delta\phi = \text{Funktional}(\phi_{\nu})$, das die Ableitungen der Elektronenwechselwirkungsintegrale nach den Orbitalen enthält. Falls das Verfahren konvergiert, so hat man einen Satz von Orbitalen bestimmt, unter deren Variation der Energieerwartungswert stationär ist. Man hat jedoch keine Gewißheit, ob man so das globale Energieminimum gefunden hat. Weiterhin mag selbst die HF-Funktion mit der niedrigsten Energie weit von der Lösung der Schrödingergleichung entfernt sein, falls die Elektronenkorrelation für das untersuchte Problem eine große Rolle spielt. Ob und wie die Konvergenz erreicht werden kann, hängt vom untersuchten System ab. Für die chemisch am wichtigsten zu erachtenden *closed-shell*-Systeme funktioniert das Verfahren (im Rahmen der noch zu besprechenden Basis-Entwicklung des Problems) so erstaunlich gut, daß man es in Standard-Programmsystemen, z.B. GAMESS [23] oder GAUSSIAN [24], als Start-Rechnung für jede korrelierte Methode verwendet. Ein gesundes Mißtrauen gegenüber der „Lösung“ des SCF-Problems ist aber besonders bei offenschaligen Systemen stets angebracht.

Bei der Lösung der HF-Gleichungen für Mehrelektronensysteme haben sich in der Praxis folgende Einschränkungen standardmäßig etabliert:

- Reell-Restriktion: man beschränkt sich i.d.R. auf die Verwendung reeller Orbitale. Damit wird — wie schon erwähnt — die Zeitumkehrsymmetrie in sehr restriktiver Weise erfüllt.

¹⁹z.B. Thomas-Fermi-Modell [22] oder Extended-Hückel-Rechnung [3]

- Symmetrie-Restriktion: Im Rahmen des HF-Verfahrens wird lediglich gefordert, daß die gesamte Ein-Determinanten-Wellenfunktion die korrekte Orts-, Spin- und Permutations-Symmetrie für das Mehrelektronensystem hat. In der Praxis wird bezüglich der Orts-Symmetrie so vorgegangen, daß alle Orbitale ortssymmetrieadaptiert, d.h. Eigenfunktionen der Symmetrieeoperatoren der entsprechenden Punktgruppe sind. Auf diese Weise ist die Wellenfunktion automatisch von der richtigen Orts-Symmetrie.
- Äquivalenz-Restriktion: gemäß der Symmetrie-Restriktion entartete Orbitale, z.B. np_x , np_y , np_z in Atomen, werden in der Rechnung so behandelt, daß ihre Entartung während des SCF-Cyclus erhalten bleibt.
- Spin-Restriktion: je ein α - und β -Spin-Orbital haben die gleiche Ortsfunktion.

Alle vier Punkte kommen im sogenannten „restricted HF“- (RHF-) Verfahren zum Einsatz, das sich i.d.R. für die Berechnung von *closed-shell*-Systemen eignet. Problematisch wird die Anwendung von RHF aber bei offenschaligen Systemen, oder auch bei der Beschreibung der Dissoziation eines *closed-shell*-Moleküls in die i.d.R. offenschaligen Atome. Daher werden bei der sog. „unrestricted HF“- oder UHF-Methode die letzten drei Einschränkungen nicht angewendet. Mit UHF erhält man im Gegensatz zu RHF häufig das richtige Dissoziationsverhalten von Molekülen und bei offenschaligen Atomen oft auch viel bessere Gesamtenergien. Allerdings ist die Verwendung der UHF-Methode nicht unproblematisch, da die korrekte Orts-Symmetrie und der Gesamt-Spin der Wellenfunktion nicht immer garantiert werden kann.

Auf dem hier diskutierten Niveau ist ein wesentliches Problem, wie ein Algorithmus und in ihm ein Operator auszusehen hat, um die Orbitale iterativ in numerisch stabiler Weise (ob in einer Basis oder mit numerischen Orbitalen) zu approximieren, überhaupt noch nicht angesprochen worden. Es seien hier nur am Rande trickreiche Verfahren wie die DIIS-Prozedur erwähnt, die die Entwicklung des Systems bei der Iteration über mehrere Schritte berücksichtigt und so z.B. ein Hin- und Herspringen der Orbitale zwischen zwei benachbarten Energieminima verhindern soll oder allzugroße unerwünschte Veränderungen der Orbitale innerhalb eines Iterationsschritts dämpft. Die Entwicklung schneller, speicherplatzsparender und numerisch stabiler Algorithmen für die SCF-Prozedur und die Integralberechnung/-verwaltung wie auch z.B. die Ermittlung allgemein verwendbarer Basissätze für Atom- und Molekülrechnungen oder die Erstellung tatsächlich funktionierender Algorithmen zum Auffinden von stationären Punkten auf mehrdimensionalen Potentialhy-

perflächen (ohne die ganze Fläche zu kennen) haben ganz wesentlich zur Entwicklung der Theoretischen Chemie beigetragen, und die Verfügbarkeit von verlässlichen Rechenergebnissen auf einem definierten Niveau trägt ihren Teil zur Entwicklung neuer theoretischer Modelle und Verfahren bei.

1.3 Basissatz-Entwicklung

Für Atome lassen sich die Winkelanteile der HF-Orbitale im Voraus abtrennen, wenn man im Rahmen der Symmetrie-Restriktion arbeitet. Das HF-Problem beschränkt sich somit auf die Berechnung der Radialanteile der Orbitale. Dies ergibt für N Elektronen ein System eindimensionaler gekoppelter DGLen. Dies kann man ohne allzu großen Rechenaufwand numerisch auf einem eindimensionalen Punktgitter lösen. Dabei kann das Gitter in einer Weise definiert werden, daß der Fehler, der bei Integrationen gemacht wird, genau unter Kontrolle gehalten werden kann. Bei Molekülen müßte hierzu i.A. ein dreidimensionales Punktgitter verwendet werden, was schnell zu einem nicht mehr handhabbaren Rechenaufwand führt. Von Roothaan wurde daher 1951 der Vorschlag gemacht, die HF-Orbitale ϕ_i nach Basisfunktionen χ_r zu entwickeln, und zwar in der Form

$$\phi_i = \sum_{r=1}^B \chi_r C_{ri} \quad , \quad (1.30)$$

so daß die Basisfunktionen χ_r in ihrer Form vollständig festgelegt sind und nur die linearen Entwicklungskoeffizienten C_{ri} bestimmt werden müssen. Damit werden die HF-Pseudo-Eigenwertgleichungen (1.28) zu einem Ritzschen pseudo-linearen Variationsproblem gemäß Anhang A vereinfacht:

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}$$

\mathbf{F} und \mathbf{C} sind dabei die Matrixdarstellungen von \hat{F} und ϕ in der Basis $\{\chi_r\}$, \mathbf{S} ist die Überlappmatrix der Basisfunktionen und $\boldsymbol{\varepsilon}$ die Diagonalmatrix der kanonischen HF-Orbitalenergien. Wir wollen im Folgenden reelle Basisfunktionen und Entwicklungskoeffi-

zienten voraussetzen.

$$\begin{aligned}
 F_{rs} &= \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle \\
 &= h_{rs} + \sum_t \sum_u g_{rstu} \cdot P_{tu} \\
 h_{rs} &= \langle \chi_r | \hat{h} | \chi_s \rangle \quad ; \quad P_{tu} = \sum_i C_{ti} C_{ui} \\
 g_{rstu} &= \langle rt || su \rangle - \langle rt || us \rangle \\
 S_{rs} &= \langle \chi_r | \chi_s \rangle
 \end{aligned}$$

Sind die entsprechenden Matrizen berechnet, so kann das entsprechende Matrix-Eigenwertproblem mit Standard-Matrix-Diagonalisierungsroutinen schnell und numerisch stabil gelöst werden, falls die Basis im Rahmen der Maschinengenauigkeit linear unabhängig ist. Die Gesamtenergie lautet in der Basis

$$E^{\text{HF}} = \text{sp}(\mathbf{h} \cdot \mathbf{P}) + \frac{1}{2} \text{sp}(\mathbf{P} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{P}) + V_{\text{nuc}}$$

wobei \mathbf{g} als vierfach indizierte Größe als eine Matrix von Matrizen aufzufassen ist (sog. „Supermatrix“). Die Berechnung von \mathbf{g} ist dabei der klassische Flaschenhals von HF-Roothaan-Rechnungen, da der Rechenaufwand (ohne Anwendung von Tricks) wie B^4 skaliert. Die Diagonalisierung selbst geht etwa wie B^3 und ist bei sehr modernen Algorithmen der am meisten Rechenzeit verbrauchende Teilschritt der SCF-Rechnung.

Die Wahl von Basisfunktionen ist bei dieser Vorgehensweise essentiell. Dabei gibt es 2 grundsätzliche Strategien zu unterscheiden: entweder man verwendet einfach zu handhabende Basisfunktionen wie etwa ebene Wellen o.ä., braucht dann aber selbst für kleine Moleküle meist sehr viele, oder man verwendet wenige, optimal an das Problem angepaßte Basisfunktionen. Dabei kann man davon profitieren, daß z.B. für das Wasserstoffatom die analytischen Lösungen der SG bekannt sind. Im Rahmen des Modells unabhängiger Teilchen haben Mehrelektronatome Orbitale, die den Wasserstofforbitalen im Prinzip sehr ähnlich sind. Die Wasserstoff-Eigenfunktionen selbst haben sich bei der Integralberechnung als zu schwer handhabbar erwiesen. Folgende Typen von Basisfunktionen werden in quantenchemischen Programmen häufig verwendet:

- Slater-Funktionen: $\chi \propto r^{n-1} \exp(-\alpha r) \cdot Y_l(\theta, \varphi)$. Diese Funktionen sind den Wasserstoff-Funktionen am ähnlichsten, haben aber keine radialen Knoten. Die Y_l sind meist die reellen Linearkombinationen zu unterschiedlichen QZ m der komplexen Kugelfunktionen. Eine Linearkombination aus Slaterfunktionen zu gleichem

l aber unterschiedlichem n kann ein Wasserstofforbital mit seinen inneren Knoten simulieren.

- Cartesische Slater-Funktionen: Radialteil $r^{n-l-1} \exp(-\alpha r)$, der Winkelanteil wird statt durch (reelle oder komplexe) Kugelfunktionen durch ein Produkt $x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z}$ mit $l = l_x + l_y + l_z$ festgelegt. Ein Satz von cartesischen Slater-Funktionen enthält auch Funktionen zu $l - 2, l - 4, \dots$, d.h. es ist z.B. im 3d-Satz eine 3s-Funktion $\propto x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ enthalten, ein 4f-Satz enthält z.B. $(x, y, z)r^2$, also einen Satz von 4p-Funktionen. Dafür sind aber cartesische Funktionen in Computerprogrammen einfacher und strukturierter zu handhaben.
- Gauß-Funktionen: $\chi \propto r^{n-1} \exp(-\alpha r^2) \cdot Y_l(\theta, \varphi)$. Gauß-Funktionen haben den Vorteil, daß mit ihnen die Mehrzentren-Zweielektronen-Integrale, die zur Berechnung von \mathbf{g} nötig sind, in relativ einfacher Weise berechnet werden können, da ein Produkt zweier Gauß-Funktionen *eine* Gauß-Funktion im Schwerpunkt der beiden Zentren ergibt. Alle 3- und 4-Zentren-Integrale lassen sich so auf 2-Zentren-Integrale reduzieren. Diese können analytisch berechnet werden, was die Effizienz von SCF-Programmen enorm steigert.
- Cartesische Gauß-Funktionen: wie cartesische Slater-Funktionen, aber mit $\exp(-\alpha r^2)$ im Radialteil.

Die Entwicklung schneller Integralroutinen in SCF-Programmen hat an der Geschwindigkeitssteigerung moderner Rechnungen sicherlich einen vergleichbaren Anteil wie die Entwicklungen in der Hardwareindustrie und ist, wie man so schön sagt, eine Wissenschaft für sich. Wir wollen daher diesen Aspekt der theoretischen Chemie nicht weiter diskutieren. In traditionellen SCF-Programmen hat sich die Verwendung von Gauß-Funktionen mangels geeigneter Verfahren zur Berechnung von Mehrzentren-Zweielektronenintegralen mit Slaterfunktionen durchgesetzt, obwohl diese für große r das falsche asymptotische Verhalten haben. Dies versucht man durch Verwendung von Linearkombinationen von Gaußfunktionen, die das Verhalten einer Slaterfunktion approximieren (sog. „Kontraktion“) auszugleichen. Gleichfalls fehlt den 1s-Gaußfunktionen die im relativistischen Fall sogar singuläre Spitze („Cusp“) an den Kernorten. Hier kann man zumindest argumentieren, daß der Cusp ein Artefakt der Punktkern-Näherung ist, während sich die Orbitale in der Nähe ausgehnter Kerne im relativistischen wie im nichtrelativistischen Fall wie Gaußfunktionen verhalten sollten.

Die Basis-Entwicklung erzeugt neben den N sog. „besetzten“ HF-Orbitalen auch ($B - N$) sogenannte virtuelle Orbitale ϕ_i^v . Sie sind ebenfalls Eigenfunktionen des Fock-Operators, haben aber zunächst, da sie keinen Beitrag zum Potential liefern, auch keinen unmittelbaren physikalischen Sinn. Nach Koopmans' Theorem sind die virtuellen Orbitalenergien ε_i^v aber wieder Näherungen für den Energieunterschied zwischen dem berechneten System und seinem Anion, so daß die ε_i^v als (allerdings ausgesprochen schlechte) Abschätzung für die Elektronenaffinität des Systems dienen können.

1.4 Elektronenkorrelation

Die Beschränkung der Wellenfunktion auf eine Determinante ist eine schwerwiegende Einschränkung bei der Lösung der SG. Selbst in einer vollständigen Basis sind die (dann exakten) HF-Orbitale nur eine sehr grobe Näherungslösung für das volle korrelierte Mehr-elektronproblem. Wie schon erwähnt, ist die Korrelationsenergie definiert als

$$E^{\text{corr}} = E - E^{\text{HF}} \quad ,$$

wobei E^{HF} die exakte HF-Energie des Systems (d.h. im Prinzip in einer vollständigen Basis oder numerisch mit einer unendlich großen Zahl an Gitterpunkten berechnet) ist. E^{HF} wird im Rahmen der Basisentwicklungen auch als HF-Limit bezeichnet, da jede endliche Basis-Näherung der Ein-Determinanten-Wellenfunktion nach dem Variationsprinzip wieder eine obere Schranke für die exakte HF-Energie liefert. Die Bedeutung von E ist in der Literatur oft nicht klar umrissen: manche Autoren meinen mit E die exakte Gesamtenergie als Meßgröße, die neben Effekten der Kernmitbewegung auch relativistische Korrekturen einschließt, während andere Autoren die Korrelationsenergie als die Differenz der exakten theoretisch definierten nichtrelativistischen Born-Oppenheimer-Gesamtenergie und E^{HF} bezeichnen. Wir wollen uns letzterer Definition anschließen.

In Zusammenhang mit dem Begriff „Korrelation“ werden verschiedene Termini verwendet: So unterscheidet man zwischen Coulomb- und Fermi-Korrelation, wobei letztere das gegenseitige Ausweichen der Elektronen gleichen Spins auf Grund des Pauliprinzips, erstere das Ausweichen zweier Elektronen auf Grund der Coulomb-Abstoßung r_{12}^{-1} meint. Weiterhin wird zwischen „dynamischer“ (engl. *dynamical*) und „nicht-dynamischer“ (engl. *nondynamical*) Korrelation unterschieden, wobei mit ersterer die Zumischung unterschiedlicher, oft energetisch sehr ähnlicher elektronischer Konfigurationen zur HF-Grundzustandswellenfunktion z.B. im Rahmen einer MCSCF-Rechnung (s.u.) bezeichnet

wird, während die dynamische Korrelation die darüberhinausgehende explizite Berücksichtigung des Einflusses von r_{12}^{-1} berücksichtigt. Die „Basissatz-Korrelation“ ist schließlich der Effekt der endlichen Basisentwicklung auf die Rechnung im Rahmen einer gegebenen Näherungsmethode. Generell kann man hierzu sagen, daß (insbesondere bei den nicht-variationellen Verfahren) die Basis umso größer sein sollte, je „besser“ das gewählte Rechenverfahren ist. Es bringt nichts ein, z.B. eine CCSD(T)-Rechnung in einer Minimalbasis durchzuführen, da diese überhaupt nicht in der Lage ist, die Wellenfunktion dem Rechenverfahren angemessen genau darzustellen.

Für die Einbeziehung der Elektronenkorrelation in quantenchemische Rechnungen gibt es verschiedene Ansätze, die i.d.R. auf einer HF-Rechnung in einer Basis aufbauen, von denen wir hier exemplarisch 3 herausgreifen und kurz beschreiben wollen:

Die sog. *configuration-interaction-* oder **CI**-Methode beruht auf folgendem mathematisch naheliegenden Ansatz: Die (besetzten und virtuellen) Eigenfunktionen des Hartree-Fock-Operators stellen eine vollständige Einteilchen-Basis im Hilbertraum dar. Aus diesen Einteilchen-Basisfunktionen können durch Linearkombination Slaterdeterminanten Φ bzw. geeignete SAFen aufgebaut werden, die demnach als symmetrieadaptierte permutationsantisymmetrische N -Teilchen-Funktionen eine vollständige Basis für den Hilbertraum von permutationsantisymmetrischen N -Teilchen-Wellenfunktionen darstellen. Man entwickelt daher die Wellenfunktion ψ nach diesen Mehrteilchenfunktionen:

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \sum_{\mu} \Phi_{\mu} C_{\mu i}$$

Die $C_{\mu i}$ sind die sog. CI-Koeffizienten. Dies führt auf das verallgemeinerte Eigenwertproblem

$$HC = SC\varepsilon$$

mit

$$H_{\mu\nu} = \langle \Phi_{\mu} | \hat{H} | \Phi_{\nu} \rangle \text{ etc.}$$

Der Vorteil bei dieser Vorgehensweise ist offensichtlich, daß ψ automatisch die richtige (Permutations-) Symmetrie hat. Üblicherweise arbeitet man mit einer Basis-Entwicklung nach (1.30) und berechnet zunächst die occ.= N besetzten und die virt.= $B - N$ virtuellen HF-Orbitale. Bei der **Full-CI**-Methode erzeugt man daraus *sämtliche* Determinanten (auch Konfigurationen genannt) Φ_{μ} durch systematische Ersetzung von $i = 1, 2, \dots, N$ besetzten

Orbitalen in der HF-Wellenfunktion Φ^{HF} durch $1, 2, \dots, N$ virtuellen Orbitalen, sog. *i*-fach-Anregungen. Die Zahl der möglichen Determinanten beträgt

$$M = \frac{B!(B+1)!}{(N/2)!(N/2+1)!(B-N/2)!(B-N/2+1)!}$$

und ist selbst bei kleineren Molekülen und moderaten Basissatzgrößen enorm. Für jedes Matrixelement $H_{\mu\nu}$ ist theoretisch ein Rechenaufwand $\propto B^4$ für die Transformation der Zweielektronenintegrale in die Basis der ϕ_i nötig, was zur Berechnung der gesamten Matrix $H_{\mu\nu}$ im ungünstigsten Fall $\propto B^5 \cdot M$ ergibt. Durch trickreiche Algorithmen läßt sich der Rechenaufwand aber wesentlich reduzieren.

In einer vollständigen Basis ergibt die CI-Entwicklung die exakte Wellenfunktion. Außerdem gilt das Variationsprinzip, d.h. in einer endlichen Basis sind die CI-Eigenwerte obere Schranken für die exakten Eigenwerte der SG. Da die HF-Orbitale orthonormal gewählt werden, ist die Matrix \mathbf{S} gleich der Einheitsmatrix.

Wegen der enormen Zahl möglicher Determinanten sind verschiedene Näherungen beim CI-Verfahren gebräuchlich, z.B. eine Beschränkung auf *k*-fach-Anregungen bei der Erzeugung der Determinanten (sog. *truncated*-CI, z.B. CI-SD oder SDCI, SD steht für singles+doubles) oder eine Einschränkung auf die Berechnung aller möglichen angeregten Konfigurationen zwischen einem ausgewählten Satz der besetzten und virtuellen HF-Orbitale (sog. *active space*). Bei der Multiconfiguration-SCF- (**MCSCF**-) Methode wird der Energieerwartungswert einer als chemisch relevanter Satz von wenigen Determinanten betrachteten CI-Entwicklung *gleichzeitig* bezüglich der CI-Koeffizienten als auch bezüglich der Orbitale minimiert. Dabei ist die Kopplung der MO- und der CI-Koeffizienten ein kritischer Punkt, der zu Konvergenzproblemen führen kann. In einem geeigneten Formalismus läßt sich diese Kopplung beseitigen, und die MCSCF-Methode erweist sich in dieser Form als ausgesprochen stabiles Rechenverfahren. Bei der **CASSCF**- oder **FORS**-Methode wird diese vergleichsweise kurze CI-Entwicklung durch die Erzeugung aller möglichen Determinanten innerhalb des vom Benutzer des Programms definierten *active-space* erzeugt. Durch die gleichzeitige Optimierung der Orbitale erhält man aber trotzdem i.d.R. eine sehr gute korrelierte Wellenfunktion. Die Multi-Referenz-CI-Methode schließlich basiert auf einer CI-Entwicklung, die z.B. auf einer MCSCF-Rechnung oder auf einer kleinen CI-Entwicklung aufsetzt.²⁰

Problematisch ist in diesem Zusammenhang, daß die CI-Entwicklung sehr langsam mit

²⁰Bezgl. der Abkürzungen vgl. [25], S. 292: „Die numerische Quantenchemie ist ein Königreich häßlicher Abkürzungen“.

der Basisgröße konvergiert. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, daß die Mehrteilchen-Wellenfunktion analog zu dem Cusp an den Kernen, der durch die Singularität von V_{Ne} an diesen Stellen erzeugt wird, entsprechende Cusps an den Stellen $r_{12} = 0$, d.h. $\vec{r}_i = \vec{r}_j$ für jedes der $N(N-1)/2$ Elektronenpaare haben muß. Die Basisfunktionen, die üblicherweise in quantenchemischen Rechnungen verwendet werden, verlaufen aber außerhalb der Kerne „glatt“, weshalb die Elektronen-Cusps nur durch die Verwendung extrem vieler Basisfunktionen mit hohem Drehimpuls und der daraus resultieren Unmenge an Konfigurationen halbwegs genau simuliert werden können. Dieses Problem kann man umgehen, indem die Koordinate r_{12} explizit in den Basisfunktionen verwendet wird ²¹ (d.h. man hat Zweielektronen-Basisfunktionen, also Geminale), wie es schon von Hylleraas bei seinen sehr genauen Rechnungen am He-Atom 1928 vorgeführt wurde. Leider führt dies auf extrem kompliziert zu berechnende Matrixelemente für den Hamiltonoperator, weshalb solche Methoden, obwohl sie sehr gute Näherungen für die exakte Wellenfunktion liefern, wegen des immensen Rechenaufwands noch nicht zu den sog. Standard-Methoden gehören. Die Berechnung der Mehrelektronen- Matrixelemente wird dabei durch Einschubung der Einheit $1 = \sum_i |\chi_i\rangle\langle\chi_i|$ („resolution of identity“) trickreich umgangen und auf die Berechnung von Zweielektronenintegralen reduziert. Die Einheit wird dabei in einer endlichen Einteilchen-Basis χ_i approximiert, was aber bei Verwendung von dem hochgenauen Rechenverfahren angemessenen großen Basisätzen i.d.R. keine Probleme bereiten sollte.

Ein weiteres Problem bei der CI-Entwicklung, die auf den HF-Orbitalen aufbaut, ist, daß die virtuellen HF-Orbitale nicht gut an das zu lösende Problem angepaßt sind, da sie i.d.R. sehr diffus sind und man daher viele von ihnen benötigt, um die HF-Wellenfunktion im Aufenthaltsbereich der besetzten Orbitale zu modifizieren. Man erhält so CI-Wellenfunktionen mit u.U. vielen tausend oder Millionen sehr kleinen Beiträgen der angeregten Konfigurationen. Mit einer besser an das Problem angepaßten Basis $\{\Phi_\mu\}$ (**IVO** = *improved virtual orbitals*) kann aber die gleiche CI-Funktion evtl. aus wenigen größeren Beiträgen einiger Determinanten und einem vernachlässigbaren Rest bestehen. Da bei der MCSCF- bzw. der CASSCF-Methode die Orbitale ebenfalls variiert werden, ist die so berechnete Orbitalbasis optimal an das CI-Problem angepaßt und man kann sehr kompakte CI-Entwicklungen erhalten. Eine weitere Möglichkeit zur Umgehung dieses Problems ist die Verwendung z.B. von lokalisierten Orbitalen in der CI-Entwicklung.

Ein spezielles Problem bei den *truncated*-CI-Entwicklungen ist weiterhin die sog. *size-extensivity*. Hiermit ist gemeint, ob die berechnete Gesamtenergie eines Systems nicht-

²¹ r_{12} ist eine Betragsfunktion und hat genau an der Stelle 0 einen Cusp.

wechselwirkender Subsysteme gleich der Summe der Energien der beteiligten Teile ist. Diese Problematik besteht z.B. bei der Berechnung von Clustern zunehmender Größe. Bei Vernachlässigung von Randeffecten sollte die Gesamtenergie proportional der Clustergröße sein, was i.A. für *truncated*-CI-Entwicklungen nicht zutrifft. *truncated*-CI ist folglich nicht *size-extensive*. Die Berechnung von Bindungsenergien großer Moleküle als Differenz der molekularen und der Summe der atomaren Energien führt bei diesen Verfahren oft zu großen Fehlern. Ein verwandtes Problem ist die *size-consistency*, d.i. das korrekte Verhalten der Gesamtenergie bei Vergrößerung der interatomaren Abstände:

$$E_{AB}(R \rightarrow \infty) = E_A + E_B$$

Das UHF-Verfahren ist im Gegensatz zu RHF *size-consistent*, während beide Methoden *size-extensive* sind. *truncated*-CI ist nicht *size-consistent*. So gibt z.B. eine SD-CI-Entwicklung für ein He-Atom in einer vollständigen Basis die exakte Gesamtenergie E_{He} , während zwei voneinander weit entfernte He-Atome — als Gesamtsystem berechnet — bis zu Vierfachanregungen in der CI-Entwicklung benötigen. Eine SD-CI-Rechnung des He₂-Systems bei großem Abstand gibt daher auch in einer vollständigen Basis nicht die korrekte Gesamtenergie von $2 \times E_{He}$.

Eine weitere Möglichkeit zur Berechnung der Elektronenkorrelation ist die Cluster-Entwicklung. Man kann zeigen, daß

$$\psi = e^{\hat{T}} \cdot \Phi^{\text{HF}} \quad (1.31)$$

mit dem Cluster-Operator

$$\hat{T} = \sum_{k=1}^N \hat{T}_k$$

exakt gilt. Die Operatoren \hat{T}_k sind dabei Operatoren, die in einer Orbitalbasis k -fach angeregte Determinanten $\Phi_{ij\dots}^{ab\dots}$, bei denen ein besetztes HF-Orbital $i, j\dots$ durch ein virtuelles Orbital $a, b\dots$ ersetzt ist, aus Φ^{HF} erzeugen. Nur in einer endlichen Basis sind die Summen über die virtuellen Orbitale endlich!

$$\hat{T}_1 \Phi^{\text{HF}} = \sum_a^{\text{virt}} \sum_i^{\text{occ}} t_i^a \phi_i^a, \quad \hat{T}_2 \Phi^{\text{HF}} = \sum_a^{\text{virt}} \sum_b^{\text{virt}} \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{occ}} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (1.32)$$

Die unbekanntenen Koeffizienten $t_{ij\dots}^{ab\dots}$ werden auch *Amplituden* genannt. Durch Skalarmultiplikation der SG (mit $\psi = \exp(\hat{T})\Phi^{\text{HF}}$) von links mit $\Phi_{ij\dots}^{ab\dots}$ kann man nichtlineare

Gleichungssysteme für die Amplituden herleiten. Der Rechenaufwand bei der Cluster-Entwicklung ist enorm, weshalb man auch hier Näherungen verwendet, z.B. eine Beschränkung auf k -fach-Anregungen durch Abbruch nach dem k -ten Glied in (1.32). Wegen der Potenzierung von \hat{T} in $\exp(\hat{T})$ enthält eine solche Cluster-Entwicklung aber trotzdem einen signifikanten Anteil der Beiträge von Mehrfachanregungen zur Korrelationsenergie. Die Ergebnisse von sog. Coupled-Cluster- (**CC**-) Rechnungen mit 1, 2, 3, ... k -fach-Anregung sind daher erheblich besser (aber auch erheblich aufwendiger) als die von entsprechenden *truncated*-CI-Rechnungen. Außerdem ist die CC-Methode *size-extensive* und *size-consistent*, aber nicht variationell, d.h. die CC-Energien sind nicht mehr obere Schranken für die exakten Energien. Wegen der i.A. kleinen Fehler der CC-Methode wiegt aber letzterer Nachteil nicht sehr schwer. Die sog. **CEPA**- und **IEPA**-Methoden sind mit dem CC-Verfahren verwandt, wobei hier bestimmte Amplituden bei der Berechnung und Lösung des nichtlinearen CC-Gleichungssystems vernachlässigt werden.

Neben der CI- und der CC-Methode gibt es noch den sehr populären, auf Møller und Plesset zurückgehenden störungstheoretischen Ansatz zur Berechnung der Korrelationsenergie, der ebenfalls auf die Verwendung von ein-, zwei, mehrfach substituierten Determinanten im Rahmen einer Basisentwicklung zurückgeht. Dabei wird der Hamiltonoperator in der Form

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}'$$

geschrieben, wobei \hat{H}' die Störung durch Elektronenkorrelation darstellt. Die Aufspaltung von \hat{H} ist im Prinzip beliebig. Der Trick von Møller und Plesset bestand nun in dem Ansatz

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_i \hat{F}_i$$

Die Wellenfunktion wird in eine Basis $\Phi_{ij\dots}^{ab\dots}$ aus Eigenfunktionen der \hat{F}_i entwickelt und lautet

$$\psi = \underbrace{\Phi^{\text{HF}}}_{\psi^{(0)}} + \sum_{i=1}^{\infty} \psi^{(n)}$$

Demnach ist

$$E^{(0)} = \sum_i \varepsilon_i \neq E^{\text{HF}}$$

und

$$H' = \sum_{j>i} \sum_i \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \sum_j \left[\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i) \right]$$

Mit dieser Wahl ist gerade $E^{\text{HF}} = E^{(0)} + E^{(1)}$:

$$E^{\text{HF}} = \langle \Phi^{\text{HF}} | \hat{H}^{(0)} + \hat{H}' | \Phi^{\text{HF}} \rangle = E^{(0)} + \langle \Phi^{\text{HF}} | \hat{H}' | \Phi^{\text{HF}} \rangle \quad ,$$

so daß „nur“ die Störenergien $n \geq 2$ -ter Ordnung (sog. **MP** n -Verfahren) berechnet werden müssen. Für die zweite Ordnung (MP2) ergibt sich z.B. nach einigem Umformen

$$E^{(\text{MP2})} = \sum_a^{\text{virt}} \sum_b^{\text{virt}} \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{occ}} \frac{|\langle ab || ij \rangle - \langle ab || ji \rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (1.33)$$

Wegen der Berechnung von Zweielektronenintegralen zwischen den Orbitalen ist für das MP-Verfahren eine große rechenintensive Zahl an Integraltransformationen nötig. Trotzdem ist der Rechenaufwand (zumindest in niedriger Ordnung) beträchtlich geringer als bei den CCD- und SD-CI-Verfahren, da bei letzteren sozusagen eine ganze Matrix mit solchen Integraltransformationen aufgefüllt werden muß.

Die MP-Methode ist wie die CC-Methode size-extensive und size-consistent, aber nicht variationell. In der Praxis hat sich gezeigt, daß die MP2-Energie die Korrelationsenergie oft etwas überschätzt, besonders bei tiefliegenden virtuellen Orbitalen, etwa bei großen Kernabständen oder bei Fast-Entartungen. Dieser Fehler wird durch die nächst höhere Ordnung oft wieder ausgeglichen, so daß man mit MP3, MP4... häufig vergleichsweise genaue Gesamtenergien von Atomen und Molekülen berechnen kann.

1.5 Dichtefunktionaltheorie

Die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ ist eine reelle Funktion im dreidimensionalen Raum. Sie ist damit im Gegensatz zu der quantenmechanischen Wellenfunktion ψ eine leicht vorstellbare Größe, die außerdem experimentell routinemäßig zugänglich ist. Schon sehr früh finden sich in der quantenmechanischen Literatur daher Arbeiten, in denen ρ als fundamentale Größe zur Berechnung der Eigenschaften elektronischer Systeme wie Atomen und Molekülen herangezogen wird. Erst verhältnismäßig spät konnte von Kohn et al. ein Beweis vorgestellt werden, der demonstriert, daß ρ tatsächlich als fundamentale Größe in der Quantenmechanik verwendet werden kann. Leider liefert der Existenzbeweis des sog. Dichtefunktionals keinerlei Hinweise zum Auffinden desselben, so daß eine „echte“ exakte Dichtefunktional-Theorie im eigentlichen Sinn bis heute nicht existiert.

1.5.1 Das Hohenberg-Kohn-Theorem

Im scheinbaren Gegensatz zu der Tatsache, daß nach (1.11) zur Berechnung der kinetischen Energie eines Elektronensystems die Einteilchen-Dichtematrix $\Gamma_1(1|1)$, Gl. (1.7), und zur Berechnung der Elektronenwechselwirkungsenergie die Paardichte $P(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, Gl. (1.10), benötigt wird, steht ein Theorem von Hohenberg und Kohn [26], nach dem die Energie eines Moleküls eindeutig durch die Elektronendichte bestimmt ist. Die Überlegungen, die zu dem Theorem führen, seien hier kurz skizziert:

Der kinetische-Energie-Operator \hat{T} ist allein durch N , die Zahl der Elektronen, festgelegt:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$$

Kennt man die Elektronendichte, so kann nach

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.34)$$

die Elektronenzahl bestimmt werden. ²² Gleichzeitig ist über die Poisson-Gleichung (hier in atomaren Einheiten)

$$\nabla^2 V(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r})$$

auch $V(\vec{r})$ gegeben, folglich ist der Hamiltonoperator des Moleküls bekannt. Löst man nun die Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = \Psi \cdot E \quad ,$$

so ist die Energie berechnet.

Möglicherweise könnte die gemessene oder modellierte Elektronendichte aber nicht eindeutig die potentielle Energie festlegen; sprich, die Frage ist, ob zwei verschiedene Potentiale V und V' das gleiche $\rho(\vec{r})$ erzeugen könnten. Mit dieser Annahme müßte das folgende Schema Gültigkeit besitzen:

$$\begin{array}{lll} \hat{H} = \hat{T} + V & \hat{H}\Psi = \Psi \cdot E & \Psi \Rightarrow \rho \\ \hat{H}' = \hat{T} + V' & \hat{H}'\Psi' = \Psi' \cdot E' & \Psi' \Rightarrow \rho \end{array}$$

²²Ebenso kann aus der Elektronendichte der Ort der Kerne sowie über Kato's „Cusp-Condition“, $Z = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d \ln \rho}{dr}$, ihre Ladung ermittelt werden.

Hierbei stellen die Zustandsfunktionen Ψ und Ψ' die *exakten* Eigenfunktionen von \hat{H} bzw. \hat{H}' dar. Gemäß dem Variationsprinzip gilt daher für den nichtentarteten Grundzustand des Systems

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \leq \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \underbrace{\langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle}_{=E'} + \langle \Psi' | \Delta V | \Psi' \rangle$$

$$E' = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle \leq \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \underbrace{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}_{=E} - \langle \Psi | \Delta V | \Psi \rangle$$

mit $\Delta V = V - V'$. Aus den beiden Gleichungen folgt aber:

$$E < E' + \langle \Psi' | \Delta V | \Psi' \rangle \quad \Rightarrow \quad E - E' < \langle \Psi' | \Delta V | \Psi' \rangle \quad ,$$

$$E' \leq E - \langle \Psi | \Delta V | \Psi \rangle \quad \Rightarrow \quad E - E' \leq \langle \Psi | \Delta V | \Psi \rangle$$

Diese Aussagen führen nur dann zu keinem Widerspruch, falls das Gleichheitszeichen gilt sowie:

$$\Delta V = \text{const.}$$

Insofern sich V und V' um eine Konstante unterscheiden, resultiert dies jeweils in der gleichen Wellenfunktion und entspricht lediglich einer anderen Wahl des Energie-Nullpunkts.

Damit ist bewiesen, daß E in einem eindeutigen Zusammenhang mit der Elektronendichte steht; oder, anders ausgedrückt:

$$E = F[\rho] \quad F: \text{Dichtefunktional} \quad (1.35)$$

Da jede andere Elektronendichte ρ' wegen des notwendigerweise anderen Potentials V' und der daraus folgenden unterschiedlichen Wellenfunktion Ψ' wegen des Variationsprinzips eine höhere Energie liefern muß, gilt für die Elektronendichte ebenfalls ein Variationsprinzip mit der Nebenbedingung (1.34)

$$\delta \left(E[\rho] - \mu \left[\int d\vec{r} \cdot \rho - N \right] \right) = 0$$

μ ist hier der Lagrange-Multiplikator. Man kann zeigen, daß μ gerade das chemische Potential des Systems darstellt, wobei am absoluten Nullpunkt der Temperatur θ

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V(\vec{r})}$$

gilt [8]. Bei endlich großen Temperaturen ist das chemische Potential bekanntlich als Ableitung der Helmholtzschen Freien Energie nach der Teilchenzahl definiert:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\theta, V(\vec{r})} - \theta \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{\theta, V(\vec{r})}$$

S ist die Entropie des Systems.

Leider ist (1.35) nur ein Existenzbeweis des Dichtefunktionals, womit noch lange kein *bequemer* Weg gefunden ist, den wahren funktionalen Zusammenhang zwischen E und ρ zu beschreiben. Der hier illustrierte Weg, $V(\vec{r})$ und damit H aus ρ zu erhalten und dann die SG für die Energieberechnung zu lösen, ist ja praktisch nur eine extrem umständliche Lösung der SG (vgl. den constrained-search-Algorithmus von Mel Levy [27]).

1.5.2 Das Thomas-Fermi-Modell

Frühe Arbeiten von Thomas [22] und Fermi [28] zeigten einen Weg zur Berechnung der kinetischen Energie eines Elektronensystems aus der Elektronendichte auf. Sie gingen dabei vom Modell des unabhängigen homogenen Elektronengases aus, dessen kinetische Energie nach dem quantenmechanischen dreidimensionalen Kastenmodell für Elektronen im n -ten Quantenzustand

$$\varepsilon_n = \frac{\pi^2 n^2}{2l^2} \quad , \quad n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \quad (1.36)$$

in einen würfelförmigen Kasten der Kantenlänge l beträgt. Wir unterteilen nun den Raum in sehr viele kleine solcher Würfel mit dem Volumen $dV = l^3$ und der Elektronenzahl dN . Für große Quantenzahlen \vec{n} sind am absoluten Nullpunkt für jeden dieser Würfel im Quantenzahlraum alle Niveaux innerhalb einer $1/8$ -Kugel mit dem Radius n_{\max} mit je 2 Elektronen besetzt. n_{\max} läßt sich so leicht ausrechnen:

$$\frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} n_{\max}^3 = \frac{dN}{2} \implies n_{\max} = \left(\frac{3 dN}{\pi} \right)^{1/3}$$

Die Zahl der Niveaux zu gegebenem n lautet

$$h(\varepsilon) = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} n^3 = \frac{\pi}{6} \left(\frac{2l^2 \varepsilon}{\pi^2} \right)^{3/2}$$

Die Zustandsdichte = Zahl der besetzten Niveaux innerhalb eines bestimmten Energieintervalls ist gegeben durch

$$g(\varepsilon) = \frac{\partial h}{\partial \varepsilon} = \frac{l^3}{\sqrt{2}\pi^2} \varepsilon^{1/2}$$

Nach der Fermi-Dirac-Statistik ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes Energieniveau besetzt ist, bei der Temperatur θ durch die Funktion

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon - \mu)/k\theta}} \stackrel{\theta=0K}{=} \begin{cases} 1 & \text{für } \varepsilon < \varepsilon_F \\ 0 & \text{für } \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases}$$

gegeben. Dabei ist ε_F das höchste besetzte Niveau in dem Kasten bei $\theta = 0K$, die Fermi-Energie bzw. das chemische Potential. Wir können ε_F leicht aus n_{\max} ausrechnen:

$$\varepsilon_F = \frac{\pi^2 n_{\max}^2}{2l^2} = \frac{\pi^2}{2l^2} \left(\frac{dN}{\pi} \right)^{2/3}$$

Die gesamte kinetische Energie dT in dem kleinen Kastenvolumen dV beträgt so mit $\rho = dN/dV$:

$$\begin{aligned} dT &= \int d\varepsilon \cdot \varepsilon \cdot f(\varepsilon) \cdot g(\varepsilon) \cdot h(\varepsilon) \\ &= \frac{4}{5\sqrt{2}\pi^2} \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \cdot \varepsilon^{3/2} \\ &= \frac{3^{5/3} \pi^{4/3}}{10} \rho^{5/3} dV \end{aligned}$$

Wenn wir jetzt über alle Teilvolumina, d.h. über alle infinitesimal kleinen Würfel im Raum aufsummieren bzw. integrieren, erhalten wir das berühmte Thomas-Fermi-Funktional der kinetischen Energie:

$$T_{TF}[\rho] = C_{TF} \int d\vec{r} \cdot \rho^{5/3} \tag{1.37}$$

$$= \text{const.} \cdot \int d\vec{r} \cdot f(\rho) \cdot \rho \tag{1.38}$$

mit

$$C_{TF} = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3}}{10} \quad .$$

Es eröffnet eine näherungsweise Berechnung der Energie aus der Elektronendichte, wenn für atomare und molekulare Systeme z.B. noch ein klassisch-physikalischer Ansatz für die elektronische Wechselwirkung gemacht wird, der sich an der Vorstellung von Ladungswolken orientiert. Wir erhalten die entsprechenden Wechselwirkungsterme z.B. auch aus dem Hartree-Fock-Modell unter Vernachlässigung der Exchange-Terme:

$$E_{TF}[\rho] = C_{TF} \int d\vec{r} \cdot \rho^{5/3} + \int d1 \cdot V_{Ne} \rho + \underbrace{\int d1 \int d2 \cdot r_{12}^{-1} \cdot \rho(2) \rho(1)}_{V_C} + V_{\text{nuc}} \tag{1.39}$$

V_C ist das Coulombpotential der elektronischen Ladungswolke $\rho(\vec{r})$. Umgekehrt gestattet das Variationsprinzip auch eine Lösung der DGL

$$\mu = \frac{\delta E_{TF}}{\delta \rho} = \frac{5}{3} C_{TF} \rho^{2/3} - (V_{Ne} + V_C)$$

mit der Nebenbedingung (1.34) und so eine Berechnung der Elektronendichte und der Gesamtenergie von Atomen und Molekülen. Das Thomas-Fermi-Modell ähnelt abgesehen von dem anderen Ausdruck für T dem Hartree-Verfahren, welches wiederum als grobe Vereinfachung des Hartree-Fock-Modells angesehen werden kann. Von Dirac stammt daher eine Erweiterung des Thomas-Fermi-Modells um Korrekturen, die der Exchange-Energie eines homogenen Elektronengases entspringen. Wir wollen dies im nächsten Abschnitt vorstellen.

Das Thomas-Fermi- (TF-) Dichtefunktional gilt exakt für ein homogenes Elektronengas und damit auch für eine homogene Elektronendichte. Gerade aber in Molekülen, in denen Chemiker eine Elektronen(paar)bindung annehmen, muß die Elektronendichte in hohem Maße inhomogen sein, ja, man muß dies geradezu als Voraussetzung für das Entstehen eines Moleküls annehmen. Insbesondere bei Atomen, die eine vom Kern aus exponentiell abfallende Dichte haben, wäre ein potentieller Inhomogenitätsparameter stets größer, als es dem Radius des Systems entspräche. Weiterhin gilt das Dichtefunktional nur für den Grenzfall großer Elektronenzahlen, wohingegen es genügend Beispiele für stabile Moleküle mit nur einem oder wenigen Elektronen gibt.

Es ist daher zu erwarten, daß die Anwendung des TF-Dichtefunctionals auf Moleküle zu großen Fehlern führt. In der Tat konnte Teller [29] zeigen, daß man mit dem TF-Dichtefunktional prinzipiell keine gebundenen Zustände beschreiben kann. Der Beweis wurde später von Balasz korrigiert, seine Aussage aber bestätigt [30]. Er soll kurz hier skizziert werden.

Die Bindungsenergie eines (der Einfachheit halber zweiatomigen) Moleküls läßt sich in die Anteile

$$BE = E_{AB}^{el} - E_A^{el} - E_B^{el} + \frac{Q_A Q_B}{R_{AB}} \quad (1.40)$$

aufspalten. Der Index „el“ soll dabei den von den Elektronen herrührenden Teil der Energie anzeigen; der letzte Term in (1.40) beschreibt die Kern-Kern-Abstoßung.

Hätte einer der Kerne die Ladung Null, so wäre keine Bindungsenergie zu erwarten. Man kann daher die Abhängigkeit der Bindungsenergie von der Ladung einer der Kerne definieren, indem man einen Skalierungsparameter $\mu > 0$ einführt ($Q_A \rightarrow \mu \cdot Q_A$):

$$\frac{\partial BE}{\partial \mu} = \frac{\partial}{\partial \mu} [E_{AB}^{el} - E_A^{el}] + \frac{Q_A Q_B}{R_{AB}} \quad (1.41)$$

Berücksichtigt man das Hellmann–Feynman–Theorem (vgl. hierzu Abschnitt 4.2),

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mu} | \Psi \rangle \quad ,$$

so erhält man aus (1.41), falls T in der im Abschnitt 1.5.2 gezeigten Weise von ρ abhängt:

$$\frac{\partial BE}{\partial \mu} = -Q_A \left[\int \frac{1}{r_A} (\rho_{\text{mol}} - \rho_A) d\tau - \frac{Q_B}{R_{AB}} \right] > 0 \quad (1.42)$$

Teller konnte zeigen, daß obiger Ausdruck stets größer Null ist. Man erhält daher für die Bindungsenergie:

$$BE \begin{cases} = 0 & \text{für } \mu = 0 \\ > 0 & \text{für } \mu > 0 \end{cases} \quad (1.43)$$

Folglich kann das Thomas–Fermi–Dichtefunktional die Molekülbildung aus den Atomen nicht korrekt beschreiben und ist daher für die Untersuchung der chemischen Bindung nicht geeignet.

Man scheint daher zur Berechnung der kinetischen Energie doch auf die Dichtematrix Γ_1 angewiesen zu sein. Das Ergebnis (1.43) kann man für alle lokalen Dichtefunktionale, d.h. solche, die nicht noch vom Gradienten und höheren Ableitungen von ρ abhängen, beweisen, somit für alle Dichtefunktionale vom Typ (1.38).

Für Atome erhält man mit dem Thomas-Fermi-Modell genäherte Elektronendichten, die im Gegensatz zum HF-Modell keine Schalenstruktur zeigen, aber in guter Näherung glatt verlaufende Elektronendichten wiedergeben, die über die Schalenstruktur mitteln. Ein weiterer schwerwiegender Nachteil des TF-Modells ist, daß wegen $V \rightarrow -\infty$ an den Kernen dort die Elektronendichte $\rightarrow \infty$ geht.

1.5.3 Das Thomas-Fermi-Dirac-Modell

Für das freie Elektronengas kann man den Exchange-Anteil der Hartree-Fock-Energie (1.27) exakt berechnen [31]. Wir rekapitulieren, daß die Orbitale für Elektronen in einem würfelförmigen Kasten der Kantenlänge l und dem Volumen $V = l^3$ bei der Verwendung

von cyclischen Randbedingungen, d.h. $\phi(x) = \phi(x + l)$, von der Form

$$\phi_{n_x, n_y, n_z} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (1.44a)$$

mit

$$k_i = \frac{2\pi}{l} n_i \quad ; \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.44b)$$

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{2\pi^2}{l^2} \vec{n}^2 \quad ; \quad \vec{n} = (n_x, n_y, n_z) \quad (1.44c)$$

sind. Für ein *closed-shell*-System, d.h. die tiefsten $N/2$ Zustände werden von je 2 Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt, vereinfacht sich der Energieausdruck (1.27) nach Integration über alle Spinkoordinaten zu

$$\begin{aligned} E &= \int d\vec{r}_1 \cdot \left[\hat{h}(1) \Gamma_1(\vec{r}_1 | \vec{r}_2) \right]_{\vec{r}_2 = \vec{r}_1} \\ &+ \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdot \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} \\ &- \frac{1}{4} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdot \frac{1}{r_{12}} \Gamma_1(\vec{r}_1 | \vec{r}_2) \Gamma_1(\vec{r}_2 | \vec{r}_1) \end{aligned} \quad (1.45)$$

mit der spinfreien Einteilchen-Dichtematrix Γ_1 , die für *closed-shell*-Ein-Determinanten-Wellenfunktionen die einfache Gestalt

$$\Gamma_1(\vec{r}_1 | \vec{r}_2) = 2 \sum_{i=1}^{\text{occ}} \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_2)$$

annimmt. $\text{occ} = N/2 =$ Zahl besetzter Orbitale. Um den letzten Term in (1.45), die Exchange-Energie

$$E_X = -\frac{1}{4} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdot \frac{1}{r_{12}} \Gamma_1(\vec{r}_1 | \vec{r}_2) \Gamma_1(\vec{r}_2 | \vec{r}_1)$$

zu berechnen, brauchen wir also einen Ausdruck für die Dichtematrix Γ_1 :

$$\Gamma_1(\vec{r}_1 | \vec{r}_2) = \frac{2}{V} \sum_{\substack{n_{\max} \\ \text{alle be-} \\ \text{setzten } n}} e^{i\vec{k}\vec{r}_{12}}$$

mit $\vec{r}_{12} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$. Da die Orbital-Energien nur von der Länge von \vec{n} abhängen, muß man in der letzten Gleichung alle Zustände aufsummieren, die sich im Quantenzahl-Raum innerhalb einer Kugel befinden. Für große Teilchenzahlen sind entsprechend viele Zustände

besetzt, und wir können die Summation durch eine Integration über Kugelschalen im k -Raum ersetzen, wobei $d\vec{k} = \frac{V}{8\pi^3} d\vec{n}$:

$$\Gamma_1(\vec{r}_1 | \vec{r}_2) = \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_{\max}} dk \cdot k^2 \int d\vartheta \cdot \sin \vartheta \int d\varphi \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}_{12}}$$

Für $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ kann man die Integration leicht ausführen und erhält:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{k_{\max}^3}{3\pi^2} \implies k_{\max}(\vec{r}) = \sqrt[3]{3\pi^2 \rho(\vec{r})}$$

Für $\vec{r}_1 \neq \vec{r}_2$ wählen wir die Stelle $\vec{r} = 1/2(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)$. Mit Hilfe dieser und der neuen Koordinate $\vec{s} = (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ erhalten wir, nachdem wir \vec{s} in k_z -Richtung gelegt haben:

$$\begin{aligned} \Gamma_1(\vec{r}_1 | \vec{r}_2) &= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\sqrt[3]{3\pi^2 \rho(\vec{r})}} dk \cdot k^2 \int_{-1}^1 d \cos \vartheta \cdot e^{-iks \cos \vartheta} \\ &= 3 \rho(\vec{r}) \left[\frac{\sin t - t \cos t}{t^3} \right] = \Gamma_1(\vec{r} | s) \end{aligned}$$

mit $t = s \cdot k_{\max}(\vec{r})$. Die Exchange-Energie des freien Elektronengases ist hiermit

$$\begin{aligned} E_X[\rho] &= -\frac{1}{4} \int d\vec{r} ds \cdot \frac{\Gamma_1(\vec{r} | s)^2}{s} \\ &= -9\pi \int d\vec{r} \cdot \frac{\rho(\vec{r})}{k_{\max}^2} \int_0^\infty dt \cdot \frac{(\sin t - t \cos t)^2}{t^5} \\ &= -C_X \int d\vec{r} \cdot \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} \end{aligned} \tag{1.46}$$

mit

$$C_X = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3}{\pi}}$$

Die Gesamtenergie eines elektronischen Systems lautet somit im TFD-Modell

$$E_{TFD}[\rho] = C_{TF} \int d\vec{r} \cdot \rho^{5/3} + \int d1 \cdot V_{Ne} \rho + \int d1 \cdot V_C \rho(1) - C_X \int d\vec{r} \cdot \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} + V_{\text{nuc}}$$

Das mit dem Dirac-Exchange-Term erweiterte TF-Modell (Thomas-Fermi-Dirac-Modell, **TFD**) ergibt etwas bessere Ergebnisse als das TF-Modell, leider sind aber die grundsätzlichen Nachteile des Modells, nämlich die positive Bindungsenergie von Molekülen sowie das völlig falsche Verhalten der Elektronendichte an den Kernen immer noch präsent.

Eine weitere Verbesserung des TFD-Modells stammt von von Weizsäcker [32], der wegen der in Atomen und Molekülen zu erwartenden Inhomogenitäten der Elektronendichte

eine Gradientenkorrektur zum Funktional der kinetischen Energie vorgeschlagen hat. Mit Hilfe der Weizsäcker-Korrektur zu $T[\rho]$ wird zum einen das asymptotische Verhalten von ρ an den Kernen und für $r \rightarrow \infty$ wesentlich verbessert, zum anderen gilt das Teller-Balasz-Theorem in diesem Modell nicht mehr, d.h. man kann mit Hilfe dieses nichtlokalen Energiefunktionals gebundene Moleküle berechnen. Allerdings sind zum einen die numerischen Probleme zur Lösung der resultierenden Gleichungen enorm, zum anderen sind die bisher mit diesem Modell erhaltenen Ergebnisse zwar erheblich besser als die des einfachen TFD-Modells, aber dennoch nicht sehr zufriedenstellend im Vergleich mit herkömmlichen ab-initio-Methoden. Die Entwicklung der extrem erfolgreichen Kohn-Sham-Methoden hat wohl auch eine Weiterentwicklung der „echten“ Dichtefunktionalmethoden bis auf weiteres gebremst.

1.5.4 Die Kohn-Sham-Gleichungen

Der wesentliche Defekt des TFD-Modells liegt in der Verwendung eines lokalen Funktionals (1.37) für die kinetische Energie begründet, während nach der Quantenmechanik T von der Einteilchen-Dichtematrix, Γ_1 , abhängt. Um dieses Problem zu umgehen, schlugen Kohn und Sham 1965 [33] folgende Vorgehensweise vor:

Wir zerlegen die Elektronendichte ρ in N Beiträge einzelner (Spin-) Kohn-Sham-Orbitaldichten $\phi_i^* \phi_i$ und berechnen daraus die kinetische Energie:

$$\rho = \sum_{i=1}^N \phi_i^{KS*} \phi_i^{KS}$$

$$T = T_{KS} + \Delta T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{KS} | \nabla^2 \phi_i^{KS} \rangle + \Delta T$$

Der Hauptteil der kinetischen Energie soll dabei in T_{KS} enthalten sein. Auf diese Weise wird der wesentliche Nachteil des TFD-Modells umgangen, insofern ΔT klein gehalten werden kann. Wir erinnern uns aus Abschnitt 1, daß wir durch die Beschreibung des Systems mit N einfach besetzten Spin-Orbitalen in ein Modell nicht miteinander wechselwirkender Quasi-Elektronen überwechseln, deren Wellenfunktion mit Hilfe einer Determinante aus den N Orbitalen geschrieben werden kann.

Der wesentliche Punkt der Kohn-Sham-Theorie ist der, daß die Kohn-Sham-Orbitale *exakt* die richtige Elektronendichte des Systems wiedergeben sollen, die ihrerseits mit dem exakten Dichtefunktional die exakte Energie des Systems liefert, während die aus diesen Orbitalen aufgebaute Ein-Determinanten-Wellenfunktion keinerlei Ähnlichkeit mit der

echten oder auch nur mit der HF-Wellenfunktion dieses Systems zu haben braucht. Offensichtlich gibt es beliebig viele Möglichkeiten, ρ in Orbitalbeiträge zu zerlegen. Kohn und Sham schlugen daher weiterhin vor, die Gesamtenergie des Systems in der Form

$$E_{KS} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{KS} | \nabla^2 \phi_i^{KS} \rangle + \int d1 \cdot (V_{Ne} + V_C) \rho(1) + E_{XC}[\rho] + V_{\text{nuc}} \quad (1.47)$$

zu schreiben, wobei alle Probleme, d.h. ΔT , die Elektronenkorrelation sowie der exakte Exchange formal mit $E_{XC}[\rho]$ abgedeckt werden. Der Index XC steht hierbei für „Exchange+Correlation“. ²³ Wir erkennen, daß (1.47) genau der HF-Energie des Systems entspricht, wenn wir für E_{XC} die Exchange-Energie des Hartree-Fock-Modells einsetzen. Die Erfahrung mit dem HF-Modell hat gezeigt, daß dieses einen großen Teil der kinetischen Energie des Systems sowie die Schalenstruktur von Atomen und gebundene Moleküle liefert. Die Entwicklung von verbesserten E_{XC} sollen aber über die HF-Näherung hinausgehen und innerhalb eines Orbitalmodells die Berechnung der exakten Elektronendichte und der exakten Gesamtenergie gestatten, wobei der wesentliche Teil der kinetischen Energie immer noch in T_{KS} steckt. Die Anwendung des Variationsprinzips auf (1.47) liefert dabei völlig analog zur Herleitung der HF-Gleichungen in Abschnitt 1.2 einen Satz effektiver Eielektron-Gleichungen, die sog. *Kohn-Sham-(KS-) Gleichungen*:

$$\left[\hat{h} + V_C + V_{XC} \right] \phi_i^{KS}(1) = \phi_i^{KS}(1) \cdot \varepsilon_i \quad (1.48)$$

mit der Funktionalableitung

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad . \quad (1.49)$$

Die mit diesen Gleichungen berechneten Orbitale ϕ_i^{KS} entsprechen formal den kanonischen HF-Orbitalen und können genau wie diese z.B. nachträglich lokalisiert werden. Wir werden im Folgenden einige Möglichkeiten vorstellen, wie ein Ansatz für E_{XC} bzw. V_{XC} gemacht werden kann. Bemerkenswert sind im Vorfeld aber noch folgende Punkte:

- Im Rahmen der sog. KS-Dichtefunktionaltheorie wird die kinetische Energie *nicht* mit der Elektronendichte berechnet.

²³Wir werden statt der deutschen Übersetzung „Austausch-Korrelationspotential“ o.ä. dieses Ausdrucks den Terminus „ExCor“-Potential etc. verwenden um a) den irreführend suggestiven Begriff „Austausch“ zu vermeiden und b) den vielen Bedeutungen von „Austausch“ nicht noch eine weitere hinzuzufügen. „ExCor“ steht in diesem Zusammenhang für das, was im Zusammenhang mit praktizierter Dichtefunktionaltheorie im Englischsprachigen mit „Exchange-Correlation“ benannt wird.

- Im Vergleich zur HF-Energie liegt die Gesamtenergie des berechneten Systems um die sog. Korrelationsenergie $E^{\text{corr}} = T^{\text{corr}} + V^{\text{corr}}$ tiefer. Wegen des Virialsatzes muß bei Atomen und Molekülen am Gleichgewichtsabstand $V^{\text{corr}} = -\frac{1}{2}T^{\text{corr}}$ gelten. Die Elektronendichte eines Moleküls verläuft ziemlich „glatt“, so daß die KS-Orbitale auch ziemlich glatt verlaufen müssen, um diese Dichte mit nur N Orbitalen in einer vergleichsweise kleinen Basis mit der geforderten „Bedingung“ $T \approx T^{\text{HF}}$ darstellen zu können. Wegen der „Glattheit“ dieser Orbitale ist aber die kinetische Energie der KS-Orbitale zu klein. Eine CI-Wellenfunktion enthält viele Beiträge von knotenreichen virtuellen Orbitalen, deren Dichtebeiträge sich in ihrer Gesamtheit zu einer glatten Molekülsichte aufsummieren, die aber andererseits den nötigen Korrelationsbeitrag zur kinetischen Energie leisten können. Bei den KS-Orbitalen wird dieser Anteil *allein* durch den potentiellen Energiebeitrag E_{XC} vermittelt.
- Innerhalb der KS-Theorie werden oft mit Hilfe der KS-Orbitale Einelektron-Eigenschaften (z.B. relativistische Energiekorrekturen oder eben auch die kinetische Energie) berechnet, für die eigentlich die Einteilchen-Dichtematrix Γ_1 des real wechselwirkenden Systems und nicht $\Gamma_1^{KS} = \sum_{i=1}^N \phi_i^{KS}(1')\phi_i^{KS*}(1)$ des nicht wechselwirkenden Quasi-Elektronensystems bekannt sein muß. Es ist noch nicht einmal von vornherein klar, ob Γ_1^{KS} „besser“ ist als die entsprechende HF-Dichtematrix. In der Praxis hat sich aber gezeigt, daß die Resultate, die mit Γ_1^{KS} erhalten werden, i.A. zufriedenstellend sind und meist die HF-Resultate im Vergleich mit experimentellen oder genauen theoretischen Daten übertreffen. Wegen der nicht nur formalen Ähnlichkeit der KS- mit der HF-Gleichung sind sich auch die entsprechenden Orbitale sehr ähnlich, während die KS-Orbitale aber eine genauere Gesamtdichte ergeben. Wir werden uns im Folgenden daher ebenfalls an dieser gängigen pragmatischen Vorgehensweise orientieren und z.B. relativistische Einelektronbeiträge mit Hilfe von Γ_1^{KS} berechnen. Im Prinzip ist dieses Vorgehen aber nicht ohne weiteres gerechtfertigt.

1.5.5 Die Hartree-Fock-Slater-Methode

Slater [34] hatte 1951 eine Methode vorgeschlagen, die Hartree-Fock- (HF-) Gleichungen (1.28) zu vereinfachen. Insbesondere die Berechnung der Integrale mit (1.29d), dem sogenannten Exchange-Operator \hat{K} , und (1.24), den Exchange-Integralen, hatte es bis zu dieser Zeit verhindert, außer für die einfachsten Systeme das HF-Verfahren anzuwenden. Slaters erster Ansatz war, die HF-Gleichungen so umzuschreiben, daß man sie als „nor-

male" Schrödingergleichungen für die Orbitale interpretieren kann. Wir wollen hier die Gedankengänge seiner Originalarbeit kurz nachvollziehen:

Wir schreiben die HF-Gleichungen noch einmal in ausführlicher Form und formulieren den Exchange-Term in einer anderen, aber zu (1.29d) äquivalenten Weise. Zwecks besser Übersichtlichkeit wird statt ϕ_i in den folgenden Formeln nur noch der Index i des Orbitals geschrieben.

$$\hat{h}(1) i(1) + \underbrace{\left[\sum_k^N \int d2 \cdot k^*(2) k(2) \frac{1}{r_{12}} \right]}_{V_C(1) = \int d2 \cdot \rho(2) \frac{1}{r_{12}}} i(1) - \underbrace{\left[\sum_k^N \frac{\int d2 \cdot i^*(1) k^*(2) \frac{1}{r_{12}} k(1) i(2)}{i^*(1) i(1)} \right]}_{V_X^i(1)} i(1) = i(1) \varepsilon_i$$

In dieser Form geschrieben, liest sich die letzte Gleichung wie eine Ein-Elektronen-Schrödingergleichung mit den Potential-Funktionen V_C und V_X^i , dem Coulomb- bzw. Exchange-Potential. Das Exchange-Potential ist für jedes Orbital verschieden, daher ist es nach dem betreffenden Orbital indiziert.

Man kann das Exchange-Potential V_X^i durch eine Exchange-Ladungsdichte ρ_X^i verursacht interpretieren. Für ρ_X^i gelten folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} \rho_X^i(1; 2) &= - \sum_k^N \frac{i^*(1) k^*(2) k(1) i(2)}{i^*(1) i(1)} & (1.50) \\ V_X^i &= \int d2 \cdot \rho_X^i(1; 2) \frac{1}{r_{12}} \\ \int d1 d2 \cdot \rho_X^i(1; 2) &= -1 \\ \rho_X^i(1; 2 = 1) &= - \sum_{\substack{k \text{ mit} \\ \text{Spin wie } i}} k^*(1) k(1) \end{aligned}$$

D.h. die Gesamt-Elektronendichte ρ bzw. die Potentiale innerhalb des Systems werden in der Weise gegeben, daß um den Ort des Elektrons Nr. 1, beschrieben durch das Orbital i , formal gerade so viel Dichte abgezogen wird, daß insgesamt genau die Ladungsdichte eines Elektrons mit gleichem Spin fehlt (Fermi-Loch). Formal hat so eine Unterteilung des Systems in Elektronendichten mit entgegengesetzter Spin-Projektion stattgefunden, d.h. $\rho = \rho_\uparrow + \rho_\downarrow$, so daß um jedes Elektron mit Spin \uparrow insgesamt genau eine Ladung weniger in ρ_\uparrow auftaucht. Am Ort des Elektrons selbst besteht die restliche Ladungswolke nur

noch aus ρ_{\downarrow} . (Vom Pauli-Prinzip wird ja gerade gefordert, daß am gleichen Ort nicht zwei Elektronen mit gleichem Spin sein dürfen.) Wir haben es hier also mit einer ganz nach klassischen Formeln interpretierbaren Exchange-Ladungsdichte zu tun, die ein selektiv auf Elektronen mit gleichem Spin wirkendes Potential kreiert, das dafür sorgt, daß diese Elektronen einander ausweichen. Die Exchange-Dichte taucht nicht als real existierende Ladung auf, jedoch wird sie genau wie die Elektronendichte durch die Orbitale festgelegt, d.h. die Gesamt-Ladungsdichte ist so gestaltet, daß ρ_X gerade die erforderlichen Eigenschaften aufweist. Von Hellmann [16] stammt der Vergleich des Fermi-Lochs mit dem „Mitschleppen“ einer entgegengesetzt geladenen Ionenwolke um ein Ion in Lösung im Rahmen der Debye-Hückel-Theorie für starke Elektrolyte.

Slaters Vorschlag zur Vereinfachung der Hartree-Fock-Gleichungen war nun, das Exchange-Potential so über alle Orbitale zu mitteln, daß es für alle Orbitale den gleichen Wert annimmt. Begründung für diese Vereinfachung war, daß 1. ρ_X^i für alle Orbitale mit gleichem Spin am Ort 1=2 denselben Wert annimmt, 2. das Integral über ρ_X^i stets den gleichen Wert hat und 3. bei Systemen, die etwa gleiche Anzahl an Elektronen entgegengesetzten Spins haben, die Dichten ρ_{\uparrow} und ρ_{\downarrow} etwa gleich sein sollten, d.h. ρ_X^i auch für Orbitale mit entgegengesetztem Spin nur wenig verschieden wäre. Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons für einen Ein-Elektronen-Zustand gerade $i^*(1) i(1)$ beträgt, bietet sich diese Größe als Gewichtungsfaktor an. Die gemittelte Exchange-Dichte wird daher definiert als:

$$\rho_X = \frac{-\sum_i \sum_k i^*(1) k^*(2) k(1) i(2)}{\sum_i i^*(1) i(1)}$$

und wir erhalten so die effektive Einelektronen-Gleichung

$$\hat{h} i(1) + \underbrace{\left[\int d2 \cdot \rho(2) \frac{1}{r_{12}} \right]}_{V_c} i(1) + \underbrace{\left[\int d2 \cdot \rho_X(1; 2) \frac{1}{r_{12}} \right]}_{V_X} i(1) = i(1) \varepsilon_i \quad (1.51)$$

Da der effektive Einteilchen-Operator in (1.51) wie der Fock-Operator (1.29a) die Orbitale enthält, benötigt man zur „Lösung“ dieser Gleichung ebenfalls eine SCF-Prozedur.

Durch die Mittelung des Exchange-Potentials bekommen die Orbitalenergien eine etwas andere Bedeutung als im originalen HF-Formalismus: dadurch, daß man Gl. (1.51) als Schrödingergleichung für die Grund- und angeregten Zustände eines Elektrons im Potential $V_{\text{eff}} = V_C + V_X$ auffassen kann, gibt es keinen echten Unterschied mehr zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen. Sie sind alle Lösungen von (1.51) zu unterschiedlichen Energien. Das Potential wird vorgegeben, und man erhält Lösungen für die tiefsten N Einelektron-Zustände und auch für $N + 1, N + 2, \dots$

Slater hatte in seiner Arbeit nun weiter vorgeschlagen, anstelle des gemittelten HF-Exchange-Potentials das des freien Elektronengases nach Dirac zu verwenden. Im Rahmen der Kohn-Sham-Theorie [26, 33] ist daher in die Einteilchen-Gleichung (1.51) an Stelle des gemittelten Exchange-Potentials die Funktionalableitung $\delta E_X/\delta\rho$ (s. Anhang A und Abschnitt 1.5.4) einzusetzen²⁴. Für E_X aus (1.46) erhalten wir:

$$V_X = \frac{\delta E_X}{\delta\rho} = -\frac{3}{2}\alpha_X \sqrt[3]{\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})} \quad (1.52)$$

Wir haben an dieser Stelle den Parameter $\alpha_X = 2/3$ eingeführt. Slater hatte ursprünglich $\alpha_X = 1$ gesetzt, da er (1.46) im Sinne von $E_X = \int d\vec{r} \cdot V_X \rho(\vec{r})$ gedeutet, und dieses V_X direkt in die Eielektronen-Gleichung (1.51) eingesetzt hatte. Schon 1954 hatte Gáspár auf diesen Fehler aufmerksam gemacht [37]. Man muß nämlich ebenfalls den Ausdruck (1.52) mit $\alpha_X = 2/3$ erhalten, wenn man in (1.45) den Exchange-Term durch (1.46) ersetzt und die Energie bezüglich einer Variation der Orbitale stationär macht. Durch Vergleich von Ergebnissen von Hartree-Fock-Slater-(HFS)-Rechnungen an kleinen Molekülen mit experimentellen Daten haben Baerends et al. [38] einen optimalen Wert von $\alpha_X = 0.7$ bestimmt, der sich seither bewährt hat²⁵. Die Hartree-Fock-Slater-(HFS)-Gleichung lautet somit für *closed-shell*-Systeme:

$$\left[\hat{h}(\vec{r}_1) + \int d\vec{r}_2 \cdot \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} - \frac{3}{2}\alpha_X \sqrt[3]{\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r}_1)} \right] i(1) = i(1) \varepsilon_i \quad (1.53)$$

Eine Verallgemeinerung auf open-shell-Systeme unterteilt die Elektronendichte in Beiträge unterschiedlichen Spins, $\rho = \rho_\uparrow + \rho_\downarrow$, und man erhält die *Local-Spin-Density*-

²⁴Von Knowles et al. wurde ein Mathematica-Programm publiziert, das die Funktionalableitung von Energiefunktionalen vom Typ $\int d1 \cdot f(\rho, \vec{\nabla}\rho, \nabla^2\rho)$ automatisch berechnen kann [35, 36]

²⁵Man kann nicht erwarten, daß die Exchange-Energie des freien Elektronengases auch für Moleküle passable Ergebnisse liefert, weshalb die Einführung eines zu optimierenden Parameters sicherlich ohnehin wünschenswert wäre. Es ist dennoch bemerkenswert, daß man mit $\alpha \approx 2/3$, nämlich 0.7, so dicht am richtigen theoretischen Wert für das freie Elektronengas liegt.

Approximation. Die hierzu gehörige HFS-Gesamtenergie E_{HFS} lautet:

$$\begin{aligned}
 E_{HFS} = & V_{\text{nuc}} + \sum_i^N \int d1 \cdot i(1) \hat{h} i(1) \\
 & + \frac{1}{2} \int d1 d2 \cdot \rho(1) \frac{1}{r_{12}} \rho(2) \\
 & - \frac{3}{4} C_X \left[\int d1 \cdot (\rho_{\uparrow}(1)^{4/3} + \rho_{\downarrow}(1)^{4/3}) \right]
 \end{aligned} \tag{1.54}$$

mit

$$\begin{aligned}
 C_X &= 3\alpha_X \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}} \\
 \rho(1)_{\text{Spin } \sigma} &= \sum_{k \text{ mit Spin } \sigma} k^*(1) k(1)
 \end{aligned}$$

Die zugehörige Einelektronen-Gleichung für ein Orbital i ist hiermit durch

$$\underbrace{\left[\hat{h}(1) + \int d2 \cdot \frac{\rho(2)}{r_{12}} - C_X \left(\sum_{k \text{ mit Spin } \sigma} k^*(1) k(1) \right)^{1/3} \right]}_{\hat{F}_{HFS}} i_{\text{Spin } \sigma}(1) = i(1) \varepsilon_i \tag{1.55}$$

gegeben.

1.5.6 Verbesserte Austausch-Korrelations-Dichtefunktionale

In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche Vorschläge in der Literatur angegeben, das „Dichtefunktional“ von Slater zu verbessern. Im Gegensatz zu den konventionellen *ab-initio*-Verfahren ist allerdings die Vorgehensweise hier nicht so systematisch, d.h. es ist nicht im Vorfeld klar, ob eine aufwendigere Rechnung auch tatsächlich in Atom- und Molekülrechnungen die gewünschte Verbesserung der Ergebnisse zur Folge hat. Hinzu kommt, daß praktisch alle sogenannten Dichtefunktionale parametrisiert sind, wobei die Parameter an einen Satz von Molekülrechnungen angepaßt werden. Dies führt zu der Ansicht mancher Autoren, die Kohn-Sham-Dichtefunktionalmethoden mit den semiempirischen SCF-Methoden gleichzustellen, wenngleich auch erstere i.d.R. bessere und verlässlichere Ergebnisse liefern. Wir wollen hier einige gebräuchliche und im ADF-Programm verfügbare Erweiterungen der HFS-Methode vorstellen, ohne dabei zu sehr ins Detail zu gehen.

Local Density Approximation (LDA)

Mit dem Terminus **LDA** werden solche Dichtefunktionale belegt, die nur von der Elektronendichte, nicht deren Ableitungen, als Funktion des Raums abhängen, d.h.

$$\begin{aligned} E_{XC}^{LDA} &= \int d1 \cdot V_{XC}^{LDA}(\rho(1)) \cdot \rho(1) \\ &= \int d1 \cdot [V_X^{LDA}(\rho(1)) + V_{\text{corr}}^{LDA}(\rho(1))] \cdot \rho(1) \end{aligned}$$

Das Slatersche Exchange-Funktional V_X^{LDA} enthält nur Korrekturen, die die Exchange-Energie des homogenen Elektronengases berücksichtigt, während die Korrelationsenergie vernachlässigt wird. Von Vosko, Wilk und Nusair [39] (**VWN**) wurde daher ein weiterer Korrekturterm V_{corr}^{LDA} vorgeschlagen, der die Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases berücksichtigt. Die funktionale Abhängigkeit von V_{corr}^{LDA} von ρ ist dabei selbst beim Elektronengas nicht bekannt, doch konnten VWN eine Funktion herleiten, bei der insgesamt 12 Parameter an sehr genaue korrelierte Rechnungen für das Elektronengas angepaßt wurden. Wir werden im Folgenden mit VWN die Kombination aus der VWN-Korrelationskorrektur und dem Slaterschen $X\alpha$ -Exchange-Term bezeichnen. Für diverse „Benchmark“-Atome (die Edelgasatome He-Xe) unterschätzt das VWN-Funktional die exakte Exchange-Energie um etwa 10%, während die berechneten Korrelationsenergien um etwa 100% zu groß, die Fehler in letzteren absolut gesehen aber immer noch kleiner als die Fehler in ersteren sind [40].

Von Stoll, Pavlidou und Preuß wurde diesbezüglich angemerkt, daß in Atomen und Molekülen die Korrelation nur für Elektronen unterschiedlichen Spins berücksichtigt werden sollte, da der Haupt-Fehler des VWN-Funktional für Atome und Moleküle aus der demgegenüber im Elektronengas zu großen Korrelation zwischen Elektronen gleichen Spins stammt [41]. Mit dieser Korrektur zum VWN-Funktional in der Form

$$E_{\text{corr}}^{\text{Stoll}} = E_{\text{corr}}^{\text{VWN}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] - E_{\text{corr}}^{\text{VWN}}[\rho_\alpha, 0] - E_{\text{corr}}^{\text{VWN}}[0, \rho_\beta]$$

betragen die durchschnittlichen Fehler in den Korrelationsenergien der Edelgasatome nur noch 10%.

Gradientenkorrekturen (GGA)

Ein wesentlicher Nachteil der bisher vorgestellten LDA-Methoden ist, daß sie aus den Eigenschaften des homogenen Elektronengases abgeleitet sind. In Atomen und Molekülen ist die Elektronendichte aber auf atomarem Maßstab exponentiell inhomogen, so daß in

der Literatur schon früh die Verwendung von Gradienten der Elektronendichte in V_{XC} vorgeschlagen wurde. **GGA** steht dabei für „generalized gradient approximation“. Diesen Schritt war auch von Weizsäcker schon 1935 bei der Verbesserung des TFD-Modells gegangen, so daß eine Erweiterung in dieser Hinsicht auch für die Kohn-Sham-Methoden auf der Hand lag. Weit verbreitet ist dabei die Verwendung des sog. „Becke“-Funktional. 1986 wurde von Becke [42] folgender 2-parametriger Korrekturterm zur Slater-Exchange-Energie vorgeschlagen:

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int d1 \cdot \rho_\sigma^{4/3} \frac{\eta_\sigma^2}{1 + \gamma \eta_\sigma^2}$$

$$\eta_\sigma = \frac{|\nabla \rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad ; \quad b, \gamma = \text{Parameter}$$

Hierbei spielt die Inhomogenität der Elektronendichte, für die $\nabla \rho$ in η_σ als Maß genommen wird, eine wichtige Rolle. Becke hatte obige Formel auf Grund von Überlegungen zur funktionalen Form des sog. Fermi-Lochs, d.i. das gegenseitige Ausweichen Elektronen gleichen Spins auf Grund des Pauli-Prinzips, gefunden. Eine wesentlichen Verbesserung gegenüber dem „Becke86“-Funktional ergibt die von Becke 1988 vorgestellte Gradientenkorrektur zur Exchange-Energie [43]:

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int d1 \cdot \rho_\sigma^{4/3} \frac{\eta_\sigma^2}{1 + 6b\eta_\sigma \operatorname{arcsinh} \eta_\sigma} \quad (1.56)$$

Den Parameter b hatte Becke durch Fit an HF-Daten der Edelgasatome bestimmt. $b = 0.0042$ a.u.. Insbesondere das letzte Funktional ist vom theoretischen Standpunkt aus befriedigend, da es das richtige asymptotische Verhalten von $V_X \rightarrow -1/r$ für Elektronen gleichen Spins liefert. Beide Gradientenkorrekturen sind in ADF verfügbar, wobei das Becke88-Funktional i.d.R. zufriedenstellendere Ergebnisse für viele Moleküle liefert.

Von **Perdew** wurde 1986 eine Gradientenkorrektur für die LDA-Korrelationsenergie angegeben, die ebenfalls in ADF zur Verfügung steht. [44, 45]. Eine Kombination des VWN-Funktional mit den Gradientenkorrekturen von Becke und Perdew wird heute vielfach mit großem Erfolg bei der Berechnung von Molekülen eingesetzt und dient als de-facto Standard bei „Benchmark“-Rechnungen. Wegen der Parametrisierung an leichtatomige Moleküle sind diese Funktionale der VWN- oder HFS-Methode bei schweratomigen Systemen aber nicht unbedingt überlegen. Wir haben z.B. bei ADF-Rechnungen an zweiatomigen Goldverbindungen mit VWN oder VWN+Stoll-Korrektur recht gute Erfahrungen gemacht. Ähnliches wird in [46, 47] berichtet.

Die Gradientenkorrekturen werden auch oft in der Literatur als „nichtlokale“ Korrekturen zur LDA-Energie bezeichnet, da die Berechnung von $\nabla\rho(\vec{r})$ die Kenntnis der Elektronendichte in der Nachbarschaft von \vec{r} voraussetzt. Allerdings ist V_{XC}^{GGA} immer noch ein lokaler, d.h. multiplikativer Operator, der nur von \vec{r} abhängt und steht damit im Gegensatz z.B. zum HF-Exchange-Operator \hat{K} , der eben nicht in einfacher Weise in der Form $\int d\vec{r}' \cdot A(\vec{r}, \vec{r}') \cdot \delta(\vec{r}' - \vec{r})$ geschrieben werden kann.

Neuere Arbeiten von Becke, die auf einer detaillierten Untersuchung des Erfolges von sog. Hybridmethoden wie „**B3LYP**“, bei denen die Exchange-Energie als eine Mischung aus HF-Exchange und Kohn-Sham-Exchange (z.B. mit dem Becke88-Funktional) berechnet wird, aufbauen, zeigen neue Ansätze für Gradientenkorrekturen, in denen nicht $|\nabla\rho|$ sondern $\nabla^2\rho$ die zentrale Rolle spielt. Diese Arbeiten stellen in Aussicht, mit GGA-Korrekturen, die auf $\nabla^2\rho$ beruhen, die gleiche oder eine bessere Genauigkeit wie mit den Hybridmethoden zu erhalten, ohne einen Teil der Exchange-Energie mit Hilfe der HF-Methode zu berechnen. Letzteres ist nämlich nur in Programmen möglich (üblicherweise traditionelle HF-Programme, die um DFT-Möglichkeiten erweitert wurden), die die HF-Exchange-Integrale auch tatsächlich berechnen können, während dies in DFT-Programmen wegen der Rechenzeitersparnis ja gerade übergangen wird.

Selbstwechselwirkungskorrektur (SIC)

Mit der Umformung (4.12) wird eine unphysikalische Coulomb-Selbstwechselwirkung

$$\text{SIC} = \sum_i J_{ii} = \sum_i \int d1d2 \cdot r_{12}^{-1} \cdot \phi_i^2(2)\phi_i^2(1)$$

in die HF-Energie eingeführt, die aber durch einen entsprechenden Selbst-Exchange-Term wieder exakt korrigiert wird. In den bisher vorgestellten Kohn-Sham-Methoden, die alle im Grunde auf der erwähnten Umformung basieren, da die Coulomb-Energie stets mit der Elektronendichte berechnet wird, führt daher diese Selbstwechselwirkung besonders bei Eielektronensystemen, aber auch bei Mehrelektronensystemen, zu Fehlern. Auch die Gradientenkorrekturen für E_X eliminieren diese Selbstwechselwirkung nicht vollständig, weshalb (insbesondere von Perdew et al., z.B. in [48]) in der Literatur Vorschläge für die sog. Selbstwechselwirkungskorrektur (engl.: self interaction correction, **SIC**) gemacht wurden, die aber z.Zt. in ADF noch nicht zur Verfügung steht. Die Vorgehensweise ist in etwa

folgende:

$$E_{XC}^{\text{SIC}} = E_{XC}[\rho_\alpha, \rho_\beta] - \sum_i \sum_\sigma (J_{ii}^\sigma + E_{XC}[\phi_{i,\sigma}^2, 0])$$

$$V_{XC}^{\text{SIC}} = \frac{\delta E_{XC}^{\text{SIC}}}{\delta \phi_i}$$

Damit ist allerdings das effektive Potential in den KS-Gleichungen für jedes Orbital verschieden, so daß eine wesentliche Vereinfachung der HFS- und erweiterter Methoden gegenüber dem HF-Modell verschwindet. So gehören die sog. *optimized-potential*-Methoden zu den „Dichtefunktional“-Methoden, bei denen ebenfalls V_{eff} — wie übrigens bei der HF-Methode auch — für jedes Orbital individuell optimal gewählt ist. Ob man dies noch zu den Dichtefunktionalmethoden zählen mag, oder vielleicht als Orbital-Funktional-Methode bezeichnen möchte, zu denen dann die HF-Methode ebenfalls gehört, bleibt wohl dem Geschmack des Erfinders überlassen.

1.5.7 Das Amsterdam-Density-Functional Programm

Baerends, Ellis und Ros [38] stellten 1973 einen LCAO-Ansatz zur Lösung der HFS-Gleichungen (1.55) per Computer vor. Dieses Programm wurde seither beständig weiterentwickelt und um neuere Entwicklungen zur Berechnung von V_{XC} ergänzt. Das an der Amsterdamer Freien Universität entwickelte Programmsystem ADF liegt seit Anfang 1996 in der kommerziell vertriebenen Version 2 vor [49].

Zur Beschreibung der Molekülorbitale ϕ_i werden auf den Atomen zentrierte cartesische Slater-Basisfunktionen vom Typ

$$\chi = \mathcal{N} \cdot x^{l_x} \cdot y^{l_y} \cdot z^{l_z} \cdot r^{n-l-1} \cdot \exp(-\alpha r) \quad (1.57)$$

mit der Drehimpulsquantenzahl $l = l_x + l_y + l_z$ verwendet. Sei B die Zahl der Basisfunktionen, so wird ein Orbital durch

$$\phi_i = \sum_{r=1}^B \chi_r C_{ri} \quad (1.58)$$

dargestellt. Zur Lösung der Matrix-Darstellung

$$\mathbf{F}_{\text{HFS}} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\epsilon} \quad (1.59)$$

der Ein-Elektron-Gleichungen (1.55) wird ein Raster von Punkten um das Molekül gelegt, auf dem eine numerische Integration ausgeführt werden kann. Jeder der Punkte \vec{r}_k bekommt

einen Gewichtungsfaktor $w(\vec{r}_k)$, der so bestimmt wird, daß $\int d\vec{r} \cdot \rho(\vec{r}) \approx \sum_l w(\vec{r}_l) \rho(\vec{r}_l) = N$ gilt.

Die Minimierung der Gesamtenergie bezüglich der Koeffizienten C_{ri} mit ergibt die energetisch besten Orbitale. Äquivalent dazu im Falle einer unendlich großen Zahl von Punkten ist es, die Matrixelemente

$$0 = \int d1 \cdot \phi_j^*(1) (\hat{F}_{HFS} - \varepsilon_i) \phi_i(1) \approx \sum_l^{\text{Punkte}} w(\vec{r}_l) \phi_j^*(\vec{r}_l) (\hat{F} - \varepsilon_i) \phi_i(\vec{r}_l) \quad (1.60)$$

zum Verschwinden zu bringen. Bei einer endlichen Zahl von Punkten kann (1.60) *im Mittel* durchaus immer noch praktisch Null werden, obwohl die mit einer kleinen Punktemenge berechneten optimalen ϕ 's große Unterschiede zu den tatsächlichen Eigenfunktionen von \hat{F}_{HFS} aufweisen werden. Die Matrixelemente eines Operators \hat{A} innerhalb dieses numerischen Verfahrens werden durch

$$A_{ij} = \sum_l^{\text{Punkte}} w(\vec{r}_l) \phi_i^*(\vec{r}_l) \cdot \hat{A} \phi_j(\vec{r}_l) \quad (1.61)$$

dargestellt. Für eine zunehmende Zahl von Integrationspunkten sollten diese Summen gegen die tatsächlichen Integrale sowie die Orbitalenergien gegen die echten Eigenwerte von \hat{F}_{HFS} konvergieren [50].

in Problem bei diesem Verfahren ist die enorme Zahl zu berechnender Mehrzentren-Integrale für den Coulomboperator V_C in der Basis-Approximation (1.58) (sowie für V_{XC} , wenn ein Gradienten-Austausch-Korrelationspotential verwendet wird). Wenn man die Elektronendichte mit Hilfe einer Summe aus Ein-Zentren-Funktionen f_j darstellen könnte, sparte dies viel Rechenzeit und Speicherplatz²⁶.

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \sum_r^{\text{MO-Basis}} \sum_s^{\text{MO-Basis}} \sum_i^{\text{occ MOs}} \chi_r \chi_s C_{ri}^* C_{si} = \sum_r \sum_s P_{rs} \chi_r(\vec{r}) \chi_s(\vec{r}) \\ \rho'(\vec{r}) &= \sum_j^{\text{Fit-Basis}} a_j f_j(\vec{r}) \end{aligned} \quad (1.62)$$

ρ' sei die durch Einzentrenfunktionen genäherte Dichte.²⁷ Die Koeffizienten a_j werden

²⁶Die Fit-Funktionen sind ebenfalls cartesische Slater-Funktionen, weshalb die in ADF vorhandenen Routinen für Ein- und Zweizentren-Integrale mit Slaterfunktionen und weitere Hilfsprogramme für AO- und Fit-Basis gemeinsam (auch gemischt) verwendet werden können.

²⁷Die Verwendung einer solchen Fit- oder Hilfs-Basis ist mittlerweile auch in anderen quantenchemischen Programmpaketen — z.B. Turbomole — nicht nur bei Dichtefunktionalrechnungen zur Reduktion des Rechenaufwandes üblich

durch Minimierung von $\int (\rho - \rho')^2 d\vec{r}$ nach einem Standard-Least-Squares-Verfahren ermittelt. Zu Einzelheiten siehe [51].

Die DFT-Gesamtenergie bzw. im Frozen-Core-Formalismus die Valenz-Energie wird in ADF nicht explizit berechnet, da sich in der Vergangenheit herausgestellt hat, daß auf diese Weise berechnete Bindungsenergien BE als Differenz zweier großer Gesamtenergien von Molekül und Summe der Atome mit der numerischen Integration nicht genau genug erfaßt werden. Statt dessen basiert die ADF-Rechnung auf sogenannten „Fragmenten“ (meist den Atomen) als Bausteine für ein Molekül. Die Bindungsbildung im Molekül wird so durch den Übergang der Elektronendichte von der Summe der Fragmentdichten ρ_i an den Atompositionen zur endgültigen Moleküldichte ρ_f beschrieben. Ziegler konnte in [52] zeigen, daß die Bindungsenergie in der Form

$$BE = \int d1 \cdot \left(\int_{\rho_i}^{\rho_f} d\rho \cdot \hat{F}[\rho(1)] \right) (\rho_f - \rho_i) \quad (1.63)$$

geschrieben werden kann. Das Integral mit dem Fock-Operator kann ohne großen Fehler durch eine (Simpson-) Quadraturformel angenähert werden:

$$\int_{\rho_i}^{\rho_f} d\rho \cdot \hat{F}[\rho(1)] \approx \frac{1}{6} \hat{F}[\rho_i] + \frac{2}{3} \hat{F}[\rho_m] + \frac{1}{6} \hat{F}[\rho_f]$$

mit

$$\rho_m = \frac{1}{2}(\rho_i + \rho_f)$$

Da in der Formel die „Übergangs-Dichte“ ρ_m vorkommt, hat sich die Bezeichnung „Transition State“-Prozedur für diese Weise der Bindungsenergie-Berechnung in der Literatur etabliert. Die auf diese Weise mit ADF berechneten Bindungsenergien sind häufig von sehr guter Qualität, obwohl die DFT-Gesamtenergien wegen der in den letzten Abschnitten erwähnten Näherungen häufig mit großen Fehlern behaftet sind.

Innerhalb des ADF-Programms wird mit verschiedenen Basissätzen hantiert. Insbesondere geschieht dies, weil in nahezu allen Rechnungen die *Frozen-Core-Vereinfachung* angewendet wird (s.z.B. [2] und Abschnitt 1.5.8).

Die verwendeten Basissätze sind

1. der Satz primitiver, auf den Atomen zentrierter Slaterfunktionen. Diese Basis ist äquivalent zu den in üblichen SCF-Programmen verwendeten Basissätzen (besteht allerdings, wie erwähnt, aus Slater-, *nicht* aus Gaußfunktionen). Es wird i.d.R. eine multi- ζ -polarisierte Basis für die „Valenzschale“ verwendet. Zur Valenzschale gehört

- alles, was sich bei chemische Veränderungen mitverändert, etwa 3s3p-Schalen der ersten Übergangsmetallreihe, d.h. wesentlich mehr als im naiven chemischen Sinne.
2. die aus der primitiven STO-Basis kombinierte symmetrieadaptierte Basis,
 3. ein um die Zahl der Corefunktionen erweiterter symmetrieadaptierter STO-Satz. Diese Basis wird auf den Core-Orbitalen orthogonalisiert, um später sicherzustellen, daß die Valenz-Zustandsfunktion aus dem Hilbert-Raum der fast exakten Core-Orbitale herausprojiziert ist (um einen Variations-Kollaps zu vermeiden),
 4. die auf den Frozen-Cores orthogonalisierte symmetrieadaptierte Basis wird orthonormiert. Da die Orthonormierungsprozedur ähnlich einer Löwdin-Orthonormierung ist (siehe auch den Anhang zu Basistransformationen), wird diese Basis, in der letztendlich die SCF-Prozedur ausgeführt wird, im ADF-Jargon „Löwdin-Basis“ genannt,
 5. eine Basis, gebildet aus den SCF-Orbitalen der Fragmente des Moleküls (Fragmente sind in den meisten Fällen die beteiligten Atome, können aber auch größere Unter-einheiten wie z.B. Komplex-Liganden sein),
 6. eine hieraus kombinierte symmetrieadaptierte Basis, in welcher z.B. Orbital-Populationen oder MO-Koeffizienten im Output angegeben werden. Diese Basis wird SFO-Basis genannt (für Symmetrized Fragment Orbitals);
 7. hiervon unabhängig existiert die Basis der Fit-Funktionen, in der die Dichte dargestellt wird.
 8. Da die Dichte stets totalsymmetrisch ist, werden aus den Funktionen der Fit-Basis totalsymmetrische Linearkombinationen erzeugt, die sogenannte Fit-A1-Basis. Der rechenintensive Dichtefit selbst wird in dieser Fit-A1-Basis ausgeführt, und die Darstellung von ρ später auf die Fit-Basis transformiert.

Der Vorteil der Löwdin-Basis liegt auf der Hand: sie ist symmetrieadaptiert und orthonormiert, was zu programmierende Formeln stark vereinfacht und die Rechenzeiten bei Anwendung von Symmetrie extrem verkürzt. Werden Orbitale unterschiedlicher Symmetrie etwa zu Lokalisierungszwecken linearkombiniert, ist die ADF-Programmierung sehr mühsam [53]. Weiterhin wird für Prozeduren, die keine Einzelheiten über MO's in den Output schreiben, je nach Problemstellung und Vorlieben des jeweiligen Programmierers einer der oben beschriebenen Basissätze verwendet, was zwar manchmal die Rechenzeit

verkürzen mag, die Änderung von Programmteilen aber sehr schwierig gestaltet. So beziehen sich alle Routinen des SCF-Cyclus auf die Löwdin-Basis, während z.B. die Gradienten-Berechnung auf die SFO-Basis zurückgreift.

1.5.8 Frozen-Core-Näherungen

Alle Atome außer Wasserstoff und Helium, die das Periodensystem aufbauen, haben sogenannte fest gebundene „Rumpf-Elektronen“. Im Orbitalmodell sind dies solche Einteilchenzustände, die ihre Dichtemaxima in der Nähe des Atomkerns haben und bei denen die starke Kern-Elektron-Anziehungsenergie den dominierenden Anteil der stark negativen Orbitalenergie ausmacht. In chemischer Vorstellung sind solche atomaren Rumpfschalen chemisch inert, d.h. in einem Molekül nur sehr wenig verschieden von denen der freien Atome. Eine mehr physikalische Formulierung ist die, daß die Potentiale von Kern und benachbarten Orbitalen für Rumpfelektronen so groß sind, daß die Nachbarschaft weiterer Atome diese nur wenig verändert. Die energetisch tiefliegenden Eigenzustände eines molekularen effektiven Hamiltonoperators können daher einer symmetrieadaptierten Linearkombination von Eigenzuständen der entsprechenden atomaren Hamiltonoperatoren sehr ähneln.

Indem nun den Ansatz gemacht wird, daß die Rumpf-Orbitale eines Moleküls tatsächlich *exakt* den undeformierten Rumpforbitalen der beteiligten Atome entsprechen, kann bei der Lösung eines molekularen Problems viel Rechenzeit eingespart werden, da die Rumpforbitale in einer vergleichsweise günstigen Atomrechnung bestimmt und während der Molekülrechnung festgehalten werden können. Dies ist die sogenannte **Frozen-Core**-Näherung. Man berechnet hierbei den Fock- oder Kohn-Sham-Operator des molekularen Systems aus den molekularen Valenz- und den atomaren Rumpf-AOs, löst dann aber die entsprechende Eigenwertgleichung nur noch für die (wenigen) Valenzorbitale. Letzterer Rechenschritt skaliert rechentechnisch wie B^3 , wenn B die Anzahl der Basisfunktionen für das Molekül ist. Ein Beispiel soll uns die Reduktion des Rechenaufwandes verdeutlichen: das Au_2 -Molekül hat 158 Elektronen entsprechend 79 doppelt besetzten MOs. Nehmen wir an, daß beim Gold nur die 5d- und die 6s-Schale bei der Molekülbildung chemisch relevant sind, so brauchen in der Frozen-Core-Rechnung lediglich 11 doppelt besetzte Orbitale variationell bestimmt zu werden. Der Rechenaufwand der Allelektronen- zur Frozen-Core-Rechnung beträgt damit bezüglich der Lösung der Eigenwertgleichung für das gewählte Beispiel etwa einen Faktor 42. Die tatsächliche Rechenzeitersparnis für die gesamte Molekülrechnung ist allerdings nicht so drastisch, da der Aufbau des Fock-Operators einer

der „Flaschenhälse“ der Rechnung ist. Hierbei wird in der Frozen-Core-Näherung keine Rechenzeit eingespart.

Bei Frozen-Core-Näherungen ist es sehr wichtig, die vom Pauliprinzip geforderte Orthogonalität von Valenz- und Rumpf-Orbitalen sicherzustellen. Andernfalls erleidet das System einen sogenannten Variationskollaps, d.h. die Eigenlösungen für die Valenz-Orbitale nähern sich in der Variationsrechnung denen der tiefsten Rumpforbitale. Indem die Valenzorbitale explizit auf den Frozen-Core-Orbitalen orthogonalisiert werden, läßt sich der Variationskollaps vermeiden. Die so bestimmten Valenzorbitale haben daher in Frozen-Core-Näherung ganz analog zu Allelektronenrechnungen Orthogonalisierungsschwanze im Bereich der Rumpfschalen (eng.: Core-Wiggles). Im ADF-Programm wird jede Valenz-Basisfunktion mit Hilfe eines Minimal-Basissatzes für den Rumpfbereich auf den Rumpforbitalen orthogonalisiert, so daß die in dieser Basis dargestellten Valenzorbitale automatisch auf den Rumpforbitalen orthogonal sind.

Noch mehr Rechenzeit als in Frozen-Core-Rechnungen läßt sich einsparen, wenn nicht explizit die Rumpforbitale sondern das durch sie verursachte, auf Valenzelektronen abstoßend wirkende effektive Potential zum Aufbau des Fock-Operators verwendet wird. In diesem Fall werden die in Hartree-Fock-Programmen (zumindest theoretisch) anfallenden B^4 Rechenschritte zum Aufbau des Fock-Operators nur für die Valenzorbitale bzw. deren Basisfunktionen nötig. Der ursprüngliche Ansatz dieser Pseudopotential- oder **ECP**-Methode (für Effective Core Potential) war, Rumpf- und Valenzorbitale so zu transformieren, daß die inneren Knoten der Valenzorbitale verschwinden, der Valenzcharacter des äußeren Dichtemaximums aber erhalten bleibt (sog. Goddard-Kahn-Melius-ECPs). Von Huzinaga wurden Pseudopotentialverfahren entwickelt, bei denen die innere Knotenstruktur der Valenzorbitale erhalten bleibt. Bei beiden Typen von Pseudopotentialen ist der Fock-Operator von der speziellen Form

$$\hat{F}^{\text{ECP}} = \hat{h}_{\text{eff}} + \hat{V}_{\text{eff}}^{\text{val}}$$

mit

$$\begin{aligned} \hat{h}_{\text{eff}} &= \hat{T} + \hat{V}_{\text{eff}}^{\text{core}} + \hat{P} \\ V_{\text{core}}^{\text{eff}} &= - \sum_A^{\text{Atome}} \frac{Q_{\text{eff},A}}{r} (1 + f_A(r)) \\ \hat{P} &= \sum_k^{\text{Core-Orbitale}} |\phi_k^{\text{core}}\rangle B_k \langle \phi_k^{\text{core}}| \quad . \end{aligned}$$

\hat{P} ist ein Projektionsoperator, der aus dem Hamilton-Unterraum der Core-Orbitale herausprojiziert. Die B_k werden bei ECP-Rechnungen oft so gewählt, daß sie den Beträgen der Rumpf-Orbitalenergien entsprechen. Die $f_A(r)$ werden durch Fits an atomare Allelektronenrechnungen angeglichen, so daß die ECP-Rechnung für diese Systeme korrekte Orbitale und Orbitalenergien liefert. In Molekülrechnungen können die ECPs analog den Frozen-Core-Orbitalen dann festgehalten werden. Für eine kurze Einführung zur ECP-Methode siehe z.B. [54]. Von Schwarz wurde in [55] die allgemeine Form möglicher Pseudopotentialoperatoren diskutiert. Wir wollen hier nicht näher darauf eingehen.

Da im ADF-Programm speziell für schweratomige Systeme die Frozen-Core-Näherung angewendet wird, wollen wir an dieser Stelle einen Ausdruck für den Valenzanteil der DFT-Gesamtenergie herleiten, da wir diese in Kapitel 6 für unsere Untersuchungen relativistischer Energiekorrekturen benötigen. ADF berechnet die Gesamtenergie eines Atoms oder Moleküls nicht explizit, da sich in der Vergangenheit herausgestellt hat, daß erstens HFS-Gesamtenergien ohnehin keine allzu gute Näherung der exakten Energie darstellen, während Energiedifferenzen wie Bindungsenergien recht genau wiedergegeben werden können, und zweitens die Berechnung solcher Energiedifferenzen mit zufriedenstellender Genauigkeit bei vergleichsweise wenigen Integrationspunkten numerisch wesentlich exakter mit Hilfe der Transition-State-Methode (vgl. Abschnitt 1.5.7) erfolgt.

Zur Abtrennung des Valenzanteils von der Gesamtenergie schreiben wir die DFT-Gesamtenergie für reelle Orbitale in der Form

$$\begin{aligned}
 E^{\text{DFT}} = & \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle}_T + \underbrace{\sum_A^{\text{Kerne}} \sum_i \int d1 \cdot \frac{-Q_A}{r_{1A}} \phi_i^2(1)}_{E_{Ne}} \\
 & + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_j \int d1 \int d2 \cdot \sum_i \phi_i^2(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j^2(1)}_{E_C} + E_{XC}[\rho] + E_{\text{nuc}}
 \end{aligned}$$

und unterteilen willkürlich unter Verwendung der Frozen-Core-Orbitale in Rumpf- und Valenzanteil:

$$\begin{aligned}
 E^{\text{DFT}} = & T^{\text{core}} + T^{\text{val}} + E_{Ne}^{\text{core}} + E_{Ne}^{\text{val}} + E_C^{\text{core-core}} + E_C^{\text{core-val}} \\
 & + E_C^{\text{val-val}} + \sum_A E_{XC}[\rho_A^{\text{core}}] + \Delta^{\text{val}} E_{XC} + E_{\text{nuc}}
 \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
 T^{\text{core}} &= -\frac{1}{2} \sum_k^{\text{core}} \langle \phi_k | \nabla^2 | \phi_k \rangle \\
 T^{\text{val}} &= -\frac{1}{2} \sum_i^{\text{val}} \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \\
 E_{Ne}^{\text{core}} &= E_{Ne,A}^{\text{core}} + E_{Ne,AB}^{\text{core}} \\
 &= \sum_A \int d1 \cdot \frac{-Q_A}{r_{1A}} \rho_A^{\text{core}} + \sum_A \sum_{B \neq A} \int d1 \cdot \frac{-Q_A}{r_{1A}} \rho_B^{\text{core}} \\
 E_{Ne}^{\text{val}} &= \sum_A \int d1 \cdot \frac{-Q_A}{r_{1A}} \rho^{\text{val}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_C^{\text{core-core}} &= E_{C,A}^{\text{core-core}} + E_{C,AB}^{\text{core-core}} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_A \int d1 \cdot V_{C,A}^{\text{core}} \rho_A^{\text{core}} + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} \int d1 \cdot V_{C,B}^{\text{core}} \rho_A^{\text{core}} \\
 E_C^{\text{core-val}} &= \int d1 \cdot V_C^{\text{val}} \rho^{\text{core}} = \int d1 \cdot V_C^{\text{core}} \rho^{\text{val}} \\
 E_C^{\text{val-val}} &= \int d1 \cdot V_C^{\text{val}} \rho^{\text{val}} \\
 \Delta^{\text{val}} E_{XC} &= E_{XC}[\rho^{\text{core}} + \rho^{\text{val}}] - \sum_A E_{XC}[\rho_A^{\text{core}}] \\
 E_{\text{nuc}} &= \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} \frac{Q_A Q_B}{R_{AB}}
 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
 \rho^{\text{core}} &= \sum_i^{\text{core}} \phi_i^2 \quad ; \quad \rho^{\text{val}} = \sum_i^{\text{val}} \phi_i^2 \\
 V_C^{\text{core}} &= \int d2 \cdot \sum_i^{\text{core}} \phi_i^2(2) \frac{1}{r_{12}} \quad ; \quad V_C^{\text{val}} = \int d2 \cdot \sum_i^{\text{val}} \phi_i^2(2) \frac{1}{r_{12}} \\
 \rho^{\text{core}} &= \sum_A^{\text{Atome}} \rho_A^{\text{core}} \\
 V_C^{\text{core}} &= \sum_A^{\text{Atome}} V_{C,A}^{\text{core}}
 \end{aligned}$$

Es heben sich so bei der Berechnung der Bindungsenergie mit Frozen-Cores die Beiträge von T^{core} , die atomaren Anteile von $E_C^{\text{core-core}}$ und E_{Ne}^{core} , nämlich $E_{C,A}^{\text{core-core}}$ und $E_{Ne,A}^{\text{core}}$, sowie

$\sum_A E_{XC}[\rho_A^{\text{core}}]$ in der molekularen Gesamtenergie bzw. in der Summe der atomaren Energien exakt weg und brauchen daher bei der Molekülrechnung nicht berücksichtigt zu werden. Der Hauptbeitrag zur vergleichsweise riesigen Gesamtenergie schwerer Atome stammt dabei von $E_{Ne,A}^{\text{core}}$. Die Berücksichtigung des ExCor-Potentials in der Valenzenergie ist wegen der Nicht-Linearität von E_{XC} bzgl. der Elektronendichte i.A. nicht in einfacher Weise möglich, der obige Ansatz ermöglicht aber eine Abtrennung eines „Rumpf-Anteils“ von E_{XC} , so daß Differenzen molekularer und atomarer Valenz-Energien die richtige Bindungsenergie ergeben²⁸. Wir definieren so die Valenz-Energie eines Systems als

$$\begin{aligned}
 E^{\text{val}} &= \underbrace{T^{\text{val}} + E_{Ne}^{\text{val}} + E_C^{\text{val-val}} + E_C^{\text{core-val}} + \Delta^{\text{val}} E_{XC}}_{\text{elektronische Valenz-Energie } E_{el}^{\text{val}}} + \underbrace{E_{C,AB}^{\text{core-core}} + E_{Ne,AB}^{\text{core}} + E_{\text{nuc}}}_{\approx \text{Effektive Rumpf-Rumpf-WW } E_{\text{eff}}^{\text{core}}} \quad (1.64) \\
 &= \langle \Psi^{\text{val}} | \hat{H}^{\text{val}} | \Psi^{\text{val}} \rangle + E_{C,AB}^{\text{core-core}} + E_{Ne,AB}^{\text{core}} + E_{\text{nuc}}
 \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
 \hat{H}^{\text{val}} &= \hat{Q} \left(\hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}^{\text{val+core}} \right) \hat{Q} \\
 \hat{Q} &= \hat{Q}^+ = 1 - \hat{P} \quad ; \quad \text{alle } B_k = 1 \\
 \hat{Q} \Psi^{\text{val}} &= \Psi^{\text{val}} \\
 \hat{H}^{\text{val}} \Psi^{\text{val}} &= \Psi^{\text{val}} E_{el}^{\text{val}}
 \end{aligned}$$

$\hat{V}_{ee}^{\text{val+core}}$ sei dabei so gewählt, daß E_{el}^{val} den ExCor-Anteil $\Delta^{\text{val}} E_{XC}$ enthält. $\hat{Q} \Psi^{\text{val}} = \Psi^{\text{val}}$ heißt: Ψ^{val} ist Eigenfunktion von \hat{Q} zum Eigenwert 1; wir wählen Ψ^{val} als simultane Eigenfunktion von \hat{Q} und \hat{H}^{val} , d.h. $\hat{Q} \hat{H}^{\text{val}} = \hat{H}^{\text{val}} \hat{Q}$.

Die explizite Berechnung der Terme T^{val} und E_{Ne}^{val} läßt sich umgehen, da die Orbitalenergien der Valenzelektronen bekannt sind:

$$\sum_i^{\text{val}} \varepsilon_i = T^{\text{val}} + E_{Ne}^{\text{val}} + \int d1 \cdot [V_C^{\text{core}} + V_C^{\text{val}}] \rho^{\text{val}} + \int d1 \cdot V_{XC}[\rho^{\text{core}} + \rho^{\text{val}}] \rho^{\text{val}}$$

Durch Vergleich mit (1.64) finden wir:

$$\begin{aligned}
 E^{\text{val}} &= \sum_i^{\text{val}} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int d1 \cdot V_C^{\text{val}} \rho^{\text{val}} - \int d1 \cdot V_{XC}[\rho^{\text{core}} + \rho^{\text{val}}] \rho^{\text{val}} + \Delta E_{XC} \\
 &\quad + E_{\text{nuc}} + \sum_A \sum_{B \neq A} \int d1 \cdot \frac{-Q_A}{r_{1A}} \rho_B^{\text{core}} + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} \int d1 \cdot V_{C,B}^{\text{core}} \rho_A^{\text{core}} \quad (1.65)
 \end{aligned}$$

²⁸Die Valenz-Energie soll nur den Term ΔE_{XC} enthalten. Zur Berechnung der Bindungsenergie eines Moleküls bilden wir die Differenz der Valenzenergien: $\Delta E_{XC}^{\text{mol}} - \sum_A \Delta E_{XC,A} = (E_{XC}[\rho^{\text{mol}}] - \sum_A E_{XC}[\rho_A^{\text{core}}]) - \sum_A (E_{XC}[\rho_A] - E_{XC}[\rho_A^{\text{core}}]) = E_{XC}[\rho^{\text{mol}}] - \sum_A E_{XC}[\rho_A]$.

Die untere Zeile in (1.65) kann ohne allzu großen Fehler durch die effektive Rumpf-Rumpf-Wechselwirkung

$$E_{\text{eff}}^{\text{core}} = \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} \frac{Q_A^{\text{eff}} Q_B^{\text{eff}}}{R_{AB}} \quad (1.66)$$

ersetzt werden. Q_A^{eff} ist dabei die Kernladung des Atoms A abzüglich der Zahl der Elektronen im Frozen-Core. Sofern die Rümpfe der Atome nicht merklich überlappen, ist diese Ersetzung eine gute Näherung, aus der dann auch leicht z.B. der resultierende Anteil der Rumpf-Rumpf-WW zur interatomaren Kraft berechnet werden kann. Bei kleinen Kernabständen und großen Frozen-Cores erwarten wir selbstverständlich Abweichungen von dieser Näherung. Die Berechnung der Valenz-Energien nach Gl. (1.65) wurde in das ADF-Programm implementiert. In Abb. 1.1 auf der nächsten Seite ist an drei in Kapitel 6 untersuchten Beispielen gezeigt, daß selbst bei vergleichsweise kurzen Kernabständen E_{core} eine gute Näherung für die echten Rumpf-Rumpf-Coulomb-Wechselwirkungen darstellt. Wir werden dies später bei der Berechnung von Hellmann-Feynman-Kräften in Frozen-Core-Näherung ausnutzen (vgl. Abschnitt 4.7 und Kapitel 5).

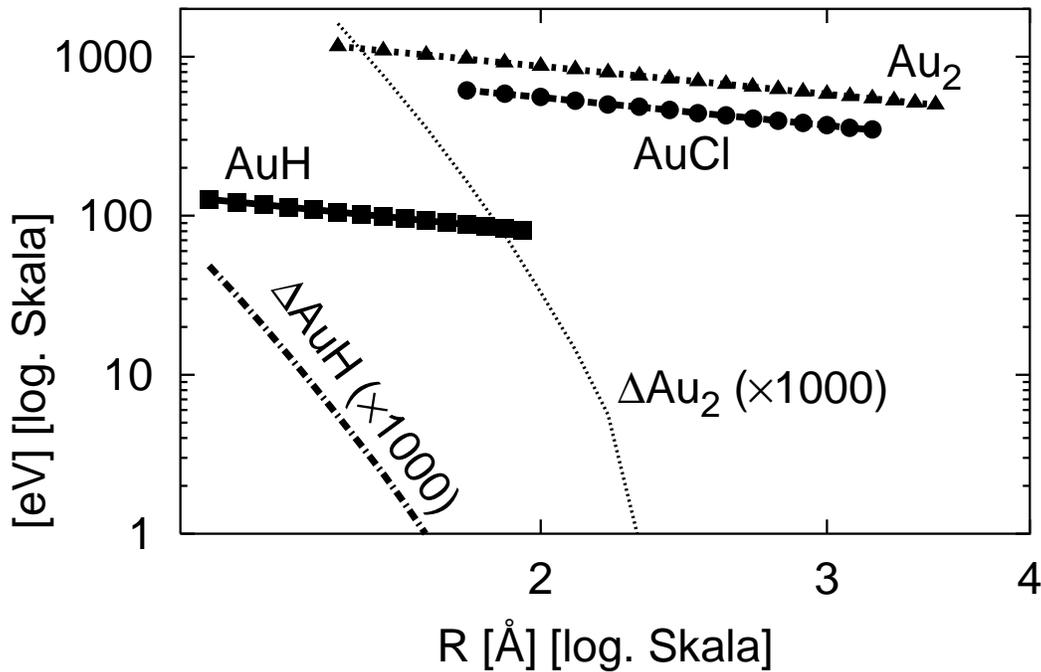


Abbildung 1.1: Coulomb-Kern-Kern + Rumpf-Kern + Rumpf-Rumpf-Wechselwirkungsenergie (untere Zeile von Gl. (1.65)) einiger zweiatomiger Au-Verbindungen nach ADF-Rechnungen gegen den Kernabstand R aufgetragen (Punkte). Beim Au umfaßt der Frozen-Core die $1s-5sp$ -Schalen (68 Elektronen), beim Cl die $1s+2sp$ -Schalen. Die die Punkte verbindenden Linien stellen die effektive Rumpf-Rumpf-WW-Energie $E_{\text{eff}}^{\text{core}} = Q_A^{\text{eff}} Q_B^{\text{eff}} / R$ dar. Die Übereinstimmung ist bei den untersuchten Kernabständen gut. Beim AuCl sind die Abweichungen stets kleiner als 0.001 eV, für AuH (kurze Abstände) und Au₂ (2 große Frozen Cores) sind die Abweichungen Δ explizit eingezeichnet. Sie sind nur bei sehr kurzen Kernabständen merklich größer als 0.1 eV und nehmen exponentiell mit R ab. Die Genauigkeit der numerischen Verfahren ist hier in der Größenordnung von meV.

1.6 Zur Interpretation quantenmechanischer Erwartungswerte

Die anschauliche Erklärung eines naturwissenschaftlichen Phänomens muß auf das intuitive Verständnis von mathematischen Formeln hinzielen. Die Quantenmechanik ist eine holistische Theorie. Z.B. sind Erwartungswerte Integrale über den ganzen Raum, wobei die verschiedenen räumlichen Beiträge durch Integralumformungen veränderbar, verschiebbar sind. Wir wollen deshalb sagen: *Ein Meßwert entsteht dort, wo der Integrand groß ist bzw.*

ein Meßwert entsteht in Raumbereichen, wo der Integrand große Beiträge zum Gesamt-Integral liefert. Die Aussage, wo ein Meßwert entsteht, hängt demnach (etwas) von der verwendeten mathematischen Formulierung ab. Chemiker erklären die Chemie gern mittels der „Valenzelektronen“. Dazu passen quantenmechanische Formeln, bei denen die Hauptbeiträge aus dem Valenzbereich stammen. Unterschiedliche *mathematische Formulierungen* desselben (meßbaren) Endergebnisses erzeugen unterschiedliche, u.U. paradoxe *physikalische Interpretationen* des untersuchten Sachverhalts. Als Beispiel mag die Berechnung von molekularen Wellenfunktionen im Allelektronen- oder Pseudopotential- oder Frozen-Core-Bild oder die Berechnung relativistischer Effekte mittels 2- oder 4-komponentiger Funktionen dienen.

Wegen möglicher Mißverständnisse sind an dieser Stelle noch drei Anmerkungen wichtig:

- Wenn wir Erwartungswerte auf Beiträge aus unterschiedlichen Raumbereichen untersuchen, so werden die Begriffe „Rumpfbereich“ und „Valenzregion“ etc. verwendet. Damit ist i.d.R. die willkürliche *räumliche* Unterteilung der Elektronendichte gemeint, nicht etwa die (nichtdefinierbaren) Beiträge von „Rumpf- und Valenzelektronen“. So meint z.B. die Aussage: „Die relativistische Energieänderung stammt aus der K-Schale“ Folgendes: das Integral für den relativistischen Energieerwartungswert entsteht im gewählten Formalismus im räumlichen Bereich der K-Schale. Was der räumliche Bereich der K-Schale ist, wird durch die Schalenstruktur der Elektronendichte festgelegt. Die Elektronendichte in der K-Schale stammt im Orbitalbild nicht nur von den K-Elektronen, da die „Valenz“-Orbitale noch innere Dichtemaxima haben.
- Die Elektronendichte eines Atoms oder Moleküls ist eindeutig festgelegt. Jedes angemessene Bild zur Beschreibung eines Systems muß die Elektronendichte korrekt wiedergeben. Die Zuordnung bestimmter Eigenschaften der Elektronendichte zu bestimmten Orbitalen, etwa Rumpf- oder Valenz-Orbitalen (Chemiker sagen hier fälschlich oft -Elektronen statt -Orbitale), ist dabei in gewissem Umfang willkürlich, da die Orbitaldichten keine physikalische Realität besitzen. So meint die Aussage: „Die Elektronendichte ist im Bereich der K-Schale polarisiert“ nicht, daß die Elektronendichte der K-Schalen-Orbitale polarisiert ist. Der Polarisierungseffekt der Elektronendichte *kann* als Polarisierung der K-Orbitale gedeutet werden, aber jede unitäre Transformation der Orbitale, die z.B. die Polarisierung der Elektronendichte in der räumli-

chen K-Schale auf die inneren Schwänze der Valenzorbitale abwälzt, ist ein ebenso zulässiges Bild.

- Eine Interpretation in der angestrebten Art, d.h. durch Aufspaltung eines Integrals in räumliche Beiträge, ist offenbar nur bei Erwartungswerten lokaler Operatoren, d.h. solchen, die sich durch einen separierbaren Integralkern darstellen lassen, möglich. „Lokal“ meint in diesem Zusammenhang nicht die Art von Lokalität, die im Sprachgebrauch der Dichtefunktionaltheorie verwendet wird. So ist etwa auch der Operator $\hat{T} = -\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2}$ in dem hier gemeinten Zusammenhang lokal, da $\hat{T}\Psi(x) = \int dx'(-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dx'^2})\psi(x') \cdot \delta(x' - x)$. Allgemein gilt aber für einen Operator \hat{A} mit dem Integralkern $\hat{I}_{\hat{A}}$:
 $\hat{A}\Psi(x) = \int dx' \cdot \hat{I}_{\hat{A}}(x, x')\psi(x')$, was sich nicht immer in einfacher Weise separieren läßt, etwa beim Exchange-Operator \hat{K} .

Ein theoretisch hilfreiches Verfahren zur Erfassung quantenchemischer Effekte ist die Störungstheorie (s.z.B. [56]). Dabei können die Einflüsse von „Störungen“ in einer Art Hierarchie erfaßt werden, die einem intuitiv zugänglichen Bild der Form „erst geschieht dies, dann geschieht als nächstes jenes, etc.“ entsprechen. Aber auch im Rahmen der Störungstheorie entstehen paradoxe physikalische Interpretationen, wie etwa bei der relativistischen Bindungslängenänderung, die wir detailliert in Kapitel 6 mit Hilfe der im Folgenden aufzustellenden Interpretationsschemata untersuchen werden.

Zur Erläuterung dieses Sachverhalts wollen wir einmal die Rayleigh-Schrödingerstörungstheoretische Berechnung einer Korrekturgröße gemischt-erster Ordnung in doppelter Störungstheorie, $a^{(1,1)}$, zum Eigenwert $a = a^{(0,0)} + a^{(1,0)} + a^{(0,1)} + a^{(1,1)} + \dots$ eines Operators $\hat{A} = \hat{A}^{(0)} + \hat{A}^{(1,0)} + \hat{A}^{(0,1)} + \hat{A}^{(1,1)} + \dots$ diskutieren. Die Eigenfunktion von \hat{A} sei $\Psi = \Psi^{(0)} + \Psi^{(1,0)} + \Psi^{(0,1)} + \Psi^{(1,1)} + \dots$. Der erste obere Index beziehe sich dabei auf den ersten Störparameter μ , der zweite auf einen weiteren, ν .

Es gilt zunächst in einfacher Störungstheorie für je *einen* der beiden Störparameter, z.B. μ :

$$(\hat{A}^{(0)} - a^{(0)})\Psi^{(0)} = 0 \quad (1.67a)$$

$$(\hat{A}^{(1)} - a^{(1)})\Psi^{(0)} + (\hat{A}^{(0)} - a^{(0)})\Psi^{(1)} = 0 \quad (1.67b)$$

Die erste Gleichung ist die Eigenwertgleichung für den ungestörten Eigenwert $a^{(0)}$, die zweite Gleichung die Störgleichung erster Ordnung. Beide Gleichungen gelten punktweise exakt

im gesamten Konfigurationsraum. Wir können den Störbeitrag $a^{(1)}$ durch Skalarmultiplikation von (1.67b) von links mit $\Psi^{(0)}$ leicht berechnen:

$$a^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{A}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle + \underbrace{\langle \Psi^{(0)} | \hat{A}^{(0)} - a^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle}_{=0} \quad (1.68)$$

$$a^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{A}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (\text{Schema A1})$$

Dabei haben wir verwendet, daß die Eigenwertgleichung (1.67a) erfüllt ist, sowie die Normierung

$$\langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle = \langle \Psi^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle = 0 \quad .$$

Die Verwandtschaft zum Hellmann-Feynman-Theorem, Gl. (4.1), ist offensichtlich. Nehmen wir an, daß Gl. (1.67b) gelöst wurde, so kann $a^{(1)}$ aber alternativ auch als Erwartungswert berechnet werden, wenn man alle Terme höherer als erster Ordnung in μ vernachlässigt. Äquivalent dazu ist die Berücksichtigung aller Terme in (1.68).

$$\begin{aligned} a^{(0)} + a^{(1)} &= \langle (\Psi^{(0)} + \Psi^{(1)}) | (\hat{A}^{(0)} + \hat{A}^{(1)}) | (\Psi^{(0)} + \Psi^{(1)}) \rangle - O(\mu^2) \\ &= \underbrace{\langle \Psi^{(0)} | \hat{A}^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle}_{=a^{(0)}} + \langle \Psi^{(0)} | \hat{A}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle \\ &\quad + \langle \Psi^{(1)} | \hat{A}^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \hat{A}^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle \end{aligned}$$

Wenn wir nun alle Terme, die sich zum Schluß wegheben, von vornherein eliminieren, bekommen wir das gleiche Ergebnis wie nach (Schema A1). Wir verwenden stattdessen jetzt die Beziehungen

$$\begin{aligned} \hat{A}^{(0)} \Psi^{(0)} &\stackrel{(1.67a)}{=} \Psi^{(0)} a^{(0)} \\ \hat{A}^{(0)} \Psi^{(1)} &\stackrel{(1.67b)}{=} \Psi^{(0)} a^{(1)} + \Psi^{(1)} a^{(0)} - \hat{A}^{(1)} \Psi^{(0)} \end{aligned}$$

und setzten diese in die vorletzte Gleichung ein. Für $a^{(1)}$ allein bekommen wir so:

$$\begin{aligned} a^{(1)} &= \langle \Psi^{(0)} | \hat{A}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \Psi^{(0)} a^{(0)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} a^{(1)} \rangle \\ &\quad + \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(1)} a^{(0)} \rangle - \langle \Psi^{(0)} | \hat{A}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle \end{aligned}$$

Es folgt:

$$a^{(1)} = a^{(1)} \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle + a^{(0)} \langle \Psi^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle + a^{(0)} \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle$$

bzw. mit $\langle \rho \rangle = N \langle \Psi | \Psi \rangle$:

$$a^{(1)} = \frac{1}{N} [a^{(1)} \langle \rho^{(0)} \rangle + a^{(0)} \langle \rho^{(1)} \rangle] \quad (\text{Schema B1})$$

Wichtig ist hierbei, daß (Schema B1) *punktweise exakt* erfüllt ist, da zu seiner Herleitung keinerlei Operatorüberwälzungen, partielle Integrationen etc. ausgeführt wurden bzw. sich Terme gegeneinander weggehoben haben, die nur aufintegriert, nicht aber punktweise gleich sind. Es demonstriert die räumliche Herkunft des Störbeitrags $a^{(1)}$ zum Erwartungswert a aus unterschiedlichen Raumbereichen im Atom oder Molekül. Selbstverständlich ist es für eine bequeme rechentechnische Auswertung sinnvoll, $a^{(1)}$ nach (Schema A1) zu berechnen. Für eine quantenmechanische Interpretation und eine Analyse der Herkunft des Erwartungswertes $a^{(1)}$ ist es allerdings wesentlich verschieden, nach (Schema B1) oder nach (Schema A1) zu analysieren. Wir betonen hierbei, daß die Erwartungswert-Bildung (Schema B1) im Prinzip eine mehr „korrekte“ quantenmechanische Beschreibung darstellt, da physikalische Meßgrößen in der QM in der Form von Erwartungswerten definiert sind.

Gehen wir nun über zu zwei Störparametern und entwickeln die Eigenwertgleichung $\hat{A}\Psi = \Psi a$ nach Potenzen von μ und ν , so erhalten wir den Satz von Störgleichungen in niedrigster Ordnung:

$$(\hat{A}^{(0,0)} - a^{(0,0)})\Psi^{(0,0)} = 0 \quad \text{ungestörtes Problem} \quad (1.69)$$

$$(\hat{A}^{(1,0)} - a^{(1,0)})\Psi^{(0,0)} + (\hat{A}^{(0,0)} - a^{(0,0)})\Psi^{(1,0)} = 0 \quad \text{Störgl. 1. Ordnung für } \mu \quad (1.70)$$

$$(\hat{A}^{(0,1)} - a^{(0,1)})\Psi^{(0,0)} + (\hat{A}^{(0,0)} - a^{(0,0)})\Psi^{(0,1)} = 0 \quad \text{Störgl. 1. Ordnung für } \nu \quad (1.71)$$

$$\begin{aligned} &(\hat{A}^{(1,1)} - a^{(1,1)})\Psi^{(0,0)} + (\hat{A}^{(1,0)} - a^{(1,0)})\Psi^{(0,1)} + \\ &(\hat{A}^{(0,1)} - a^{(0,1)})\Psi^{(1,0)} + (\hat{A}^{(0,0)} - a^{(0,0)})\Psi^{(1,1)} = 0 \quad \text{„gemischte“ Terme mit } \mu, \nu \end{aligned} \quad (1.72)$$

Es eröffnen sich jetzt wieder zwei mögliche Vorgehensweisen. Zum einen kann man (Schema A1) als Grundlage nehmen, $a^{(1)}$ als einfache Störgröße $a^{(1,0)}$ oder $a^{(0,1)}$ für einen der beiden Störparameter interpretieren und jeweils nach dem anderen Störparameter entwickeln. Wir erhalten so in erster Ordnung:

$$a^{(1,1)} = \langle \Psi^{(0,0)} | \hat{A}^{(1,1)} | \Psi^{(0,0)} \rangle + \begin{cases} \langle \Psi^{(0,1)} | \hat{A}^{(1,0)} | \Psi^{(0,0)} \rangle + \langle \Psi^{(0,0)} | \hat{A}^{(1,0)} | \Psi^{(0,1)} \rangle & (\text{Schema A11a}) \\ \text{oder} \\ \langle \Psi^{(1,0)} | \hat{A}^{(0,1)} | \Psi^{(0,0)} \rangle + \langle \Psi^{(0,0)} | \hat{A}^{(0,1)} | \Psi^{(1,0)} \rangle & (\text{Schema A11b}) \end{cases}$$

d.h. zwei unterschiedliche Formeln, die zum gleichen Ergebnis führen. Dies kann u.U. zu *paradoxen* Interpretationen führen, wie etwa bei relativistischen Kraftänderungen. Wenn wir

in Gl.(1.68) alle Terme nach jeweils dem anderen Störparameter entwickeln, bzw. alternativ dazu den Erwartungswert

$$a^{(0,0)} + a^{(1,0)} + a^{(0,1)} + a^{(1,1)} = \langle (\Psi^{(0,0)} + \Psi^{(1,0)} + \Psi^{(0,1)} + \Psi^{(1,1)}) | (\hat{A}^{(0,0)} + \hat{A}^{(1,0)} + \hat{A}^{(0,1)} + \hat{A}^{(1,1)}) | (\Psi^{(0,0)} + \Psi^{(1,0)} + \Psi^{(0,1)} + \Psi^{(1,1)}) \rangle$$

bilden, so bekommen wir für $a^{(1,1)}$ zunächst folgende Beiträge:

$$\begin{aligned} a^{(1,1)} &= \langle \Psi^{(0,1)} | \hat{A}^{(1,0)} | \Psi^{(0,0)} \rangle \\ &+ \langle \Psi^{(0,0)} | \hat{A}^{(1,1)} | \Psi^{(0,0)} \rangle \quad \left(\stackrel{(1.72)}{=} a^{(1,1)} \langle \Psi^{(0,0)} | \Psi^{(0,0)} \rangle + a^{(0,0)} \langle \Psi^{(0,0)} | \Psi^{(1,1)} \rangle \right. \\ &\quad \left. + a^{(1,0)} \langle \Psi^{(0,0)} | \Psi^{(0,1)} \rangle + a^{(0,1)} \langle \Psi^{(0,0)} | \Psi^{(1,0)} \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \Psi^{(0,0)} | \hat{A}^{(0,0)} | \Psi^{(1,1)} \rangle - \langle \Psi^{(0,0)} | \hat{A}^{(1,0)} | \Psi^{(0,1)} \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \Psi^{(0,0)} | \hat{A}^{(0,1)} | \Psi^{(1,0)} \rangle \right) \\ &+ \langle \Psi^{(0,0)} | \hat{A}^{(1,0)} | \Psi^{(0,1)} \rangle \\ &+ \langle \Psi^{(1,1)} | \hat{A}^{(0,0)} | \Psi^{(0,0)} \rangle \quad \left(\stackrel{(1.69)}{=} a^{(0,0)} \langle \Psi^{(1,1)} | \Psi^{(0,0)} \rangle \right) \\ &+ \langle \Psi^{(1,0)} | \hat{A}^{(0,1)} | \Psi^{(0,0)} \rangle \\ &+ \langle \Psi^{(1,0)} | \hat{A}^{(0,0)} | \Psi^{(0,1)} \rangle \quad \left(\stackrel{(1.71)}{=} a^{(0,0)} \langle \Psi^{(1,0)} | \Psi^{(0,1)} \rangle + a^{(0,1)} \langle \Psi^{(1,0)} | \Psi^{(0,0)} \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \Psi^{(1,0)} | \hat{A}^{(0,1)} | \Psi^{(0,0)} \rangle \right) \\ &+ \langle \Psi^{(0,1)} | \hat{A}^{(0,0)} | \Psi^{(1,0)} \rangle \quad \left(\stackrel{(1.70)}{=} a^{(0,0)} \langle \Psi^{(0,1)} | \Psi^{(1,0)} \rangle + a^{(1,0)} \langle \Psi^{(0,1)} | \Psi^{(0,0)} \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \Psi^{(0,1)} | \hat{A}^{(1,0)} | \Psi^{(0,0)} \rangle \right) \\ &+ \langle \Psi^{(0,0)} | \hat{A}^{(0,1)} | \Psi^{(1,0)} \rangle \\ &+ \langle \Psi^{(0,0)} | \hat{A}^{(0,0)} | \Psi^{(1,1)} \rangle \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck ist symmetrisch in den oberen Indices, d.h. es macht selbstverständlich keinen Unterschied, nach welchem der beiden Störparameter man zuerst entwickelt. Dies spiegelt sich eben in der Erwartungswertbildung wieder. Berücksichtigen wir alle Ersetzungen, die in Klammern rechts neben einigen der 9 Terme angegeben sind, vereinfacht sich die obige Gleichung zu

$$a^{(1,1)} = \frac{1}{N} [a^{(1,1)} \langle \rho^{(0,0)} \rangle + a^{(1,0)} \langle \rho^{(0,1)} \rangle + a^{(0,1)} \langle \rho^{(1,0)} \rangle + a^{(0,0)} \langle \rho^{(1,1)} \rangle] \quad (\text{Schema B11})$$

Auch hier gilt wieder, daß (Schema B11) punktweise identisch mit dem Integral für den Erwartungswert ist. Es sind keine Operatorüberwälzungen o.ä. Integraltransformationen ausgeführt worden, um (Schema B11) zu erhalten. Durch Mitnahme aller relevanten Terme, die sich u.U. zu Null aufintegrieren oder aufintegriert gegenseitig wegheben, erhalten

wir in eindeutiger Weise (Schema B11). Dies fügt den 2 im Ergebnis gleichwertigen Formeln (Schema A11a,b) eine dritte hinzu, die wiederum Anlaß zu einer weiteren paradoxen Interpretation geben kann.

Entsprechend gilt für Störgrößen höherer Ordnung

$$a^{(m,n)} = \frac{1}{N} \left[\sum_{\mu=0}^m \sum_{\nu=0}^n a^{(\mu,n-\nu)} \rho^{(m-\mu,\nu)} \right]$$

Die verschiedenen Rechenschemata sind in einer Tafel auf der letzten Seite dieser Arbeit zusammengefaßt. Diese Tafel soll in späteren Kapiteln zur besseren Orientierung dienen.

Kapitel 2

Relativistische Quantenchemie

2.1 Einsteins spezielle Relativität

Im Jahr 1905 stellte Albert Einstein in einem seiner drei berühmten Artikel in den „Annalen der Physik“ eine Verallgemeinerung des Galileischen Relativitätsprinzips auf, mit dessen Hilfe er in der Lage war, gewisse Diskrepanzen zwischen der Mechanik und der Elektrodynamik von sich schnell bewegenden Körpern aufzulösen [57]. Hierzu ging er von zwei Grundannahmen aus: zum einen dem empirischen Befund, daß die Lichtgeschwindigkeit (im Vakuum) unabhängig vom Beobachter immer den gleichen Wert hat, zum anderen von der Forderung nach objektiver Realität, daß die physikalischen Gesetze in jedem Inertialsystem die gleiche mathematische Form haben sollten. Die zweite Annahme führt letztlich zu der mathematischen Formulierung, daß physikalische Gesetze wie etwa die Gleichungen der Quantenmechanik invariant gegenüber Transformationen sein müssen, die erste Setzung führt dazu, daß diese Transformation die Lorentz-Transformation ist. Die Lorentz-Transformation verknüpft die räumlichen Koordinaten mit der Zeit, weshalb unmittelbar einleuchtend ist, daß die zeitabhängige SG nicht Lorentz-invariant sein kann, da Orts- und Zeit-Ableitungen in unterschiedlichen Ordnungen auftreten. Einsteins erste Grundannahme von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit als Meßgröße unabhängig von der relativen Geschwindigkeit des Beobachters zur Lichtquelle scheint einen drastischen Bruch mit der Alltagserfahrung darzustellen, die intuitiv nahelegt, daß Geschwindigkeiten addierbar sind. Allerdings sind „alltägliche“ Geschwindigkeiten sehr klein gegenüber der Lichtgeschwindigkeit $c \approx 3 \cdot 10^8 \text{m/s}$, und Einsteins Behauptung war Ende des 19. Jahrhunderts experimentell durch das Michelson-Experiment sowie durch optische Versuche mit in Röhren strömenden Flüssigkeiten im Prinzip schon verifiziert worden. Weitere parado-

xe Konsequenzen des Einsteinschen Relativitätsprinzips konnten ebenfalls experimentell nachgewiesen werden.

Die von Einstein 1905 aufgestellte Theorie gilt nur für Beobachter in nicht-beschleunigten Inertialsystemen, weshalb man sie auch spezielle Relativitätstheorie nennt. Sie berücksichtigt — vereinfacht ausgedrückt — die Modifizierungen des Galileischen Relativitätsprinzips, das von einer unendlich großen Grenzgeschwindigkeit und einer Additivität von endlichen Geschwindigkeiten ausgeht, bei sehr hohen Geschwindigkeiten, während die sogenannte allgemeine Relativitätstheorie, die Einstein in den 15 Jahren nach 1905 entwickelte, die mathematische Formulierung des Relativitätsprinzips für Beobachter in sich allgemein, d.h. gleichförmig oder beschleunigt bewegenden Systemen ist. Die allgemeine Relativitätstheorie liefert gleichzeitig die klassisch-physikalische Theorie der Gravitation und ist insbesondere bei sehr starken Gravitationsfeldern von großer Bedeutung.

Die beste heute zur Verfügung stehende allgemein relativistische Theorie für Quantenobjekte ist die Quantenelektrodynamik (QED) von Feynman, Schwinger et al.. Leider ist z.Zt. keine Möglichkeit bekannt, aus der QED einen exakten Mehrelektronen-Hamiltonoperator herzuleiten. QED-Effekte werden i.d.R. auf störungstheoretischem Niveau nachträglich in der Quantenchemie berücksichtigt und sind vergleichsweise klein. Gravitations-WW zwischen den Elektronen und den Kernen in Atomen und Molekülen, die man nur allgemein-relativistische beschreiben kann, sind um etliche Größenordnungen kleiner als die Coulomb-WW, weshalb die „Bewegung“ der Teilchen in diesen chemisch relevanten Systemen praktisch nicht durch Gravitationseffekte modifiziert wird. Tatsächlich sind die meßbaren QED-Effekte bei Atomen und Molekülen, wie etwa der bekannte Lamb-Shift, nicht auf die Gravitation zurückzuführen, sondern auf die in der frühen Quantenmechanik nicht korrekt beschriebenen Effekte der Quantisierung des elektromagnetischen Feldes sowie der Paarerzeugung.

Während die Gravitation in Atomen und Molekülen keine, QED- und Paarerzeugungseffekte keine große Rolle spielt, dürfen die speziell-relativistischen Effekte, die bei hohen Geschwindigkeiten auftreten, bei Systemen mit schweren Kernen nicht vernachlässigt werden. In atomaren Einheiten beträgt die Lichtgeschwindigkeit $c \approx 137.036$ a.u. und ist in diesen Einheiten gerade gleich dem Inversen der dimensionslosen Sommerfeldschen Feinstrukturkonstante α , d.h. $\alpha = c^{-1}$ in at.E.. Nehmen wir einmal ein wasserstoffähnliches Atom mit der Kernladung Q , so ist die Energie des Grundzustands

$$E = -\frac{1}{2}Q^2$$

Nach dem Virialsatz muß für die mittlere Geschwindigkeit v des Elektrons gelten:

$$T = -E = +\frac{1}{2}Q^2 = \frac{1}{2}\langle v^2 \rangle$$

$$\langle v^2 \rangle = Q^2$$

Wir sehen, daß für schwere Atome mit großen Q die mittlere Geschwindigkeit des Elektrons im 1s-Niveau einen beträchtlichen Prozentsatz der Lichtgeschwindigkeit betragen kann. Beim Hg etwa ist selbst in der einfachsten relativistischen Beschreibung nach dem (für 1s-Zustände wasserstoffähnlicher Systeme korrekten) Bohr-Modell der 1s-Orbitalradius um etwa 20% kleiner als im nichtrelativistischen Modell. Die Galilei-relativistische Beschreibung eines schweratomigen Systems mittels der SG führt so auf jeden Fall zu einem falschen Bild über die Verhältnisse in diesem System und wir benötigen einen relativistischen, korrekten Formalismus. Dies gilt im übrigen auch für „langsame“ Valenzelektronen, für die $E \sim 10^0$ ist. Aber während für reine Coulomb-Felder aus dem Virialsatz $E = -T$ und $\langle v^2 \rangle = Q^2$ folgt, gilt für (durch Rumpfelektronen) abgeschirmte Coulombfelder $|E| \ll T$, $E = O(Q_{\text{eff}}^2)$, aber $\langle v^2 \rangle = O(Q \cdot Q_{\text{eff}})$ mit $Q \gg Q_{\text{eff}}$ für Atome mit vielen Rumpfelektronen und großem Q . In schweratomigen Systemen sind die Valenzelektronen ebenfalls sehr „schnell“¹. Wir werden die relativistischen Effekte in Orbitalen von Mehrelektronatomen in Kapitel 3 näher untersuchen. Vgl. auch die dort zitierte Literatur.

Eine speziell-relativistische völlig korrekte Beschreibung von Mehrelektronensystemen steht bis heute nicht zur Verfügung. Es gibt jedoch viele Näherungsansätze zur „relativistischen“ Beschreibung schweratomiger Mehrelektronensysteme, die in zunehmendem Maße entwickelt werden. Von Pyykkö wurde eine umfangreiche Datenbank zur Literatur über relativistische Quantenchemie mit nahezu 10000 Einträgen zusammengestellt, die die enorme Entwicklung dieses Gebiets deutlich macht [58–60]. Die zunehmende Bedeutung von quantenchemischen Rechnungen in Forschung und Entwicklung insbesondere auch auf dem Gebiet schweratomhaltiger Verbindungen, wie z.B. Katalysatoren, unterstreicht die Aktualität dieses interessanten Forschungsgebiets.

¹Nach der obigen Betrachtung darf es keine punktförmigen Kerne mit $Q > 137$ geben, da sonst $v > c$ wäre. Dies ist ein Artefakt der Näherung punktförmiger Kerne. Allerdings erwartet man bei ausgedehnten Kernen ab $Q_{\text{crit}} \approx 170$ 1s-Orbital-Bindungsenergien $< -2mc^2$, was zu spontaner Erzeugung von Elektron-Positron-Paaren führen müßte. Die Kernladung würde durch K-Einfang des Elektrons sofort auf einen Wert unterhalb Q_{crit} reduziert.

2.2 Die Dirac-Gleichung

Im Rahmen der klassisch-physikalischen relativistischen Theorie (s.z.B. [61]) erhält man die Bewegungsgleichungen eines Teilchens aus dem Prinzip der minimalen Wirkung S entlang seiner Bewegung von Punkt a zum Zeitpunkt t_1 nach Punkt b zum Zeitpunkt t_2 , d.h.

$$S = \int_{t_1}^{t_2} dt \cdot L$$

$L(\vec{r}, \vec{v}) = T(\vec{v}) - V(\vec{r})$ ist die sog. Lagrange-Funktion des Teilchens ². Die Lagrange-Funktion und die Hamilton-Funktion $H(\vec{r}, \vec{p})$ (=Energie E) sind über die Beziehung

$$E = \vec{p} \cdot \vec{v} - L \tag{2.1}$$

miteinander verknüpft. Das Integral muß gemäß der relativistischen Beschreibung Lorentz-invariant sein, weshalb ds mit dem relativistischen Raum-Zeit-Abstand (die Vorzeichenkonvention wurde hier wie bei Landau-Lifschitz [61] gewählt)

$$\begin{aligned} ds^2 &= c^2 dt^2 - d\vec{r}^2 \\ ds &= c \cdot dt \sqrt{1 - v^2/c^2} \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} v^2 &= \vec{v}^2 \\ r^2 &= \vec{r}^2 \\ \vec{v} &= \frac{d\vec{r}}{dt} \end{aligned}$$

identifiziert wird. Gerade dieser Abstand ds zweier Ereignisse ist es, der von allen Beobachtern, die ihn messen, unabhängig von ihrer Geschwindigkeit zueinander den gleichen Wert zugewiesen bekommt — vorausgesetzt, man akzeptiert Einsteins erste Grundannahme von der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit für alle Beobachter. Durch Vergleich der so erhaltenen Formeln für kleine Geschwindigkeiten mit denen der nichtrelativistischen Physik erhält man für ein freies Teilchen:

$$\text{const.} = -m \cdot c$$

²Wir wollen hier und im Folgenden zeitunabhängige, konservative Potentiale voraussetzen, d.h. Potentiale, die nicht von der Geschwindigkeit des Teilchens abhängen und sich zeitlich nicht verändern.

und

$$L = -mc^2 \sqrt{1 - v^2/c^2}$$

Wir möchten an dieser Stelle noch anmerken, daß die Wurzel gerade durch die geometrische Addition der räumlichen und zeitlichen Abstände ins Spiel kommt. In Galileirelativistischer Formulierung, wo Raum und Zeit invariante Größen sind, kann $d\tilde{s} = dr = v \cdot dt$ im Wirkungsintegral verwendet werden, ohne daß eine Wurzel auftritt, und man erhält so die klassisch-nichtrelativistischen Gleichungen. Der Unterschied zwischen Galilei- und Einstein-Relativität kommt durch die Existenz einer endlichen Grenzggeschwindigkeit zustande, die von keinem massebehafteten Teilchen überschritten oder auch nur in einer endlichen Zahl von Schritten erreicht werden kann. Für den Übergang $c \rightarrow \infty$ lassen sich Geschwindigkeiten beliebig addieren und man erhält den Galileirelativistischen oder im physikalischen Sprachgebrauch nichtrelativistischen Limes.

Der Impuls ist

$$\vec{p} = \frac{dL}{d\vec{v}} = \frac{m \cdot \vec{v}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = m_r \vec{v} \quad (2.2)$$

mit der „relativistischen“ longitudinalen Impuls-Masse $m_r = m/\sqrt{1 - v^2/c^2}$. Für große Geschwindigkeiten erhält man die bekannte relativistische Massenzunahme. Die Kraft \vec{K} ist definiert als

$$\vec{K} = \frac{d\vec{p}}{dt}$$

Interessanterweise erhält man unterschiedlich große Beschleunigungen $\vec{a} = m^{-1}d\vec{p}/dt$ des Teilchens, je nachdem, ob die Kraft in Richtung von \vec{v} wirkt oder senkrecht dazu. Im ersteren Fall wird nämlich der Betrag der Geschwindigkeit verändert, weshalb v^2 unter der Wurzel mit differenziert werden muß, im letzteren Fall ist in erster Ordnung $v^2 = \text{const.}$.

Die relativistische Energie des Teilchens ist nach (2.1) und (2.2) durch Einsteins berühmte Beziehung

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = m_r c^2$$

gegeben. Für $v = 0$ erhält man die Ruheenergie mc^2 des Teilchens.

Um eine quantenmechanische Gleichung zu erhalten, geht man normalerweise so vor, daß zunächst die Hamiltonfunktion gemäß der klassischen Physik bestimmt wird, welche dann anschließend in dem gewählten Bild, z.B. Orts- oder Impulsdarstellung, quantisiert

werden kann, indem man die Ersetzungen $\vec{r} \rightarrow \hat{\mathbf{r}}$, $\vec{p} \rightarrow \hat{\mathbf{p}}$ unter Berücksichtigung von Heisenbergs Kommutator-Relation $[\hat{\mathbf{r}}, \hat{\mathbf{p}}] = i\hbar$ vornimmt. Die Hamilton-Funktion ist gleich der Energie, ausgedrückt in kanonisch konjugierten Variablenpaaren, z.B. Impuls- und Ortskoordinaten. Aus (2.1) und (2.2) ergibt sich unter Einbeziehung eines elektrischen Potentials V ³:

$$H - V = \sqrt{c^2 p^2 + (mc^2)^2} \quad (2.3)$$

Die Hamiltonfunktion des Teilchens hat offenbar in dieser Form keinen definierten nichtrelativistischen Limes für kleine Geschwindigkeiten $p/mc \rightarrow 0$ bzw. $c \rightarrow \infty$. Außerdem läßt sich hieraus durch Quantisierung kein einfacher Operator gewinnen, da Differentialoperatoren unter der Wurzel auftreten würden. Man kann die letzte Gleichung aber für kleine Impulse in eine Reihe nach Potenzen von p^2/c^2 entwickeln und erhält

$$H - V = mc^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \dots$$

Das erste Glied der Entwicklung ist wieder die Ruheenergie, das zweite Glied ist die nichtrelativistische kinetische Energie $T = p^2/2m$, das dritte und die folgenden Glieder der Reihe stellen die relativistischen Korrekturen zur kinetischen Energie dar. In dieser Weise kann H auch quantisiert werden, und man erhält einen relativistisch modifizierten Operator für die kinetische Energie, der die relativistischen Korrekturen in T in niedrigster Ordnung beschreibt:

$$\hat{T} \approx \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8c^2}$$

Wir wollen ab hier wieder Elektronensysteme diskutieren und verwenden atomare Einheiten mit $m = 1, \hbar = 1$ etc.. Die „kinetische, d.h. masseabhängige Energie des ruhenden Elektrons“ mc^2 wurde in der letzten Gleichung weggelassen.

Eine Möglichkeit, die Reihenentwicklung mit ihren singulären Operatoren $\hat{\mathbf{p}}^4, \hat{\mathbf{p}}^6 \dots$ zu umgehen, ist, (2.3) zu quadrieren. Man erhält so in quantisierter Form die Gleichung:

$$(c^4 + c^2 \hat{\mathbf{p}}^2 - (i \frac{\partial}{\partial t} - V)^2) \Psi^{\text{KG}} = 0 \quad (2.4)$$

³In Anwesenheit elektromagnetischer Felder, beschrieben durch das magnetische Vektorpotential \vec{A} (räumliche Komponente) und das elektrische Feld Φ (zeitartige Komponente), ist die Hamiltonfunktion für ein Teilchen der Ladung q in folgender Weise zu modifizieren: H wird durch $H - q\Phi$, p^2 durch $(\vec{p} - q\vec{A})^2$ ersetzt. Wir wollen im Folgenden nur das elektrische Feld (z.B. von Atomkernen) berücksichtigen, in dem das Teilchen der Ladung q die potentielle Energie $V = q\Phi$ hat.

Diese Gleichung wird üblicherweise Klein-Gordon-Gleichung genannt. Sie wurde von verschiedenen Autoren, darunter auch Schrödinger, publiziert und diskutiert. Ihre Lorentz-Invarianz ist einzusehen, da Zeit- und Ortsableitungen jeweils in zweiter Ordnung auftreten. Interpretiert man sie als einkomponentige Gleichung, so beschreibt sie Teilchen mit Spin 0, und zwar sowohl die Teilchen als auch deren Antiteilchen. Die Quadrierung der Hamiltonfunktion schließt Partikel mit der entsprechenden negativen Energie nicht mehr aus. Eine Transformation der Klein-Gordon-Gleichung auf eine zweikomponentige Form ist möglich. Die Klein-Gordon-Gleichung ist jedoch nicht zur Beschreibung elektronischer Systeme geeignet, da man keine Anteile in ihr mit dem Elektronenspin in Verbindung bringen kann, der für chemische Eigenschaften extrem wichtig ist. Außerdem ist $|\Psi|^2$ keine Erhaltungsgröße, wohl aber $[\Psi^* \partial_t \Psi - \partial_t \Psi^* \Psi]$ [62].

Von Dirac [63, 64] wurde ein Weg vorgeschlagen, die Wurzel in (2.3) in folgender Weise aufzulösen:

$$\sqrt{c^2 \hat{\mathbf{p}}^2 + c^4} = c \cdot (\hat{\alpha}_x \hat{p}_x + \hat{\alpha}_y \hat{p}_y + \hat{\alpha}_z \hat{p}_z) + c^2 \hat{\beta}$$

Daraus folgen für die $\hat{\alpha}_i$ und $\hat{\beta}$ (nicht zu verwechseln mit den Spin-Funktionen α und β) die Bedingungen

$$\begin{aligned} \hat{\beta}^2 &= 1 \\ \hat{\alpha}_i \hat{\alpha}_j + \hat{\alpha}_j \hat{\alpha}_i &= 2\delta_{ij} \\ \hat{\alpha}_i \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\alpha}_i &= 0 \end{aligned}$$

Wegen der antikommutierenden Eigenschaft der $\hat{\alpha}_i$ und $\hat{\beta}$ ist unmittelbar einleuchtend, daß dies keine einfachen Zahlen sein können. Man kann zeigen, daß eine Darstellung von $\hat{\alpha}_i$ und $\hat{\beta}$ in Form von $n \times n$ -Matrizen mindestens der Dimension $n = 4$ möglich ist. Diese Darstellung ist bezüglich einer Ähnlichkeitstransformation unbestimmt. Es ist üblich, die Diracschen Matrizen $\hat{\alpha}_i$ und $\hat{\beta}$ mit Hilfe des 3-Vektors $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ der wohlbekannten Pauli-Spinmatrizen $\hat{\sigma}_i$ auszudrücken. Seine Komponenten lauten

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} ; \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} ; \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Die sog. Standard-Darstellung der $\hat{\alpha}_i$ und $\hat{\beta}$ lautet hiermit

$$\hat{\alpha}_i = \begin{pmatrix} 0_{2 \times 2} & \hat{\sigma}_i \\ \hat{\sigma}_i & 0_{2 \times 2} \end{pmatrix} , \quad \hat{\beta} = \begin{pmatrix} 1_{2 \times 2} & 0_{2 \times 2} \\ 0_{2 \times 2} & -1_{2 \times 2} \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

mit

$$0_{2 \times 2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad 1_{2 \times 2} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Wir werden die 2×2 -Gestalt der Elemente der 2×2 -Matrixdarstellung der $\hat{\alpha}_i$ und $\hat{\beta}$ im Folgenden nicht mehr separat notieren. Mit Hilfe der Notation $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$ für den 3-Vektor der Dirac-Matrizen $\hat{\alpha}_i$ lautet die zeitabhängige Dirac-Gleichung für ein Elektron in atomaren Einheiten

$$\hat{H}^D \Psi^D = \left(c \cdot \hat{\boldsymbol{\alpha}} \hat{\mathbf{p}} + c^2 \hat{\beta} + V \right) \Psi^D = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi^D \quad (2.7)$$

Sowohl Zeit- als auch Orts-Ableitungen tauchen in der Dirac-Gleichung (**DG**) in erster Ordnung auf. Es ist daher leicht einzusehen, daß die DG Lorentz-invariant ist. Für einen Beweis verweisen wir z.B. auf [62]. Da die Zeit-Ableitung nur in erster Ordnung auftaucht, kann analog zur SG eine Separierung der Lösung der Dirac-Gleichung in einen zeitabhängigen und einen zeitunabhängigen Teil vorgenommen werden. Mit dem Separationsansatz $\Psi = \psi(\vec{r}) \cdot \exp(-iEt)$ mit der Wellenfrequenz-Konstanten E gelangt man zur zeitunabhängigen Dirac-Gleichung

$$(\hat{H}^D - E)\psi^D = \left(c \cdot \hat{\boldsymbol{\alpha}} \hat{\mathbf{p}} + c^2 \hat{\beta} + V - E \right) \psi^D = 0 \quad (2.8)$$

In der Dirac-Gleichung ist $c \cdot \hat{\boldsymbol{\alpha}} \hat{\mathbf{p}} + c^2 \hat{\beta}$ das relativistische Pendant zum Operator der massbestimmten kinetischen Energie. Da der Dirac-Hamiltonoperator \hat{H}^D als 4×4 -Matrix dargestellt werden kann, muß die zugehörige Wellenfunktion ψ^D ein 4-Vektor sein. Mehrkomponentige Wellenfunktionen werden „Spinor“ genannt, hier handelt es sich also um einen 4-Spinor:

$$\psi^D = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}$$

Für kleine Impulse und freie Teilchen ist $\hat{H}^D \approx \hat{\beta} c^2$ mit den Eigenwerten $\pm c^2$. Die „negativen Energie-Eigenlösungen“, die in der Standard-Spinordarstellung zu den beiden unteren Komponenten gehören, werden daher (ähnlich wie bei der Klein-Gordon-Gleichung) mit den Zuständen des Antiteilchens, hier also des Positrons ⁴, in Verbindung gebracht. Durch

⁴Dirac hatte ursprünglich in der ersten Auflage seines Buches [63] von dieser Vorstellung Abstand genommen und die unteren Komponenten mit dem Proton in Verbindung gebracht. Später erwies sich diese Interpretation aber als unhaltbar.

Untersuchung des Transformationsverhaltens der Dirac-Gleichung bzgl. Rotationen kann man zeigen, daß die DG eine korrekte Gleichung für Spin-1/2-Teilchen darstellt [65]. Die beiden oberen und die beiden unteren Komponenten der Wellenfunktion werden daher mit α - und β -Spin identifiziert. Das Eigenwertspektrum der DG ist kontinuierlich für „Energien“ $> +c^2$ und $< -c^2$, zwischen $\pm c^2$ liegen die gebundenen Zustände, $E < c^2$ für die Elektronen und $-c^2 < E$ für die Positronen.

Die Interpretation der DG brachte ursprünglich Probleme mit sich. Diracs Vorschlag dazu war, daß alle unendlich vielen „negativen“ Zustände nach dem Pauli-Prinzip mit je einem Elektron besetzt sind. Die Zufuhr von genügend kinetischer Energie könnte nun ein solches Elektron in den Bereich positiver Energie anheben und gleichzeitig ein positiv geladenes „Loch“ im negativen Energiebereich zurücklassen, das uns dann wie ein Positron erscheinen müßte. Gleichzeitig könnte bei Vorhandensein eines solchen Lochs (=Positrons) ein Elektron dieses besetzen, wobei eine enorme Menge an Energie frei würde. Diese Vorstellungen haben zu der Annahme der Existenz von Antimaterie geführt. Problematisch ist hierbei, daß es demnach überall, auch im Vakuum, eine unendlich dichte Ladungsverteilung von Elektronen geben müßte, die zudem nicht zum elektromagnetischen Feld beitragen, so daß Maxwells Gleichungen nur für Abweichungen von diesem Vakuumzustand gelten sollten. Die meisten Probleme, die die DG aufwirft, können durch die QED beseitigt werden. Insbesondere fehlt der Diracschen Theorie die Beschreibung von Teilchen-Erzeugung und -Vernichtung sowie die quantisierte Beschreibung des elektromagnetischen Feldes.

Gleichwohl ist die Dirac-Gleichung üblicherweise der Ausgangspunkt zur näherungsweise Erfassung relativistischer Korrekturen bei quantenchemischen Rechnungen. Wir werden einige Ansätze im Folgenden beschreiben.

2.3 Lösung der Dirac-Gleichung für wasserstoffähnliche Systeme

Die Quantenzahl k Der Dirac-Hamiltonian

$$\hat{H}^D = c \cdot \hat{\alpha} \hat{p} + c^2 \hat{\beta} + V(r) \quad (2.9)$$

kommutiert nicht mit den Operatoren \hat{l}^2 und \hat{s}^2 , weshalb seine Eigenfunktionen ψ_i nicht als simultane Eigenfunktionen zu \hat{H}^D , \hat{l}^2 und \hat{s}^2 gewählt werden können. Quantenmechanisch

ist nur der sog. Gesamtdrehimpuls

$$\hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}} = \hat{\mathbf{l}} + \frac{1}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}} \quad (2.10)$$

definiert. Alternativ kann man auch einen neuen Operator \hat{k} einführen:

$$\hat{k} = 1 + \hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{\mathbf{l}} \quad (2.11)$$

Er besitzt die folgenden Eigenschaften (χ sei Eigenfunktion von $\hat{k}, \hat{j}^2, \hat{l}^2$)⁵:

$$\begin{aligned} \hat{k} \chi_i &= -\chi_i \cdot k_i \\ \hat{k}^2 - \hat{k} &= \hat{l}^2 \\ \hat{k}^2 - \frac{1}{4} &= \hat{j}^2 \end{aligned} \quad (2.12)$$

Die Quantenzahl k erfüllt daher die Beziehungen⁶

$$\begin{aligned} l(l+1) &= k(k+1) \\ j(j+1) &= \left(k + \frac{1}{2}\right)\left(k - \frac{1}{2}\right) \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} &= \left(k^2 - \frac{1}{4}\right) \\ j &= |k| - \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (2.14)$$

Die Eigenschaften von \hat{k} ergeben zusammen mit den möglichen Werten von s, l und j den Wertebereich von k :

$$l = -(k+1); j = l + \frac{1}{2} = -k - \frac{1}{2}; k = -1, -2, \dots, -n, \quad k < 0 \quad (2.15)$$

$$l = k; j = l - \frac{1}{2} = k - \frac{1}{2}; k = 1, 2, \dots, (n-1), \quad k > 0$$

Wir sehen, daß das negative Vorzeichen von k angibt, ob die Projektion des Spins auf die z-Achse das gleiche oder das entgegengesetzte Vorzeichen hat wie die Projektion des Bahndrehimpulses oder des Gesamtdrehimpulses. Obwohl relativistisch l im Allgemeinen keine gute QZ mehr ist, kann wegen der hohen Symmetrie des zentrosymmetrischen Einteilchensystems aus der Kenntnis von k auf ein wohldefiniertes l geschlossen werden. Die Orbitale können daher z.B. in der Form

$$\psi_i(\vec{r}) = \langle \vec{r} | n k m_j \rangle$$

angegeben, d.h. nach n, k und m_j klassifiziert werden.

⁵Man beachte hier das ungewöhnliche negative Vorzeichen.

⁶Wir verwenden in diesem Abschnitt die Definition nach Grant [66] sowie Bethe & Salpeter [67]. Bei Moss [62] hat k das entgegengesetzte Vorzeichen: $k^{\text{Grant}} = -k^{\text{Moss}} \Rightarrow l(l+1) = k^{\text{Moss}}(k^{\text{Moss}} - 1)$

Zweikomponentige Spinoren Im nichtrelativistischen Fall kann man die Orbitale des Wasserstoffatoms als simultane Eigenfunktionen zu \hat{H} , \hat{j}^2 , \hat{j}_z , \hat{l}^2 , \hat{s}^2 und \hat{k} wählen. Da die Spinoperatoren als 2×2 -Matrizen dargestellt werden können, ist ein Ansatz der Form

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}) \\ \psi_2(\vec{r}) \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

günstig, da jede Funktion dieser Form, deren Komponenten nur von den Ortskoordinaten abhängen, automatisch Eigenfunktion von \hat{s}^2 ist. Sind ihre Komponenten von der Gestalt

$$\psi_i(\vec{r}) = f_i(r) \cdot Y_{l,m_i}(\theta, \phi)$$

so ist sie ebenfalls Eigenfunktion von \hat{l}^2 mit dem Eigenwert $l(l+1)\hbar^2$. Beide Komponenten enthalten aber Winkelanteile zu unterschiedlichem m_l bei gleichem m_j .

Der (Spin-) Operator $2\hat{s} = \hat{\sigma}$ kann mit Hilfe der Pauli'schen Spinmatrizen (2.5) dargestellt werden. Soll nun ψ Eigenfunktion zu \hat{j}_z sein, so muß gelten:

$$\hat{j}_z \psi = \begin{pmatrix} \hat{l}_z + \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \hat{l}_z - \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = m_j \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$$

d.h. ψ_1 und ψ_2 müssen Eigenfunktionen zu \hat{l}_z mit $m_j = m_l^1 + \frac{1}{2} = m_l^2 - \frac{1}{2}$ und $m_l^2 = m_l^1 + 1$ sein.

Wir zeigen jetzt, daß sich die Radialanteile von ψ nur um einen konstanten Faktor unterscheiden können. Dazu wird die Eigenschaft von ψ , Eigenfunktion von \hat{k} zu sein, verwendet.

$$\hat{k} \psi = (1 + \hat{\sigma} \hat{l}) \psi = -\psi \cdot k = \begin{pmatrix} 1 + \hat{l}_z & \hat{l}_x - i\hat{l}_y \\ \hat{l}_x + i\hat{l}_y & 1 - \hat{l}_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$$

Eine der beiden hieraus erhältlichen Gleichungen liefert z.B.

$$(1 + \hat{l}_z)\psi_1 + (\hat{l}_x - i\hat{l}_y)\psi_2 = -\psi_1 \cdot k \quad (2.17)$$

Der in der letzten Gleichung auf ψ_2 wirkende Operator ist gerade \hat{l}_- . Für diesen Operator gilt

$$\hat{l}_- Y_{l,m_l} = \sqrt{(l+m_l)(l-m_l+1)} \cdot Y_{l,m_l-1}$$

Anwendung von \hat{l}_- auf ψ_2 erzeugt also gerade die Winkelkomponente von ψ_1 und wir erhalten nach Herauskürzen der Kugelfunktion aus (2.17)

$$-(k + m_l + 1) \cdot f_1 = \sqrt{(l+m_l)(l-m_l+1)} \cdot f_2 \quad (2.18)$$

Die nichtrelativistischen Eigenfunktionen eines Elektrons im Zentralfeld lassen sich demnach in der Form

$$\psi = f(r) \cdot \chi(\theta, \phi)$$

mit

$$\chi = \begin{pmatrix} c_1 Y_{l, m_l} \\ c_2 Y_{l, m_l+1} \end{pmatrix}$$

schreiben. Die beiden Koeffizienten c_1, c_2 sind durch die Bedingung $\sum_i c_i^* c_i = 1$ und Gl. (2.18) gegeben.

Vierkomponentige Spinoren Muß man in der nichtrelativistischen Theorie bei Berücksichtigung des Elektronenspins die Zustandsfunktionen als zweikomponentige Spinoren ansetzen, so benötigt man gemäß der Dirac-Gleichung vierkomponentige Funktionen⁷. Analog zum Vorgehen in Abschnitt 2.3 setzt man daher eine simultane Eigenfunktion zu $\hat{H}^D, \hat{j}^2, \hat{j}_z$ und \hat{k} in der Form⁸

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g(r) \cdot \chi_{j, m_j}^\pm(\theta, \phi) \\ i f(r) \cdot \chi_{j, m_j}^\mp(\theta, \phi) \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

mit

$$\chi_{j, m_j}^\pm = \begin{pmatrix} c_1^\pm \cdot Y_{j \mp 1/2, m_j - 1/2} \\ c_2^\pm \cdot Y_{j \mp 1/2, m_j + 1/2} \end{pmatrix}$$

an, wobei der obere Index „+“ zum umgekehrten k -Wert gehört wie „-“, d.h.

$$(1 + \hat{\sigma} \hat{l}) \psi_\pm = \mp \psi_\pm \cdot k$$

Der Operator \hat{k} ist im vierkomponentigen Fall durch den Ausdruck

$$\hat{k} = \hat{\beta}(1 + \hat{\sigma} \hat{l})$$

gegeben.

⁷Die Dirac-Gleichung kann aber auf eine 2-komponentige Form transformiert werden. Die Zahl der Komponenten der Wellenfunktion sagt zunächst nichts über den Spin des Teilchens aus, sondern höchstens die Zahl der Komponenten, die mindestens nach einer Transformation erhalten bleiben. Allgemein muß man das Transformationsverhalten der Gleichung unter Drehungen untersuchen.

⁸Bezüglich der Benennung von oberer und unterer Komponente existiert in der Literatur keine gute Übereinstimmung. Angeblich steht g für „groß“ oder „grob“, während f = „fine“ bedeuten soll. Andere Autoren wählen f für die obere Komponente, g für die untere, wohl wegen der Folge im Alphabet. Da die QZ k außerdem je nach Autor mit unterschiedlichem Vorzeichen definiert ist, muß man beim Vergleichen von Formeln in unterschiedlichen Texten Vorsicht walten lassen.

Der Dirac-Hamiltonian in Polarkoordinaten Um die Dirac-Gleichung

$$(\hat{H}^D - E_i) \cdot \psi_i = 0 \quad (2.20)$$

mit dem Ansatz (2.19) lösen zu können, ist es zweckmäßig, \hat{H}^D in Polarkoordinaten auszudrücken. Hierzu ist die folgende Beziehung sehr nützlich ⁹:

$$\begin{aligned} \vec{r} \times (\vec{r} \times \vec{\nabla}) &= \vec{e}_i \epsilon_{ijk} r_j (\vec{r} \times \vec{\nabla})_k \\ &= \vec{e}_i \epsilon_{ijk} r_j \epsilon_{klm} r_l \nabla_m \\ &= \vec{e}_i (\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) \cdot r_j r_l \nabla_m \\ &= \vec{e}_i r_j (r_i \nabla_j - r_j \nabla_i) \\ &= \vec{r} (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) - r^2 \vec{\nabla} \end{aligned}$$

Man kann daher den Operator $\vec{\nabla}$ in einen radialen und einen angularen Teil aufspalten.

$$\vec{\nabla} = \frac{1}{r^2} \left[\vec{r} (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) - \vec{r} \times (\vec{r} \times \vec{\nabla}) \right] \quad (2.21)$$

Wird berücksichtigt, daß ¹⁰

$$\frac{1}{r} \vec{r} \cdot \vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial r}, \quad \vec{r} \times \vec{\nabla} = i \hat{\boldsymbol{l}}$$

so gilt

$$\hat{\boldsymbol{\alpha}} \hat{\boldsymbol{p}} = \frac{-i}{r} \hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \vec{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \hat{\boldsymbol{\alpha}} (\vec{r} \times \hat{\boldsymbol{l}})$$

Verwendet man außerdem die wichtige Beziehung

$$(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \vec{A})(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \vec{B}) = \vec{A} \cdot \vec{B} + i \hat{\boldsymbol{\sigma}} (\vec{A} \times \vec{B}) \quad (2.22)$$

mit $\vec{A} = \vec{r}$, $\vec{B} = \hat{\boldsymbol{l}}$ und $\vec{r} \cdot \hat{\boldsymbol{l}} = 0$, so wird

$$\hat{H}^D = c^2 \hat{\beta} - \frac{ic}{r} \hat{\alpha}_0 (\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \vec{r}) \cdot \left[\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} (\hat{\beta} \hat{k} - 1) \right] + V(r)$$

mit

$$\hat{\alpha}_0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

⁹Wir verwenden hier die Regel, über doppelt auftauchende Indices automatisch zu summieren, ohne das Summenzeichen explizit hinzuschreiben

¹⁰Wegen $\partial_x = \partial_x r \partial_r = x/r \cdot \partial_r$ etc., d.h. $\partial_{r_i} = r_i/r \cdot \partial_r$, also $1/r \cdot \vec{r} \cdot \vec{\nabla} = \sum_i r_i/r \cdot \partial_{r_i} = \sum_i r_i^2/r^2 \cdot \partial_r = \partial_r$

erhalten. Die Operatoren $\hat{\sigma}$ und \hat{k} verstehen sich in diesem Zusammenhang ebenfalls aus 4x4-Matrizen aufgebaut, und zwar in der Form

$$\hat{\sigma}_{4 \times 4} = \hat{\sigma}_{2 \times 2} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

etc.. $\hat{\sigma}_{4 \times 4}$ sind die sog. Dirac-*Spin*-Matrizen. Für $\hat{\alpha}$ gilt übrigens

$$\hat{\alpha} = \hat{\sigma}_{2 \times 2} \otimes \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Welche der Formen für \hat{k} und $\hat{\sigma}$ verwendet wird, sollte aus dem Zusammenhang ersichtlich sein.

Die relativistischen Radialgleichungen Zur Lösung der Dirac-Gleichung (2.20) setzen wir hier den Ansatz (2.19) ein und erhalten nach einigem Umformen und Berücksichtigung von (2.12) und (2.13) ein System zweier gekoppelter Differentialgleichungen für die Radialfunktionen. In atomaren Einheiten lautet es

$$\frac{d}{dr} F - \frac{k}{r} \cdot F - \left(\frac{V - \varepsilon}{c} \right) \cdot G = 0 \quad (2.24)$$

$$\frac{d}{dr} G + \frac{k}{r} \cdot G + \left(\frac{V - \varepsilon}{c} - 2c \right) \cdot F = 0 \quad (2.25)$$

mit

$$G = r \cdot g$$

$$F = r \cdot f$$

$$\varepsilon = E - c^2$$

Für große Lichtgeschwindigkeiten $c \rightarrow \infty$ entsprechend $\alpha \rightarrow 0$ erhält man aus (2.25):

$$F \approx \frac{1}{2c} \left(\frac{dG}{dr} + \frac{k}{r} \cdot G \right) \quad (2.26)$$

Wegen des Faktors $1/c$ wird daher F auch die „kleinere Komponente“ genannt. Nichtsdestoweniger kann die „kleine“ Komponente in keinem Fall vernachlässigt werden, da man aus ihr die kinetische Energie berechnen muß. Zur relativen „Kleinheit“ von f siehe auch den nächsten Abschnitt. Wir werden hier die Termini „obere“ und „untere“ Komponente verwenden. Einsetzen von (2.26) in (2.24) liefert nach Multiplikation mit c :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{k(k+1)}{r^2} - 2(V - \varepsilon) \right] \cdot G \approx 0$$

was für $G = r \cdot R$ wegen $k(k+1) = l(l+1)$ genau der nichtrelativistischen Radialgleichung für ein Elektron im zentrosymmetrischen Feld mit der nichtrelativistischen Radialfunktion $R(r)$ entspricht.

Es ist möglich, das gekoppelte System von DGLen (2.24,2.25) für den Fall wasserstoffähnlicher Atome mit punktförmigen Kernen, d.h.

$$V(r) = -\frac{Q}{r}$$

exakt zu lösen. Die Vorgehensweise ist ähnlich wie bei der Lösung der nichtrelativistischen Radialgleichung für das Wasserstoffatom, d.h. zunächst werden die asymptotischen Lösungen für $r \rightarrow \infty$ bestimmt, die $\propto \exp(-\text{const.} \cdot r)$ sind. Im zweiten Schritt werden F und G als Produkt aus der asymptotischen Lösung und einer Potenzreihe angesetzt. Im Ergebnis erhält man nach einer längeren Rechnung (s.z.B. [67]):

$$g = \xi \sqrt{2 + \alpha^2 \varepsilon} e^{-\rho/N} \left(\frac{2\rho}{N} \right)^{\kappa-1} [-n_r F_1 + (N - k) F_2] \quad (2.27)$$

$$f = \xi \sqrt{-\alpha^2 \varepsilon} e^{-\rho/N} \left(\frac{2\rho}{N} \right)^{\kappa-1} [n_r F_1 + (N - k) F_2] \quad (2.28)$$

mit

$$\rho = Q r$$

$$n = \text{Haupt-QZ}$$

$$n_r = n - |k| = \text{Radial-QZ}$$

$$\kappa = \sqrt{k^2 - Q^2 \alpha^2}$$

$$N = \sqrt{(n_r + \kappa)^2 + Q^2 \alpha^2} = \text{Scheinbare Haupt-QZ}$$

$$\xi = -\sqrt{\frac{\Gamma(2\kappa + n_r + 1)}{4N(N - k) \Gamma^2(2\kappa + 1) n_r!}} \left(\frac{2Q}{N} \right)^{3/2} = \text{Normierungskonstante}$$

Γ ist die Gamma-Funktion, für ganzzahlige n gilt $\Gamma(n+1) = n!$, und F ist die konfluente Hypergeometrische Funktion

$$F_1 = F(-n_r + 1, 2\kappa + 1, \rho/N)$$

$$F_2 = F(-n_r, 2\kappa + 1, \rho/N)$$

$$F(a, b, x) = 1 + \frac{a}{b \cdot 1!} x + \frac{a(a+1)}{b(b+1) \cdot 2!} x^2 + \dots$$

Die Energieeigenwerte sind

$$\varepsilon_{nk} = \alpha^{-2} \left(\frac{n_r + \kappa}{N} - 1 \right) = \alpha^{-2} \left(\sqrt{1 - \frac{(Q\alpha)^2}{N^2}} - 1 \right)$$

Die Winkelfunktionen sind üblicherweise so normiert, daß die Integration über die Winkel gerade Eins ergibt. Die Normierung der Radialfunktionen muß daher so gewählt sein, daß

$$\int_0^\infty dr \cdot r^2 (g^2 + f^2) = 1$$

gilt. Für $c \rightarrow \infty$, d.h. $\alpha^2 \varepsilon \rightarrow 0$, $N \rightarrow n$, $\kappa \rightarrow |k|$ geht die untere „kleine“ Komponente $f(r)$ gegen Null und für die obere $g(r)$ erhält man die nichtrelativistische Lösungen. Wir werden in Abschnitt 3.4 eine Reihenentwicklung für die Energie ε nach Potenzen von $\alpha^2 = c^{-2}$ angeben. Der führende Term ist dabei $\varepsilon^{(0)} = -Q^2/2n^2$, das wohlbekannte nichtrelativistische Resultat für wasserstoffähnliche Atome. Explizite Formeln sowie Reihenentwicklungen in Potenzen von α für einige der Dirac-Eigenfunktionen werden wir im Folgenden angeben.

2.4 Vergleich von exakten und störungstheoretischen relativistischen Dichteänderungen bei Eielektronatomen

In [67] sind explizite Formeln für (2.27,2.28) für $n = 1$ und $n = 2$, d.h. für die $1s_{1/2}$ - und $2s_{1/2}$ - sowie $2p_{1/2}$ - und $2p_{3/2}$ -Zustände wasserstoffähnlicher Systeme angegeben. Unter Verwendung der Abkürzungen

$$\begin{aligned} \kappa_1 &= \sqrt{1 - Q^2 \alpha^2} \quad ; \quad \kappa_2 = \sqrt{4 - Q^2 \alpha^2} \\ N_1 &= 1 \quad ; \quad N_2 = \sqrt{2(1 + \kappa_1)} \quad ; \quad N_3 = 2 \\ \rho_i &= \frac{2Qr}{N_i} \\ w_1 &= \left(1 + \frac{Q^2 \alpha^2}{\kappa_1} \right)^{-1/2} \quad ; \quad w_2 = \left(1 + \frac{Q^2 \alpha^2}{(1 + \kappa_1)^2} \right)^{-1/2} \quad ; \quad w_3 = \left(1 + \frac{Q^2 \alpha^2}{\kappa_2^2} \right)^{-1/2} \end{aligned}$$

erhält man

- $1s_{1/2}$:

$$g = (2Q)^{3/2} \sqrt{\frac{1+w_1}{2\Gamma(2\kappa_1+1)}} e^{-\frac{1}{2}\rho_1} \rho_1^{\kappa_1-1}$$

$$f = -\sqrt{\frac{1-w_1}{1+w_1}} g$$

- $2s_{1/2}$:

$$g = \left(\frac{2Q}{N_2}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{2\kappa_1+1}{\Gamma(2\kappa_1+1)}} \sqrt{\frac{1+w_2}{4N_2(N_2+1)}} e^{-\frac{1}{2}\rho_2} \left[N_2 \rho_2^{\kappa_1-1} - \frac{N_2+1}{2\kappa_1+1} \rho_2^{\kappa_1} \right]$$

$$f = -\sqrt{\frac{1-w_2}{1+w_2}} \frac{(2\kappa_1+1)(N_2+2) - (N_2+1)\rho_2}{(2\kappa_1+1)N_2 - (N_2+1)\rho_2} g$$

- $2p_{1/2}$:

$$g = \left(\frac{2Q}{N_2}\right)^{3/2} \sqrt{\frac{2\kappa_1+1}{\Gamma(2\kappa_1+1)}} \sqrt{\frac{1+w_2}{4N_2(N_2-1)}} e^{-\frac{1}{2}\rho_2} \left[(N_2-2)\rho_2^{\kappa_1-1} - \frac{N_2-1}{2\kappa_1+1} \rho_2^{\kappa_1} \right]$$

$$f = -\sqrt{\frac{1-w_2}{1+w_2}} \frac{(2\kappa_1+1)N_2 - (N_2-1)\rho_2}{(2\kappa_1+1)(N_2-2) - (N_2-1)\rho_2} g$$

- $2p_{3/2}$:

$$g = Q^{3/2} \sqrt{\frac{1+w_3}{2\Gamma(2\kappa_2+1)}} e^{-\frac{1}{2}\rho_3} \rho_3^{\kappa_2-1}$$

$$f = -\sqrt{\frac{1-w_3}{1+w_3}} g$$

Alle Orbitale sind am Ursprung singular, wobei die Singularität bei kleinen Q aber nur schwach ausgeprägt ist. $j = 1/2$ -, d.h. $s_{1/2}$ - und $p_{1/2}$ -Orbitale divergieren am Kern sogar. Wie wir im Folgenden sehen werden, ergibt sich in niedrigster Ordnung in α^2 ein logarithmisches Glied, welches für die Divergenz verantwortlich ist. Weiterhin gilt für die Zustände mit $k < 0$ und jeweils kleinstmöglichem n , d.h. $1s_{1/2}$, $2p_{3/2}$, $3d_{5/2}$ etc., daß die untere Komponente f sich von der oberen g nur um einen Faktor unterscheidet. Bei allen anderen Orbitalen hängt das Verhältnis der beiden Komponenten auch von r ab, so daß f bei Schweratomen und/oder in Kernnähe oder bei hohen Geschwindigkeiten einen großen Beitrag zum Orbital liefert. Nach [68] ist für s-Orbitale f^2/g^2 von der Größenordnung $\alpha^2 Q^2 / (2n)^2$, so daß beim Hg^{79+} ($Q = 80$) das Verhältnis von „kleiner“ zu „großer“

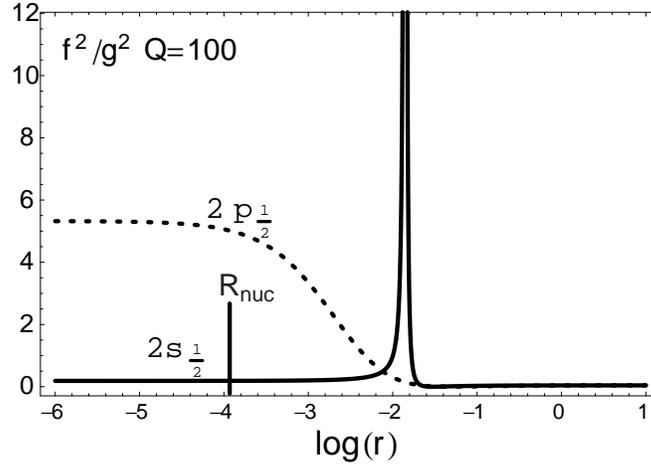


Abbildung 2.1: Verhältnis der Quadrate von unterer („kleiner“) zu oberer („großer“) Radialkomponente für die $2s_{1/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Zustände von wasserstoffähnlichen Atomen mit der Kernladung $Q = 100$ (Fm). Der Kernradius des Fm ($MZ=257$) sollte etwa $1.4 \cdot 10^{-4}$ bohr betragen. Es ist f^2/g^2 gegen $\log_{10}(r/\text{bohr})$ aufgetragen. Wie man sieht, ist für $2p_{1/2}$ in Kernnähe $f \approx 2.3 \cdot g$. Der Pol in der Graphik für $2s_{1/2}$ kommt durch den radialen Knoten der oberen Komponente zustande.

Komponente etwa $0.3/n$ beträgt. Für sehr kleine r , d.h. in Kernnähe, ist die untere Komponente von Orbitalen mit $k > 0$ immer erheblich größer als die obere Komponente. Die Dirac-Funktionen, die für einen punktförmigen Kern hergeleitet wurden, entsprechen bis ganz dicht an die Kernoberfläche heran in sehr guter Näherung den Dirac-Funktionen für ein System mit realistischem ausgedehntem Kern [69]. In Abb. 2.1 sind für $Q = 100$ für $2s_{1/2}$ und $2p_{1/2}$ das Verhältnis der Quadrate von unterer und oberer Komponente gegen $\log r$ aufgetragen. Wie man sieht, ist in Kernnähe bei $2p_{1/2}$ die untere Komponente etwa doppelt so groß ($\approx \sqrt{5.3} \times$) wie die obere. Der Kernradius in Abb. 2.1 wurde an Hand der experimentell bestimmten Näherung

$$R_{\text{nuc}} = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ \AA} \cdot \sqrt[3]{MZ} \quad (2.29)$$

abgeschätzt. MZ ist die Massenzahl des Atomkerns, bei $Q = 100$ (Fm) beträgt diese 257 und es ergibt sich ein Kernradius von etwa $7.6 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$.

Die Dirac-Orbital-Dichten des Wasserstoffatoms haben keine radialen und angularen Knoten mehr, da die vorhandenen Knoten der oberen und unteren Komponenten nie an der gleichen Stelle auftreten. Die Orientierung der (reellen) p-Orbitale ist wesentlich weniger stark ausgeprägt als im nichtrelativistischen Fall [70, 71].

Wir geben hier für die aufgelisteten Orbitale für g und $c \cdot f$ Reihenentwicklungen bis zur Ordnung $\alpha^2 = c^{-2}$ an. In den Reihenentwicklungen treten nur Terme mit geradzahligem Exponenten von α auf. Wir wollen uns aber wegen der später folgenden DPT-Entwicklung von Dirac-Orbitalen, die sich an der Kutzelnigg'schen Vorgehensweise orientiert, dessen Nomenklatur anschließen und sozusagen α , nicht α^2 als Störparameter indizieren. Für das $1s_{1/2}$ -Orbital ist von Kutzelnigg in [72] eine Reihenentwicklung angegeben worden, die sich wegen einer anderen Normierung allerdings geringfügig von der unseren unterscheidet.

$$\begin{aligned} g &= g^{(0)} + \alpha^2 g^{(2)} + \dots \\ f &= \alpha f^{(0)} + \alpha^3 f^{(2)} + \dots \\ \rho(r) &= f^2 + g^2 = \rho^{(0)} + \alpha^2 \rho^{(2)} + \dots \end{aligned}$$

Die von uns gewählte Normierung ist dabei die gleiche wie später bei der DPT-Entwicklung:

$$\begin{aligned} \langle \rho \rangle &= \int_0^\infty dr \cdot r^2 (g^2 + f^2) = 1 \\ \langle \rho^{(0)} \rangle &= \int_0^\infty dr \cdot r^2 g^{(0)2} = 1 \end{aligned}$$

d.h. ¹¹

$$\begin{aligned} \langle \rho^{(2)} \rangle &= \int_0^\infty dr \cdot r^2 (2g^{(0)}g^{(2)} + f^{(0)}f^{(0)})\alpha^2 + O(\alpha^4) = 0 \\ &\dots \text{ etc.} \end{aligned}$$

¹¹Bei Kutzelnigg [72] wurde $\int_0^\infty dr \cdot r^2 (g^{(0)}g^{(2)}) = 0$, die sog. „intermediate normalization for the large component“, gewählt.

Wir erhalten in dieser Normierung:

$$\begin{aligned}
 g_{1s_{1/2}} &= 2Q^{3/2}e^{-Qr} \left[1 - \frac{Q^2\alpha^2}{2} (\ln(2Qr) + \tilde{\gamma} - 5/4) \right] + O(\alpha^4) \\
 f_{1s_{1/2}} &= \alpha Q^{5/2}e^{-Qr} \left[1 - \frac{Q^2\alpha^2}{2} (\ln(2Qr) + \tilde{\gamma} - 7/4) \right] + O(\alpha^5) \\
 g_{2s_{1/2}} &= \frac{Q^{3/2}}{2\sqrt{2}}e^{-\frac{Q}{2}r} \left[(Qr - 2) \right. \\
 &\quad \left. - \frac{Q^2\alpha^2}{32} (Qr(2Qr + 16\tilde{\gamma} - 43) + 16(Qr - 2) \ln(Qr) - 32\tilde{\gamma} + 46) \right] + O(\alpha^4) \\
 f_{2s_{1/2}} &= \alpha \frac{Q^{5/2}}{8\sqrt{2}}e^{-\frac{Q}{2}r} \left[(Qr - 4) \right. \\
 &\quad \left. - \frac{Q^2\alpha^2}{32} (Qr(2Qr + 16\tilde{\gamma} - 53) + 16(Qr - 4) \ln(Qr) - 64\tilde{\gamma} + 124) \right] + O(\alpha^5) \\
 g_{2p_{1/2}} &= \frac{Q^{3/2}}{2\sqrt{6}}e^{-\frac{Q}{2}r} \left[Qr \right. \\
 &\quad \left. - \frac{Q^2\alpha^2}{96} (Qr(6Qr + 48\tilde{\gamma} - 109) + 48Qr \ln(Qr) - 72) \right] + O(\alpha^4) \\
 f_{2p_{1/2}} &= \alpha \frac{Q^{5/2}}{8\sqrt{6}}e^{-\frac{Q}{2}r} \left[(Qr - 6) \right. \\
 &\quad \left. - \frac{Q^2\alpha^2}{96} (Qr(6Qr + 48\tilde{\gamma} - 163) + 48(Qr - 6) \ln(Qr) - 288\tilde{\gamma} + 570) \right] + O(\alpha^5) \\
 g_{2p_{3/2}} &= \frac{Q^{3/2}}{2\sqrt{6}}e^{-\frac{Q}{2}r} Qr \left[1 - \frac{Q^2\alpha^2}{96} (24 \ln(Qr) + 24\tilde{\gamma} - 47) \right] + O(\alpha^4) \\
 f_{2p_{3/2}} &= \alpha \frac{Q^{5/2}}{8\sqrt{6}}e^{-\frac{Q}{2}r} Qr \left[1 - \frac{Q^2\alpha^2}{96} (24 \ln(Qr) + 24\tilde{\gamma} - 53) \right] + O(\alpha^5)
 \end{aligned}$$

$\tilde{\gamma}$ ist dabei die Euler-Mascheroni-Konstante, $\tilde{\gamma} \approx 0.57721$. Sie entstammt den Reihenentwicklungen der Normierungskonstanten nach Potenzen von α^2 . Für das 1s-Orbital gilt:

$$\begin{aligned}
 \int dr \cdot r^2 \alpha f_{1s}^{(0)} \alpha f_{1s}^{(0)} &= \alpha^2 Q^2 / 4 \\
 \int dr \cdot r^2 g_{1s}^{(0)} \alpha^2 g_{1s}^{(2)} &= -\alpha^2 Q^2 / 8
 \end{aligned}$$

und wir erhalten genau die bei Kutzelnigg angegebene $g_{1s}^{(2)}$ -Funktion für das 1s-Orbital, wenn wir zu unserem $g_{1s}^{(2)}$ das $\alpha^2 Q^2 / 8$ -fache von $g_{1s}^{(0)}$ zuaddieren, um die dort gewählte Normierungsbedingung $\langle g^{(0)} g^{(2)} \rangle = 0$ zu erfüllen.

Es ist einmal interessant, die störungstheoretische relativistische Dichteänderung nach unterschiedlichen Störtheorien in verschiedenen Bildern miteinander zu vergleichen. Dabei

entsprechen die oben angeführten Entwicklungen den Ergebnissen der „Direkten Störungstheorie“ (**DPT**), vgl. hierzu Abschnitt 2.7.3. Vielfach wird aber zur Berechnung relativistischer Effekte die 2-komponentige Störungstheorie mit dem singulären Pauli-Operator verwendet (**PPT**). Von Moss wurden die Radialanteile der resultierenden PPT-Störfunktionen erster Ordnung explizit berechnet [73, 74]. Analog zu den Dirac-Funktionen unterscheiden sich die beiden Komponenten der 2-komponentigen PPT-Wellenfunktionen nur im Winkelanteil, die ebenfalls durch die Symmetrie vollständig festgelegt werden können. Wir wollen den Radialanteil in PPT mit $h(r) = h^{(0)} + \alpha^2 h^{(2)} + \dots$ bezeichnen.

Die PPT ergibt in höherer als erster Ordnung divergierende relativistische Energiebeiträge, z.B. ist in zweiter Ordnung (d.h. $O(\alpha^4)$)

$$\varepsilon^{(4)}/Q^4\alpha^4 = \lim_{x \rightarrow 0} \left[\underbrace{\langle \psi^{(0)} | H^{(4)} | \psi^{(0)} \rangle}_{=1/16+1/(8x)-(1/4)\ln(2\tilde{\gamma}x)} + \underbrace{\langle \psi^{(0)} | H^{(2)} - E^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle}_{=-1/8-1/(8x)+(1/4)\ln(2\tilde{\gamma}x)} \right] = -\frac{1}{16}$$

wobei Moss zeigen konnte, daß sich die divergierenden Anteile in beiden Termen wie oben ersichtlich *exakt* gegeneinander wegheben. Dabei gibt Moss in [74] Störfunktionen $\tilde{\psi}^{(2)}$ an, die nicht orthogonal zu $\psi^{(0)}$ sind. Die Störgleichung erster Ordnung kann in der Form

$$\begin{aligned} (H^{(2)} - E^{(2)})\psi^{(0)} + (H^{(0)} - E^{(0)})\psi^{(2)} &= 0 \\ \psi^{(2)} &= (\tilde{\psi}^{(2)} + b\psi^{(0)}) \end{aligned}$$

geschrieben werden. Dabei ist $\psi^{(2)}$ immer bis auf einen additiven Anteil $b\psi^{(0)}$ unbestimmt. Wir können b so wählen, daß $\langle \psi^{(0)} | \psi^{(2)} \rangle = 0$ erfüllt ist, d.h.

$$b = -\langle \psi^{(0)} | \psi^{(2)} \rangle$$

In dieser Normierung lauten die Radialanteile der PPT-Störfunktionen erster Ordnung in α^2 nach Moss:

$$\begin{aligned} h_{1s_{1/2}}^{(2)} &= -Q^{3/2}e^{-Qr} \left[\ln(2Qr) + \tilde{\gamma} - 1 - \frac{1}{2Qr} \right] Q^2 \\ h_{2s_{1/2}}^{(2)} &= -\frac{Q^{3/2}}{32\sqrt{2}}e^{-\frac{Q}{2}r} \left[Qr(Qr + 8\tilde{\gamma} - 21) - 16\tilde{\gamma} + 18 + \frac{8}{Qr} \right] Q^2 \\ h_{2p_{1/2}}^{(2)} &= -\frac{Q^{3/2}}{96\sqrt{6}}e^{-\frac{Q}{2}r} [Qr(3Qr + 24\tilde{\gamma} - 53) + 24Qr \ln(Qr) - 48] Q^2 \\ h_{2p_{3/2}}^{(2)} &= -\frac{Q^{3/2}}{48\sqrt{6}}e^{-\frac{Q}{2}r} [Qr(6\tilde{\gamma} - 11) + 6Qr \ln(Qr) - 6] Q^2 \end{aligned}$$

Die aus den Reihenentwicklungen folgenden Elektronendichten in PPT- und DPT-Näherung sind im Folgenden zum Vergleich einander gegenübergestellt:

$$\begin{aligned}
 \rho_{1s_{1/2}}^{\text{DPT}} &= 4Q^3 e^{-2Qr} \left[1 - Q^2 \alpha^2 \left(\ln(2Qr) + \tilde{\gamma} - \frac{3}{2} \right) \right] + O(\alpha^4) \\
 \rho_{2s_{1/2}}^{\text{DPT}} &= \frac{1}{8} Q^3 e^{-Qr} \left[(Qr - 2)^2 \right. \\
 &\quad \left. - \frac{Q^2 \alpha^2}{8} \left((Qr - 2) \left(Qr(Qr + 8\tilde{\gamma} - 21) - \frac{1}{2} \right) - 16\tilde{\gamma} + 23 + 8(Qr - 2) \ln(Qr) \right) \right. \\
 &\quad \left. - \frac{(Qr - 4)^2}{2} \right] + O(\alpha^4) \\
 \rho_{2p_{1/2}}^{\text{DPT}} &= \frac{1}{24} Q^3 e^{-Qr} \left[(Qr)^2 - \frac{Q^2 \alpha^2}{24} \left(24(Qr)^2 \ln(Qr) + Qr[Qr(3Qr + 24\tilde{\gamma} - 56) - 18] \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - 54 \right) \right] + O(\alpha^4) \\
 \rho_{2p_{3/2}}^{\text{DPT}} &= \frac{1}{24} Q^3 e^{-Qr} (Qr)^2 \left[1 - \frac{Q^2 \alpha^2}{24} (12 \ln(Qr) + 12\tilde{\gamma} - 25) \right] + O(\alpha^4) \\
 \\
 \rho_{1s_{1/2}}^{\text{PPT}} &= 4Q^3 e^{-2Qr} \left[1 - Q^2 \alpha^2 \left(\ln(2Qr) + \tilde{\gamma} - 1 - \frac{1}{2Qr} \right) \right] + O(\alpha^4) \\
 \rho_{2s_{1/2}}^{\text{PPT}} &= \frac{1}{8} Q^3 e^{-Qr} \left[(Qr - 2)^2 \right. \\
 &\quad \left. - \frac{Q^2 \alpha^2}{8} (Qr - 2) \left(Qr(Qr + 8\tilde{\gamma} - 21) - 16\tilde{\gamma} + 18 + 8(Qr - 2) \ln(Qr) + \frac{8}{Qr} \right) \right] \\
 &\quad + O(\alpha^4) \\
 \rho_{2p_{1/2}}^{\text{PPT}} &= \frac{1}{24} Q^3 e^{-Qr} \left[(Qr)^2 - \frac{Q^2 \alpha^2}{24} \left(24(Qr)^2 \ln(Qr) + Qr[Qr(3Qr + 24\tilde{\gamma} - 53) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - 48] \right) \right] + O(\alpha^4) \\
 \rho_{2p_{3/2}}^{\text{PPT}} &= \frac{1}{24} Q^3 e^{-Qr} (Qr)^2 \left[1 - \frac{Q^2 \alpha^2}{24} \left(12 \ln(Qr) + 12\tilde{\gamma} - 22 - \frac{12}{Qr} \right) \right] + O(\alpha^4)
 \end{aligned}$$

Wir haben in Abb. 2.2 auf der nächsten Seite die exakten und störungstheoretischen Änderungen der Elektronendichten von Wasserstoff-AOs mit $Q = 1$ und $Q = 100$ graphisch aufgetragen. Man erkennt, daß im Schrödinger-Pauli-Bild für Orbitale mit negativer QZ k , d.h. $s_{1/2}$ und $p_{3/2}$, die Elektronendichte näher am Kern sitzt als im Dirac-Bild. Entsprechend gilt für die Radien-Erwartungswerte $\langle r \rangle_{\text{Pauli}} < \langle r \rangle_{\text{Dirac}}$ [75]. Umgekehrt ist bei $k > 0$ im Dirac-Bild die Elektronendichte näher am Kern, was wir auch an den Abb. für

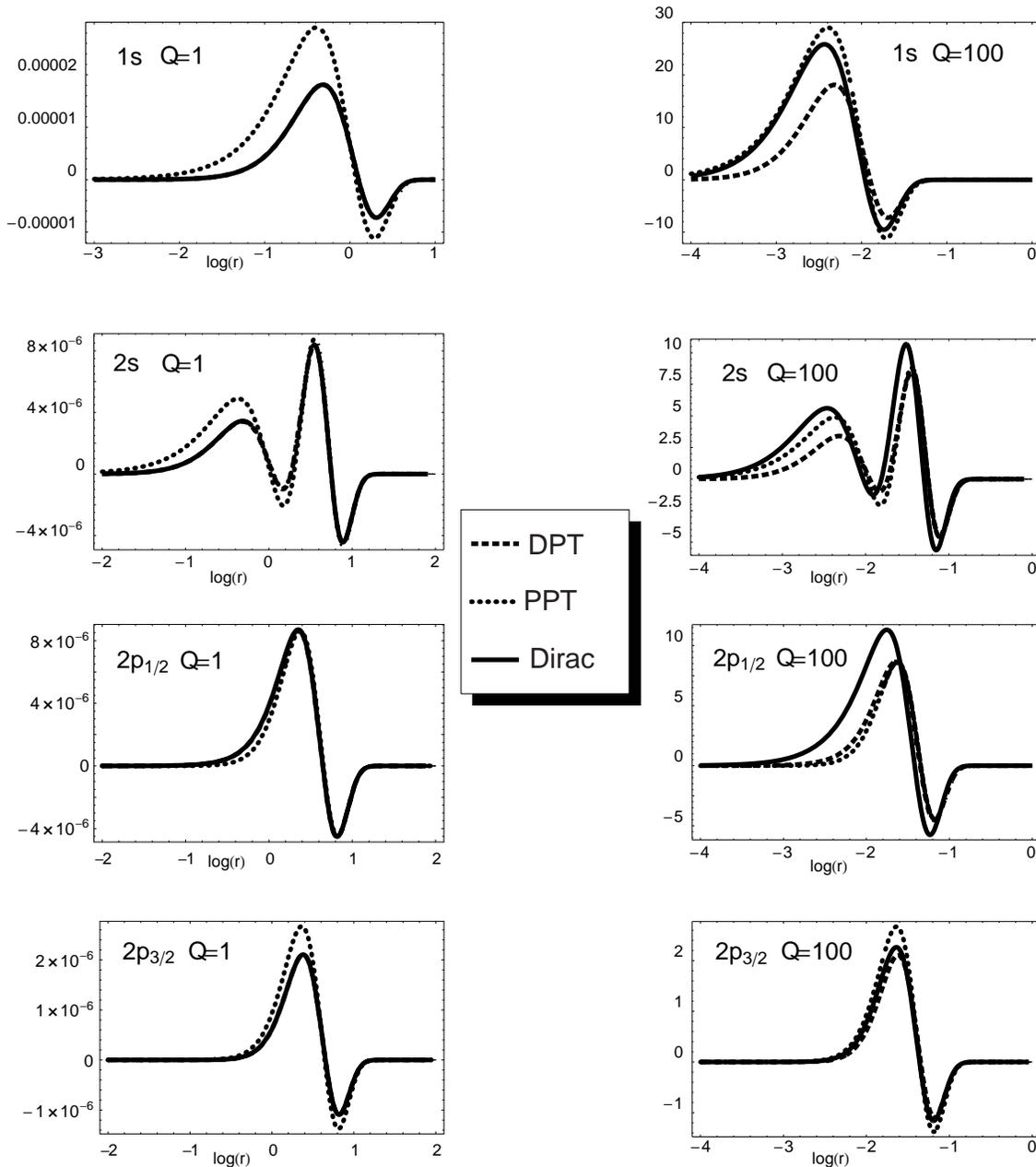


Abbildung 2.2: Relativistische Differenzdichten einiger Zustände wasserstoffähnlicher Atome mit der Kernladung $Q = 1$ (linke Spalte) und $Q = 100$ (rechte Spalte) nach der Dirac-Gleichung (Dirac), DPT der Ordnung α^2 (DPT) und nach Pauli-Störungstheorie $O(\alpha^2)$ (PPT). Es ist $r^2 \Delta^{\text{rel}} \rho(r)$ [e/bohr] gegen $\log_{10}(r/\text{bohr})$ aufgetragen.

$p_{1/2}$ -Orbitaldichten sehen können. An Hand der Formeln für die relativistische Dichteänderung niederster Ordnung kann man erkennen, daß bei den s-Orbitalen die PPT-Dichten im Gegensatz zur den DPT-Dichten noch Terme mit $1/r$ enthalten, was für ein ausgeprägteres singuläres Verhalten sorgt. Die p-Orbitaldichten enthalten in beiden störungstheoretischen Bildern vergleichbare (schwache) Singularitäten vom Typ $(Qr)^2 \ln(Qr)$. Die logarithmische Divergenz der $p_{1/2}$ -Orbitale am Kern macht sich erst in der nächsthöheren Ordnung bemerkbar. Offenbar ist die Dichteänderung niedrigster Ordnung (zumindest bei DPT) stets schwächer als die vollständige relativistische Dichteänderung, was wegen der zunehmenden Bedeutung höherer Ordnungen bei steigender Kernladung für $Q = 100$ erheblich ausgeprägter ist als bei $Q = 1$.

2.5 Berechnung von Mehrelektronenatomen: Dirac-Hartree-Fock- und Dirac-Kohn-Sham-Methoden

In kompakter Schreibweise lautet das 2×2 -System relativistischer Eielektronen-Radialgleichungen (2.24,2.25)

$$\frac{d}{dr} \begin{pmatrix} G_i \\ F_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{k}{r} & -\left(\frac{V(r)-\varepsilon_i}{c} - 2c\right) \\ \left(\frac{V(r)-\varepsilon_i}{c}\right) & \frac{k}{r} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_i \\ F_i \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

In Dirac-Hartree-Fock- (**DHF**-) Näherung verwendet man für ein System von N Elektronen ein gekoppeltes System von N DGLen vom Typ (2.30), wobei analog zu Abschnitt 1.2 das Potential V als das effektive HF-Potential V_{eff} aufgefaßt wird. Es gilt für die hier 4-komponentigen Orbitale ψ_i

$$\begin{aligned} \psi_i(\vec{r}) \cdot V_{\text{eff}}(\vec{r}) &= -\frac{Q}{r} \psi_i \\ &+ \sum_j \int \psi_j^*(\vec{r}') \cdot \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot \psi_i(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') \cdot d^3\vec{r}' \\ &- \sum_j \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \psi_j^*(\vec{r}') \cdot \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \cdot \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) \cdot d^3\vec{r}' \end{aligned} \quad (2.31)$$

Die Elektronendichte ist in der üblichen Weise durch Aufsummieren der Orbitalbetragsquadrate gegeben:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j \psi_j^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) \quad (2.32)$$

Hierbei ist $\psi_j^* \psi_j$ als Skalarprodukt der 4-komponentigen Dirac-Spinoren zu verstehen. Im Rahmen der Dirac-Kohn-Sham- (**DKS**-) Methode wird der dritte Term in (2.31) durch das ExCor-Potential V_{XC} der KS-Theorie ersetzt, z.B. in HFS-Näherung durch den Slaterschen Austauschterm. Für ein atomares N -Elektronenproblem mit sphärisch symmetrischem V_{eff} erhalten wir für das Produkt $r \cdot V$:

$$\begin{aligned} r \cdot V(r) = & -Z \\ & + \int_0^r 4\pi r'^2 \rho(r') \cdot dr' + r \cdot \int_r^\infty 4\pi r' \rho(r') \cdot dr' \\ & - r \cdot \alpha_X \cdot \left(\frac{81}{8\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \end{aligned} \quad (2.33)$$

Während (2.31) die potentielle Energie eines Elektrons im Feld des Kerns und der restlichen anderen Elektronen darstellt, und daher für große r das Produkt $r \cdot V$ gegen $N - Q - 1$ geht, ist der Grenzwert von (2.33) für große r gleich $N - Q$. Man folgt daher bei HFS-Atomrechnungen oft einem Vorschlag von Latter [76] und setzt $r \cdot V$ für größere r gleich $N - Q - 1$, ab dem es zuerst diesen Wert annimmt (sog. Latter-Coulomb-tail correction).

Die DHF- bzw. DKS-Gleichungen können für Atome wie die nichtrelativistischen Analoga auf einem Gitter von größenordnungsmäßig wenigen hundert bis 1000 Punkten numerisch integriert werden [66, 77–80]. Dies hat den enormen Vorteil, daß man keine Näherungen bzgl. einer Basisentwicklung zu machen braucht. Bei einer ausreichenden Zahl von Punkten kann so i.d.R. das HF-Limit erreicht werden. Wir werden bei der Diskussion von Dirac-Methoden für Moleküle noch sehen, daß die Wahl der Basis ein sehr problematischer Punkt in relativistischen Molekülrechnungen sein kann.

Das zum ADF-Programmpaket gehörende numerische Dirac-HFS-Programm DIRAC [81], mit dem die in ADF-Molekülrechnungen benötigten relativistischen Frozen-Core-Potentiale berechnet werden können, arbeitet auf der Grundlage dieses Ansatzes. Die meisten Atomrechnungen in Kapitel 3 wurden ebenfalls mit diesem Programm durchgeführt. Der Rechengang ist in etwa folgender: Man hat für jedes Orbital zwei gekoppelte Differentialgleichungen vom Typ (2.30), die nach Standardverfahren numerisch integriert werden können. Die Bestimmung der Start-Orbitale erfolgt dabei über die Angabe von Start-Orbitalenergien (z.B. nach den Slaterschen Regeln oder aus anderen Rechnungen ermittelt), andere Programme verwenden auch Modellpotentiale, z.B. nach dem Thomas-Fermi-Modell.

- Um der Rechnung mehr Stabilität zu verleihen, wird die neue Elektronendichte einer

Iteration aus einem gemittelten Wert der Elektronendichte der letzten Iteration, ρ^{old} , und der aus den neuen Orbitalen berechneten, ρ^{calc} , zusammengesetzt,

$$\rho^{new} = x \cdot \rho^{calc} + (1 - x) \cdot \rho^{old}$$

wobei x meist kleiner als 0.5 gewählt wird. Es beschleunigt die Konvergenz erheblich, wenn man mit einem variablen, pro Iteration optimal gewählten x arbeitet.

- Als neue Variable wird i.d.R. $y = \ln(r)$ eingeführt, um die kernnahen Bereiche stärker zu gewichten. In diesem Fall kann man in y -Einheiten äquidistante Schrittweiten verwenden.

Die Integration erfolgt in zwei Bereichen: einmal von innen nach außen bis zum klassischen Umkehrpunkt U , wo mit Potenzreihenansätzen für die Radialfunktionen gestartet wird, zum anderen vom „Unendlichen“ nach innen bis U . In letzterem Bereich werden Exponentialansätze verwendet.

- Die Iterationen gelten i.A. als beendet, wenn die Orbitalenergien ε für beide Bereiche mit der unteren Komponente F berechnete Werte liefern, die innerhalb der vorgegebenen Schranke übereinstimmen, und G im Punkt U stetig differenzierbar verläuft.

Berechnung von Erwartungswerten von r^n

Berücksichtigt man (2.32), so lassen sich Erwartungswerte von r^n durch

$$\langle r^n \rangle = \int_0^\infty r^n \cdot (F^2(r) + G^2(r)) dr \quad (2.34)$$

ausdrücken und durch numerische Integration in einfacher Weise berechnen. Wegen der Abbruchfehler der numerischen Integration am Ursprung und im „Unendlichen“ kann es bei großen negativen oder positiven Potenzen von r Probleme geben, bzw. die Berechnung solcher Erwartungswerte speziell angepaßte Gitter erfordern. Die in Atomprogrammen standardmäßig verwendeten Gitter sollten aber in jedem Fall in der Lage sein, die genaue Berechnung der Erwartungswerte für $n = 1$ und $n = -1$ zu gestatten. Diese Option wurde von uns in das Programm DIRAC implementiert und für Kapitel 3 verwendet.

2.6 Zweiteilchen-Korrekturen

Die Verwendung des instantanen Coulomb-Potentials $1/r_{12}$ für die Elektron-Elektron-WW zerstört die Lorentz-Invarianz der Dirac-Gleichung. Eine korrekte relativistische Gleichung für ein Mehrelektronensystem müßte aus der QED hergeleitet werden. Eine solche Gleichung ist leider bis heute nicht bekannt. Ebenfalls ist für ein Mehrelektronatom mit $N > 2$ auch keine korrekte speziell-relativistische Näherungslösung vorgestellt worden, die wirklich Lorentz-invariant ist (für Zwei-Elektronensysteme kann die Bethe-Salpeter-Gleichung verwendet werden). Von Breit stammt ein Vorschlag für die störungstheoretische Behandlung der Wechselwirkung zweier Elektronen, die deren endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit berücksichtigt [82, 83]. \hat{h}_{12}^B ist dabei die relativistische Ersetzung von $1/r_{12}$.

$$\hat{h}_{12}^B = \frac{1}{r_{12}} - \frac{\hat{\alpha}_1 \hat{\alpha}_2}{r_{12}} + \frac{1}{2r_{12}} \left[\hat{\alpha}_1 \hat{\alpha}_2 - \frac{(\hat{\alpha}_1 \vec{r}_{12})(\hat{\alpha}_2 \vec{r}_{12})}{r_{12}^2} \right] + O(\alpha^3) \quad (2.35)$$

Der erste Term ist dabei die klassische instantane Coulomb-WW, der zweite Term die sog. magnetische WW (Gaunt-Term), der dritte Anteil berücksichtigt die Retardierung, d.h. die endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit, des Coulombpotentials. Es ist heutzutage möglich, diesen Operator auf der Basis der QED mit Hilfe störungstheoretischer Argumente herzuleiten, die die Emission virtueller Photonen des einen Elektrons und deren Absorption durch das andere Elektron berücksichtigt. Dabei erscheint (2.35) als der führende frequenzunabhängige Anteil einer Entwicklung um $\omega = 0$ eines $\omega = \alpha(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ -abhängigen Operators, weshalb man \hat{h}_{12}^B auch als frequenzunabhängige Breit-WW bezeichnet. Die ε_i sind hierbei die Energien freier Wellen, in denen die Operatoren dargestellt werden.

Im Lehrbuch von Moss [62] wird im Rahmen klassisch-relativistischer Physik die entsprechende Hamiltonfunktion für zwei sich mit der Geschwindigkeit \vec{v}_i bewegende Elektronen vorgestellt. Die Herleitung geht auf Darwin zurück [84]. Im quantenmechanischen Fall gibt es eine Korrespondenz zwischen dieser Hamiltonfunktion und \hat{h}_{12}^B , wenn $c \cdot \hat{\alpha}_i$ als relativistischer „Geschwindigkeitsoperator“ interpretiert wird. Dabei sollte man aber vergegenwärtigen, daß die Eigenwerte von $c \cdot \hat{\alpha}$ gleich $\pm c$ sind, so daß man es hier nicht wirklich mit einem Geschwindigkeitsoperator zu tun hat, sondern nur mit einer Dimensions-Analogie.

Der näherungsweise relativistische Hamiltonoperator für ein Mehrelektronensystem lautet in dieser Dirac-Breit-Näherung

$$\hat{H}^{D,B} = \hat{P}^+ \left(\sum_i \hat{h}_i^D + \sum_{j>i} \sum_i \hat{h}_{ij}^B + V_{\text{nuc}} \right) \hat{P}^+ \quad (2.36)$$

mit dem Dirac-Einelektronoperator

$$\hat{h}_i^D = c \cdot \hat{\alpha}_i \hat{p}_i + c^2 \hat{\beta}_i + V_{Ne} \quad (2.37)$$

und Projektionsoperatoren \hat{P}^+ auf den elektronischen Sektor des Hilbertraums.

Da die Breit-WW auf der Basis von Störungstheorie hergeleitet wurde, wird von manchen Autoren ihre Verwendung in selbstkonsistenten Rechnungen abgelehnt. Dies muß aber von Fall zu Fall abgewogen werden. Zur Zeit ist nicht von vornherein klar, ob die variationelle Verwendung des Breit-Operators zu Problemen führt oder nicht. Wegen des enormen Rechenaufwands selbst in Atomrechnungen wird \hat{h}_{12}^B i.d.R. (aber nicht mehr ausschließlich) nachträglich als Störung erfaßt und der entsprechende Energiebeitrag auf diese Weise abgeschätzt. Der Gaunt-Term stellt eine gute Näherungsformel für die Breit-Korrektur dar und erfordert die gleichen r_{12}^{-1} -Integrale, die ohnehin in der SCF-Rechnung anfallen. Dieser Term läßt sich daher noch vergleichsweise einfach variationell in relativistischen 4-komponentigen Rechnungen berücksichtigen. In [85] wird eine rechenzeit- und speicherplatzsparende Möglichkeit einer variationellen Berücksichtigung der frequenzunabhängigen Breit-WW in numerischen relativistischen MCSCF-Rechnungen für Atome vorgeschlagen, deren Implementierung demnächst erfolgen soll.

2.7 Näherungslösungen für die Dirac-Fock-Gleichung für Moleküle

2.7.1 Basissatz-Entwicklung

Wie die SG für ein Mehrelektronensystem ist auch die entsprechende Dirac-Gleichung ¹²

$$\hat{H}^{D,B} \psi = \psi \cdot E$$

nicht exakt lösbar. Man geht daher, wie schon für Atomrechnungen vorgestellt, einen analogen Weg wie bei der HF-Theorie, d.h. man versucht die exakten Eigenfunktionen von $\hat{H}^{D,B}$ zunächst durch eine Slaterdeterminante, die demnach aus vierkomponentigen Spinororbitalen bestehen muß, anzunähern. Diese können dann z.B. in einer CI-Entwicklung verwendet werden. Ein alternativer, aber wie wir gesehen haben, verwandter Ansatz besteht in der Kohn-Sham-Näherung. Wie bei den nichtrelativistischen HF-Gleichungen und

¹²Die Breit-Korrektur wird häufig weggelassen, d.h. man verwendet den „Dirac-Coulomb“-Operator $\hat{H}^{D,C} = \hat{P}^+ (\sum_i \hat{h}_i^D + \sum_{j>i} r_{ij}^{-1} + V_{\text{nuc}}) \hat{P}^+$.

Post-SCF-Methoden ist auch im relativistischen Fall die numerische Integration der resultierenden DHF- (oder auch DKS-) Gleichungen bei nicht-linearen Molekülen zu aufwendig, weshalb man für relativistische Molekülrechnungen ebenfalls eine Basis-Entwicklung des Dirac-Fock-Problems vornimmt.

Solche „voll relativistischen“ vierkomponentigen Rechnungen sind aber mit einigen typischen Problemen behaftet. Zum einen ist natürlich der Rechenaufwand enorm, da 1. jedes Orbital Speicherplatz für obere und untere Komponenten benötigt und 2. die Eigenfunktionen von $\hat{H}^{D,B}$ i.d.R. komplex sind, was den Speicheraufwand nochmals verdoppelt. Zur Berechnung von Matrixelementen muß in 4-komponentigen Rechnungen immer eine Summe über die Spinorkomponenten gebildet werden. Daneben gibt es aber noch weitere Probleme von vierkomponentigen Rechnungen, die mit den Eigenschaften des Dirac-Operators zu tun haben [69, 86, 87]:

1. *Variationsproblem*: Das Eigenwertspektrum von $\hat{H}^{D,B}$ ist nicht nach unten beschränkt, weshalb das Variationsprinzip in der Formulierung in Anhang A nicht mehr gültig ist. Die Lösung des Dirac-Fock-Problems ist damit numerisch sehr empfindlich (viel empfindlicher als das HF-Problem). Allerdings gilt nach wie vor, daß die exakten Eigenwerte stationär bzgl. Variationen der Wellenfunktionen sind, so daß mit geeigneten Basissätzen trotzdem Konvergenz erreicht werden kann. Die Erwartungswerte sind aber nicht mehr untere Schranken für die exakten Eigenwerte.
2. *Randbedingungen*: Die in der numerischen Quantenchemie üblichen Basisfunktionen stellen die näherungsweise Erfüllung des korrekten asymptotischen Verhaltens der Wellenfunktion sicher. Das Problem der Randbedingungen wird i.d.R. als nicht so schwerwiegend angesehen. Bei realistischen Kernmodellen sind Gaussfunktionen für kleine r richtig.
3. *Brown-Ravenhall „Krankheit“* [88]: Der Ersatz der Quantenfeldtheorie (QED mit geeignet kommutierenden Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Elektronen und Positronen) durch eine klassische Feldtheorie (Hamiltonoperator mit fixer Teilchenzahl und positiven/negativen Eigenwerten für Elektronen/Positronen) hat zur Folge, daß der resultierende Mehrteilchen-Dirac-Coulomb-Operator ausschließlich Kontinuumslösungen hat, da jeder gebundene Zustand mit einer Linearkombination aus positiven und negativen Kontinuumslösungen entartet ist, so daß jede variationelle Behandlung mit einem Variationskollaps endet (man spricht auch von der „Auflösung“ der Elektronenzustände im negativen Kontinuum) [89]. Die diskreten Energienive-

aus werden lediglich durch die Basis-Entwicklung erzeugt. Die Brown-Ravenhall-Krankheit läßt sich durch die „No-Pair-Näherung“ mittels formaler Verwendung von Projektionsoperatoren umgehen:

$$\hat{H}^+ = \hat{P}^+ \left[\sum_i h_i^D + \sum_{j>i} \sum_i \hat{h}_{ij}^B \right] \hat{P}^+$$

$$\hat{P}^+(i) = \sum_{\mu}^{E>0} |\phi_{\mu}\rangle \langle \phi_{\mu}|$$

mit geeignet gewählten „Elektronen“-Zuständen, z.B. freien Wellen oder Einteilchen-Zuständen im Kern- oder Dirac-Fock-Feld. In gewisser Weise ist die Brown-Ravenhall-Krankheit mit Punkt 1 verknüpft, da sie bei einem nach unten beschränkten Operator nicht auftreten würde.

4. *Basissatz-Krankheit*: Dieses Phänomen beschreibt das Auftreten von extrem schlechten Matrix-Eigenwertlösungen mit Basissätzen, die im Grunde flexibel genug sind, die Grundzustands-Wellenfunktion recht genau zu beschreiben, aber die Kopplung der oberen und unteren Komponenten von ψ nicht gewährleisten. Dies ist ein Problem jeder Basissatzdarstellung von gekoppelten DGLen [86]. Das korrekte Verhältnis von oberen zu unteren Komponenten ist z.B. für die Energieberechnung extrem wichtig, da letztere implizit die kinetische Energie festlegen. Die Basissatz-Krankheit kann man mit sog. „kinetically balanced basis sets“ in den Griff bekommen. Dabei wird die Basis für die unteren Komponenten durch Anwendung von $\hat{\sigma}\hat{p}$ auf die Basis für die oberen Komponenten generiert. Dieser Punkt wurde erstmalig in [86] angesprochen.

Auf Grund der genannten Probleme ist es verständlich, daß zwar voll relativistische numerische Atomrechnungen heutzutage auch auf MCSCF-Niveau mit hoher Genauigkeit und numerischer Stabilität durchgeführt werden können, die Durchführung von vierkomponentigen relativistischen variationellen Molekülrechnungen in Basissatz-Entwicklung jedoch alles andere als Routine ist. Allerdings sind mittlerweile auch solche Programme verfügbar, z.B. auch ein mit dem ADF-Programmsystem verwandtes 4-komponentiges Dichtefunktionalprogramm namens BDF (für Beijing Density Functional) [90–92].

2.7.2 Transformation der Dirac-Gleichung auf 2-komponentige Formen

Um den Rechenaufwand zu reduzieren und das Kopplungsproblem der oberen und der unteren Komponenten zu umgehen, sowie um ein einfacheres Bild für Interpretationen zu erhalten, sind viele Ansätze versucht worden, den Dirac-Hamiltonoperator auf eine 2-komponentige Form zu bringen. Dazu schreiben wir die Dirac-Gleichung für ein Ein-Elektronsystem einmal in Form einer 2×2 -Matrixgleichung, wobei jedes Matrixelement wieder eine 2×2 -Matrix, jede Vektorkomponente einen 2-Vektor darstellt. φ ist der 2-Vektor der oberen „großen“, χ der 2-Vektor der unteren „kleinen“ Komponenten. Wir erhalten mit $\varepsilon = E - c^2$:

$$\begin{pmatrix} V - \varepsilon & c\hat{\sigma}\hat{p} \\ c\hat{\sigma}\hat{p} & V - \varepsilon - 2c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = 0 \quad (2.38)$$

Wir wollen hier nur einige der bekannten Möglichkeiten diskutieren. Für eine Übersicht und Klassifizierung der verschiedensten Methoden siehe z.B. [93].

Eliminierung der unteren Komponente: ESC und ZORA

Gleichung (2.38) lautet ausmultipliziert

$$\begin{aligned} (V - \varepsilon)\varphi + c\hat{\sigma}\hat{p}\chi &= 0 \\ c\hat{\sigma}\hat{p}\varphi + (V - \varepsilon - 2c^2)\chi &= 0 \end{aligned}$$

Aus der unteren Zeile bekommen wir die Relation zwischen oberen und unteren Komponenten:

$$\chi = \frac{c\hat{\sigma}\hat{p}}{2c^2 - V - \varepsilon}\varphi$$

Wir sehen an dieser Formel übrigens auch die Begründung, warum es sinnvoll ist, die sog. „kinetically balanced basis sets“ (ε und V wird gegenüber $2c$ vernachlässigt) bzw. „atomic balanced basis sets“ (das Feld des dem Elektron benachbarten Kerns wird mitberücksichtigt) in der genannten Weise zu konstruieren. Der Ausdruck für χ kann in die obere Zeile

der Matrixgleichung eingesetzt werden:

$$\hat{H}^{ESC}\varphi = \left[V + \frac{1}{2}\hat{\sigma}\hat{p} \cdot y \cdot \hat{\sigma}\hat{p} \right] \varphi = \varphi \cdot \varepsilon \quad (2.39)$$

$$y = \left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2c^2} \right)^{-1}$$

$$\chi = \frac{1}{2c} y \hat{\sigma}\hat{p}\varphi \quad (2.40)$$

ESC steht dabei für „Elimination of the Small Component“. Wenn man berücksichtigt, daß

$$(\hat{\sigma}\hat{p})(\hat{\sigma}\hat{p}) = 1_{2 \times 2} \cdot \hat{p}^2$$

gilt, so erhält man für $c \rightarrow \infty$ die nichtrelativistische SG für den 2-Spinor φ . Die ESC-Gleichung zeigt, daß man anstatt des gekoppelten Systems (2.38) von DGLen 1. Ordnung auch äquivalent eine DGL 2. Ordnung für den 2-Spinor φ allein lösen könnte. χ kann dann „einfach“ aus φ berechnet werden. Man sollte sich dabei aber vergegenwärtigen, daß der Energieerwartungswert

$$\varepsilon = \frac{\langle \varphi | \hat{H}^{ESC} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = \left[\langle \varphi | V | \varphi \rangle + \frac{1}{2} \langle \varphi | \hat{\sigma}\hat{p} y \hat{\sigma}\hat{p} | \varphi \rangle \right] / \langle \varphi | \varphi \rangle$$

auch von ε implizit abhängt, so daß der ESC-Operator in dieser Form nicht für eine linear-variationelle Behandlung in Frage kommt. Man beachte die veränderte Normierung in der letzten Gleichung. Der naheliegende nächste Schritt ist, den ESC-Operator in eine Potenzreihe um $c^{-2} = 0$ zu entwickeln. An der Gleichung für y sehen wir aber, daß eine solche Potenzreihe nur für

$$|V - \varepsilon| < 2c^2$$

konvergiert. In einem Coulombpotential $V = -Q/r$ würde dies bedeuten, daß die Reihe nur für Elektron-Kern-Abstände

$$r > Q/(2c^2 - \varepsilon)$$

konvergiert. Gerade die kernnahen Anteile der Orbitale werden aber durch relativistische Einflüsse modifiziert, so daß man nicht erwarten kann, daß dieser Ansatz ohne weiteres konvergente Resultate liefert [72].

Von Van-Lenthe stammt daher der Vorschlag, in der sogenannten ZORA-Methode (für zeroth order regular approximation) nicht c^{-2} sondern

$$\frac{1}{2c^2 - V}$$

als Entwicklungsparameter zu verwenden [94, 95]. Dazu schreibt man den ESC-Operator um:

$$\hat{H}^{ESC} = V + \hat{\sigma}\hat{p}\frac{c^2}{2c^2 - V} \left(1 + \frac{\varepsilon}{2c^2 - V}\right)^{-1} \hat{\sigma}\hat{p}$$

Die anschließende Potenzreihenentwicklung nach dem genannten Entwicklungsparameter ist unproblematisch. Bei der ZORA-Methode wird die Entwicklung nach dem ersten Glied abgebrochen. Man erhält einen genäherten regulären relativistischen Hamiltonoperator, der variationsstabil ist. Die ZORA-Methode ist von Van-Lenthe in das ADF-Programm implementiert worden. Die Ergebnisse der relativistischen Rechnungen hängen aber zumindest bei der ADF-2.x-Implementierung verhältnismäßig stark von den verwendeten Basissätzen ab. Mit den ADF-Standardbasissätzen liefert die ZORA-Methode mit ADF 2.x wenig brauchbare Resultate, ist aber bei Verwendung optimierter Basissätze sehr vielversprechend. Die Lösungsfunktionen haben die gleiche Singularität wie die Dirac-Eigenfunktionen. Vgl. hierzu auch die Ergebnisse einiger „Benchmark“-Rechnungen in Kapitel 6.

Foldy-Wouthuysen- (FW-) Transformation

Um zu einer zweikomponentigen Gleichung für Elektronen zu gelangen, wurde von Foldy und Wouthuysen 1950 eine unitäre Transformation vorgeschlagen, die die Elektronen- und Positronenzustände entkoppelt [96]:

$$\hat{H}^{FW} = \hat{U}^+ \hat{H}^D \hat{U} = \begin{pmatrix} \hat{H}_+^{FW} & 0 \\ 0 & \hat{H}_-^{FW} \end{pmatrix}$$

Sie konnten zeigen, daß \hat{H}_+^{FW} im nichtrelativistischen Limes $c \rightarrow \infty$ gerade den Hamiltonoperator der SG ergibt. Für ein freies Teilchen läßt sich \hat{U} in geschlossener Form angeben (z.B. [72]):

$$\hat{U} = \sqrt[4]{\frac{1 - c^{-1}\hat{\beta}\hat{\alpha}\hat{p}}{1 + c^{-1}\hat{\beta}\hat{\alpha}\hat{p}}}$$

Problematisch an der FW-Transformation ist, daß sie selbst für ein freies Teilchen nicht-analytisch in c^{-1} ist. Für die Dirac-Gleichung mit externem Potential V ist \hat{U} nicht in geschlossener Form bekannt. Der einzige bekannte Weg, die FW-Transformation zu konstruieren, ist über eine $c^{-1} = \alpha$ -Entwicklung, wobei obere und untere Komponenten in zunehmendem Maße entkoppelt werden. Es ist aber nicht von vornherein klar, ob diese α -Entwicklung überhaupt zulässig ist. In niedrigster Ordnung erhält man den bekannten Schrödinger-Pauli-Hamiltonoperator [97]

$$\hat{H}^{SP} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{h}_{MV} + \hat{h}_D + \hat{h}_{SO} \quad (2.41)$$

$$\hat{h}_{MV} = -\frac{\alpha^2}{8}\nabla^4 \quad (2.42)$$

$$\hat{h}_D = \frac{\alpha^2}{8}(\nabla^2 V) \quad (2.43)$$

$$\hat{h}_{SO} = \frac{\alpha^2}{4}(\vec{\nabla}V) \times \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \quad (2.44)$$

(2.42) ist dabei der sogenannte Geschwindigkeits-Massen-Term (mass-velocity) und stellt die relativistische Korrektur niedrigster Ordnung zur kinetischen Energie dar, (2.43) ist der sogenannte Darwin-Term, der die Verschmierung der Ladung um die Position der Masse des Teilchens und die daraus resultierende Abschwächung der Kern-Elektron-Anziehung beschreibt, (2.44) ist die Spin-Bahn-Kopplung (spin-orbit) niedrigster Ordnung, die in den oberen und unteren Komponenten der Dirac-Spinoren die Eigenfunktionen des Spins mit Eigenfunktionen des Drehimpulses zu unterschiedlichem l miteinander verknüpft, wie wir in Abschnitt 2.3 gesehen haben.

In der Standard-Darstellung der Dirac-Gleichung tritt $V(\vec{r})$ auf, so daß \vec{r} als Operator für den Ort der Ladung identifiziert werden muß. $|\psi^D|^2$ beschreibt daher die Ladungsdichte. Die transformierte Wellenfunktion $\psi^{SP} = \hat{U}^+\psi^D$ beschreibt dagegen als $|\psi^{SP}|^2$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Masse des Teilchens, während der Ort der Ladung mit einer Unschärfe von der Größenordnung der Compton-Wellenlänge ($=\alpha$ in at.E.) behaftet ist. Ort von Ladung und Masse sind nicht-kommutierende Operatoren, für die eine Heisenbersche Unschärfebeziehung gilt. Dies stammt daher, daß \vec{r} und $\hat{\mathbf{p}}$ nicht kommutieren. Die FW-Transformation hängt aber von $\hat{\mathbf{p}}$ ab, so daß durch die Transformation auch \vec{r} (als Operator in Orts-Darstellung) betroffen ist, d.h.

$$\vec{r}^{SP} = \hat{U}^+\vec{r}\hat{U}$$

Für eine detaillierte Untersuchung dieses Wechsels des Bildes siehe z.B. [75].

(2.42), (2.43) und (2.44) können als relativistische Störung im Rahmen von Störungstheorie erster Ordnung berücksichtigt werden. Wie wir in Abschnitt 2.4 aber schon erwähnt hatten, sind die Störbeiträge dieser Operatoren in höherer Ordnung divergent, was nach [93] um so stärker auf die Störbeiträge von Operatoren höherer als $O(\alpha^2)$ der FW-Transformation zutrifft. Die Untersuchungen von Moss et al. [74] haben gezeigt, daß die Verwendung von FW-Hamiltonoperatoren in jeder Hinsicht problematisch ist. Wir hatten schon in einem der vorigen Abschnitte die aus dem Pauli-Operator resultierenden relativistischen Masse-Dichteänderungen für wasserstoffähnliche Systeme mit den exakten Resultaten für die Ladungsdichte-Änderungen Dirac-Gleichung und mit denen in störungstheoretisch erster Ordnung nach der DPT (siehe Abschnitt 2.7.3) verglichen.

Der Schrödinger-Pauli-Operator steht im ADF-Programmsystem für variationelle Rechnungen zur Verfügung. Siehe Abschnitt 4.8.3 bzgl. einiger Kommentare zu dieser Vorgehensweise.

Douglas-Kroll-Transformation

Die Douglas-Kroll-Methode beginnt mit der FW-Transformation für ein freies Teilchen, angewendet auf den Dirac-Hamiltonoperator eines gebundenen Teilchens. Die bei der Transformation auftretenden Zusatzterme werden so als Störung behandelt. Wir wollen den komplizierten Formalismus hier nicht vorstellen, da die Douglas-Kroll-Transformation und ihre Implementierung in das ADF-Programm bereits Thema einer Dissertation in der hiesigen Arbeitsgruppe gewesen ist [47]. Die resultierenden Matrixelemente in einer Basis sind zum größten Teil impulsabhängig und werden daher geschickterweise im Impulsraum, wo $\hat{\mathbf{p}} = \vec{p}$ gilt, berechnet. Der Vorteil der Douglas-Kroll-Methode liegt darin, daß die Entwicklung in niedrigster Ordnung bereits Teile höherer Ordnungen der relativistischen Korrekturen enthält¹³. Die erhaltenen Ergebnisse sind daher schon in vergleichsweise niedriger Ordnung der Störentwicklung sehr zufriedenstellend [98]. Der Douglas-Kroll-Formalismus wurde zuerst von Hess in eine in Molekülprogrammen handhabbare Form gebracht, programmiert und seither intensiv auf die Berechnung schweratomiger Moleküle angewendet [99, 100].

ECP-Methoden

Im Rahmen der quasirelativistischen Methoden sind auch die relativistisch korrigierten effektiven (Pseudo-) Rumpforbitale einzuordnen, die in vielen Standard-Programmen der

¹³Man kann dies vielleicht analog zur abgebrochenen Coupled-Cluster-Entwicklung ansehen, bei der die Wellenfunktion ebenfalls Teile der Korrelation in höherer Ordnung enthält.

Quantenchemie zur Verfügung stehen. Dabei werden häufig die Pseudopotentiale spin-gemittelt an voll-relativistische Rumpfpotentiale aus Atomrechnungen angepaßt. Die relativistisch modifizierte Dynamik der Elektronen in Kernnähe pflanzt sich bis in den Valenzbereich fort und wird durch die relativistischen ECPs simuliert. Die Resultate solcher Rechnungen, die nicht aufwendiger sind als nichtrelativistische Pseudopotentialrechnungen, können zwischen „sehr annehmbar“ und „wenig zuverlässig“ eingeordnet werden [89].

2.7.3 Direkte Störungstheorie (DPT)

Wir wollen an dieser Stelle etwas ausführlicher auf die direkte störungstheoretische Berechnung relativistisch korrigierter molekularer Energien und Elektronendichten eingehen, da die Implementierung der Berechnung besagter Größen in das ADF-Programm Bestandteil dieser Arbeit ist. Die Formulierung der sogenannten Direkten Störungstheorie (Direct Perturbation Theory, **DPT**) geht nach Vorarbeiten bei Sewell [101] und Moore [102–104] auf Rutkowski [105–108] und in einer anderen Formulierung auf Kutzelnigg [72, 93] zurück (der auch den Begriff DPT einführte). Wir wollen uns in der für die folgende im Rahmen der Kohn-Sham-Formulierung der Dichtefunktionaltheorie nötigen Aufstellung der DPT-Gleichungen an der Vorgehensweise von Kutzelnigg et al. in [109, 110] (dort explizit für Hartree-Fock-Orbitale) orientieren. Eine Implementierung der DPT-Methode für Kohn-Sham-Orbitale in TURBOMOLE wurde in [111, 112] vorgestellt.

Der relativistische Kohn-Sham-Operator

Im Rahmen der relativistischen Hartree-Fock-Theorie sind die nichtrelativistischen ein-komponentigen Spinorbitale ϕ_i durch 4-komponentige Spinororbitale $\tilde{\psi}_i$ zu ersetzen, die ihrerseits wieder als 2-Vektor von zweikomponentigen Spinoren φ_i und $\tilde{\chi}_i$ geschrieben werden können:

$$\tilde{\psi}_i = \begin{pmatrix} \varphi_i \\ \tilde{\chi}_i \end{pmatrix}$$

Im relativistischen Dirac-Hartree-Fock-Formalismus hat der Fock-Operator für Elektronen die Gestalt ¹⁴

$$\begin{aligned}\hat{F}^{\text{DF}} &= c^2(\hat{\beta} - 1) + c\hat{\alpha}\hat{p} + \hat{V}_{Ne} + \sum_i (\hat{J}_i - \hat{K}_i) \\ &= \begin{pmatrix} 1 & c\hat{\sigma}\hat{p} \\ c\hat{\sigma}\hat{p} & (1 - 2mc^2) \end{pmatrix} + \hat{V}_{\text{eff}}\end{aligned}$$

$\hat{\alpha}$ und $\hat{\beta}$ sind die 4×4 -Dirac-Matrizen, vgl. (2.6). Wir werden im Folgenden die 2×2 -Matrixgestalt der Matrix-Elemente von \hat{F}^{DF} und anderen Matrizen nicht explizit notieren.

Im Rahmen des praktizierten DFT-Formalismus wird der Fock-Operator weiter „vereinfacht“ und „verbessert“, so daß das effektive Potential \hat{V}_{eff} in der resultierenden relativistischen Kohn-Sham- (**KS**-) Einteilchengleichung für alle Orbitale gleich ist und nur noch von der Elektronendichte (und ggf. deren Ableitung(en)) abhängt. \hat{V}_{eff} ist bei Standard-Dichtefunktional-Methoden ein multiplikativer Einteilchen-Operator, so daß wir im Folgenden statt \hat{V}_{eff} der Einfachheit halber das ExCor-Potential V_{eff} auf der Diagonalen von \hat{F} einsetzen werden. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird im Kohn-Sham-Formalismus wie bei der Hartree-Fock-Methode nur in Form eines solchen zeitunabhängigen externen Potentials berücksichtigt, so daß in dieser Näherung keine Retardierungseffekte des effektiven Coulombpotentials auftreten. Wichtiger wäre die Berücksichtigung der magnetischen Wechselwirkung (Gaunt-Term), deren Beiträge in der Valenzschale von *closed-shell*-Systemen jedoch i.d.R. vergleichsweise klein sind und in der folgenden Betrachtung vernachlässigt werden.

$$\hat{F}^{\text{KS}}\tilde{\psi}_i = \begin{pmatrix} V_{\text{eff}} & c\hat{\sigma}\hat{p} \\ c\hat{\sigma}\hat{p} & V_{\text{eff}} - 2mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_i \\ \tilde{\chi}_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_i \\ \tilde{\chi}_i \end{pmatrix} \cdot \varepsilon_i \quad (2.45)$$

Das effektive Potential ist dabei als Funktional der Elektronendichte ρ durch

$$V_{\text{eff}} = V_{Ne} + V_C[\rho] + V_{XC}[\rho]$$

gegeben und wird aus der endgültigen relativistischen Dichte berechnet, weshalb diese Gleichungen wie ihre nichtrelativistischen Pendanten selbstkonsistent gelöst werden müssen, da der Fock-Operator nicht ohne Kenntnis der Orbitale aufgebaut werden kann. Im Prinzip müssen hier relativistische Korrekturen des Dichtefunktionals berücksichtigt werden. Es hat

¹⁴Hierbei wird der Energie-Nullpunkt gleich der Ruheenergie c^2 des Elektrons gesetzt. Freie Elektronen haben so die Energie Null, gebundene Elektronen negative Energie. Dies führt auf den Term $c^2(\hat{\beta} - 1)$ statt $c^2\hat{\beta}$ in der Dirac-Fock-Gleichung.

sich jedoch bei Vergleichsrechnungen gezeigt, daß bei Valenzelektronenrechnungen deren Beiträge sehr klein sind [47, 113]. Die für nicht allzu schwere Systeme wichtigsten relativistischen Korrekturen bekommt man durch die korrekte Behandlung von (2.45), während feinere Effekte wie Zweiteilchenkorrekturen und relativistisch korrigierte ExCor-Potentiale einer störungstheoretischen Betrachtung für äußere Schalen in erster Ordnung numerisch vernachlässigbar ist.

Relativistische Direkte Störungstheorie (DPT) für Kohn-Sham-Orbitale

Im Sinn der DPT wird nun eine neue Metrik \mathbf{S} ¹⁵ für die Gleichung (2.45) eingeführt:

$$\tilde{\psi}_i = \begin{pmatrix} \varphi_i \\ \tilde{\chi}_i \end{pmatrix} \longrightarrow \psi_i = \begin{pmatrix} \varphi_i \\ c \cdot \tilde{\chi}_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_i \\ \chi_i \end{pmatrix}$$

so daß sich die relativistische Kohn-Sham-Gleichung zu

$$\hat{F}^{\text{KS,DPT}} \begin{pmatrix} \varphi_i \\ \chi_i \end{pmatrix} = \mathbf{S} \begin{pmatrix} \varphi_i \\ \chi_i \end{pmatrix} \cdot \varepsilon_i \quad (2.46)$$

mit

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \alpha^2 \end{pmatrix}$$

ändert. Hier und im Folgenden ist α die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante, die gerade der inversen Lichtgeschwindigkeit in atomaren Einheiten entspricht: $\alpha = c^{-1} \approx 1/137.036$ a.u.. In der gewählten Metrik gilt weiterhin

$$\langle \tilde{\psi}_i | \tilde{\psi}_j \rangle \rightarrow \langle \psi_i | \mathbf{S} | \psi_j \rangle = \langle (\varphi_i, \chi_i) | \mathbf{S} | \begin{pmatrix} \varphi_j \\ \chi_j \end{pmatrix} \rangle$$

etc.. Die Änderung der Metrik führt ebenfalls zu einer Änderung des Fock-Operators, die man leicht durch Skalarmultiplikation von (2.46) von links mit ψ_i bestimmen kann, da das so berechnete ε_i das gleiche sein soll wie in (2.45)¹⁶:

$$\hat{F}^{\text{KS,DPT}} = \begin{pmatrix} F_{11}^{\text{KS}} & \alpha F_{12}^{\text{KS}} \\ \alpha F_{21}^{\text{KS}} & \alpha^2 F_{22}^{\text{KS}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{\text{eff}} & \hat{\sigma} \hat{\mathbf{p}} \\ \hat{\sigma} \hat{\mathbf{p}} & \alpha^2 V_{\text{eff}} - 2m \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

¹⁵Die fette Notation für \mathbf{S} soll die Matrixgestalt verdeutlichen.

¹⁶Man kann auch den Übergang zur neuen Metrik als Transformation der Orbitale, $\psi_i = \mathbf{S}^{-1/2} \tilde{\psi}_i$ mit der Matrix $\mathbf{S}^{-1/2} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & c \end{pmatrix} = \mathbf{S}^{-1/2+}$ auffassen. Der Fock-Operator transformiert sich dabei nach

$$\hat{F}^{\text{KS,DPT}} = \mathbf{S}^{1/2+} \hat{F}^{\text{KS}} \mathbf{S}^{1/2} \text{ mit } \mathbf{S}^{1/2} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \alpha \end{pmatrix}.$$

Der Vorteil dieses Operators ist nun, daß er eine wohldefinierte Entwicklung nach Potenzen von α^2 gestattet. Zunächst schreiben wir das effektive Potential als Potenzreihe

$$V_{\text{eff}} = \sum_{k=0}^{\infty} \alpha^{2k} V_{\text{eff}}^{(2k)}$$

und erhalten so

$$\begin{aligned} \hat{F}^{\text{KS,DPT}} &= \hat{F}^{(0)} + \alpha^2 \hat{F}^{(2)} + \sum_{k=2}^{\infty} \alpha^{2k} \hat{F}^{(2k)} \\ &= \begin{pmatrix} V_{\text{eff}}^{(0)} & \hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{\boldsymbol{p}} \\ \hat{\boldsymbol{\sigma}} \hat{\boldsymbol{p}} & -2m \end{pmatrix} + \alpha^2 \begin{pmatrix} V_{\text{eff}}^{(2)} & 0 \\ 0 & V_{\text{eff}}^{(0)} \end{pmatrix} + \sum_{k=2}^{\infty} \alpha^{2k} V_{\text{eff}}^{(2k)} \end{aligned} \quad (2.48)$$

Der obere Index ($2k$) bezeichnet dabei jeweils die k -te Ordnung der Störentwicklung in α^2 .

Die metrische Matrix \mathbf{S} hat eine besonders einfache α^2 -Entwicklung:

$$\begin{aligned} \mathbf{S} &= \mathbf{S}^{(0)} + \alpha^2 \mathbf{S}^{(2)} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \alpha^2 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.49)$$

Aus der Entwicklung der relativistischen Kohn-Sham-Gleichung in der Metrik \mathbf{S} nach Potenzen von α^2

$$\sum_{k=0}^{\infty} \alpha^{2k} \hat{F}^{(2k)} \sum_{k=0}^{\infty} \alpha^{2k} \psi_i^{(2k)} = \sum_{k=0}^1 \alpha^{2k} \mathbf{S}^{(2k)} \sum_{k=0}^{\infty} \alpha^{2k} \psi_i^{(2k)} \sum_{k=0}^{\infty} \alpha^{2k} \varepsilon_i^{(2k)} \quad (2.50)$$

bekommen wir Gleichungen für unterschiedliche Ordnungen in α^2 , indem jeweils Terme gleicher Ordnung zusammengefaßt werden:

$$\hat{F}^{(0)} \psi_i^{(0)} = \mathbf{S}^{(0)} \psi_i^{(0)} \cdot \varepsilon_i^{(0)} \quad (2.51a)$$

$$\hat{F}^{(2)} \psi_i^{(0)} + \hat{F}^{(0)} \psi_i^{(2)} = \mathbf{S}^{(2)} \psi_i^{(0)} \cdot \varepsilon_i^{(0)} + \mathbf{S}^{(0)} \psi_i^{(2)} \cdot \varepsilon_i^{(0)} + \mathbf{S}^{(0)} \psi_i^{(0)} \cdot \varepsilon_i^{(2)} \quad (2.51b)$$

...etc.

Diese Gleichungen (2.51a,2.51b,...) können unter Berücksichtigung der richtigen Normierung gelöst werden. Im Kohn-Sham-Formalismus gilt bekanntlich (2.50) nur in Verbindung mit der Nebenbedingung der Orthonormalität der Orbitale, d.h.

$$\langle \psi_i | \mathbf{S} | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.52)$$

in der Metrik \mathbf{S} , d.h. wir müssen (2.52) nach Potenzen von α^2 entwickeln und erhalten so

$$\begin{aligned} \langle \psi_i^{(0)} | \mathbf{S}^{(0)} | \psi_j^{(0)} \rangle &= \delta_{ij} \\ \langle \psi_i^{(0)} | \mathbf{S}^{(0)} | \psi_j^{(2)} \rangle + \langle \psi_i^{(2)} | \mathbf{S}^{(0)} | \psi_j^{(0)} \rangle + \langle \psi_i^{(0)} | \mathbf{S}^{(2)} | \psi_j^{(0)} \rangle &= 0 \\ &\dots\text{etc.} \end{aligned}$$

bzw. mit den Komponenten φ und χ geschrieben:

$$\langle \varphi_i^{(0)} | \varphi_j^{(0)} \rangle = \delta_{ij} \quad (2.53a)$$

$$\langle \varphi_i^{(0)} | \varphi_j^{(2)} \rangle + \langle \varphi_i^{(2)} | \varphi_j^{(0)} \rangle + \langle \chi_i^{(0)} | \chi_j^{(0)} \rangle = 0 \quad (2.53b)$$

...etc.

Bestimmung der Störgleichungen der Ordnung $(2k)$

Die Gleichungen für die relativistischen Korrekturen der Orbitalkomponenten erhalten wir aus (2.51a,2.51b,...). Für die Nullte Ordnung gilt nach (2.51a) mit (2.48) und (2.49):

$$\begin{pmatrix} V_{\text{eff}}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)} & \hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}} \\ \hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}} & -2m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_i^{(0)} \\ \chi_i^{(0)} \end{pmatrix} = 0$$

Dies ergibt zwei Gleichungen für die 2 gesuchten Funktionen. Die untere Zeile der Matrix liefert (*jeweils für jede Ordnung*) die Relation zwischen oberer und unterer Komponente, hier für die nullte Ordnung

$$\chi_i^{(0)} = \frac{\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}}}{2m} \varphi_i^{(0)} \quad , \quad (2.54)$$

und die obere unter Berücksichtigung der unteren Zeile, hier (2.54), die entsprechende Störgleichung, also schließlich für die nullte Ordnung:

$$(\hat{T}^{(0)} + V_{\text{eff}}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)}) \varphi_i^{(0)} = 0 \quad (2.55)$$

unter Verwendung der Beziehung

$$\frac{1}{2m} (\hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}})^2 = \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 \cdot \mathbf{1} = \hat{T}^{(0)} \quad . \quad (2.56)$$

Gleichung (2.55) stellt gerade die nichtrelativistische Kohn-Sham-Gleichung dar, die von der oberen Komponente nullter Ordnung erfüllt wird.

Für die Korrekturen erster Ordnung ($O(\alpha^2)$) bekommen wir aus (2.51b) mit (2.48) und (2.49)

$$\begin{pmatrix} V_{\text{eff}}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)} & \hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}} \\ \hat{\sigma}\hat{\mathbf{p}} & -2m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_i^{(2)} \\ \chi_i^{(2)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_{\text{eff}}^{(2)} - \varepsilon_i^{(2)} & 0 \\ 0 & V_{\text{eff}}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_i^{(0)} \\ \chi_i^{(0)} \end{pmatrix} = 0$$

oder ausmultipliziert

$$\begin{aligned} (V_{\text{eff}}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)})\varphi_i^{(2)} + \hat{\sigma}\hat{p}\chi_i^{(2)} + (V_{\text{eff}}^{(2)} - \varepsilon_i^{(2)})\varphi_i^{(0)} &= 0 \\ \hat{\sigma}\hat{p}\varphi_i^{(2)} - 2m\chi_i^{(2)} + (V_{\text{eff}}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)})\chi_i^{(0)} &= 0 \end{aligned}$$

Die untere Zeile kann nach dem unbekanntem $\chi_i^{(2)}$ aufgelöst werden:

$$\begin{aligned} \chi_i^{(2)} &= \frac{\hat{\sigma}\hat{p}}{2m}\varphi_i^{(2)} + \frac{1}{2m}(V_{\text{eff}}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)})\chi_i^{(0)} \\ &= \frac{\hat{\sigma}\hat{p}}{2m}\varphi_i^{(2)} + \frac{1}{2m}(V_{\text{eff}}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)})\frac{\hat{\sigma}\hat{p}}{2m}\varphi_i^{(0)} \end{aligned} \quad (2.57)$$

Dies wird in die obere Zeile eingesetzt, um $\varphi_i^{(2)}$ (unter Verwendung von (2.54) und (2.56)) zu bestimmen:

$$0 = (\hat{T}^{(0)} + V_{\text{eff}}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)})\varphi_i^{(2)} + \left[(V_{\text{eff}}^{(2)} - \varepsilon_i^{(2)}) + \frac{\hat{\sigma}\hat{p}}{2m}(V_{\text{eff}}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)})\frac{\hat{\sigma}\hat{p}}{2m} \right] \varphi_i^{(0)} \quad (2.58)$$

(2.58) ist eine typische SCF-Gleichung, da das Potential $V_{\text{eff}}^{(2)}$ nicht bekannt ist, solange die Dichte der Ordnung α^2 nicht bekannt ist, die ihrerseits wieder aus den $\psi_i^{(2)}$ berechnet werden muß. Man muß daher die $\varphi_i^{(2)}$ abschätzen (z.B. aus (2.58) mit $V_{\text{eff}}^{(2)} = 0$), daraus ein $V_{\text{eff}}^{(2)}$ konstruieren, (2.58) lösen und diese Prozedur wiederholen, bis $V_{\text{eff}}^{(2)}$ die gleichen $\varphi_i^{(2)}$ liefert, aus denen es konstruiert wurde (sog. „Perturbed SCF-Verfahren“).

Berechnung der relativistischen Orbitalenergie-Korrekturen

Durch Skalarmultiplikation der Gleichungen (2.51a, 2.51b, ...) von links mit $\psi_i^{(0)}$ erhalten wir die relativistischen Korrekturen für die Orbitalenergien in den unterschiedlichen Ordnungen. Hierbei müssen (2.53a, 2.53b, ...) sowie (2.54) berücksichtigt werden. Zur Vereinfachung von (2.59b) wurde außerdem (2.51a) verwendet.

$$\varepsilon_i^{(0)} = \langle \psi_i^{(0)} | \hat{F}^{(0)} | \psi_i^{(0)} \rangle = \langle \varphi_i^{(0)} | T^{(0)} + V_{\text{eff}}^{(0)} | \varphi_i^{(0)} \rangle \quad (2.59a)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_i^{(2)} &= \langle \psi_i^{(0)} | \hat{F}^{(2)} | \psi_i^{(0)} \rangle - \varepsilon_i^{(0)} \langle \psi_i^{(0)} | \mathbf{S}^{(2)} | \psi_i^{(0)} \rangle \\ &= \langle \psi_i^{(0)} | \hat{F}^{(2)} | \psi_i^{(0)} \rangle - \varepsilon_i^{(0)} \langle \chi_i^{(0)} | \chi_i^{(0)} \rangle \\ &= \langle \varphi_i^{(0)} | V_{\text{eff}}^{(2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle + \langle \frac{\hat{\sigma}\hat{p}}{2m}\varphi_i^{(0)} | V_{\text{eff}}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)} | \frac{\hat{\sigma}\hat{p}}{2m}\varphi_i^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (2.59b)$$

...etc.

Das Potential wird aus der relativistischen Dichteänderung wie folgt bestimmt ¹⁷:

$$\begin{aligned}\rho &= \rho^{(0)} + \alpha^2 \rho^{(2)} + \dots = \sum_i \psi_i^* \mathbf{S} \psi_i \\ V_{\text{eff}} &= V_{\text{eff}}^{(0)} + \alpha^2 V_{\text{eff}}^{(2)} + \dots \\ &= V_{\text{eff}}[\rho^{(0)} + \alpha^2 \rho^{(2)} + \dots]\end{aligned}$$

Daraus folgt z.B. für $V_{\text{eff}}^{(2)}$:

$$\alpha^2 V_{\text{eff}}^{(2)} = V_{\text{eff}}[\rho^{(0)} + \alpha^2 \rho^{(2)}] - V_{\text{eff}}^{(0)}[\rho^{(0)}]$$

mit

$$\begin{aligned}\rho^{(2)} &= \sum_i^{\text{occ}} \left(\psi_i^{(0)*} \mathbf{S}^{(2)} \psi_i^{(0)} + \psi_i^{(0)*} \mathbf{S}^{(0)} \psi_i^{(2)} + \psi_i^{(2)*} \mathbf{S}^{(0)} \psi_i^{(0)} \right) \\ &= \sum_i^{\text{occ}} \left(\varphi_i^{(0)*} \varphi_i^{(2)} + \varphi_i^{(2)*} \varphi_i^{(0)} + \chi_i^{(0)} \chi_i^{(0)} \right)\end{aligned}\tag{2.60}$$

Falls V_{eff} linear von ρ abhängt, kann $V_{\text{eff}}^{(2)}$ direkt aus $\rho^{(2)}$ berechnet werden. Dies ist für das Coulombpotential der Fall, im Allgemeinen nicht aber für das ExCor-Potential. Für kleine relativistische Dichteänderungen läßt sich aber eine Linearisierung des ExCor-Terms durchführen, um die Berechnungen einfacher und übersichtlicher zu gestalten, wie dies auch schon in dem Programm von Snijders et al. vorgenommen worden ist [114]. Wir werden diese Näherung im Folgenden ebenfalls verwenden.

Implementierung der DPT-Dichteberechnung in das ADF-Programm

Zur Analyse der relativistischen Bindungslängenänderung durch skalar-relativistische Effekte war die Implementierung der Berechnung skalar-relativistischer Dichteänderungen auf störungstheoretischem Niveau (zur Vermeidung des Variationskollapses durch den Pauli-Operator bei kleinen Frozen-Cores und flexibler Rumpfbasis) vorgeschlagen worden [115]. Hierzu ist folglich die Lösung des skalar-relativistischen Anteils von (2.58) in einer Basis nötig. Wir wollen zur Darstellung der relativistischen Dichteänderung die Orthonormalbasis der besetzten und unbesetzten nichtrelativistischen MOs wählen. Diese Basis bietet die gleiche Flexibilität wie die AO-Basis. Zur Berechnung des Potentials ist die Berechnung

¹⁷Im Prinzip gilt $V_{\text{eff}} = V_{\text{eff}}^{(0)}[\rho^{(0)}] + \frac{\partial V_{\text{eff}}^{(0)}}{\partial \rho} \cdot \rho^{(2)} + \Delta^{\text{rel}} V[\rho^{(0)}]$. Wie zu Beginn des Abschnitts schon erwähnt, sind die Effekte des letzten Terms aber ziemlich klein [113] und werden in dieser Betrachtung vernachlässigt.

der Dichte nötig, die von den unteren Komponenten der Orbitale stammt. Die Berechnung der unteren Komponenten χ in einer Basis soll dabei umgangen werden, da hierzu sehr viele Polarisationsfunktionen in der Basis nötig wären, während die verursachte Dichte evtl. auch ausreichend genau in der ADF-Dichte-Fit-Basis dargestellt werden kann. Die skalar-relativistischen Anteile der DPT-Korrekturen ergeben sich durch Ersetzung von $(\hat{\sigma}\hat{p})^2$ durch \hat{p}^2 in den Formeln, so daß das Verfahren zum Schluß effektiv 2-komponentig ist und keine Mischung von α - und β -Spin-Orbitalen durch Relativistik auftreten kann.

Mit der Abkürzung

$$\hat{\kappa}_i = \frac{\hat{p}}{2m}(V_{\text{eff}}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)})\frac{\hat{p}}{2m} \quad (2.61)$$

lautet die relativistische Störgleichung 1. Ordnung nach (2.58) ¹⁸

$$(\hat{T}^{(0)} + V_{\text{eff}}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)})\varphi_i^{(2)} + (\hat{\kappa}_i + V_{\text{eff}}^{(2)} - \varepsilon_i^{(2)})\varphi_i^{(0)} = 0 \quad . \quad (2.62)$$

Um zu einer Darstellung der $\varphi_i^{(2)}$ in der Basis der $\varphi_i^{(0)}$ zu gelangen, skalarmultiplizieren wir (2.58) (in skalar-relativistischer Form) von links mit $\varphi_j^{(0)}$, $j \neq i$, und erhalten

$$0 = \langle \varphi_j^{(0)} | T^{(0)} + V_{\text{eff}}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)} | \varphi_i^{(2)} \rangle + \langle \varphi_j^{(0)} | \hat{\kappa}_i + V_{\text{eff}}^{(2)} - \varepsilon_i^{(2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle$$

Mit Hilfe von $(T^{(0)} + V_{\text{eff}}^{(0)})\varphi_j^{(0)} = \varphi_j^{(0)}\varepsilon_j^{(0)}$ sowie $\langle \varphi_j^{(0)} | \varepsilon_j^{(2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle = \varepsilon_j^{(2)} \langle \varphi_j^{(0)} | \varphi_i^{(0)} \rangle = 0$ für $j \neq i$ folgt daraus:

$$0 = (\varepsilon_j^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)})\langle \varphi_j^{(0)} | \varphi_i^{(2)} \rangle + \langle \varphi_j^{(0)} | \hat{\kappa}_i + V_{\text{eff}}^{(2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle \quad , \quad j \neq i \quad (2.63)$$

Wir machen jetzt folgenden Ansatz für $\varphi_i^{(2)}$, der die korrekte Normierung (2.53b) sicherstellt:

$$\varphi_i^{(2)} = \sum_{k \neq i} \varphi_k^{(0)} B_{ki} - \frac{1}{2}\varphi_i^{(0)} \cdot \langle \chi_i^{(0)} | \chi_i^{(0)} \rangle \quad (2.64)$$

Einsetzen von (2.64) in (2.63) liefert für $j \neq i$

$$(\varepsilon_j^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)}) \cdot \left(\sum_{k \neq i} \delta_{jk} B_{ki} - \frac{1}{2} \delta_{ji} \cdot \langle \chi_i^{(0)} | \chi_i^{(0)} \rangle \right) = -\langle \varphi_j^{(0)} | \hat{\kappa}_i + V_{\text{eff}}^{(2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle \quad , \quad j \neq i$$

¹⁸Wir haben hier eine völlige Analogie zur Störungstheorie mit dem skalaren Pauli-Operator, wo $\hat{h}^{(2)} = \hat{h}_{MV} + \hat{h}_D + V_{\text{eff}}^{(2)}$ gilt und die entsprechende Störgleichung

$$(\hat{h}^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)})\phi_i^{(2)} + (\hat{h}^{(2)} - \varepsilon_i^{(2)})\phi_i^{(0)} = 0$$

lautet. Unser DPT-Störoperator für Orbital i ist demnach gerade $\hat{\kappa}_i + V_{\text{eff}}^{(2)}$, $\hat{\kappa}_i$ ersetzt das singuläre $\hat{h}_{MV} + \hat{h}_D$ der Pauli-Näherung.

und folglich auf der linken Seite der Gleichung nur einen Beitrag für $k = j$. Die Bestimmungsgleichungen für die unbekanntenen Entwicklungskoeffizienten \mathbf{B} lauten somit

$$B_{ji} = \frac{\langle \varphi_j^{(0)} | V_{\text{eff}}^{(2)} + \hat{\kappa}_i | \varphi_i^{(0)} \rangle}{(\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)})}, \quad j \neq i \quad (2.65)$$

Zur Überprüfung, ob die so bestimmten ψ_i korrekt normiert sind, genügt es, die Gültigkeit von (2.53b) nachzuweisen. Es gilt nämlich für $j \neq i$ mit (2.64) und (2.65)

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i^{(0)} | \varphi_j^{(2)} \rangle + \langle \varphi_i^{(2)} | \varphi_j^{(0)} \rangle + \langle \chi_i^{(0)} | \chi_j^{(0)} \rangle &= \\ \langle \varphi_i^{(0)} | \sum_{k \neq j} \varphi_k^{(0)} B_{kj} \rangle - \frac{1}{2} \langle \varphi_i^{(0)} | \varphi_j^{(0)} \rangle \cdot \langle \chi_j^{(0)} | \chi_j^{(0)} \rangle & \\ + \langle \sum_{l \neq i} \varphi_l^{(0)} B_{li} | \varphi_j^{(0)} \rangle - \frac{1}{2} \langle \varphi_i^{(0)} | \varphi_j^{(0)} \rangle \cdot \langle \chi_i^{(0)} | \chi_i^{(0)} \rangle + \langle \chi_i^{(0)} | \chi_j^{(0)} \rangle & \\ = B_{ij} + B_{ji}^* + \langle \chi_i^{(0)} | \chi_j^{(0)} \rangle & \\ = \frac{\langle \varphi_i^{(0)} | \hat{\kappa}_j + V_{\text{eff}}^{(2)} | \varphi_j^{(0)} \rangle}{(\varepsilon_j^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)})} - \left[\frac{\langle \varphi_j^{(0)} | \hat{\kappa}_i + V_{\text{eff}}^{(2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle}{(\varepsilon_j^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)})} \right]^* + \langle \chi_i^{(0)} | \chi_j^{(0)} \rangle & \\ = \frac{-\varepsilon_j \langle \chi_i^{(0)} | \chi_j^{(0)} \rangle + \varepsilon_i \langle \chi_j^{(0)} | \chi_i^{(0)} \rangle^*}{(\varepsilon_j^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)})} + \langle \chi_i^{(0)} | \chi_j^{(0)} \rangle = 0 & \end{aligned}$$

und für $j = i$

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i^{(0)} | \varphi_i^{(2)} \rangle + \langle \varphi_i^{(2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle + \langle \chi_i^{(0)} | \chi_i^{(0)} \rangle &= \\ \langle \varphi_i^{(0)} | \sum_{k \neq i} \varphi_k^{(0)} B_{ki} \rangle - \frac{1}{2} \langle \varphi_i^{(0)} | \varphi_i^{(0)} \rangle \cdot \langle \chi_i^{(0)} | \chi_i^{(0)} \rangle & \\ + \langle \sum_{l \neq i} \varphi_l^{(0)} B_{li} | \varphi_i^{(0)} \rangle - \frac{1}{2} \langle \varphi_i^{(0)} | \varphi_i^{(0)} \rangle \cdot \langle \chi_i^{(0)} | \chi_i^{(0)} \rangle + \langle \chi_i^{(0)} | \chi_i^{(0)} \rangle &= 0 \end{aligned}$$

q.e.d.. Dieses Verfahren ist unproblematisch, so lange die Orbitalenergien genügend unterschiedlich groß sind. Bei Fast-Entartungen müßte die Matrix der $\langle \varphi_i^{(0)} | \hat{\kappa}_j | \varphi_j^{(0)} \rangle$ diagonalisiert werden, da das Verfahren ansonsten wegen $(\varepsilon_j^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)})$ im Nenner der B_{ij} numerisch instabil würde. In diesem Fall müßte eine Version der DPT für entartete oder fast-entartete Zustände verwendet werden, wie sie in [116, 117] beschrieben und auf Eielektronensysteme angewendet wurde. Die Vorgehensweise ist nun folgende:

1. Aus den nichtrelativistischen Valenz-MO-Koeffizienten $\mathbf{C}^{(0)}$ in der Basis ¹⁹ $\{b_\mu\}$,

$$\varphi_i^{(0)} = \sum_{\mu} b_{\mu} C_{\mu i}^{(0)}$$

¹⁹Wir verwenden in ADF die sog. BAS-Darstellung, d.i. die Slater-AO-Basis.

wird die nichtrelativistische Valenz-Dichtematrix $P_{\mu\nu}^{(0)} = \sum_i^{\text{MOs}} n_i C_{\mu i}^{(0)} C_{\nu i}^{(0)}$ aufgebaut. Aus dieser werden die Koeffizienten der Valenz-Dichte in einer Basis aus totalsymmetrischen Linearkombinationen von Fit-Funktionen (sog. Fit-A1-Koeffizienten) durch ein least-squares-Verfahren bestimmt.

2. In einer ADF-Routine kann aus den Fit-A1-Koeffizienten das Coulombpotential der Valenzdichte berechnet werden:

$$V_C^{(2k)}(1) = \int d2 \cdot \frac{\rho^{(2k)}(2)}{r_{12}}$$

Dazu muß die entsprechende Dichtematrix bekannt sein (dies ist die einzige im ADF-Programm vorgesehene Vorgehensweise). Ebenfalls mit einer ADF-Routine wird aus der Valenz- und Rumpf-Dichte das ExCor-Potential berechnet, so daß anschließend $V_{\text{eff}}^{(0)}$ punktweise auf dem Integrationsgitter vorliegt.

3. Ebenfalls punktweise auf dem Gitter werden berechnet:

- die $\varphi_i^{(0)}$
- die $\hat{\mathbf{p}}\varphi_i^{(0)}$ (je drei Komponenten x,y,z), dies liefert die spin-gemittelten Integrale mit den unteren Komponenten
- relativistische und nichtrelativistische Frozen-Core-Coulombpotentiale und Frozen-Core-Elektronendichten. Diese werden mit einem voll-relativistischen, d.h. 4-komponentigen, numerischen Dirac-Fock-Slater-Atomprogramm [81] berechnet und in ADF eingelesen. Das Einlesen des ExCor-Potentials der Rumpfdichte macht wegen dessen nicht-linearer Abhängigkeit von der Elektronendichte keinen Sinn.
- die Funktionswerte der Fit-A1-Basis

4. Durch numerische Integration kann nun in einem ersten Schritt eine genäherte Matrix \mathbf{B} berechnet werden, indem $V_{\text{eff}}^{(2)} = V_{\text{eff}}^{\text{core},(2)}$ angenommen wird. Die Frozen-Core-Anteile der relativistischen Coulombpotential- und Dichteänderungen sind unter Punkt 2 bestimmt worden. Der ExCor-Anteil von $V_{\text{eff}}^{\text{core},(2)}$ wird mit Hilfe von (2.67) angenähert (siehe Punkt 7).

- Die Matrixelemente $\langle \varphi_j^{(0)} | \hat{\mathbf{k}}_i + V_{\text{eff}}^{\text{core},(2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle$ bleiben während der ganzen Rechnung konstant und werden in einem Scratchfile abgespeichert.

- Die Dichte der unteren Orbital-Komponenten wird in der ADF-Fit-A1-Basis durch numerische Integration und Lösen eines linearen Gleichungssystems dargestellt, damit später das daraus resultierende Coulombpotential berechnet werden kann.

5. Die Darstellungskoeffizienten $\mathbf{C}^{(2)}$ der $\varphi_i^{(2)}$ in der Basis $\{b_i\}$ ergeben sich aus

$$\mathbf{C}^{(2)} = \mathbf{C}^{(0)} \mathbf{B} \quad ,$$

wobei die Diagonalelemente von \mathbf{B} gleich

$$B_{ii} = -\frac{1}{2} \langle \chi_i^{(0)} | \chi_i^{(0)} \rangle \quad (2.66)$$

gesetzt werden; die Außerdiagonalelemente von \mathbf{B} sind durch Gleichung (2.65) gegeben. Hierbei muß darauf geachtet werden, daß eine Zumischung von MOs anderer (relativistischer) Symmetrie zu einem MO nicht möglich sein kann, weshalb die B_{ij} -Koeffizienten nur bei MO's gleicher Symmetrie von Null verschieden sind. In unserem skalar-relativistischen Formalismus können die MO's einfach nach ihrer Zugehörigkeit zu einer Einfach-Punktgruppen-Symmetriespecies klassifiziert werden.

6. Die Dichtematrix für den Anteil der oberen Orbitalkomponenten φ an der Dichteänderung $\rho^{(2)}$ lautet

$$P_{\mu\nu}^{\varphi,(2)} = \sum_i^{\text{MOs}} \left(C_{\mu i}^{(0)} C_{\nu i}^{(2)} + C_{\mu i}^{(2)} C_{\nu i}^{(0)} \right)$$

Mit ihrer Hilfe kann das aus den oberen Komponenten resultierende Coulombpotential $V_C^{\text{val},\varphi,(2)}$ (über den ADF-Dichtefit) berechnet werden. Das Potential der unteren Komponenten wird anschließend hinzuaddiert. Die Fit-A1-Koeffizienten der entsprechenden Dichte sind unter Punkt 4 bestimmt worden, wodurch das entsprechende Coulombpotential in ADF zugänglich ist. Damit ist ein genähertes $V_C^{\text{val},(2)}$ bekannt.

7. Das ExCor-Potential ist nicht linear in ρ . Für kleine relativistische Dichteänderungen kann man aber folgenden linearisierten Ansatz versuchen, z.B. für die $X\alpha$ -Methode:

$$\begin{aligned} V_X^{(2)} &= -C_X \cdot (\rho^{(0)} + \rho^{(2)})^{1/3} - C_X \rho^{(0)1/3} \\ &= -C_X \left[\rho^{(0)1/3} \left(1 + \frac{\rho^{(2)}}{\rho^{(0)}} \right)^{1/3} - \rho^{(0)1/3} \right] \\ &\approx - \left(\frac{C_X}{3\rho^{(0)2/3}} \right) \cdot \rho^{(2)} \end{aligned} \quad (2.67)$$

Die Rumpfpotentiale und -dichten werden mit dem zu ADF gehörenden externen Programm DIRAC ohnehin nur auf $X\alpha$ -Niveau ermittelt, so daß die Verwendung von entsprechenden Formeln für die Rumpfdichten angemessen ist. Aber auch für die Valenzdichte sollte dies eine brauchbare Näherung darstellen, da komplexere Dichtefunktionale nur noch kleine Korrekturen hierzu liefern. Der Hauptanteil der relativistischen Korrekturen wird ohnehin durch die Coulombterme verursacht.

Aus (2.67) kann nun für den Valenz- und den Rumpfanteil von $\rho^{(2)}$ das ExCor-Potential berechnet und zu $V_C^{\text{val},(2)}$ (bzw. $V_C^{\text{core},(2)}$ unter Punkt 4) zuaddiert werden. Damit ist ein genähertes $V_{\text{eff}}^{\text{val},(2)}$ (und unter 4. auch $V_{\text{eff}}^{\text{core},(2)}$) bekannt.

8. Durch numerische Integration werden die Matrixelemente $\langle \varphi_j^{(0)} | V_{\text{eff}}^{\text{val},(2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle$ ermittelt und zu den unter Punkt 4 berechneten Matrixelementen $\langle \varphi_j^{(0)} | \hat{\kappa}_i + V_{\text{eff}}^{\text{core},(2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle$ zuaddiert. Aus den vereinigten Matrixelementen kann eine verbesserte Matrix \mathbf{B} bestimmt werden. Bei Punkt 5 wird das Verfahren bis zur Selbstkonsistenz fortgesetzt. Hierbei ist die Einführung einer Dämpfung unerlässlich, d.h. die in einem Cyclus berechnete zukünftige Dichte $\rho_{\text{berechnet}}^{(2)}$ wird nicht voll bei Punkt 6 eingesetzt, sondern man verwendet

$$\rho_{\text{neu}}^{(2)} = (1 - x) \cdot \rho_{\text{alt}}^{(2)} + x \cdot \rho_{\text{berechnet}}^{(2)} \quad , \quad x \approx 0.2 \dots 0.3$$

Ansonsten springt das System u.U. immer stärker zwischen relativistischer Dichtekontraktion und -expansion hin und her, ohne daß es zu einer Konvergenz kommt. Mit einem Dämpfungsfaktor von 0.3 haben wir dagegen bei Testrechnungen gute Erfahrungen gemacht ²⁰.

Relativistische DPT-Gesamtenergieänderung

Im Rahmen der hier auch für die Rumpfpotentiale angewendeten $X\alpha$ -Näherung schreiben wir die Gesamtenergie eines *closed-shell*-Systems in der Form [8]

$$E^{\text{HFS}} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int d1 \cdot V_C \rho - \int d1 \cdot V_X \rho + E_X[\rho] \quad (2.68)$$

²⁰Zur schnelleren Konvergenz ist es zweckmäßig, den Dämpfungsparameter in den ersten Iterationen klein zu halten (0.1 bis 0.2) und in den folgenden Iterationen, wo nur noch kleine Dichteänderungen auftreten, bis auf etwa 0.5 zu vergrößern.

mit

$$\begin{aligned}
 V_C &= \int d2 \cdot \frac{\rho^{(2)}}{r_{12}} \\
 V_X &= \frac{\delta E_X}{\delta \rho} = -C_X \cdot \rho^{1/3} \\
 E_X[\rho] &= -\frac{3}{4} C_X \cdot \int d1 \cdot \rho^{4/3} = \frac{3}{4} \int d1 \cdot V_X \cdot \rho \\
 C_X &= \frac{3}{2} \alpha_X \cdot \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad ; \quad \alpha_X = 0.7
 \end{aligned}$$

und

$$\varepsilon_i = \langle \psi_i | \hat{F} | \psi_i \rangle$$

Analog dem linearisierten Ansatz (2.67) kann man bei kleinen relativistischen Dichteänderungen für die Exchange-Energie den Ausdruck

$$\begin{aligned}
 E_X^{(2)} &= E_X[\rho^{(0)} + \rho^{(2)}] - E_X[\rho^{(0)}] \\
 &= -\frac{3}{4} C_X \int d1 \cdot (\rho^{(0)})^{4/3} \cdot \left[\left(1 + \frac{\rho^{(2)}}{\rho^{(0)}}\right)^{4/3} - 1 \right] \\
 &\approx -C_X \int d1 \cdot (\rho^{(0)})^{1/3} \rho^{(2)} = \int d1 \cdot V_X^{(0)} \rho^{(2)}
 \end{aligned}$$

herleiten. Die Gesamt-Energieänderung bis zur zweiten Ordnung in α^2 können wir hiermit (wegen $V_C^{(2)} \rho^{(0)} = V_C^{(0)} \rho^{(2)}$) in der Form

$$E^{(2)} = \sum_i \varepsilon_i^{(2)} - \int d1 \cdot V_C^{(2)} \rho^{(0)} - \int d1 \cdot V_X^{(2)} \rho^{(0)} - \int d1 \cdot V_X^{(0)} \rho^{(2)} + E_X^{(2)}$$

schreiben. Die letzten beiden Terme heben einander gerade auf, der zweite und dritte Term auf der rechten Seite der letzten Gleichung heben die Summe der $\langle \varphi_i^{(0)} | V_{\text{eff}}^{(2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle$ in den $\varepsilon_i^{(2)}$ (siehe Gl. (2.59b)) weg, so daß für die DPT-Gesamtenergiekorrektur lediglich

$$E^{(2)} = \sum_i \langle \varphi_i^{(0)} | \hat{\kappa}_i | \varphi_i^{(0)} \rangle$$

verbleibt. Im Falle einer *frozen-core*-Rechnung muß allerdings noch die relativistische Änderung der atomaren Rumpfpotentiale als Zusatzterm in $V_{\text{eff}}^{(2)}$ berücksichtigt werden, der nicht durch die Änderung des Valenz-Potentials aufgehoben wird. Für diesen, in unseren ADF-Rechnungen meist angewendeten Typ von Rechnung erhalten wir für die DPT-Energiekorrektur erster Ordnung in α^2 schließlich:

$$E^{(2)} = \sum_i \langle \varphi_i^{(0)} | \hat{\kappa}_i + V_{\text{eff}}^{\text{core},(2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle \quad (2.69)$$

Durch Testrechnungen an zweiatomigen Goldverbindungen wurde sichergestellt, daß mit Hilfe von (2.69) relativistisch korrigierte Potentialkurven in vernünftiger Näherung berechnet werden können, solange die Rumpfelektronen voll relativistisch behandelt werden. Insbesondere konnte beim AuF und AuCl die in früheren Arbeiten (z.B. [118]) beschriebene relativistische Destabilisierung (trotz Bindungskontraktion) mit dem von uns erstellten DPT-Code verifiziert werden, während die variationelle Prozedur mit dem Paulioperator mit ADF stets eine (kleine) Stabilisierung ergibt (eigene Rechnungen und z.B. [46]).

Kapitel 3

Zur Systematik relativistischer Effekte der Orbitale von Ein- und Mehrelektronen-Atomen

3.1 Kapitelübersicht

- Relativistische Effekte von Atomorbitalen folgen ausgeprägten periodischen Trends (Abschnitt 3.5.2).
- Elektronenwechselwirkungseffekte in und mit räumlich benachbarten Schalen sind der Schlüssel zum Verständnis der periodischen und nichtperiodischen Trends relativistischer Effekte der AOs von Mehrelektronenatomen (Abschnitt 3.5.1).
- Scheinbare Unsystematiken relativistischer AO-Effekte ergeben sich aus unsystematischen elektronischen Grundzustandskonfigurationen einiger Atome. Die Änderungen der relativistischen Effekte bei Konfigurationsänderungen folgen i.A. einfachen Regeln und haben z.T. drastische Ausmaße (Abschnitt 3.5.3).
- Schwach gebundene „weiche“ Schalen zeigen große relative relativistische Effekte, „harte“ Rumpfschalen oder solche kationischer Atome haben kleine relativistische Effekte und verhalten sich eher wie die von Einelektronatomen (Abschnitt 3.4).
- Das bekannte sogenannte „Gold-Maximum“ relativistischer Effekte wird durch ein additives Zusammenspiel von drei Effekten verursacht, die jeweils in die gleiche Richtung (stabilisierend) wirken (Abschnitt 3.6).

- Andere Extrema relativistischer Effekte, z.B. bei Lu 5d oder Pr 4f, können mit Hilfe der einfachen aufgefundenen Regeln ebenfalls leicht erklärt werden (Abschnitt 3.6).

3.2 Einleitung

Zum Verständnis der relativistischen Eigenschaftstrends von Molekülen ist es hilfreich, zunächst ein detailliertes Verständnis der relativistischen Effekte in Atomen zu erarbeiten. Dies führt auf eine Beschreibung relativistischer Effekte des Promoleküls. Im Gegensatz zu den relativistischen Effekten der Orbitale von (wasserstoffähnlichen) Einelektronensystemen, die sich an Hand der exakten Eigenfunktionen der Dirac-Gleichung studieren lassen (die Dirac-Energien werden auch durch das halbklassische relativistische Bohr-Sommerfeld-Modell korrekt beschrieben [119, 120]), zeigen die AOs neutraler Mehrelektronenatome zum einen unerwartet große relativistische Effekte für die Valenzschale, und zum anderen eine ganz andere Systematik als die der Einelektronenatome. In früheren Arbeiten, insbesondere der von Desclaux [80], fallen einige besonders ausgeprägt große oder kleine relativistische Effekte ins Auge, dessen prominentester Vertreter sicherlich das sogenannte „*Gold-Maximum*“ der 6s-Orbital-Stabilisierung / -Kontraktion ist. Während die unerwartete Stärke relativistischer Effekte bei Valenzelektronen bestens untersucht ist [75, 121], sind Erklärungen des Gold-Maximums und anderer scheinbarer Unsystematiken, wie auch die Erklärung der zugrundeliegenden *Systematik* der relativistischen Effekte der AOs neutraler Mehrelektronenatome in der Literatur recht knapp und von qualitativ-spekulativer Art [121, 122]. Durch unsere Untersuchungen konnte diese Systematik aufgedeckt und mit ihrer Hilfe die Variationen der relativistischen Effekte aller AOs über das Periodensystem verständlich gemacht werden. Dieses Verständnis ermöglicht das Aufstellen einfacher Faustregeln, die den qualitativen Vergleich zweier (u.U. unbekannter) Atome miteinander gestattet.

Die Systematik der relativistischen Effekte offenbart stark ausgeprägte *periodische Trends*, d.h. die Zu- oder Abnahme sogenannter relativistischer Korrekturfaktoren (**RKF**) von AO-Eigenschaften verläuft stets innerhalb der Blöcke des PSE. Dieser Systematik sind die mehr zufälligen Konfigurationswechsel der elektronischen Grundzustände von Elementen im d- oder f-Block des PSE überlagert (z.B. der bekannte Konfigurationswechsel beim Cr in der ersten Übergangsmetallreihe), die die RKF der einzelnen Schalen in einfach voraussehbarer Weise ändern. Das Ergebnis ist eine Überlagerung der periodischen Trends mit den nichtperiodischen Änderungen, die ein scheinbares Chaos der Zahlenwerte zur Folge

hat.

Sowohl die systematisch periodischen Trends als auch die scheinbar unsystematischen Trendänderungen durch elektronische Konfigurationswechsel lassen sich mit Hilfe des Studiums der sogenannten indirekten relativistischen Effekte, die durch die veränderte Elektronenwechselwirkung im relativistischen System zustandekommen, plausibel machen. Wir werden in diesem Kapitel unter anderem Folgendes zeigen:

- Die relativistischen Effekte der Orbitale von Ein- und Mehrelektronenatomen sind nicht miteinander vergleichbar. Die relativistische Veränderung sowohl der Einelektronenoperatoren (Direkte Effekte) als auch der Elektronenwechselwirkung in Mehrelektronenatomen (Indirekte Effekte) erzeugt ein kompliziertes Wechselspiel gegenseitiger Beeinflussung, die eine vorhersagbare Systematik aufweist.
- Gold spielt keine ausgezeichnete Rolle bzgl. relativistischer Effekte, wenn es mit seinen Nachbarlementen in systematisch gewählten Elektronenkonfigurationen verglichen wird.
- Die Zunahme der RKF der Valenz-s-Schale im f- und besonders im d-Block des PSE ist ein systematisch-periodischer Trend. Ein Maximum wird am Ende des d-Blocks bei maximal gefüllter d-Schale, d.h. z.B. in der 6. Periode bei lehrbuchmäßiger $6s^25d^{10}4f^{14}$ -Besetzung beim Hg, bei $6s^15d^{10}4f^{14}$ beim Au, erreicht.
- Schwach besetzte Schalen nahe am Ionisierungslimit zeigen besonders große relativistische Effekte. Umgekehrt sind diese für Rumpfschalen und bei kationischen Atomen vergleichsweise klein.
- Relativistische und nichtrelativistische Elektronenwechselwirkungseffekte in und mit räumlich benachbarten Schalen (d.h. von Schalen mit vergleichbarem Radius) sind der Schlüssel zum Verständnis periodischer Eigenschaften relativistischer Effekte der Valenzorbitale von Mehrelektronenatomen. Die elektronische Wechselwirkung von Orbitalen mit wesentlich unterschiedlichen Radien wird durch Relativistik kaum unbeeinflusst.

Teile des graphisch präsentierten Datenmaterials wurden von M. Seth in der Arbeitsgruppe von P. Schwerdtfeger, University of Auckland, New Zealand, produziert. Die Ergebnisse dieses Kapitels werden in Zusammenarbeit mit der Neuseeländer Gruppe für eine Publikation vorbereitet.

3.3 Definitionen und Historisches

Zu Beginn eine Bemerkung zur verwendeten Nomenklatur: wir werden die Elemente der 3. - 12. Gruppe inklusive der Elemente Sc, Y, La und Ac mit dem Terminus „d-Block-Elemente“ belegen, da die erstmalige oder zunehmende Besetzung der d-Schale für diese Elemente charakteristisch ist. Entsprechend werden die Elemente der 13. bis 18. Gruppe von uns als „p-Block“-Elemente bezeichnet, und die Lanthaniden und Actiniden (ohne La, Ac), d.h. von Ce bis Lu und Th bis Lr, werden dem „f-Block“ zugerechnet. Die Alkali- und Erdalkalimetalle werden als „s-Elemente“ bezeichnet.

Es sei a_μ eine Eigenschaft (z.B. Energie ε oder räumliche Ausdehnung r) eines Atomorbitals (AO) μ . Mit $a_\mu^{(0)}$ werde hierbei die entsprechende nichtrelativistische Näherungsgröße bezeichnet, die in der Rechnung durch die Wahl der Sommerfeldschen Feinstrukturkonstanten $\alpha \rightarrow 0$ erhalten wird. In den von uns verwendeten atomaren Einheiten ist $\alpha = c^{-1}$ mit der Lichtgeschwindigkeit $c = 137.036$. Wir werden im Folgenden den oberen Index (α) für den korrekten relativistischen Wert von a_μ nicht verwenden, sondern mit (0), (2), (4)... die störungstheoretischen Korrekturen 0., 1., 2. ... Ordnung in α^2 zu der entsprechenden Größe kennzeichnen, wobei das Weglassen des Index' den voll-relativistischen Wert symbolisiert.

Wir definieren die relativistische Korrektur Δa_μ , die relative relativistische Korrektur δa_μ und den relativistischen Korrekturfaktor (**RKF**) $\gamma_{a,\mu}$ mittels

$$\Delta a_\mu = a_\mu - a_\mu^{(0)} \quad , \quad \delta a_\mu = \frac{\Delta a_\mu}{a_\mu} = 1 - \frac{a_\mu^{(0)}}{a_\mu} \quad , \quad \gamma_{a,\mu} = \frac{\delta a_\mu}{Q^2 \alpha^2} \quad , \quad (3.1)$$

wobei Q die Kernladung des betrachteten Atoms sei. Der RKF enthält dabei alle relativistischen Korrekturen höherer als erster Ordnung in α^2 , sprich

$$a_\mu = a_\mu^{(0)} + \Delta a_\mu = a_\mu^{(0)} / (1 - \delta a_\mu) = a_\mu^{(0)} + a_\mu^{(0)} \cdot \gamma_{a,\mu}^{(0)} \cdot Q^2 \alpha^2 + O(Q^4 \alpha^4) \quad (3.2)$$

mit

$$\gamma = \gamma^{(0)} + O(Q^2 \alpha^2) \quad .$$

Wir werden in der folgenden Untersuchung an Mehrelektronenatomen i.d.R. die voll relativistischen RKF heranziehen. Zur Diskussion der Ergebnisse werden aber auch FO-DPT-Resultate (s. Kapitel 2.7.3) verwendet werden, die demnach nur die Korrekturen von $\gamma_{a,\mu}^{(0)}$ enthalten. Für nicht allzu schwere Schweratome, d.h. etwa bis zum Hg, sind Korrekturen höherer Ordnung nur bei sehr genauen (korrelierten) Rechnungen von Bedeutung, und ein Großteil der relativistischen Effekte ist schon in $\gamma_{a,\mu}^{(0)}$ enthalten. Es werden im Folgenden für

eine halbquantitative Betrachtung entweder $\Delta\alpha$, $\delta\alpha$, γ oder deren störungstheoretischen Beiträge niedrigster Ordnung untersuchen.

Schon 1973 wurde von Desclaux das Verhältnis $^1 a_\mu/a_\mu^{(0)} = 1 + \gamma_\mu^{(0)} \cdot Q^2\alpha^2 + O(Q^4\alpha^4)$ für verschiedene Erwartungswerte a für alle besetzten AOs μ der Elemente 1 bis 100 gegen Q^2 aufgetragen [79, 80]. Abb. 3.1 auf der nächsten Seite mit den energetischen Effekten der s-Orbitale soll uns hier als typisches Beispiel dienen. Wie in Abschnitt 3.4 gezeigt wird, sollten sich bei vernachlässigbarer höherer Ordnung der relativistischen Korrekturen für wasserstoffähnliche Systeme Geraden von mit zunehmender Haupt-QZ abnehmender Steigung $\gamma_\mu^{(0)}\alpha^2$ ergeben. Dies scheint allenfalls für 1s und 2s der Fall zu sein, wobei die relativistischen Korrekturen wegen der höheren Ordnungen sichtbar etwas stärker als linear mit Q^2 ansteigen. Aber schon für 3s, für das ein flacherer Verlauf der Kurve als bei 1s und 2s erwartet würde, weicht das relativistische Verhalten der Orbitale bei den untersuchten neutralen Mehrelektronenatomen deutlich vom wasserstoffähnlichen Verhalten ab, und bei höheren Haupt-QZ werden auffällige Schwankungen sichtbar, wobei ein ausgeprägtes Maximum für das 6s-Orbital bei Pt, Au und ($>_{100}$)E zu erkennen ist. Die entsprechenden Daten wurden von Desclaux aus konfigurationsgemittelten Dirac-Hartree-Fock-Rechnungen erhalten und zeigen bei genauerer Betrachtung unter anderem folgende Auffälligkeiten:

1. eine besonders große relativistische Stabilisierung und Kontraktion der Valenz-s-Schale für Gruppe-11-Elemente (insbesondere Au) und der $p_{1/2}$ -Schale bei den schweren Elementen der Gruppe 13 (Tl);
2. eine besonders ausgeprägte relativistische Destabilisierung und Expansion der Valenz- $d_{3/2}$ - und $-d_{5/2}$ -Schalen der schweren Elemente vor Gruppe 4 (besonders bei Lu) und der 4f-Schale bei Pr;
3. diverse Periodizitäten entlang des Periodensystems (dies ist allerdings teilweise nur in einer Auftragung der RKF, Abb. 3.3 auf Seite 128 und 3.4 auf Seite 129, zu erkennen, nicht ohne Weiteres in den originalen Desclaux-Abbildungen);
4. eine starke Abhängigkeit der relativistischen Korrekturen von der elektronischen Konfiguration, wie etwa die ausgeprägt großen $\gamma_{\epsilon,ns}$ -Werte einiger Elemente des d- und f-Blocks mit s^1d^n -Besetzung im Vergleich mit ihren Nachbarelementen mit s^2d^{n-1} -Konfiguration.

¹Gemäß unserer Definition der RKF gilt eigentlich: $a_\mu^{(0)}/a_\mu = 1 - \gamma_\mu \cdot Q^2\alpha^2$, für die $\gamma_\mu^{(0)}$ macht es jedoch keinen Unterschied, ob man a_μ oder $a_\mu^{(0)}$ als Referenz wählt.

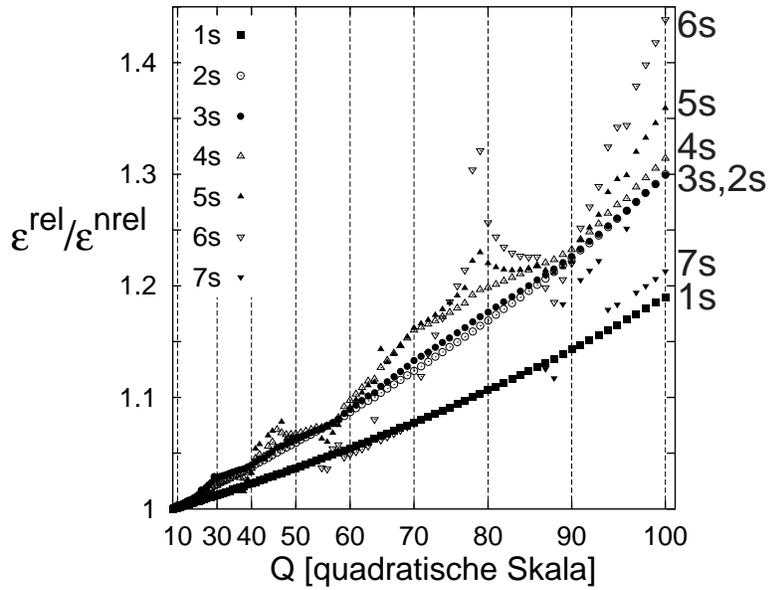


Abbildung 3.1: In Desclaux's Arbeit von 1973 sind viele Graphiken dieses Typs enthalten: Um einen Eindruck der prozentualen relativistischen Korrektur verschiedener Orbitaleigenschaften zu bekommen, wurde das Verhältnis von relativistischem zu nichtrelativistischem Erwartungswert gegen Q^2 aufgeplottet. Wir haben hier an Hand des Desclauxschen Datenmaterials für die s-Orbitalenergien der Elemente 1 bis 100 eine dieser Abbildungen reproduziert. Das sogenannte „Gold-Maximum“ der relativistischen 6s-Stabilisierung bei $Q = 79$ ist deutlich zu erkennen. Insgesamt erscheinen die Plots bei Desclaux ziemlich unsystematisch.

3.4 Gegenüberstellung von Ein- und Mehrelektronenatomen

Die relativistische Energie ε und der Radius r eines wasserstoffähnlichen Orbitals mit den Quantenzahlen (QZ) n und k lauten [63, 68, 123]

$$\varepsilon_{nk} = \alpha^{-2} \left(\frac{n_r + \kappa}{N} - 1 \right) = \alpha^{-2} \left(\sqrt{1 - \frac{(Q\alpha)^2}{N^2}} - 1 \right) \quad (3.3)$$

$$r_{nk} = \frac{(n_r + \kappa)(3N^2 - k^2) - kN}{2QN} \quad (3.4)$$

mit

- n: Haupt-QZ
- k: relativistische Drehimpuls-QZ, $k = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(n-1), -n$
mit $k(k+1) = l(l+1)$ und $(k+1/2)(k-1/2) = j(j+1)$
- n_r : Radial-QZ ; $n_r = n - |k|$;
- κ : $\kappa = \sqrt{k^2 - (Q\alpha)^2} < |k|$
- N: scheinbare Haupt-QZ ; $N = \sqrt{(n_r + \kappa)^2 + (Q\alpha)^2} < n$

Die nichtrelativistischen Analoga erhält man für $\alpha = 0, N = n, \kappa = |k|$:

$$\varepsilon_{nk}^{(0)} = -\frac{Q^2}{2n^2} ; \quad r_{nk}^{(0)} = \frac{3n^2 - l(l+1)}{2Q} \quad (3.5)$$

Eine Potenzreihenentwicklung von (3.3) liefert (s.z.B. [98, 110])

$$\begin{aligned} \varepsilon_{nk}/Q^2 &= \varepsilon_{nk}^{(0)}/Q^2 \\ &+ \left(\frac{3}{8n^4} - \frac{1}{2|k|n^3} \right) \cdot (Q\alpha)^2 \\ &- \frac{1}{4} \left(\frac{5}{4n^6} - \frac{3}{|k|n^5} + \frac{3}{2k^2n^4} + \frac{1}{2|k|n^3} \right) \cdot (Q\alpha)^4 \\ &+ O(Q^6\alpha^6) \end{aligned} \quad (3.6)$$

während wir für den Orbitalradius nach (3.4)

$$\begin{aligned} r_{nk} \cdot Q &= r_{nk}^{(0)} \cdot Q \\ &+ \frac{1}{2} (k^4 + 3k^2n^2 - 6|k|n^3) / (2k^2n^2) \cdot (Q\alpha)^2 \\ &+ \frac{1}{2} (-3k^6 + 4|k|^5n - 3k^4n^2 + 6k^2n^4 - 6|k|n^6) / (8k^4n^4) \cdot (Q\alpha)^4 \\ &+ O(Q^6\alpha^6) \end{aligned} \quad (3.7)$$

erhalten. Für die entsprechenden RKF bekommen wir daraus in niedrigster Ordnung

$$\gamma_{\varepsilon,nk}^{(0)} = \frac{1/|k| - 3/(4n)}{n} ; \quad \gamma_{r,nk}^{(0)} = -\frac{6n^3 - 3n^2|k| - |k|^3}{2n^2|k|(3n^2 - k^2 - k)} \quad (3.8)$$

z.B. für s-Orbitale ($k = -1$)

$$\gamma_{\varepsilon,ns}^{(0)} = \frac{1 - 3/(4n)}{n} ; \quad \gamma_{r,ns}^{(0)} = -\frac{1 - 1/(2n) - 1/(6n^3)}{n} \quad (3.9)$$

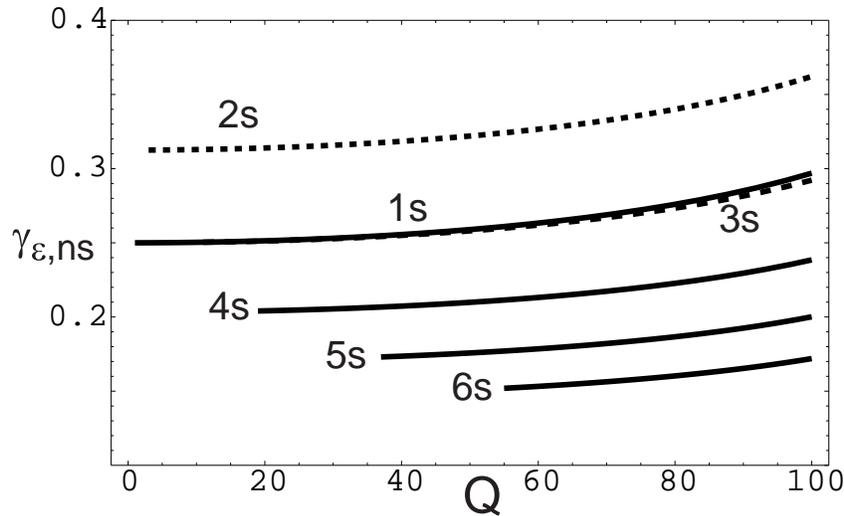


Abbildung 3.2: RKF für s-Orbitalenergien von Einelektronatomen. Wegen der höheren Ordnungen relativistischer Effekte steigen die RKF $O(Q^2)$ an. Rumpfs-Schalen bei schweren Mehrelektronenatomen zeigen ein analoges Verhalten, vgl. hierzu Abb. 3.3 auf Seite 128 und 3.4 auf Seite 129.

und für Orbitale mit maximalem $k = -n$

$$\gamma_{\epsilon, k=-n}^{(0)} = \frac{1}{4n^2} \quad ; \quad \gamma_{r, k=-n}^{(0)} = -\frac{1}{2n^2 + n} \quad (3.10)$$

Wir erkennen, daß die relativistische *Stabilisierung* ($\gamma_{\epsilon} > 0$) *aller* Orbitale mit gegebenem Drehimpuls wasserstoffähnlicher Systeme *mit zunehmender Haupt-QZ* grob wie $1/n$ *abnimmt*, und *für steigenden Drehimpuls* bei fixem n ebenfalls betragsmäßig *kleiner* wird, d.h. die relativistische Stabilisierung dieser Systeme ist für s- und $p_{1/2}$ -Orbitale am ausgeprägtesten und nimmt dann in der Reihenfolge $p_{3/2} = d_{3/2} > d_{5/2} = f_{5/2} > \dots$ ab. Die stets vorhandene relativistische *Kontraktion* ($\gamma_r < 0$) ist ebenfalls *für zunehmende Haupt-QZ abnehmend* und bei kleinen Drehimpulsen am ausgeprägtesten. Für $k = -1$ gibt es hier bei den Radien und Energien lediglich für minimale n (1 und 2) eine kleine Unsystematik, d.h. $|\gamma_{r, n=1, k=-1}| < |\gamma_{r, n=2, k=-1}|$, für größere n nehmen die RKF betragsmäßig systematisch ab.

Wir merken noch an, daß die energetischen RKF (γ_{ϵ}), die nur von $|k|$ abhängen, jeweils für Orbitale mit gleichem Gesamt-Drehimpuls j gleich sind, ihre relativistischen Kontraktionen (γ_r) unterscheiden sich jedoch besonders für kleine n etwas.

Da die Effekte bzgl. Energie und Radius meist von entgegengesetztem Vorzeichen sind, werden wir im Folgenden statt γ_r die Größe $-\gamma_r$ diskutieren, so daß bei relativistischer Sta-

bilisierung & Kontraktion die RKF positiv sind. Als Alternative kann auch der Erwartungswert $\langle 1/r \rangle$ oder die Größe $1/\langle r \rangle$ herangezogen werden, was bei den untersuchten Beispielen und der erzielten Genauigkeit keinen Unterschied macht. Die beobachteten Trends sind für $-\gamma_{\langle r \rangle}$, $\gamma_{\langle 1/r \rangle}$, oder $\gamma_{1/\langle r \rangle}$ jeweils die gleichen und i.d.R. parallel zu, aber weniger stark ausgeprägt als γ_{ϵ} . $p_{3/2}$ -Schalen verhalten sich diesbezüglich aber etwas unsystematisch. Wir werden hierauf später noch eingehen.

In Abb. 3.3 auf der nächsten Seite und 3.4 auf Seite 129 sind auf Grundlage der Desclauxschen Daten die RKF γ_{ϵ} und $-\gamma_r$ der s-Schalen für die Elemente 1 bis 100 aufgetragen. Für wasserstoffähnliche Systeme würde man gemäß (3.9) im wesentlichen Parallelen zur Abszisse erwarten, wobei die RKF für zunehmende Haupt-QZ abnehmend sein sollten. Im Gegensatz dazu erkennen wir ausgesprochen starke Schwankungen der RKF im Verlauf des PSE, insbesondere deutet sich im Gegensatz zu den original Desclauxschen Abbildungen (s. Abb. 3.1 auf Seite 124) schon eine gewisse *Periodizität der Schwankungen* der RKF an, die insbesondere für die locker gebundenen Valenzschalen ausgeprägt ist. Die RKF von *Rumpfschalen* unterliegen nicht mehr diesen Schwankungen und entsprechen eher dem erwarteten Bild für Einelektronenatome, obwohl die Reihenfolge der Größen der RKF eine andere ist.

s- und $p_{1/2}$ -Orbitale haben ihr Maximum im Kern. Dort, in der Nähe eines schweren Kerns, entsteht sehr viel kinetische Energie, die aber in dieser Region gerade durch potentielle Energie kompensiert wird, so daß die Gesamt-Energie in Raumbereichen entsteht, wo auch der Hauptanteil der Dichte ist, d.h. bei Valenzelektronen im Valenzbereich. Für die einzelnen Orbitale von Mehrelektronenatomen gilt nicht mehr der Virialsatz in der „Coulomb“-Form $-E = T = -V/2$, sondern für abgeschirmte Coulombpotentiale gilt qualitativ $-V \gtrsim T \gg -E$. Trotz der vergleichsweise geringen Orbitalenergie von größenordnungsmäßig einer at.E. sind die Valenzelektronen eines schweren Kerns sehr schnell. Insbesondere eben bei s- und $p_{1/2}$ -Orbitalen wird durch Relativistik der kernnahe Anteil der Orbitale stark modifiziert, was sich wegen der Knotenstruktur der Orbitale bis in den äußeren „weichen“ Bereich fortpflanzt und dort beträchtliche Energie- und Radien-Änderungen $O(Q^2)$ verursacht. Bei d- und f-Schalen, die keine Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kern haben, sind diese direkten Effekte weniger stark ausgeprägt. Die Radienänderung räumlich benachbarter kernnäherer s- und p-Schalen verursacht hingegen eine erheblich effizientere Kernabschirmung, d.h. eine Änderung von Q_{eff} für diese Orbitale, die $O(Q^2)$ ist, und folglich relativistische Destabilisierung und Expansion von d- und f-Schalen von der gleichen Größenordnung.

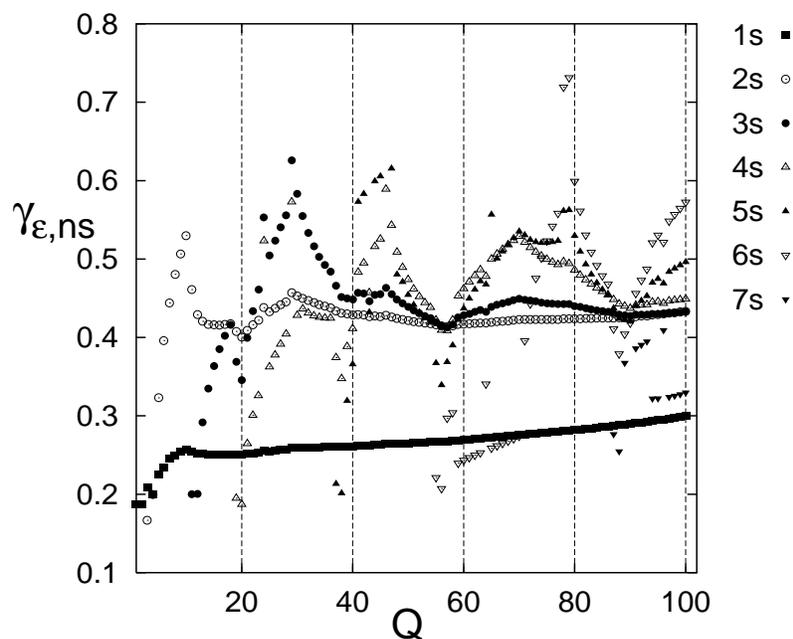


Abbildung 3.3: RKF für s-Orbital-Energien nach Desclaux' Dirac-HF-Rechnungen [80]. In Desclaux's Artikel wurde $\epsilon^{\text{rel}}/\epsilon^{\text{nrel}}$ wie in Abb. 3.1 auf Seite 124 aufgetragen. Zur Definition der RKF siehe Gl. (3.1).

Wir haben in dieser Betrachtung die $p_{3/2}$ -Schalen ausgespart, da sich gezeigt hat, daß diese sich oft etwas unsystematisch verhalten, z.B. sind bei $p_{3/2}$ energetische und Radien-Effekte nicht immer parallel. Ihre relativistischen Effekte sind allerdings ohnehin oft nicht sehr ausgeprägt, da die $p_{3/2}$ -Schalen etwa zwischen relativistischer Stabilisierung/Kontraktion von s und $p_{1/2}$ und Destabilisierung/Expansion von d und f stehen. $p_{3/2}$ -Valenzschalen sind stets destabilisiert und expandiert, während äußere $p_{3/2}$ -Rumpfschalen relativistisch destabilisiert, aber schon kontrahiert sind. Tiefliegende $p_{3/2}$ -Rumpfschalen sind relativistisch stabilisiert und kontrahiert. Energie- und Radieneffekte von $p_{3/2}$ -Rumpfschalen sind daher nicht immer parallel, vgl. hierzu Abb. 3.16 auf Seite 153 am Ende des Kapitels.

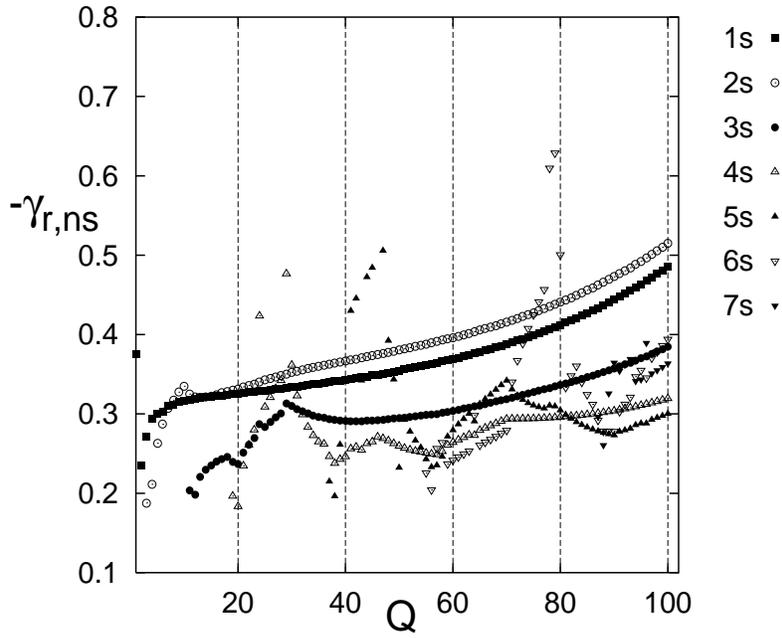


Abbildung 3.4: RKF für s-Orbital-Radien nach Desclaux' Dirac-HF-Rechnungen [80]. In Desclaux's Artikel wurde $r^{\text{rel}}/r^{\text{nrel}}$ wie in Abb. 3.1 auf Seite 124 aufgetragen. Zur Definition der RKF siehe Gl. (3.1).

3.5 Zur Systematik der relativistischen Korrekturfaktoren

Wir haben numerische Dirac-Hartree-Fock- (**DHF**-) und Dirac-Kohn-Sham- (**DKS**-) Rechnungen an vielen Atomen und Ionen durchgeführt. Dabei wurden der DHF-Code von Grant et al. [124] sowie das DKS-Programm von Baerends et al. [81] angewendet. Für die DKS-Rechnungen wurde die $X\alpha$ -Näherung mit einem Exchange-Parameter α_X von 0.7 verwendet.

Die Ergebnisse der DHF- und DKS-Rechnungen ergeben für die RKF etwas unterschiedliche Zahlenwerte, was im Wesentlichen auf die unterschiedliche Bedeutung der Orbitale (gerade für die Valenzelektronen) in den beiden Formalismen zurückzuführen ist. Die beobachteten *Trends* sind jedoch in den allermeisten Fällen übereinstimmend, außer wenn der Einfluß von Valenz- $p_{3/2}$ -Schalen bedeutend ist. Wie oben schon erwähnt, zeigen $p_{3/2}$ -Schalen etwas unsystematische und nicht immer parallele Energie- und Radieneffekte, die sich offenbar in den beiden unterschiedlichen Typen angewendeter Rechenverfahren etwas unterscheiden. Wir wollen deshalb im Folgenden nur solche Effekte diskutieren, die in

beiden — theoretisch wohldefinierten — Näherungen zu den gleichen Trends führen.

Wir haben folgende Systeme studiert:

1. Atome gegebener Kernladung Q und unterschiedlicher Zahl von Rumpfelektronen
2. Serien von Neutralatomen mit $Q = 1$ bis 118 mit systematisch gewählten elektronischen Konfigurationen
3. Neutralatome des d-Blocks in unterschiedlicher elektronischer Konfiguration
4. Einige ausgewählte Atome wurden mit der von uns ins ADF implementierten spin-gemittelten FO-DPT detaillierter untersucht

3.5.1 Rumpf-Abschirmung und elektronische Wechselwirkung mit inneren Schalen

In Abb. 3.5 auf der nächsten Seite sind die RKF der äußersten s-Schale einiger Systeme mit Valenz- s^1 -Konfiguration in Abhängigkeit von der Ionenladung des jeweiligen Systems aufgetragen. Naiv würde man erwarten, daß die Gestalt der so erhaltenen Kurven von der Reihenfolge abhängt, mit der Elektronen aus den inneren Schalen entfernt werden.

Unerwarteterweise stellt sich aber heraus, daß es praktisch keinen Unterschied für die Valenz-s-RKF macht, welche inneren Schalen ionisiert werden. In jedem Fall werden die RKF aller solcherart untersuchten Atome sehr schnell sehr klein und gehen nach dem Entfernen einiger Elektronen auf etwa den wasserstoffähnlichen Wert zurück. Nach Durchlaufen eines flachen Minimums wird dann für das Einelektronensystem der RKF des entsprechenden angeregten ns -Zustands des wasserstoffähnlichen Atoms erreicht (beim „Lesen“ der Graphik von rechts nach links).

In Tabelle 3.1 auf Seite 132 sind die RKF der 6s-Schale von Au (in $6s^1$ -Konfiguration) nach Entfernen von jeweils 2 Elektronen aus der angegebenen Schale aufgeführt. Es ist tatsächlich für den RKF nicht wesentlich, *welche* innere Schale ionisiert wird; in jedem Falle wird der RKF stark verringert. Umgekehrt ist in Abb. 3.5 zu erkennen, daß die RKF extrem groß werden, wenn man vom neutralen s^1 -Atom zum s^2 -Anion übergeht. In allen Fällen erhält man das gleiche Verhalten, nur daß eben bei den Systemen mit fast vollständiger (oder überzähliger) Elektronenzahl systematisch $\text{RKF}(\text{Au}6s) > \text{RKF}(\text{Ag}5s) > \text{RKF}(\text{Cu}4s)$ gilt während nach Rückgang auf die wasserstoffähnlichen Werte die für Einelektronenatome systematische Reihenfolge $\text{RKF}(4s) > \text{RKF}(5s) > \text{RKF}(6s)$ zu beobachten ist.

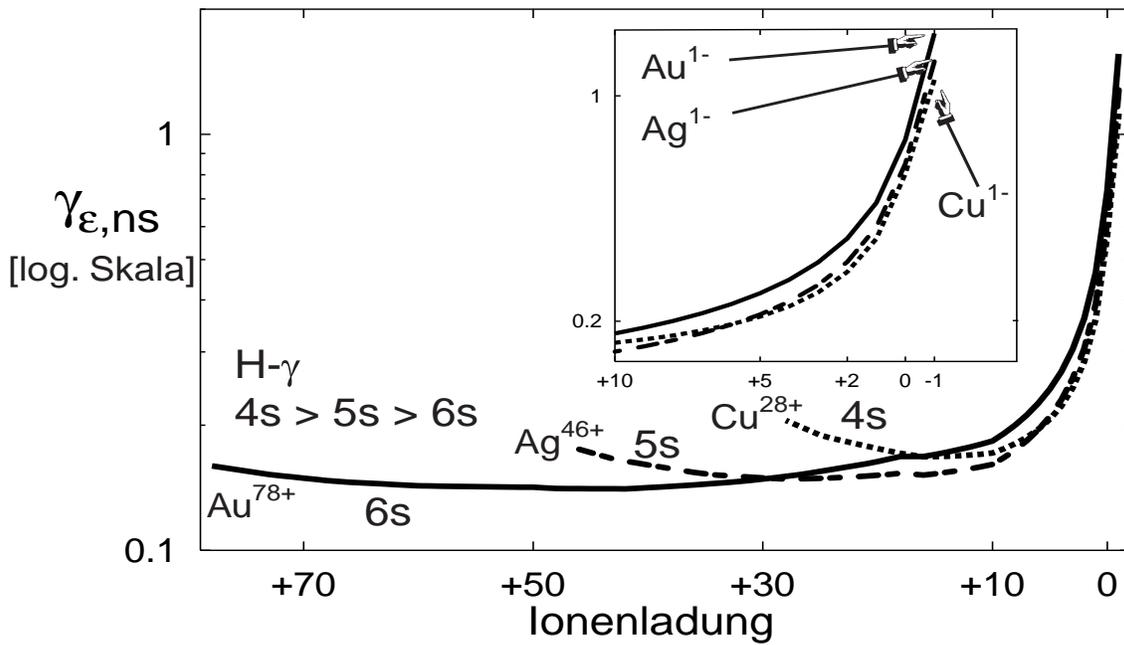


Abbildung 3.5: RKF der Valenz-s-Orbitalenergien einiger Gruppe-11 Atome (mit Valenz- ns^1 -Konfiguration, Cu-4s, Ag-5s und Au-6s) und variabler Gesamtelektronenzahl N_{el} nach DHF-Rechnungen. Von rechts nach links betrachtet werden aus *inneren* Schalen, ausgehend vom Neutralatom, sukzessive Elektronen entfernt, was einen drastischen Rückgang der RKF in allen Systemen zur Folge hat, und zwar praktisch unabhängig von der Reihenfolge der entfernten Elektronen. Die Anionen (mit s^2 -Konfiguration) zeigen dagegen extrem große RKF. Die Kurven durchlaufen ein flaches Minimum. Für $N_{el} = 1$ werden die RKF der entsprechenden Einelektronen-Zustände nach (3.8) erreicht.

Wie wir sehen, tritt das Gold-Maximum und die für Valenzorbitale von Neutralatomen typische Reihenfolge der RKF nur bei den annähernd neutralen Systemen auf, wobei die beobachtete Reihenfolge mit zunehmender positiver Ionenladung immer weniger stark ausgeprägt ist (man beachte die logarithmische Achsenskalierung in Abb. 3.5). Für die relativistischen Effekte der Valenzorbitale von Kationen macht es kaum einen Unterschied, welche Rumpfschale ionisiert ist. Daraus gewinnen wir zwei wichtige Erkenntnisse:

1. Die vergleichsweise „weichen“ Schalen von neutralen Mehrelektronenatomen zeigen besonders große relativistische Effekte und eine andere Systematik als die von „harten“ Kationen. Dies wurde auch schon in [98] beim Studium isoelektronischer Serien von Atomen und Kationen mit unterschiedlichem Q bemerkt.

2. Die elektronische Wechselwirkung = Kernabschirmung einer gegebenen Schale durch räumlich weiter innen (=kernnäher) gelegene Schalen ist praktisch konstant.

Letzteres muß zunächst aus der Tatsache gefolgert werden, daß es für die Veränderung der RKF der Valenz-s-Schale keinen Unterschied macht, aus welcher inneren Schale Elektronen entfernt werden. Zur Belegung dieser Vermutung haben wir aus der Hartree-Fock-Datensammlung von Mann [125,126] am Beispiel des nichtrelativistischen Radonatoms die gemittelten elektronischen *closed-shell*-Wechselwirkungen der einzelnen Schalen untereinander nach [127] berechnet und in Abb. 3.6 auf der nächsten Seite so aufgetragen, daß die Abstandsabhängigkeit der Schalenwechselwirkung gut sichtbar wird. Wir stellen fest:

- Jedes innere Elektron i ergibt mit einer gegebenen äußeren Schale a etwa die gleiche elektronische Abstoßung J_{ia} , d.h. jedes innere Elektron schirmt den Kern von der gegebenen äußeren Schale gleich gut ab.
- Die elektronische Wechselwirkung zweier unterschiedlich stark ausgedehnter Schalen hängt vom Radius der äußeren Schale ab. Näherungsweise ist $J_{ia} = \langle a | \frac{1}{r} | a \rangle$. Vgl. hierzu Abb. 3.6 auf der nächsten Seite.

Tabelle 3.1 Einfluß des Entfernens zweier Elektronen aus der angegebenen inneren Schale auf den 6s-Orbitalenergie-RKF von Au^{2+} nach DHF-Rechnungen. Der 6s-RKF des neutralen Au beträgt für DHF 0.732. Generell sind die RKF hochgeladener kationischer Atome betragsmäßig klein und ähnlich dem des entsprechenden Einelektronatoms. Es macht keinen großen Unterschied für das 6s, welche innere Schale ionisiert wird, wiewohl das Entfernen von Elektronen aus der 5d-Schale einen geringfügig größeren Effekt auf den RKF hat. Die 6s-RKF der Dikationen schwanken um etwa 5 %, während der Unterschied der Dikation-RKF zum 6s-RKF des Neutralatoms ca. einen Faktor 2 beträgt.

Schale	RKF(6s)	Schale	RKF(6s)
Referenzwert von Au^0	0.732	4s	0.373
1s	0.380	4p	0.374
2s	0.370	4d	0.373
2p	0.372	4f	0.373
3s	0.370	5s	0.379
3p	0.372	5p	0.380
3d	0.371	5d	0.361

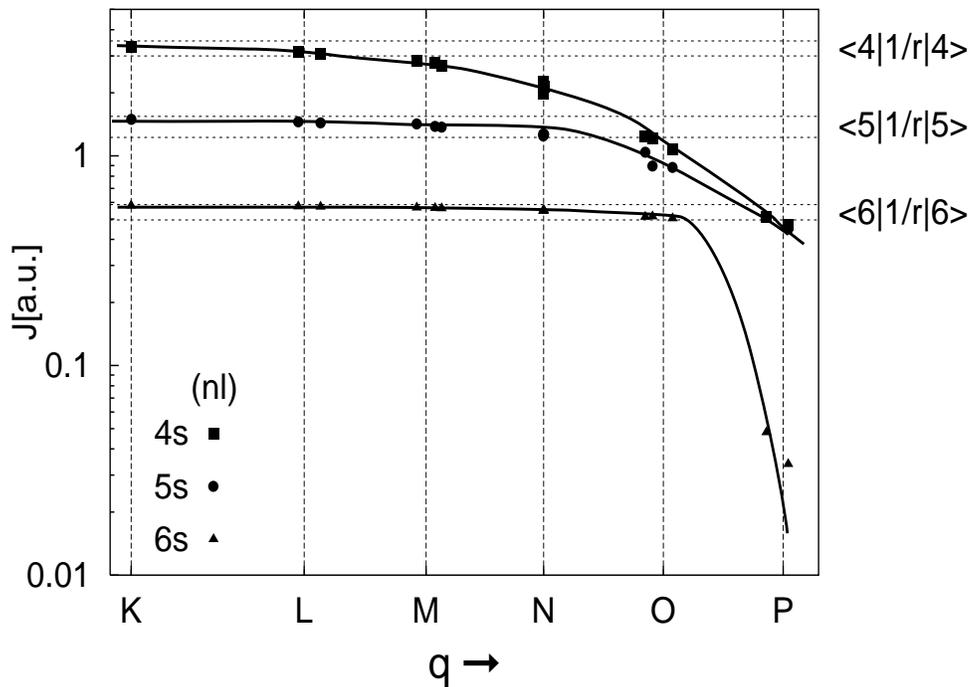


Abbildung 3.6: Mittlere elektronische Wechselwirkung J zwischen einem ns - ($n=4,5,6$) Orbital (Referenz) und einem Orbital der $n'l'$ -Schale ($n'l'=1s$ bis $6p$) im nichtrelativistischen Radon-Atom nach tabellierten Hartree-Fock-Elektronenwechselwirkungsintegralen [125, 126], [127]. Die Kernabschirmung eines Orbitals durch weiter innenliegende Schalen ist praktisch konstant. q ist $\log_{10}\langle r \rangle$ der $n'l'$ -Schale. Auf der rechten Achse sind kleinster und größter Orbitalerwartungswert $\langle nl | 1/r | nl \rangle$ für $n = 4, 5, 6$ eingetragen. J_{ia} ist näherungsweise $\langle a | 1/r | a \rangle$ der äußeren Schale a .

- Die mittlere Wechselwirkung einer Schale mit sich selbst ist gegenüber der Wechselwirkung mit inneren Schalen drastisch reduziert, aber deutlich größer als die Wechselwirkung mit noch weiter außen liegenden Schalen.

Diese Sachverhalte kommen auch in den bekannten Slater-Regeln [10] zum Ausdruck, die besagen, daß alle inneren Elektronen den Kern gleich gut um eine volle Ladung abschirmen, aber Elektronen, die zur gleichen Schale gehören, zur Kernabschirmung nur noch etwa $1/3$ beitragen, während weiter außen liegende Schalen praktisch keinen Beitrag zur Kernabschirmung leisten.

Dies bedeutet, daß *relativistische Radienänderungen von räumlich benachbarten Schalen nur dann einen indirekten Effekt auf eine untersuchte Schale haben, wenn diese zu signifikanten Dichteänderungen dort führen, wo auch die betrachtete Schale wesentliche Dich-*

teanteile aufweist. Relativistische Kontraktion/Expansion von räumlich entfernten (z.B. den innersten Rumpf-) Schalen kann demnach keine indirekten Effekte verursachen.²

Der Verlauf der Kurven in Abb. 3.5 auf Seite 131 kann nun folgendermaßen erklärt werden: die direkten relativistischen Korrekturen zu den Orbitalenergien entstehen in unmittelbarer Kernnähe und sind $\propto Q^2\alpha^2 + O(Q^4\alpha^4)$. D.h. der durch die direkten Effekte verursachte relativistische Anteil der Orbitalenergie sollte kaum von der Elektronenzahl und -konfiguration abhängen. Das Entfernen von Elektronen aus inneren Schalen hat im Wesentlichen den Effekt der Vergrößerung der effektiven Kernladung für das untersuchte Valenzorbital um etwa 1 pro Elektron, was eine drastische Zunahme der Orbitalenergie proportional dem Quadrat der entfernten Elektronen zur Folge hat. Dies bedeutet aber, daß der prozentuale Anteil der Relativistik an der Orbitalenergie mit zunehmender kationischer Ladung sehr schnell sehr klein werden muß, wie Abb. 3.5 auf Seite 131 auch eindrucksvoll belegt. Feine Unterschiede der RKF werden durch den Effekt positiver Ionenladung dabei sehr verwischt, so daß das Gold-Maximum erst beim Neutralatom wirklich ausgeprägt zu erkennen ist³. Hochgeladene kationische Atome entsprechen bzgl. ihrer relativistischen Eigenschaften eher einem wasserstoffähnlichen System als dem neutralen Atom.

Im anionischen Fall wird durch die zusätzliche Ladung im Valenz-s-Orbital die Schale fast instabil, d.h. sie ist sehr schwach gebunden. Man kann sich einen Grenzfall (kontinuierlich) zunehmender anionischer Ladung vorstellen, bei dem die Schale im nichtrelativistischen Fall gerade nicht mehr gebunden, bei relativistischer Dynamik in Wirklichkeit aber gerade noch stabil ist. In diesem Fall besteht die Orbitalenergie nur noch aus ihrem relativistischen Anteil, was einen RKF von c^2/Q^2 zur Folge hätte. In der Tat kann man in Abb. 3.5 eine sehr starke Zunahme der RKF beim Übergang zum Anion bei allen untersuchten Systemen erkennen.⁴

Nun zu den schwachen Minima in den Kurven von Abb. 3.5. Wir können uns das Durchlaufen dieser Minima an Hand eines Modells verdeutlichen. Ausgehend von der

²Eine leichte Einschränkung erfährt dies dadurch, daß evtl. innere Knoten eines Orbitals durch relativistische Abschirmeffekte betroffen sein können oder diese verursachen, aber diese Effekte sollten vergleichsweise klein sein, da jedes innere Dichtemaximum nur etwa 10% des Anteils seines äußeren Nachbarn zur aufintegrierten Gesamtdichte beiträgt.

³Weiterhin erfolgt mit zunehmender Ionisation ja auch ein Übergang von einer Systematik (bei Neutralatomen) zu einer anderen (Einelektronatome). Bei einer kationischen Ladung kleiner +6 ist $\text{RKF}(\text{Au}6s) > \text{RKF}(\text{Ag}5s) > \text{RKF}(\text{Cu}4s)$, bis zu einer Ladung von +16 ist $\text{RKF}(\text{Au}6s) > \text{RKF}(\text{Cu}4s) > \text{RKF}(\text{Ag}5s)$, bei Ladungen $\geq +28$ $\text{RKF}(\text{Cu}4s) > \text{RKF}(\text{Ag}5s) > \text{RKF}(\text{Cu}4s)$.

⁴Bei relativistisch destabilisierten Orbitalen kann $\gamma \rightarrow -\infty$ gehen, da $\Delta^{\text{rel}}a/(Q\alpha)^2$ endlich bleibt, während a (z.B. $a = \varepsilon, \langle r^{-n} \rangle$) für schwach gebundene Schalen beliebig klein werden kann.

nichtrelativistischen Orbitalenergie ε^{00} können wir die Effekte von Relativistik und innerer bzw. äußerer Abschirmung in Form von zwei Störungen behandeln. Für einen wasserstoffähnlichen s-Zustand gibt Gl. (3.6) die relativistische Störenergie erster Ordnung, ε^{10} ; den Abschirm-Effekt können wir im Falle der Abschirmung durch kernnahe Elektronen durch den Übergang $Q \rightarrow (Q - 1)$ simulieren, während ein zusätzliches Elektron in einer weiter außen liegenden Schale ein zusätzliches konstantes positives Potential $\varepsilon^{01} = +g$ verursacht, dessen relativistische Korrektur ε^{11} aus den oben genannten Gründen praktisch Null ist. In der folgenden Tabelle sind die Orbital- und Störenergien für den Fall von ns - bzw. $np_{1/2}$ -Zuständen aufgelistet:

ungestörte Orbitalenergie	$\varepsilon^{00} = -\frac{Q^2}{2n^2} < 0$
relativistische Korrektur zu ε^{00}	$\varepsilon^{10} = -\frac{4n-3}{8n^4}Q^4\alpha^2 = -b_nQ^4\alpha^2 < 0$
Abschirmkorrektur zu ε^{00} bei innerer Abschirmung	$\varepsilon^{01} = +\frac{1}{2n^2}(2Q - 1) > 0$
Abschirmkorrektur zu ε^{10} bei innerer Abschirmung	$\varepsilon^{11} = +b_n(4Q^3 - 6Q^2 + 4Q - 1)\alpha^2 > 0$
Abschirmkorrektur zu ε^{00} bei äußerer Abschirmung	$\varepsilon^{01} = +g > 0$
Abschirmkorrektur zu ε^{10} bei äußerer Abschirmung	$\varepsilon^{11} = 0$

Gemäß der Definition (3.1) erhalten wir für das Verhältnis des RKF $\gamma^{(\text{sh})}$ des abgeschirmten Systems zum RKF γ des unabgeschirmten Systems das Verhältnis

$$\gamma^{(\text{sh})}/\gamma = 1 + \frac{\varepsilon^{00}\varepsilon^{11} - \varepsilon^{10}\varepsilon^{01}}{\varepsilon^{00}(\varepsilon^{00} + \varepsilon^{10} + \varepsilon^{01} + \varepsilon^{11})} = 1 + \frac{\Delta}{\varepsilon^{00}(\varepsilon^{00} + \varepsilon^{10} + \varepsilon^{01} + \varepsilon^{11})}$$

d.h. der RKF des abgeschirmten Systems ist kleiner als der des unabgeschirmten Systems, wenn $\Delta < 0$ und umgekehrt.

Für eine Abschirmung durch kernnahe Elektronen bekommen wir

$$\Delta = -\frac{b_nQ^2\alpha^2}{2n^2}(2Q - 1)(Q - 1)^2 < 0$$

und damit eine Verringerung des RKF bei innerer Abschirmung des wasserstoffähnlichen Systems.

Bei einer „Abschirmung“ durch äußere Schalen erhält man dagegen

$$\Delta = +g \cdot b_nQ^4\alpha^2 > 0$$

und damit eine Vergrößerung des RKF. Dies kann zumindest qualitativ anhand des Modells den Verlauf der Kurven in Abb. 3.5 im Bereich $N_{\text{el}} \approx 1$ und $N_{\text{el}} \approx Q$ plausibel machen und rechtfertigt die Existenz eines Minimums zwischen diesen ausgewählten Punkten.

3.5.2 Periodizität der RKF bei systematisch gewählten Elektronenkonfigurationen

Zur Feststellung, in wie weit die RKF einzelner Schalen überhaupt unsystematisch verlaufen, haben wir für die Atome 1 bis 118 DKS-Rechnungen durchgeführt und die Orbitalenergie- und -radien-RKF graphisch aufgetragen. Dabei wurden im d- und f-Block des PSE systematische „lehrbuchmäßige“ Elektronenkonfigurationen gewählt, d.h. in der ersten und zweiten Gruppe der n -ten Periode wird zunächst die ns -Schale, für die Elemente Sc, Y, La und Ac als nächstes die $(n - 1)d$ -Schale mit einem Elektron besetzt. Im in der 6. und 7. Periode anschließenden f-Block wird in $ns^2(n - 1)d^1$ -Konfiguration die $(n - 2)f$ -Schale gefüllt, im folgenden d-Block (Gruppe 4 -12) dann die $(n - 1)d$ -Schale bis zur $ns^2(n - 1)d^{10}(n - 2)f^{14}$ -Konfiguration. In den Gruppen 13 -18 schließlich wird die np -Schale bis zur Edelgaskonfiguration besetzt. Im d- und f-Block gibt es bekanntlich Ausnahmen dieser Lehrbuchregeln, zu denen auch das Gold gehört; aus der Reihenfolge der Orbitalenergien läßt sich nicht zwingend auf die Konfiguration minimaler Gesamtenergie schließen, vgl. hierzu z.B. [21].

Wir wollen an dieser Stelle nicht das gesamte Datenmaterial präsentieren, sondern uns auf einige Beispiele konzentrieren. In Abb. 3.7 sind für die Atome der 4. bis 7. Periode die RKF der Valenz-s-Orbitalenergien gegen die Gruppennummer im PSE aufgetragen, in Abb. 3.11 auf Seite 141 die entsprechenden Effekte bzgl. des Radien-Erwartungswertes $\langle r^{-1} \rangle$. Entsprechende Abbildungen für ausgewählte d- und f-Valenzschalen finden sich in den Abb. 3.8, 3.9 auf Seite 139 und 3.10 auf Seite 140. Durch die Vermeidung konfigurationsbedingter Unsystematiken offenbaren sich stark ausgeprägte Trends der RKF, die sich offenbar in jeder Periode wiederholen:

- Das Auffüllen der betrachteten (Referenz-) Schale, deren RKF in den Abbildungen aufgetragen ist, verringert ihren RKF betragsmäßig.
- Das Auffüllen einer räumlich weiter innenliegenden (relativistisch expandierenden) Schale vergrößert betragsmäßig den RKF der Referenzschale. Das betragsmäßige Maximum ist — bei den gewählten systematischen Konfigurationen — für die Valenz-s-Orbitale daher in Gruppe 12 (Zn, Cd, Hg, $_{112}\text{E}$) erreicht, bei Valenz-d-Orbitalen der 4. und 5. Periode am Anfang des d-Blocks (Sc, Y), bei Valenz-d-Orbitalen der 6. und 7. Periode am Ende des f-Blocks (Lu, Lr), und für Valenz-f-Schalen am Anfang des f-Blocks (Ce, Th).

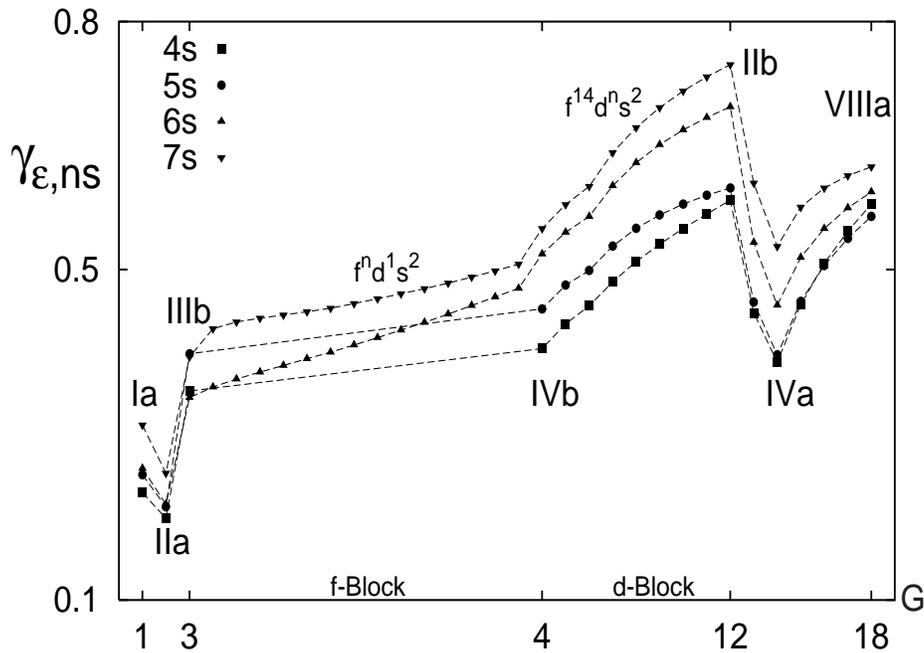


Abbildung 3.7: RKF γ der Valenz-s-Orbitalenergien ε , (ns) nach DKS-Rechnungen für die Atome der 4. - 7. Periode gegen die Gruppennummer G im PSE aufgetragen. Im d- und f-Block wurden *systematische* „lehrbuchmäßige“ Elektronenkonfigurationen gewählt, siehe hierzu im Text Abschnitt 3.3. Die RKF zeigen stark ausgeprägte periodische Trends und erscheinen in dieser Darstellung keinesfalls unsystematisch.

- Das Auffüllen einer räumlich etwas weiter außen gelegenen Schale verringert den RKF des betrachteten Orbitals (das Füllen der benachbarten $p_{3/2}$ -Schale gibt Anlaß zu einer Abweichung von dieser Regel. DKF- und DKS-Rechnungen sind in diesem Fall auch nicht in Übereinstimmung, vgl. hierzu Abb. 3.3 auf Seite 128).
- Das Auffüllen der 4f-Schale in der 6. Periode führt demgemäß zu einem gegenüber den Valenz-s-RKF in der 4. und 5. Periode vergrößerten RKF der Valenz-s-Schale in der 6. Periode. In der 7. Periode wiederholt sich dieser Trend, wobei die RKF hier insgesamt noch etwas größer sind als in der 6. Periode.

Zur Diskussion dieser Trends erinnern wir noch einmal daran, wie die RKF definiert sind:

$$\gamma = \frac{\Delta^{\text{rel}} a / (Q\alpha)^2}{a} \quad (3.11)$$

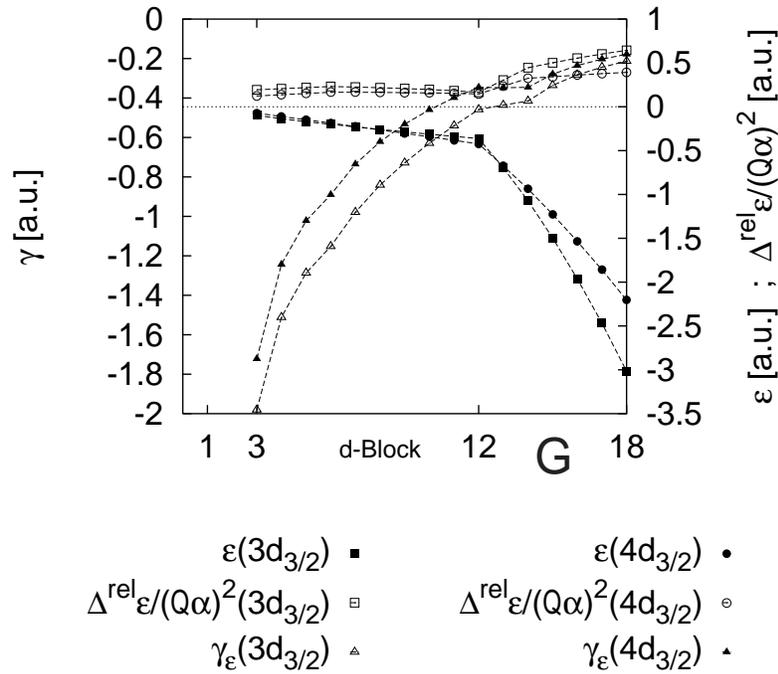


Abbildung 3.8: RKF der Valenz- $(n - 1)d_{3/2}$ -Orbitalenergien (linke Skala) sowie Zähler und Nenner von (3.11) (rechte Skala) für die Atome der $n = 4.$ und $5.$ Periode nach DKS-Rechnungen mit systematischen Elektronenkonfigurationen gegen die Gruppennummer G im PSE aufgetragen. Die periodischen Trends der RKF werden im Wesentlichen durch die systematische drastische Veränderung der Orbitalenergie beim Füllen der Referenzschale oder der Nachbarschalen verursacht, während sich die relativistischen Korrekturen weniger stark ändern.

Beim Übergang von einem Atom A zu einem anderen Atom B (mit gleichem oder verschiedenem Q oder anderer elektronischer Konfiguration) ändern sich Zähler *und* Nenner in γ . U.U. kann man aber die Änderung einer dieser beiden Größen hauptsächlich für den beobachteten Effekt verantwortlich machen, sofern diese besonders ausgeprägt ist, z.B. eine starke Veränderung von a bei etwa gleichbleibenden relativistischen Korrekturen. Das Vorzeichen der Funktion $\Delta\text{RKF}=\text{RKF}(B)-\text{RKF}(A)$ liefert die periodischen Trends.

Wenn hier und im Folgenden von der „relativistischen Korrektur“ zur Orbitaleigenschaft a beim Vergleich zweier Atome unterschiedlicher Kernladung gesprochen wird, soll damit der Zähler $\Delta^{\text{rel}}a / (Q\alpha)^2$ in Gl. (3.11) gemeint sein. Die „prozentuale“ oder „relative“ relativistische Korrektur meint den RKF. Die absoluten relativistischen Effekte sind in niedrigster Ordnung $\sim Q^2\alpha^2$. Eine Veränderung der relativistischen Korrekturgröße

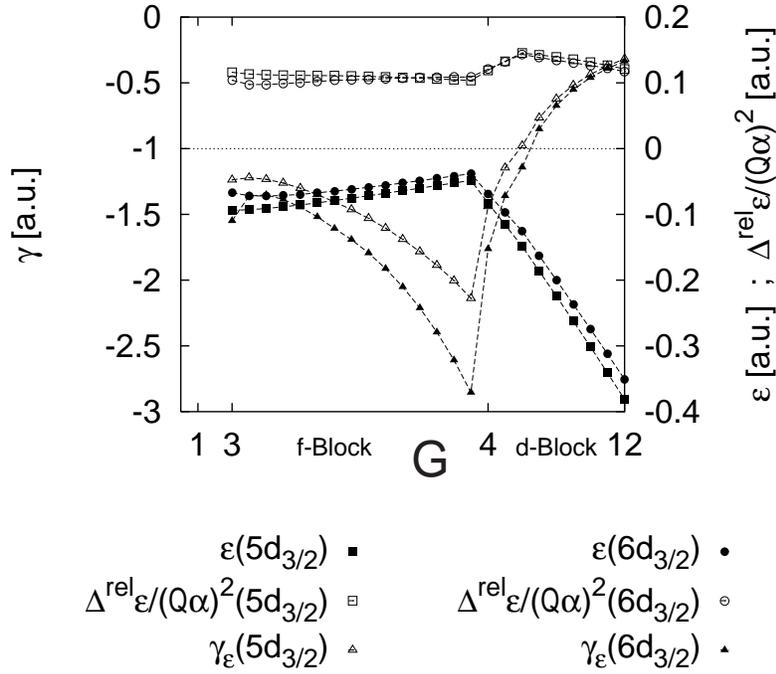


Abbildung 3.9: RKF der Valenz- $(n - 1)d_{3/2}$ -Orbitalenergien (linke Skala) sowie Zähler und Nenner von (3.11) (rechte Skala) für die Atome der $n = 6.$ und $7.$ Periode nach DKS-Rechnungen mit systematischen Elektronenkonfigurationen analog Abb. 3.8 auf der vorherigen Seite.

$\Delta^{\text{rel}} a / (Q\alpha)^2$ kommt so entweder durch eine Änderung der indirekten Effekte $\sim (\Delta^{\text{rel}} Q_{\text{eff}})^2$ oder durch eine stärkere Bedeutung relativistischer Effekte von höherer Ordnung als $Q^2 \alpha^2$ zustande, wie dies bei sehr großen Q etwa ab der 7. Periode auffallend deutlich wird.

Die relativistischen Korrekturen zu Orbitaleigenschaften, d.h. der Zähler in (3.11), bestehen zum einen aus den erwähnten stets stabilisierenden direkten Effekten, die aus dem kernnahen Bereich stammen und kaum von der Elektronenstruktur im Valenzbereich abhängen, zum anderen aus den veränderten Elektronenwechselwirkungsanteilen (den indirekten Effekten), die vornehmlich im Valenzbereich entstehen und empfindlich auf Konfigurationsänderungen reagieren. Hierbei sollte man zwischen den indirekten Effekten unterscheiden, die eine mit mehr als einem Elektron besetzte Schale ⁵ auf sich selbst ausübt

⁵Hierbei ist anzumerken, daß in heutzutage standardmäßig angewendeten Dichtefunktionalrechnungen die Selbstwechselwirkung eines Elektrons nicht immer ausreichend korrigiert wird, weshalb in DFT-Rechnungen u.U. auch bei einfach besetzten Schalen intra-indirekte Effekte auftreten können. Dies muß als Artefakt der verwendeten Dichtefunktional-Näherungsmethode angesehen werden.

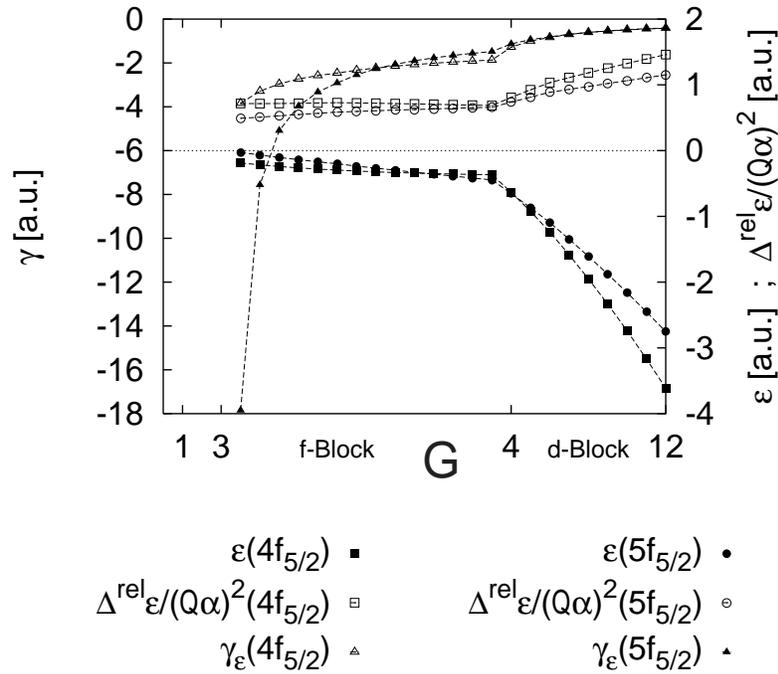


Abbildung 3.10: RKF der Valenz- $(n-2)f_{5/2}$ -Orbitalenergien (linke Skala) sowie Zähler und Nenner von (3.11) (rechte Skala) für die Atome der $n = 6.$ und $7.$ Periode nach DKS-Rechnungen mit systematischen Elektronenkonfigurationen analog Abb. 3.8 auf Seite 138.

(**intra-indirekte Effekte**), und den indirekten Effekten von anderen Schalen (**inter-indirekte Effekte**). Die abstoßenden intra-indirekten Effekte nehmen bei Kontraktion einer mehrfach besetzten Schale zu, und zwar um so stärker, je stärker die Schale besetzt ist, je kleiner ihr Radius ist und je stärker die relativistische Kontraktion ausfällt. Die inter-indirekten Effekte können zu- oder abnehmen, je nachdem, ob durch die relativistische Radienänderung Dichte in den Raumbereich einer anderen Schale wandert oder aus ihm heraus. Bei Kontraktion kann aber von einer zunehmenden Destabilisierung auch durch inter-indirekte Effekte ausgegangen werden, da der Atomrumpf „dicht“ mit Elektronen besetzt ist. Wir werden jetzt einige typische Beispiele für tiefliegende Rumpfschalen sowie Valenzorbitale aus dem PSE vorstellen, wobei mit „Referenz“ diejenige Schale gemeint ist, deren Δ RKF untersucht wird. Innerhalb eines Blocks im PSE kann die Referenzschale oder eine andere Schale aufgefüllt werden. Wir haben deshalb folgende Fälle zu diskutieren, die im PSE tatsächlich auftreten, und uns im Wesentlichen auf eine Diskussion der energetischen Effekte beschränken, deren indirekte Anteile ihrerseits durch die relativistischen Radien-Effekte verursacht werden:

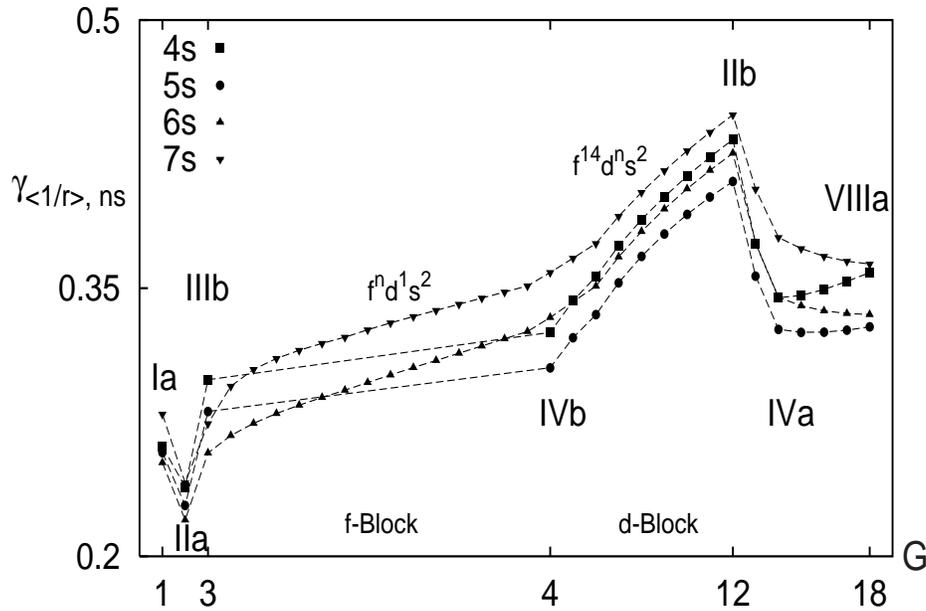


Abbildung 3.11: RKF γ der Valenz-s-Orbital- $\langle 1/r \rangle$ -Erwartungswerte nach DKS-Rechnungen für die Atome der 4. - 7. Periode gegen die Gruppennummer G im PSE aufgetragen. Im d- und f-Block wurden *systematische* „lehrbuchmäßige“ Elektronenkonfigurationen gewählt, siehe hierzu Abschnitt 3.3. Die RKF zeigen stark ausgeprägte periodische Trends und erscheinen in dieser Darstellung keinesfalls unsystematisch. Energie- und Radieneffekte verlaufen in den Gruppen 13 - 18 nicht parallel, vgl. Abb. 3.7 auf Seite 137.

1. Tiefliegende Rumpfschalen

In den Abb. 3.3 auf Seite 128 und 3.4 auf Seite 129 kann man erkennen, daß tiefliegende Rumpfschalen sich eher wasserstoffähnlich verhalten, wobei die auftretende Reihenfolge der RKF näherungsweise der von Einelektronatomen entspricht. Wir können vermuten, daß die Orbitalenergien von tiefliegenden Rumpfschalen wasserstoffähnlich $\propto (Q - \delta)^2$ betragsmäßig zunehmen; δ sei hier die für Rumpfelektronen konstante Kernabschirmung. Die relativistischen Korrekturen $\Delta^{\text{rel}} a$ steigen aber ebenfalls wasserstoffähnlich an, d.h. stärker als mit Q^2 , so daß die RKF von relativistisch stabilisierten Rumpfschalen mit Q leicht ansteigen, aber von der Elektronenkonfiguration im Valenzbereich praktisch unabhängig sind. Bei den durch direkte Effekte schwächer betroffenen $p_{3/2}$ -, d- und f-Schalen findet man im Bereich der untersuchten Q (1-118) einen Rückgang der RKF auf nahezu Null, bei $p_{3/2}$ sogar für Rumpfschalen eine Umkehr des Vorzeichens der RKF (nämlich eine relativistische Stabilisierung von

$p_{3/2}$ -Rumpfschalen bei großen Q), was wohl ebenfalls durch die Zunahme der stabilisierenden direkten Effekte $O(Q^4\alpha^4)$ erklärt werden kann. Bei den relativistisch destabilisierten Schalen verhindert dies den allzu starken Anstieg der relativistischen Destabilisierung, während die Orbitaleigenschaft a selbst etwa mit $(Q - \delta)^2$ ansteigt. Dies führt am Ende auf sehr kleine prozentuale relativistische Korrekturen von a für tiefliegende Rumpfschalen innerhalb des hier untersuchten Bereichs von $1 \leq Q \leq 118$.

2. Relativistisch kontrahierte/stabilisierte Valenzschale

(a) Referenzschale wird gefüllt

Füllen wir eine relativistisch kontrahierende Referenzschale bei zunehmender Kernladung mit Elektronen, so schirmt jedes zusätzliche Elektron die Kernladung nur um typischerweise etwa 0.3 Einheiten ab, d.h. die effektive Kernladung Q_{eff} , die von den Elektronen dieser Schale verspürt wird, nimmt im Verlauf der Schalen-Besetzung relativ stark zu, weshalb diese stärker gebunden wird und sich ihr Radius verringert. Gleichzeitig würde eine relativistische Kontraktion der Schale zu besonders vermehrter intra-indirekter Destabilisierung führen, weshalb für die stärker besetzte Schale in (3.11) der Nenner betragsmäßig erheblich stärker ansteigt als der Zähler. Vgl. hierzu auch Abb. 3.12 auf der nächsten Seite.

Das Auffüllen einer relativistisch kontrahierten und stabilisierten Schale entlang des PSE verringert ihren RKF.

Dies kann z.B. für die Valenz-s-Orbitale beim Übergang von Gruppe 1 nach 2, z.B. 6s Cs→Ba, beobachtet werden, für $p_{1/2}$ -Schalen in Gruppe 13 und 14 (z.B. 6p_{1/2} Tl→Pb). Der Einfluß des relativ stark vergrößerten Q_{eff} auf den Nenner in (3.11) kann dabei als der wesentliche Faktor angesehen werden. Mit anderen Worten: *Je stärker gebunden ($\propto Q_{\text{eff}}^2$) eine Schale ist, desto kleiner ist der prozentuale relativistische Anteil an dieser Orbitalenergie.*

(b) Innere Schale wird gefüllt

Im PSE kommen nur solche Fälle vor, bei denen die innenliegende Schale relativistisch expandiert, nämlich im d- und f-Block. Das Füllen dieser Schalen bei gleichzeitiger Erhöhung von Q hat, wie in Abb. 3.7 auf Seite 137 und 3.11 auf der vorherigen Seite zu sehen ist, einen erheblichen verstärkenden Einfluß auf die RKF der äußeren Valenz-s-Schale. Abb. 3.12 auf der nächsten Seite und 3.13 auf Seite 144 zeigen die Ursache für diesen „inversen“ (nämlich stabilisierenden)

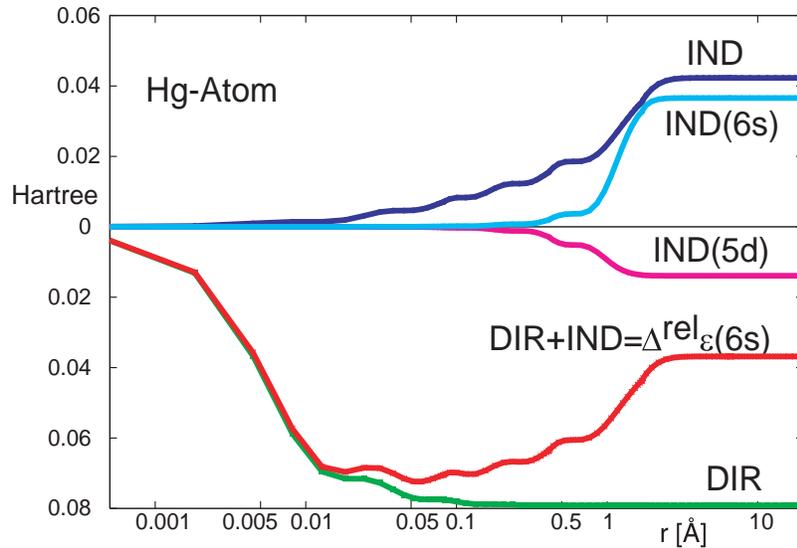


Abbildung 3.12: Radial über Kugelschalen aufintegrierte direkte und indirekte Beiträge zur relativistischen Hg-6s-Orbitalstabilisierung nach spin-gemittelten FO-DPT-Rechnungen. Es ist $\int_0^r dr' \cdot f(r')$ gegen r aufgetragen. Die Kontraktion des 6s vergrößert die Selbstwechselwirkung (destabilisierender intra-indirekter Effekt), die relativistische Expansion der 5d-Schale verursacht einen stabilisierenden inter-indirekten Effekt, da Teile der 5d- und 6s-Dichte durch Relativistik in den gleichen Raumbereich wandern, vgl. Abb. 3.13 auf der nächsten Seite.

inter-indirekten Effekt ⁶ am Beispiel des Hg: durch die relativistische Expansion der 5d-Schale sowie die Kontraktion der 6s-Schale gelangen beträchtliche Teile von Elektronendichte der 5d- und 6s-Schale in die gleiche Raumregion, was nach Abb. 3.6 auf Seite 133 zu einer erheblich reduzierten Kernabschirmung der 6s- durch die 5d-Schale im relativistischen Fall führt. Dieser Effekt ist um so ausgeprägter, je stärker die abschirmende Schale besetzt ist und je näher die beiden Schalen sich räumlich sind. Anders ausgedrückt: *die relativistische Expansion einer $(n-1)d$ -Schale stabilisiert die benachbarte äußere ns -Schale*, was zu einer besonders großen Änderung des Zählers in (3.11) beim Vergleich der 6s-Orbitale zweier d-Block-Atome und somit zu einer Zunahme des RKF der Valenz-s-Schale im d-Block führt. Der analoge, aber schwächer ausgeprägte Effekt im f-Block kann als sekundäres Phänomen aufgefaßt werden: die zunehmen-

⁶Der relativistisch stabilisierende indirekte Effekt der 5d-Schale auf 6s wurde schon in [121] beschrieben und darin ein Bezug zum „Gold-Maximum“ angedeutet.

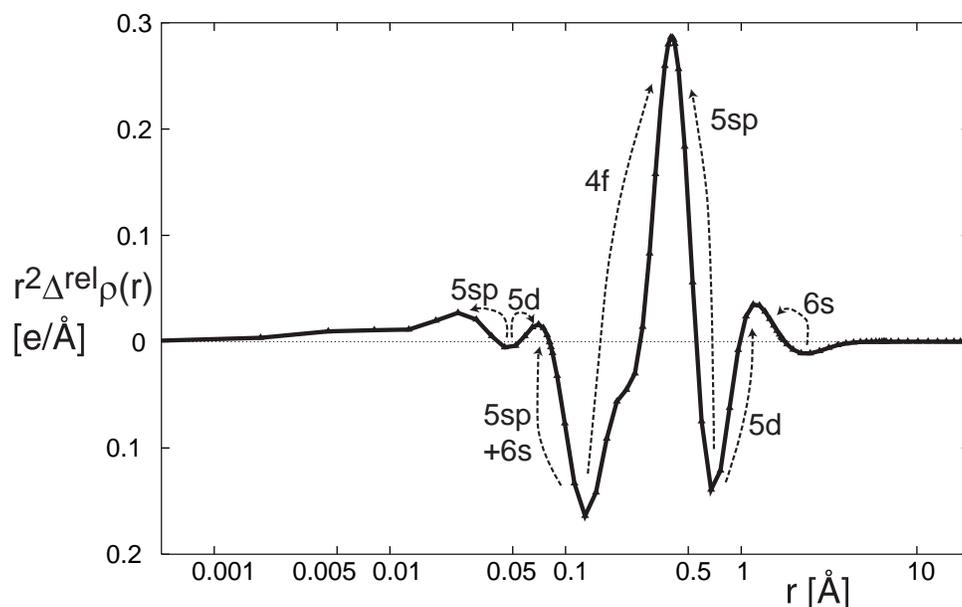


Abbildung 3.13: Relativistische Differenzdichte $r^2 \Delta^{\text{rel}} \rho(r)$ aller „Valenzschalen“ (4f,5spd,6s) des Hg-Atoms nach spin-gemittelten FO-DPT-Rechnungen. Man beachte die logarithmische Skala. Die gestrichelten Pfeile deuten an, in welche Richtung sich die Dichten der einzelnen Orbitale relativistisch verschieben. Jeweils 5sp/4f- und 5d/6s-Dichte häufen sich in gleichen Raumbereichen an.

de Besetzung der 4f-Schale führt über die bei voller 4f-Schale besonders ausgeprägte 5sp-Kontraktion zu einer relativistisch besonders starken 5d-Expansion, da — wie in Abb. 3.13 erkennbar — 5sp- und 5d-Dichte in gleichen Raumbereichen abnimmt und so zu einem für 5d relativistisch verringerten Q_{eff} führt. Diese Zunahme der expandierenden Effekte der 5d-Schale bei gefüllter 4f-Schale sollte sich wiederum stabilisierend auf das 6s auswirken. Wir haben es hier also mit einem „relativistischen Lanthanideneffekt“ zu tun, der die 6. und 7. von der 4. und 5. Periode unterscheidet. Analog zur nichtrelativistischen Lanthanidenkontraktion, die nach Lehrbuchwissen angeblich nur zu Beginn des d-Blocks (also etwa beim Hf) besonders ausgeprägt sein soll⁷, in Wahrheit aber über die ganze Periode präsent ist [122, 128], bleibt der relativistische 4f-Schalen-Effekt

⁷Daß Zr und Hf gleiche Radien haben, während dies für die weiteren d-Block-Elemente der 5. und 6. Periode nicht mehr gilt, liegt nicht an einem Nachlassen der Lanthanidenkontraktion, sondern an der starken Zunahme der relativistischen Effekte im d-Block der 6. Periode, die zu einer zunehmenden *Verkleinerung* der d-Element-Radien der 6. im Vergleich zur 5. Periode führt.

auch bis zum Ende der Periode fortbestehen.

(c) **Äußere (benachbarte) Schale wird gefüllt**

Gemäß den Slaterschen Regeln hat Erhöhen von Q um 1 und gleichzeitig das Besetzen einer räumlich äußeren Schale eine Zunahme von Q_{eff} um nahezu 1 zur Folge (nach Abb. 3.6 auf Seite 133 ist diese grobe Abschätzung gerechtfertigt). Der Effekt ist im Wesentlichen der gleiche wie unter Punkt 2(a), nämlich daß die Referenzschale durch $\Delta Q_{\text{eff}} \approx \Delta Q$ derart stabilisiert wird, daß die relativistischen Anteile an den Orbitaleigenschaften nur noch einen kleineren Teil ausmachen. Für Valenzschalen ist im PSE der Fall realisiert, daß in Nachbarschaft der gefüllten ns -Schale in Gruppe 13 die $np_{1/2}$ -Schale besetzt wird, die gemäß Punkt 2(a) (da nur schwach besetzt) relativistisch kräftig kontrahiert, was zu vermehrter inter-indirekter Destabilisierung der s -Schale führt, weshalb die relativistischen Korrekturen einer Orbitaleigenschaft a des $6s$ betragsmäßig nicht so stark ansteigen können wie a selbst.

3. Relativistisch expandierte/destabilisierte Valenzschale

(a) **Referenzschale wird gefüllt**

Wird eine relativistisch destabilisierte und expandierte nf - oder nd - Schale entlang eines Blockes im PSE mit Elektronen gefüllt, so gibt es einen hauptsächlich Effekt: die relativ starke Zunahme von Q_{eff} auf Grund der vergleichsweise schwachen Kernabschirmung der Elektronen innerhalb dieser Schale. Die relativistischen Korrekturen ändern sich hingegen nur wenig, so daß der relativistische Effekt prozentual betrachtet bei der stärker gefüllten Schale analog zu Punkt 2(a) kleiner wird.

(b) **Innere Schale wird gefüllt**

Im PSE tritt nur der Fall auf, daß in der n -ten Periode eine innere $(n - 2)f$ -Schale bei konstanter $(n - 1)d$ -Besetzung gefüllt wird. Die RKF der äußeren $(n - 1)d$ -Schale steigen hierbei (nach einem anfänglichen Rückgang ab etwa 3-4 f -Elektronen) betragsmäßig an, d.h. das Füllen der inneren benachbarten $(n - 2)f$ -Schale destabilisiert/expandiert die äußere $(n - 1)d$ -Schale relativistisch bzgl. der RKF. Die Destabilisierung der $(n - 1)d$ -Schale im f -Block tritt auch schon im Nichtrelativistischen auf und muß folglich teilweise der „normalen“ nichtrelativistischen f -Block-Kontraktion zugeschrieben werden. Die vorhandene Radien-Abnahme der $(n - 1)d$ -Schale durch die $(n - 2)f$ -Kontraktion wird

aber im f-Block durch zunehmende expandierende relativistische Effekte praktisch aufgehoben, die wohl durch die stabilisierenden indirekten Effekte mit der $(n-1)sp_{1/2}$ -Schale analog Punkt 2(b) verursacht werden. Die Verhältnisse sind hier schon recht kompliziert, zumal ein Einfluß der ns -Kontraktion nicht ganz ausgeschlossen werden kann. Energie- und Radieneffekte sind nicht ganz parallel, wohl aber der periodische Trend bzgl. der RKF.

(c) **Äußere Schale wird gefüllt**

In diesem Fall tritt für äußere Rumpfschalen wie unter Punkt 2(a) und 3(a) der Effekt der relativ starken Zunahme von Q_{eff} in den Vordergrund, so daß prozentual gesehen die relativistischen Korrekturen einen kleineren Teil der Gesamt-Eigenschaft ausmachen. Die Zunahme der Bedeutung von direkten Effekten $O(Q^4\alpha^4)$ spielt im Bereich der untersuchten Q (1-118) im Vergleich mit s - und $p_{1/2}$ -Schalen noch keine allzu große Rolle.

4. **Auffällige Ausnahmen der „Regeln“ unter Punkten 2 und 3**

- (a) Die RKF von $p_{3/2}$ -, d - und f -Schalen nehmen beim Füllen äußerer Schalen typischerweise betragsmäßig ab, wir finden Ausnahmen hiervon beim Füllen der als nächstes fälligen $p_{1/2}$ -Schale, wo ein kleiner betragsmäßiger Anstieg (bzw. ein reduzierter Rückgang) auftritt, der wohl durch Abschirmeffekte durch innere Dichtemaxima des äußeren $p_{1/2}$ erklärt werden muß.
- (b) Die RKF von $2s$ und $3s$ nehmen beim Füllen der benachbarten $2p_{1/2}$ bzw. $3p_{1/2}$ nicht ab, der RKF von $2s$ nimmt beim Füllen der $2s$ -Schale ebenfalls nicht ab. Wir vermuten, daß die Zunahme der stabilisierenden Effekte mit Q bei diesen Orbitalen mit gar keinen oder nur wenigen inneren Knoten so stark ausgeprägt ist, daß sie Elektronenwechselwirkungseffekte bei den Orbitaleigenschaften einfach überkompensiert. Ein weiterer Hinweis darauf liefert die (ebenfalls unsystematische) leichte Destabilisierung der $2p_{1/2}$ - und $3p_{1/2}$ -Schalen zu Beginn der 2. bzw. 3. Periode. Die $2p$ -, $3d$ -, $4f$ - etc. Schalen nehmen außerdem in gewissem Sinne eine Sonderstellung ein, da sie jeweils die *erstmalig* auftretenden und daher knotenfreien Orbitale ihres Typs (d.h. Drehimpulses) sind, wie z.B. in [128] angemerkt wurde.
- (c) Bei nicht tiefliegenden Rumpfschalen können u.U. recht komplizierte Wechselbeziehungen zwischen der eigenen Kontraktion/Expansion und der von nahegelegenen inneren und äußeren Nachbarn oder inneren Dichtemaxima von Valenz-

schalen auftreten, insbesondere für s und $p_{1/2}$, so etwa bei 4s zwischen $Q = 40$ und 80. Als Valenzschale folgt das 4s-Orbital den unter Punkt 2 angeführten Regeln, und als tiefliegende Rumpfschale für $Q \gtrsim 80$ tritt das unter Punkt 1 beschriebene Verhalten zutage. Der Übergangsbereich ist schwierig zu erklären, so führt das Auffüllen der 4d-Schale im d-Block der 5. Periode zu einem Rückgang des $RKF(4s)$, das Füllen der 4f-Schale im f-Block der 6. Periode wieder zu einem Anstieg. Offenbar expandiert das recht weit innenliegende Dichtemaximum der 4f-Schale relativistisch so stark, daß es hier wieder zu einer 4s-Stabilisierung durch indirekte Effekte mit der 4f-Schale kommt, während dies beim Füllen von 4d nicht der Fall ist. Ein ähnliches Verhalten kann beim 5s-Orbital im d-Block der 6. und f-Block der 7. Periode beobachtet werden. Für größere n hat das Füllen der nd -Schale wenig Einfluß auf den $RKF(ns)$ während das Füllen der nf -Schale den $RKF(ns)$ systematisch vergrößert.

- (d) Generell finden wir in der 7. Periode größere RKF als in der 6. Periode, was durch eine Zunahme der Bedeutung von relativistischen Effekten $O(Q^4\alpha^4)$ bei großen Kernladungen erklärt werden muß. Die periodischen Eigenschaften der RKF sind jedoch nicht verschieden von denen der 4. - 6. Periode, vgl. hierzu z.B. Abb. 3.7 auf Seite 137, 3.9 auf Seite 139 und 3.10 auf Seite 140.

An dieser Stelle sei noch eine Anmerkung erlaubt: *welcher* Einfluß *welcher* Schale nun

Tabelle 3.2 Einige einfache Faustregeln für periodische und nichtperiodische Trends der Beträge relativistischer Korrekturfaktoren RKF von Valenz- und äußeren Rumpf-Orbitalen (Referenzorbitale) neutraler Mehrelektronenatome entlang eines Blocks im PSE, in dem das Füllen einer bestimmten Schale charakteristisch ist, sowie bei Konfigurationswechsln. \uparrow meint eine betragsmäßige Zunahme des RKF, \downarrow eine Abnahme. Diese „Regeln“ gelten nicht streng, können aber als grobe Richtschnur dienen.

aufgefüllte Schale	Referenzschale	innere Schale	äußere Schale
periodischer Trend	RKF \downarrow	RKF \uparrow	RKF \downarrow
Einfluß des Konfig.-Wechsels	Referenzschale stärker gebunden	Referenzschale schwächer gebunden	
Effekt auf den RKF	RKF \downarrow	RKF \uparrow	

gerade für den beobachteten Effekt verantwortlich ist, kann nicht unbedingt immer klar bestimmt werden. Sowohl das relativistische als auch das nichtrelativistische System wird selbstkonsistent berechnet, d.h. alle Wechselwirkungen untereinander sind im Gleichgewicht. Es ist beispielsweise nicht in einfacher Weise möglich, den Einfluß der relativistischen Expansion der 5d-Schale auf das 6s-Orbital in der Weise zu studieren, daß man z.B. in einer SCF-Rechnung die 5d-Schale nichtrelativistisch beläßt (etwa über $\alpha = 0$ nur für 5d), da das so berechnete System mit einer Veränderung aller anderen Schalen auf diese Einschränkung reagieren würde. Bei Rumpfschalen, die viele benachbarte Schalen haben, die alle relativistisch kontrahieren oder expandieren, ist daher ein Verständnis der Ereigniskaskade, die nun gerade zu dem beobachteten Effekt führt, schwierig, während bei Valenzschalen die Verhältnisse zwar ebenfalls komplex, aber in Einzelfällen etwas überschaubarer sind. Dies soll uns daher nicht davon abhalten, diese Systeme trotzdem zu untersuchen. Die beobachteten periodischen Trends sind evident und können z.T. mit einfachen Argumenten plausibel gemacht werden. Im Allgemeinen sind Relativistik, Korrelation, der Einfluß äußerer Störungen etc. aber nicht additiv. In Einzelfällen, wenn verschiedene Effekte in die gleiche Richtung wirken, wie es etwa beim Gold-Maximum der Fall ist, kann eine einfache Erklärung gefunden werden. Wenn unterschiedliche Effekte entgegengesetztes Vorzeichen haben, ist eine einfache Erklärung üblicherweise nicht mehr möglich.

Eine Zusammenfassung häufig vorkommender periodischer Trends relativistischer Effekte von AOs und des Einflusses von Konfigurationswechseln auf diese in Form einfacher „Faustregeln“ findet sich in Tabelle 3.2 auf der vorherigen Seite.

3.5.3 Einfluß von Valenz-Konfigurationsänderungen auf die RKF der Valenzschalen

Schon in der Desclauxschen Arbeit fallen die im Vergleich mit ihnen Nachbarn in s^2 -Konfiguration ungewöhnlich hohen RKF der Valenz-s-Orbitalstabilisierung/Kontraktion bei Elementen mit atomaren s^1 -Grundzustandskonfigurationen auf. Hierzu gehören etwa Au und Pt in der 6. Periode, aber auch Cr, Cu und die meisten Atome des d-Blocks der 5. Periode. An Hand der im letzten Abschnitt gewonnenen Einsichten über das periodische Verhalten der RKF können wir z.B. für den 6s-RKF beim Au im Vergleich der beiden Konfigurationen $5d^{10}6s^1$ und $5d^96s^2$ eine Voraussage wagen:

Ausgehend von einer Orbitaleigenschaft a der 6s-Schale in s^2 -Konfiguration betrachten wir den Einfluß der veränderten Kernabschirmung beim Übergang zur s^1 -Konfiguration. Gemäß den Slaterschen Regeln und Abb. 3.6 auf Seite 133 nimmt hierbei die effektive Kern-

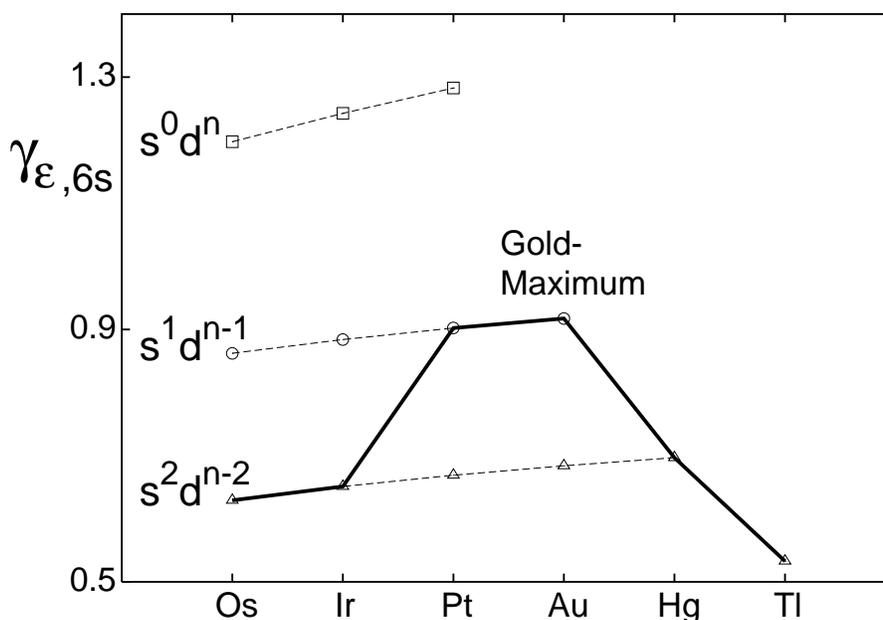


Abbildung 3.14: RKF der 6s-Orbitalenergien für einige Atome der 6. Periode nach DKS-Rechnungen mit systematisch gewählten 6s/5d-Besetzungen. Die durchgezogene Linie verbindet die von Desclaux gewählten (Grundzustands-) Konfigurationen. Der systematische periodische Trend zunehmender RKF bei zunehmender d-Besetzung ist bei allen Konfigurationen vorhanden. Das „Gold-Maximum“ der Valenz-s-Stabilisierung/Kontraktion kommt im Wesentlichen durch den Konfigurationswechsel zustande und ist wegen a) der maximalen d-Besetzung und b) dem relativistischen Lanthanideneffekt von allen Atomen der 1. bis 6. Periode mit s^1 -Besetzung am ausgeprägtesten. Für eine leere Schale wäre der Effekt umso stärker, wengleich auch ohne physikalische Bedeutung.

ladung um etwa 0.7 Einheiten ab, wodurch die 6s-Schale des Neutralatoms bei s^1 -Besetzung wesentlich schwächer gebunden ist. Die prozentualen relativistischen Korrekturen wären demnach bei der s^1 -Besetzung entsprechend größer. Ein weiterer Faktor sind die stärker destabilisierenden intra-indirekten Effekte der s-Schale und die etwas schwächer stabilisierenden (inversen) inter-indirekten Effekte mit der 5d-Schale bei der $d^9 s^2$ -Konfiguration im Vergleich mit $d^{10} s^1$, was zu einer Zunahme der absoluten relativistischen Korrekturen beim Übergang von s^2 zu s^1 führen sollte⁸. Wir erwarten demnach für einfach besetzte

⁸In DFT-Rechnungen tritt wegen der fehlenden Selbstwechselwirkungskorrektur auch beim Au in s^1 -Besetzung ein destabilisierender intra-indirekter Effekt auf, der aber nur etwa halb so groß ist, wie der beim Hg (vgl. Abb. 3.12 auf Seite 143), während die intra-indirekte Stabilisierung durch die 5d-Schale vergleichbar groß ist. Dies mag ein Grund dafür sein, daß das Gold-Maximum in DHF-Rechnungen noch

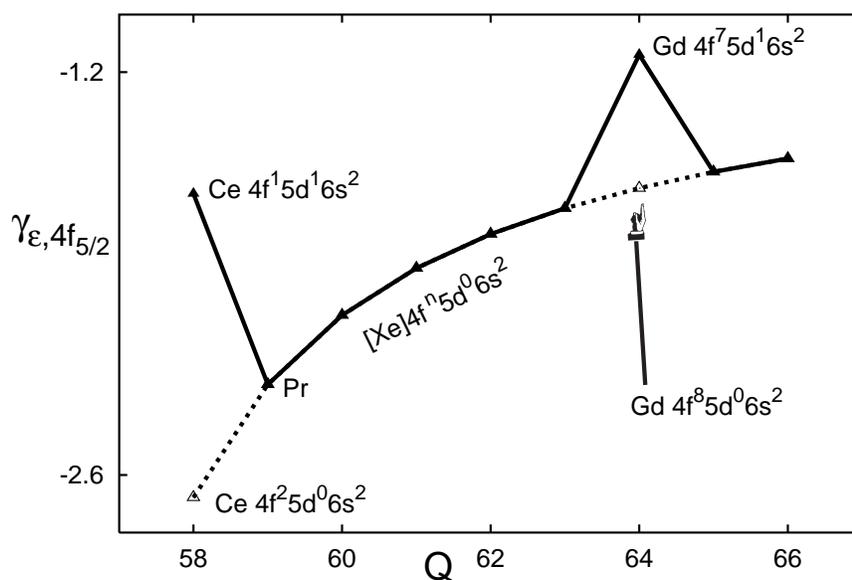


Abbildung 3.15: RKF der $4f_{5/2}$ -Orbitalenergien der Lanthaniden nach DHF-Rechnungen. Die durchgezogene Linie entspricht den von Desclaux tabellierten Werten entsprechend seiner Wahl der elektronischen Konfiguration. Dies erzeugt ein „Praseodym-Minimum“ und verdeckt den periodischen Trend betragsmäßig abnehmender RKF bei zunehmender Schalenbesetzung.

Valenz-s-Schalen erheblich größere RKF als für doppelt besetzte s-Schalen. Die im letzten Abschnitt aufgedeckten periodischen Trends sollten hiervon jedoch unberührt bleiben, d.h. es ist ein Anstieg der RKF für Valenz-s-Schalen im d- (und f-) Block des PSE auch in s^1 -Konfiguration zu erwarten. In Abb. 3.14 auf der vorherigen Seite sind die vorhergesagten Änderungen deutlich zu erkennen. Der periodische Trend, nämlich die Zunahme der RKF mit zunehmender d-Besetzung, ist unabhängig von der Konfiguration vorhanden. In Desclaux' Abbildungen sind diese Trends jedoch vielerorts durch die mehr zufälligen Konfigurationswechsel überlagert, die ihrerseits die RKF in einfach voraussagbarer Weise verändern. Beide Trends sind additiv, und ihre Überlagerung ergibt ein scheinbar unsystematisches Bild der RKF.

Auch beispielsweise die RKF der $4f_{5/2}$ und $7/2$ im 4f-Block des PSE (Lanthaniden) scheinen sich nach [80] recht unsystematisch zu verhalten: die Destabilisierung/ Expansion hat beim Pr einen maximalen Wert (d.h. ein Minimum in der Auftragung RKF(ϵ oder $\langle -r \rangle$) gegen Q , ein „Praseodym-Minimum“). Der periodische Trend der RKF für die 4f-Schale

etwas ausgeprägter ist als in DKS-Rechnungen.

innerhalb des 4f-Blocks ist eine betragsmäßige Abnahme der RKF wegen zunehmender Bindung der gefüllten Schale z.B. in $4f^n 5d^0 6s^2$ -Konfiguration. Eine Konfigurationsänderung zu $4f^{n-1} 5d^1 6s^2$ hat eine recht starke Zunahme von Q_{eff} um etwa 1 für die 4f-Schale zur Folge, was den praktisch konstant bleibenden relativistischen Anteil der Orbitalenergie prozentual gesehen verkleinert, da die 4f-Schale in $4f^{n-1} 5d^1 6s^2$ -Besetzung erheblich stärker gebunden ist als in $4f^n 5d^0 6s^2$ -Besetzung.

Eine Zusammenfassung häufig vorkommender periodischer Trends relativistischer Effekte von AOs und des Einflusses von Konfigurationswechseln auf diese in Form einfacher „Faustregeln“ findet sich in Tabelle 3.2 auf Seite 147.

3.6 Erklärung einiger scheinbarer Anomalien

3.6.1 Das 6s-Gold-Maximum

Wie im letzten Abschnitt schon angedeutet, ist das Gold-Maximum durch eine additive Überlagerung dreier Trends zu erklären, die allesamt die gleiche Richtung haben: 1) die Valenz-s-Schale zeigt durch die inter-indirekte Stabilisierung durch die volle 5d-Schale am Ende des d-Blocks besonders große relativistische Korrekturen. 2) Diese sind prozentual gesehen um so ausgeprägter, je schwächer die Schale gebunden ist, was gerade beim Gold gegeben ist. Die s^1 -Besetzung der 6s-Schale wirkt sich außerdem ebenfalls relativistisch stabilisierend aus, da gegenüber s^2 keine (bzw. bei DFT-Rechnungen erheblich weniger) intra-indirekte Destabilisierung der Schale auftritt. 3) Die 6. Periode zeigt zudem einen relativistischen Lanthanideneffekt, der die 6s-Schale ebenfalls stabilisiert. Siehe hierzu Abb. 3.7 auf Seite 137 und Abb. 3.14 auf Seite 149.

3.6.2 Das 5d-Lutetium-Minimum

Die zunehmend stärkere relativistische Destabilisierung der Valenz-d-Schalen in den f-Blöcken ist ein periodischer Trend, ebenso die betragsmäßige Abnahme der RKF beim Füllen der Schale selbst. Daher müssen die nd -RKF besonders groß sein bei maximaler $(n-1)f$ und/oder minimaler nd -Besetzung, also gerade bei Sc, Y, Lu und Lr. Da die Schalen relativistisch destabilisiert sind, findet man in einer Auftragung der nd -RKF gegen Q für diese Atome Minima (s. Abb. 3.8 auf Seite 138 und 3.9 auf Seite 139).

3.6.3 Unsystematiken der RKF der 4f-Schale der Lanthaniden

Unsystematiken bei den Valenz-f-Schalen-RKF der f-Block-Elemente kommen, wie im letzten Abschnitt erläutert, durch unsystematische Grundzustandskonfigurationswechsel zustande, die den periodischen Trend der betragsmäßigen Abnahme der RKF bei zunehmender Schalenbesetzung im f-Block überlagert. Statt z.B. beim Ce findet man so die maximale relativistische Destabilisierung/Expansion der 4f-Schale beim Pr und in der Auftragung RKF vs. Q ein „Praseodym-Minimum“, Abb. 3.15 auf Seite 150.

3.7 Relativistische Korrekturfaktoren aus numerischen DKS-Rechnungen für AOs der Atome mit $Q=1-118$

In den Abbildungen 3.16 auf der nächsten Seite ff. sind die relativistischen Korrekturfaktoren (RKF) für Orbitalenergien, γ_ϵ , und Orbitalradien, $-\gamma_r$, der Atome 1 bis 118 gegen deren Ordnungszahl aufgetragen, wobei die in Abschnitt 3.5 beschriebenen systematischen Elektronenkonfigurationen $((n-1)d^xns^2$ im d-Block und $(n-2)f^x(n-1)d^1ns^2$ im f-Block des PSE) verwendet wurden. Die Orbitalenergien zeigen generell betragsmäßig größere RKF als die Orbitalradien, weshalb in den Graphiken bei Radien- und Energieeffekten für einen bestimmten Orbitaltyp der QZ k die gleiche Ordinatenkalierung gewählt wurde, um diesen Unterschied sichtbar zu machen. Weiterhin ist die Abszissenskalierung in allen Abbildungen die gleiche, um einen schnelleren Vergleich unterschiedlicher Orbitale zu ermöglichen. Auf eine für alle Orbitale gleiche Ordinatenkalierung wurde aus Gründen der besseren Lesbarkeit der Graphiken jedoch verzichtet, da feine Details z.B. bei den s- und $p_{1/2}$ -Orbitalen sonst nicht mehr zu erkennen wären.

Zusammenfassung

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels wurde schon zu Beginn des Kapitels gegeben. Einige Faustregeln für periodische und nichtperiodische Trends von RKF finden sich in Tabelle 3.2 auf Seite 147.

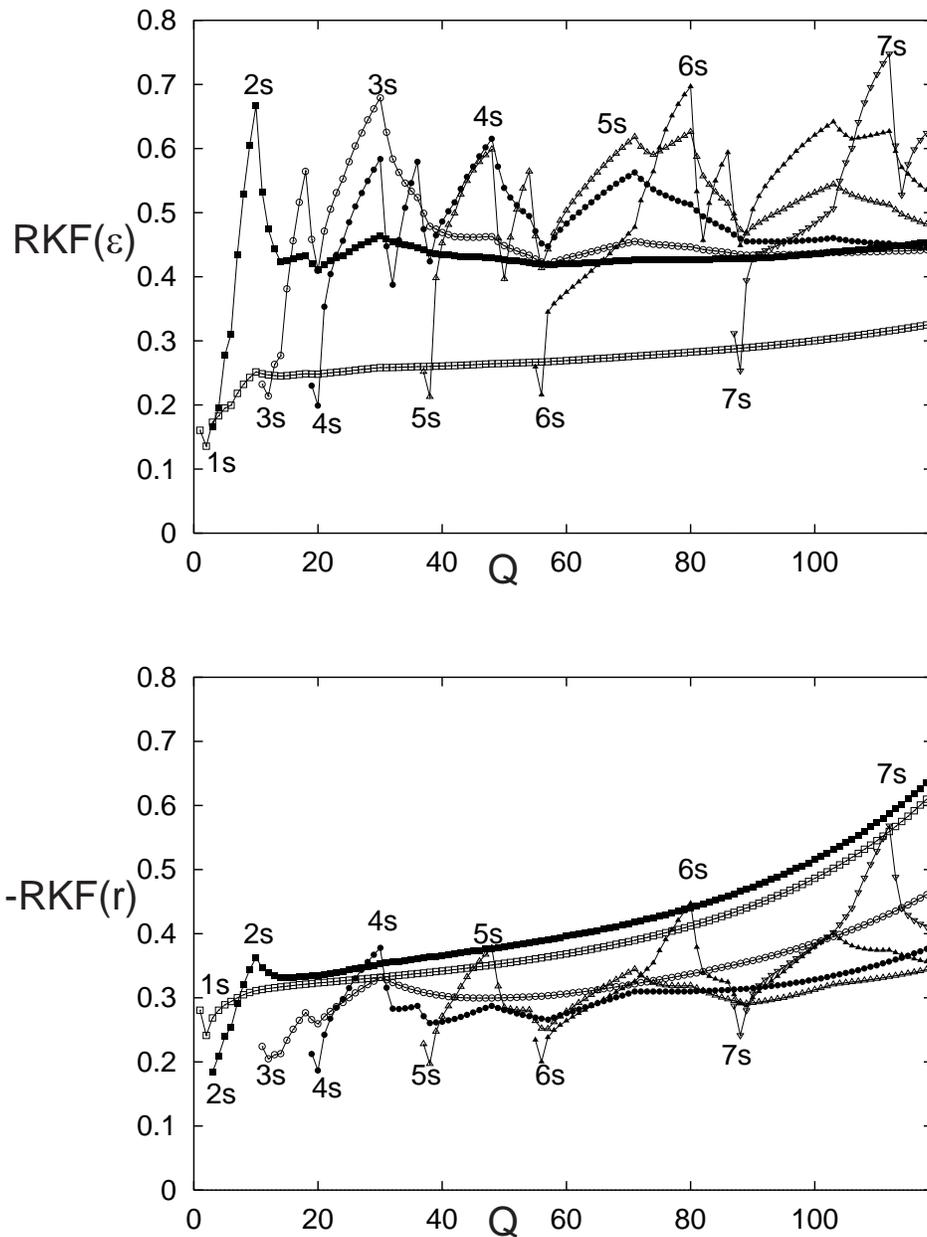
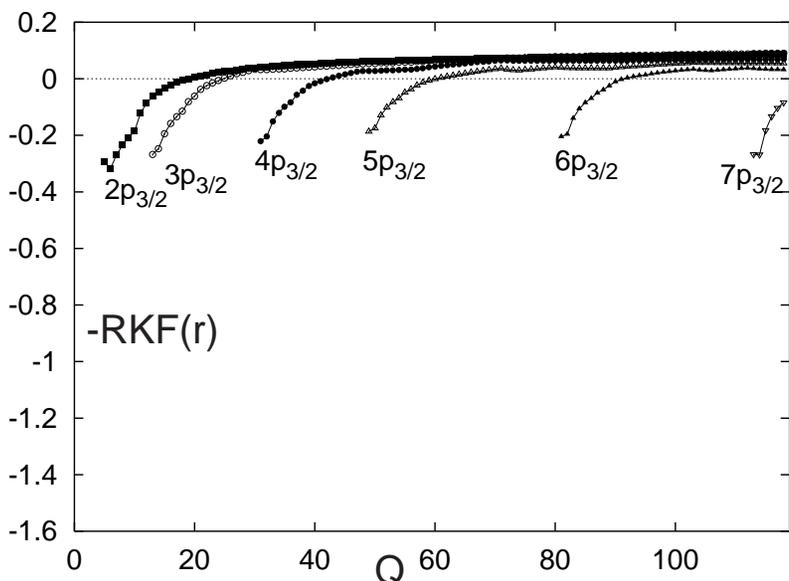
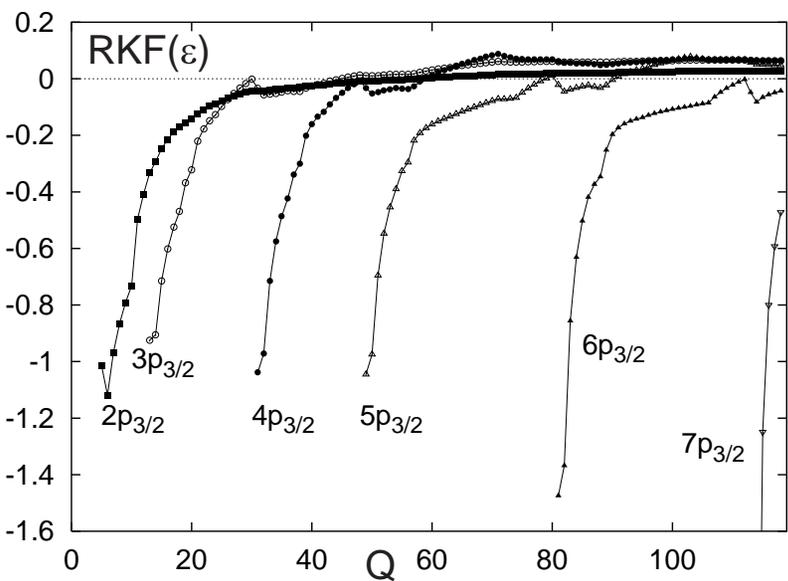
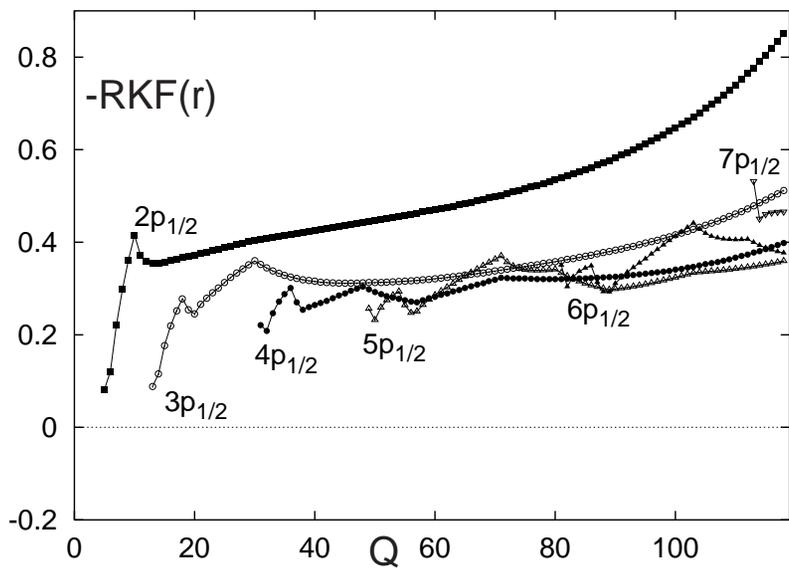
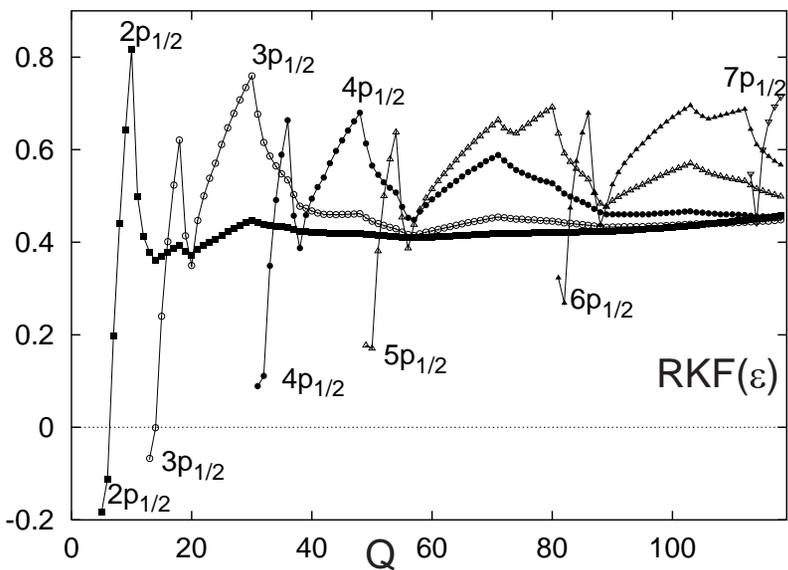
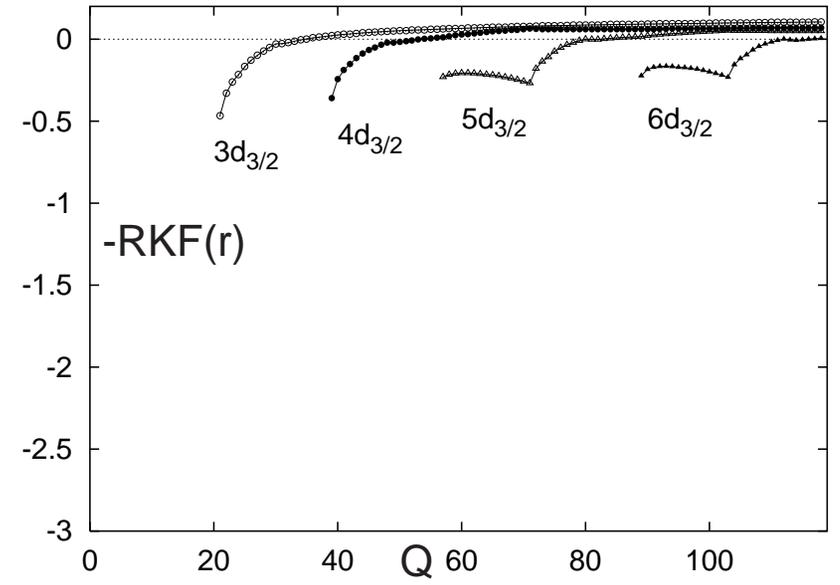
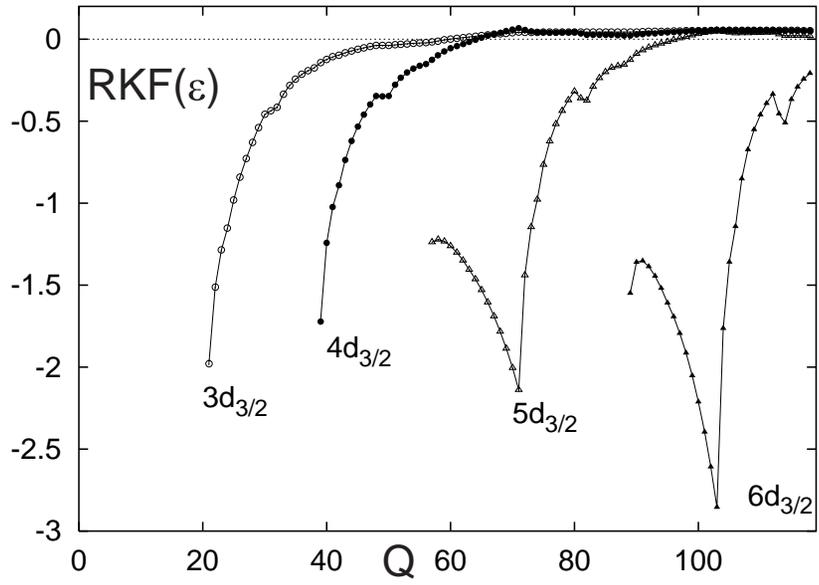
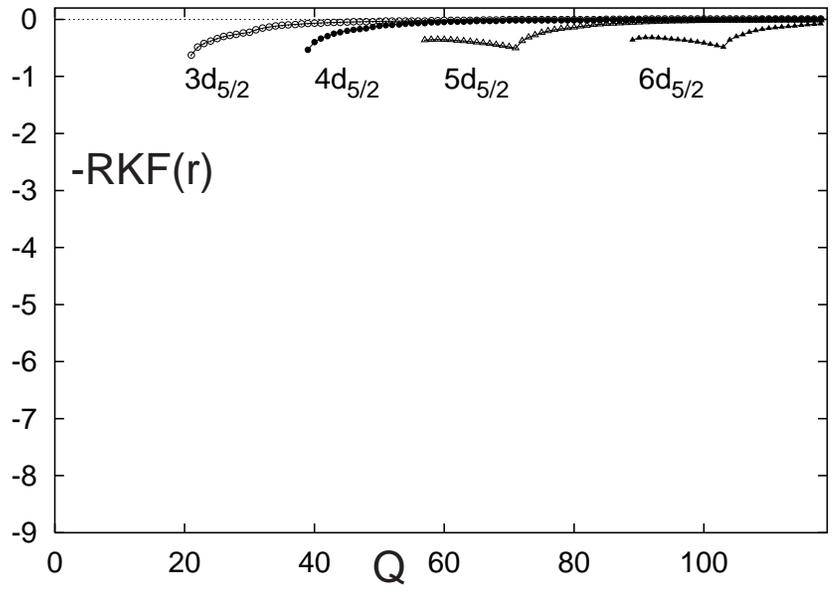
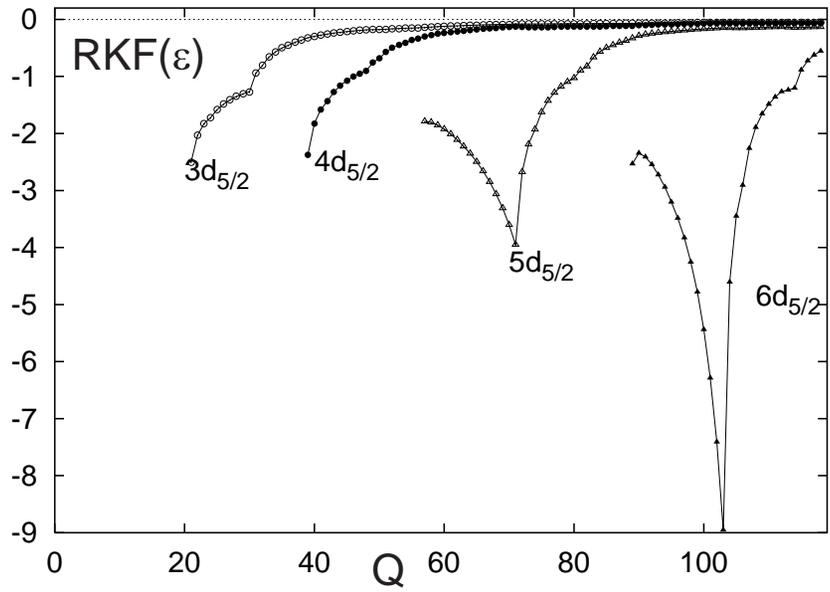


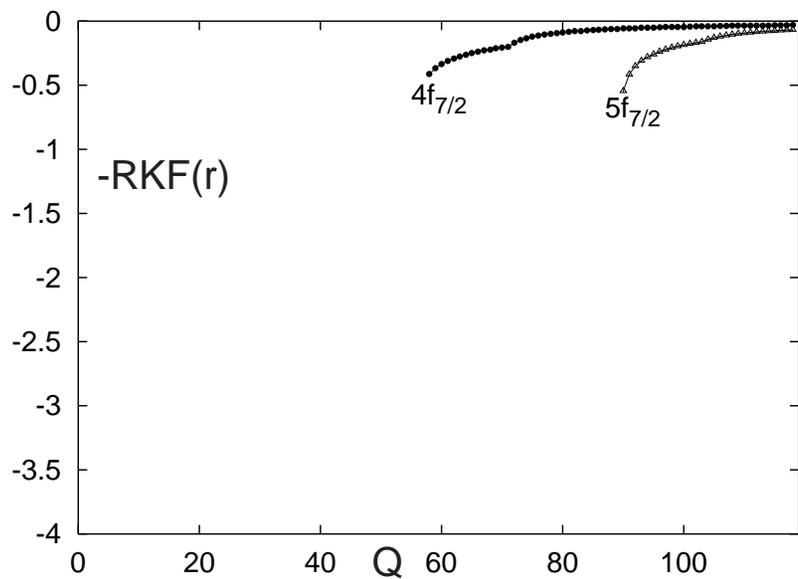
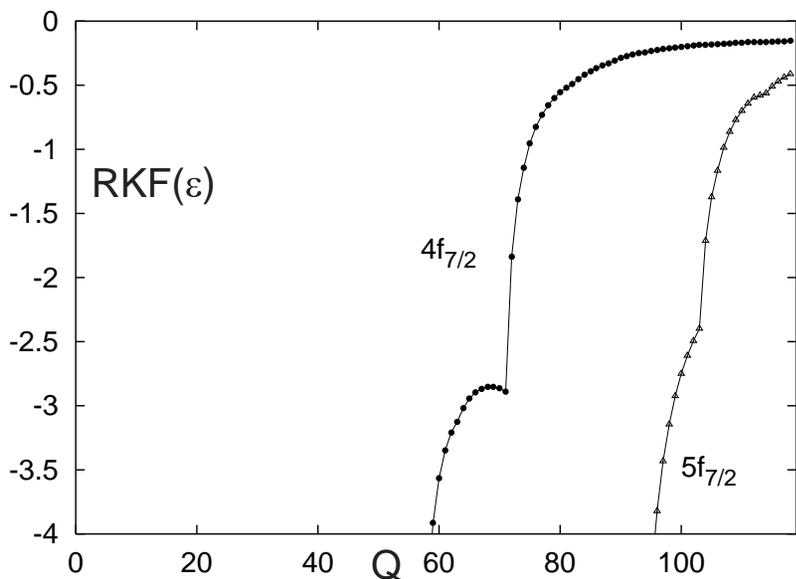
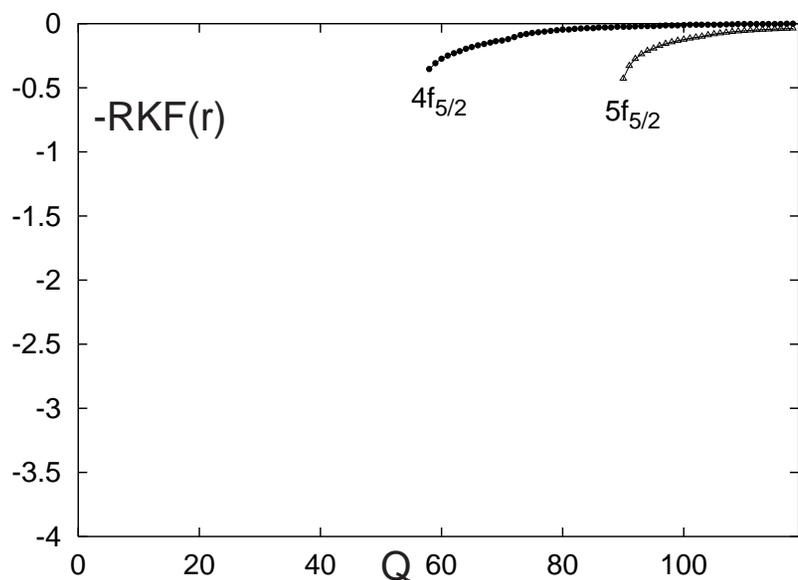
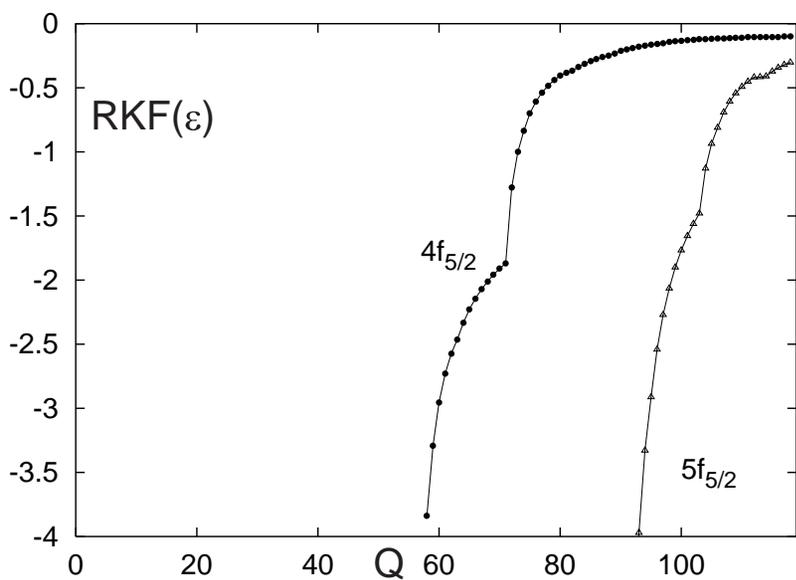
Abbildung 3.16: Diese und folgende Seiten: Relativistische Korrekturfaktoren (RKF , Gl. (3.1)) für Atomorbital-Energien ($RKF(\epsilon)$) und Radien ($-RKF(r)$) nach Dirac-Kohn-Sham-Rechnungen für die Atome mit $Q = 1$ bis 118 gegen Q aufgetragen. Für die Elemente im d- und f-Block wurden systematische Elektronenkonfigurationen gewählt (s. Abschnitt 3.5).





155





Kapitel 4

Intramolekulare Energiegradienten

4.1 Kapitelübersicht

In diesem Kapitel werden einige grundlegende Problematiken im Zusammenhang mit dem **Hellmann-Feynman- (HeFe-)** Theorem und HeFe-Kräften dargelegt, die sich z.T. in der Literatur nur sehr verstreut oder nicht explizit erwähnt finden.

Weiterhin werden ausgehend von der HeFe-Kraftformel die in späteren Kapiteln benötigten Formulierungen zur Berechnung relativistischer HeFe-Kraftänderungen — u.U. unter Einbeziehung der Frozen-Core-Näherung (vgl. Abschnitt 1.5.8) — speziell innerhalb des FO-DPT-Bildes (Abschnitt 2.7.3) erarbeitet. Die Berechnung sog. exakter Energiegradienten, speziell die Implementierung im ADF-Programm, wird vorgestellt. Wir wollen folgende wichtige Punkte im voraus zusammenstellen:

- Das HeFe-Theorem (Abschnitt 4.2) führt auf eine sehr einfache, klassisch elektrostatisch interpretierbare Beziehung zwischen den intramolekularen Kräften und der Elektronendichte (Abschnitt 4.2.2). Die kinetische Energie der Elektronen spielt dabei scheinbar ¹ keine Rolle.
- Die Genauigkeit von berechneten HeFe-Kräften hängt sehr empfindlich von der möglichst exakten Darstellung der Elektronendichte im Rahmen gängiger quantenchemischer Näherungsverfahren ab. Die Elektronendichte balanciert ein numerisch sehr empfindliches Gleichgewicht der intramolekularen Gradienten von kinetischer und potentieller Energie aus (Abschnitt 4.2.2 und 4.2.3).

¹Der Begriff „scheinbar“ ist hier wortwörtlich (d.h. es scheint nur so, als ob) und nicht im Sinne von „anscheinend“, „vermutlich“ oder „offenbar“ zu verstehen.

- HeFe-Kräfte lassen sich symmetriebedingt in verschiedenen Eichungen darstellen. Durch die Festlegung eines Eichparameters erst werden sogenannte anziehende und abstoßende Raumbereiche im Molekül definiert (Abschnitt 4.3).
- Die HeFe-Kraft der promolekularen Elektronendichte reicht bei neutralen, runden Atomen nie ganz aus, um die Kern-Kern-Abstoßung zu kompensieren. Promoleküle sind daher bzgl. ihrer HeFe-Kraft nie gebunden. Die fehlenden Bindungskräfte müssen folglich durch die molekulare Differenzdichte vermittelt werden. Die promolekulare Bindungsenergie überschätzt im Gegensatz dazu i.d.R. die Stärke der Bindung und ergibt (bei neutralen, runden Atomen) immer anziehende Kräfte (Abschnitt 4.4).
- Atomzentrierte Basissätze für Molekülrechnungen lassen sich in systematischer Weise so erweitern, daß die Gültigkeit des HeFe-Theorems näherungsweise sichergestellt ist. Dies ist formal äquivalent zur Berechnung einer sog. „Floating“-Wellenfunktion, bei der die Zentren der Basisfunktionen mit zu den Variationsparametern der SCF-Rechnung gehören.
- Relativistische Kraftänderungen lassen sich im Rahmen der DPT-Näherung durch eine formal sehr einfache Beziehung ausdrücken. Sie entspricht der HeFe-Kraft der relativistischen Elektronendichteänderung. Kraft-Beiträge der unteren Komponenten der Wellenfunktion wirken abstoßend. Dieses Ergebnis läßt sich leicht im Rahmen von Störungstheorie erster Ordnung mit dem Pauli-Operator verstehen. Die paradoxe Rolle verschiedener störungstheoretischer Formeln zur Berechnung relativistischer Kraftänderungen wird aufgezeigt. Die einzelnen Terme ergeben mit unterschiedlichen Wellenfunktionen (Allelektronen, Frozen-Core, ECP) unterschiedliche Zusammensetzungen des jeweils gleichen Resultats (Abschnitt 4.6).
- Die Formeln zur Berechnung von HeFe-Kräften und ihrer relativistischen Korrekturen werden im Rahmen der Frozen-Core-Näherung modifiziert. Die auftretenden Zusatzterme werden in Abschnitt 4.7 hergeleitet.
- Die ADF-spezifische Implementierung von nichtrelativistischen und relativistischen analytischen Gradienten der molekularen DFT-Energie wird im Abschnitt 4.8 vorgestellt. Die resultierende Formel ist für eine einfache Interpretation nicht geeignet. Es eröffnet sich durch die Methode der Berechnung durch numerische Integration aber immerhin ein graphischer Zugang zu den auf diese Weise berechneten intramolekularen Kräften.

Wir werden für die Kräfte folgende Vorzeichenkonvention verwenden: gemäß den Newtonschen Gesetzen ist die Kraft als der negative Gradient der Energie definiert. In der Richtung, in der die Energie ansteigt, wirken rüchtreibende Kräfte. Bei bindenden Potentialkurven zweiatomiger Moleküle ist in R -Richtung die Ableitung der Energie rechts von R_e positiv, links negativ. Daher wählen wir anziehende, das sind den Kernabstand verkürzende Kräfte negativ, abstoßende Kräfte vergrößern den Kernabstand und sind von positivem Vorzeichen.

In englischsprachigen Artikeln findet sich vielerorts die Verwendung des Begriffs „bonding“ zur Bezeichnung energetischer Effekte bei der Molekülbildung, während kraftorientierte Aspekte mit dem Attribut „binding“ belegt werden. Wir werden im Deutschen bezüglich der Kräfte von „Anziehung“ und „Abstoßung“ sprechen, bezüglich der Energien von „Stabilisierung“ bzw. „Destabilisierung“ und „Bindung“. Wenn trotzdem einmal von „bindenden Kräften“ die Rede sein sollte, so ist der Autor von einer ausgeschlossenen Verwechslungsgefahr der beiden Konzepte ausgegangen.

Zur Unterscheidung der Energieableitung nach der Molekülgeometrie („exakte Energiegradienten“) von der Hellmann-Feynman-Kraft wollen wir vereinbaren, daß mit „Kraft“ außer an Stellen, wo eine Verwechslungsgefahr ausgeschlossen ist, die Hellmann-Feynman-Kraft gemeint ist.

In diesem Kapitel wird die in vielen moderneren Lehrbüchern der theoretischen Physik etablierte Schreibweise

$$\partial_x := \frac{\partial}{\partial x} ; \quad \partial_x^2 := \frac{\partial^2}{\partial x^2} ; \quad \partial_x \partial_y := \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \quad \text{etc.}$$

verwendet, um die Formeln etwas kürzer und übersichtlicher zu halten.

4.2 Das Hellmann-Feynman-Theorem und Hellmann-Feynman-Kräfte

4.2.1 Das Hellmann-Feynman-Theorem

Das sogenannte Hellmann-Feynman-Theorem [16, 129, 130] kann auf verschiedene Weisen hergeleitet werden (s.z.B. [131]). Wir wollen an dieser Stelle einen uns besonders einfach erscheinenden Beweis vorstellen. Hellmanns Vorgehensweise war ähnlich, seine Argumentation aber mehr physikalisch als mathematisch inspiriert.

Es geht hierbei um die Berechnung der Veränderung eines (reellen) quantenmechanischen Erwartungswertes $\langle A \rangle$ einer physikalischen Größe, die im Formalismus durch den selbstadjungierten Operator \hat{A} repräsentiert wird, in Abhängigkeit eines Parameters λ ². Das System befinde sich hierbei in einem Eigenzustand von \hat{A} , und die zugehörige Eigenfunktion Ψ zum Eigenwert A sei bekannt und normiert. Es gilt demnach die SG

$$\hat{A}\Psi = \Psi \cdot A$$

lokal in jedem Punkt des (i.A. hochdimensionalen) Konfigurationsraumes. Wir untersuchen nun die Veränderung von A in Abhängigkeit von λ , d.h.

$$\partial_\lambda A = \partial_\lambda \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$$

Wir können Integration und Differentiation vertauschen und haben unter dem Integral das Produkt $\Psi^* \hat{A} \Psi$ zu differenzieren. Dies führt auf die drei Terme

$$\partial_\lambda A = \langle \partial_\lambda \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{A} | \partial_\lambda \Psi \rangle + \langle \Psi | \partial_\lambda \hat{A} | \Psi \rangle$$

Da \hat{A} selbstadjungiert ist, kann man auf der rechten Seite der letzten Gleichung im zweiten Term \hat{A} überwälzen und anschließend in den ersten beiden Termen die als exakt geltend vorausgesetzte SG $\hat{A}\Psi = \Psi \cdot A$ anwenden und den Eigenwert aus den beiden Integralen herausziehen ($A^* = A$):

$$\partial_\lambda A = A \cdot \underbrace{[\langle \partial_\lambda \Psi | \Psi \rangle + \langle \Psi | \partial_\lambda \Psi \rangle]}_{=\partial_\lambda \langle \Psi | \Psi \rangle = 0} + \langle \Psi | \partial_\lambda \hat{A} | \Psi \rangle$$

Wir erkennen (wiederum nach Vertauschung von Differentiation und Integration) in den ersten beiden Termen auf der rechten Seite der letzten Gleichung gerade die Ableitung des Normierungsintegrals nach λ , die Null ergibt. Man könnte vermuten, daß $\langle \partial_\lambda \Psi | \Psi \rangle$ und $\langle \Psi | \partial_\lambda \Psi \rangle$ gerade vom Betrage nach gleich groß, aber von entgegengesetztem Vorzeichen sind. Da sie aber 1) ein konjugiert komplexes Zahlenpaar $a = \langle \Psi | \partial_\lambda \Psi \rangle$ und $a^* = \langle \partial_\lambda \Psi | \Psi \rangle$ darstellen, und 2) ihre Summe Null ist, d.h. $a = -a^*$, muß entweder $a = 0$ oder $a =$ rein imaginär gelten. Da Ψ und $\partial_\lambda \Psi$ auch rein reell sein können, ist letzterer Fall auszuschließen.

Das Hellmann-Feynman- (**HeFe**-) Theorem lautet somit

$$\partial_\lambda A = \langle \Psi | \partial_\lambda \hat{A} | \Psi \rangle \tag{4.1}$$

²Parameter heißt: *nicht* die Freiheitsgrade in Ψ , auf die der Operator \hat{A} wirkt. Bei festgehaltenen Kernen hängt z.B. die Bindungsenergie parametrisch von der Molekülgeometrie ab.

oder in Worten ausgedrückt: „Die Ableitung des Eigenwertes A eines Operators \hat{A} nach einem Parameter λ ist der Erwartungswert der Ableitung des Operators nach λ , gebildet mit der Eigenfunktion von \hat{A} zum Eigenwert A .“ Dies erinnert nicht zufällig an den Ausdruck für eine Änderung von A bzgl. einer Störung λ in 1. Ordnung nach Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie. In der Tat kann das HeFe-Theorem auch mit Hilfe störungstheoretischer Argumente hergeleitet werden. Dementsprechend findet sich die formale Beziehung (4.1) auch schon sehr früh in der quantenmechanischen Literatur, etwa 1926 bei Schrödinger [132].

4.2.2 Hellmann-Feynman-Kräfte

Hellmann (1933) und Feynman (1939) hatten beide ursprünglich Ableitungen der Gesamtenergie E eines Moleküls nach einer Kernkoordinate K_A , d.h. intramolekulare Kräfte, berechnen wollen, wobei sie die Beziehung (4.1) hergeleitet und verwendet haben. Diese Anwendung des HeFe-Theorems auf molekulare Energiegradienten führt auf eine besonders einfache und klassisch-elektrostatisch interpretierbare Formel. Wir untersuchen hier also die Ableitung der molekularen Energie E , die einen Eigenwert des molekularen Hamiltonoperators \hat{H} darstellt, nach z.B. einer cartesischen Koordinate K_A des Kerns Nr. A des Moleküls. Hierzu benötigen wir die Wellenfunktion Ψ des Moleküls, sowie $\partial_{K_A} \hat{H}$. Schreiben wir einmal den Eigenwert E zum Hamiltonoperator (1.1)

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{nuc} \quad (\text{A})$$

in analoger Form

$$E = \langle \hat{T}_e \rangle + \langle \hat{V}_{ee} \rangle + \langle \hat{V}_{Ne} \rangle + \langle \hat{V}_{nuc} \rangle \quad (\text{B})$$

so enthalten lediglich die Terme \hat{V}_{Ne} und \hat{V}_{nuc} im Hamiltonoperator überhaupt die Kernkoordinaten, während sich aber alle Einzelbeiträge $\langle \hat{T}_e \rangle$, $\langle \hat{V}_{ee} \rangle$, $\langle \hat{V}_{Ne} \rangle$ und $\langle \hat{V}_{nuc} \rangle$ zur Energie mit der Kerngeometrie des Moleküls ändern. Mit Hilfe des Hellmann-Feynman-Theorems bekommen wir so mit (A)

$$\begin{aligned} \partial_{K_A} E &= \langle \Psi | \partial_{K_A} \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \partial_{K_A} \hat{V}_{Ne} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \partial_{K_A} \hat{V}_{nuc} | \Psi \rangle \end{aligned}$$

während doch gleichzeitig nach (B)

$$\partial_{K_A} E = \partial_{K_A} \langle \hat{T}_e \rangle + \partial_{K_A} \langle \hat{V}_{ee} \rangle + \partial_{K_A} \langle \hat{V}_{Ne} \rangle + \partial_{K_A} \langle \hat{V}_{nuc} \rangle$$

gelten muß. Dies bedeutet, daß in einem Molekül die Verhältnisse so beschaffen sind, daß sich $\partial_{K_A} \langle \hat{T}_e \rangle + \partial_{K_A} \langle \hat{V}_{ee} \rangle$ und diejenigen Anteile von $\partial_{K_A} \langle \hat{V}_{Ne} \rangle$, die nur implizit (über die Änderung von Ψ) von der Kerngeometrie abhängen, gerade gegenseitig aufheben. Jeder dieser Einzelbeiträge kann jedoch beträchtlich groß sein, was — wie wir später noch sehen werden — leicht zu numerischen Schwierigkeiten bei der Anwendung des HeFe-Theorems zur Berechnung von molekularen Energiegradienten führt. Die *exakte* Balance der einzelnen Terme in $\partial_{K_A} E$ hängt nämlich sehr empfindlich von der Genauigkeit der Wellenfunktion Ψ ab. Einmal mehr zeigt sich, daß $\langle \hat{T}_e \rangle$ für die chemische Bindung eine wichtige Rolle spielt, die aber nicht offensichtlich zutage tritt.

Zunächst wollen wir aber die HeFe-Kraftformel aufstellen. Dazu benötigen wir

$$\partial_{K_A} \hat{V}_{Ne} = \partial_{K_A} \left(- \sum_i^N \sum_B^{\text{Kerne}} \frac{Q_B}{r_{iB}} \right) = - \partial_{K_A} \sum_i^N \frac{Q_A}{r_{iA}} = \sum_i^N \frac{Q_A \cdot k_{iA}}{r_{iA}^3}$$

und

$$\partial_{K_A} \hat{V}_{nuc} = \partial_{K_A} \left(\frac{1}{2} \sum_B^{\text{Kerne}} \sum_{C \neq B}^{\text{Kerne}} \frac{Q_B Q_C}{R_{BC}} \right) = - \sum_{B \neq A}^{\text{Kerne}} \frac{Q_B Q_A \cdot K_{BA}}{R_{BA}^3}$$

Hier und im Folgenden sei k eine cartesische Elektronenkoordinate x, y oder z , K_A eine cartesische Koordinate X, Y oder Z des Kerns Nr. A , sowie \vec{r}_{1A} und \vec{R}_{BA} die entsprechenden Relativkoordinaten mit ihren Komponenten k_{1A} und K_{BA} . Jeder Summand in $\partial_{K_A} \hat{V}_{Ne}$ hängt nur von der Koordinate jeweils eines Elektrons ab, so daß wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen von diesem Term N gleiche Terme im HeFe-Integral (4.1) auftreten. Dies führt schließlich zu der Beziehung

$$\vec{F}_A^{\text{HeFe}} = \vec{F}_A^{\text{el}} + \vec{F}_A^{\text{nuc}} = -\partial_{\vec{R}_A} E = - \int d1 \cdot \frac{Q_A \cdot \vec{r}_{1A}}{r_{1A}^3} \rho(1) + \sum_{B \neq A}^{\text{Kerne}} \frac{Q_B Q_A \cdot \vec{R}_{BA}}{R_{BA}^3} \quad (4.2)$$

Der erste Term auf der rechten Seite von (4.2) entspricht der klassisch-elektrostatischen Anziehungskraft \vec{F}^{el} einer Punktladung Q_A mit einer entgegengesetzt geladenen kontinuierlichen Ladungsverteilung $\rho(\vec{r})$, der zweite Term der klassisch-elektrostatischen Abstoßungskraft \vec{F}^{nuc} einer Punktladung Q_A mit einer Anhäufung von Punktladungen gleichen Vorzeichens. Wir wollen den ersten Term auf der rechten Seite von (4.2) mit dem Begriff **Hellmann-Feynman-Kern-Elektron-Anziehungsintegral** oder **HeFe-Integral** bezeichnen, den zweiten Term mit **Kern-Kern-Abstoßung** oder **-Kraft**. Wir halten fest: *die intra-atomaren HeFe-Kräfte lassen sich in klassisch-physikalischer Weise durch*

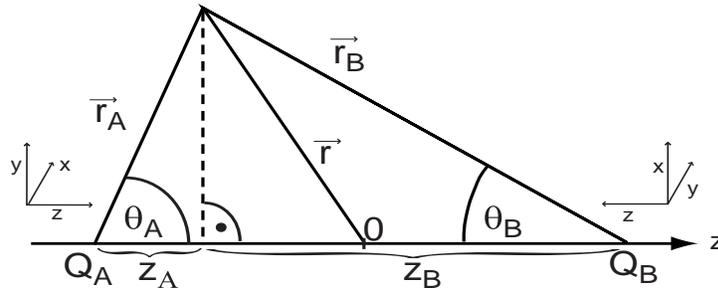


Abbildung 4.1: Koordinatensystem für die Berechnung von Hellmann-Feynman-Kräften eines zweiatomigen Moleküls mit den Kernladungen Q_A und Q_B . Für jeden Kern wird ein lokales Koordinatensystem r_i, θ_i, ϕ_i bzw. x_i, y_i, z_i zugrundegelegt, so daß die z -Achsen bei A und B aufeinanderzeigen.

die elektrostatischen Kräfte zwischen der Ladungsverteilung der Kerne und der kontinuierlichen Ladungsverteilung der Elektronen, der Elektronendichte, beschreiben. Dies bedeutet auch, daß die HeFe-Kräfte im Prinzip über eine (exakte) Bestimmung der Elektronendichte zugänglich sind, da diese auch in eindeutiger Weise die Position und (nach Katos Cusp-Condition) die Ladung der Kerne festlegt.

Das Integral \vec{F}^{el} in (4.2) ist nur dann von Null verschieden, wenn die Elektronendichte ρ p-artig polarisierte Anteile in Richtung von \vec{K}_A hat. Wir wollen von hier an stets die HeFe-Kräfte in zweiatomigen Molekülen betrachten. Stellen wir uns ein solches 2-atomiges Molekül $A-B$ vor, dessen Kernverbindungsachse wir in z -Richtung eines geeignet gewählten Koordinatensystems legen. Das zugrundegelegte Koordinatensystem ist in Abb. 4.1 skizziert. Aus Symmetriegründen kann es nur einen Kraftbeitrag in z -Richtung geben, z.B. auf Kern A nach (4.2) betragsmäßig³:

$$\begin{aligned} F_A &= -Q_A \int d\vec{r} \cdot \frac{z_A}{r_A^3} \rho(\vec{r}) + \frac{Q_A Q_B}{R_{AB}^2} \\ &= -Q_A \int d\vec{r} \cdot \frac{\cos \vartheta_A}{r_A^2} \rho(\vec{r}) + \frac{Q_A Q_B}{R_{AB}^2} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Stellen wir uns die Elektronendichte in eine vollständige Basis von (reellen oder komplexen sphärischen) Slater-Funktionen $STO(n, l, m; \vec{R}_A) = r_A^{n-1} e^{-\alpha r_A} Y_l^m(\vartheta_A, \varphi_A)$ auf Kern A ent-

³Wir werden in einem späteren Kapitel HeFe-Kräfte in zweiatomigen Molekülen genauer analysieren. Dabei wird hier und im Folgenden stets die Koordinatenwahl aus Abb. 4.1 vorausgesetzt und mit (4.3) der Betrag der Gesamt-Kraft berechnet.

wickelt vor, so liefern wegen der Orthogonalität der Kugelfunktionen, d.h. bei geeigneter Normierung [9]

$$\int d\Omega \cdot Y_l^m(\Omega) Y_{l'}^{m'}(\Omega) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad ,$$

nur solche Anteile der Dichte einen Beitrag zum Integral, die $\propto Y_1^0 \propto \cos \vartheta_A = z_A/r_A$ sind. Dies sind (bei Orientierung des Moleküls in z -Richtung) die p_z -Funktionen. *Nur die p -Dichte um einen Kern trägt zur Hellmann-Feynman-Kraft bei.* Hierbei gibt es verschiedene Anteile willkürlich zu unterscheiden:

1. p -artige (Rumpf- und Valenz-) Polarisation beim Übergang von der undeformierten atomaren Dichte von A zur molekularen Elektronendichte um A bei der Molekülbildung.
2. p -artige Beiträge am Kernort von A durch die Ausläufer der B -Dichte bei der Überlagerung der undeformierten Atome zum Promolekül.
3. Dichte am Nachbarkern B . Dies ist hauptsächlich ein promolekularer Beitrag, wenngleich auch diese Dichte bei der Molekülbildung polarisiert wird. Die Dichte am Nachbarkern kompensiert bei großen Abständen die Kernladung von B und daher die Kern-Kern-Abstoßung F^{nuc} .

Die Anteile 2 und 3 treten schon bei der Überlagerung von sphärischen Atomen zum Promolekül auf, i.A. braucht man aber zur korrekten Beschreibung der molekularen Deformationsdichte in Anteil 1 explizit Polarisationsfunktionen für alle Atomorbitale.

4.2.3 Hellmann-Feynman-Kräfte mit genäherten Elektronendichten

Problematisch an der Bestimmung von HeFe-Kräften ist, daß die Wellenfunktion Ψ und die daraus resultierende Elektronendichte üblicherweise durch Näherungsverfahren in einer Basis-Entwicklung berechnet werden bzw. die Messung der Elektronendichte mit nicht vernachlässigbaren Meßfehlern behaftet ist. Die Berechnung der Dichte nach einer der gängigen theoretischen Näherungsverfahren bedeutet i.d.R. keine prinzipielle Einschränkung der Gültigkeit des HeFe-Theorems, so gilt es beispielsweise für *exakte* HF- oder DFT-Dichten [131, 133], und z.B. bezüglich von Hellmann-Feynman-Kräften auch für HF- und DFT-Wellenfunktionen in einer Basis-Approximation, sofern die Aufpunkte der Basisfunktionen

ebenfalls zu den Variationsparametern gehören (sog. „Floating“-Wellenfunktion [131,134]). Bei den üblicherweise angewendeten HF- und DFT-Variationsverfahren wird aber i.d.R. der Energieerwartungswert

$$\langle E \rangle = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$$

einer genäherten Ein- oder Mehr-Determinanten-Wellenfunktion $\Phi = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N|$ bzw. Dichtematrix $\sum_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i|$ bezüglich linearer Variationskoeffizienten einer endlichen Menge von *atomzentrierten* Basisfunktionen χ_μ für die Orbitale ϕ_i minimiert, und zwar unter der Nebenbedingung, daß

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1$$

erfüllt ist. Damit gilt aber keineswegs automatisch

$$(\hat{H} - \langle E \rangle) \Phi = 0$$

sondern vielmehr mit der Energie-Fehlerfunktion ϵ :

$$(\hat{H} - \langle E \rangle) \Phi(1, 2, \dots, N) = \epsilon(1, 2, \dots, N)$$

mit

$$\langle \chi_i | \epsilon \rangle = 0 \quad i = 1 \dots B$$

Die SG ist nicht in jedem Punkt des Konfigurationsraumes *lokal (punktweise) exakt* erfüllt, sondern nur noch in einem mit den Basisfunktionen χ gewichteten Mittel, wobei durch die unvollständige Basis-Entwicklung lokal große Beiträge auftreten können. Die Anwendung von $\hat{H}\Phi(1, 2, \dots, N) = \Phi(1, 2, \dots, N) \cdot \langle E \rangle + \epsilon(1, 2, \dots, N)$ statt der SG bei der Herleitung des HeFe-Theorems führt auf ein Zusatzglied in der Energieableitung:

$$\begin{aligned} \partial_\lambda \langle E \rangle &= \langle \Phi | \partial_\lambda \hat{H} | \Phi \rangle + 2 \langle \partial_\lambda \Phi | \epsilon \rangle \\ &= \langle \Phi | \partial_\lambda \hat{H} | \Phi \rangle + 2 \langle \partial_\lambda \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \end{aligned}$$

(HeFe-Fehlerterm), dessen Größe — bezogen auf $\partial_\lambda \langle E \rangle$ — beträchtlich sein kann. Während die Energie in diesen Variationsverfahren lediglich von zweiter Ordnung im Fehler der Wellenfunktion (und damit der Dichte) ist, geht dieser Fehler linear in die Kraft-Berechnung ein. Die in Standard-Programmsystemen verwendeten guten Standard-Basissätze sind für die Energie-Berechnung optimiert worden, stellen jedoch keineswegs die (selbst grob näherungsweise) Erfüllung des HeFe-Theorems sicher. Wir werden in Kapitel 5 am Beispiel

des HCl-Moleküls die dramatischen Auswirkungen der Basis-Größe (bei hiervon nahezu unbeeinflusstem Energie-Erwartungswert) auf die HeFe-Kraft demonstrieren.

$\partial_\lambda \langle \Phi | \Phi \rangle = 2 \langle \partial_\lambda \Phi | \Phi \rangle = 0$ bedeutet, daß der Integrand in verschiedenen Raumbereichen große positive und negative Beiträge hat, die sich aus Normierungsgründen auch bei einer endlichen Basis immer noch exakt wegheben. In einer unvollständigen Basis ist aber $(\hat{H} - \langle E \rangle) \Phi = 0$ nicht mehr punktweise exakt erfüllt, so daß sich große positive und negative Beiträge zur Korrekturgröße $\Delta^{\text{HeFe}} = 2 \langle \partial_\lambda \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ nicht mehr exakt wegheben. In der endlichen Basis gilt auch nicht mehr *exakt* der Virialsatz $2 \langle \hat{T} \rangle = - \langle \hat{V} \rangle$ bei der Gleichgewichtsgeometrie, und $\partial_\lambda \langle \hat{T} \rangle$ kompensiert nicht mehr vollständig $\partial_\lambda \langle \hat{V}_{ee} \rangle$ und die Anteile von $\partial_\lambda \langle \hat{V}_{Ne} \rangle$, die nicht explizit von Ψ abhängen.

Bezüglich der Berechnung von Hellmann-Feynman-Kräften mit einer Floating-Wellenfunktion in einer unvollständigen Basis hängt die Energie nicht mehr schon in niedrigster Ordnung implizit über die Wellenfunktion von den Kernkoordinaten ab, da die Basisfunktionen nicht auf den Kernen zentriert werden. Anschaulich kann man sich vorstellen, daß, wenn die Wellenfunktion über die Basisfunktionen explizit von den Kernkoordinaten abhängt, eine infinitesimale Änderung der Kernkoordinaten auch eine infinitesimale Änderung schon in niedrigster Ordnung der Wellenfunktion und damit der Energie verursacht, während, wenn die Wellenfunktion nicht explizit von den Kernkoordinaten abhängt, sich Änderungen dieser Parameter nur in höherer Ordnung in einer Änderung der Wellenfunktion niederschlagen. Die Zentren \vec{X}_r der Basisfunktionen werden variationell bestimmt, so daß $\partial_{\vec{X}_r} \langle E \rangle = 0$ für alle r erfüllt wird. Mit dieser Randbedingung erfüllt die Floating-Wellenfunktion das HeFe-Theorem, da so $\Delta^{\text{HeFe}} = 2 \langle \partial_\lambda \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = 0$ gerade das Variationskriterium ist. So kann man selbst mit Minimalbasen den Energiegradienten über die HeFe-Kraft berechnen — ein interessantes Ergebnis, wenn man bedenkt, daß z.B. eine Floating-Wellenfunktion beim H_2 mit Minimalbasis eine völlig falsche Elektronendichte ergibt, da z.B. die Maxima von ρ nicht mehr mit den Kernorten zusammenfallen oder im Fall von Gauss-Funktionen die Cusp-Bedingung gröblich verletzen. Die Beiträge zum HeFe-Integral würden so zum größten Teil aus dem Bereich der Zentren der Basisfunktionen neben den Kernen stammen. Dies bedeutet, daß eine *Analyse* der HeFe-Kraft mit einer Floating-Wellenfunktion u.U. eine Herkunft der Kraft aus ganz anderen Raumbereichen suggeriert als man mit der exakten Dichte berechnen würde. Eine Kraft-Analyse auf diesem Näherungs-Niveau kann also nicht als sinnvoll angesehen werden.

Wir merken noch an, daß $\partial_\lambda \langle \Psi | \Psi \rangle = 0$ auch eine anschauliche Bedeutung hat: es ist

$$\begin{aligned} \partial_\lambda \langle \Psi | \Psi \rangle &= \langle \partial_\lambda (\Psi^* \Psi) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \int d1 \cdot (\partial_\lambda \rho(\vec{r})) = 0 \end{aligned}$$

d.h. die Elektronendichte mag sich in Abhängigkeit von λ ändern, die über den gesamten Raum aufsummierte Differenzdichte $\Delta^\lambda \rho(\vec{r}) = \partial_\lambda \rho(\vec{r})$ muß aber verschwinden, da die Gesamtzahl der elektronischen Ladung erhalten bleiben muß. Dichte fließt von einem Raumbereich zum anderen.

Bei der Berechnung intra-atomarer Kräfte mit Hilfe von (4.2) ist noch erschwerend, daß die Gesamt-Kraft eine Summe aus zwei großen Beiträgen entgegengesetzten Vorzeichens ist. Dabei wird die Kern-Kern-Abstoßung exakt berechnet, da die korrekte Normierung der Wellenfunktion in der Basis-Entwicklung sichergestellt wird. In die Berechnung des Kern-Elektron-Anziehungsintegrals geht aber der Fehler der Elektronendichte direkt ein, wobei kernnahe Bereiche durch den Integranden sehr stark gewichtet werden. Die kernnahe Dichtepolarisation wird aber mit Standard-Basen nicht sehr gut erfaßt, da sie nur wenig zur *Bindungsenergie* eines Moleküls beiträgt, so daß die kernnahen Dichteanteile schnell Fehler im HeFe-Integral produzieren. Typische Kräfte bei mittleren Auslenkungen eines Moleküls aus der Gleichgewichtsgeometrie sind $\sim 10^{-2}$ a.u. bei Werten der Kern-Elektron-Anziehung von z.B. -10^1 und der Kern-Kern-Abstoßung von dann $10^1 - 10^{-2}$. *Berechnet man die Kern-Elektron-Anziehung auf Grund von Dichtefehlern im kernnahen Bereich nur um 1% falsch, so ergibt sich hieraus ein Kraft-Fehler von $\sim 10^3\%$.* Häufig berechnet man über einen ganzen Bereich von interatomaren Abständen überhaupt keine anziehende Kraft, so daß das energetisch gebundene Molekül gemäß seiner HeFe-Kräfte nicht gebunden wäre. Der Grund hierfür wird in Abschnitt 4.4 erläutert.

Es gibt genügend weitere Beispiele, bei denen die Anwendung des HeFe völlig versagt, wenn Polarisierungseffekte der Elektronendichte nicht in ausreichender Weise berücksichtigt werden, so z.B. die Wechselwirkungsenergie und -kraft eines H-Atoms mit einem Proton bei großen Abständen R . Nimmt man eine ungestörte sphärische Ladungsverteilung des H-Atoms an, so liefert die Anwendung des HeFe-Theorems nach (4.2) bei Betrachtung der Auslenkung des Wasserstoff-Kerns eine *abstoßende* Kraft von $+1/R^2$, da eine sphärische Ladungsdichte ρ um den verschobenen Kern in (4.2) keine Anziehungskraft liefert, bei Betrachtung der Auslenkung des Protons aber eine Kraft von Null, da bei großen Abständen die Elektronenwolke des Wasserstoffatoms die Ladung des darin befindlichen Kerns gerade kompensiert. Aus Symmetriegründen müßten aber beide Kräfte vom Betrage nach

gleich sein und eine leichte *Anziehung* von $-9/R^5$ ergeben. Dieses Ergebnis erhält man durch Berechnung der Polarisierbarkeit des Wasserstoffatoms und der daraus resultierenden elektrostatischen Energie durch das Proton mit der gestörten Dichte des H-Atoms in erster Ordnung und Differentiation nach R . Der Unterschied dieser beiden Ergebnisse kommt durch die nicht berücksichtigte Polarisierung der Elektronenhülle des Wasserstoffatoms in Richtung des weit entfernten Protons beim Anwenden des HeFe-Theorems zustande. Erst eine Dichte-Korrektur in störungstheoretisch 3. Ordnung ergibt auf Proton und Wasserstoff-Kern betragsmäßig gleich große Kräfte von $-9/R^5$ in Übereinstimmung mit der Ableitung der Störenergie erster Ordnung (s.z.B. [3] und darin zitierte Referenzen).

Noch extremere Verhältnisse gelten für Ionenpaare K^+A^- beim Abstand R , bei denen die Elektronendichte näherungsweise sphärisch angenommen wird. Wir erhalten

$$F_{K^+} = -Q_{K^+}/R^2, \quad F_{A^-} = +Q_{A^-}/R^2,$$

während in beiden Fällen eine Anziehung von $-1/R^2$ der korrekte Wert ist.

Von Nakatsuji wird in der Literatur ein Vorschlag zur systematischen Erweiterung von Basissätzen im Hinblick auf das Hellmann-Feynman-Theorem angegeben [134–136], der durch die Tatsache inspiriert ist, daß eine Floating-Wellenfunktion, bei der die Aufpunkte der Basisfunktionen als nichtlineare Parameter bei der Variationsrechnung mit optimiert wurden, das HeFe-Theorem auch in einer minimalen Basis erfüllt. Eine ähnliche Problematik existiert übrigens auch bei anderen differentiellen Größen, etwa bei nichtadiabatischen Kopplungen [137], und Nakatsujis Lösungsvorschlag taucht in der Literatur dementsprechend schon früher auf. Wir können eine verschobene Basisfunktion durch Anwendung des Verschiebeoperators

$$\exp \left[(\vec{R} - \vec{R}_C) \cdot \partial_{\vec{R}} \right]$$

auf eine Basisfunktion $\chi(\vec{R})$ auf Kern C darstellen, und erhalten so

$$\chi(\vec{R}) = \chi(\vec{R}_C) + \partial_{\vec{R}} \chi(\vec{R}_C) \cdot (\vec{R} - \vec{R}_C) + \dots$$

d.h. eine Taylor-Entwicklung der verschobenen Basisfunktion um Kern C ⁴. Die n -ten Ableitungen von quantenchemischen Basisfunktionen (z.B. Gauss-, Slater-, oder Wasserstofffunktionen) entsprechen Polarisationsfunktionen mit um $n, n - 2, \dots$ niedrigeren und höheren Drehimpulsen. Wir erzeugen nun auf Energie-Berechnung optimierte Basissätze

⁴ $\partial_{\vec{R}} \chi(\vec{R}_C)$ ist im Sinne von $\partial_{\vec{R}_0} \chi(\vec{R}_0) \Big|_{\vec{R}_0 = \vec{R}_C}$ zu verstehen.

zunehmender Größe, bis die Energie bei einer weiteren Vergrößerung der Basis praktisch keine Änderung mehr zeigt. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, daß man in der Basis schon solche Polarisationsfunktionen eingeschlossen hat, die für die *Energieberechnung* wirklich nötig sind, so daß Änderungen von erster Ordnung in der Elektronendichte keine erkennbare Energieänderung mehr produzieren (das kann auch z.B. bei Sauerstoff bis zu f-Funktionen mit einschließen). Diesen Basissatz erweitern wir nun durch Polarisationsfunktionen $\partial_{\vec{R}}\chi(\vec{R})$. Enthält ein so erweiterter Basissatz *sämtliche* Ableitungen der Basisfunktionen, wobei letztere für die exakte Darstellung der Eigenfunktion Ψ benötigt werden, so löst man de-facto das Variationsproblem mit einer Floating-Wellenfunktion in dieser erweiterten Basis⁵. Für praktische Anwendungen können einige führende Terme der Entwicklung schon eine zufriedenstellend genaue Dichte liefern. Das Verfahren sieht also vor, daß man eine für die Energieberechnung ausreichend große Basis als Ausgangspunkt ansetzt. Dies sind in ADF meist triple- ζ -Slater-Basen mit Polarisationsfunktionen für die äußere Valenzschale. Die Ableitung einer Basisfunktion ist gerade eine Polarisationsfunktion für die Basisfunktion mit dem gleichen Exponenten, d.h. man benötigt mindestens *f*- (besser auch *g*-) Funktionen für Elemente der 2. und 3. Periode; *g*- und *h*-Funktionen wären für schwerere Elemente mindestens nötig⁶. Die erforderliche Größe der Basissätze führt selbst bei leichteren Elementen schnell zu großen praktischen Genauigkeits- und Dimensionierungsproblemen. Zudem ist die Verwendung von Basisfunktionen mit höherem Drehimpuls als *f*-Funktionen in vielen quantenchemischen Molekül-Programmpaketen wie z.B. ADF bis dato noch nicht vorgesehen. Alternativ könnte man dann auch *off-center*-Funktionen hinzunehmen.

Für einige leichtere Elemente bis zum Cl haben wir exemplarisch nach dem obigen einfachen Verfahren atomzentrierte Basissätze bestimmt, mit denen eine Molekül-Funktion das Hellmann-Feynman-Theorem recht gut erfüllt. Diese Rechnungen sollen zum Vergleich mit

⁵Genaugenommen löst man das Floating-Function Problem mit dem zusätzlichen Vorteil der Präsenz von Polarisationsfunktionen, so daß die Energie „besser“, d.h. tiefer ist, als wenn man tatsächlich die Basisfunktions-Aufpunkte in der kleineren Originalbasis optimiert. Nakatsujis Idee war ursprünglich, daß man einen endlich großen Basissatz kreieren könnte, der alle seine Ableitungen selbst enthält, was aber bei Basisfunktionen, die auf dem Rand des Definitionsbereiches verschwinden und normierbar sein sollen, nicht realisierbar ist.

⁶Bei Verwendung einer Slater-Basis besteht außerdem noch folgendes Problem: $\partial_{z_{1A}} \exp(-\alpha r_{1A}) = -\alpha z_{1A}/r_{1A} \exp(-\alpha r_{1A})$, d.h. die Ableitung einer *1s*-Funktion ergibt eine „*1p*“-Funktion, sprich $2p/r$. Analog ergibt $(2p)' \rightarrow 2d + 3d + 1s + 2s$. Diese am Ursprung singulären, in quantenchemischen Programmen nicht vorgesehenen Funktionen müssen daher durch Linearkombinationen von Standard-Basisfunktionen approximiert werden, was die Basis zusätzlich aufbläht.

den von ADF bestimmten Gradienten dienen und weiterhin die theoretische Interpretation von nichtrelativistischen Kraftbeiträge erleichtern. Siehe hierzu Kapitel 5.

4.3 Eichung von Hellmann-Feynman-Kräften

Betrachten wir noch einmal als Beispiel ein zweiatomiges Molekül $A-B$ beim Kernabstand R . Die interatomare Kraft wird zweckmäßigerweise nach Newton definiert als negativer Gradient der Gesamt- oder Bindungsenergiekurve des Moleküls.

$$F_{AB} = -\frac{dE(R)}{dR} = -\frac{dBE(R)}{dR}$$

Mit Hilfe des HeFe-Theorems berechnet man nach (4.3) für dieses Molekül die Kräfte aus der Ableitung der Energie nach der Koordinate jeweils eines Kerns, die im zweiatomigen Molekül gleich groß sein müssen: die Verschiebung des einen Kerns z.B. in Richtung des anderen Kerns hat auf den Bindungsabstand die gleiche Wirkung (Verkürzung), als wenn der andere Kern ebenfalls in Richtung seines Bindungspartners verschoben wird ⁷, d.h. $F_A = F_B$ in einem Koordinatensystem nach Abb. 4.1 auf Seite 163. Wir können daher einen beliebigen reellen Eichparameter η einführen, mit dessen Hilfe wir die Gesamtkraft in der Form

$$\begin{aligned} F_{AB} &= \eta F_A + (1 - \eta) F_B = \eta(F_A - F_B) + F_B \\ &= F_{AB}^{\text{el}} + F_{AB}^{\text{nuc}} \\ &= \int d1 \cdot [\hat{F}^{\text{el}} + \hat{F}^{\text{nuc}}] \rho(1) \end{aligned} \quad (4.4)$$

mit

$$\begin{aligned} \hat{F}^{\text{el}} \rho(1) &= - \int d2 \dots dN \cdot (\partial_R \hat{V}_{Ne}) \Psi \Psi^* = - \left[\eta \frac{Q_A \cos \vartheta_{1A}}{r_{1A}^2} + (1 - \eta) \frac{Q_B \cos \vartheta_{1B}}{r_{1B}^2} \right] \rho(1) \\ \hat{F}^{\text{nuc}} \rho(1) &= - \int d2 \dots dN \cdot (\partial_R \hat{V}_{\text{nuc}}) \Psi \Psi^* = + \frac{1}{N} \frac{Q_A Q_B}{R^2} \rho(1) \end{aligned} \quad (4.5)$$

schreiben. Hierbei haben wir außerdem für eine spätere Analyse der Herkunft von Kraft-

⁷Wir wollen im Folgenden *nicht* die Wahl eines einheitlichen Koordinatensystems für alle Kerne voraussetzen. Darin gilt für zweiatomige Moleküle stets $F_A = -F_B$, da eine Verschiebung eines Kerns in Bindungsrichtung im einen Fall die Bindung verkürzt, im anderen Fall verlängert. Meist werden in der Literatur lokale Koordinatensysteme für A und B analog Abb. 4.1 auf Seite 163 gewählt, deren Achsen in Bindungsrichtung jeweils in die entgegengesetzte Richtung zeigen (aufeinander zu oder voneinander weg). Bei einer solchen Koordinatenwahl gilt $F_A = F_B$.

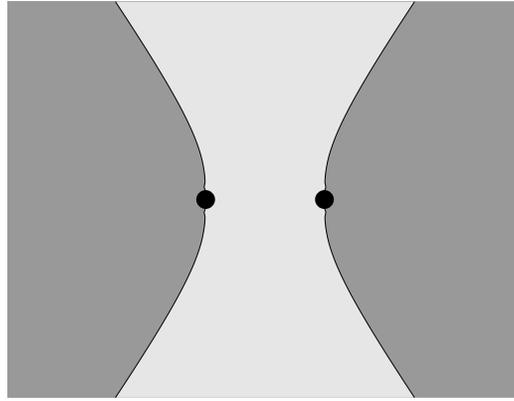


Abbildung 4.2: Vorzeichenmuster der Funktion \hat{F}^{el} für $Q_A = Q_B = 7$ (N_2) bei einem Kernabstand von 3 a.u. in der xz -Ebene (Berlin-Diagramm). Der Eichparameter beträgt $\eta = 1/2$. Helle Bereiche entsprechen negativem Vorzeichen von \hat{F}^{el} und somit anziehenden Kern-Elektron-Kräften, dunklere Bereiche entsprechen abstoßenden Kräften. Elektronendichte im Bindungsbereich zieht die Kerne zueinander, Dichte „hinter“ den Kernen wirkt bindungsverlängernd. An der Null-Linie gilt betragsmäßig $F_A = F_B = F^{\text{nuc}}$.

beitragen aus verschiedenen Raumbereichen die Kern-Kern-Abstoßungskraft ebenfalls wieder als Erwartungswert-Integral geschrieben. Dies ist vollkommen korrekt, da $F^{\text{nuc}} = -\langle \Psi | \partial_R \hat{V}^{\text{nuc}} | \Psi \rangle = F^{\text{nuc}} \langle \rho / N \rangle$ punktweise im ganzen Raum gilt.

\hat{F}^{el} und \hat{F}^{nuc} sind Funktionen im reellen dreidimensionalen Raum. \hat{F}^{nuc} ist konstant und positiv, die Elektronendichte ist positiv-semidefinit, während \hat{F}^{el} positive und negative Werte haben kann. Diese Funktion definiert somit Bereiche im Raum, in denen die Kern-Elektron-Kräfte anziehend oder abstoßend wirken. Anschaulich kann man sich vorstellen, daß Elektronendichte in einem Volumenelement versucht, die Kerne zu sich zu ziehen. Falls dies zu einer Vergrößerung des Bindungsabstandes führen würde, wäre die Kraft als abstoßend zu werten. Am Gleichgewichtsabstand des Moleküls halten sich die anziehenden Kern-Elektron-Kräfte und die abstoßenden Kern-Elektron- und Kern-Kern-Kräfte gerade die Waage.

Für ein lineares Molekül kann man einen Schnitt der Funktion F^{el} in einer Ebene, die die Kernverbindungsachse enthält, als Höhenliniendiagramm oder als Fläche über dieser Ebene auftragen und die Unterteilung des Raums in anziehende und abstoßende Bereiche visualisieren. Dieses Konzept geht auf einen Artikel von Berlin aus dem Jahr 1951 zurück [138], in dem die Möglichkeit der Wahl eines Eichparameters nicht diskutiert wird. Implizit wurde

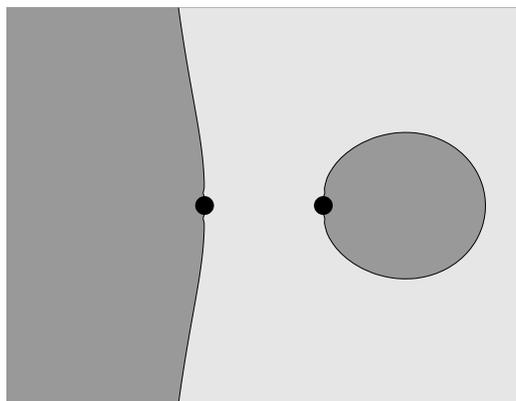


Abbildung 4.3: Vorzeichenmuster der Funktion \hat{F}^{el} für $Q_A = 3$, $Q_B = 1$ (LiH) bei einem Kernabstand von 3 a.u. in der xz -Ebene (Berlin-Diagramm). Der Eichparameter beträgt $\eta = 1/2$. Helle Bereiche entsprechen negativem Vorzeichen von \hat{F}^{el} und somit anziehenden Kern-Elektron-Kräften, dunklere Bereiche entsprechen abstoßenden Kräften. Je größer Q_A/Q_B , desto mehr überlagert das Vorzeichenmuster der Funktion \hat{F}_A^{el} die von \hat{F}_B^{el} .

dort die Wahl $\eta = 1/2$ getroffen, die für homonukleare zweiatomige Moleküle naheliegend ist. Abb. 4.2 auf der vorherigen Seite zeigt ein sog. Berlin-Diagramm für ein A_2 -Molekül. Von Nakatsuji et al. stammt eine Verallgemeinerung des Berlinschen Konzepts auf interne Koordinaten mehratomiger Moleküle [139]. Dort wurden Kern-Schwerpunktskoordinaten (**KSK**) gewählt, die i.A. bei zweiatomigen Molekülen mit $Q_A \neq Q_B$ zu einer annähernden Symmetrisierung der Berlin-Diagramme ähnlich Abb. 4.2 auf der vorherigen Seite führen. In diesen Koordinaten ist (Kernmassen M)

$$\eta^{\text{KSK}} = \frac{M_B}{M_A + M_B} \quad ; \quad (1 - \eta) = \frac{M_A}{M_A + M_B}$$

Für viele Atome außer Wasserstoff ist $M \approx 2Q$, so daß näherungsweise

$$\eta Q_A \approx (1 - \eta) Q_B \approx \mu/2$$

gilt. μ ist die reduzierte Masse des Kernsystems, $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$. Dies führt auf annähernd symmetrische Berlin-Diagramme. Mit der Wahl

$$\eta^{\text{sym}} = \frac{Q_B}{Q_A + Q_B} \quad ; \quad (1 - \eta) = \frac{Q_A}{Q_A + Q_B}$$

des Eichparameters kann man stets ein symmetrisches Berlin-Diagramm erzwingen, d.h. auch für $Q_A \neq Q_B$ erhält man ein Diagramm wie in Abb. 4.2 auf der vorherigen Seite.

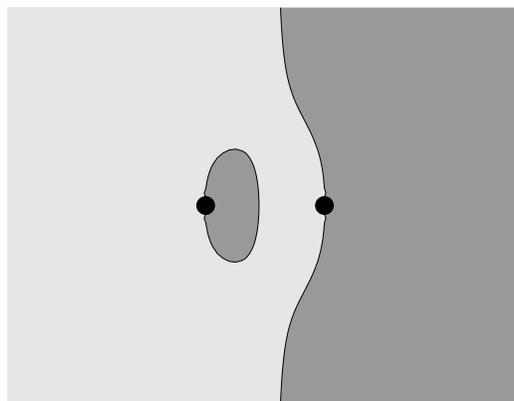


Abbildung 4.4: Vorzeichenmuster der Funktion \hat{F}^{el} für $Q_A = Q_B = 7$ (N_2) bei einem Kernabstand von 3 a.u. in der xz -Ebene (Berlin-Diagramm). Der Eichparameter beträgt hier $\eta = -2$. Helle Bereiche entsprechen negativem Vorzeichen von \hat{F}^{el} und somit anziehenden Kern-Elektron-Kräften, dunklere Bereiche entsprechen abstoßenden Kräften. Der gewählte Wert von η erzeugt ein für homonukleare Moleküle scheinbar unsinniges Bild von anziehenden und abstoßenden Bereichen im Molekül.

$\eta = 1/2$ führt bei unterschiedlich stark geladenen Kernen stets zu einer Überbetonung der Kraft auf den höhergeladenen Kern, wie in Abb. 4.3 auf der vorherigen Seite zu erkennen ist. Für $Q_A \gg Q_B$ wäre praktisch der gesamte Bereich rechts vom linken Kern anziehend, links dieses Kerns abstoßend. Die Wahl von Kern-Schwerpunktskoordinaten, d.h. η^{KSK} , oder des symmetrisierenden Eichparameters η^{sym} selektiert bei stark unterschiedlich geladenen Kernen eher einen „chemischen Bindungsbereich“ als $\eta = 1/2$. Interessanterweise erhält man in Kern-Schwerpunktskoordinaten für Hydride $A - H$ ($A \neq H$), wo $Q_B \approx M_B$, $Q_A \approx M_A/2$, ein ähnliches Bild wie Abb. 4.3 auf der vorherigen Seite, allerdings mit vertauschten Kernen, d.h. der Wasserstoff (mit der kleineren Kernladung) wäre *links* im Bild.

Da die Wahl von η im Prinzip beliebig ist, kann man auch scheinbar unsinnige Interpretationen erzeugen, wie in Abb. 4.4. Die Wahl von $\eta = -2$ erzeugt für ein homonukleares Molekül eine unsymmetrische Verteilung von anziehenden und abstoßenden Bereichen, wobei Elektronendichte im Bindungsbereich teilweise abstoßend wäre. Faßt man η als Bruchteil einer Gesamtkraft auf, so sind negative Werte von η zwar mathematisch erlaubt, physikalisch jedoch nicht sinnvoll. Der Bereich $0 \leq \eta \leq 1$ erscheint uns hier angemessen, wobei η^{KSK} oder η^{sym} am ehesten einen chemischen Bindungsbereich festlegen. Wegen der prinzipiellen Beliebigkeit des Eichparameters wird das Berlinsche Konzept von Silberbach [140]

vollkommen zurückgewiesen. Auf Grund der Anschaulichkeit des Konzepts wollen wir uns nicht auf diesen extremen Standpunkt stellen, wohl aber die problematischen Punkte im Auge behalten.

Es sei an dieser Stelle noch angemerkt, daß die einfachen Berlin-Diagramme im Grunde nicht von großem Wert sind, da 1) die *Gewichtung* bestimmter *Raumbereiche* durch F^{el} und ρ nicht zum Ausdruck kommt und 2) Bindungs-Effekte durch die kleinen *Differenzdichte*-Beiträge nicht sichtbar sind, so daß *Unterschiede* der Bindungen in verschiedenen Molekülen nicht berücksichtigt werden. Letzteres läßt sich durch eine multiplikative Überlagerung der Berlin-Diagramme mit Differenzdichte-Graphiken verdeutlichen, wie es z.B. in [139, 141–143] beschrieben wurde. Wir werden dies in Kapitel 5 an Beispielen näher beschreiben.

4.4 Promolekulare Anteile zu interatomaren Kräften

Als Promolekül bezeichnet man die Superposition von atomaren Dichten bei der Molekül-Geometrie. Im Rahmen von Hellmann-Feynman-Kraft-Diskussionen ist eine Aufspaltung der Kraft in promolekulare und Differenzdichte-Anteile üblich.

Die Unterteilung eines quantenmechanischen Erwartungswertes in einzelne Beiträge ist selten eindeutig. Bei der Anwendung und Diskussion von Formeln, die auf Grund einer solchen Aufteilung erhalten wurden, kann es leicht zu Paradoxa, d.h. scheinbaren Widersprüchen kommen. Wir wollen dies am Beispiel der Hellmann-Feynman-Kraft exemplarisch vorführen.

Die Hellmann-Feynman-Kraft auf einen Kern im zweiatomigen Molekül ist durch Gl. (4.3) gegeben und enthält als einzige zusammengesetzte Größe, die sich für eine Abspaltung eines promolekularen Anteils eignet, die Elektronendichte ρ . Wir teilen diese also auf:

$$\rho^{\text{mol}} = \rho_A + \rho_B + \Delta\rho$$

Einsetzen in (4.3) liefert für den elektronischen Beitrag zur Kraft F_A :

$$F_A^{\text{el}} = -Q_A \left\{ \underbrace{\int d\vec{r} \cdot \frac{\cos \theta_A}{r_A^2} \rho_A}_{=0} + \underbrace{\int d\vec{r} \cdot \frac{\cos \theta_A}{r_A^2} \rho_B}_{\text{promolekulare Kraft}} + \underbrace{\int d\vec{r} \cdot \frac{\cos \theta_A}{r_A^2} \Delta\rho}_{\text{Differenzdichte-Kraft}} \right\} \quad (4.6)$$

Die Integration mit ρ_A ergibt keinen Beitrag, da ρ_A/r_A^2 eine gerade Funktion und $\cos \theta_A$ bezüglich der Spiegelung an der xy -Ebene antisymmetrisch ist. Für die promolekulare

Hellmann-Feynman-Kraft erhalten wir daher ($F^{\text{nuc}} = Q_A Q_B / R_{AB}^2$)

$$F_A^{\text{pro}} = -Q_A \int d\vec{r} \cdot \frac{\cos \theta_A}{r_A^2} \rho_B + F^{\text{nuc}} > 0 \quad (4.7)$$

für neutrale runde Atome. Sie ist immer abstoßend, bzw. besser ausgedrückt: sie ist immer etwas zu wenig anziehend, um ein Promolekül kraftmäßig zu binden, sobald der Kern A in die Elektronenwolke ρ_B eindringt. (4.7) ist auch nicht näherungsweise die Ableitung der promolekularen Energie. Unter Verwendung von (4.28d) (Abschnitt 4.8) bekommen wir nämlich für die promolekulare quasiklassische Bindungs-Energie eines zweiatomigen Moleküls die Beziehung

$$\Delta E^{\text{pro}} = - \int d1 \cdot \left[\frac{\rho^B Q_A}{r_{1A}} + \frac{\rho^A Q_B}{r_{1B}} \right] + \int d1 d2 \cdot \frac{\rho^A(1) \rho^B(2)}{r_{12}} + \frac{Q_A Q_B}{R_{AB}} \quad (4.8)$$

Wir erkennen im ersten Integral die Wechselwirkung der Elektronen des einen Atoms mit dem Kern des anderen Atoms und umgekehrt, im zweiten Integral die Abstoßung der beiden Elektronenhüllen, und im dritten Term schließlich die Kern-Kern-Abstoßung.

ΔE^{pro} ist in der Tat eine grobe Näherung für die Wechselwirkungsenergie von gebundenen Atomen beim Gleichgewichtsabstand R_e , wie Rechnungen gezeigt haben [144, 145], und zwar ist gemäß dem Virialsatz $\Delta E^{\text{pro}}(R_e) \approx 2 \cdot \text{Bindungsenergie}$.

Die Ableitung des letzten Terms in (4.8) nach Z_A (Kern- z -Koordinate) ergibt gerade F^{nuc} . Die Ableitung des ersten Integrals liefert weiterhin einen Term $-Q_A \int d\vec{r} \cdot \frac{\cos \theta_A}{r_A^2} \rho_B$, der vom ersten Summanden innerhalb des Integrals herrührt. Diese beiden Beiträge ergeben aber schon die weiter oben definierte promolekulare Hellmann-Feynman-Kraft. Weiterhin enthält die Ableitung von ΔE^{pro} aber noch die Ableitung der verbleibenden Terme, die offensichtlich (explizit oder implizit) ebenfalls vom relativen Abstand der beiden Kerne abhängen. Ein direkter Vergleich von $\partial_{K_A} \Delta E^{\text{pro}}$ mit F^{pro} mag u.U. zu entgegengesetzten Aussagen führen. So ist etwa

$$\partial_{K_A} \Delta E^{\text{pro}} < 0,$$

d.h. anziehend, während nach Gl. (4.7) $F^{\text{pro}} > 0$ abstoßend wirkt.

Der Term $-Q_A \int d\vec{r} \cdot \frac{\cos \theta_A}{r_A^2} \rho_B$ läßt sich in eine praktischere Form umwandeln. Es wurde von Schwarz eine Formel angegeben, in der dieser Term einfacher zu interpretieren ist [120]. Es ist

$$-Q_A \int d\vec{r} \cdot \frac{\cos \theta_A}{r_A^2} \rho_B(\vec{r}_A) = -\frac{Q_A}{R^2} \int_0^R dr_B \cdot 4\pi r_B^2 \cdot \rho_B(r_B) \quad (4.9)$$

d.h. der promolekulare elektronische Beitrag zur Hellmann-Feynman-Kraft auf den Kern A hängt vom Verlauf der atomaren Dichte um den Nachbarkern ab und geht — wie der Kern-Kern-Beitrag F^{nuc} — grob wie $1/R^2$. Nur diejenige Dichte innerhalb des Radius der Bindungslänge schirmt die Kernladung Q_B kraftmäßig ab, weshalb die promolekulare Kern-Elektron-Anziehung nie ganz ausreicht, um die Kern-Kern-Abstoßung zu kompensieren.

Neben dem Berlinschen Konzept wurde von Silberbach [140] wegen der Nicht-Gültigkeit des HeFe-Theorems für die promolekulare Dichte auch deren Verwendung zur Interpretation von Kräften zurückgewiesen. Wie schon beim Berlinschen Konzept gilt hier zu sagen: so lange man sich der Problematik bewußt ist und die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse nicht verabsolutiert, ist die Aufspaltung der Elektronendichte in promolekularen und Differenzdichte-Beitrag auch im Hinblick auf das Kraft-Konzept hilfreich. Wir werden später noch sehen, daß die Gesamtkraft große, mehr oder weniger triviale promolekulare Anteile enthält, die die „interessanten“ chemischen Bindungseffekte ziemlich verdecken.

4.5 Berechnung der räumlichen Beiträge zur Hellmann-Feynman-Kraft aus Elektronendichte-Fits

Eines der Probleme bei der numerischen Berechnung der HeFe-Kraft-Integrale innerhalb des ADF-Programms besteht in der $1/r^2$ -Abhängigkeit des Integranden in (4.3), da das Punktegitter der SCF-Rechnung hierfür nicht ideal ist. Letztlich ist aber nur der Bereich um den betrachteten Kern problematisch. Hier spielen feinste Details der p-Polarisation der Elektronendichte eine Rolle, während bei der Integration über die Dichte um einen anderen Kern die numerische Integration einer nicht allzu exakten Elektronendichte schon von ausreichender Genauigkeit sein kann, da hier der $1/r^2$ -Term gerade für eine Verwischung feiner Details sorgt und nur der grobe Verlauf der Dichte eine Rolle spielt. Fittet man daher die Elektronendichte um den betrachteten Kern herum an eine Einzentren-Fit-Basis, so kann dieser Bereich zum einen analytisch integriert werden, was die Abbruchfehler des Punktegitters zum Kern hin klein halten sollte, zum anderen läßt sich aus diesem Fit direkt die Polarisierung der Dichte in Kernnähe angeben.⁸ Die Fit-Basis sei ein Satz von

⁸Wie von Hirshfeld z.B. in [146] bemerkt wurde, kann die Dichtepolarisierung in unmittelbarer Kernnähe in Röntgenbeugungsexperimenten praktisch nicht gemessen werden. So ergibt sich aus der Kenntnis der Netto-Kräfte, die z.B. bei der Gleichgewichtsgeometrie der Moleküle Null sein müssen, die Möglichkeit,

Slater-Funktionen $STO \propto r^{n-1} \exp(-\alpha r) \cdot Y_l^m$. Wie wir schon in Abschnitt 4.2.2 gesehen haben, trägt nur die p-artige Polarisierung der Dichte zur HeFe-Kraft bei. Der Fit sollte aber trotzdem noch radialsymmetrische s-Funktionen mit einschließen, da diese aus Symmetriegründen zwar keinen Beitrag zur Kraft geben, aber den Hauptteil des Dichtefits ausmachen und diesen so numerisch stabilisieren. Eine andere Möglichkeit ist, die atomaren Dichten von der Gesamtdichte zu subtrahieren und nur die Dichtepolarisation um den betrachteten Kern an eine Basis von p-Funktionen anzufitten. Diese Elektronendichte sei in einer solchen Basis $\{p_l\}$ durch

$$\rho(\vec{r}) - \rho_A(\vec{r}) = \sum_l c_l^p \cdot p_l(\vec{r}_A) + \rho^\Delta(\vec{r}) \quad (4.10)$$

gegeben, wobei ρ^Δ alle Fit-Fehler, d- und höhere Multipolanteile um Kern A und den Hauptteil der Dichte um den anderen Kern B abdeckt. Das Hellmann–Feynman-Integral

$$I = \sum_l I_l^p = \sum_l \int d\vec{r} \frac{\cos \theta_A}{r_A^2} \cdot p_l(\vec{r}_A) c_l^p \quad (4.11)$$

läßt sich leicht analytisch berechnen. Für eine n -p_z-Slater-Funktion ergibt sich

$$\int d\vec{r} \cdot \left(z r^{n-2} e^{-\alpha r} \frac{\cos \theta}{r^2} \right) = \frac{4\pi}{3} \frac{(n-1)!}{\alpha^n} \quad (4.12)$$

Der Fit (4.10) soll die bestmögliche Darstellung der p-Dichte in der Basis $\{p_l\}$ sein. Dies erfordert die Minimierung des Funktionals (LS für *least-squares*)

$$LS = \int d\vec{r} \left(\rho - \sum_l c_l^p \cdot p_l \right)^2$$

d.h. $\delta LS = 0$. Dies bedeutet, daß F bezüglich einer Variation der Parameter c_l^p stationär sein muß, also

$$\frac{\partial LS}{\partial c_k^p} = 0$$

für alle k . Nach Ausführen der Differentiation erhält man das lineare inhomogene Gleichungssystem

$$\vec{v} = \mathbf{S} \cdot \vec{c} \quad (4.13)$$

durch solche Fits die p-Polarisierung in Kernnähe nachträglich dem Experiment zuzuordnen.

mit dem Vektor \vec{v} , dessen Komponenten in der Basis der p_l durch

$$v_k = \int d\vec{r} \cdot p_k(\vec{r}) \rho(\vec{r})$$

gegeben sind, sowie der Überlappmatrix \mathbf{S} der Einzentren-Basis:

$$S_{kl} = \int d\vec{r} \cdot p_k p_l$$

Die gesuchten Entwicklungskoeffizienten \vec{c} bekommt man aus (4.13) z.B. durch Multiplikation von links mit der Inversen der Überlappmatrix \mathbf{S} ⁹.

Wir haben bei der praktischen Anwendung solcher Fits festgestellt, daß es schwierig ist, auf diese Weise die kernnahen Anteile der p-Dichte zu reproduzieren. Oft führt eine unkritische Anwendung solcher *least-squares*-Fits zu einer recht guten Modellierung von im Bindungsbereich liegenden Polarisierungen eben im Sinne einer recht genauen *globalen* Übereinstimmung des Fits mit der exakten Vorgabe. Auf diese Weise erhält man in den kernnahen Bereichen schnell starke Oszillationen und scheinbar riesige p-Koeffizienten der Dichte, die durch die Anpassung des Fits an weiter außen liegende Dichtebereiche verursacht werden. Eine graphische und numerische Kontrolle der Qualität der Fits im kernnahen Bereich ist daher für eine Anwendung auf die Kraftberechnung in jedem Fall unerlässlich. I.d.R. haben wir quantitativ brauchbare Fits der kernnahen p-Dichte nur dann erhalten, wenn Dichte außerhalb des Rumpfbereiches nicht berücksichtigt oder durch eine stark dämpfende Funktion unterdrückt bzw. nur die Differenzdichte gefittet wurde.

4.6 Relativistische Hellmann-Feynman-Kräfte

Relativistische Korrekturen zu intramolekularen HeFe-Kräften lassen sich z.B. mit Hilfe von doppelter Störungstheorie [56] behandeln. Hierzu betrachten wir die Änderung der Energie eines Moleküls in Abhängigkeit von zwei Stör-Parametern. R beschreibe die Molekülgeometrie, so z.B. Kernkoordinaten K_A, K_B eines zweiatomigen Moleküls (evtl. in geeigneter Eichung, s. Gl. (4.4)), r sei ein geeigneter Störparameter für die relativistischen Einflüsse, etwa¹⁰ $\ln(\alpha^2)$ [87]. Nach dem Austauschtheorem der doppelten Störungstheorie

⁹Dies ist nur formal zu verstehen. Die meisten Programme zur Lösung solcher Gleichungssysteme verwenden trickreichere Methoden, z.B. LU-Zerlegung. Letztendlich laufen aber alle diese Lösungsmethoden formal auf die Bestimmung der Inversen von \mathbf{S} heraus [147].

¹⁰Mit dieser Wahl liefert $\partial_{\ln \alpha^2} = \alpha^2 \partial_{\alpha^2}$ für die Ableitung ∂_r des Hamiltonoperators oder von Reihenentwicklungen der Wellenfunktion nach dem Störparameter r gerade die relativistischen Korrekturen.

kann man so die relativistische Kraft-Änderung unter Ausnutzung des HeFe-Theorems schreiben als [87, 108, 120, 148–150]

$$\Delta^{\text{rel}}F = -\partial_r\partial_R E$$

$$= -\langle\Psi|\partial_r\partial_R\hat{H}|\Psi\rangle - \left\{ \begin{array}{l} \left(\langle\partial_R\Psi|\partial_r\hat{H}|\Psi\rangle + \langle\Psi|\partial_r\hat{H}|\partial_R\Psi\rangle\right) \quad (4.14a) \\ \text{oder} \\ \left(\langle\partial_r\Psi|\partial_R\hat{H}|\Psi\rangle + \langle\Psi|\partial_R\hat{H}|\partial_r\Psi\rangle\right) \quad (4.14b) \end{array} \right.$$

Die beiden mathematisch äquivalenten Formeln vermitteln zwei unterschiedliche physikalische Bilder der relativistischen Kraft-Korrekturen entsprechend den Schemata (A11a,b) aus Abschnitt 1.6. So ist die relativistische Energiekorrektur in erster Ordnung bekanntlich ¹¹

$$\partial_r E = \langle\Psi|\partial_r\hat{H}|\Psi\rangle \quad ,$$

und folglich nicht abhängig von der relativistischen Änderung der Wellenfunktion. Eine anschließende Differentiation nach dem Kernabstand R liefert die (negative) relativistische Kraftkorrektur, (4.14a), die demnach auch nicht von der relativistischen Änderung der Wellenfunktion abhängen kann. Auf der anderen Seite bekommen wir durch eine Vertauschung der Reihenfolge der beiden Ableitungen die Beziehung (4.14b), die wir unter Berücksichtigung von (4.2) und (4.4) in der Form

$$\Delta^{\text{rel}}F = -\langle\Psi|\partial_r\partial_R\hat{H}|\Psi\rangle + \alpha^2 \int d1 \cdot \hat{F}^{\text{el}} \rho^{(2)} \quad (4.15)$$

schreiben können, und in die direkt die relativistische Änderung der Elektronendichte eingeht. $\rho^{(2)} = \Psi^{(0)*}\Psi^{(2)} + \Psi^{(2)*}\Psi^{(0)} =$ relativistische Dichtekorrektur von der Ordnung α^2 analog Abschnitt 2.7.3, zur Definition von \hat{F}^{el} siehe Gl. (4.5) auf Seite 170. Dies ist ein typisches quantenmechanisches Paradoxon, das durch die physikalische Interpretation unterschiedlicher mathematisch äquivalenter Formeln entsteht: im Bild (4.14a) hängt die relativistische Kraftänderung erster Ordnung nicht von der relativistischen Änderung der Wellenfunktion ab, im Bild (4.14b) offensichtlich in essentieller Weise. Letzteres liefert eine Interpretation der relativistischen Kraftänderung mit Hilfe der HeFe-Kraft der relativistischen Elektronendichteänderung — eine für chemische Zwecke besonders zweckmäßige

¹¹Unter Ausnutzung des HeFe-Theorems, d.h. $2\langle\Psi|\hat{H}|\partial_r\Psi\rangle = 0$. Wie wir aber noch sehen werden, liefert der Integrand hiervon große positive und negative Beiträge, die eine andere Interpretation der räumlichen Herkunft von relativistischen Energiebeiträgen nahelegen.

Anwendung in Analogie zur Deutung chemischer Bindungseigenschaften mit Hilfe von molekularen Elektronendifferenzdichten.

In beiden Bildern taucht die gemischte Ableitung $\langle \Psi | \partial_r \partial_R \hat{H} | \Psi \rangle$ auf. Für 4-komponentige Allelektronenrechnungen mit dem Dirac-Operator

$$\hat{H}^D = \sum_i \left[c \cdot \hat{\alpha}_i \hat{p}_i + c^2 \hat{\beta}_i \right] + V^{\text{eff}}(\vec{r})$$

verschwindet die gemischte Ableitung $\partial_r \partial_R \hat{H}^D$, da die Terme, die von R abhängen, bei Vernachlässigung der Kernbewegung keine relativistischen Korrekturen aufweisen¹². In diesem Bild erhält man die relativistische Kraftkorrektur allein aus $2 \text{Re} \langle \Psi | \partial_r \hat{H} | \partial_R \Psi \rangle$ oder $2 \text{Re} \langle \Psi | \partial_R \hat{H} | \partial_r \Psi \rangle$. Eine physikalische Interpretation aller Terme in (4.14a), (4.14b) in verschiedenen Bildern wurde von Schwarz ausführlich diskutiert [87, 120].

Geht man davon aus, daß man mit verschiedenen Verfahren wie Allelektronen- und Frozen-Core- bzw. Pseudopotential-Rechnungen sowie mit 2- oder 4-komponentigen Wellenfunktionen für verschiedene R stets vergleichbare relativistische Energiekorrekturen erster Ordnung in α^2 berechnen kann, so muß man in allen Bildern auch gleich große relativistische Kraftänderungen finden. Dabei ist stets die Summe in (4.14a) bzw. (4.14b) konstant, nicht aber das Verhältnis der einzelnen Beiträge $\langle \Psi | \partial_r \partial_R \hat{H} | \Psi \rangle$ und $2 \text{Re} \langle \Psi | \partial_r \hat{H} | \partial_R \Psi \rangle$ bzw. $2 \text{Re} \langle \Psi | \partial_R \hat{H} | \partial_r \Psi \rangle$. Es gilt aber in jedem Bild $2 \text{Re} \langle \Psi | \partial_r \hat{H} | \partial_R \Psi \rangle = 2 \text{Re} \langle \Psi | \partial_R \hat{H} | \partial_r \Psi \rangle$. Durch Transformation der 4-komponentigen (Dirac-) Wellenfunktion auf eine zweikomponentige (Pauli-) Form (z.B. durch Foldy-Wouthuysen-Transformation) werden auch im Hamiltonoperator R - und r -abhängige Anteile miteinander verkoppelt, so daß die gemischte Ableitung $\partial_r \partial_R \hat{H}$ nicht mehr verschwindet. Ähnliches gilt für DPT-Wellenfunktionen. Es wird jedoch erwartet, daß der Anteil von $\langle \Psi | \partial_r \partial_R \hat{H} | \Psi \rangle$ an der relativistischen Kraftänderung bei Allelektronenrechnungen i.A. klein bleibt [87].

Ganz anders liegt der Fall hingegen bei der Verwendung von Pseudo-Rumpfpotentialen, die zu im Rumpfbereich knotenfreien Valenzorbitalen führen. Deren Erwartungswert der relativistischen Änderung $\Delta^{\text{rel}} V_{\text{eff}}^{\text{core}}$ kann einen beträchtlichen Anteil der relativistischen Kraftänderung ausmachen kann. Im Pseudopotentialbild stammt nach numerischen Untersuchungen von Collignon der Haupt-Anteil zur relativistischen Kraftänderung in der Tat vom Erwartungswert $\langle \Psi | \partial_r \partial_R \hat{H} | \Psi \rangle$ der gemischten Ableitung des Hamiltonopera-

¹²Bei Berücksichtigung der Kernbewegung gäbe es eine Retardierung des Elektron-Kern-Coulombpotential. Diese Effekte sollten aber bei verschwindend kleiner Kopplung von Kern- und Elektronenbewegung, d.h. in Fällen, wo die Born-Oppenheimer-Näherung angewendet werden kann, vernachlässigbar sein. Der nichtrelativistische Limes $c \rightarrow \infty$ von $(\partial_R(\partial_r)H^D)$ macht keine Probleme, s. Gl. 4.19

tors [151]. Collignon hat die benötigten Integrale durch numerische Differentiation erhalten, z.B. in der Form

$$\langle \Psi | \partial_r \partial_R \hat{H} | \Psi \rangle \approx (E^{(0)}(R) + E^{(\text{rel})}(R + \Delta R) - E^{(\text{rel})}(R) - E^{(0)}(R + \Delta R)) / \Delta R \quad ,$$

so daß alle Fehler, die aus der Nicht-Gültigkeit des HeFe-Theorems resultieren, durch die numerische Differentiation berücksichtigt werden. Inwieweit sich eine eventuelle Nicht-Erfüllung des HeFe-Theorems auf das Verhältnis der beiden Kraft-Terme $\langle \Psi | \partial_r \partial_R \hat{H} | \Psi \rangle$ und $2 \text{Re} \langle \Psi | \partial_R \hat{H} | \partial_r \Psi \rangle$ auswirkt, ist unklar.

Der Anteil von $\langle \Psi | \partial_r \partial_R \hat{H} | \Psi \rangle$ im Allelektronenbild läßt sich bei Kenntnis der genauen Dichtepolarisierung an den Kernen im Molekül im Pauli-störungstheoretischen (**PPT**-) Bild erster Ordnung in α^2 in einfacher Weise interpretieren und sein Vorzeichen abschätzen, wenn wir zwei Näherungen machen. Zum einen wollen wir punktförmige Kerne wählen, zum anderen in V nur das Kern-Elektron-Potential verwenden. Für die Ableitung nach r erhalten wir zunächst die relativistischen Korrekturen im Hamiltonoperator, die (ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung) im Pauli-PT-Bild

$$\partial_r \hat{H}^{\text{PPT}} = \sum_i \left[\underbrace{-\frac{\alpha^2}{8} \nabla_i^4}_{\hat{h}_{MV}} + \underbrace{\frac{\alpha^2}{8} (\nabla_i^2 V(\vec{r}))}_{\hat{h}_D} \right]$$

lauten. \hat{h}_{MV} hängt nicht von den Kernkoordinaten ab. Differentiation nach einer Kernkoordinate K_A , $K = X, Y$ oder Z , ergibt daher für den Erwartungswert

$$-\langle \Psi | \partial_r \partial_R \hat{H} | \Psi \rangle = -\frac{\alpha^2}{8} \langle \Psi | \partial_{K_A} (\sum_i \nabla_i^2 V(\vec{r})) | \Psi \rangle \quad .$$

Wir vernachlässigen nun in $V(\vec{r})$ das elektronische Potential, was nach [152] keinen allzu großen Einfluß auf die Erwartungswerte von \hat{h}_D hat ¹³. Nach der Poisson-Gleichung ist für eine Verteilung von Punktladungen deren Ladungsdichte ρ_{nuc} in atomaren Einheiten

$$\nabla^2 V_{Ne}(\vec{r}) = -4\pi \rho_{\text{nuc}}(\vec{r}) \quad ,$$

d.h.

$$\nabla_i^2 \sum_A \frac{-Q_A}{r_{iA}} = -4\pi \sum_A Q_A \cdot \delta(\vec{r}_i - \vec{R}_A)$$

¹³Praktisch keine Rolle spielt in diesem Zusammenhang das Potential der Valenzelektronen schwerer Atome, während das Potential der Rumpfelektronen eine kleine Korrektur zu den ausschließlich mit dem Kernpotential berechneten Erwartungswerten von \hat{h}_D liefert.

mit der dreidimensionalen Deltafunktion $\delta(\vec{r} - \vec{R}_A) = \delta(x - X_A)\delta(y - Y_A)\delta(z - Z_A)$. Mit dieser Näherung bekommen wir mit $\partial_R = \eta\partial_{K_A} + (1-\eta)\partial_{K_B}$ (siehe Gl. 4.5 und Abb. 4.1 auf Seite 163 zur Wahl der lokalen Koordinaten an den Kernen) für ein zweiatomiges Molekül

$$\partial_{K_A}(\nabla^2 V(\vec{r})) = -4\pi Q_A \cdot \left(\eta\partial_{K_A}\delta(\vec{r} - \vec{R}_A) + (1-\eta)\partial_{K_B}\delta(\vec{r} - \vec{R}_B) \right) \quad .$$

Durch partielle Integration sieht man leicht, daß

$$\int dx \cdot f(x) \cdot \partial_{x_0}\delta(x - x_0) = - \int dx \cdot f(x) \cdot \partial_x\delta(x - x_0) = \left. \frac{df(x)}{dx} \right|_{x=x_0}$$

gilt. Wir erhalten so

$$-\langle \Psi | \partial_r \partial_R \hat{H} | \Psi \rangle \approx \frac{\pi \alpha^2}{2} \left[\eta Q_A \overline{\left. \frac{\partial \rho}{\partial k_A} \right|_{\vec{R}=\vec{R}_A}} + (1-\eta) Q_B \overline{\left. \frac{\partial \rho}{\partial k_B} \right|_{\vec{R}=\vec{R}_B}} \right] \quad (4.16)$$

mit $k = x, y$ oder z . $\overline{\left. \frac{\partial \rho}{\partial k_A} \right|}$ bedeutet die Summe aus rechts- und linksseitiger Ableitung der Elektronendichte in k -Richtung, die beim ungestörten Atom Null ist. Die relativistische Kraftänderung schreiben wir im Pauli-störungstheoretischen Bild in der Form

$$\frac{\pi \alpha^2}{2} \left[\eta Q_A \overline{\left. \frac{\partial \rho}{\partial k_A} \right|_{\vec{R}=\vec{R}_A}} + (1-\eta) Q_B \overline{\left. \frac{\partial \rho}{\partial k_B} \right|_{\vec{R}=\vec{R}_B}} \right] + \alpha^2 \int d1 \cdot \hat{F}^{\text{el}} \rho^{(2)} \quad . \quad (4.17)$$

Während in dieser Näherung der genaue Wert der Elektronendichte am Kernort die Energiebeiträge zum Darwin-Term liefert, ergibt die Ableitung der Elektronendichte am Kern dessen Kraftbeitrag.¹⁴

¹⁴Der Operator $\hat{h}_D = \frac{\alpha^2}{8}\nabla^2 V(\vec{r})$ ist in dieser Form wegen der δ -artigen Singularitäten an den Kernen denkbar ungeeignet für eine Berechnung seines Erwartungswertes. Mit Hilfe von

$$\nabla^2(V\Psi) = \nabla^2 V + 2(\vec{\nabla}V)(\vec{\nabla}\Psi) + \nabla^2\Psi$$

und

$$\vec{\nabla}(V + (\vec{\nabla}\Psi)) = V(\nabla^2\Psi) + (\vec{\nabla}V)(\vec{\nabla}\Psi)$$

läßt sich aber zeigen, daß

$$\langle \Psi | \nabla^2 V | \Psi \rangle = 2\langle \nabla^2 \Psi | V | \Psi \rangle + 2\langle \vec{\nabla} \Psi | V | \vec{\nabla} \Psi \rangle$$

für quadratintegrale Funktionen gilt. Auf diese Weise werden die räumlichen Beiträge von $\langle \hat{h}_D \rangle$ in dramatischer Weise in äußere räumliche Bereiche verschoben (nämlich direkt vom Kern-Punkt in die innerste Rumpfschale). Ähnliches gilt für eine Transformation von $\langle h_{MV} \rangle \propto \langle \Psi | \nabla^4 \Psi \rangle = \langle \nabla^2 \Psi | \nabla^2 \Psi \rangle$.

Wenn wir uns die Elektronendichte wieder in eine vollständige Basis aus Slaterfunktionen um Kern A herum entwickelt denken, so liefern analog zur nichtrelativistischen HeFe-Kraft nur die p-Anteile in k -Richtung einen Beitrag zu (4.17). Aus einem genügend exakten Fit der p-Polarisierung der Elektronendichte, Gl. (1.62), erhalten wir z.B. aus einem Fit der kernnahen Elektronendichte an eine Basis von $2p_z$ -Funktionen, d.h.

$$p_l = \mathcal{N}_l \cdot (z - Z_A) \cdot e^{-\alpha_l |\vec{r} - \vec{R}_A|},$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_l c_l p_l + (\text{s-, d- und höhere Multipolanteile}) \quad ,$$

für den z -Anteil von (4.16) an einem der Kerne

$$Q_A \frac{\pi \alpha^2}{2} \left. \frac{\partial \rho}{\partial z} \right|_{\vec{R}=\vec{R}_A} = Q_A \frac{\pi \alpha^2}{2} \sum_l \mathcal{N}_l c_l \quad .$$

Für eine die Kerne zueinander ziehende p-Dichte am Kernort, die positive Beiträge in Richtung des Bindungspartners hat, ist die obige relativistische *Teilkorrektur* zur Kraft demnach *abstoßend*. I.A. sind die aus den erwähnten Fits berechenbaren Größen an einem bestimmten lokalen Punkt nicht sehr verlässlich, d.h. auch wenn die p-Dichte im Rumpfbereich, wie in Kapitel 5 demonstriert, in guter Näherung den kernnahen Anteil der HeFe-Kraft wiedergibt, ist es nahezu unmöglich, verlässliche Informationen über die p-Dichte direkt am Kernort zu gewinnen, da der Fit nur im Mittel die gewünschte Funktion approximiert. Wir haben an leichtatomigen Beispielen (N_2 und HCl) auf diese Weise bestenfalls Fehlerschranken von 50% des errechneten Wertes für $\left. \frac{\partial \rho}{\partial z} \right|_{\vec{R}=\vec{R}_A}$ erzielen können, was für unsere Zwecke bei weitem zu ungenau ist. Diese großen Fehler traten auf, obwohl wir aus diesen Fits in sehr guter Näherung den kernnahen Anteil des HeFe-Integrals berechnen konnten. Vgl. hierzu Abschnitt 5.4.2. Das HeFe-Integral ist aber eine Größe, die von der Qualität des Fits als Ganzem abhängt, die mit der least-squares-Methode maximiert wird. Über die Eigenschaft des Fits an einem einzelnen Punkt hat man aber i.d.R. ohne explizite Nebenbedingungen keine Kontrolle.

Für die entsprechenden Störenergie-Beiträge in DPT-Formulierung (Abschnitt 2.7.3) erhalten wir in analoger Weise die zum Bild (4.14b) gehörende Beziehung für Eindeterminanten-HF- oder -DFT-Wellenfunktionen

$$\Delta^{\text{rel}} F^{\text{DPT}} = -\partial_r \partial_R E^{\text{DPT}} = -\alpha^2 \sum_i^{\text{occ}} \langle \varphi_i^{(0)} | \frac{\vec{\sigma} \hat{\mathbf{p}}}{2} \cdot \partial_R \hat{V}^{(0)} \cdot \frac{\vec{\sigma} \hat{\mathbf{p}}}{2} | \varphi_i^{(0)} \rangle + \alpha^2 \int d1 \cdot (\hat{F}^{\text{el}} + \hat{F}^{\text{nuc}}) \rho_\varphi^{(2)}$$

(4.18)

mit $\rho_\varphi^{(2)} = \sum_i^{\text{occ}} (\varphi_i^{(0)*} \varphi_i^{(2)} + \varphi_i^{(0)} \varphi_i^{(2)*}) =$ relativistische Dichteänderung durch die oberen Komponenten der Wellenfunktion. Zu Details siehe [149]. Für spin-gemittelte Rechnungen ist $(\vec{\sigma}\hat{\mathbf{p}})^2$ durch $\hat{\mathbf{p}}^2$ zu ersetzen. Der erste Term auf der rechten Seite von (4.18) ist $-\langle \Psi | \partial_r \partial_R \hat{H}^{\text{DPT}} | \Psi \rangle$ und verursacht ebenfalls eine leichte relativistische Abstoßung [149]. Da nach Abschnitt 4.3 gerade

$$\partial_R \hat{V}^{(0)} = -(\hat{F}^{\text{el}} + \hat{F}^{\text{nuc}})$$

sowie für obere und untere Komponenten der Orbitale

$$\chi_i^{(0)} = \frac{\vec{\sigma}\hat{\mathbf{p}}}{2} \varphi_i^{(0)} \quad (\text{Gl. (2.54)})$$

$$\langle \varphi_i^{(0)} | \varphi_i^{(2)} \rangle + \langle \varphi_i^{(2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle + \langle \chi_i^{(0)} | \chi_i^{(0)} \rangle = 0 \quad (\text{Normierung, Gl. (2.53b)})$$

$$\rho^{(2)} = \sum_i^{\text{occ}} \varphi_i^{(0)*} \varphi_i^{(2)} + \varphi_i^{(2)*} \varphi_i^{(0)} + \chi_i^{(0)*} \chi_i^{(0)} \quad (\text{Gl. (2.60)})$$

gilt, d.h. der erste Term auf der rechten Seite von 4.18 gerade die HeFe-Kraft der Elektronendichte der unteren Komponenten nullter Ordnung beschreibt, während der zweite Term die HeFe-Kraft der Dichteänderung erster Ordnung der oberen Komponenten darstellt, erhalten wir in DPT-Näherung einen formal genauso einfachen Ausdruck wie mit dem ursprünglichen Dirac-Operator:

$$\Delta^{\text{rel}} F^{\text{DPT}} = \alpha^2 \int d1 \cdot \hat{F}^{\text{el}} \rho^{(2)} \quad (4.19)$$

Die Kern-Kern-Abstoßung ergibt wegen $\langle \rho^{(2)} \rangle = 0$ wie erwartet keinen Beitrag. Die formale Vereinfachung des Ausdrucks (4.18) zu (4.19) zwecks einfacherer Interpretation wurde in [149] nicht explizit angeführt.

Der Unterschied zwischen den beiden relativistischen Bildern PPT oder DPT macht sich im Prinzip nur in der Verwendung der etwas verschiedenen relativistischen Störfunktionen bemerkbar, wenn man den Operator $\frac{\hat{\mathbf{p}}}{2c}(V^{(0)} - E^{(0)})\frac{\hat{\mathbf{p}}}{2c}$ als Analogon zu $\hat{h}_{MV} + \hat{h}_D$ identifiziert. Durch ADF-Rechnungen an verschiedenen zweiatomigen Goldverbindungen konnten wir uns überzeugen, daß $\sum_i^{\text{occ}} \langle \varphi_i^{(0)} | \frac{\hat{\mathbf{p}}}{2c}(V^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)})\frac{\hat{\mathbf{p}}}{2c} | \varphi_i^{(0)} \rangle$ und $\sum_i^{\text{occ}} \langle \varphi_i^{(0)} | \hat{h}_{MV} + \hat{h}_D | \varphi_i^{(0)} \rangle$ für die besetzten Valenzorbitale praktisch identische Ergebnisse liefern. Dies ist vermutlich so, weil die Berechnung der Erwartungswerte von \hat{h}_{MV} und \hat{h}_D in ADF nach Umformulierung der Integranden wie in Fußnote auf Seite 182 erfolgt und damit numerisch genauso stabil ist wie die Berechnung des DPT-Energieerwartungswertes.

Wir erkennen, daß die Auswertung der relativistischen Kraftänderung im DPT-Bild auf ein einfaches Integral mit der relativistischen Dichteänderung führt, das per se schon in

einer Form vorliegt, die sich im Prinzip für eine Analyse nach räumlichen Beiträgen eignet, insofern die relativistische Dichteänderung inklusive der Beiträge der unteren Orbitalkomponenten, wie vom HeFe-Theorem gefordert, genügend exakt bekannt ist. Der Kraftbeitrag vom Darwin-Operator in PPT-Näherung eignet sich dagegen in seiner ursprünglichen Form wegen der δ -Singularität nicht für eine numerische Auswertung, ist aber auf Grund seiner einfachen Gestalt leicht interpretierbar. Eine Differentiation des transformierten Erwartungswertes von \hat{h}_D nach einer Kernkoordinate sollte aber auf einen ähnlichen Term führen wie in Gl. (4.18) für die DPT-Näherung.

4.7 Hellmann-Feynman-Kräfte in Frozen-Core-Näherung

Man kann molekulare Allelektronenrechnungen durchführen. Chemische Effekte sind dann eine Summe von räumlichen Valenz- und Rumpf-Elektronendichtepolarisations-Beiträgen. Alternativ kann man „Valence-only“-Rechnungen mit Rumpfpseudopotentialen („Effective Core Potentials“, ECP) oder mit „Frozen-Core“-Projektion durchführen, wobei dann der gesamte chemische Effekt auf die Valenzorbitale und im ersteren Fall auf den Valenz-Raubereich zurückgeführt wird. Insofern die Pseudopotentialrechnung ein realistisches Bild der Elektronendichte im Molekül liefern will, muß sie aber in der Lage sein, nach der expliziten Orthogonalisierung der Pseudo-Orbitale auf den Rumpf-AOs wie die Frozen-Core-Rechnung eine eventuelle Polarisierung der Dichte auch im Rumpfbereich zu beschreiben. Die Valenz-Elektronendichte in Pseudopotentialnäherung ist nicht einfach durch die Pseudo-Valenzorbitale ϕ_i^{vp} in der Form $\sum_i \phi_i^{\text{vp}2}$, sondern durch

$$\rho^{\text{vp}} = \sum_i \left[\left(1 - \sum_k S_{ki}^2 \right)^{-1} \left(\phi_i^{\text{vp}} - \sum_k \xi_k^c S_{ki} \right)^2 \right]$$

mit den Rumpf-Orbitalen ξ_k^c und $S_{ki} = \langle \xi_k^c | \phi_i^{\text{vp}} \rangle$ gegeben. Für ein tieferes Verständnis wünschenswert sind Bindungs-Analysen nach All-Elektronen- und Frozen-Core- oder ECP-Schemata. Allerdings bedeutet die „Frozen-Core“-Näherung, die im ADF-Programm möglich ist, eine Komplikation der Kraftausdrücke.

Die Berechnung der „Valenz“-Energie

$$E^{\text{val}} = \langle \Psi^{\text{val}} | \hat{Q} \hat{H}^{\text{val}} \hat{Q} | \Psi^{\text{val}} \rangle + E_{\text{eff}}^{\text{core}} \quad (4.20)$$

wurde bereits in Abschnitt 1.5.8 vorgestellt, wobei die Normierung $\langle \Psi^{\text{val}} | \Psi^{\text{val}} \rangle = 1$ mit $\hat{Q}\Psi^{\text{val}} = \Psi^{\text{val}}$ festgelegt wurde. Wir wählen hier $\hat{Q} = 1 - \sum_k^{\text{core}} |\xi_k^c\rangle\langle \xi_k^c|$. ξ_k^c sind die atomaren Frozen-Core-Orbitale. Vgl. hierzu Gl. (1.65). Der „Valenz“-Hamiltonoperator enthält nicht die Eielektronenterme der Rumpfelektronen, aber deren (auf die Valenzelektronen abstoßend wirkendes) Potential $\hat{V}_{ee,\text{eff}}^{\text{core}}$:

$$\hat{H}^{\text{val}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee,\text{eff}}^{\text{core+val}}$$

Die HeFe-Kraft dieses Systems lautet unter Verwendung von $\hat{Q}\hat{H}_{\text{val}}\hat{Q}\Psi_{\text{val}} = \Psi_{\text{val}}E_{\text{val}}$ sowie $\langle \Psi_{\text{val}} | \xi_k^c \rangle = 0$ für ein zweiatomiges Molekül mit dem Kraft-Eichparameter η in \hat{F}^{el} nach (4.5):

$$F^{\text{fr.-core}} = -\partial_R E^{\text{val}} = \int d1 \cdot \hat{F}^{\text{el}} \rho^{\text{val}} + \int d1 \cdot \hat{F}_{\text{eff}}^{\text{core}} \rho^{\text{val}} \quad (4.21a)$$

$$- \int d1 \cdot \left(\partial_R \hat{V}_{ee,\text{eff}}^{\text{core}} \right) \rho^{\text{val}} \quad (4.21b)$$

$$+ 2 \sum_k^{\text{Core-Orbitale}} \langle \Psi^{\text{val}} | \partial_R \xi_k^c \rangle \cdot \langle \xi_k^c | \hat{H}^{\text{val}} \Psi^{\text{val}} \rangle \quad (4.21c)$$

mit

$$\hat{F}_{\text{eff}}^{\text{core}} = \frac{Q_A^{\text{eff}} Q_B^{\text{eff}}}{N^{\text{val}} \cdot R_{AB}^2} \quad (4.22)$$

Die Verwendung der effektiven Rumpf-Rumpf-Abstoßungskraft ist eine Näherung, die aber bei den von uns untersuchten Systemen keinen allzu großen Fehler verursacht. Vgl. hierzu auch Abb. 1.1 auf Seite 61. Eine weitere von uns verwendete Näherung ist die Vernachlässigung von $\partial_R \hat{V}_{XC}^{\text{core}}$ in $\partial_R \hat{V}_{ee,\text{eff}}^{\text{core}}$ in Term (4.21b). Dies hat mehr technische Gründe, da im ADF-Programm für die Frozen-Cores nur das Coulombpotential gespeichert ist. Wegen der Nichtlinearität von V_{XC} bzgl. der Elektronendichte macht es für die Molekülrechnung keinen Sinn, V_{XC}^{core} separat zu speichern. Eine nachträgliche Berechnung von $\partial_R \hat{V}_{XC}^{\text{core}}$ in ADF ist nicht in einfacher Weise möglich.

Der erste Term (4.21a) enthält die HeFe-Kraft der Valenzelektronendichte auf die Kerne und die effektive Kern-Kern-Abstoßung, der zweite Term (4.21b) beschreibt die Kraft der Rumpf- auf die Valenzelektronen, während der dritte Term (4.21c) die implizite Abhängigkeit der Valenz-Orbitale von der Position der Rumpforbitale durch die Valenz-Core-Orthogonalisierung korrigiert. Wir erwarten, daß der Anteil (4.21c) zur Gesamtkraft vergleichsweise klein ist, wenn die Frozen-Core-Näherung eine sinnvolle Beschreibung der

Elektronendichte im Molekül liefert, da in diesem Fall davon ausgegangen werden kann, daß die eingefrorenen Rumpforbitale den Rumpf-MOs einer Allelektronen-Molekülrechnung sehr ähnlich sind. Für *echte molekulare* Rumpf-Orbitale, die Eigenfunktionen des molekularen Hamiltonoperators sind, ist der Term (4.21c) wegen Gültigkeit von $\hat{H}\Psi = \Psi \cdot E$ und der Orthogonalität der Eigenfunktionen von \hat{H} auch im Rumpfbereich *exakt* Null. Wir werden in Kapitel 5 am Beispiel des HCl-Moleküls demonstrieren, daß — verglichen mit der gesamten Kern-Elektron-Anziehung — (4.21c) zwar im Vergleich zu den anderen Kraft-Termen recht klein ist, jedoch verglichen mit der ebenfalls kleinen Gesamtkraft (einschließlich der Kern-Kern-Abstoßung) keineswegs immer vernachlässigbar ist. Wir erhalten für (4.21c) bei dem stark polaren HCl mit einem Cl-2p-Core etwa $-2 \text{ eV}/\text{Å}$ bei einer Gesamtkraft von $-5 \text{ eV}/\text{Å}$ am Gleichgewichtsabstand.

Die Größenordnung von (4.21c) können wir uns an Hand einer Übersichtsrechnung plausibel machen: Da die Ableitung der Gesamt-Energie auch gleich der Ableitung der Bindungsenergie ist, können wir den Hamiltonoperator in (4.21c) durch ein hypothetisches $\Delta\hat{V}$ ersetzen, das gerade die Differenzdichteeffekte beschreibt. Der Term

$$\langle \xi_k^c | \Delta\hat{V}^{\text{val}} \Psi^{\text{val}} \rangle$$

sollte damit in etwa den chemischen Verschiebungen im ESCA-Experiment entsprechen, die von der Größenordnung 1 eV sind. Den Term

$$\langle \Psi^{\text{val}} | \partial_R \xi_k^c \rangle.$$

schätzen wir einmal aus der Überlappung eines 2p-Valenz-AOs

$$\phi_{2p} \propto Q^{5/2} r \cos \vartheta \exp(-Q/2 r)$$

mit einem verschobenen Rumpf-1s-AO (= „1p“),

$$\phi_{1p} \propto Q^{5/2} \cos \vartheta \exp(-Qr)$$

ab, und erhalten

$$2\pi \int_0^\infty dr \cdot r^2 \int_0^\pi d\vartheta \cdot \sin \vartheta \phi_{1p} \phi_{2p} \sim Q ,$$

also u.U. größenordnungsmäßig ein bis mehrere Å^{-1} . Die Nicht-Vernachlässigbarkeit von (4.21c) bei einer Größenordnung von $\text{eV}/\text{Å}$ ist also durchaus einzusehen. Wir haben (4.21c) aus zwei Gründen trotzdem nicht explizit programmiert und berechnet. Zum einen hat sich

herausgestellt, daß bei den uns interessierenden Schweratomssystemen, die wegen der ausgeprägten relativistischen Rumpfschaleneffekte auf jeden Fall mit der Frozen-Core-Näherung behandelt werden sollten, die Basissätze in ADF nicht mehr genügend stark polarisiert werden können, um die Kraft-Fehler, die durch Nichterfüllung des HeFe-Theorems auftreten, kleiner als (4.21c) zu machen. Zum anderen kann (4.21c) nicht durch Anwendung eines multiplikativen Operators auf ein Orbital oder die Elektronendichte dargestellt werden, weshalb die Analyse dieses Terms nach Beiträgen aus unterschiedlichen Raumbereichen außer in der Form einer Gewichtung des Gesamt-Integralwertes mit ρ/N wie bei der Kern-Kern-Abstoßung gar nicht möglich ist. Bei leichtatomigen Systemen können wir diesen Gesamt-Integralwert aber auch direkt aus einer genauen Allelektronenrechnung und Vergleich mit der Frozen-Core-Rechnung ermitteln.

Für relativistische Korrekturen zur HeFe-Kraft im Frozen-Core-Bild erhalten wir unter der Berücksichtigung, daß die relativistische Änderung des Frozen-Core-Potentials, $\Delta^{\text{rel}}V^{\text{core}}$, direkt in die gemischte zweite Ableitung des Hamiltonoperators eingeht, in Referenz zum Kraft-Bild (4.14b) unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung im PPT-Bild (mit der Näherung $V = V_{N_e}$ für den Darwin-Operator)

$$\Delta^{\text{rel}}F^{\text{PPT,fr.-core}} = \frac{\pi \alpha^2}{2} \left[\eta Q_A \overline{\frac{\partial \rho}{\partial k_A}} \Big|_{\vec{R}=\vec{R}_A} + (1 - \eta) Q_B \overline{\frac{\partial \rho}{\partial k_B}} \Big|_{\vec{R}=\vec{R}_B} \right] \quad (4.23a)$$

$$- \int d1 \cdot (\partial_R \Delta_{\text{PPT}}^{\text{rel}} V_{ee,\text{eff}}^{\text{core}}) \rho^{\text{val},(0)} \quad (4.23b)$$

$$+ \alpha^2 \int d1 \cdot \hat{F}^{\text{el}} \rho_{\text{PPT}}^{\text{val},(2)} \quad (4.23c)$$

$$- \alpha^2 \int d1 \cdot (\partial_R \hat{V}_{ee,\text{eff}}^{\text{core}}) \rho_{\text{PPT}}^{\text{val},(2)} \quad (4.23d)$$

$$+ \Delta^{\text{rel}}(\text{Term 4.21c}) \quad (4.23e)$$

und in direkter Störungstheorie

$$\Delta^{\text{rel}}F^{\text{DPT,fr.-core}} = \alpha^2 \int d1 \cdot \hat{F}^{\text{el}} \rho_{\text{DPT}}^{\text{val},(2)} \quad (4.24a)$$

$$- \int d1 \cdot (\partial_R \Delta_{\text{DPT}}^{\text{rel}} V_{ee,\text{eff}}^{\text{core}}) \rho^{\text{val},(0)} \quad (4.24b)$$

$$- \alpha^2 \int d1 \cdot (\partial_R \hat{V}_{ee,\text{eff}}^{\text{core}}) \rho_{\text{DPT}}^{\text{val},(2)} \quad (4.24c)$$

$$+ \Delta^{\text{rel}}(\text{Term 4.21c}) \quad (4.24d)$$

Eine relativistische Änderung der effektiven Rumpf-Rumpf-Abstoßung tritt bei Verwendung von (4.22) nicht auf. Im Allelektronenbild wird V_{ee}^{core} nicht separat als Operator

verwendet, so daß in Allelektronenrechnungen die Beiträge der Terme (4.23b) und (4.23d) bzw. (4.24b) und (4.24c) in die verbleibenden Terme übergehen, während (4.23e) bzw. (4.24d) verschwinden, und wir erhalten gerade wieder (4.17) bzw. (4.19).

Im Frozen-Core-Bild, in dem die Valenzorbitale ziemlich korrekte (und auch polarierte) kernnahe Dichteanteile aufweisen, kann man ein dem Allelektronenbild ähnliches Verhalten erwarten. Für die Pseudoorbitale in ECP-Rechnungen, die keinerlei innere Knoten haben, sollte sich ein anderes Bild ergeben. Von Collignon wurde in [151] — wie bereits erwähnt — festgestellt, daß bei ECP-Rechnungen offenbar der größte Anteil zur relativistischen Kraftkorrektur von den Beiträgen (4.23a) und (4.23b) bzw. (4.24b) stammt, während in Allelektronenrechnungen die Terme (4.23c) bzw. (4.24a) den Haupt- bzw. alleinigen Anteil liefern sollten. Bei Frozen-Core-Rechnungen sollte man wegen der größeren Ähnlichkeit der Orbitale zum Allelektronenbild daher erwarten können, daß die Summen der Beiträge von (4.23c) und (4.23d) bzw. (4.24a) den überwiegenden Anteil der relativistischen Kraftkorrektur ausmachen.

Die Gültigkeit des HeFe-Theorems sei bei all den vorangegangenen stets vorausgesetzt. Wir verweisen daher noch auf eine Arbeit von Harris et al. [153], die sich mit der Berechnung von nichtrelativistischen Energiegradienten im Rahmen des HFS-Formalismus in Frozen-Core-Näherung beschäftigt. Dort wird das Frozen-Core-Potential zwar bei der Ableitung der Gradienten-Formel verwendet, doch wird mit dem Hellmann-Feynman-Theorem mit vergleichsweise kleinen Basissätzen gearbeitet. Die erhaltenen Ergebnisse sind für H_2 (nämlich ohne Frozen-Core und mit einer großen Basis) nicht allzu schlecht, aber schon bei Li_2 und Be_2 treten erhebliche Diskrepanzen zwischen der Ableitung der Potentialkurve und den berechneten Gradienten auf! Außerdem wurde der Abhängigkeit der Orbitale von der Position der Rumpfe nicht Rechnung getragen.

4.8 Direkte Berechnung der Energieableitungen nach den Kernkoordinaten aus dem quantenmechanischen Energieausdruck

4.8.1 Hartree-Fock-Energiegradienten

In der Literatur wurden schon früh geeignete Verfahren angegeben¹⁵ [154], genaue Gradienten der Energie eines Moleküls anzugeben, auch wenn das Hellmann-Feynman-Theorem nicht erfüllt ist. Es sei z.B. die Energiekurve $\langle E(R) \rangle$ eines zweiatomigen Moleküls gegeben, die nach einem SCF-Verfahren mit einer mittelschlechten Basis (z.B. double- ζ ohne Polarisationsfunktionen) oft schon qualitativ richtig wiedergegeben werden kann. Durch numerische Differentiation der Potentialkurve würde man die Ableitung des Energieerwartungswertes $\langle E(R) \rangle$ in dieser Basis nach dem Bindungsabstand R bekommen. Wie wir später noch an Beispielen zeigen werden, ist der Hellmann-Feynman-Term der Kraft, Gl. (4.2), selbst bei guten Standardbasen erheblich abweichend von dem tatsächlichen Wert für $\partial_R \langle E \rangle$.

Für Hartree-Fock- und darauf aufbauende CI-, MCSCF- oder MP2-Wellenfunktionen ist es möglich, diese Diskrepanz, den sog. Gradienten-Fehler $2\langle \partial_{K_A} \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$, mit Hilfe von 2- und 4-Index-Basisintegralen, die die Ableitungen der Basisfunktionen enthalten, in systematischer Weise zu berechnen. So ist im HF-Roothaan-Formalismus der Gradienten-Fehlerterm von der Gestalt:

$$2\langle \partial_{K_A} \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_r \partial_{K_A} \vec{R}_r \cdot 4 \sum_i C_{ri} \sum_s (F_{r's} - \varepsilon_i S_{r's}) C_{si} \quad (4.25)$$

wobei $F_{r's} = \langle r' | \hat{F} | s \rangle$ ein Matrixelement des Fock-Operators und r' die Ableitung der Basisfunktion Nr. r nach der Kernkoordinate K_A ist. \vec{R}_r ist das Zentrum dieser Basisfunktion und wird auf einem der Kerne festgehalten. Die Berechnung dieser Integrale ist sehr rechenintensiv ($\propto B^4$, B=Basissatzgröße), so daß bei Rechnungen an größeren Molekülen die Berechnung des Gradienten-Fehlers den Aufwand für den SCF-Cyclus bei weitem übersteigen kann. Insbesondere ist aber eine einfache Visualisierung und Interpretation des so berechneten Energiegradienten mit Hilfe der Elektronendichte nicht möglich. Der HeFe-Term allein ist bei üblichen Basissätzen einfach zu ungenau (zu klein, siehe Abschnitt

¹⁵In Pulays Arbeit wird im ersten Absatz die Verwendung des HeFe-Theorems für intramolekulare Energiegradienten als „für die Praxis vollkommen unbrauchbar“ bezeichnet.

5.3.4) für eine korrekte Analyse.

Von Nakatsuji wurde in [134] die schon früher erwähnte Möglichkeit vorgeschlagen, die explizite Berechnung des Fehlerterms auf folgende Weise zu umgehen:

Wir vergrößern den Basissatz durch Addition aller r' . Im vergrößerten Basissatz tauchen dann für den Fehlerterm nur noch Terme mit $(r')' = r''$ auf, da im Rahmen des SCF-Formalismus ja gerade

$$\sum_s (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) C_{si} = 0$$

gefordert wird. Addiert man also zu einer gegebenen Basis $\{r\}$ alle $\{r', r'', r'''\dots\}$, so wird zum Schluß das Hellmann-Feynman-Theorem erfüllt, da der Gradienten-Fehlerterm Null wird. Dies entspricht formal der Berechnung der Floating-Wellenfunktion (siehe Abschnitt 4.2.3).

4.8.2 Berechnung von Hartree-Fock-Slater-Energiegradienten in ADF

Wie schon erwähnt, werden im ADF-Programm [49] Slater-Basisfunktionen verwendet, weswegen eine zu (4.25) analoge Auswertung des HeFe-Fehlerterms in ADF an der Verfügbarkeit bzw. Komplexität von Algorithmen zur Auswertung von Mehrzentrenintegralen mit Slaterfunktionen und der nicht-analytischen Integrierbarkeit moderner Dichtefunktional-Potentiale scheitert. Die für die Lösung des HFS-Problems (1.55) nötigen Potentiale werden mit Hilfe numerischer Integration bestimmt, wofür eigens ein spezielles Verfahren zur automatischen Generierung eines geeigneten Punktegitters für die 3-dimensionale numerische Integration entwickelt wurde [155]. Um mit dem ADF-Programmsystem auch Geometrie-Optimierungen durchführen zu können, hat Versluis [156, 157] die Berechnung der Gradienten mit numerischer Integration in das ADF-Programm implementiert. Die Arbeit von Versluis zielte darauf ab, jenes Integrations-Punktegitter zu verwenden, das auch bei der SCF-Rechnung Verwendung findet, wobei es sich gezeigt hat, daß es dazu unbedingt vonnöten ist, sämtliche Terme, die theoretisch keine Beiträge zum Energiegradienten liefern, von vornherein zu eliminieren, da das Verfahren sonst numerisch zu ungenau ist. Weiterhin wird mehrfach von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß die Summe aller Ableitungen eines molekularen Integrals I , z.B. der Energie, welches nur von den *Relativ*koordinaten der Kerne abhängt, nach den Koordinaten K aller

Kerne Null ergeben muß, da dies einer Translation des Moleküls in K -Richtung entspricht:

$$\sum_A \frac{dI}{dK_A} = 0 \quad (4.26)$$

Diese Eigenschaft wird u.A. dazu verwendet, die $1/r^2$ -Abhängigkeit des HeFe-Kraft-Terms in der Energieableitung in eine $1/r$ -Abhängigkeit umzuwandeln. Das numerische Integrationsgitter von ADF ist notwendigerweise so konstruiert, daß es für letztere Abhängigkeit verlässliche Resultate liefert, nicht aber für erstere. Weiterhin kann man (4.26) verwenden, um kleine numerische Ungenauigkeiten bei der Gradientenberechnung auf alle Gradienten gleichmäßig zu verteilen. Es wird

$$\frac{dE_{HFS}}{dK_A} = \frac{dE_{HFS}}{dK_A} - \frac{1}{M} \sum_{B=1}^M \frac{dE_{HFS}}{dK_B}$$

verwendet, wobei M die Zahl der Kerne im Molekül sei. Wie wir uns vergewissert haben, ist erst durch diese Maßnahme sichergestellt, daß Gradienten, die aus Symmetriegründen den gleichen Betrag haben müssen, im Rahmen der geforderten Genauigkeit auch wirklich gleich sind.

Ist ein Verfahren zur Berechnung von Energiegradienten mittels numerischer Integration über ein höchstens dreidimensionales Punktegitter verfügbar, so können die Kräfte und Kraft-Änderungen im Molekül zumindest graphisch-anschaulich dargestellt und evtl. nach räumlichen Beiträgen analysiert werden. Die für eine hinreichend genaue Kraftrechnung erforderliche Formel ist jedoch erheblich komplizierter als die HeFe-Kraftformel und erlaubt keine einfache Interpretation mehr. Insbesondere wird aber das Bild, das man sich von den Verhältnissen im Molekül macht, verändert. So werden wir in Kapitel 5 sehen, daß ein wesentlicher Beitrag zum HeFe-Kern-Elektron-Anziehungsintegral von der Polarisierung der Dichte in Kernnähe stammt. Standard-Basissätze sind üblicherweise nicht ausgelegt, diese Rumpf-Polarisierung angemessen genau zu beschreiben, so daß a) eine direkte HeFe-Kraftrechnung in einer solchen Basis einen viel zu kleinen HeFe-Anziehungsterm liefert, b) eine „exakte“ Energie-Gradientenberechnung aber eine „falsche“, d.h. eine andere als mit der exakten Wellenfunktion erhältliche Herkunft der Kräfte suggeriert, da die Basis die nötige Rumpf-Polarisierung — so sie im realen Molekül tatsächlich auftritt — nicht vermitteln kann. In Fällen, wo uns keine verlässlichen HeFe-Kräfte zur Verfügung stehen, werden wir aber u.U. auf den ADF-Gradienten nicht verzichten können.

Atomare und molekulare Beiträge zur Energie

Die HFS-Energie (1.54) enthält die Energie E^A der freien Atome A , die semiklassisch-elektrostatische Energie E_{pro} , die durch das Zusammenbringen der weiterhin undeformierten Atome in ihre Molekülpositionen zum *Promolekül* zustandekommt, sowie die Energie, die schließlich beim Relaxieren der Elektronenhülle zum quantenmechanisch gebundenen Molekül umgesetzt wird. Letztere Beiträge lassen sich auf die molekulare Differenzdichte $\Delta^{\text{Mol}}\rho = \rho^{\text{Mol}} - \sum_{\text{Atome}} \rho^{\text{Atome}}$ zurückführen und sollen mit dem Symbol Δ gekennzeichnet werden. Wir schreiben die Gesamtenergie des Moleküls in der Form

$$E_{HFS} = \sum_A^{\text{Atome}} E^A + E_{\text{pro}} + \Delta T + \Delta V_{Ne} + \Delta V_{ee} + \Delta E_X \quad (4.27)$$

mit

$$\Delta T = -\frac{1}{2} \int d1 \cdot [\nabla_1^2 \Delta \Gamma(1|1')]_{1'=1} \quad (4.28a)$$

$$\begin{aligned} \Delta V &= \Delta V_{Ne.} + \Delta V_{ee} \\ &= \int d1 \cdot \left\{ \Delta \rho(1) \cdot \left[\sum_A^{\text{Atome}} \left(\underbrace{-\frac{Q_A}{r_{1A}}}_{\text{Kern-El.-Beitrag}} + \underbrace{\int d2 \cdot \frac{\rho^A(2)}{r_{12}}}_{\text{El.-El.-Beitrag}} \right) \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \int d2 \cdot \frac{\Delta \rho(2)}{r_{12}} \right\} \\ &\quad \text{El-El-Beiträge höherer Ordnung} \end{aligned} \quad (4.28b)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_X &= -\frac{3}{4} C_X \int d1 \cdot [\rho_{\uparrow}^{4/3}(1) + \rho_{\downarrow}^{4/3}(1)] \\ &\quad + \frac{3}{4} C_X \sum_A^{\text{Atome}} \int d1 \cdot \left[[\rho_{\uparrow}^A(1)]^{4/3} + [\rho_{\downarrow}^A(1)]^{4/3} \right] \end{aligned} \quad (4.28c)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{pro}} &= \sum_A^{\text{Atome}} \sum_{B \neq A}^{\text{Atome}} \left\{ \int d1 \cdot \rho^A(1) \left[-\frac{Q_B}{r_{1B}} + \frac{1}{2} \int d2 \cdot \frac{\rho^B(2)}{r_{12}} \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \frac{Q_A Q_B}{R_{AB}} \right\} = \frac{1}{2} \sum_A \sum_B E^{AB} \end{aligned} \quad (4.28d)$$

In dieser Weise geschrieben, erspart man sich die Ableitung des ersten Terms in (4.27), da die atomaren Energien selbstredend keine Funktionen der Molekülgeometrie sind.

Zur Berechnung der Ableitung von (4.27) nach den Kernkoordinaten ist es weiterhin hilfreich, die (Valenz-) Orbitale ϕ in der Form

$$\begin{aligned}\phi_i &= \sum_r^B \chi_r C_{ri} \\ &= \sum_A^{\text{Atome}} \sum_{r \in A} \chi_r^A C_{ri}^A \\ &= \sum_A^{\text{Atome}} \phi_i^A\end{aligned}\tag{4.29}$$

zu schreiben, also eine willkürliche Aufteilung in „atomare Beiträge“ vorzunehmen. Die ϕ_i^A sind die durch die Molekülbildung deformierten Atomorbitale. Durch diese Umformulierung eliminiert man etliche Terme im Energiegradienten, da $\partial_{K_A} \phi_i^{B \neq A} = 0$ ¹⁶. Diese „Atom-“ Orbitale wollen wir sorgfältig unterscheiden von den Orbitalen ξ^A der *freien* Atome. Ihre Besetzungszahlen seien n . Die atomare, promolekulare und molekulare Dichte ist hiermit

$$\begin{aligned}\rho^A &= \sum_k n_k^A \xi_k^A \xi_k^A \quad ; \quad \text{Dichte des Atoms } A \\ \rho &= \sum_k \phi_k \phi_k \quad ; \quad \text{Molekulare Dichte} \\ \Delta\rho &= \rho - \sum_A \rho^A \quad ; \quad \text{Molekulare Differenzdichte}\end{aligned}\tag{4.30}$$

Die Frozen-Core Näherung

Zur Berechnung der Energiegradienten innerhalb der Frozen-Core-Näherung berücksichtigt Verschluss die zusätzliche Abhängigkeit der Orbitale von den Orthogonalisierungskoeffizienten b der Core-Orbitale, die wiederum von der Molekülgeometrie abhängen. Die Valenz-Orbitale ϕ^v werden in ADF in einer Valenz-Basis $\{\chi^v\}$ dargestellt, die auf den Core-Orbitalen ξ^c (dargestellt in einer großen Core-Basis $\{\chi^c\}$) orthogonalisiert wird. Hierzu wird zu der Valenz-Basis $\{\chi^v\}$ eine Rumpf-*Minimalbasis* $\{\tilde{\chi}^c\}$ addiert, die die inneren Oszillationen der Valenzorbitale approximieren soll, und jede Valenz-Basisfunktion auf den Rumpforbitalen orthogonalisiert. Auf diese Weise muß jedes ϕ^v auf jedem Core-Orbital ξ^c automatisch orthogonal sein (im Rahmen der angeführten Approximation; es hat sich in

¹⁶Es besteht allerdings eine implizite Abhängigkeit der so definierten „Atom“-Orbitale von der Molekülgeometrie über die MO-Koeffizienten. Dieser Anteil wird an anderer Stelle in der Gradientenformel berücksichtigt.

der Praxis herausgestellt, daß dies zur Vermeidung eines Variationskollapses ausreichend ist).

$$\chi_r^v = \chi_r + \sum_{\mu=1} b_{r\mu} \tilde{\chi}_\mu^c \quad \text{mit } \langle \chi_\mu^c | \chi_r^v \rangle = 0$$

$$\frac{dE_{HFS}}{dK_A} = \partial_{K_A} E_{HFS} |_{\phi_i = \text{const.}} + \sum_i^N \partial_{\phi_i^v} E_{HFS} \cdot \left[\partial_{K_A} \phi_i^v |_{b_{r\mu} = \text{const.}} + \sum_\mu \partial_{b_{r\mu}} \phi_i^v \cdot \partial_{K_A} b_{r\mu} \right]$$

Die Berücksichtigung des letzten Terms in der vorigen Gleichung führt auf weitere komplizierte Zusatzterme im ADF-Energiegradienten, die eine einfache Interpretation erschweren.

Der vollständige Gradientenausdruck im Rahmen der Frozen-Core-Näherung

Wir wollen die Differentiation aller Einzelbeiträge in (4.27) unter Berücksichtigung der Frozen-Core-Korrekturterme hier nicht im Detail ausführen, sondern verweisen hierzu auf die Arbeit von Versluis [156, 157]. Nach Berücksichtigung aller Näherungen und häufiger Anwendung von (4.26) und (4.29) erhält man für die Ableitung der molekularen HFS-Energie, geschrieben in der Form (4.27) und mit den zusätzlichen Frozen-Core-Termen den Ausdruck

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dK_A} = & -\frac{1}{2} \sum_i^{\text{Valenz MO's}} \int d1 \cdot \partial_{K_A} \phi_i^{v,A} \sum_B^{\text{Atome}} (\nabla^2 + 2\varepsilon_i) \phi_i^{v,B} \\ & + \frac{1}{2} \sum_B^{\text{Atome}} \sum_i^{\text{Valenz MO's}} \int d1 \cdot \partial_{K_B} \phi_i^{v,B} (\nabla^2 + 2\varepsilon_i) \phi_i^{v,A} \\ & + 2 \sum_i^{\text{Valenz MO's}} \int d1 \cdot \left(\partial_{K_A} \phi_i^{v,A}(1) \right) \left\{ \sum_B^{\text{Atome}} \left[-\frac{Q_B}{r_{1B}} + \int d2 \cdot \frac{\rho^B(2)}{r_{12}} \right] \right\} \quad (\text{fortgesetzt ...}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \int d2 \cdot \frac{\Delta\rho(2)}{r_{12}} \left. \right\} \phi_i^v(1) \\
& -2 \sum_i^{\text{Valenz MO's}} \sum_B^{\text{Atome}} \int d1 \cdot \left(\partial_{K_B} \phi_i^{v,B}(1) \right) \left\{ -\frac{Q_A}{r_{1A}} + \int d2 \cdot \frac{\rho^{v,A}(2)}{r_{12}} \right\} \phi_i^v(1) \\
& -2 \sum_k^{\text{Valenz AO's A}} n_k^A \int d1 \cdot \left(\partial_{K_A} \xi_k^{v,A} \right) \left\{ \sum_B^{\text{Atome}} \left[-\frac{Q_B}{r_{1B}} + \int d2 \cdot \frac{\rho^B(2)}{r_{12}} \right] \right. \\
& \quad \left. + \int d2 \cdot \frac{\Delta\rho(2)}{r_{12}} \right\} \xi_k^{v,A} \\
& +2 \sum_k^{\text{Valenz AO's B}} \sum_B^{\text{Atome}} n_k^B \int d1 \cdot \left(\partial_{K_B} \xi_k^{v,B}(1) \right) \left\{ -\frac{Q_A}{r_{1A}} + \int d2 \cdot \frac{\rho^A(2)}{r_{12}} \right\} \xi_k^{v,B}(1) \\
& -2C_X \sum_{\text{Spin } \sigma} \int d1 \cdot \sum_i^{\text{Valenz MO's}} \left(\partial_{K_A} \phi_i^{v,A}(1) \right) \left[\rho_\sigma(1)^{1/3} \phi_i^v(1) - \rho_\sigma^A(1)^{1/3} \phi_i^{v,A}(1) \right] \\
& \quad -C_X \sum_{\text{Spin } \sigma} \int d1 \cdot \partial_{K_A} \rho^{c,A}(1) \left[\rho_\sigma(1)^{1/3} - \rho_\sigma^A(1)^{1/3} \right] \\
& -2 \sum_{\text{Spin } \sigma} \sum_j^{\text{Valenz MO's}} \sum_r^{\text{Valenz Basis}} \sum_\mu^{\text{Core Orbitale}} C_{rj} F_{\mu j} \sum_\nu^{\text{Core Orbitale}} S_{\nu\mu}^{-1} \int d1 \cdot \left[\left(\partial_{K_A} \chi_r \right) \xi_\nu^c - \left(\sum_B^{\text{Atome}} \partial_{K_B} \chi_r \right) \xi_\nu^{c,A} \right] \\
& +2 \sum_j^{\text{Valenz MO's}} \sum_r^{\text{Valenz Basis}} \sum_\mu^{\text{Core Orbitale}} C_{rj} \varepsilon_j \tilde{S}_{\mu j} \sum_\nu^{\text{Core Orbitale}} S_{\nu\mu}^{-1} \int d1 \cdot \left[\left(\partial_{K_A} \chi_r \right) \xi_\nu^c - \sum_B^{\text{Atome}} \left(\partial_{K_B} \chi_r \right) \xi_\nu^{c,A} \right] \\
& \quad - \int d1 \cdot \left[\frac{\rho(1)}{N} \sum_{B \neq A} \sum_{i=1}^6 i \cdot K_{AB} \cdot d_i^{AB} R_{AB}^{i-2} \right] \tag{4.31}
\end{aligned}$$

Die folgenden Größen sind hierbei zusätzlich eingeführt worden:

$$S_{\mu\nu} = \int d1 \cdot \tilde{\chi}_\mu^c \xi_\nu^c$$

$$R_{r\mu} = \int d1 \cdot \chi_r^v \xi_\mu^c$$

$$\tilde{S}_{\mu i} = \int d1 \cdot \tilde{\chi}_\mu^c \phi_i^v$$

$F_{\mu i}$ = Matrixelement des Fock-Operators

$$\rho^{(A)} = \sum_i \phi_i^A \phi_i^A$$

$$\rho^A = \sum_i^{\text{Core+Val}} \xi_i^A \xi_i^A$$

d_i^{AB} = Koeffizient durch Anfitzen von E^{AB}

an Polynom 6. Grades in den Kern-Abständen

Die oberen Indices v und c kennzeichnen jeweils die Valenz- und Core-Orbitale, Basisfunktionen und Potentiale. Solchermaßen nicht gekennzeichnete Größen beziehen sich stets auf die entsprechenden Valenz-Funktionen.

Wegen der Transformationen zur Vermeidung von $1/r^2$ -abhängigen Integralen kann man erwarten, daß die Integralbeiträge zum ADF-Gradienten nicht so sehr aus kernnahen Bereichen kommen, wie dies bei der HeFe-Kraft der Fall ist.

Energiegradienten bei verbesserten Austausch-Korrelations-Funktionalen

Von Fan und Ziegler sind in der Literatur Ergebnisse von Gradientenrechnungen unter Einbeziehung von gradienten-korrigierten Austausch-Korrelations-Dichtefunktionalen angegeben worden. Hierbei müssen lediglich die $X\alpha$ -Potentiale in (4.31) durch die entsprechenden modifizierten V_{XC} -Potentiale der Kohn-Sham-Gleichung ersetzt werden, da

$$\frac{\partial E_{XC}}{\partial K_A} = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial K_A} = V_{XC} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial K_A}$$

4.8.3 Relativistische Beiträge zum ADF-Energiegradienten

Die Energieformel (4.27) enthält noch keine relativistischen Korrekturen. In dem HFS-Programm von Baerends et al. [51] wurde die Möglichkeit sogenannter quasi-relativistischer Rechnungen eingebaut [114]. Man geht hierbei so vor, daß der Energieerwartungswert des sog. Pauli-Operators, d.i. der Foldy-Wouthuysen-Hamiltonoperator in der Ordnung ($Z^2\alpha^2$), vgl. (2.41),

$$\hat{H}^{QR} = \hat{H}^{(0)} + \sum_k^N \left[\underbrace{-\frac{\alpha^2}{8} \nabla_k^4}_{\hat{h}_{MV}} + \underbrace{\frac{\alpha^2}{8} (\nabla_k^2 V(\vec{r}))}_{\hat{h}_D} + \underbrace{\frac{\alpha^2}{4} (\vec{\nabla}_k V(\vec{r})) \times \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}}_{\hat{h}_{SO}} \right] \quad (4.32)$$

bzgl. der Orbitale minimiert wird ¹⁷. Es sei $\hat{h}^{(2)} = \hat{h}_{MV} + \hat{h}_D + \hat{h}_{SO}$, $H^{(0)}$ ist der nicht-relativistische Born-Oppenheimer-Molekül-Hamiltonoperator. Analog zur Herleitung der HF- oder HFS-Gleichungen (1.55) erhält man jetzt selbige mit zusätzlich $\hat{h}^{(2)}$ im dortigen Einteilchen-Operator \hat{h} . Wir haben daher einen näherungsweise relativistischen Fock-Operator $\hat{F}^{QR} = \hat{F}_{HFS} + \hat{h}^{(2)}$. Der Hartree-Fock-Slater-Energieerwartungswert ist damit in erster Ordnung

$$\begin{aligned} E^{QR} &= E^{(0)} + \int d1 \cdot \left[\hat{h}^{(2)} \gamma(1|1') \right]_{1'=1} \\ &= E^{(0)} + E_{MV} + E_D + E_{SO} \end{aligned} \quad (4.33)$$

mit der nichtrelativistischen HFS-Energie $E^{(0)}$ (1.54).

Folgende Punkte sind in diesem Zusammenhang erwähnenswert:

- Alle relativistischen Korrekturen in diesem Zusammenhang betreffen die Einteilchen-Operatoren. Es sind Korrekturen, die die Dynamik eines Einteilchensystems beeinflussen, wobei man im Rahmen der HF(S)-Theorie annimmt, daß die Elektronenwechselwirkung über ein zeitunabhängiges externes Potential stattfindet. Es ist daher das System miteinander wechselwirkender Elektronen durch ein hypothetisches System nicht miteinander wechselwirkender Quasi-Elektronen ersetzt worden, das (hoffentlich) Eigenschaften hat, die dem wirklichen System nicht ganz unähnlich sind.
- Der quasi-relativistische Hamiltonoperator \hat{H}^{QR} enthält relativistische Korrekturen erster Ordnung in $(Z\alpha)^2$. Berechnet man hiervon den Erwartungswert in störungstheoretisch erster Ordnung, d.h. $\langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{QR} | \Psi^{(0)} \rangle$, so berechnet man die relativistische Energie in erster Ordnung. Im quasi-relativistischen Schema geht man jedoch einen Schritt weiter und variiert die Orbitale, um (4.33) zu minimieren. Das darf man aber eigentlich nur mit variationell stabilen Hamiltonoperatoren machen wie etwa Douglas-Kroll-Heß, ZORA, etc.. Damit dieses Verfahren nicht in einem Variations-Kollaps endet, muß ein großer Frozen-Core und eine Valenzbasis ohne Basisfunktionen mit rumpfartigen Exponenten verwendet werden. Dies führt dazu, daß die Elektronendichte und die Energie anschließend in undefinierter Weise Korrekturen störungstheoretisch höherer Ordnung bzgl. $\hat{h}^{(2)}$ enthalten, im Wesentlichen aber

¹⁷Es heißt an dieser Stelle $\hat{h}^{(2)}$, wobei die (2) sich auf die Potenz von $Q\alpha$ bezieht, obwohl der störungstheoretische Parameter $Q^2\alpha^2$ lautet und nicht $Q\alpha$. Eine störungstheoretische Näherung 1. Ordnung enthält also Terme bis $O(Q^2\alpha^2)$, bei 2. Ordnung sind Terme bis $O(Q^4\alpha^4)$ enthalten.

durch die Basissatz-Beschränkung auf einen minimalen Satz von $\tilde{\chi}^c$ doch nur von erster Ordnung sind. Auch die Wellenfunktion, die man bei einer solchen Variation erhält, ist im Wesentlichen $\Psi^0 + \Psi^{(2)}$, mit undefinierten Beiträgen höherer Ordnung eben wegen der genannten Basisbeschränkung. Bei Verwendung einer Basis, die auch im Atomrumpfbereich flexibel ist, was bei der interessierenden Fragestellung durchaus wünschenswert ist, bietet sich als Ausweg folgendes Verfahren an, um eine gute Näherung für $\Psi^0 + \Psi^{(2)}$ zu erhalten. Man führt eine nichtrelativistische Rechnung durch mit den nichtrelativistischen Atomrumpfpotentialen V_{core}^0 . So erhält man die nichtrelativistischen Orbitale $\phi_i^{(0)}$ und Orbitalenergien $\varepsilon_i^{(0)}$. Damit berechnet man die relativistischen Größen in erster Ordnung gemäß

$$\phi_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \phi_j^{(0)} \cdot \frac{\langle \phi_j^{(0)} | \hat{h}^{(2)} + V_{\text{eff}}^{\text{core},(2)} - V_{\text{eff}}^{\text{core},(0)} - \varepsilon_i^{(0)} | \phi_i^{(0)} \rangle}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}} ,$$

wie dies analog für die DPT-Methode ausführlich in Abschnitt 2.7.3 beschrieben wurde. Die störungstheoretische Berechnung relativistisch spin-gemittelt erster Ordnung korrigierter Elektronendichten mit Hilfe der DPT wurde von uns in das ADF-Programm implementiert. Die störungstheoretische Berechnung relativistischer Elektronendichten mit dem Pauli-Operator unter Einbeziehung von Spin-Bahn-Effekten wurde von Snijders [114] in einer frühen ADF-Version (zu dieser Zeit AMOL genannt) realisiert.

- Korrekturen störungstheoretisch höherer als erster Ordnung in $\hat{h}^{(2)}$ sind divergent. Z.B. enthält $\hat{h}^{(2)}$ δ -funktionsartige Singularitäten an den Kernorten sowie einen ∇^4 -Term, die hierfür verantwortlich sind. Der exakte Foldy-Wouthuysen-Hamiltonoperator ist nicht singulär (von den „normalen“ Singularitäten, das Coulombpotential betreffend, abgesehen) [72, 93], weshalb also Korrekturen höherer Ordnung im Hamiltonoperator gerade die divergierenden Korrekturen in störungstheoretisch höherer Ordnung in $\hat{h}^{(2)}$ aufheben müssen [74]. Der Pauli-Operator, der hier für ein Variationsverfahren verwendet wird, ist variationell gar *nicht* stabil! Die in dem Programm von Snijders ausgegebenen Energiekorrekturen „zweiter“ Ordnung sind nur wegen der extremen Einschränkung der Basis im Rumpfbereich nicht korrekterweise unendlich.
- Empirische Resultate zeigen, daß die divergierenden Erwartungswerte von $\hat{h}^{(2)}$ durch Verwendung großer Frozen-Cores und eines minimalen Satzes von Rumpff-Orthogonalisierungsfunktionen im Valenzbasissatz in vielen Fällen unter Kontrolle

gehalten werden können. Man erhält dadurch eine relativistisch korrigierte Valenz-Dichte $\rho^{QR} = \rho^{(0)} + \rho^{(2)} + O(Z^4\alpha^4)$, basierend auf der Zustandsfunktion $\Psi^{QR} = \Psi^{(0)} + \Psi^{(2)} + O(Z^4\alpha^4)$, mit deren Hilfe man z.B. doppelte Störungstheorie betreiben kann. Es ist jedoch unsinnig, hierbei über die erste störungstheoretische Ordnung hinauszugehen, da das ganze Rechenverfahren nur (quasi-) erster Ordnung bzgl. der Relativistik ist. Vielfach liefert das variationelle Verfahren jedoch erstaunlich gute Resultate bezüglich Molekülgeometrien und Bindungsenergien, d.h. man erhält offenbar in vielen Fällen durch die genannten Basis-Einschränkungen im Rumpfbereich im Valenzbereich Orbitale, die die exakten relativistischen Valenzorbitale *im Valenzbereich* unerwartet gut approximieren. Problematisch ist die Anwendung dieses Verfahrens aber wegen der genannten Gründe dennoch.

Schreckenbach et al. haben die auf dieser Methode beruhenden relativistischen Energiegradienten unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Energie¹⁸ E_{SO} in ADF programmiert [158]. Aufbauend auf der Arbeit von Versluis [156] wurden die Ableitungen des quasi-relativistischen Energieterms in (4.33), d.h.

$$\partial_{K_A} \int d1 \cdot \left[\hat{h}^{(2)} \gamma(1|1') \right]_{1'=1}$$

in der Basissatzentwicklung (1.58) unter Berücksichtigung der Anwesenheit eines Frozen-Cores sowie der Nicht-Gültigkeit des Hellmann-Feynman-Theorems programmiert. Durch Transformation der Integrale in (4.33) erhalten wir für die relativistischen Energiebeiträge:

$$E_{MV} = -\frac{\alpha^2}{8} \sum_i^{\text{Val. Orbs}} \int d1 \cdot \nabla^2 \phi_i \nabla^2 \phi_i$$

$$E_{Dar} = \frac{\alpha^2}{4} \sum_i^{\text{Val. Orbs}} \int d1 \cdot \left\{ \nabla^2 \phi_i V \phi_i + \sum_{k=x,y,z} \partial_k \phi_i V \partial_k \phi_i \right\}$$

¹⁸Relativistische Rechnungen unter Verwendung des Spin-Bahn-Operators \hat{h}_{SO} sind in ADF zwar möglich, doch wird dieser Teil des Codes nicht offiziell unterstützt, so daß zwar ein SCF-Cyclus ausgeführt werden kann, jedoch das Programm anschließend keine Orbital-Analysen durchführt oder irgendwelche Molekül-Eigenschaften berechnet. Bei der Entwicklung des Gradientenprogrammes wurde daher ebenfalls auf die Einbeziehung dieses Terms verzichtet. Das Argument in [158] war, daß E_{SO} in erster Ordnung in (Z^2/c^2) für *closed-shell*-Moleküle verschwindet, so daß die quasi-relativistischen Gradienten eben auch nur für solche Moleküle verwendet werden sollen.

Man erhält unter Anwendung der Translations-Invarianz-Formel¹⁹ (4.26) für die Beiträge zum Gradienten [158]:

$$\partial_{K_A} E_{MV} = -\frac{\alpha^2}{8} \sum_i^{\text{Val. Orbs.}} \int d1 \cdot \left\{ (\partial_{K_A} \nabla^2 \phi_i^A) \nabla^2 \phi_i - \sum_B (\partial_{K_B} \nabla^2 \phi_i^B) \nabla^2 \phi_i^A \right\} \quad (4.34a)$$

$$\begin{aligned} \partial_{K_A} E_D = & \frac{\alpha^2}{4} \sum_i^{\text{Val. Orbs.}} \int d1 \cdot \left\{ (\partial_{K_A} \nabla^2 \phi_i^A) V \phi_i + \nabla^2 \phi_i V(1) (\partial_{K_A} \phi_i) \right. \\ & - \sum_B (\partial_{K_B} \nabla^2 \phi_i^B) V^A \phi_i - \nabla^2 \phi_i V^A \sum_B (\partial_{K_B} \phi_i^B) \\ & + 2 \sum_{k=x,y,z} (\partial_{K_A} \partial_k \phi_i^A) V (\partial_k \phi_i) \\ & \left. - 2 \sum_{k=x,y,z} \sum_B (\partial_{K_B} \partial_k \phi_i^B) V^A (\partial_k \phi_i) \right\} \end{aligned} \quad (4.34b)$$

In der letzten Gleichung gilt

$$\begin{aligned} V &= V_{\text{nuc}} + V_{\text{core}} \\ &= \sum_A V_{\text{nuc}}^A + V_{\text{core}}^A \\ &= \sum_A V^A \end{aligned}$$

Wie Ziegler et al. gezeigt haben, ist der Beitrag des Potentials der Valenzdichte zu E_{DAR} vernachlässigbar [152]. Durch die Vorarbeiten von Versluis [156] konnten diese Beiträge zum Energiegradienten ohne weitere Modifikationen programmiert werden.

Wie in Abschnitt 4.8.2 schon erwähnt wurde, gibt es hier 2 Aspekte zu berücksichtigen: 1) die explizite Abhängigkeit der Energie von den Kernkoordinaten — dies ergibt hier die direkten Korrekturen, 2a) eine implizite Abhängigkeit der Energie von den Kernkoordinaten über die Orbitale und — 2b) bei Frozen Core — von den Core-Orthogonalisierungskoeffizienten, wobei der Term 2a) für den Fall einer exakten HFS-Zustandsfunktion verschwindet. Diese impliziten Abhängigkeiten mußten schon bei der Berechnung der nichtrelativistischen Gradienten berücksichtigt werden und enthalten daher bei Verwendung der

¹⁹Man muß dies daher auch bei der Aufteilung der Integrale in Beiträge aus verschiedenen Raumbereichen bedenken, da u.U. so andere Raumbereiche betont werden als in der ursprünglichen Schreibweise der Gradientenformel. Die partielle Integration verändert ebenfalls die Gewichtung einzelner Raumbereiche!

quasi-relativistischen Orbitale auch die durch die Relativistik verursachten Beiträge. Unsere Rechnungen an verschiedenen goldhaltigen Verbindungen haben gezeigt, daß die hier erwähnten direkten Beiträge der relativistischen Operatoren zum Energiegradienten vergleichsweise klein sind. Dabei gilt es zu berücksichtigen, daß man den Gradienten innerhalb einer relativistischen Variationsrechnung mit den relativistischen Orbitalen und nicht durch Ableitung der Störenergie erster Ordnung berechnet. Der Hauptteil des relativistischen Gradienten stammt so von den Ableitungen der Erwartungswerte der nichtrelativistischen Operatoren mit der relativistischen Wellenfunktion nach den Kernkoordinaten sowie den implizit über die Wellenfunktion verursachten Gradientenanteilen der Erwartungswerte der relativistischen Operatoren, die sich im ADF-Code nicht ohne weiteres abtrennen lassen. Da bei einer relativistischen Geometrieoptimierung nach Nulldurchgängen der Gradienten gesucht wird, sind natürlich die (obschon kleinen) direkten Beiträge nicht vernachlässigbar.

Kapitel 5

Nichtrelativistische Hellmann-Feynman-Kräfte und Energiegradienten leichter zweiatomiger Moleküle

5.1 Kapitelübersicht

- Für nicht allzu schwere Atome lassen sich mit auch in Kernnähe stark polarisierten atomzentrierten Basissätzen recht genaue Hellmann-Feynman-Kräfte berechnen. Standard-Basissätze guter Qualität sind für HeFe-Kraftrechnungen völlig ungeeignet (Abschnitt 5.3.4).
- Der durch die implizite Abhängigkeit der Valenz-MOs von den Frozen-Core-Positionen verursachte Kraft-Fehler bei Frozen-Core-Rechnungen ist im Vergleich mit der Gesamtkraft nicht vernachlässigbar (Abschnitt 5.3.4).
- Die in ADF implementierten exakten Energiegradienten sind hinsichtlich ihrer lokalen Beiträge absolut nicht vergleichbar mit HeFe-Kräften. Die resultierenden Bilder sind erheblich einfacher strukturiert als die der HeFe-Kräfte, erlauben aber wegen undurchsichtiger Eliminierung eines Teils der zu Null aufintegrierenden Anteile in $\partial_R E$ nur mit Einschränkungen eine einfache Interpretation. Der Frozen-Core erzeugt ein typisches Vorzeichenmuster im Bereich der Kerne. (Abschnitt 5.4.3).

- Die räumlichen Beiträge zur HeFe-Kraft spiegeln die Topologie der Elektronen(differenz)dichte wieder. Entgegen früheren Aussagen in der Literatur stammt die HeFe-Kraft nicht ausschließlich aus der unmittelbaren Nachbarschaft der Kerne. Andererseits hat die Bindungsladung einen merklich kleineren Anteil an der chemischen Anziehungskraft, als Lehrbücher teils behaupten (Abschnitt 5.5).
- Kraft-Änderungen finden zu etwa gleichen Teilen im Rumpf- und Valenzbereich statt (Abschnitt 5.5).
- Entgegengesetzt gerichtete Polarisierungen der Elektronendichte im Bereich aufeinanderfolgender Rumpfschalen erzeugen abwechselnd sehr große positive und negative Kraft-Beiträge, die sich zum größten Teil kompensieren (Abschnitt 5.4.2 und 5.5).
- Die Rumpf-Polarisierung ist sowohl im Allelektronen- als auch im Frozen-Core-Bild von vergleichbarer Größe und kann in letzterem Bild auf die kernnahen Anteile der polarisierten Valenzorbitale zurückgeführt werden. Im Allelektronenbild ist eine entsprechende Interpretation möglich (Abschnitt 5.4.2).

5.2 Einleitung

In Kapitel 4 haben wir die Gleichungen zur Berechnung von Hellmann-Feynman- (**HeFe**-) Kräften vorgestellt und die damit assoziierte Problematik nicht-exakter Elektronendichten angesprochen. Die Möglichkeit zur Erweiterung von atomzentrierten Standard-Basissätzen mit Polarisationsfunktionen, mit denen das HeFe-Theorem in guter Näherung erfüllt wird, haben wir bei einigen leichteren zweiatomigen Molekülen mit H, Li, N, F, Cl angewendet und die Berechnung von HeFe-Kräften nach Gl. (4.3) in ADF implementiert. Es zeigt sich, daß man für Atome mit s- und p-Schalen *schon auf qualitativem Niveau* d- und f-Funktionen zur Dichtepolarisation in den Basissätzen braucht, bei Atomen mit d- und f-Schalen wären mindestens g- und h-Funktionen in der Basis nötig, weshalb diese Möglichkeit bei vielen quantenchemischen Programmen wie auch ADF auf Moleküle mit Elementen der 1. bis 3. Periode beschränkt bleibt, da die Verwendung von Basisfunktionen mit $l > 3$ dort nicht vorgesehen ist. Insbesondere ist die Verwendung von Polarisationsfunktionen im Atomrumpf wichtig, was die so erzeugten Basissätze ziemlich aufbläht. Obwohl Core-d-AOs selbst nicht direkt zur Kraft beitragen, sind sie für die richtige Core-p-AO-Zumischung mitbestimmend. Zur Bestimmung halbwegs genauer HeFe-Kräfte ist die Verwendung der

Frozen-Core Näherung nicht ohne weiteres möglich bzw. würde die Einbeziehung von Zusatztermen erfordern, die zum einen das Bild wieder verändern, zum anderen aber auch nur bei (quasi- oder störungstheoretisch erster Ordnung) relativistischen Rechnungen mit schweren Atomen wirklich nötig wären, wo die Basissätze in ADF prinzipiell nicht ausreichend groß für die Berechnung von HeFe-Kräften gemacht werden können.

Wir haben für dieses Kapitel zwei Beispiele, N_2 und HCl , ausgewählt und umfangreichere All-Elektronen und Frozen-Core-Rechnungen mit den erwähnten stark polarisierten Basissätzen durchgeführt, um die HeFe-Kräfte zunächst im nichtrelativistischen Fall an diesen Beispielen im Detail zu studieren.

In ADF ist die Möglichkeit vorgesehen, sogenannte exakte (analytische) Energiegradienten, Gl. (4.31), durch numerische Integration zu berechnen. Wir haben in dem Gradientenprogramm einige Änderungen vorgenommen, die es erlauben, die Gradienten und ihre Teilbeiträge analog den HeFe-Kräften als Funktion im dreidimensionalen Raum darzustellen, um so einen Vergleich zwischen diesen beiden Kraftrechnungen zu ermöglichen. Diese unterschiedlichen Bilder sind erwartungsgemäß nicht direkt miteinander vergleichbar.

5.3 Allgemeine Vorbemerkungen

5.3.1 Zu den Arbeiten anderer Autoren

Im Jahr 1985 wurden von Spackman und Maslen für N_2 und F_2 Berlin-Diagramme (vgl. Abb. 4.2 auf Seite 171) und berechnete Elektronendifferenzdichten für den Gleichgewichtsabstand dieser Moleküle diskutiert und daraus einige allgemeine Aussagen über Elektronendichte und chemische Bindung geschlußfolgert [142]. Das Interesse an Berlins Theorem und HeFe-Kräften im Zusammenhang mit der chemischen Bindung und deren Diskussion mit Hilfe von berechneten (oder auch experimentellen, s.z.B. [159]) Elektronendichten und Differenzdichten hatte gegen Ende der 70er Jahre stark zugenommen und bis Anfang der 80er Jahre eine große Zahl an Publikationen hervorgerufen. In [160] finden sich z.B. eine ganze Reihe von Übersichtsartikeln zu diesem Thema unter dem Titel „*The Force Concept in Chemistry*“. Der Artikel von Spackman und Maslen, der — vermutlich inspiriert durch ein vermehrtes Auftreten von auf experimentellen Differenzdichten beruhenden Bindungsanalysen — in einer kristallographischen Zeitschrift erschienen ist, kann so als eine Art nachträglich abschließende und zusammenfassende Arbeit aufgefaßt werden, die noch einmal die wichtigsten Erkenntnisse bezüglich Elektronen(differenz)dichten und HeFe-Kräften hervorhebt. Sie zielt im Wesentlichen auf zwei Punkte ab:

- Zum einen wird die Rolle der Differenzdichte in Bezug auf intramolekulare HeFe-Kräfte qualitativ diskutiert. Viele Autoren hatten auf der Basis von Berlins Theorem einen Anstieg der Elektronendichte in Bindungsmittle (**positive Bindungsladung=positive Differenzdichte in Bindungsmittle**) bei der Molekülbildung als essentiell für die Bindungsbildung angesehen und die Differenzdichte des H₂-Moleküls als vermeintlichen Prototypen für die chemische Bindung als Beleg herangezogen. Zum einen ist allerdings, wie die Autoren mit Hinweis auf diverse Literaturstellen vermerken, die chemische Bindung im H₂ als eher untypisch anzusehen (vor allem, da keine Rumpf-Orbitale vorhanden sind, auf denen die Valenz-MO's orthogonalisiert werden müssen), zum anderen sagt Berlins Theorem lediglich aus, daß überhaupt Elektronendichte in den elektrostatisch anziehenden Bereichen vorhanden sein muß, um die Kerne zu binden, wobei nach (4.9) die promolekulare Ladungsverteilung gerade nicht ausreicht, um die Bindung vollständig herbeizuführen. Durch Kombination von (4.4) mit (4.6) erhalten wir für die Kern-Elektron-Anziehung

$$F_{AB}^{\text{el}} = \int d\mathbf{l} \cdot \hat{F}^{\text{el}} \cdot [\rho^{\text{pro}} + \Delta\rho] \quad (5.1)$$

mit

$$\hat{F}^{\text{el}} = - \left(\eta \frac{Q_A \cos \vartheta_A}{r_A^2} + (1 - \eta) \frac{Q_B \cos \vartheta_B}{r_B^2} \right)$$

Zur Definition der Abstände und Winkel vgl. Abb. 4.1 auf Seite 163. Eine im Vergleich zum Promolekül ausreichend starke Bindung kann auf zwei Arten herbeigeführt werden: a) durch positive Differenzdichte in einem elektrostatisch anziehenden Bereich oder b) durch negative Differenzdichte in einem abstoßenden Bereich. Da die Differenzdichte nicht überall positiv sein kann, muß man stets beide Vorzeichen diskutieren, wobei es durchaus vorkommen mag, daß die Summe aus positiver Differenzdichte in kernnahen stark anziehenden Bereichen und negativer Elektronendichte in abstoßenden Bereichen eine (unerwartete) negative Bindungsladung überkompensiert, wie dies beim F₂ der Fall zu sein scheint. Hierbei hängt die Gestalt der Differenzdichte allerdings auch stark davon ab, ob man das Promolekül aus sphärischen oder nicht-sphärischen („Valenz-Zustands-“) Atomen aufbaut [141, 146, 161, 162]. Maslen und Spackman verwendeten sphärische Atome für die Beschreibung des Promoleküls. Beim N₂ und F₂ (und allen weiteren homonuklearen zweiatomigen Molekülen der 2. Periode) ist eine d-artige Differenzdichte um die Kerne herum charakteristisch, die im Fall des N₂ auf der Bindungsachse (d.h. auch in der Bindungsmittle) positiv und in

einem torusförmigen Bereich senkrecht zur Bindungsachse negativ ist. Beim F_2 sind die Dichteverhältnisse in Kernnähe annähernd umgekehrt. Die sehr großen d-artigen Differenzdichtewerte entsprechen nach [145] im Wesentlichen der Umorientierung des sphärischen Halogen-Atoms zum nichtsphärischen Atom, das anschließend die Bindung eingeht. Das Verhalten der Differenzdichte in Bindungsmittte hängt ebenfalls sehr vom verwendeten Promolekül ab. Vgl hierzu Abb. 5.1 auf der nächsten Seite.

- Eine zentrale Rolle in Spackman und Maslens Artikel nimmt die Diskussion der Herkunft der HeFe-Kräfte aus unterschiedlichen Raumbereichen ein. Sie unterscheiden im Englischen die energetischen („bonding“) Effekte von den Kräften („binding“ effects). Bezüglich letzterer werden folgende Aussagen getroffen:

- „*The effect on binding is large only for features close to the nuclei. [...] Moreover, despite the fact that the region between the nuclei [...] is clearly binding, it contributes little to the force on the nuclei, [...] resulting from the r^{-2} dependence [... des Integranden in (5.1)].*”
- „*Is is clear from the analyses on N_2 [...] that major sources of binding are large sharp changes in density close to the nuclei. The deformation density in the centre of the bond, or far beyond the nuclei, plays little or no role in binding the nuclei.*”
- „*It is important to emphasize that, in both cases, the only substantial contributions to the overall binding come from regions along the internuclear axis and within $\sim 0.4\text{\AA}$ of the nuclei.*”
- Allerdings: „*An accurate integration of the maps [...] is difficult [for the authors] because of the rapid changes in $f\Delta\rho$ close to the nuclei, resulting from the r^{-2} dependence of f . An estimate of the reliability of the $f\Delta\rho$ maps [...] can be obtained by **visual inspection** [...]*“ ($f\Delta\rho$ meint in Spackman und Maslens Artikel die Funktion $\hat{F}^{\text{el}}\Delta\rho$, Gl. (5.1), mit der Wahl $\eta = 1/2$).

D.h. obwohl die Autoren nicht in der Lage waren, aus den gezeigten Elektronendichten die korrekten HeFe-Kräfte, sei es wegen eines unzureichenden Gitters, sei es wegen zu ungenauer Elektronendichten, durch Integration zu berechnen, werden hier explizite Aussagen bezüglich der Herkunft der Hauptbeiträge zum HeFe-Kern-Elektron-Anziehungsintegral gemacht, die mit Hilfe der $1/r^2$ -Abhängigkeit des Betrages von \hat{F}^{el} vom Kernabstand begründet werden. Die Tatsache, daß Vorzeichenwechsel in $\Delta\rho$

und \hat{F}^{el} dazu führen können, daß sich große positive und negative Kraft-Beiträge vor und hinter den Kernen gegenseitig wegheben können, bleibt völlig unerwähnt. Die starken Vorzeichenwechsel der Funktion $\hat{F}^{\text{el}}\Delta\rho$ in Kernnähe machen es nach unserer Einschätzung nahezu unmöglich, aus einer Graphik *visuell* abzuschätzen, wieviel der

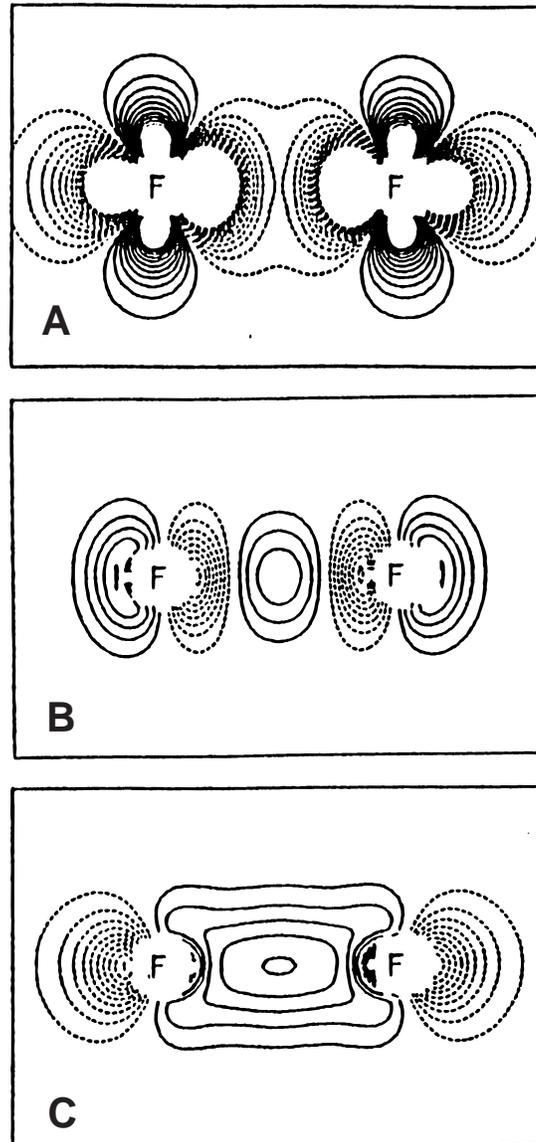


Abbildung 5.1: Molekulare Elektronendifferenzdichten bei F_2 für unterschiedliche Promoleküle (nach [146] zurückgehend auf Kunze & Hall, J.Am.Chem.Soc. **108**, 5122). **A:** sphärische atomare Dichten, **B:** orientierte Atome: Molekülachse in z-Richtung, Atome in $2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$ -Konfiguration, **C:** orientierte, hybridisierte Atome.

kernnahe Bereich tatsächlich zum Integral beiträgt oder ob nun positive oder negative Anteile überwiegen. Vor diesem Hintergrund ist es interessant festzustellen, daß Spackman und Maslen mit ihren Spekulationen gar nicht so falsch lagen, wie wir im Folgenden noch sehen werden. Hierbei wollen wir neben N_2 noch HCl für eine detaillierte Kraft-Analyse heranziehen. Zum einen wird in [142] N_2 und F_2 bezüglich der HeFe-Kräfte ein prinzipiell ähnliches Verhalten bescheinigt (nämlich die alleinige Herkunft anziehender Differenzdichteeffekte aus dem kernnahen Bereich), zum anderen wollen wir das Verhalten der kernnahen Kraftbeiträge in Gegenwart oder Abwesenheit mehrerer Rumpfschalen untersuchen, weshalb sich die zusätzliche Untersuchung von HCl anbietet.

5.3.2 Details zur Auswertung der Kraft-Integrale

Zur Analyse von Kraft-Beiträgen aus unterschiedlichen Raumbereichen im Molekül können die auftretenden Integrale bei numerischer Integration als Teilintegrale über zusammenhängende Raumbereiche in einfacher Weise aufgespalten werden. Hierzu ist es lediglich vonnöten, die Integrationspunkte mit ihren Gewichtungsfaktoren w nach Raumbereichen zu klassifizieren. Wir untersuchen also

$$\int d\vec{r} \cdot f(\vec{r}) \approx \sum_B^{\text{Bereiche}} \sum_{k_B} w(\vec{r}_{k_B}) \cdot f(\vec{r}_{k_B}) \quad .$$

Insofern das numerische Gitter genügend fein gewählt wurde, sollten sich die Rand-Abbrucheffekte in erträglichen Grenzen halten.

Zur Analyse der Kräfte verwenden wir 3 verschiedene Typen von Gittern, deren Verwendung innerhalb einer ADF-Rechnung durch eine geeignete Erweiterung der für die Punktgenerierung zuständigen ADF-Routinen zugänglich gemacht wurde. Wichtig ist hierbei, daß die Molekülrechnung in jedem Fall mit Hilfe des energetisch optimal an das Problem angepaßten TeVelde'schen Gitters erfolgt [155], so daß die Qualität der Molekül-Energieberechnung nicht durch die Wahl des von uns gewählten Zusatzgitters beeinflusst wird. Ein weiterer Vorteil ist, daß wir in Rechnungen bei verschiedenen Kernabständen jeweils das gleiche Zusatzgitter angeben können. So gelangen wir z.B. zu einer Darstellung von numerischen Ableitungen der untersuchten Funktionen nach dem Kernabstand, indem zwei Rechnungen bei etwas unterschiedlichem Kernabstand jeweils mit dem gleichen Zusatzgitter durchgeführt werden. Weiterhin ist es möglich, Gitter auszuwählen, die für die Molekülrechnung selbst ungeeignet wären, für eine spätere Auswertung der Integrale oder

für die Anfertigung von Höhenliniendiagrammen o.ä. aber von Vorteil sind. Es stehen per Input-Direktive („EXTRAPOINTS“) folgende Zusatzgitter für die Analyse zur Auswahl:

1. Auf einem bestimmten Atom zentrierte radiale Gitter. Üblicherweise wählt man die Punkte so, daß ihre Anzahl radial auf einem logarithmischen Maßstab etwa gleichmäßig verteilt ist. Auf einem solchen Gitter kann die untersuchte Funktion z.B. über Kugelschalen radial aufintegriert werden, d.h. man untersucht $\int_0^{r_0} dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \cdot f(r, \theta, \phi)$ und trägt das Ergebnis gegen r_0 auf. Wir wollen diese Form von Gitter im Folgenden mit „**Radialgitter**“ bezeichnen.
2. Mehrzentrige Gitter, die um jedes definierte Zentrum ein Radialgitter wie unter Punkt 1. darstellen. Man kann z.B. innerhalb der Rumpfschalenbereiche der einzelnen Atome und anderer selbstdefinierter Gebiete Teilintegrale berechnen. In Abb. 5.17 auf Seite 242 sind solche Gitter abgebildet. Die Radialgitter aus Punkt 1. sind ein einzentriger Spezialfall hiervon. Dieser Gittertyp war in einer alten Version des ADF-Programms verfügbar und wurde von uns an die aktuelle ADF-Version angepaßt. Wir nennen diese mehrzentrigen Gitter hier in Anlehnung an die Namensgebung im ADF-Programm nach dem Autor des Codes „**Boerrigter**“-Gitter. Das numerische Integrationsverfahren mit diesem und mit dem TeVelde-Gitter wurde ausführlich in [163] beschrieben. Bei der Boerrigter-Methode wird der Raum in Kugelschalen mit festgelegten Zentren (z.B. Kernpositionen oder Bindungsbereich) zerlegt und innerhalb dieser Kugelschalen in sphärischen Polarkoordinaten integriert. Dabei müssen Zahl und Ort der Kugelschalen sowie die Zahl der Punkte in ihnen vom Programm-benutzer für jede Rechnung selbst festgelegt werden, was für unerfahrene Benutzer problematisch ist, da die Qualität der numerischen Integration für das Ergebnis der ADF-Rechnung ein entscheidender Faktor ist. Seit der ADF-Version 2 kann dieses Gitter nicht mehr bei Rechnungen verwendet werden und der entsprechende Programmcode wurde zugunsten des TeVelde'schen Integrationsgitters, welches bei einem Bruchteil von Integrationspunkten im Vergleich zum Boerrigter-Gitter für die in der ADF-Rechnung erforderlichen Integrale eine wesentlich höhere Genauigkeit liefert und zudem vollautomatisch erzeugt wird, aus ADF entfernt. Für unsere Zwecke hat das TeVelde-Gitter allerdings den Nachteil, daß es nicht in einfacher Weise möglich ist, etwa einen Bindungsbereich zu selektieren und das Gitter in chemisch sinnvolle Bereiche zu zergliedern. Dies ist bei dem Boerrigter-Gitter bequem möglich.
3. Äquidistante 2-dimensionale cartesische (**reguläre**) Gitter. Sie sind bei molekula-

ren Problemen ungeeignet zur Integration, erlauben aber eine qualitativ höherwertige graphische Darstellung der untersuchten Funktion mit Hilfe gängiger Höhenlinien-Graphiksoftware. Die Höhenliniengraphiken in dieser Arbeit beruhen zum großen Teil auf der Verwendung dieses Typs von Zusatzgitter in ADF-Rechnungen. Passend zum ADF-Programm haben wir eine Software erstellt, die es auf sehr bequeme Weise möglich macht, auf 2- und 3-dimensionalen Gittern z.B. MOs oder Elektronendichten, als Höhenlinien- bzw. Isoflächen-Diagramme darzustellen. Das Programm steht auf der Webpage der Arbeitsgruppe unter <http://www.tc.chemie.uni-siegen.de/jochen.html> in kompilierter Form für IBM AIX 4.x sowie Linux 2.x zum Download zur Verfügung. Dieses Programm wurde auch zur Visualisierung von Kräften und Energiedichten in dieser Arbeit verwendet.

Für alle quantenchemischen Molekülrechnungen in diesem Kapitel wurde das ADF-Programm verwendet. Dabei kam das VWN/Becke88/Perdew86-„Dichtefunktional“ zum Einsatz. Die (zweidimensionalen) TeVelde-Gitter für die numerische Integration umfaßten für N₂ und HCl jeweils etwa 1000 - 1200 Punkte ¹. Eine höhere Genauigkeit der Kräfte durch Verwendung eines noch feineren Integrationsgitters läßt sich nicht ohne eine weitere Vergrößerung der Basissätze erreichen, was wegen numerischer Ungenauigkeiten zu quasi linearer Abhängigkeit der Basis führt. Dies ergibt nach unseren Tests auf den verwendeten Rechnern keine weiter verbesserten Ergebnisse auf Grund zunehmender numerischer Instabilität der Rechnungen, etwa weil die Überlappmatrix der Basisfunktionen praktisch singular wird. Die Anwendung der sogenannten „singular value decomposition“ (SVD), bei der solche Linearkombinationen von Basisfunktionen, die zu Eigenwerten der Überlappmatrix nahe Null gehören, in der Rechnung ausgesondert werden, hat bei Testrechnungen die Genauigkeit der Kräfte ebenfalls nicht merklich erhöht (wohl aber bei noch etwas schwe-

¹Durch Wahl des ADF-Inputparameters *INTEGRATION=6.0* oder größer bei single-point-Rechnungen. Dies ist ein vergleichsweise großer Wert. Im ADF-Manual wird für Geometrieoptimierungen ein Wert von 4.0 - 4.5, für Frequenzberechnungen etwa 6.0 empfohlen. *INTEGRATION* kontrolliert die Qualität des Gitters an Hand von Integralen mit Testfunktionen, die in Abhängigkeit von der gewählten Basis kreiert werden, und entspricht grob der Anzahl signifikanter Stellen bei typischen molekularen Integralen. Zur Illustration: Eine Erhöhung des Integrationsparameters von 3.0 auf 4.0 verdoppelt etwa die Zahl der Gitterpunkte. Da die Zahl der Punkte in unmittelbarer Kernnähe wegen der Test-Integrale ebenfalls von der Wahl der Basis abhängt, kann durch die Angabe vergleichsweise großer Exponenten ($\gg Q$) in Kernnähe ein feines Integrationsgitter erzwungen werden. Wir haben dies bei der Berechnung der HeFe-Kräfte ausgenutzt.

renen Atomen, etwa Cu, erst ermöglicht). Daher ist die in Kapitel 4 beschriebene hier verwendete Methode zur Optimierung von Basissätzen im Hinblick auf das HeFe-Theorem in der Praxis auf Systeme mit nicht allzu schweren Atomen beschränkt. Die Beschränkung von Basissätzen auf s-,p-,d-, und f-Funktionen in ADF (und vielen anderen quantenchemischen Programmen) bedeutet eine weitere Einschränkung, so daß Moleküle mit Atomen $Q \approx 20$ auf diese Weise mit dem ADF-Programm untersucht werden können ².

5.3.3 Zur Einbeziehung der Kern-Kern-Abstoßung in die Kraftberechnung

Sowohl das Kern-Elektron-Anziehungsintegral als auch die Kern-Kern-Abstoßung sind im Vergleich mit den auftretenden Kräften bei kleinen Auslenkungen der Kerne aus der Gleichgewichtsgeometrie riesig, heben sich aber wegen ihres entgegengesetzten Vorzeichens praktisch auf. Um nicht sehr große, aber triviale Kraft-Anteile zu untersuchen, sollte eine Analyse von räumlichen Beiträgen zur HeFe-Kraft daher die Kern-Kern-Abstoßung mit einschließen, wie dies in Gl. (4.4) schon geschrieben wurde.

Die sich aus der SG ergebende räumliche Gewichtung der Kern-Kern-Abstoßungskraft ist

$$\frac{Q_A Q_B}{R_{AB}^2} \cdot \frac{\rho(\vec{r})}{N}.$$

In diesen Ausdruck muß die η -Eichung der HeFe-Kern-Elektron-Anziehung für Analyse- und Erklärungszwecke sinnvoll eingebaut werden, etwa

$$\frac{\rho}{N} = \eta \frac{\rho_B}{N_B} + (1 - \eta) \frac{\rho_A}{N_A}$$

bei neutralen Molekülen mit i.d.R. neutralen Bruchstücken mit $N_B = Q_B$, $N_A = Q_A$. Dabei ist ρ so in $\rho_A + \rho_B$ aufzuspalten, daß

$$\int d1 \cdot \rho_A(1) = Q_A = N_A$$

etc.. Die einfachste Möglichkeit dazu ist die promolekulare Wahl von ρ_A , ρ_B . Zwei Gründe sprechen für eine Gewichtung von F^{nuc} mit promolekularen Dichten: Zum einen impliziert

²Testweise Rechnungen mit off-center Funktionen zur Polarisierung von f-Schalen sind leider bezüglich der Kraftberechnung nicht zufriedenstellend verlaufen. Die Anwendung der SVD konnte beim CuH noch zufriedenstellende HeFe-Kräfte liefern, allerdings mit einem Fehler behaftet, der vergleichbar oder größer als die hier noch relativ kleinen relativistischen Kraftkorrekturen ist.

die Aussage, daß die promolekulare HeFe-Kraft immer etwas abstoßend ist und daß die Differenzdichte den wesentlichen Anteil an der Bindung ausmacht, daß die Kernabstoßung voll promolekular ist. Zum anderen wird nach Gl. (4.3) bei großen Kernabständen, wo $\rho \approx \rho_A + \rho_B$, der stark anziehende Kraft-Beitrag von ρ_B in F_A^{el} dort (in der Umgebung von B) durch die Kern-Kern-Abstoßung kompensiert, während ρ^A und vernünftigerweise auch die Kern-Kern-Abstoßung um A herum keine Kraftbeiträge liefert. Wir verwenden daher ρ_B/N_B des Promoleküls in

$$F_A^{\text{nuc}} = \frac{Q_A Q_B}{R_{AB}^2} = \frac{Q_A}{R_{AB}^2} \int d1 \cdot \rho_B(1) \quad (5.2)$$

für die Gewichtung der Kern-Kern-Abstoßung in F_A . Für F_{AB} kann (5.2) ebenfalls mit einem Eichparameter versehen werden, d.h.

$$F_{AB}^{\text{nuc}} = \frac{Q_A Q_B}{R_{AB}^2} = \frac{1}{R_{AB}^2} \int d1 \cdot [\eta Q_A \rho_B(1) + (1 - \eta) Q_B \rho_A(1)] \quad . \quad (5.3)$$

Der physikalisch signifikante Gesamtwert des Integrals wird hierdurch selbstverständlich nicht beeinflusst, F_A^{nuc} nach (5.2) kompensiert aber um Kern B die „trivialen“, im wesentlichen promolekularen großen Beiträge zu F_A^{el} durch ρ_B . Im Folgenden wird daher bei der Auswertung räumlicher Beiträge zur HeFe-Kraft durch Integration auf einem radialen Gitter um A herum die Funktion

$$F_A(r_0) = -Q_A \int_{r_A=0}^{r_0} d\vec{r}_A \cdot \frac{\cos \vartheta_A}{r_A^2} \rho(\vec{r}_A) + \frac{Q_A}{R_{AB}^2} \int_{r_a=0}^{r_0} d\vec{r}_A \cdot \rho_B(\vec{r}_A) \quad (5.4)$$

ausgewertet werden. Negative Kräfte entsprechen dabei wie vereinbart einer Anziehung, positive Kräfte einer Abstoßung.

5.3.4 Basissätze für die Berechnung von Hellmann-Feynman-Kräften

In Abb. 5.2 auf Seite 216 sind mit ADF berechnete Bindungsenergien und HeFe-Kräfte für Allelektronenrechnungen von HCl gegen den Kernabstand R aufgetragen. Erst eine ausreichende Berücksichtigung von Valenz- und vor allem Rumpfpolarisation ermöglicht eine Berechnung von HeFe-Kräften mit zufriedenstellender Genauigkeit. In Tabelle 5.1 auf Seite 215 sind die in diesem Kapitel verwendeten Basissätze für HeFe-Kraftrechnungen angegeben. Dabei ist es bei ADF-Rechnungen unbedingt nötig, zusätzlich noch Basisfunktionen mit Exponenten $\gg Q$ zu verwenden. Zum einen werden dadurch Ableitungsfunktionen der Basis simuliert, die nicht im Basissatz angegeben werden können, wie z.B.

„1p” $\sim 2p/r$, zum anderen wird damit die Generierung von Integrationspunkten mit dem TeVelde-Code [155] in unmittelbarer Kernnähe erzwungen, was normalerweise auch durch die Wahl großer Integrations-Parameter nicht möglich ist. Wichtig bei der Wahl der Basis ist, daß sie flexibel genug ist, auch über einen größeren Kernabstandsbereich zuverlässige Kraftberechnungen zu ermöglichen, und nicht nur bei einem bestimmten R .

Auffällig in Abb. 5.2 auf Seite 216 ist, daß die HeFe-Kraftrechnung am HCl mit einer dafür optimierten Basis am H für die HeFe-Kraft F_H sehr genau dem Energiegradienten entspricht, auch wenn die Dichte um den Cl-Kern augenfällig in einer Standardbasis nicht sehr genau dargestellt werden kann. Dies ist hier an der völlig falschen HeFe-Kraft F_{Cl} ersichtlich ist, die mit der ADF-Basis IV ausgerechnet werden kann. Daß F_H trotzdem einen sinnvollen Wert ergibt, liegt am $1/r_A^2$ -Term im Integranden von (5.1), der in unmittelbarer Nähe des betrachteten Kerns kleinste Dichtefehler stark gewichtet, umgekehrt aber Dichtefehler in der Nähe der weiter entfernten Nachbarerne quasi unterdrückt. Für Moleküle mit schweren und sehr leichten Atomen (speziell Hydride) sollte es daher möglich sein, die HeFe-Kraft des leichten Kerns recht genau auszurechnen, so daß dieser als „Sonde” für Kraftstudien in solchen Molekülen dienen kann. Dabei sind kleine Dichteänderungen in der Nähe des schweren Nachbaratoms irrelevant, wohl aber z.B. die z.T. drastischen Dichteänderungen im Rumpf- und Valenzbereich durch relativistische Effekte bei schweren Atomen. Wir kommen auf diesen Punkt in Kapitel 6 noch zurück. Mit einer auch im Rumpfbereich stark polarisierten Basis für Cl erhält man auch für F_{Cl} sinnvolle Resultate.

In Abb. 5.3 auf Seite 217 haben wir die elektronischen Kraftbeiträge beim HCl für eine Frozen-Core-Rechnung gegen den Kernabstand aufgetragen. Zur Bedeutung der einzelnen Terme vgl. Abschnitt 4.7. Die Basis beim Cl ist im Prinzip die gleiche wie in Tab. 5.1 auf der nächsten Seite, so daß ein direkter Vergleich mit den Allelektronenrechnungen möglich ist. Wir stellen zunächst fest, daß wegen der gegenüber der vollen Kernabstoßung reduzierten effektiven Rumpf-Rumpf-Abstoßung die gesamt-elektronischen Anteile der Gesamtkraft um einen entsprechenden Faktor kleiner sind als bei der Allelektronenrechnung. Der Beitrag von $\langle -\partial_R V_{\text{eff}}^{\text{core}} \rangle$ ist dabei aber von entgegengesetztem Vorzeichen wie der HeFe-Term der Valenzdichte und kompensiert in diesem gerade einen Anteil der Größe $(Q - Q_A^{\text{eff}})/R^2$, so daß hier ebenfalls wieder große Beiträge entgegengesetzten Vorzeichens mit hoher Genauigkeit bekannt sein müssen, um die Gesamtkraft zufriedenstellend genau zu berechnen. Der Gesamt-Kraftfehler ist bei der gewählten Basisgröße, die ja sogar für Allelektronenrechnungen brauchbar ist, insgesamt nicht vernachlässigbar. Die Genauigkeit der Frozen-Core-Kraftrechnung erreicht bei weitem nicht die der Allelektronenrechnung.

Tabelle 5.1 Slater-Basissätze für H, Li, N, F und Cl, die mit ADF zur Berechnung von Hellmann-Feynman-Kräften in diesem und im nächsten Kapitel verwendet wurden. In der ersten Spalte der Tabelle ist der Typ der Basisfunktion angegeben, unter H, Li, etc. die verwendeten Exponenten.

	H	Li	N	F	Cl
1s	3.00	4.24	8.47	15.00	20.3
	1.58	2.26	5.90	10.88	15.3
	0.92			7.70	
	0.69				
2s		2.36	5.15	3.24	6.25
		0.68	2.50	1.94	4.45
		0.46	1.50	0.74	
2p	3.00	4.24	8.74	15.00	20.3
	2.00	2.26	5.90	10.88	15.3
	1.25	0.61		7.70	
	0.92			4.54	
	0.69			2.30	
3s				1.24	
					3.45
					2.30
					1.60
3p		2.36	5.15	3.24	6.25
		0.68	2.50	1.94	4.45
		0.46	1.50	0.74	3.35
					2.05
3d					1.20
	2.50	0.61	3.68	7.70	8.85
	1.25		1.88	4.54	5.05
4d			1.00	2.30	1.65
				1.24	
					3.35
					2.05
4f					1.20
		1.80	2.00	4.54	2.50
				2.30	1.65

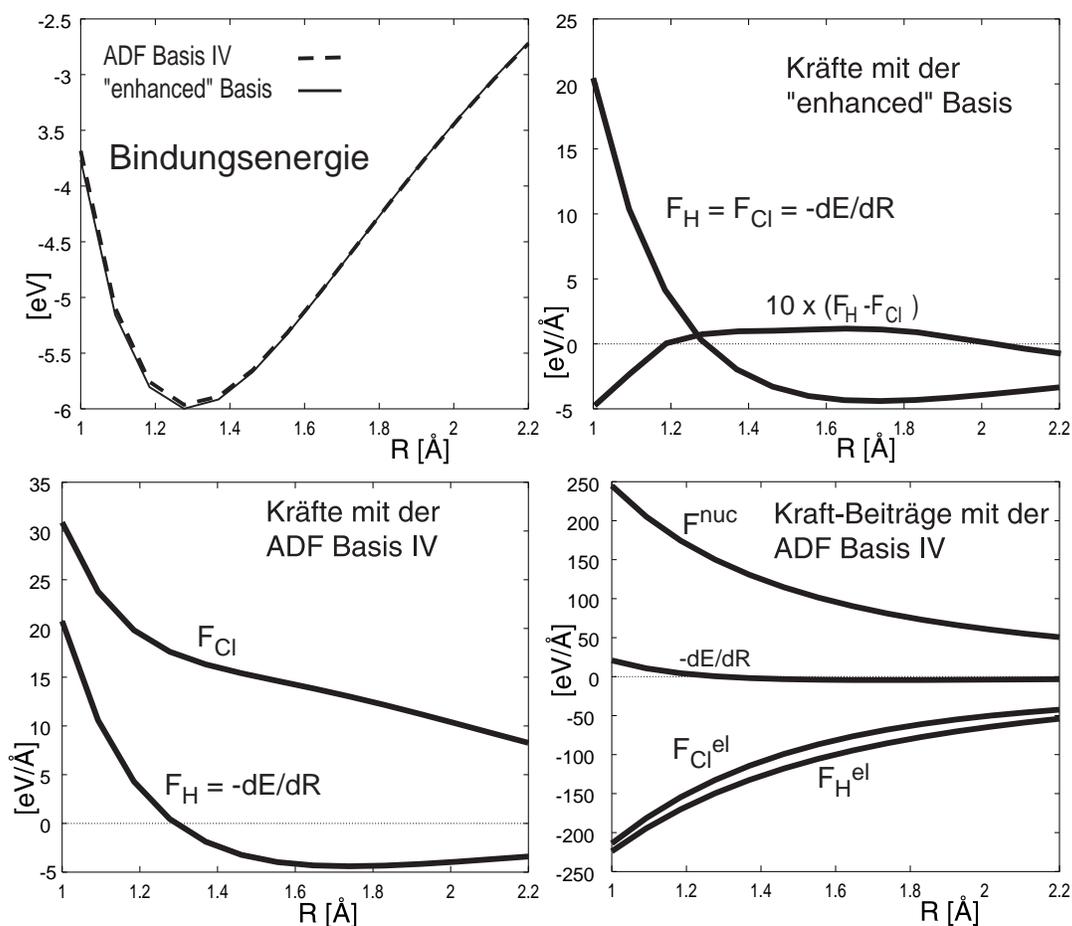


Abbildung 5.2: Einfluß der Basisgröße auf die Hellmann-Feynman-Kraft im HCl nach ADF-Allelektronenrechnungen. Die Basis für H ist bzgl. HeFe-Kraftrechnungen optimiert (Tab. 5.1 auf der vorherigen Seite). Die Graphiken zeigen den Einfluß der Größe der Basis vom Cl auf die HeFe-Kraft F_{Cl} . Aus Symmetriegründen müßte betragsmäßig $F_H = F_{Cl} = -dE/dR$ gelten. Die ADF-Basis IV ist eine triple- ζ - + pol.- Slaterbasis für den Valenzbereich, double- ζ ohne Polarisation für die Rumpforbitale. Sie ist also nicht in der Lage, die anziehenden Kraftbeiträge durch Cl-Rumpfpolarisation wiederzugeben, weshalb F_{Cl}^{el} betragsmäßig zu klein ausfällt. Durch Erweiterung der Basis mit Polarisationsfunktionen („enhanced“ Basis, Tab. 5.1 auf der vorherigen Seite) wird das HeFe-Theorem auch für F_{Cl} über einen weiten Kernabstandsbereich in recht guter Näherung erfüllt. Anm.: die Bindungsenergiekurven beziehen sich hier auf Atomzustände, bei denen die offenen Schalen jeweils gleiche (gebrochenzahlige) α - und β -Besetzungen haben, also z.B. bei H je ein „halbes“ Elektron in jedem Spinorbital (sog. „restricted“ Fragmente im ADF-Programm). Der Energieunterschied bezgl. der offenschalenigen Atome beträgt (je nach Dichtefunktional) bis zu 1.3 eV.

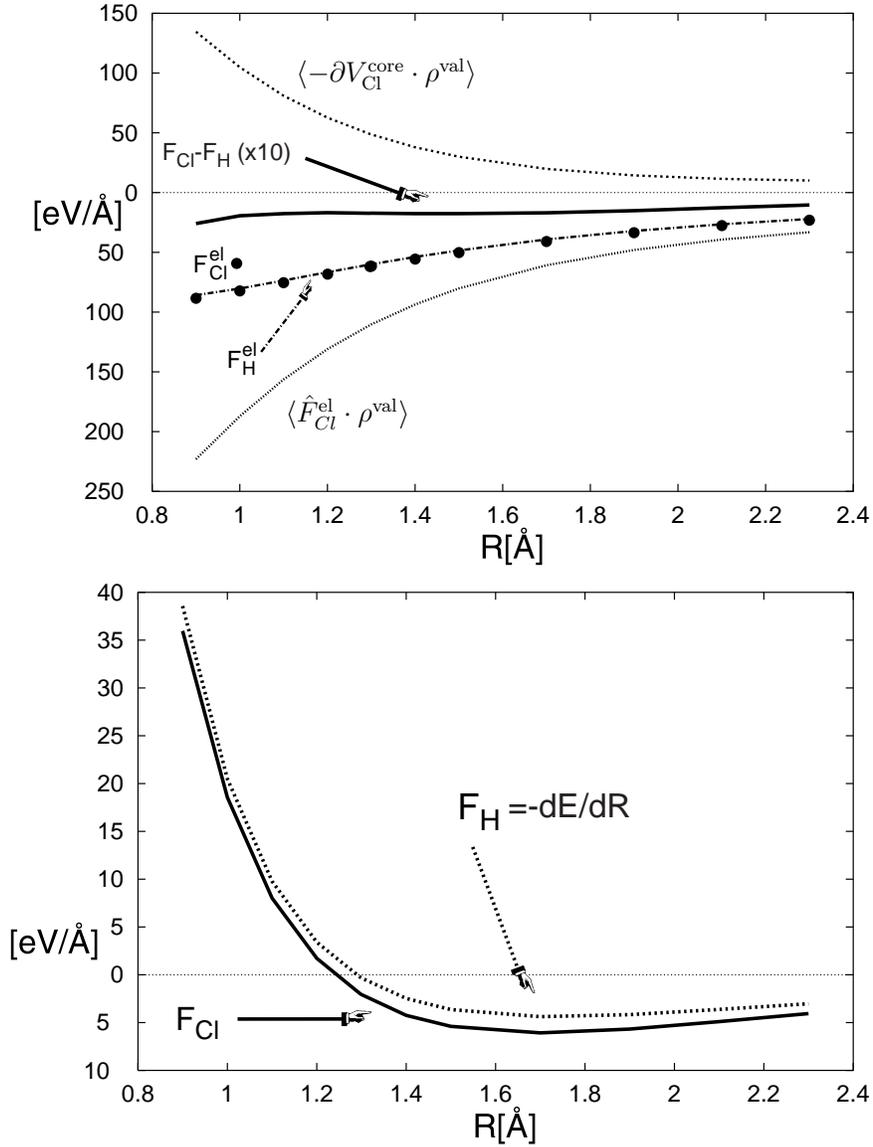


Abbildung 5.3: Hellmann-Feynman-Kräfte im HCl-Molekül mit Cl-Frozen-Core. Elektronische Kraftbeiträge $F_{Cl}^{el} = \langle -\partial_R V_{Cl}^{core} \cdot \rho^{val} \rangle + \langle \hat{F}_{Cl}^{el} \cdot \rho^{val} \rangle$ und $F_H^{el} = \langle \hat{F}_H^{el} \cdot \rho^{val} \rangle$ sowie Gesamtkräfte F_{Cl} und F_H sind gegen R aufgetragen. Der Frozen-Core beim Cl umfaßt die 1s- und 2sp-Schale. Die Valenz-Basis beim Cl entspricht der Cl-Basis nach Tabelle 5.1 auf Seite 215 und ist lediglich um je eine 1s-, 2s- und 2p- Core-Orthogonalisierungsfunktionen erweitert. Der Fehler von F_{Cl} entspricht der eingezeichneten Differenz zwischen F_H^{el} und F_{Cl}^{el} bzw. F_H und F_{Cl} . Er sollte im Wesentlichen dem Term (4.21c) entsprechen und ist, wie man sieht, im Vergleich zur Gesamtkraft nicht vernachlässigbar.

Der zusätzliche Fehler in der Gesamtkraft auf dem Cl kann auf den in dieser Rechnung nicht berücksichtigten Fehlerterm (4.21c) (s. Abschnitt 4.7) zurückgeführt werden und gibt uns daher eine Abschätzung für die Bedeutung dieses Terms: bei der hier durchgeführten Rechnung am HCl beträgt der Anteil von (4.21c) ca. $-2 \text{ eV}/\text{Å}$ bei einer maximalen Gesamt-Anziehungskraft von knapp $-5 \text{ eV}/\text{Å}$. Die Größenordnung von (4.21c) hatten wir schon in Abschnitt 4.7 diskutiert.

5.4 Darstellung der intramolekularen Kräfte im N_2 - und HCl-Molekül

5.4.1 Diskussion von Differenzdichten und Berlin-Diagrammen

Zum Vergleich unserer Ergebnisse mit der Analyse von Spackman und Maslen und zur Ausweitung der Kraft-Untersuchung in [142] haben wir für den berechneten Gleichgewichtsabstand R_e (Kraft-Nullpunkt=Energie-Minimum) der Moleküle N_2 und HCl und zusätzlich bei einem größeren Bindungsabstand den Integranden des HeFe-Kern-Elektron-Anziehungsintegrals (5.1) mit der Wahl des Eichparameters von $\eta = 1/2$ und bei HCl zusätzlich mit dem symmetrisierenden Eichparameter $\eta^{\text{sym}} = Q_B/(Q_A + Q_B) = 1/18$ als Funktion des Ortes in Form von Höhenliniendiagrammen in einer die Kernverbindungsachse enthaltenden Ebene dargestellt (Abb. 5.5 auf Seite 220 und 5.20 auf Seite 246). Die Integration dieser Funktionen über den gesamten Raum ergibt die Kern-Elektron-Anziehung, die am Gleichgewichtsabstand gerade die Kern-Kern-Abstoßung kompensiert. Dabei entsprechen negative Werte des Integranden anziehenden Dichtebereichen. Eine Aufspaltung der Elektronendichte in promolekulare und Differenzdichte-Anteile ergibt für den $\Delta\rho$ -Anteil der HeFe-Kraft eine multiplikative Überlagerung des Berlin-Diagramms (vgl. z.B. Abb. 4.2 auf Seite 171 und 4.3 auf Seite 172) mit der Elektronendifferenzdichte (Abb. 5.6 auf Seite 221).

In Abb. 5.4 auf der nächsten Seite sind die Elektronendifferenzdichten für N_2 und HCl als Höhenliniendiagramm dargestellt. Die promolekularen Dichten wurden dabei aus sphärischen Atomen gebildet. Bei N_2 kann man deutlich die z.B. in [141] erwähnte d_{z^2} -artige Dichtepolarisation in Kernnähe erkennen, wobei bei der Molekülbildung die Dichte entlang der Kernverbindungsachse vor und hinter den Kernen zunimmt, in einer torusförmigen Region um die Kerne senkrecht zur Kernverbindungsachse abnimmt. Ebenfalls deutlich zu erkennen ist beim N_2 die Zunahme von Elektronendichte im Bereich der Bindungsmitte

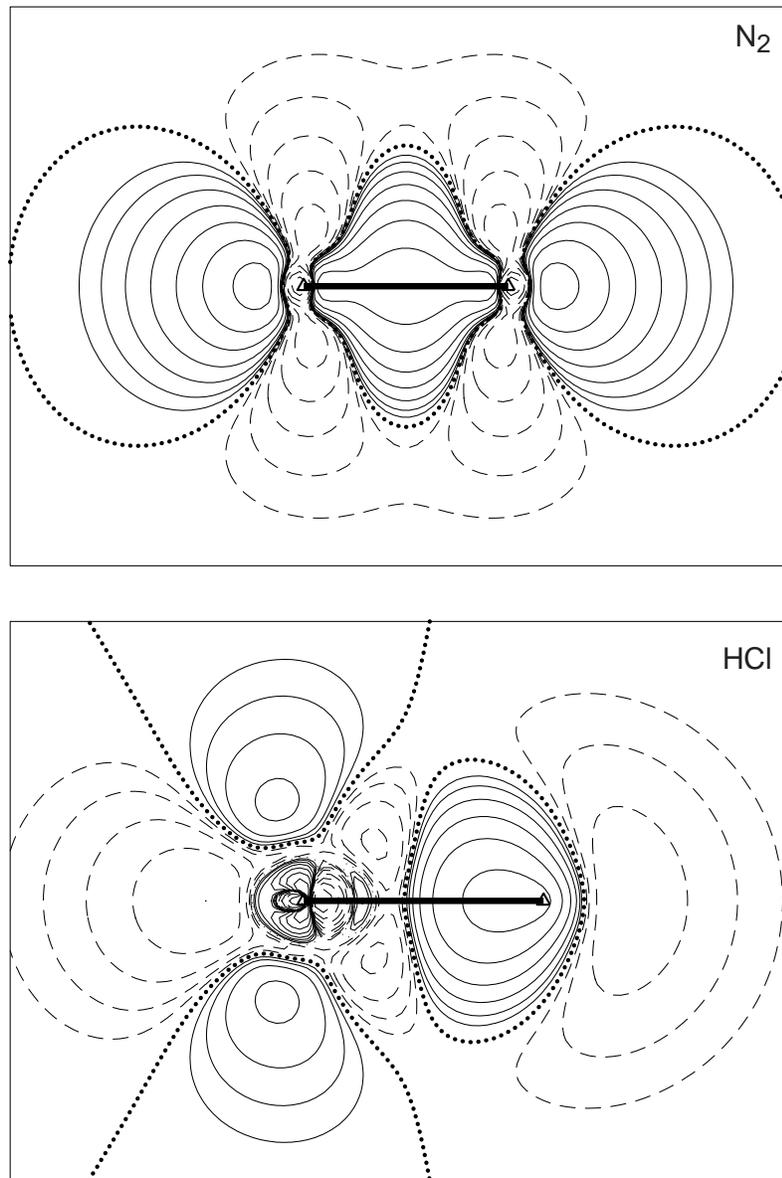


Abbildung 5.4: Elektronen-Differenzdichte für N₂ und HCl. Kernabstand = Kraft-Nullpunkt R_e , bei N₂ (oben) $R = 1.11\text{\AA}$, bei HCl (unten, Cl links) $R = 1.29\text{\AA}$). Höhenliniengraphik in der xz -Ebene. Die Höhenlinienwerte sind $0.000, \pm 0.002 \cdot 2^n \text{ e/bohr}^3$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Negative Funktionswerte werden durch gestrichelte Linien angezeigt, die Null-Linien sind gepunktet. Für das HCl-Promolekül wurde ein sphärisches Cl-Atom verwendet.

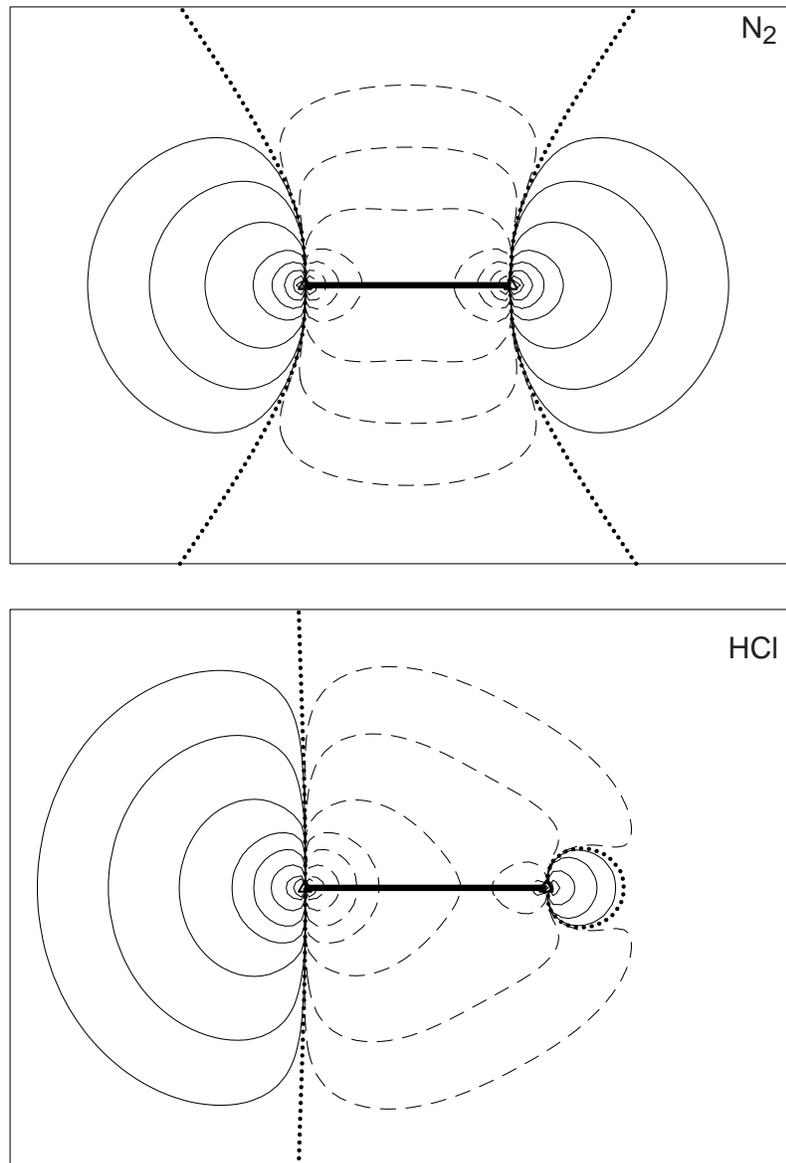


Abbildung 5.5: Hellmann-Feynman-Kern-Elektron-Anziehungskraft $\hat{F}^{el}\rho$ für N_2 und HCl mit $\eta = 1/2$. Siehe auch Gl. (5.1) auf Seite 206. Höhenlinienwerte: $0.00, \pm 0.02 \cdot 10^n$ Hartree/bohr⁴, $n = 0, 1, 2, \dots$. Negative Funktionswerte werden durch gestrichelte Linien angezeigt und stellen anziehende Kräfte dar, die Null-Linien sind gepunktet. Die Abb. entsprechen im Wesentlichen den Berlin-Diagrammen 4.2 auf Seite 171 und 4.3 auf Seite 172. Vgl. eine analoge Graphik für HCl mit $\eta = Q_H/(Q_H + Q_{Cl})$ am Ende des Kapitels (Abb. 5.20 auf Seite 246). Weitere Details in der Legende zu Abb. 5.4 auf der vorherigen Seite.

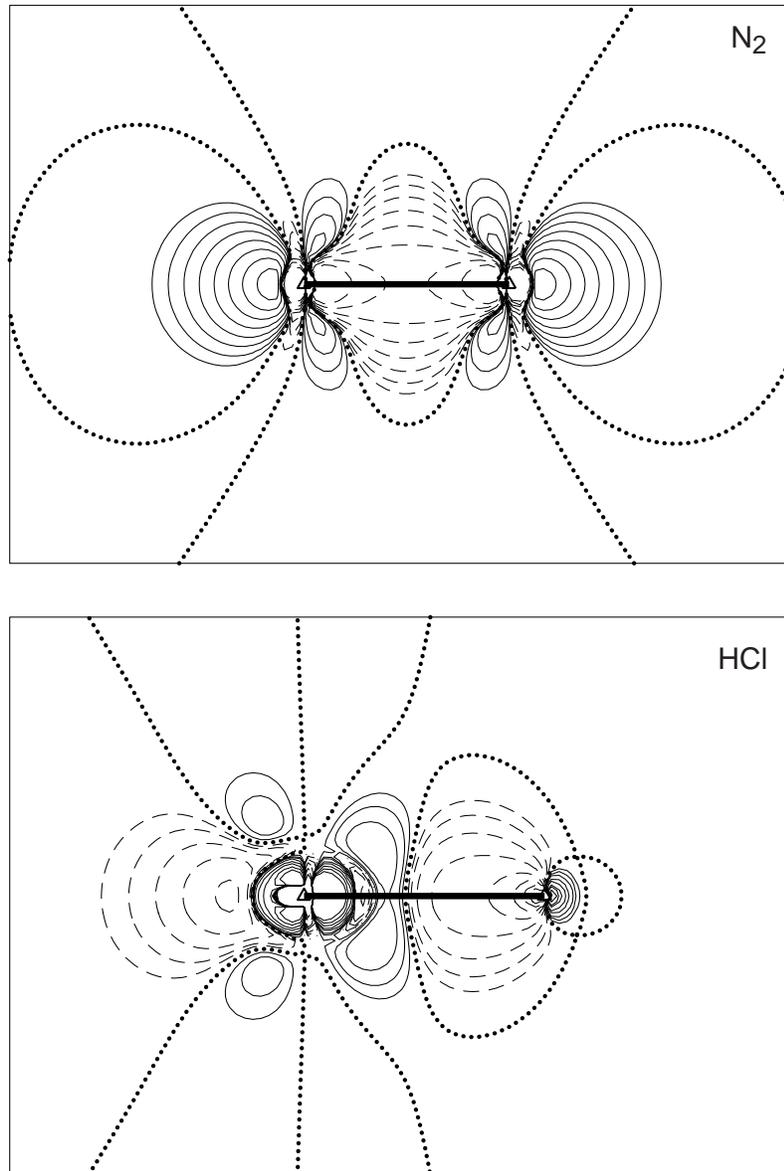


Abbildung 5.6: Differenzdichte-Anteil $\hat{F}^{\text{el}} \Delta\rho$ der HeFe-Kraft für N_2 und HCl mit $\eta = 1/2$. Zu weiteren Details s. die Legende von Abb. 5.5 auf der vorherigen Seite. Höhenlinienwerte: $0.00, \pm 0.02 \cdot 2^n$ Hartree/bohr⁴, $n = 0, 1, 2 \dots$. Die Abb. entsprechen Überlagerungen der Berlin-Diagramme 4.2 auf Seite 171 und 4.3 auf Seite 172 mit den Elektronendifferenzdichten, Abb. 5.4 auf Seite 219. Vgl. eine analoge Graphik mit $\eta = Q_H/(Q_H + Q_{Cl})$ am Ende des Kapitels (Abb. 5.20 auf Seite 246).

(positive Bindungsladung), die in vielen Lehrbüchern als *der wesentliche* bindende und anziehende Effekt bei der Molekülbildung beschrieben wird (siehe hierzu aber z.B. [142] und [143]). Außerdem kann man beim N_2 in unmittelbarer Kernnähe eine p-artige Dichtepolarisation erahnen, d.h. positive Differenzdichte auf der dem Bindungspartner zugewandten Seite des Kerns und negative auf der „Rückseite“ (d.i. die dem Bindungspartner abgewandte Seite), die eine anziehende Kraft verursachen sollte. Allerdings läßt sich aus der Graphik nur schwer das Ausmaß der p-artigen Polarisierung ausmachen, da sie sehr von der d-Polarisierung überlagert wird.

Beim HCl sind wegen der größeren Zahl von Rumpfschalen die Verhältnisse noch komplexer. Ähnlich wie beim F in F_2 nimmt in einem torusförmigen Bereich um den Cl-Rumpf die Dichte zu, dicht vor und hinter dem Cl-Rumpf ab. Im Valenzbereich des Cl ähnelt die Elektronendifferenzdichte sehr der des F im F_2 , wobei die große d-Polarisierung ebenfalls auf eine Umverteilung der Elektronendichte in der 3p-Schale zurückzuführen ist. Zusätzlich treten aber im Rumpfbereich des Cl starke Vorzeichenschwankungen auf, die die Abbildung im kernnahen Bereich recht unübersichtlich machen. Man kann mit etwas Mühe eine der Bindungsrichtung entgegengesetzte p-artige Dichtepolarisierung im äußeren Rumpfbereich des Cl erkennen. Eine qualitative visuelle Abschätzung der p-Dichte und der Größe ihres Anteils zur Kraft im kernnahen Bereich scheint uns aber — wie beim N_2 — nicht ohne weiteres möglich.

Gesamt-Beitrag und Differenzdichteanteil zur Kern-Elektron-Anziehung sind durch die Funktionen $\hat{F}^{\text{el}}\rho$ und $\hat{F}^{\text{el}}\Delta\rho$, Gl. (5.1), gegeben. In Abb. 5.5 auf Seite 220 und 5.6 auf der vorherigen Seite sind für N_2 und HCl am Kraft-Nullpunkt diese Funktionen für $\eta = 1/2$ ebenfalls als Höhenliniendiagramm gezeichnet, in Abb. 5.20 auf Seite 246 für HCl mit η^{sym} . Die tatsächlichen Integralbeiträge werden wir später noch berechnen und geben hier nur einen qualitativen visuellen Überblick.

In den Abbildungen treten im kernnahen Bereich große positive und negative Bereiche auf, die sich jeweils bei der Integration nahezu wegheben (sollten). Die positive Differenzdichte beim N_2 auf der Rückseite der Kerne kompensiert vermutlich in größerem Abstand die anziehende Kraft der Bindungsladung. Beim Cl in HCl ist das Bild durch die starken Vorzeichenwechsel im Bereich der Rumpfschalen noch komplizierter. Die Funktion $\hat{F}^{\text{el}}\rho$ gleicht hauptsächlich die große (promolekulare) Kern-Kern-Abstoßung aus und spiegelt lediglich das Vorzeichenmuster der entsprechenden Berlin-Diagramme (Abb. 4.2 auf Seite 171 und 4.3 auf Seite 172) wieder. Die interessantere Differenzdichte-Kraft $\hat{F}^{\text{el}}\Delta\rho$ gibt das Verhalten von $\Delta\rho$ für das Molekül bei gegebenem Abstand wieder und ist daher cha-

rakteristisch für das untersuchte Molekül.

In beiden Fällen, N_2 und HCl , ist ein anziehender Kraftbeitrag der Differenzdichte aus der Bindungsregion auszumachen. Im kernnahen Bereich gibt es bei N und Cl starke Vorzeichenwechsel in $\hat{F}^{el}\Delta\rho$, so daß eine visuelle Voraussage bezüglich Kraft-Beiträgen aus einem „Rumpf“-Bereich nicht ohne weiteres möglich ist, da sich bei der Integration innerhalb einer Kugel um die Kerne die großen positiven und negativen Anteile zur Kraft weitgehend wegheben. Beim N in N_2 scheinen im kernnahen Bereich die anziehenden Kraftanteile zu überwiegen. Beim Cl sind für $\hat{F}^{el}\Delta\rho$ im K-Rumpfbereich hauptsächlich abstoßende Kraftbeiträge erkennbar, während die räumliche L-Schale in entgegengesetzter Richtung polarisiert ist. Dieses Phänomen ist typisch für innere Rumpfschalen. Wir werden es später noch etwas detaillierter besprechen.

Im Bereich des H-Kerns im HCl finden wir eine für Hydride typische (und für andere Atome eher untypische) Differenzdichte, die auch beim H_2 auftritt: Dichteverschiebung aus entfernteren Bereichen hinter dem H-Kern in den kernnahen Bereich ($\Delta\rho$ positiv auf beiden Seiten des H-Kerns) und in die Bindungsregion. Das „Proton“ im HCl -Molekül hat mehr Elektronendicht um den Kern herum, als ein freies H-Atom. Dies erzeugt anziehende Kräfte im Bindungsbereich und stets auch Abstoßung von der unmittelbaren H-Rückseite, die jedoch die Anziehung nicht völlig kompensiert.

Bei beiden Molekülen tritt bei der Molekülbildung eine deutliche Ladungsanhäufung in der Bindungsregion zutage, die auf jeden Fall anziehende Kräfte produziert. Spackman und Maslen hatten aus der $1/r^2$ -Abhängigkeit des Faktors \hat{F}^{el} im Integranden geschlossen, daß nur solche p-artigen Dichteänderungen für die Differenzdichte-Kraft erheblich sind, die in unmittelbarer Kernnähe stattfinden, konnten aber keine konkreten Zahlenwerte angeben. Der Bindungsladung und auch der Differenzdichte auf der Rückseite der Kerne in größerem Abstand als 0.4\AA wurde wegen der funktionalen Form des Integranden keine Bedeutung für das Kraftgleichgewicht im Molekül zugebilligt. Wie wir im Abschnitt 5.5 sehen werden, sind diese Behauptungen nicht unbedingt gerechtfertigt.

5.4.2 Kernnahe p-Polarisierung der Elektronendichte in Allelektronen- und Frozen-Core-Rechnungen

Der die Differenzdichte-Kraft im kernnahen Bereich verursachende p-Anteil der Elektronendichte kann durch einen Fit nach Gl. 1.62 bestimmt werden. In Abb. 5.7 auf der nächsten Seite sind die aus solchen Fits resultierenden p-Dichten im kernnahen Bereich graphisch aufgetragen. Wir haben All-Elektronen- und Frozen-Core-Rechnungen durch-

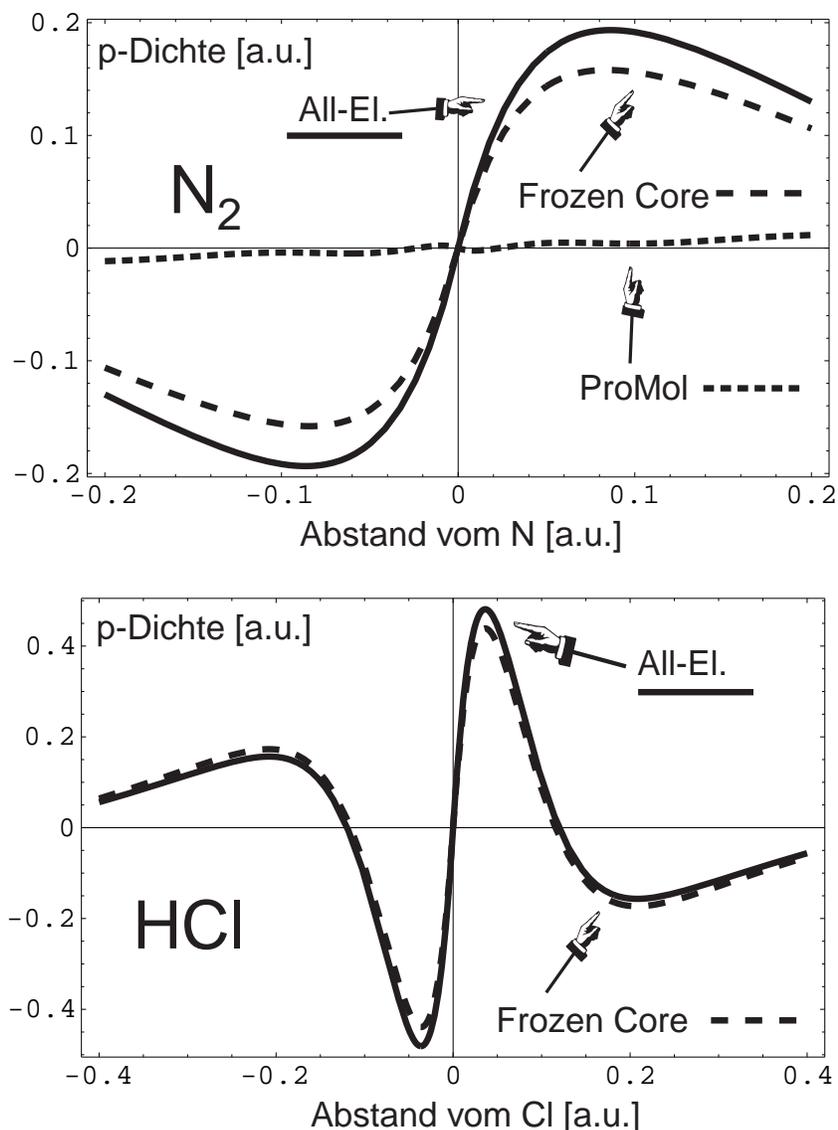


Abbildung 5.7: Kernnaher Anteil der p-artigen Dichtepolarisierung für N_2 und HCl am rechnerischen Kraft-Nullpunkt. N_2 : oben, $R = 1.11\text{\AA}$, HCl : unten, $R = 1.29\text{\AA}$. Allelektronen- und Frozen-Core-Rechnungen aus Fits der Elektronendichte an einen *even-tempered* Satz von $2p_z$ -Funktionen mit $\alpha_{\max} = 2Q$, $\alpha_n/\alpha_{n+1} = 1.4$. Der Bindungspartner ist jeweils rechts vom betrachteten Kern. Die gefitteten p-Dichten der Allelektronenrechnungen reproduzieren in guter Näherung den kernnahen Anteil des Kern-Elektron-Anziehungsintegrals. Vgl. hierzu Abb. 5.19 auf Seite 245. Radien der Rumpfbereiche: bei N: $K=0.32$ a.u., bei Cl: $K=0.13$, $L=0.54$ a.u..

geführt³. Interessanterweise liefern auch die Frozen-Core-Rechnungen beträchtliche Polarisierungen der Dichte im kernnahen Bereich, die hier ausschließlich durch die polarisierten Schwänze der Valenzorbitale zu Stande kommen kann. Die Dichteausläufer des Nachbaratoms verursachen beim N₂ eine vernachlässigbare (promolekulare) p-Dichte in Kernnähe. Bei der All-Elektronenrechnung kann die Dichte-Polarisierung im kernnahen Bereich durch die Schwänze der Valenzorbitale *und* durch Polarisierung der Rumpf-AOs selbst zustandekommen⁴. Die Allelektronen-Rechnung am N₂ zeigt für die Basiskoeffizienten der $1\sigma_g$ und $1\sigma_u$ (Rumpf-) Orbitale aber verschwindend kleine Beiträge der p-Basisfunktionen, während die Valenz-Orbitale mit denen der Frozen-Core-Rechnung vergleichbare Koeffizienten für die im Bereich der K-Schale liegenden p-Funktionen haben. *Man sollte daher auch in der Allelektronenrechnung die kernnahe Dichtepolarisation als durch die inneren Schwänze der Valenzorbitale verursacht ansehen.* Die in ADF möglichen Frozen-Core-Rechnungen liefern bei genügender Flexibilität der Basis ein ganz ähnliches Kraft-Bild wie eine Allelektronenrechnung. Durch einen Vergleich beider Typen von Rechnung kann man die durch innere Schwänze der Valenzorbitale verursachten Effekte abschätzen⁵.

Die Differenzdichte-Diagramme (Abb. 5.4 auf Seite 219) im Allelektronen-Bild sind mit bloßem Auge praktisch nicht von denen im Frozen-Core-Bild unterscheidbar, weshalb wir letztere nicht mit abdrucken wollen. Trotzdem lassen sich mit den Frozen-Core-Elektronendichten keine brauchbaren HeFe-Kräfte nach Gl. (4.3) ausrechnen. Wie schon im Abschnitt 4.7 erwähnt, hängen die MOs wegen der Valenz-Core-Orthogonalisierung von der Position der Frozen-Cores ab, was auf zusätzliche Terme im HeFe-Kraftausdruck für die Frozen-Core-Rechnung führt (Gl. (4.21c))⁶. Außerdem muß das Corepotential im Hamiltonoperator explizit differenziert werden, s. Gl. 4.21b auf Seite 186. In Abb. 5.8 auf Seite 227 ist der Unterschied der Elektronendichten und der Funktionen $\hat{F}^{\text{el}}\rho$ für beide

³Die verwendeten Basissätze für Allelektronen- und Frozen-Core-Rechnung sind bis auf die in ADF nötige zusätzliche Angabe der Valenz-Core-Orthogonalisierungsfunktionen im Frozen-Core-Basissatz identisch.

⁴Die Zerlegung der Elektronendichte in Rumpf- und Valenz-Orbitaldichten ist selbstverständlich willkürlich.

⁵In ECP-Rechnungen haben die Pseudo-Wellenfunktionen wesentliche Dichte nur im Valenzraum. Allerdings muß man bedenken, daß im Pseudopotentialbild alle Operatoren umtransformiert sind. Die Elektronendichte oder Erwartungswerte müssen entweder in der transformierten Form gebildet werden oder mit nachträglich explizit auf den Rumpforbitalen orthogonalisierten und renormierten Orbitalen. Dies erzeugt u.U. dann auch wieder Dichtepolarisierung im Core-Bereich.

⁶Wir schon im letzten Kapitel erwähnt, kann dieser Term als Erwartungswert eines nichtlokalen Operators angesehen werden und ist somit einer Interpretation nach räumlichen Beiträgen sowieso nicht zugänglich.

Typen von Rechnungen am Beispiel des N_2 graphisch aufgetragen. Der Dichteunterschied zwischen Allelektronen- und Frozen-Core-Rechnung besteht hauptsächlich aus leicht gegen die Kerne verschobenen sphärischen positiven und negativen Anteilen, die gemäß der HeFe-Kraftformel (5.1) p-artige Kraftbeiträge um die Kerne herum erzeugen, die sich nicht exakt zu Null aufintegrieren. Sie müßten explizit durch die erwähnten Korrekturterme wieder aufgehoben werden, um auch mit der Frozen-Core-Dichte genaue Energiegradienten zu berechnen.

5.4.3 Vergleich von Energiegradienten und Hellmann-Feynman-Kräften

Im ADF-Gradienten, Gl. (4.31) auf Seite 196, ist explizit die Ableitung der Energie nach der Position der Frozen-Cores berücksichtigt. Wir wollen einmal zum Vergleich mit den HeFe-Kräften die ADF-Energiegradienten für N_2 und HCl in gleicher Weise graphisch in Abb. 5.9 auf Seite 228 auftragen ⁷ wie die Funktion $\hat{F}^{el}\rho$. Im Vergleich des Allelektronen-Energiegradienten vom N_2 mit der Frozen-Core-Rechnung, Abb. 5.11 auf Seite 230, ist eine Umkehr der Vorzeichen der Gradientenbeiträge im Bereich der Kerne auffällig. Dies ist kein Einzelfall. Wir haben für verschiedene Moleküle am Gleichgewichtsabstand Allelektronen- mit Frozen-Core-Rechnungen verglichen und stets im Allelektronen-Bild um die Kerne herum ein Vorzeichenmuster gemäß Abb. 5.9 auf Seite 228 **a)** und **c)**, für Frozen-Core-Rechnungen ein Vorzeichenmuster wie in Abb. 5.11 auf Seite 230 gefunden. Der Unterschied zwischen den beiden Typen von Energiegradienten kann im Wesentlichen als die Verschiebung zweier sphärischer („runder“) Frozen-Cores verstanden werden. Wir haben

⁷Die schon erwähnte Option „EXTRAPOINTS“ , die die Verwendung eines Gitters (z.B. für Höhenlinien-Plots oder radiale Integrationen) zusätzlich zum ADF Integrationsgitter während der Rechnung erlaubt, versagt leider bei den ADF-Energiegradienten, sofern Frozen-Core-Orbitale mit Drehimpulsen $l > 1$ vorhanden sind. Die Abhängigkeiten der einzelnen Module von ADF untereinander erlaubte es uns leider nicht, dieses Problem zu beseitigen, so daß wir für Graphiken der ADF-Gradienten (wegen eines einheitlichen Erscheinungsbildes durchweg) das TeVelde-Integrationsgitter mit nur etwa 2000 Punkten (nach Spiegelung an der z -Achse) verwenden und die Graphik mit MATHEMATICA [164] berechnen. Hierzu wird zunächst eine Triangulation der Gitterpunkte durchgeführt. Interessanterweise enthält das TeVelde-Gitter häufig Punkte, die mehrfach auftreten, und zwar typischerweise an den Atompolyeder-Bereichs-Grenzen. Die Redundanzen sowie sehr weit von Molekül entfernte Punkte müssen vor der Triangulation entfernt werden. Wegen der geringen Zahl an Punkten sind die Höhenlinien nicht ganz glatt.

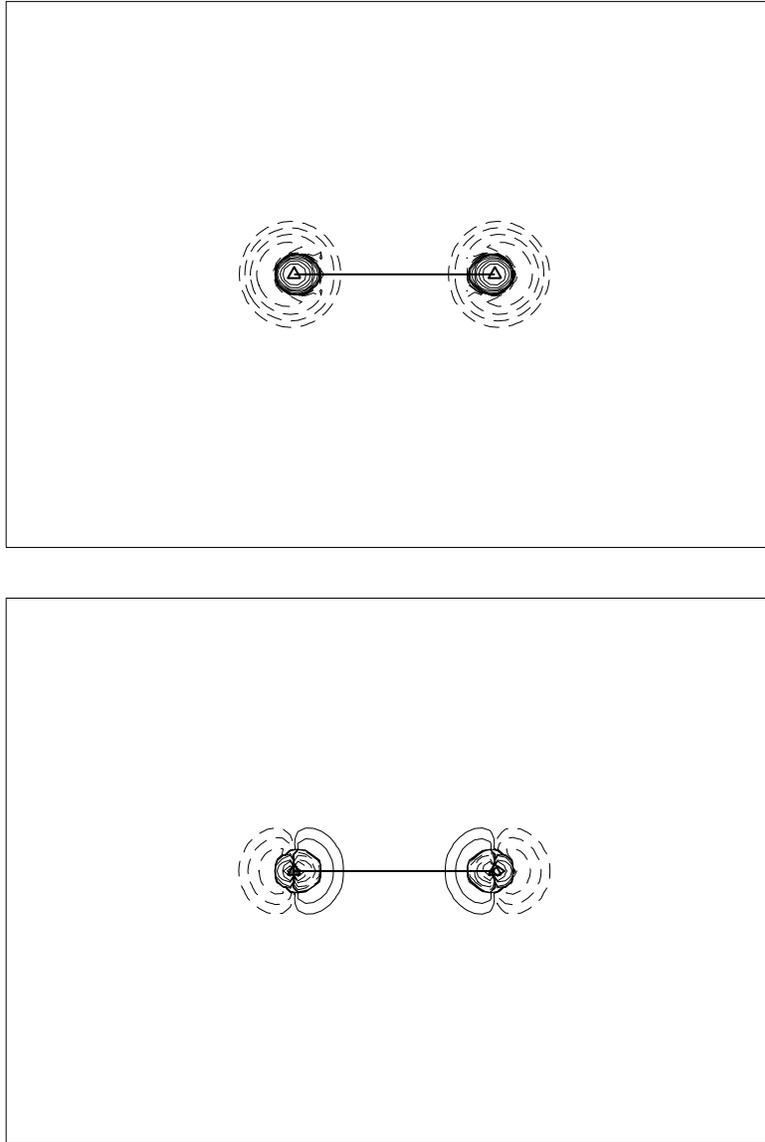


Abbildung 5.8: Differenz der Elektronendichten ρ (oben) und der Funktionen $\hat{F}^{\text{el}}\rho$ ($\eta = 1/2$) (unten) von Allelektronen- und Frozen-Core-Rechnung für N_2 . Die im Wesentlichen s-artigen Dichteunterschiede führen nach der Hellmann-Feynman-Kraftformel zu hauptsächlich p-artigen Unterschieden in $\hat{F}^{\text{el}}\rho$. $\hat{F}^{\text{el}}\rho$ der Allelektronenrechnung kompensiert genau die Kern-Kern-Abstoßung, während bei der Frozen-Core-Rechnung Zusatzterme, resultierend aus der infinitesimalen Verschiebung der Frozen-Cores, das negative Integral der Funktion in der unteren Graphik ausgleichen müßten. Höhenlinienwerte: oben $\pm 0.002 \cdot 2^n$ e/bohr³, unten $\pm 0.01 \cdot 5^n$ Hartree/bohr⁴, $n = 0, 1, 2, \dots$ Zu weiteren Details s. die Legende von Abb. 5.5 auf Seite 220.

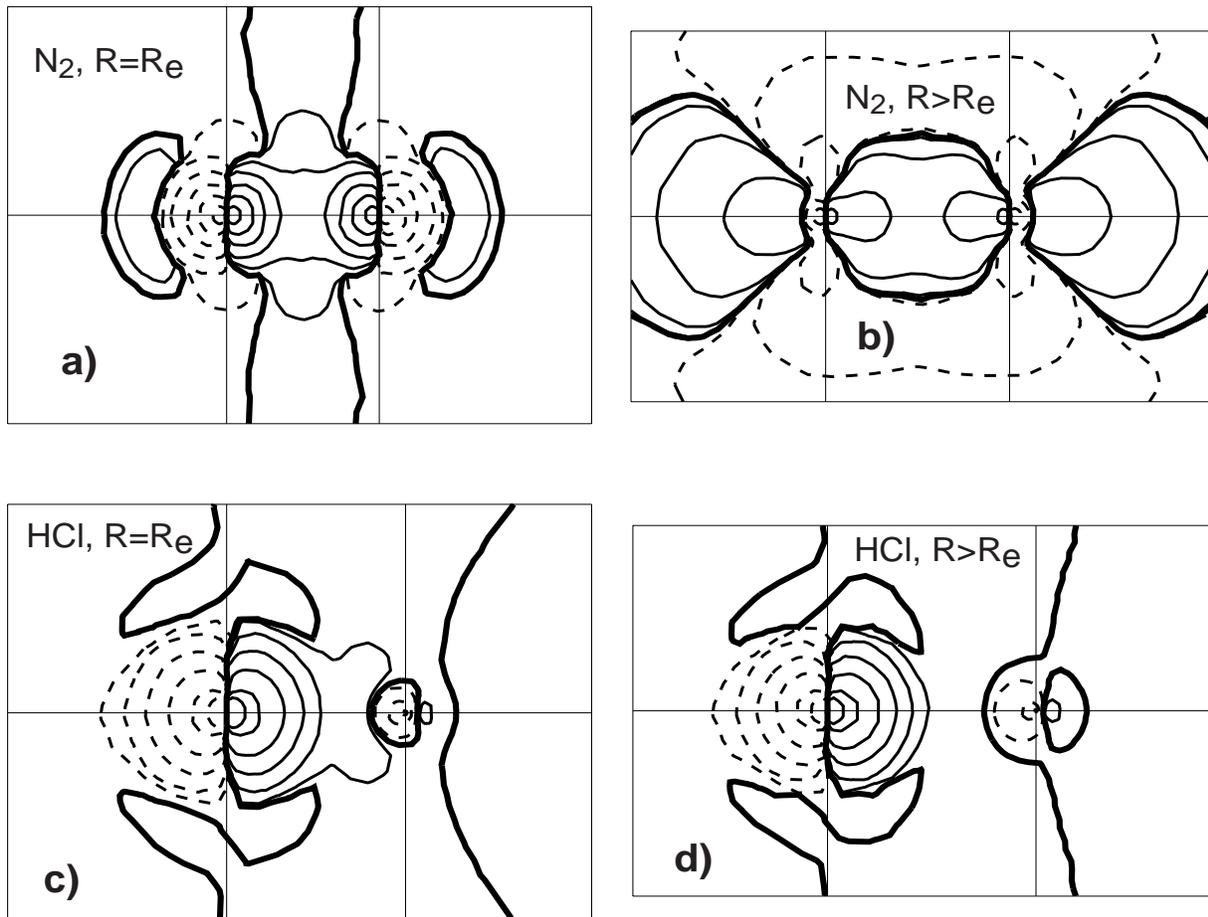


Abbildung 5.9: ADF-Energiegradienten für N_2 und HCl nach Gl. (4.31) für Allelektronenrechnungen. N_2 (oben) und HCl (unten, Cl links) am Kraft-Nullpunkt (**a**) $R = 1.11\text{\AA}$, **c**) $R = 1.29\text{\AA}$) und bei einem größeren Kernabstand (**b**) $R = 1.500\text{\AA}$, **d**) $R = 1.700\text{\AA}$). Die Höhenlinienwerte sind $0.00, \pm 0.0002 \cdot 10^n$ Hartree/bohr⁴, $n = 0, 1, 2 \dots$. Negative Funktionswerte werden durch gestrichelte Linien verdeutlicht und entsprechen anziehenden Kräften, die Null-Linien sind fett eingezeichnet. Die dünnen vertikalen Linien markieren die Position der Kerne.

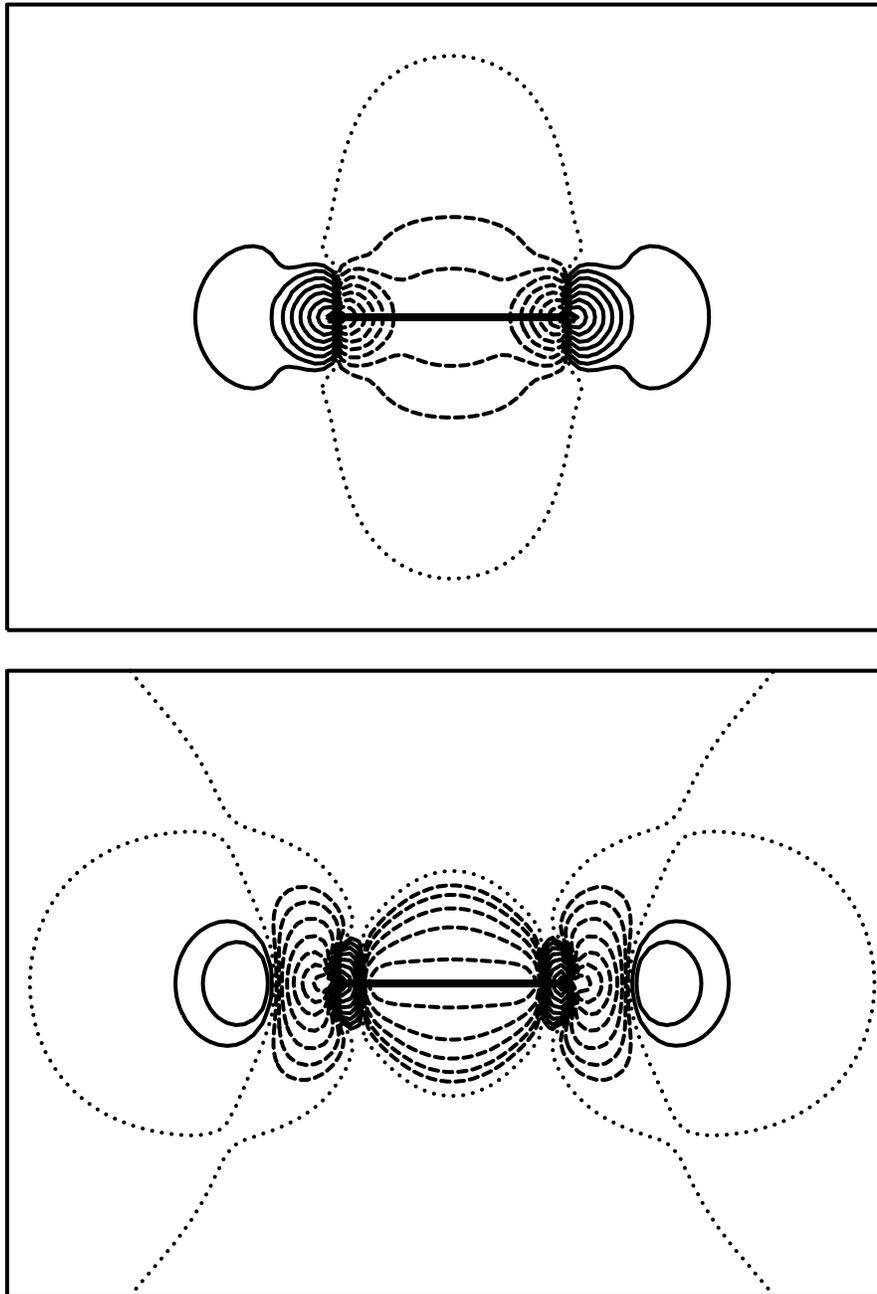


Abbildung 5.10: Änderung der Elektronendichte mit dem Kernabstand bei N_2 nach Allelektronenrechnungen, $R = R_e$. Oben: $\partial_R \rho$, Unten: $\partial_R \Delta \rho$. Die Höhenlinienwerte sind $0.00, \pm f \cdot x^n$ e/bohr^e, $n = 0, 1, 2, \dots$. Oben: $f = 10, x = 3$, Unten: $f = 1, x = 2$. Negative Funktionswerte werden durch gestrichelte Linien verdeutlicht, die Null-Linien sind gepunktet.

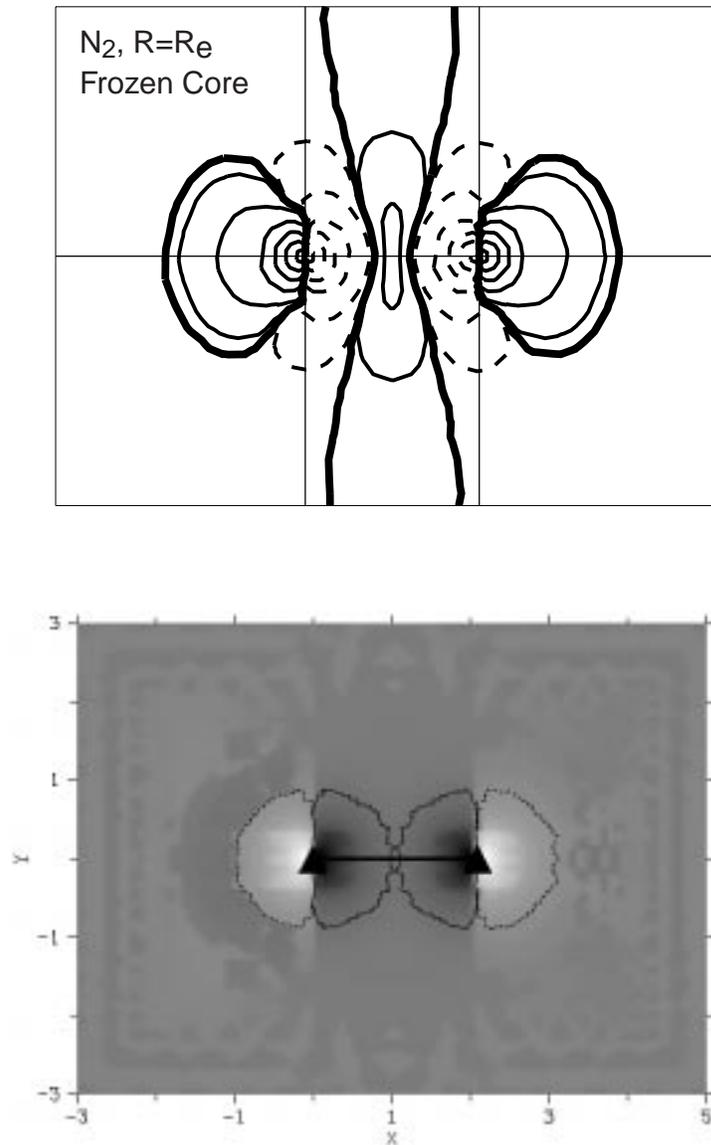


Abbildung 5.11: Oben: ADF-Energiegradient im Frozen-Core-Bild vom N_2 am Gleichgewichtsabstand. Höhenlinienwerte analog Abb. 5.9 auf Seite 228. Unten: Differenz der ADF-Gradienten Allelektronen – Frozen-Core. Dunkle Bereiche entsprechen positiven, helle Bereiche negativen Funktionswerten. Auf Grund der Differenzbildung und der verwendeten Gitter ist die Qualität der Graphik nicht gut. Sie soll nicht als quantitatives Maß gelten, sondern nur einen Eindruck des Vorzeichenmusters der resultierenden Funktion geben. Die Funktionswerte im Außenbereich (hellgrau-dunkelgrau) schwanken wenig um Null und stellen „Rauschen“ des Bildes dar.

für den Gradienten in Bindungsrichtung R folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} F(R_e) &= - \left. \frac{dE(R)}{dR} \right|_{R=R_e} = - \left. \frac{d}{dR} \left\langle E(R) \cdot \frac{\rho(R)}{N} \right\rangle \right|_{R=R_e} \\ &= - \left. \frac{dE(R)}{dR} \right|_{R=R_e} \cdot \left\langle \frac{\rho(R_e)}{N} \right\rangle - E(R_e) \cdot \left. \left\langle \frac{d}{dR} \frac{\rho(R)}{N} \right\rangle \right|_{R=R_e} . \end{aligned}$$

Dies entspricht übrigens dem Erwartungswert-Auswertungsschema (B1) aus Abschnitt 1.6, während die HeFe-Kraft Schema (A1) entspricht. Am Gleichgewichtsabstand R_e , wo für der Energiegradient Null ist, d.h. $\partial_R E = 0$, erhalten wir

$$F = -E(R_e) \cdot \left. \left\langle \frac{d}{dR} \frac{\rho(R)}{N} \right\rangle \right|_{R=R_e} .$$

Der Unterschied der Elektronendichten bei All-Elektronen- und Frozen-Core-Rechnung sei näherungsweise durch „runde“ s-artige Anteile an den Kernorten, d.h.

$$\Delta^{\text{all-froz}}(\rho/N) \approx \pm c \cdot \left(e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R}_A|} + e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R}_B|} \right)$$

gegeben. Dies eingesetzt in die vorletzte Gleichung liefert nach Differentiation nach R ⁸

$$F^{\text{all-e}} - F^{\text{fr. core}} \approx \pm \alpha c E(R_e) \cdot \left\langle \eta e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R}_A|} \cos \theta_A + (1 - \eta) e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{R}_B|} \cos \theta_B \right\rangle , \quad (5.5)$$

also im Integranden eine Funktion, die gerade um die Kerne herum ihr Vorzeichen wechselt und dort p-artige Beiträge liefert. Obwohl jedoch die Dichtedifferenz zwischen Allelektronen- und Frozen-Core-Rechnung z.B. beim N_2 nach Abb. 5.8 auf Seite 227 einen radialen Knoten in Kernnähe hat, finden wir in der Differenz der Energiegradienten nur das nach Gl. (5.5) zum äußeren (negativen) Dichtedifferenz-Bereich gehörende Vorzeichenmuster, das sich auch räumlich viel weiter erstreckt als die entsprechende Differenz der HeFe-Kraftterme, Abb. 5.8 auf Seite 227. Offenbar werden durch die Integraltransformationen, die zu Gl. (4.31) führen, die sehr kernnahen Differenzdichteanteile unterdrückt, und es setzen sich nur noch die weiter außen liegenden Anteile durch (dies war z.T. ja auch der Sinn mancher der Transformationen gewesen).

Im All-Elektronen-Bild finden wir i.d.R. um die Kerne ein im Gegensatz zum Frozen-Core-Bild entgegengesetztes Vorzeichenmuster, d.h. Elektronendichte auf der dem Bindungspartner zugewandten Seite eines Kerns erzeugt abstoßende Energiegradienten. Die

⁸Wir verwenden an beiden Zentren gleichgerichtete lokale Koordinatensysteme. Die Bindungsrichtung sei $\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$, A ist der linke Kern, B der rechte. Wir legen das Molekül entlang der z -Achse und betrachten den z -Anteil der Kraft, d.h. $\eta \partial_{z_A} + (1 - \eta) \partial_{z_B}$.

Elektronendichte in der Bindungsmittle ist in beiden Fällen allerdings abstoßend, was nicht mehr auf der Basis des HeFe-Theorems erklärt werden kann. Die Komplexität der Gradientenformel (4.31) macht eine einfache Interpretation der Gradienten schwierig. Die erhaltenen Vorzeichenmuster können nicht direkt vergleichbar mit denen der HeFe-Kräfte, Abb. 5.5 auf Seite 220 und 5.6 auf Seite 221, sein, da nach Schema (B1) aus Abschnitt 1.6 nicht $\Delta\rho$, sondern $-E \cdot \partial_R\rho$ die Gewichtung der einzelnen Raumbereiche für die Energiegradienten bestimmt. Wir erhalten für die Energieableitung an der Stelle R_e :

$$\begin{aligned} F &= -\frac{1}{N} E \cdot \langle \partial_R \rho \rangle \\ &= -\frac{1}{N} [E \cdot \partial_R \rho^{\text{pro}} + E \cdot \partial_R \Delta \rho] \end{aligned}$$

Das Vorzeichenmuster der Funktion $-E/N \cdot \partial_R \rho^{\text{pro}}$ muß bei sphärischen Atomen im Promolekül genau dem der Funktion in Gl. (5.5) entsprechen, d.h. von p-artigem Charakter mit negativen Funktionswerten in Richtung des Bindungspartners sein. Wegen der großen Vorzeichen von ρ^{pro} gegenüber $\Delta\rho$ ist zu erwarten, daß dieses Vorzeichenmuster die gesamte Funktion $\partial_R \rho$ dominiert. Dis ist tatsächlich der Fall, wie wir für N₂ in Abb. 5.10 auf Seite 229 und auch bei den Goldverbindungen im nächsten Kapitel sehen können. Das Vorzeichen der negativen Energieableitung ist dabei wegen des negativen Vorzeichens von E stets das gleiche wie von $\partial_R \rho$. Da im ADF-Energiegradienten nahezu alle Terme, die sich zu Null aufintegrieren, im Vorfeld eliminiert werden sollten, ist zu erwarten, daß der große, aber zu Null aufintegrierende Anteil durch $\partial_R \rho^{\text{pro}}$ im ADF-Energiegradienten nicht zu sehen ist. Das ist in der Tat der Fall, und nur bei der Frozen-Core-Rechnung setzen sich die zusätzlichen „runden“ s-Anteile in der Dichte auch im Bild des ADF-Energiegradienten durch. Der verbleibende Term in der Energieableitung nach Schema (B1) ist proportional zu $\partial_R \Delta \rho$. In Abb. 5.10 auf Seite 229 ist diese Funktion für N₂ ebenfalls abgebildet. Von einer Ähnlichkeit mit dem ADF-Gradienten kann allerdings immer noch keine Rede sein.

Auch bei größeren Kernabständen (Abb. 5.9 auf Seite 228 **b** und **d**) finden wir im Bild der ADF-Gradienten um die Kerne herum immer das gleiche Vorzeichenmuster, abhängig vom Typ (Allelektronen oder Frozen-Core) der Rechnung. Die zahlreichen Integraltransformationen, die zu der erwähnten großen numerischen Stabilität des ADF-Gradienten führen, verursachen offenbar auch ein stets ähnliches Vorzeichenmuster der beteiligten Funktionen. Interessanterweise zeigen die Bilder der ADF-Energiegradienten trotz der vielfältigen Integraltransformationen und Umformungen zur Eliminierung von Anteilen im Integranden, die zu Null aufintegrieren (s. Abschnitt 4.8), immer noch ein Bild großer positiver und negativer Anteile rechts und links der Kerne, die sich im Wesentlichen gegenseitig weg-

heben sollten (und auch tun). Wir können jederzeit das erhaltene Bild verändern, indem wir zum Gradienten Null addieren, d.h. wir können Funktionen mit großen positiven und negativen Beiträgen hinzulegen, deren Integral über den gesamten Raum verschwindet. Die Wahl einer solchen Funktion ergibt sich z.B. aus folgender Überlegung: die Kern-Kern-Abstoßungsenergie wird korrekterweise als Erwartungswert geschrieben:

$$E^{\text{nuc}} = \frac{1}{N} \left\langle \frac{Q_A Q_B}{R} \cdot \rho \right\rangle$$

Differentiation nach R führt auf die Kern-Kern-Abstoßungskraft

$$F^{\text{nuc}} = \frac{Q_A Q_B}{N \cdot R^2} \langle \rho - R \partial_R \rho \rangle \quad ,$$

wobei der 2. Term im Integranden zu Null aufintegriert und daher üblicherweise weggelassen wird. $\partial_R \rho$ ist, wie wir oben schon gesehen haben, wegen der überwiegend s-artigen Beiträge von ρ an den Kernorten eine Funktion mit großen positiven und negativen Beiträgen rechts und links der Kerne. Es kann mit Einschränkungen das Bild der Energiegradienten in Richtung eines mehr „chemischen“ Bildes (d.h. mit Anziehung aus der Bindungsmittle) verändert werden, wenn wir die Funktion

$$F^{\text{shift}} = \frac{Q_A Q_B}{N \cdot R} \langle \partial_R \rho \rangle \quad (5.6)$$

zum ADF-Energiegradienten hinzuaddieren. In Abb. 5.21 auf Seite 247 am Ende des Kapitels haben wir für N_2 und HCl die auf diese Weise veränderten ADF-Gradienten abgebildet. Wie man erkennen kann, wird im Allelektronenfall das „un-chemische“ Vorzeichenmuster um die Kerne herum nicht vollständig verändert, doch reicht es nicht mehr so weit in die Bindungsregion herein. Diese ist jetzt in beiden Fällen anziehend und entspricht so mehr der chemischen Intuition als die unveränderten ADF-Gradienten. Im Frozen-Core-Bild des ADF-Gradienten unter Einbeziehung von (5.6) erhalten wir eine anziehende Bindungsregion bis an die Kerne heran und abstoßende rückwärtige Bereiche der Atome. Insbesondere besteht aber nun in dem veränderten Energiegradientenbild bei der Allelektronenrechnung tatsächlich eine gewisse, wenn auch entfernte Ähnlichkeit mit der Funktion $\partial_R \Delta \rho$ in Abb. 5.10 auf Seite 229, die nach obigen Ausführungen eigentlich das Vorzeichenmuster und die räumlichen Beiträge des Energiegradienten bestimmen sollte. Wir stellen daher fest, daß eine Interpretation der ADF-Energiegradienten zwar in einfachen Fällen (N_2) möglich ist, die Gradienten aber in undurchsichtiger Weise 1. doch noch Anteile enthalten, die keinen Beitrag zum Gesamtintegral liefern, und 2. durch Integraltransformationen das einfache Bild nach Schema (B1) deutlich verzerren.

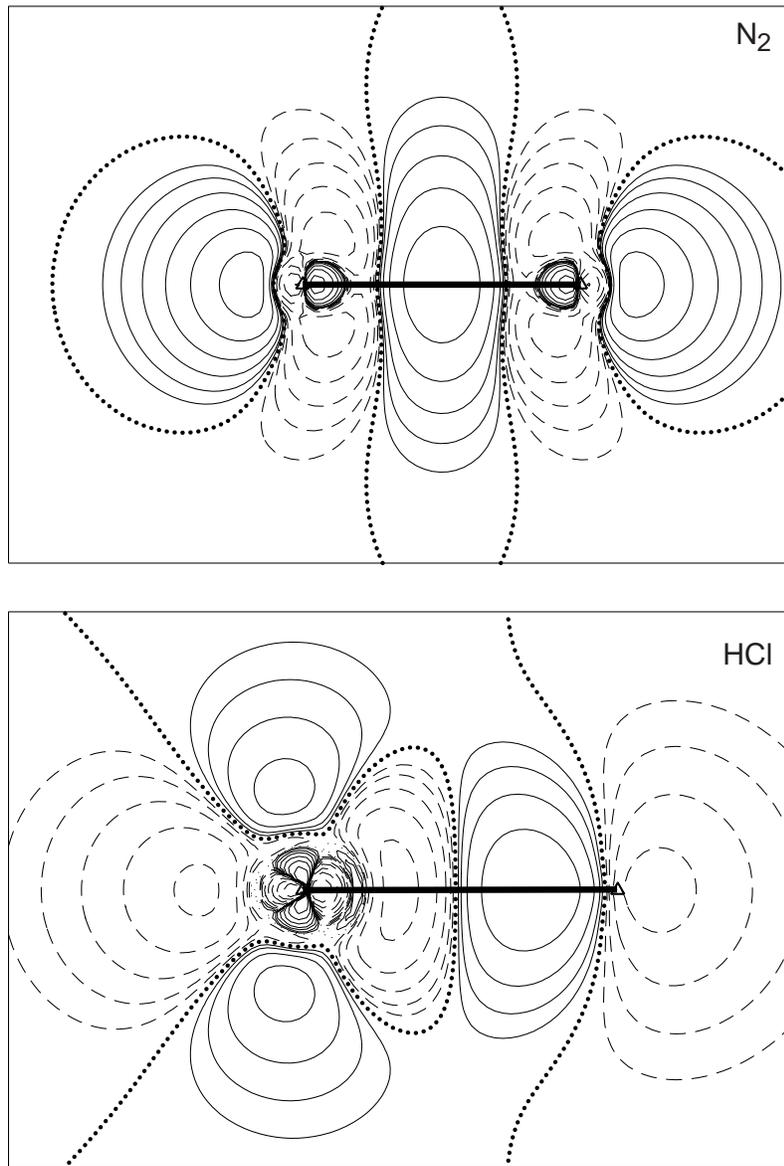


Abbildung 5.12: Elektronen-Differenzdichte für N_2 und HCl bei einem größeren Kernabstand als R_e . Kernabstände: N_2 : $R = 1.500\text{\AA}$, HCl : $R = 1.700\text{\AA}$. Zu weiteren Details siehe die Legende von Abb. 5.4 auf Seite 219.

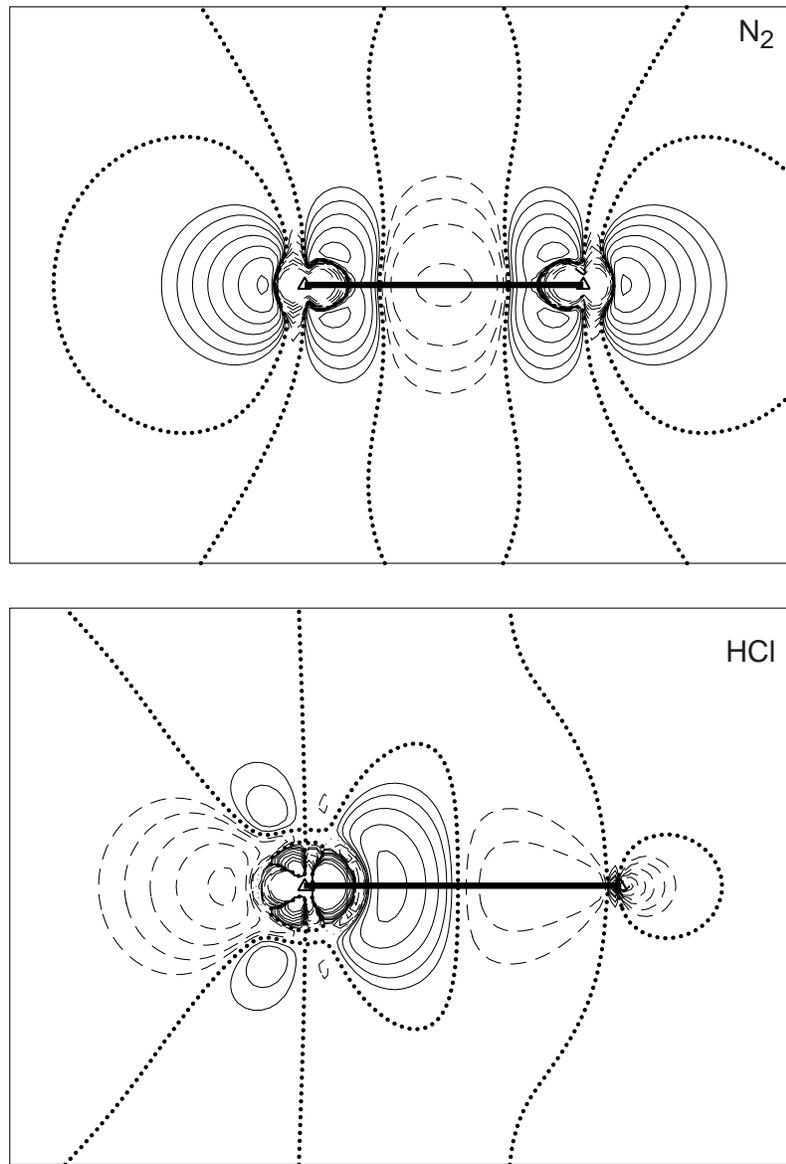


Abbildung 5.13: Differenzdichte-Anteil der HeFe-Kern-Elektron-Anziehung $\hat{F}^{\text{el}}\Delta\rho$ mit $\eta = 1/2$ für N₂ und HCl bei $R > R_e$. Siehe Gl. (5.1) auf Seite 206. Kernabstände: N₂: $R = 1.500\text{\AA}$, HCl (Cl links): $R = 1.700\text{\AA}$. Zu weiteren Details siehe die Legende von Abb. 5.6 auf Seite 221.

5.5 Räumliche Beiträge zu Hellmann-Feynman-Kräften bei N_2 und HCl und die Bedeutung der Rumpf-Polarisation

Zur Bestimmung der Beiträge von Elektronendichte aus unterschiedlichen Raumbereichen zur HeFe-Kraft bei unterschiedlichen Kernabständen haben wir nach Gl. (5.4) für N_2 und HCl um die Kerne N, H und Cl auf einem Radialgitter die Kraft über Kugelschalen integriert und in Abb. 5.14 auf der nächsten Seite graphisch gegen r_0 aufgetragen. Man erkennt in allen Fällen die erwünschte Kompensation der Kern-Kern-Abstoßung durch die im Wesentlichen promolekulare Dichte am Nachbaratom. Entsprechend Gl. (4.9) kann nur Dichte innerhalb eines Radius' um den Referenzkern, der dem Bindungsabstand entspricht, zur Kompensation der Kern-Kern-Abstoßung beitragen. In den Graphiken ist zu erkennen, daß eben nur bis zu einem Radius $r_A \lesssim R_{AB}$ anziehende Kraft-Anteile im Integral auftreten, für $r_A > R_{AB}$ überkompensiert die Kern-Kern-Abstoßung die Anziehungskräfte, wobei für die promolekularen Elektronendichten stets am Ende eine Abstoßung übrigbleibt. Die Wahl von (5.2) zur Einbeziehung der Kern-Kern-Abstoßung in die Analyse der HeFe-Kraft erscheint in diesen Bildern sinnvoll.

Die im Promolekül noch „fehlenden“ Anziehungskräfte, die letztlich die chemische Bindung bewirken, sind durch die molekulare Differenzdichte vermittelt. Bei den hier untersuchten Molekülen am Gleichgewichtsabstand ist an Hand von Abb. 5.14 auf der nächsten Seite zu erkennen, daß die Kraft-Anteile durch Differenzdichte, $F^{\Delta\rho}$, beim N_2 tatsächlich im Wesentlichen durch die Polarisierung der Dichte im räumlichen Ausdehnungsbereich der atomaren K-Schale, und zu einem wesentlich geringeren Anteil durch Differenzdichte im Bindungsbereich und weit „hinter“ den Kernen verursacht wird⁹. Dabei wirkt die Bindungsladung auf jeden Fall bindend, ihr Anteil am Differenzdichteeffekt ist jedoch scheinbar klein gegen den der Rumpfpolarisation bzw. wird durch Abstoßung hinter den N-Kernen kompensiert.

Beim Cl im HCl treten im kernnahen Bereich sehr große Kraftbeiträge durch die Polarisierung der Rumpfdichte auf, die aber von Schale zu Schale entgegengesetztes Vorzeichen haben. Dieser Sachverhalt war auch schon in Abb. 5.7 auf Seite 224 an der kernnahen p-Dichte abzusehen und wurde bereits im letzten Abschnitt kurz erwähnt. Große anziehende Kräfte durch Dichtepolarisation im räumlichen Bereich der K-Schale werden offenbar durch

⁹Dabei ist allerdings zu bedenken, daß auch kleine bindende Anteile letztlich für das endgültige Zustandekommen der Bindung wichtig sind.

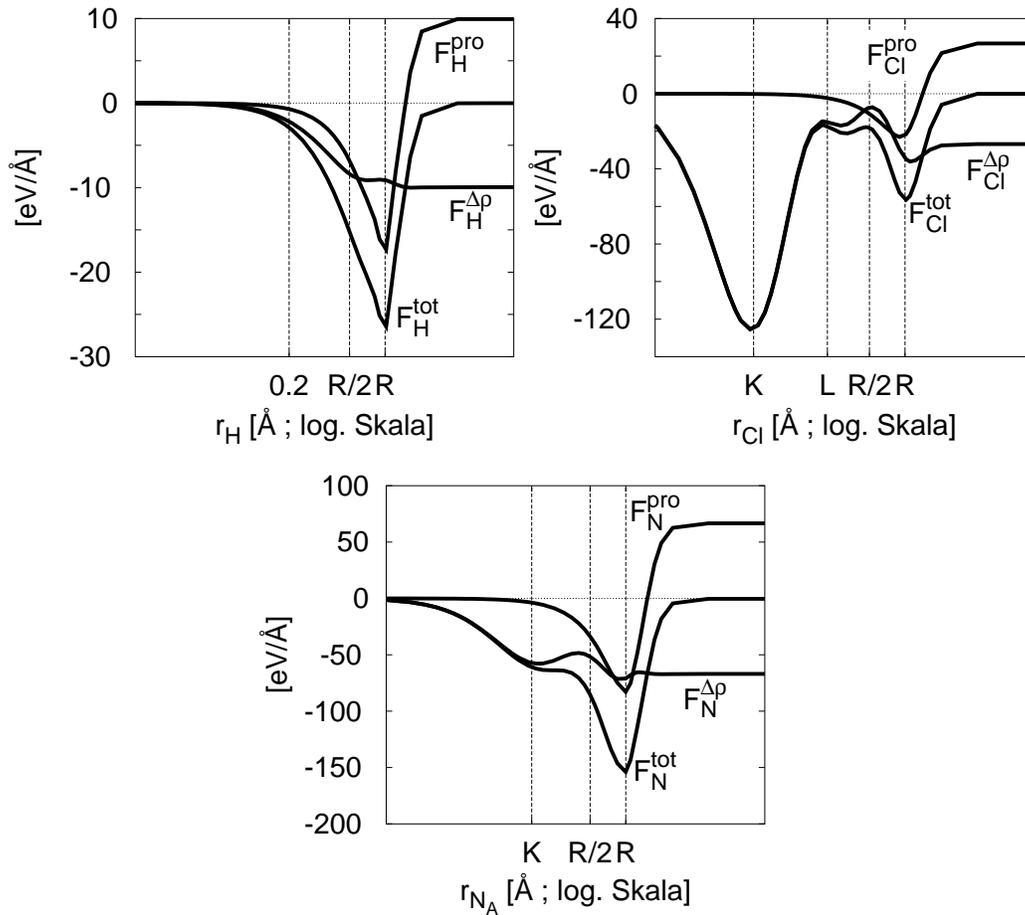


Abbildung 5.14: Radial über Kugelschalen um einen Kern A aufintegrierte promolekulare (F_A^{pro}), Differenzdichte- ($F_A^{\Delta\rho}$) und Gesamt- (F_A^{tot}) Hellmann-Feynman-Kraft auf A nach Gl. (5.4) im HCl- (obere beide Abb.) und N₂-Molekül (untere Abb.) am Gleichgewichtsabstand R_e . Man beachte die logarithmische Skala. Die Symbole K , L , $R/2$ und R kennzeichnen die räumliche Ausdehnung der atomaren K- und L-Schalen, sowie den halben und vollen Bindungsabstand. Beim HCl ist $R = 1.29\text{Å}$, beim N₂ ist $R = 1.11\text{Å}$. Negative Kraftbeiträge entsprechen einer Anziehung. Der Differenzdichteanteil zur Kraft ist für N und Cl am Ende des Kapitels als Höhenliniendiagramm aufgezeichnet (Abb. 5.18 auf Seite 244).

eine entgegengesetzte Polarisation der Dichte im Bereich der L-Schale nahezu aufgehoben (s. auch Abb. 5.7 auf Seite 224). Dies ist ein Phänomen, welches durch die durch das Pauliprinzip verursachte Schalenstruktur der Atome erklärt werden kann. Eine vereinfachte Betrachtungsweise ist folgende: Dichtepolarisation im Bereich der K-Schale in Bindungsrichtung führt wegen der notwendigen Orthogonalität von K- und L-Schale zu einem „Ausweichen“ der Dichte im Bereich der L-Schale in die entgegengesetzte Richtung, während die M-Schale wieder in Bindungsrichtung polarisiert ist. Je zwei aufeinanderfolgende Rumpfschalen sind in entgegengesetzter Richtung polarisiert. Als Gesamteffekt verbleibt nur eine vergleichsweise geringe Kraft durch Rumpfpolarisierung aus dem gesamten Rumpfbereich (K- und L-Schale), die mit den kernnahen Beiträgen im N_2 vergleichbar ist.

Im HCl sind beim Gleichgewichtsabstand die Effekte von Rumpf- und Nachbaratom-Polarisierung von gleicher Größenordnung, d.h. hier trifft die Aussage der Bindungsanalyse von Maslen/Spackman schon nicht mehr zu. Allerdings ist zum einen der Bindungspartner des Cl, nämlich H, als eher untypisch anzusehen, zum anderen ist auch der Bereich hinter dem Cl-Kern, wohl hauptsächlich ein Beitrag durch die Orientierung des Atoms (vgl. auch Abb. 5.1 auf Seite 208), anziehend und summiert sich mit der Bindungskraft auf.

Die Analyse der Kraftbeiträge beim H-Atom zeigt, daß für das H noch am ehesten die klassische Lehrbuchvorstellung von der die Kraft alleinig verursachenden Bindungsladung haltbar ist. Die anziehenden Beiträge zu F_H durch Differenzdichte entstehen recht gleichmäßig durch Dichteverchiebung im Bereich des H-Kerns in Richtung Bindungsmittelpunkt als auch durch Valenz-Polarisierung beim Cl. Der vergleichsweise kleine Raumbereich des Cl-Rumpfes trägt bzgl. der Kraft auf H nur wenig bei, schirmt doch die Dichte dort im Wesentlichen die Kern-Kern-Abstoßung ab. Da es beim H keine Rumpfschalen (außer denen des Nachbaratoms) gibt, kann die Dichte des H-Atoms im Molekül über einen weiten Bereich in gleicher Richtung polarisiert sein. Dies führt zu vergleichsweise starken Dichte-Verschiebungen und Anziehungskräften im Bereich des H, die auch im F_{Cl} -Kraftbild noch recht gut zu erkennen ist. Für die in Abb. 5.14 auf der vorherigen Seite dargestellten Kräfte ist der Anteil von $F^{\Delta\rho}$ bei Atomen mit „chemisch inerten“ Rumpfschalen recht groß. Während beim N_2 der größte Anteil zu $F^{\Delta\rho}$ von der Rumpfpolarisation stammt, trägt diese beim Cl in HCl etwa die Hälfte zum gesamten $F^{\Delta\rho}$ bei. Lediglich beim H in HCl betont das Kraft-Bild in lehrbuchmäßiger Weise den Bindungsbereich, wobei sich aber zur Diskussion der Kräfte am Gleichgewichtsabstand im Grunde genommen kein Anteil vernachlässigen läßt. Wie in den Abb. 5.15 auf der nächsten Seite und 5.16 auf Seite 240 zu erkennen ist, kann

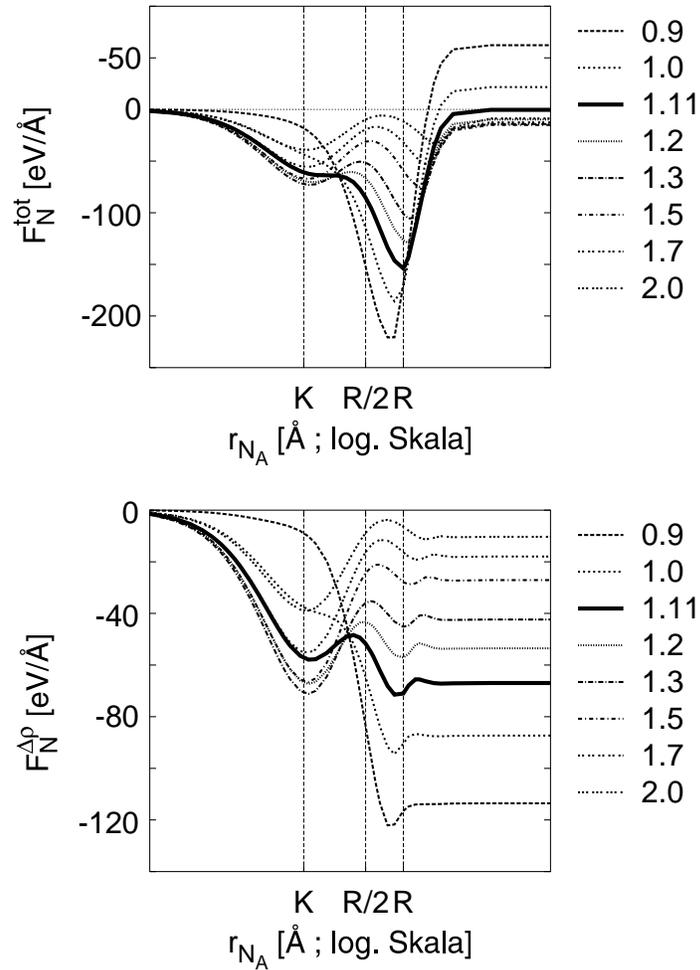


Abbildung 5.15: Radial aufintegrierte HeFe-Gesamtkraft F^{tot} nach Gl. (5.4) (obere Abb.) und der Differenzdichteanteil $F^{\Delta\rho}$ (untere Abb.) für N_2 bei verschiedenen Kernabständen. Der berechnete Gleichgewichtsabstand beträgt $R = 1.11$ Å. Negative Kraftbeiträge entsprechen einer Anziehung.

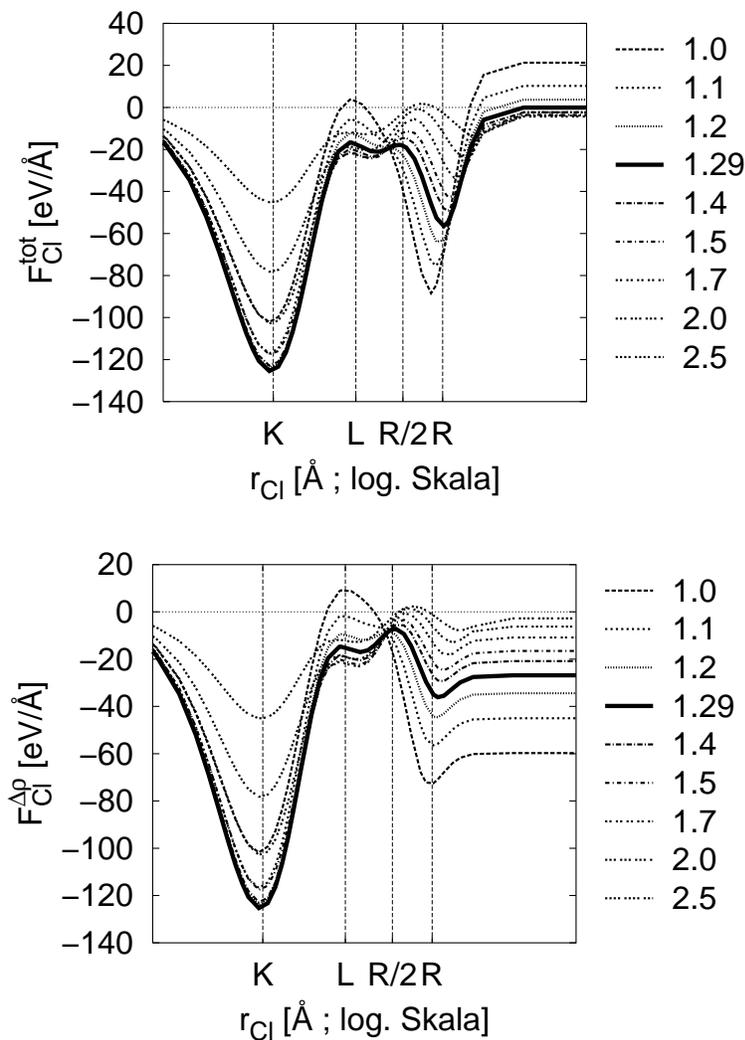


Abbildung 5.16: Radial aufintegrierte Gesamt-HeFe-Kraft F_{Cl}^{tot} und ihr Differenzdichteanteil $F_{Cl}^{\Delta\rho}$ nach Gl. (5.4) für HCl bei unterschiedlichen Kernabständen. Der berechnete Gleichgewichtsabstand beträgt $R = 1.29 \text{ \AA}$. Negative Kraftbeiträge entsprechen einer Anziehung.

sich das Kraft-Bild bei Veränderung des Kernabstands erheblich ändern. Daß die Raumregionen mit $r_0 > R/2$ beim N_2 am Gleichgewichtsabstand praktisch nichts zur Kraft beitragen, wird offenbar durch ein Wegheben positiver und negativer Beiträge rechts und links der Kerne bei diesen Abständen bedingt. Die starken Differenzdichte-Kraft-Änderungen auch bei größeren r_0 bei Änderung des Kernabstands sind ein Beleg dafür, daß weiter vom Kern entfernte Raumbereiche ebenfalls wichtige nichttriviale Beiträge zur HeFe-Kraft

liefern.

Offenbar verursachen Dichteänderungen — sowohl im Rumpf- als auch im Valenzbereich — bei der Molekülbildung große Kraft-Änderungen, d.h. die Topologie der Elektronendichte im Valenz- und Bindungsbereich hat entgegen den Behauptungen von Spackman und Maslen in [142] einen erheblichen Einfluß auf die Kraft.

Die radial aufintegrierten Kräfte in Abb. 5.15 auf Seite 239 und 5.16 auf der vorherigen Seite enthalten für größere r_0 Anteile aus unterschiedlichen gleich weit vom Referenzkern entfernten Regionen wie etwa Bindungsmitte und „Rückseiten“ der Atome. Gerade beim N_2 erkennen wir aber in Abb. 5.6 auf Seite 221 und 5.18 auf Seite 244 anziehende Kräfte in der Bindungsmitte und abstoßende Kräfte auf den Atomrückseiten, die sich wohl z.T. gegenseitig wegheben. Es ist daher sinnvoll, diese Bereiche oder zumindest einen davon getrennt aufzuintegrieren, um den tatsächlichen Beitrag z.B. der Bindungsmitte erfassen zu können. Hierzu ist das im einleitenden Abschnitt dieses Kapitels erwähnte Boerrigter-Gitter geeignet. Wir haben in Abb. 5.17 auf der nächsten Seite die von uns verwendeten Boerrigter-Gitter graphisch dargestellt und in verschiedene chemisch relevante Teilbereiche untergliedert. In Tabelle 5.2 auf Seite 243 sind die Teilintegrale der Kern-Elektron-Anziehung und ihres Differenzdichtebeitrags für N_2 und HCl am Kraft-Nullpunkt aufgelistet. Wir erkennen, daß die Dichtepolarisierung der kernnahen Bereiche zwar jeweils den dominanten Anteil der Anziehungskräfte liefert, die Beiträge der anderen Raumbereiche (außer W) sind aber z.T. von gleicher Größenordnung. Differenzdichte in Bindungsmitte und im äußerem Bindungsbereich (B+V) liefern beim N_2 nahezu eine gleich große Anziehung wie die Rumpfpolarisierung, die die Abstoßung durch Differenzdichte in den Bereichen hinter den Kernen und weiter entfernt überkompensiert. Beim HCl finden wir ähnliche Verhältnisse der verschiedenen Beiträge: hier stammt die (gegenüber dem Promolekül) überschüssige Anziehung aus der Bindungsmitte (B) und den rückwärtigen Bereichen der Atome (AR), wobei bei letzteren die Anziehung von der Cl-Rückseite den hauptsächlichen Beitrag liefert (von der weiter entfernten H-Rückseite resultiert leichte Abstoßung). Auch beim HCl ist die Summe von B und AR von gleicher Größe wie die Rumpfpolarisierungsanteile. Insbesondere in der Darstellung mit $\eta^{\text{sym}} = Q_B/(Q_A + Q_B)$ liefern zentraler und äußerer Bindungsbereich die dominanten Anteile zur Anziehungskraft $F_{AB}^{\Delta\rho}$.

Trotz der $1/r^2$ -Abhängigkeit des Integranden in Gl. (5.4) finden wir u.U. beträchtliche Kraft-Anteile und wie schon gesehen auch Kraft-Änderungen im Valenzbereich und in der Bindungsregion der untersuchten Moleküle. Andererseits ist wohl besagter $1/r^2$ -Term dafür verantwortlich, daß im Gegensatz zur Energieberechnung die kernnahen Dichteanteile überhaupt so stark betont werden, daß sie für die Kraftberechnung essentiell sind. *Die Rumpf-*

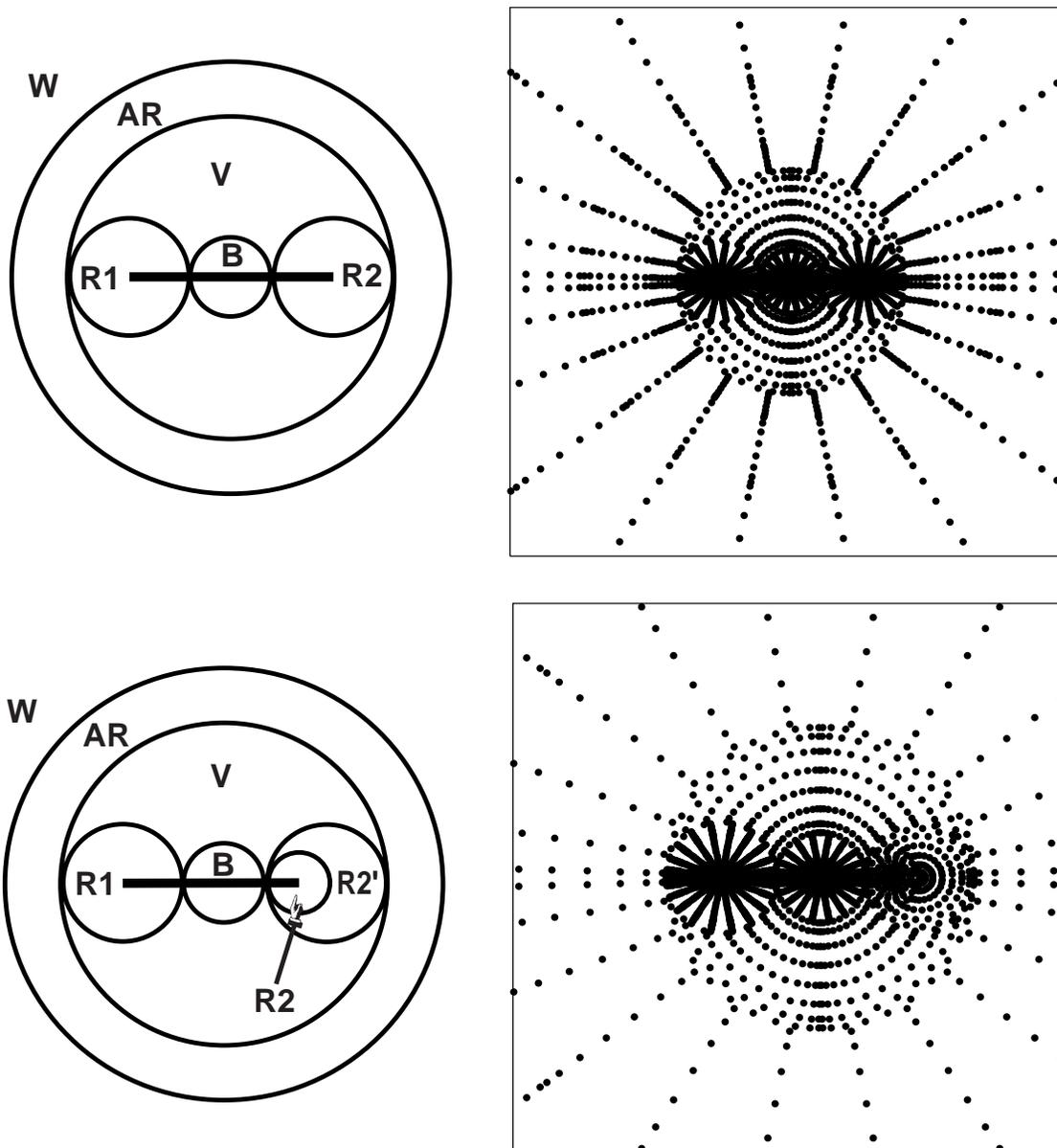


Abbildung 5.17: Unterteilung des Raumes für lineare homonukleare (oben) und heteronukleare (unten) zweiatomige Moleküle in chemisch relevante Bereiche: R1, R2: Rumpf- und innerer Valenzbereich der beiden Atome, R2': rückwärtiger Bereich des kleineren Atoms, B: Bindungsmittelpunkt, V: äußerer Bindungsbereich und Valenzregion, AR: weiter entfernter Bindungsbereich und Rückseiten der Atome, W: weit außen liegende Regionen. Oben rechts ein Gitter für N_2 , unten rechts für HCl , Cl links. Gewählte Radien in den Beispielen: N: $R_1=R_2=0.6$ a.u., Cl: $R_1=0.8$ a.u., H: $R_2=0.4$ a.u..

polarisierung ist in den untersuchten Beispielen der dominante Term, jedoch beileibe nicht der einzig wichtige. Die Topologie der Differenzdichte beeinflusst offenbar hauptsächlich die „äußeren“ Beiträge zur HeFe-Kraft, die in ihrer Summe von gleicher Größenordnung sein können wie der Rumpfpolarisierungsanteil. Standard-Basissätze sind typischerweise nicht in der Lage, die Dichtepolarisierung im Rumpf für eine Kraftrechnung genau genug wiederzugeben. Hinzu kommt, daß die Kraftrechnung erheblich sensitiver bezüglich Fehlern in der Wellenfunktion bzw. der Elektronendichte ist als die Energierechnung. Man muß sowohl in Rumpf- als auch Valenzbereich genügend hohe Flexibilität der Basis sicherstellen, um HeFe-Kräfte mit zufriedenstellender Genauigkeit ausrechnen zu können.

Tabelle 5.2 Räumliche Beiträge in atomaren Einheiten zum gesamt-elektronischen und Differenzdichte-Anteil der HeFe-Kraft (in Hartree/bohr) und zur Elektronen- (Differenz-) Dichte bei N₂ und HCl am Gleichgewichtsabstand R_e . Die Raumbereiche, über die hier die Teilintegrale aufgelistet sind, sind in Abb. 5.17 auf der vorherigen Seite beschrieben. F_A ist F_{AB} mit $\eta = 1$, F_B ist F_{AB} mit $\eta = 0$. Für F_{AB} wurden die symmetrisierenden Eichparameter verwendet, d.h. $\eta = 1/2$ (N₂) bzw. $= 1/18$ (HCl).

N ₂	ρ	$\Delta\rho$	F_A^{el}	$F_A^{\Delta\rho}$	F_{AB}^{el}	$F_{AB}^{\Delta\rho}$	F_B^{el}	$F_B^{\Delta\rho}$
R1	2.4286	0.0173	-1.2806	-1.0006	-2.5888	-0.5159	-3.8969	-0.0312
R2	2.4286	0.0173	-3.8969	-0.0312	-2.5888	-0.5159	-1.2806	-1.0006
B	0.2337	0.0546	-1.5144	-0.3519	-1.5144	-0.3519	-1.5144	-0.3519
V	4.0836	0.0418	-7.8708	-0.4655	-7.8708	-0.4655	-7.8708	-0.4655
AR	4.2146	-0.0190	3.2694	0.5374	3.2694	0.5374	3.2694	0.5374
W	0.6109	-0.1120	0.0818	0.0100	0.0818	0.0100	0.0818	0.0100
Σ	14.0000	0.0000	-11.2115	-1.3019	-11.2115	-1.3019	-11.2115	-1.3019

HCl	ρ	$\Delta\rho$	F_A^{el}	$F_A^{\Delta\rho}$	F_{AB}^{el}	$F_{AB}^{\Delta\rho}$	F_B^{el}	$F_B^{\Delta\rho}$
R1	10.0115	-0.0029	-0.4291	-0.3157	-1.5975	-0.0167	-1.6663	0.0009
R2	0.0609	0.0122	-0.1757	-0.0368	-0.0689	-0.0456	-0.0626	-0.0462
R2'	0.1443	-0.0012	-0.3259	-0.0108	0.0713	-0.0217	0.0947	-0.0224
B	0.2429	0.0309	-2.1746	-0.1853	-0.3317	-0.0506	-0.2233	-0.0426
V	3.9762	0.0583	-9.2114	0.1704	-1.2475	-0.0480	-0.7791	-0.0608
AR	3.5096	-0.0835	9.4645	-0.1389	0.3436	-0.0288	-0.1929	-0.0223
W	0.0546	-0.0138	0.0215	-0.0041	0.0003	-0.0003	-0.0009	-0.0001
Σ	17.9999	0.0000	-2.8307	-0.5211	-2.8303	-0.2116	-2.8303	-0.1934

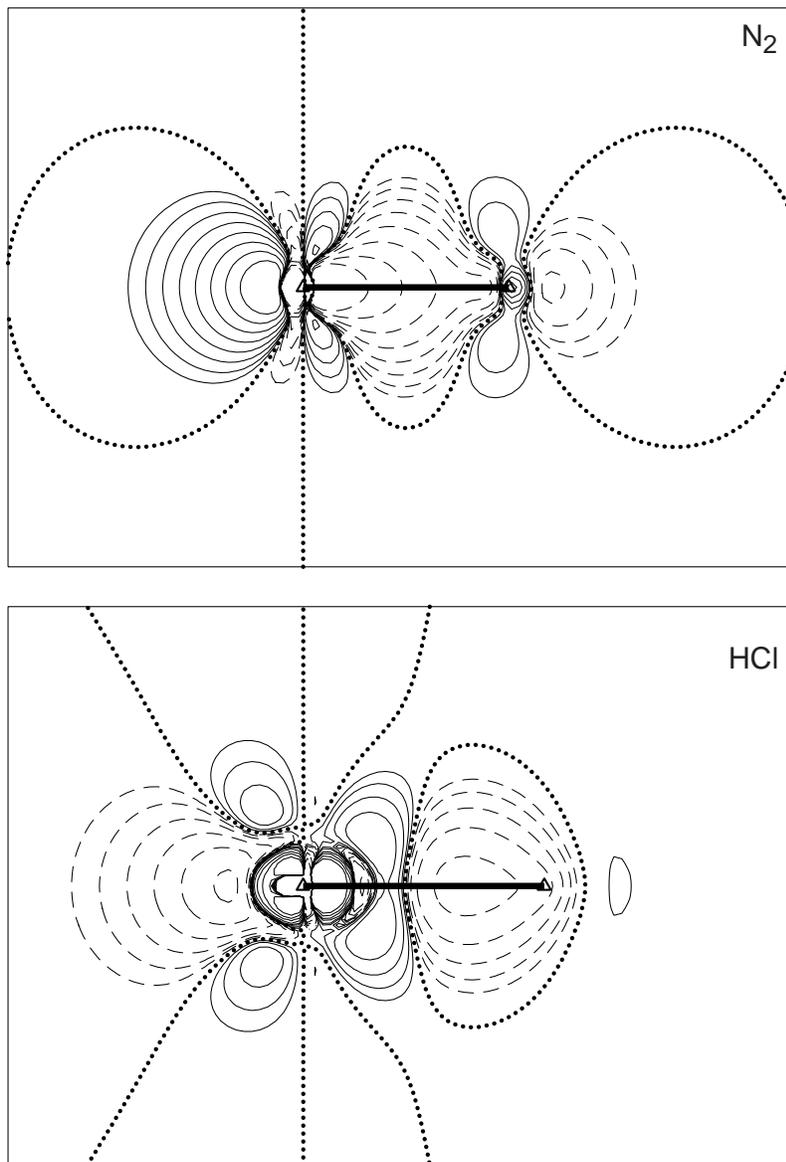


Abbildung 5.18: Differenzdichteanteil der HeFe-Kern-Elektron-Anziehung mit $\eta = 1$ für N_2 und HCl , d.h. es wird die Kraft auf den *linken* Kern betrachtet. Zu weiteren Details siehe die Legende von Abb. 5.6 auf Seite 221.

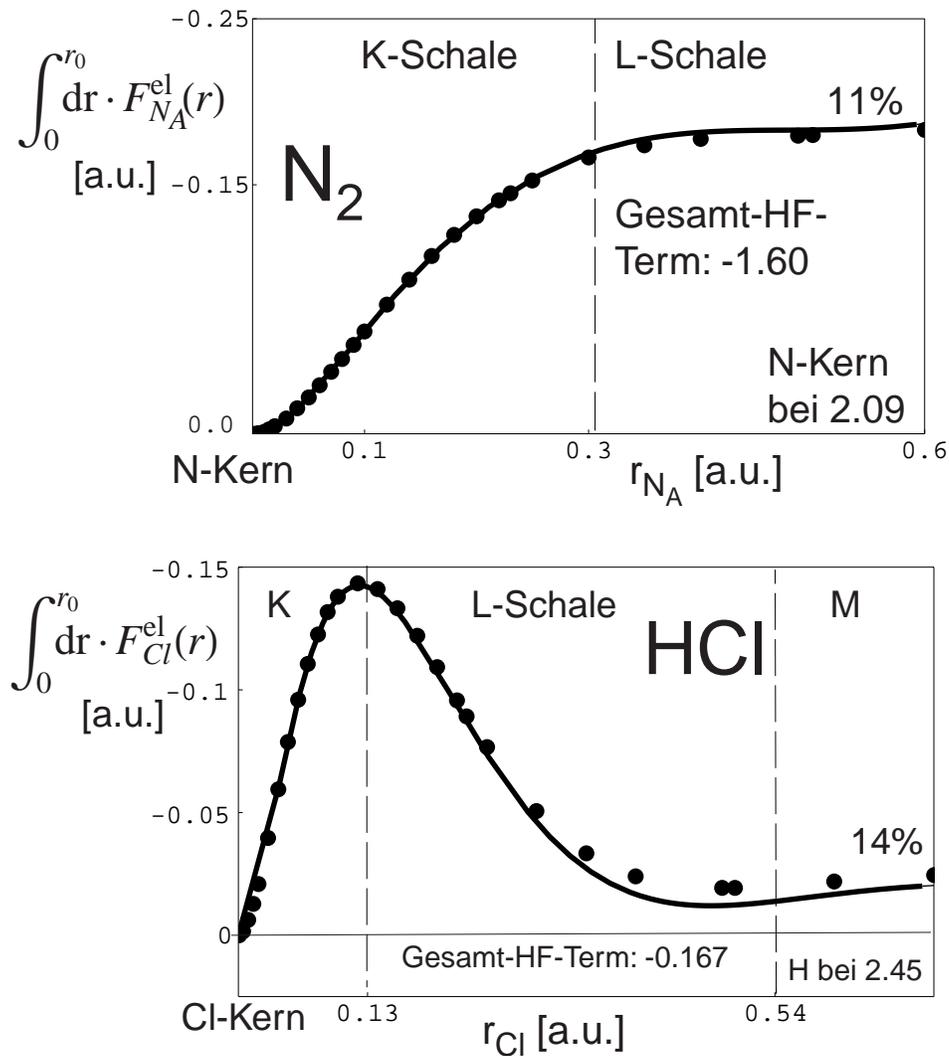


Abbildung 5.19: Kernnahe Beiträge des Kern-Elektron-Anziehungsintegrals F_A^{el} für N in N_2 (oben) und Cl in HCl (unten). Wir sehen in den Bildern hauptsächlich den durch die Rumpfpolarisierung verursachten Differenzdichteanteil zu F_A^{el} , vgl. Abb. 5.14 auf Seite 237. Die Linien resultieren aus der analytischen Integration der gefitteten p-Dichten nach Abb. 5.7 auf Seite 224, die Punkte wurden durch numerische Integration von $\hat{F}_A^{el}\rho$ auf einem sehr feinen radialen Gitter erhalten. Die Übereinstimmung ist ein Beleg dafür, daß die durch den Fit bestimmten p-Dichten die tatsächlich vorliegenden Verhältnisse in vernünftiger Weise wiedergeben.

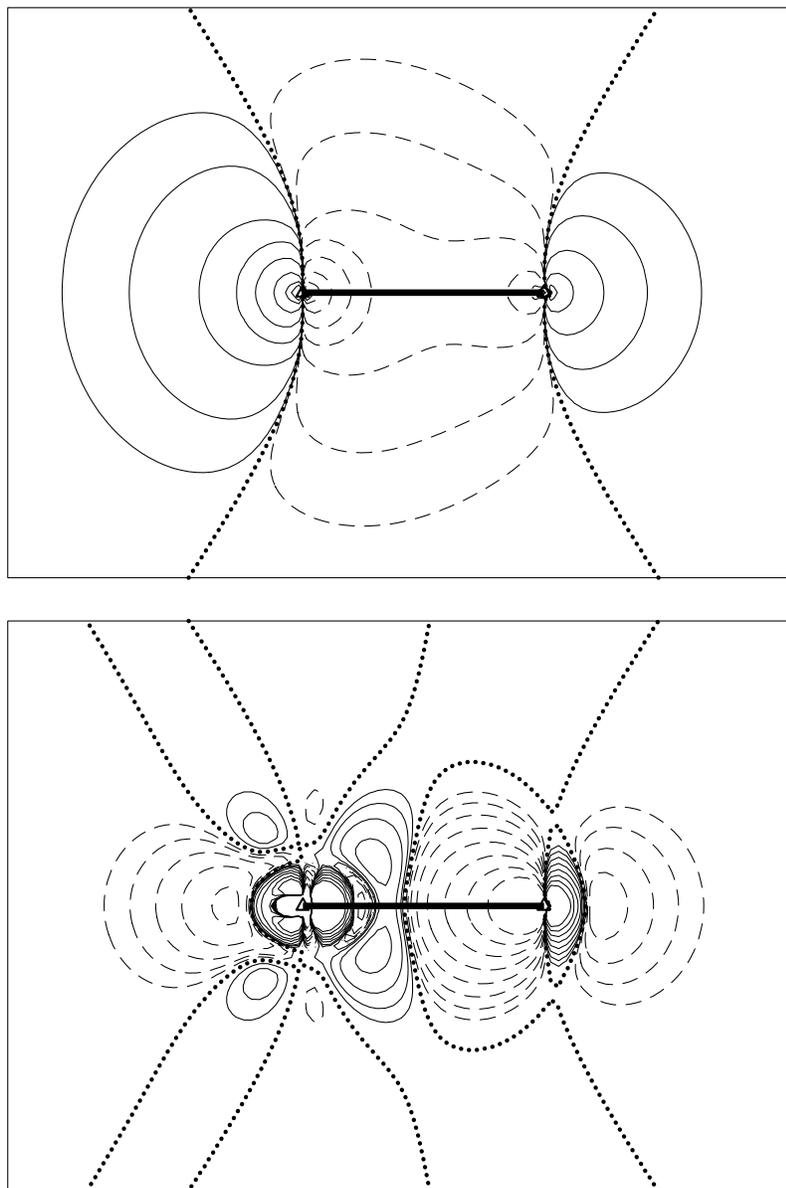


Abbildung 5.20: HeFe-Kern-Elektron-Anziehung $\hat{F}^{\text{el}}\rho$ (oben) und $\hat{F}^{\text{el}}\Delta\rho$ (unten) mit dem symmetrisierenden Eichparameter $\eta^{\text{sym}} = Q_H/(Q_H + Q_{Cl}) = 1/18$ für HCl (Cl links). Zu weiteren Details siehe die Legende von Abb. 5.5 auf Seite 220.

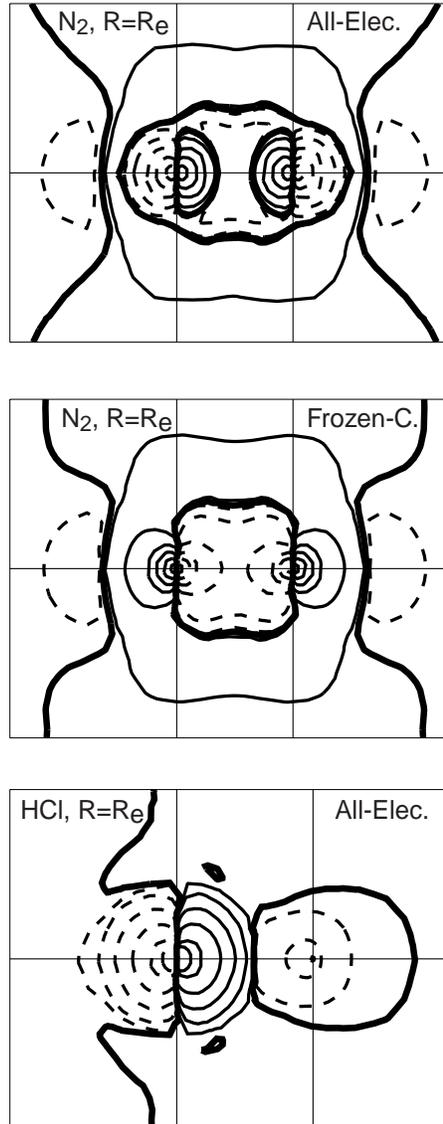


Abbildung 5.21: ADF-Energiegradienten nach Gl. (4.31) unter Einbeziehung der Funktion Gl. (5.6), S. 233, für eine Allelektronen- (oben) und Frozen-Core-Rechnung (mitte) an N₂ und eine Allelektronenrechnung an HCl (unten, Cl links). Die dünnen vertikalen Linien markieren die Position der Kerne. Die Einbeziehung von (5.6) erzeugt ein mehr „chemisches“ Kraft-Bild. Zu weiteren Details siehe die Legende von Abb. 5.9 auf Seite 228.

5.6 Vergleich der verschiedenen Kraft-Bilder

In der folgenden Tabelle 5.3 werden noch einmal die verschiedenen Bilder, in denen wir die intramolekularen Kräfte und Energieableitungen dargestellt haben, miteinander verglichen. Der Schwerpunkt der Analyse lag dabei in diesem Kapitel bei den Hellmann-Feynman-Kräften.

Tabelle 5.3 Vergleich der verschiedenen Kraft-Bilder, die in diesem Kapitel am Beispiel von N_2 und HCl untersucht wurden.

Interpretation von Energiegradienten und HeFe-Kräften			
Schema	Beschreibung	Wesentliche Beiträge verursacht durch	Kommentar
(A1)	Hellmann-Feynman-Kraft	$\Delta\rho$, dominanter Anteil durch Rumpf-Polarisierung, Topologie von $\Delta\rho$ ist ebenfalls bedeutend	einfache Interpretation, Berlin-Diagramme, numerisch sehr empfindlich, $\Delta\rho$, molekilspezifisch, promolekulare Dichte kompensiert Großteil der Kern-Kern-Abstoßung
(B1)	Vollständige Ableitung der molekularen Energie nach den Kernkoordinaten	Am Gleichgewichtsabstand: (Gesamtkraft Null) Dichteänderung $\partial_R\Delta\rho$, Beiträge im Valenz- und Bindungsbereich	Kenntnis von $\partial_R\rho$ nötig, $\partial_R\Delta\rho$ molekilspezifisch
ADF-Gradient	Schema B1 für ADF in numerisch stabiler Form, auch für approx. Elektronendichten	z.Tl. durch $\partial_R\Delta\rho$, undefinierte weitere Beiträge, Frozen-Core-Einfluß ist systematisch	Einfach strukturierte Abb., Interpretation schwierig, numerisch sehr stabil, bei versch. Molekülen sehr ähnliche Bilder

Kapitel 6

Relativistische Energien, interatomare Kräfte und relativistische Bindungslängenänderung schweratomhaltiger zweiatomiger Moleküle

6.1 Kapitelübersicht

- Die in das ADF-Programm implementierte spin-gemittelte DPT-Methode zur Berechnung relativistischer Energieänderungen liefert für die untersuchten zweiatomigen Moleküle zufriedenstellende Resultate, die in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Autoren sind (Abschnitt 6.3).
- Für schweratomige Systeme ergibt ein einfaches LDA-Dichtefunktional erstaunlich gute Resultate (Abschnitt 6.3).
- Relativistische Änderungen von HeFe-Kräften können auf einem leichten Nachbaratom eines „relativistischen“ Schweratoms in guter Genauigkeit berechnet werden (Abschnitt 6.3 und 6.5). Sie sind damit einer detaillierten Analyse zugänglich. Ein Vergleich mit anderen Auswertungsschemata demonstriert die Äquivalenz der ver-

schiedenen unterschiedlichen mathematischen Formulierungen und paradoxen physikalischen Interpretationen an schweratomhaltigen Molekülen.

- Der promolekulare Beitrag zur relativistischen Kraftänderung ist bei relativistisch kontrahierten Atomen immer anziehend (= bindungsverkürzend), bei relativistisch expandierenden Atomen abstoßend. Verglichen mit der gesamten relativistischen Kraftänderung ist der promolekulare Beitrag jedoch ziemlich klein (Abschnitt 6.6).
- Die relativistischen ADF-Energiegradienten liefern vergleichsweise einfach strukturierte Graphiken, die aber keine Korrespondenz zu den berechneten Differenzdichten zeigen. Sie werden sehr stark durch die Größe des Frozen-Cores beeinflusst. Eine einfache Interpretation ist nicht möglich (Abschnitt 6.7).
- In Abschnitt 6.8 geben wir eine tabellarische Übersicht über die verschiedenen Auswertungsschemata, die in Abschnitt 6.5 untersucht werden.

6.2 Einleitung

In Kapitel 3 haben wir gesehen, daß die relativistischen Effekte von Atomorbitalen bei Atomen mit schweren Kernen beträchtlich sein können. Für Verbindungen mit Atomen ab der 6. Periode können relativistische „Korrekturen“ zu Bindungsenergien, Ionisierungspotentialen und Elektronenaffinitäten einen Anteil in der Größenordnung von einem eV ($\sim 10^2$ kJ/mol) ausmachen. Relativistische Korrekturen von Bindungslängen können mehrere Zehntel Å betragen, Dipolmomente können sich relativistisch um mehrere Debye gegenüber einer nichtrelativistischen Beschreibung ändern (z.B. bei Goldverbindungen [118, 122, 165–168]). Zu den bekannten periodischen Eigenschaften leichter Elemente gesellen sich bei schweren Atomen neue Trends, die teilweise oder vollständig durch relativistische Effekte verursacht werden (s. Kapitel 3.6 und z.B. [80, 128, 169, 170]). Dies sind Effekte, deren Größenordnung bei Systemen mit schweren Atomen die Fehlerschranken von Standard-Rechenverfahren (u.U. um ein vielfaches) überschreiten. Die Verwendung nichtrelativistischer Methoden zur Beschreibung solcher Systeme kann daher selbst auf qualitativem Niveau schon unrichtige Resultate liefern, weshalb bei ihrer Berechnung der relativistische Formalismus unbedingt notwendig ist ¹. Die durch Relativistik bei Schwera-

¹Selbstverständlich hängt die Notwendigkeit der korrekten relativistischen Beschreibung von der angestrebten Rechengenauigkeit ab. Bekanntlich sind zum Erreichen spektroskopischer Genauigkeit bei der Berechnung der Bindungsenergie des H₂-Moleküls ebenfalls relativistische Korrekturen unabdingbar. Die

tomen erzeugten periodischen Trends schlagen sich auch in den Eigenschaften und Reaktivitäten ihrer Verbindungen nieder. Studien relativistischer Effekte, d.h. der Vergleich von relativistischer und konventioneller nichtrelativistischer Rechnung, an Molekülen mit Schweratomen sind daher eine Quelle wichtiger Informationen über evtl. ungewohnte oder neue, durch Relativistik verursachte Eigenschaftstrends solcher Verbindungen.

Die *Interpretation* solcher Ergebnisse im Hinblick auf eine Beschreibung der chemischen Bindung etwa in Begriffen wie Elektronendichte, Bindungsladung, interatomare Kräfte, Valenzschalen- und Rumpfschaleneffekte, etc. liefert ein detailliertes, wenngleich auch u.U. kompliziertes, realistisches Bild der chemischen Wechselwirkungen in schweratomigen Systemen. Eine Analyse, basierend auf der Aufspaltung von *Elektronendichte* in relativistische und nichtrelativistische promolekulare und Differenzdichte-Anteile, ergibt ein Bild der chemischen Bindung, welches eine Unterteilung in atomare und molekulare relativistische Effekte zuläßt und evtl. die Anwendung von Faustregeln über periodische Trends, basierend auf Studien atomarer relativistischer Effekte, gestattet.

Das chemische *Kraft-Konzept* kann konzeptuell problemlos auf die relativistische Beschreibung übertragen werden (s. Abschnitt 4.6) und erlaubt z.B. Einblicke in das Zustandekommen der bei schweratomhaltigen Molekülen so häufig auftretenden und i.d.R. deutlich ausgeprägten **relativistischen Bindungslängenverkürzung (RBLV)** durch skalarrelativistische Effekte. Die Analyse der RBLV von goldhaltigen zweiatomigen Molekülen mit Hilfe der komplementären Energie- und Kraft-Konzepte und die darauf aufbauende *paradoxe* Beschreibung der RBLV wird im Wesentlichen das Thema dieses Kapitels sein. Zur Berechnung der relativistischen Korrekturen von Energie- und Elektronendichte wurde der in Abschnitt 2.7.3 beschriebene und von uns in das ADF-Programm implementierte spin-gemittelte Formalismus der **direkten relativistischen Störungstheorie erster Ordnung (FO-DPT)** verwendet. Damit können z.Zt. in störungstheoretisch relativistisch niedrigster Ordnung die Gesamt- und Orbital-Energie- sowie Elektronendichtekorrekturen im Rahmen von LDA-Dichtefunktionalmethoden für Moleküle berechnet werden, die bei Verbindungen mit Atomen bis einschließlich der 6. Periode qualitativ (und oft auch quantitativ) richtig die relativistischen Korrekturen dieser Größen darstellen. Die relativistische

Fehler von mit geeigneten nichtrelativistischen Standard-Rechenmethoden berechneten Bindungsenergien und Molekülgeometrien bei Verbindungen mit Atomen etwa der ersten drei Perioden werden durch Mitnahme relativistischer Effekte i.A. nicht wesentlich verkleinert, so daß bei einem solchen angestrebten Genauigkeitsniveau bei leichten Atomen eine relativistische Beschreibung nicht unbedingt nötig ist. Bei leichten Systemen ist die genaue Erfassung der Elektronenkorrelation meist wichtiger als die Berücksichtigung relativistischer Effekte.

Änderung von Elektronendichten stellt einen Zugang zur relativistischen Änderung von intramolekularen **Hellmann-Feynman- (HeFe-) Kräften** dar.

In Abschnitt 6.3 werden wir für AuX, X=H, Li, F, Cl, Au mit der spin-gemittelten DPT relativistisch korrigierte Potentialkurven berechnen und die erhaltenen Daten mit Ergebnissen anderer Autoren und experimentellen Werten vergleichen. Im darauf folgenden Abschnitt 6.4 werden wir einige allgemeine Aspekte der RBLV und die Interpretationen verschiedener Autoren diskutieren. Abschnitt 6.5 ist der Interpretation von relativistischen Energie- und Kraftänderungen und der RBLV in verschiedenen Bildern gewidmet. Zum Vergleich der Kraftänderungen mit den ADF-Gradienten (s. Kap. 4.8.2) führen wir in Abschnitt 6.7 auch relativistische Kraftänderungen auf Basis dieser sog. „exakten Energiegradienten“ an. Der Analyse relativistischer Kraftänderungen auf der Basis promolekularer relativistischer Elektronendichteänderungen ist Abschnitt 6.6 gewidmet. Im abschließenden Unterkapitel 6.8 werden wir die verschiedenen Bilder, mit denen relativistische Energie- und Kraftänderungen dargestellt werden können, abschließend tabellarisch miteinander vergleichen und noch einmal die wichtigsten Einflußfaktoren nennen.

Wir verwenden in diesem Kapitel der Bequemlichkeit halber die Schreibweise $A = \sum_i A^{(i)}$, nicht $\sum_i A^{(i)} \lambda^{(i)}$ für die Störentwicklungen bestimmter Größen A nach einem Störparameter λ , so z.B. $\rho^{(2)}$ und $BE^{(2)}$ für die relativistische Korrektur der Ordnung α^2 von Elektronendichte und Bindungsenergie. Zur besseren Kenntlichmachung der zusammengesetzten Größe A werden wir ferner auch die Schreibweise $A^{(\lambda)}$ verwenden, wie etwa bei $BE^{(r)}$ für die relativistische Bindungsenergie.

6.3 Relativistische und nichtrelativistische Potentialkurven von AuX, X=H, Li, F, Cl, Au

Wir wollen in diesem Abschnitt für einige Verbindungen des Goldes mit leichten Atomen sowie Au₂ mit ADF auf FO-DPT-Niveau berechnete Potentialkurven vorstellen und zeigen, daß die spin-gemittelte DPT bei solchen Molekülen in der Lage ist, das relativistisch korrigierte Bindungsverhalten korrekt wiederzugeben. Für $s\sigma$ -gebundene Schweratome (d.h. solche der Gruppen 1, 2, 11 und 12) liefern spin-gemittelte relativistische Rechnungen i.d.R. zufriedenstellende Bindungsenergien und -abstände (sowie die erwähnte RBLV, die in der Literatur im Wesentlichen den skalar-relativistischen Effekten zugeschrieben wird), während bei den Atomen der 13.-17. Gruppe die Bindungseigenschaften empfindlich von der Spin-Bahn-Aufspaltung der Valenz-p-Schale beeinflusst wird, wobei — wie wir bereits

in Kapitel 3 gesehen haben — sich $p_{1/2}$ - und $p_{3/2}$ -Valenzschalen wesentlich verschieden verhalten (und man bei einer erheblichen Beteiligung von $p_{3/2}$ an der Bindung auch eine relativistische Bindungslängen-Vergrößerung findet). Bei den Atomen der Gruppen 1, 2, 11 und 12 hingegen haben wir es höchstens mit spin-bahn-aufgespaltenen Schalen im (äußeren) Rumpfbereich zu tun, wo sich $p_{1/2}$ und $p_{3/2}$ bezüglich der Radieneffekte gleichgerichtet verhalten (nämlich relativistisch kontrahieren). Für solche p- (und auch d- und f-Schalen) entsprechen die spin-gemittelten Orbitalradien in guter Näherung dem gewichteten Mittelwert der spin-bahn-aufgespaltenen Orbitalradien, und man erhält mit spin-gemittelten Rechnungen halb-quantitativ richtige Ergebnisse eben dort, wo feine Details der Spin-Bahn-Aufspaltung keinen wesentlichen Einfluß auf das Bindungsverhalten haben.

Wir haben in Abbildung 6.1 auf der nächsten Seite die berechneten FO-DPT-relativistischen und nichtrelativistischen Bindungsenergien von Au_2 , AuLi , AuH , AuF und AuCl gegen den Kernabstand im Bereich der energetischen Minima aufgetragen. In allen Fällen ist eine relativistische Verkürzung (RBLV) des Gleichgewichtsabstands festzustellen. Au_2 , AuLi und AuH werden energetisch relativistisch stabilisiert, während bei AuF und AuCl die relativistische Bindungsverkürzung mit einer leichten Destabilisierung einhergeht.

In den Tabellen 6.2 auf Seite 256, 6.3 auf Seite 257, 6.4 auf Seite 257 und 6.5 auf Seite 258 sind die aus den Potentialkurven bestimmten spektroskopischen Konstanten R_e , D_e und ω_e tabelliert und mit experimentellen Werten und theoretischen Daten anderer Autoren verglichen. Am umfangreichsten sind dabei die Vergleichswerte für AuH und Au_2 , da diese häufig bei relativistischen Testrechnungen als „Benchmark-Moleküle“ verwendet werden.

Von van Wüllen ist 1995 eine DPT-Implementierung für den Dichtefunktionalcode des quantenchemischen Programmpakets TURBOMOLE vorgenommen worden [111,112]. Er hat in [111] Resultate von Allelektronen-FO-DPT-Rechnungen an AgH , AuH und Au_2 aufgelistet. Im Vergleich mit unseren Daten finden wir eine insgesamt recht gute Übereinstimmung der berechneten relativistischen Korrekturen mit denen der DPT-Rechnungen von van Wüllen. Es ist aber auch festzustellen, daß bei Goldverbindungen die relativistischen Energiekorrekturen erster Ordnung noch nicht die volle RBLV ergeben. Dies kann durchaus auf die Vernachlässigung der höheren Ordnungen zurückgeführt werden. Beim AgH (Tab. 6.6 auf Seite 258) errechnet man mit dem VWN-Becke-Perdew-Funktional den experimentellen Bindungsabstand, während aber die experimentelle Bindungsenergie etwas überschätzt wird. LDA allein ist bei AgH nicht so zufriedenstellend. Bei den Au-Verbindungen dagegen

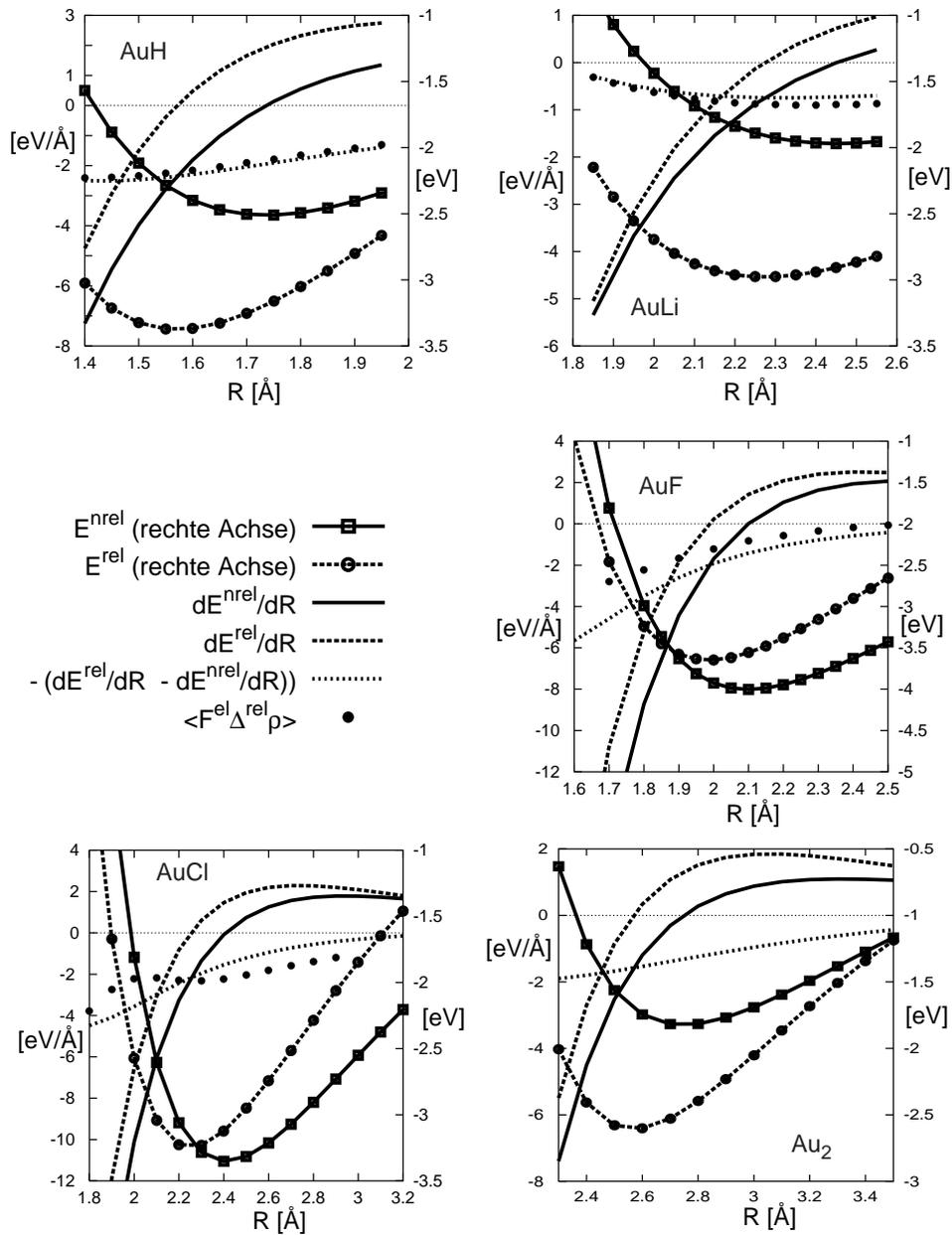


Abbildung 6.1: Mit ADF (VWN + Stoll-Korrektur) berechnete nichtrelativistische und FO-DPT-relativistische Bindungsenergien für AuX, X=H, Li, F, Cl, Au gegen den Kernabstand R aufgetragen. Die Energieskala ist jeweils an der *rechten* Ordinate. Neben den aus Splines-Fits bestimmten Ableitungen von $BE^{(0)}$ und $BE^{(r)}$ nach R sowie $\Delta^{\text{rel}}F = -(\partial_R BE^{(r)} - \partial_R BE^{(0)})$ ist auch die in ADF direkt aus $\rho^{(2)}$ berechnete relativistische Änderung der HeFe-Kraft $\langle \hat{F}^{\text{el}} \Delta^{\text{rel}} \rho \rangle$ eingezeichnet. Die Kraft-Skala befindet sich jeweils an den *linken* Ordinaten.

unterschätzt das VWN-Becke-Perdew-Funktional offenbar die Bindungsenergie um einige Zehntel eV, während VWN allein einige Zehntel eV zu große Bindungsenergien ergibt. Wir haben mit VWN+Stoll-Korrektur offenbar recht brauchbare Werte für die Bindungsenergien der untersuchten zweiatomigen Au-Verbindungen erhalten. Es bleibt zu vermuten, daß bei Einbeziehung höherer Ordnungen der relativistischen Korrekturen das VWN-Becke-Perdew-Funktional insgesamt recht genau die experimentellen Daten reproduzieren kann.

Bzgl. der RBLV der Goldverbindungen kann mit FO-DPT offenbar wegen Vernachlässigung der höheren Ordnungen nur etwa 3/4 des Gesamteffekts errechnen, wobei die DPT-Ergebnisse von uns und von van Wüllen vergleichbare Zahlenwerte liefern. Bei AuCl und AuF sehen wir die auch schon von anderen Autoren berichtete Bindungskontraktion bei gleichzeitiger Destabilisierung der Bindung.

Die mit ADF berechneten relativistischen Bindungskontraktionen und Stabilisierungen in [46] und [152] scheinen teilweise erheblich zu groß, wobei die relativistischen Werte selbst z.T. gut mit dem Experiment vergleichbar sind. Dies könnte ein Defekt im nichtrelativi-

Tabelle 6.1 Lage R_e in Å, Tiefe D_e in eV sowie Kraftkonstante k in N/cm und ω_e in cm^{-1} der Minima der relativistischen Energiekurven $BE^{(r)}$ sowie die entsprechenden relativistischen Korrekturen δ gemäß Abb. 6.1 auf der vorherigen Seite und Vergleich mit Experimentaldaten. Eigene FO-DPT Rechnungen mit LDA (VWN+Stoll-Korrektur). Für einen detaillierteren Vergleich siehe Tab. 6.2 auf der nächsten Seite, 6.3 auf Seite 257, 6.4 auf Seite 257 und 6.5 auf Seite 258.

	AuH	AuLi	AuF	AuCl	Au ₂
Exp. D_e	3.36	2.91	3.0-3.7	(3.5)	2.31
$D_e^{(r)}$	3.31	2.98	3.65	3.25	2.61
δD	0.77	1.01	-0.35	-0.11	0.78
Exp. R_e	1.52	2.26		2.30	2.47
$R_e^{(r)}$	1.57	2.27	1.99	2.25	2.57
$-\delta R$	0.14	0.18	0.11	0.15	0.18
Exp. k_e	3.14	1.90		2.56	2.11
$k_e^{(r)}$	2.71	0.88	2.69	2.21	1.75
δk	1.12	0.37	0.57	0.64	0.81
Exp. ω_e	2305	690	530	383	191
$\omega_e^{(r)}$	2142	496	513	355	173
$\delta\omega$	501	112	58	56	46

stischen Code einer alten ADF-Version verursacht haben. Wir haben mit der aktuellen ADF-Version die gleichen relativistischen Endresultate wie in [46] erhalten können — bei z.T. erheblich kleineren relativistischen Korrekturen. Kraftkonstanten bzw. ω_e kommen bei den meisten DFT-Rechnungen etwas zu klein heraus. Die DPT-Korrekturen erster Ordnung scheinen dabei ebenfalls den Gesamteffekt etwas zu unterschätzen.

In den Abbildungen sind neben den Energiekurven auch deren Ableitungen und die daraus resultierende relativistische Änderung der intramolekularen Kraft $\Delta^{\text{rel}}F = -d\Delta^{\text{rel}}BE/dR$ eingezeichnet. Die Kräfte werden in einem späteren Abschnitt (6.5) analysiert. Wir erkennen aber an dieser Stelle schon, daß die RBLV offenbar durch eine anziehend wirkende relativistische Kraft-Änderung $\Delta^{\text{rel}}F$ verstanden werden kann. Für das Verhalten der relativistischen Bindungsenergiekorrektur sind 4 verschiedene Grundmöglichkeiten

Tabelle 6.2 Experimentelle und berechnete spektroskopische Konstanten des AuH-Moleküls. δ = relativistische Korrekturen. D_e in eV, R_e in Å, ω_e in cm^{-1} . Eigene Ergebnisse beziehen sich auf die ADF-DPT-Implementierung. LDA meint das VWN-Funktional, GGA ist VWN+Becke88+Perdew86, DK=Douglas-Kroll, ZORA= zeroth order regular approximation, ECP=relativistische effektive Pseudopotentiale, Pauli=Pauli-Operator, PT=Störungstheorie, DPT=Direkte PT.

AuH							
	D_e	δ	R_e	$-\delta$	ω_e	δ	
exp. [171]	3.36		1.52		2305		
diese Arbeit LDA	3.44	0.78	1.55	0.16	2231	525	
diese Arbeit LDA+Stoll-Korr.	3.31	0.75	1.57	0.16	2142	501	
diese Arbeit GGA	3.00	0.72	1.56	0.17	2162	541	
DPT LDA [111]	3.44	0.80	1.54	0.16	2233	505	
DPT GGA [111]	3.00	0.73	1.56	0.17	2157	516	
HF+ECP [118]	1.58	0.63	1.58	0.25	2061	601	
DK-CC [167]	2.92		1.53	0.22	2288	723	
DK-MRDCI [167]	3.13	0.94	1.52	0.20	2381	816	
ADF GGA Pauli-variationell [46]	3.27	1.61	1.53	0.20	2306	696	
ADF $X\alpha$ Pauli-PT [152]	2.95	1.35	1.55	0.23	2241	537	
MP2+ECP [168]	2.91	1.01	1.51	0.20	2373	678	
ADF ZORA LDA [95]	3.78	1.14	1.53	0.18	2340	630	
ADF ZORA GGA [95]	3.33	1.05	1.54	0.20	2290	660	

Tabelle 6.3 Experimentelle und berechnete spektroskopische Konstanten des Au₂-Moleküls. δ = relativistische Korrekturen. D_e in eV, R_e in Å, ω_e in cm⁻¹. Eigene Ergebnisse beziehen sich auf die ADF-DPT-Implementierung. LDA meint das VWN-Funktional, GGA ist VWN+Becke88+Perdew86, DK=Douglas-Kroll, ZORA= zeroth order regular approximation, ECP=relativistische effektive Pseudopotentiale, Pauli=Pauli-Operator, PT=Störungstheorie, DPT=Direkte PT.

Au₂						
	D_e	δ	R_e	$-\delta$	ω_e	δ
exp. [171]	2.30		2.47		191	
diese Arbeit LDA	2.67	0.79	2.55	0.18	178	47
diese Arbeit LDA+Stoll-Korr.	2.61	0.78	2.57	0.18	173	46
diese Arbeit GGA	2.05	0.68	2.61	0.20	160	45
DPT LDA [111]	2.69	0.74	2.51	0.18	183	48
DPT GGA [111]	2.04	0.61	2.58	0.19	165	44
HF+ECP [118]	0.69	0.37	2.62	0.31	153	54
ADF GGA Pauli-variationell [46]	2.57	1.15	1.53	0.28	188	63
ADF X α Pauli-PT [152]	2.52	1.35	1.55	0.46	201	108
ADF ZORA LDA [95]	2.92	0.82	1.53	0.23	193	56
ADF ZORA GGA [95]	2.26	0.79	1.54	0.26	174	54

Tabelle 6.4 Experimentelle und berechnete spektroskopische Konstanten des AuCl-Moleküls. δ = relativistische Korrekturen. D_e in eV, R_e in Å, ω_e in cm⁻¹. Eigene Ergebnisse beziehen sich auf die ADF-DPT-Implementierung. LDA meint das VWN-Funktional, GGA=VWN+Becke88+Perdew86, ECP=relativistische effektive Pseudopotentiale, Pauli=Pauli-Operator, PT=Störungstheorie, DPT=Direkte PT.

AuCl						
	D_e	δ	R_e	$-\delta$	ω_e	δ
exp. [171]	(3.5)		2.30		383	
diese Arbeit LDA+Stoll-Korr.	3.25	-0.11	2.25	0.15	355	56
HF+ECP [118]	1.66	-0.59	2.33	0.21	327	63
ADF GGA Pauli-variationell [46]	3.09	+0.22	2.26	0.18	374	79
ADF X α Pauli-PT [152]	2.51	-0.26	2.31	0.13	386	25

Tabelle 6.5 Experimentelle und berechnete spektroskopische Konstanten für AuF und AuLi. δ = relativistische Korrekturen. D_e in eV, R_e in Å, ω_e in cm^{-1} . Eigene Ergebnisse beziehen sich auf die ADF-DPT-Implementierung. LDA meint das VWN-Funktional, GGA=VWN+Becke88+Perdew86, ECP=relativistische effektive Pseudopotentiale, MRCI=Multi-reference CI, Pauli=Pauli-Operator.

AuF						
	D_e	δ	R_e	$-\delta$	ω_e	δ
exp. [172, 173]	3.0-3.7				530	
diese Arbeit LDA+Stoll-Korr.	3.65	-0.35	1.99	0.11	513	58
relat. MRCI [172]	2.90		1.95		525	
QCISD(T)+ECP [172]	3.15		1.94		539	
HF+ECP [118]	1.69	-0.77	2.01	0.16	498	74
ADF GGA Pauli-variationell [46]	3.69	+0.03	1.94	0.16	564	111

AuLi						
	D_e	δ	R_e	δ	ω_e	δ
exp. [171]	2.91				690	
diese Arbeit LDA+Stoll-Korr.	2.98	0.78	2.27	0.18	469	112
HF+ECP [118]	1.26	0.85	2.38	0.31	410	119
ADF GGA Pauli-variationell [46]	2.99	1.69	2.26	0.27	510	167

Tabelle 6.6 Berechnete spektroskopische Konstanten für das AgH-Molekül und Vergleich mit den FO-DPT-Daten von van Wüllen (TURBOMOLE) und experimentellen Werten. δ = relativistische Korrekturen. Die Übereinstimmung der verschiedenen DPT-Ergebnisse ist zufriedenstellend. LDA=VWN-Funktional, GGA=VWN+Becke88+Perdew86.

AgH						
	D_e	δ	R_e	$-\delta$	ω_e	δ
exp. [171]	2.39		1.62		1760	
diese Arbeit LDA	2.85	0.24	1.60	0.06	1871	168
diese Arbeit GGA	2.45	0.20 ₅	1.62	0.06 ₅	1728	170
DPT LDA [111]	2.90	0.24	1.59	0.06	1866	156
DPT GGA [111]	2.50	0.20	1.62	0.06	1779	156

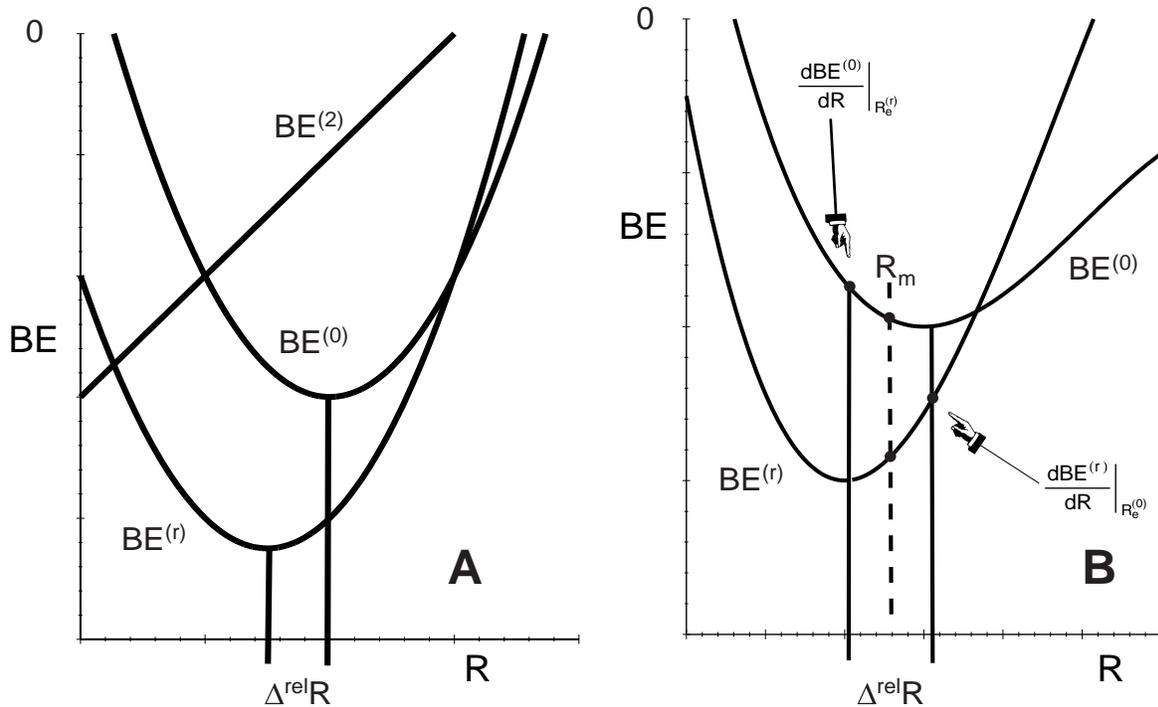


Abbildung 6.2: Einfache Modelle für relativistische (r) und nichtrelativistische (0) Potentialkurven (Bindungsenergien $BE(R)$). $BE^{(r)} = BE^{(0)} + BE^{(2)}$. **A:** harmonisches Bild ohne Änderung der Kraftkonstanten k . $\Delta^{\text{rel}}R = \Delta^{\text{rel}}F/k$. Man benötigt für eine Abschätzung von $\Delta^{\text{rel}}R$ nur wenig Information. **B:** relativistisch und nichtrelativistisch verschiedene Kraftkonstanten und Anharmonizitäten. Die Abschätzung von $\Delta^{\text{rel}}R$ in **B** erfolgt am einfachsten durch Auswertung von Δ^{rel}/k bei einem geschätzten $R_m = (R^{\text{rel}} + R^{\text{nrrel}})/2$ bezüglich der relativistischen Energiekurve. Man benötigt dazu die Ableitungen der Energiekurven an den gekennzeichneten Stellen, d.h. $\Delta^{\text{rel}}R$ muß im Grunde bekannt sein.

denkbar, von denen eine besonders häufig ist. Aus dem Verhalten von $BE^{(2)}$ lassen sich typische Effekte auf die relativistische Korrektur $\Delta^{\text{rel}}R$ des Gleichgewichts-Kernabstands R_e und die Bindungsenergie D_e voraussagen. Vgl. hierzu Tabelle 6.7 auf der nächsten Seite.

Der am häufigsten vorkommende Fall ist eine relativistische Bindungskontraktion bei gleichzeitiger energetischer Stabilisierung des Moleküls, wie sie etwa bei AuH und Au₂ auftritt. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß energetische Stabilisierung und Bindungskontraktion verschiedene Ursachen haben: über eine Stabilisierung/Destabilisierung entscheidet das Vorzeichen von $BE^{(2)}$, über Kontraktion bzw. Expansion das Vorzeichen von $dBE^{(2)}/dR$. Eingehende Analysen der Herkunft der relativistischen Bindungsenergie-

korrektur, berechnet mit Hilfe von $E^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | H^{(2)} | \Psi^{(0)} \rangle$, aus einzelnen Raumbereichen im Molekül, durchgeführt im Rahmen einer Doktorarbeit innerhalb der hiesigen Arbeitsgruppe, haben gezeigt, daß es eine lineare Beziehung zwischen der aufintegrierten molekularen Differenzdichte im Bereich der K-Schale ² des Schweratoms der Kernladung Q und $BE^{(2)}$ gibt [46]:

$$BE^{(2)} \approx -const. \cdot Q^4 \int_{\text{K-Schale}} d1 \cdot \Delta\rho^{(0)} \gtrless 0 \quad \text{bei Dichte-} \left\{ \begin{array}{l} \text{Abnahme} \\ \text{Zunahme} \end{array} \right\} \text{ in der K-Schale} \quad (6.1)$$

($\Delta\rho^{(0)}$: nichtrelativistische molekulare Differenzdichte, Q : Kernladung des Schweratoms). Hierbei spielen nur s-artige Differenzdichteanteile eine Rolle, was vermutlich der Grund ist, weshalb $BE^{(2)}$ trotz im Rumpfbereich wenig flexibler Basissätze mit zufriedenstellender numerischer Genauigkeit ausgerechnet werden kann. Die Orthogonalisierung eines Valenz-AOs auf einem Rumpf-AO des Nachbaratoms erzeugt im Bereich des Nachbar-Rumpf-AOs einen Schwanz des Valenz-Orbitals, was zu einem *Anstieg* der Elektronendichte in diesem Bereich durch die Orthogonalisierung führt ³. Es ist nach [152] hauptsächlich dieser Anteil

²Mit dem „Bereich der K-Schale“ ist der hauptsächlichliche *räumliche* Aufenthaltsbereich der 1s-Elektronen in dem betreffenden Atom gemeint. Das Pauli-Prinzip erzwingt die Orthogonalität der einzelnen Schalen im Atom. Dies führt zu inneren Dichte-Maxima der Valenz-AOs dort, wo die energetisch tief liegenden Rumpf-Elektronen sich hauptsächlich aufhalten. Die Lagen der inneren Knoten der Valenz-AOs zeigen daher die räumliche Begrenzung der Rumpfschalen an.

³Andere Effekte können dazu führen, daß $\Delta\rho$ insgesamt im Rumpfbereich überwiegend negative Anteile hat. Die energetischen Effekte, die bei Au-Verbindungen mit stark elektronegativen Liganden bei

Tabelle 6.7 Einfluß des Verhaltens der relativistischen Bindungsenergiekorrektur niedrigster Ordnung, $BE^{(2)}(R)$, und deren Ableitung nach dem Bindungsabstand R von zweiatomigen Molekülen auf die Bindungsenergie D_e am jeweiligen (relativistischen (r) oder nichtrelativistischen (0)) Gleichgewichtsabstand R_e . Es ist $D_e^{(r)} = -BE(R = R_e^{(r)})$ etc. $D_e \uparrow$ bedeutet $D_e^{(r)} - D_e^{(0)} > 0$, d.h. eine relativistische Stabilisierung des Moleküls, $R_e \uparrow$ bedeutet $R_e^{(r)} - R_e^{(0)} > 0$, d.h. eine relativistische Zunahme der Bindungslänge.

Verhalten von $BE^{(2)}$		Effekt auf D_e, R_e	Kommentar, Beispiel(e)
$BE^{(2)} < 0$	$\frac{dBE^{(2)}}{dR} < 0$	$D_e \uparrow$ $R_e \uparrow$	nicht beobachtet
$BE^{(2)} > 0$	$\frac{dBE^{(2)}}{dR} < 0$	$D_e \downarrow$ $R_e \uparrow$	eher selten, PbO, PbH4
$BE^{(2)} < 0$	$\frac{dBE^{(2)}}{dR} > 0$	$D_e \uparrow$ $R_e \downarrow$	häufig, AuH, Au ₂ , CsH, TlH
$BE^{(2)} > 0$	$\frac{dBE^{(2)}}{dR} > 0$	$D_e \downarrow$ $R_e \downarrow$	selten, AuCl, AuF, HgCl ₂ , LuH

von $\Delta\rho$ an $BE^{(2)}$, der besonders stark mit dem Abstand variiert und so starke relativistische Kraftänderungen verursacht, die den Bindungsabstand relativistisch verändern. In [46] wurde festgestellt, daß je nach Elektronegativität des Liganden des Schweratoms $\Delta\rho^{(0)}$ positiv oder negativ sein kann, jedoch stets $\frac{d}{dR} \int_{\text{K-Schale}} d1 \cdot \Delta\rho^{(0)} < 0$ bei Abständen im Bereich von $R_e^{(0)}$ gilt (bei den untersuchten Goldverbindungen, die stets relativistisch kontrahieren). Daher gilt

$$\frac{dBE^{(2)}}{dR} \approx -const. \cdot Q^4 \cdot \frac{d}{dR} \int_{\text{K-Schale}} d1 \cdot \Delta\rho^{(0)} > 0 \quad \text{für viele Au-Verb.}$$

Die Ableitung der relativistischen Korrektur zur Bindungsenergie, d.i. (bis auf das Vorzeichen) die relativistische Änderung der intramolekularen Kraft, ist daher der Schlüssel zum Verständnis der relativistischen Bindungslängenänderung. Folgendes einfache Modell soll uns den Sachverhalt veranschaulichen:

In einem harmonischen Kraft-Bild ergeben sich folgende Näherungsansätze für BE , $BE^{(2)}$ und die resultierende Kraft:

$$\begin{aligned} BE^{(0)} &= \frac{k^{(0)}}{2}(R - R_e^{(0)})^2 - D_e^{(0)} \\ BE^{(2)} &= -\Delta^{\text{rel}}F \cdot (R - R_e^{(0)}) - D_e^{(2)} \\ BE^{(r)} &= BE^{(0)} + BE^{(2)} \\ &= -\Delta^{\text{rel}}F \cdot (R - R_e^{(0)}) + \frac{k^{(0)}}{2}(R - R_e^{(0)})^2 - (D_e^{(0)} + D_e^{(2)}) \end{aligned}$$

mit

$k^{(0)}$: nichtrelativistische Kraftkonstante
 = relativistische Kraftkonstante, falls $\Delta^{\text{rel}}F = const.$

$R_e^{(0)}$: nichtrelativistischer Bindungsabstand

$D_e^{(0)}$: nichtrel. Bindungsdissoziationsenergie bei $R = R_e^{(0)}$

$D_e^{(2)}$: rel. Korrektur zur Dissoziationsenergie bei $R = R_e^{(0)}$

$$\Delta^{\text{rel}}F : -\frac{dBE^{(2)}}{dR} \approx const.$$

gleichzeitiger Bindungskontraktion zu einer Destabilisierung führen, sind meist klein im Vergleich zu den relativistischen Stabilisierungen bei anderen Au-Verbindungen. Dies hängt vermutlich damit zusammen, daß in ersterem Fall zwei gegenläufige Effekte nur sehr kleine aufintegrierte $\Delta\rho$ in der K-Schale zulassen, während im letzteren Fall sowohl die Orthogonalisierung als auch die Bindungseffekte selbst zu einem Anstieg der Elektronendichte führen, wobei sich diese Effekte bzgl. $BE^{(2)}$ addieren.

Vgl. hierzu Abb. 6.2 auf Seite 259. Der relativistische Gleichgewichtsabstand $R_e^{(r)}$ befindet sich an der Stelle, wo

$$\left. \frac{dBE^{(r)}}{dR} \right|_{R=R_e^{(r)}} = 0 = \Delta^{\text{rel}}F + k^{(0)}(R - R_e^{(0)}) \Big|_{R=R_e^{(r)}}$$

erfüllt ist. Daraus erhalten wir für die relativistische Bindungslängenänderung näherungsweise

$$\Delta^{\text{rel}}R = R_e^{(r)} - R_e^{(0)} = \frac{\Delta^{\text{rel}}F}{k^{(0)}} \quad . \quad (6.2)$$

$\Delta^{\text{rel}}F$ kann mit Hilfe des Austauschtheorems der doppelten Störungstheorie auf zwei verschiedene paradoxe Weisen ausgedrückt werden, wie wir dies in Abschnitt 4.6 demonstriert haben. Außerdem kann $\Delta^{\text{rel}}F$ auch als Erwartungswert (vgl. Abschnitt 1.6) berechnet werden.

Ein verbessertes Modell für die Potentialkurven berücksichtigt zum einen die z.T. doch starken relativistischen Änderungen der Kraftkonstanten sowie ausgeprägte Anharmonizitäten in der Form

$$\begin{aligned} BE^{(0)} &= -D_e^{(0)} + \frac{k^{(0)}}{2}(R - R_e^{(0)})^2 - \frac{a^{(0)}}{6}(R - R_e^{(0)})^3 + \dots \\ BE^{(r)} &= -D_e^{(r)} + \frac{k^{(r)}}{2}(R - R_e^{(r)})^2 - \frac{a^{(r)}}{6}(R - R_e^{(r)})^3 + \dots \end{aligned}$$

(vgl. Abb. 6.2 auf Seite 259). Eine Abschätzung der RBLV mit Hilfe dieses Modells liefert i.d.R. den tatsächlichen Wert für $\Delta^{\text{rel}}R$ [46]. Wir wollen hier nicht im Detail darauf eingehen, da das einfache Modell (6.2) eine hinreichend genaue, qualitativ und oft auch quantitativ richtige Abschätzung der RBLV liefert und im Gegensatz zu dem verbesserten Modell eine sehr einfache Interpretation zuläßt. Darüberhinaus benötigt das verbesserte Modell die Kenntnis von $\Delta^{\text{rel}}R$, was eine Abschätzung dessen mithin überflüssig macht.

Im einfachen Modell (6.2) ist die RBLV bis auf einen Faktor $1/k^{(0)}$ gleich der relativistischen Kraft-Änderung. In Abschnitt 6.5 werden wir $\Delta^{\text{rel}}F$ für verschiedene Goldverbindungen nach den unterschiedlichen Schemata analysieren.

Basissätze und BSSE Wir haben für Gold für fast alle Rechnungen in diesem Kapitel einen Frozen-Core gewählt, der die Schalen 1s bis 5p umfaßt, d.h. die 5d- und die 6s-Schale mit insgesamt 11 Valenzelektronen werden der Valenzschale vom Gold zugeordnet und können zur molekularen Differenzdichte beitragen. Im Abschnitt 6.7 wurde neben dem

hier gezeigt auch ein 4d-Core-Basissatz, d.h. die 1s- bis 4d-Schale umfassender Frozen-Core und 4f, 5spd, 6s als Valenzschale, verwendet. Folgende Basisfunktionen wurden für Au gewählt, wobei die Basisfunktionen für 1s bis 5p die Valenz-Core-Orthogonalisierung sicherstellen:

Au-Basis (5p-Core)	
Typ der Basisfunktion	Exponent
Funktionen mit Rumpf-Orthogonalisierungs-Exponenten	
1s	43.45
2s	32.55
3s	17.35
4s	12.20
5s	6.25
2p	36.23
3p	19.05
4p	10.39
5p	4.82
3d	23.00
4d	11.00
4f	8.24
Funktionen mit Valenz-Exponenten	
5d	5.05
5d	2.85
5d	1.55
6s	2.75
6s	1.60
6s	0.95
6p	2.17
6p	1.50
6p	0.85
5f	3.15

Die Basissätze der leichten Atome der untersuchten Goldverbindungen sind in Tabelle 5.1 auf Seite 215 aufgeführt. Wie von Wang [46] durch ausführliche Studien mit ADF an den gleichen Verbindungen festgestellt wurde, kann bei diesen Basissatzgrößen der Basissatz-

Überlagerungs-Fehler (BSSE) vernachlässigt werden. Wir haben daher auf ein erneutes Nachrechnen diesbezüglich verzichtet. Eine Verkleinerung des Frozen-Cores verbessert die Qualität der Potentialkurven auch relativistisch nicht sichtbar, ebensowenig eine Erweiterung dieses Basissatzes durch Rumpf- und weitere Valenz-Polarisationsfunktionen.

6.4 Relativistische Bindungslängenänderungen in der Literatur

Ursprünglich wurde von Pyykkö und Desclaux die RBLV folgendermaßen erklärt: s- und p-Atomorbitale kontrahieren relativistisch, daher muß folglich auch die Bindung kürzer werden, sofern diese durch die Beteiligung solcher kontrahierenden AOs dominiert wird [169]. Diese Ansicht findet sich auch etliche Jahre später noch in der Literatur. So wird etwa in [174] das Produkt der relativistischen Orbitalkontraktion von Cs-6s mit der Mulliken-Population des Cs-6s in Bindungs-MOs als Abschätzung für die RBLV von CsH und Cs₂ verwendet. Anfang der 80er Jahre benutzten Pyykkö [175], Snijders und Pyykkö [176], sowie Ziegler, Snijders und Baerends [152,177] zur Erklärung der durch skalar-relativistische Effekte verursachten RBLV den relativistischen Energieausdruck in störungstheoretisch erster Ordnung in α^2 (im Pauli-PT-Bild), in dem nur die nichtrelativistische Wellenfunktion und die relativistischen Modifikationen des Hamiltonoperators auftreten:

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(0)} \rangle \quad ,$$

mit

$$\hat{H}^{(2)} = \hat{H}_{MV} + \hat{H}_D = \sum_i^N \underbrace{-\frac{\alpha^2}{8} \nabla_i^4}_{\hat{h}_{MV}} + \sum_i^N \underbrace{\frac{\alpha^2}{8} \nabla_i^2 V(\vec{r})}_{\hat{h}_D} \quad .$$

Die so berechneten relativistischen Energiekorrekturen ergaben zufriedenstellende relativistische Potentialkurven für etliche untersuchte zweiatomige Verbindungen MeX mit Metallatomen Me der 1. und 12. Gruppe im PSE. Daraus schlossen Pyykkö, Ziegler, Snijders und Baerends, daß die RBLV, die aus der Ableitung der relativistischen Bindungsenergiekorrektur $BE^{(2)}$ nach R , wie im letzten Abschnitt gezeigt, leicht abgeschätzt werden kann, in erster Ordnung *nicht* von der relativistischen Änderung der Orbitale und damit auch nicht von der relativistischen Kontraktion der Atome abhängen kann.

Von Schwarz (z.B. in [87,148]) wurde jedoch schon früh darauf hingewiesen, daß die Deutung der RBLV in störungstheoretisch erster Ordnung nach dem Austauschtheorem

der doppelten Störungstheorie mit Hilfe zweier unterschiedlicher, mathematisch äquivalenter Formulierungen für die relativistische Kraftänderung erfolgen kann, von denen eine der Pyykkö-Ziegler-Snijders-Baerends-Analyse entspricht. In der anderen Formulierung wird die relativistische Kraftänderung unmittelbar durch die relativistische Differenzdichte $\rho^{(2)}$ mitverursacht. Die relativistische Kontraktion der Atome stellt dabei den promolekularen Anteil der RBLV dar, so daß sich hinter der einfachen Erklärung von Pyykkö und Desclaux immerhin ein richtiger Teilbeitrag zur RBLV verbirgt. Trotzdem ist die Darlegung von Schwarz von einigen Autoren zurückgewiesen worden. Da Pyykkö et al. $BE^{(2)}$ aus $\Psi^{(0)}$ offenbar richtig berechnen konnten, mußten andere Formeln falsch sein. Dieser extreme Standpunkt findet sich z.B. explizit in [178] — in Mißachtung der mathematischen Korrektheit der beiden Bildern zugrundeliegenden Formeln. In [150] konnten Schwarz und Rutkowski 1992 am H_2^+ durch sehr genaue numerische Rechnungen erstmals die Äquivalenz beider Bilder an einem Beispiel demonstrieren.

Wir haben diese paradoxe Situation bzgl. der RBLV in Abschnitt 4.6 schon erwähnt und die zugrundeliegenden Formeln (4.14a) und (4.14b) angeführt und die einzelnen Terme diskutiert. Das Paradoxon entsteht — einfach ausgedrückt — dadurch, daß zum einen das Endergebnis nicht von der Reihenfolge der Differentiation nach r oder R abhängt, zum anderen je nach gewählter Reihenfolge jeweils andere Terme, die sich zu Null aufintegrieren, von vornherein bei der zweiten Differentiation weggelassen werden. Dies ermöglicht eine bequeme und effiziente Berechnung der entsprechenden Korrekturgrößen zur Energie, die aber u.U. (jeweils) ganz andere Raumbereiche betont.

Wie wir in Abschnitt 1.6 ganz allgemein gezeigt haben, kann eine Störgröße innerhalb der Störungstheorie nach verschiedenen Schemata ausgewertet werden, wobei die Erwartungswertbildung den beiden oben erwähnten paradoxen Formeln eine dritte hinzufügt. Wir wollen dies im Folgenden zur Interpretation der RBLV verwenden.

6.5 Relativistische Energie- und Kraftänderungen bei AuX , $X=H$, Li und F

Gemäß den Ausführungen in Abschnitt 1.6 können wir relativistische Kraftänderungen bei einem gegebenen Kernabstand mit Hilfe 3 verschiedener Schemata auswerten. Der als obere Index geschriebene Störparameter bezieht sich, wie zu Beginn des Kapitels, auf die Relativistik, wobei der Index ⁽²⁾ die relativistischen Korrekturen $O(\alpha^2)$ bezeichnet. Nach

Abschnitt 2.7.3 kann der Operator

$$\hat{h}_{\text{DPT}}^{(2)} = \frac{\hat{\mathbf{p}}}{2c}(V^{(0)} - E^{(0)})\frac{\hat{\mathbf{p}}}{2c}$$

als nichtsinguläres Analogon zu $\hat{h}_{\text{Pauli-PT}}^{(2)} = \hat{h}_{MV} + \hat{h}_D$ identifiziert werden, wenn gleichzeitig noch die für DPT gültige Normierung (2.53a,2.53b,...) berücksichtigt wird. Wir werden daher im Folgenden der Einfachheit und Allgemeinheit halber $\hat{h}^{(2)}$ und $\hat{H}^{(2)} = \sum_i \hat{h}_i^{(2)}$ schreiben ⁴. Den Kernabstand setzten wir jeweils zu $R = R_e^{(0)}$ fest. An dieser Stelle gilt $\partial_R E^{(0)} = 0$. Es folgt nach den entsprechenden Gleichungen in Abschnitt 1.6 für die relativistische Kraftänderung $\Delta^{\text{rel}} F = -\partial_r \partial_R E$ an der Stelle $R_e^{(0)}$:

$$\Delta^{\text{rel}} F = -\partial_R E^{(2)} = \left\{ \begin{array}{ll} -\partial_R \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(0)} \rangle & \text{(Schema A11 a)} \\ \text{oder} & \\ \int d1 \cdot \hat{F}^{\text{el}} \rho^{(2)} & \text{(Schema A11 b)} \\ \text{oder} & \\ -\frac{1}{N} [\partial_R E^{(2)} \cdot \langle \rho^{(0)} \rangle + E^{(2)} \cdot \langle \partial_R \rho^{(0)} \rangle + E^{(0)} \cdot \langle \partial_R \rho^{(2)} \rangle] & \text{(Schema B11)} \end{array} \right.$$

Die relativistische Energieänderung kann ebenfalls nach verschiedenen Schemata ausgewertet werden:

$$E^{(2)} = \left\{ \begin{array}{ll} \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(0)} \rangle & \text{(Schema A1)} \\ \text{oder} & \\ \frac{1}{N} [E^{(2)} \cdot \langle \rho^{(0)} \rangle + E^{(0)} \cdot \langle \rho^{(2)} \rangle] & \text{(Schema B1)} \end{array} \right.$$

Die entsprechenden Bindungsenergie-Korrekturen $BE^{(2)}$ erhält man in entsprechender Weise durch Subtraktion der atomaren Beiträge. Absolute Energien und deren relativistische Korrekturen werden wir nicht weiter erwähnen, da aus rechentechnischen Gründen nur die jeweiligen Valenz-Energien und Valenz-Elektronendichten bzw. ihre relativistischen Korrekturen gemäß Abschnitt 1.5.8 und 2.7.3 mit dem ADF-Programm genügend genau bestimmt werden. Insofern die Frozen-Core-Näherung sinnvoll ist, ist die Differenz der molekularen mit den atomaren Valenz-Energien aber genau die für das Molekül entscheidende und charakteristische Größe. Bei den Kräften ist die Änderung der molekularen Valenz-Energien

⁴Die Kraft-Korrekturen durch die gemischte 2. Ableitung des Operators im Pauli-PT-Bild nach Schema (A11b) wollen wir hier nicht explizit notieren.

mit dem Kernabstand entscheidend. Wir verwenden für die Beispiele in diesem Abschnitt beim Gold jeweils einen Frozen-Core, der die 1s- bis 5sp-Schalen umfaßt, d.h. die relativistisch expandierende volle 5d-Schale und die relativistisch extrem stark kontrahierende 6s-Schale gehören zum Valenzbereich. Bei zweiatomigen Goldverbindungen hat sich diese Wahl als vernünftig erwiesen. Die in diesem Abschnitt gezeigten Daten beruhen auf LDA-Rechnungen (VWN+Stoll).

Auf Grund der derzeitigen Implementierung der FO-DPT-Energie- und -Dichteberechnung ist eine Abtrennung des promolekularen Anteils der relativistischen Kraftänderung nicht in einfacher Weise möglich. Bezüglich des Auswertungs-Schemas A11, d.h. der Berechnung der relativistischen Korrektur der HeFe-Kraft, wo die promolekulare Elektronendichte unmittelbar einen Kraftanteil verursacht, wurde die Berechnung des promolekularen Anteils von $\Delta^{\text{rel}}F$ in ein numerisches relativistisches Atomprogramm implementiert. Die Auswertung und die paradoxe Rolle der promolekularen relativistischen HeFe-Kraft werden wir in Abschnitt 6.6 näher untersuchen.

Bei der Auswertung der Kräfte kann gemäß Abschnitt 4.3 eine im Prinzip beliebige Eichung vorgenommen werden. Wir verwenden i.d.R. den symmetrisierenden Eichparameter

$$\eta^{\text{sym}} = \frac{Q_B}{Q_A + Q_B} \quad , \quad 1 - \eta^{\text{sym}} = \frac{Q_A}{Q_A + Q_B} \quad .$$

Die Problematik der Berechnung von HeFe-Kräften ist ausführlich in Kapitel 5 diskutiert worden. Dort haben wir aber auch gesehen, daß ein leichtes Atom in einem Molekül gleichsam als Sonde für die HeFe-Kraft dienen kann, wenn die Basis für dieses Atom mit ausreichend vielen Polarisationsfunktionen versehen ist. Dies nutzen wir hier aus, um die relativistische Änderung der HeFe-Kraft, d.i. (Schema A11 b), für ein schweratomiges Molekül auszurechnen. Bezüglich dieses Auswertungsschemas wird daher im Folgenden stets ein Eichparameter von $\eta = 0$ gelten, d.h. Atom *A* ist das Schweratom, also Gold, Atom *B* das leichte „Sondenatom“, und wir untersuchen die Kraftänderung $\Delta^{\text{rel}}F(\eta = 0) = \Delta^{\text{rel}}F_B$. Bezüglich der anderen Auswertungsschemata, (Schema B11) und (Schema A11 a), die wir durch numerische Differenzierung der entsprechenden Energien (Schema A1) bzw. (Schema B1) ausrechnen, können wir dagegen den Eichparameter η^{sym} verwenden. Ist das leichte Atom nur genügend leicht, so sind die Unterschiede in den Bildern $\eta = 0$ und η^{sym} wegen der sehr verschiedenen Kernladungen nur sehr gering. $\Delta^{\text{rel}}F_B$ ist daher ein sinnvolles Bild der relativistischen HeFe-Kraftänderung. Den Einfluß verschiedener Kraft-Eichungen wollen wir am Beispiels des AuH explizit untersuchen. Für die in diesem Abschnitt detailliert untersuchten Moleküle wurden die Gesamt-Integrale $\Delta^{\text{rel}}F_B$ nach den Schemata (A11a)

und (A11b) auch schon für verschiedene Kernabstände zusammen mit den Potentialkurven in Abb. 6.1 auf Seite 254 abgedruckt.

Bezüglich der Berechnung relativistischer HeFe-Kräfte, bezogen auf den schweren Kern A , ist es uns leider trotz intensiver Bemühungen nicht gelungen, die nötige Genauigkeit in der Basisdarstellung bzw. der numerischen Integration zu erreichen. Wie wir schon im letzten Kapitel gesehen haben, treten beim Vorhandensein innerer Rumpfschalen riesige Beiträge der Rumpfpolarisation zur Kraft auf, die sich nahezu vollständig kompensieren. Dies ist auch bei Verwendung von Frozen-Cores der Fall, da wir ebenfalls am Beispiel von N_2 und HCl gesehen haben, daß der größte Teil der Dichtepolarisierung in Kernnähe durch die inneren Schwänze der polarisierten Valenz-Orbitale beschrieben werden kann. Bezüglich der relativistischen Korrektur der Elektronendichte müßten wir deren p-Polarisierungsanteil im Rumpfbereich des Schweratoms ebenfalls sehr exakt kennen. Dies ist leider offenbar selbst mit im Rumpfbereich stark polarisierten Basissätzen kaum zu erreichen. Dies kann verschiedene Ursachen haben: 1. sind relativistische Dichteänderungen in Kernnähe besonders drastisch. Während die Größe der Basis im kernnahen Bereich und damit die Qualität der Darstellung von $\rho^{(2)}$ dort auf die berechnete relativistische Bindungsenergie-Korrektur nur wenig Einfluß hat, gewichtet der HeFe-Kraft-Operator \hat{F}^{el} (Gl. 4.5) diese Raumbereiche etwa gleich stark wie die Valenz- oder die Bindungsregion. 2. mag es sein, daß $\rho^{(2)}$ im Rumpfbereich nicht genügend selbstkonsistent ist, da unser Konvergenzkriterium sowie die gesamte Berechnung von $\rho^{(2)}$ energie-basiert ist. 3. haben wir bezüglich des relativistischen Anteils des ExCor-Potentials Näherungen gemacht, die ebenfalls zu kleinen Fehlern in $\rho^{(2)}$ führen, die bezüglich der Energieberechnung nur wenig Einfluß haben. 4. ist die numerische Integration mit Fehlern behaftet. Dabei muß man stets bedenken, daß es hier um die Berechnung sehr kleiner Werte aus der Differenz von um Größenordnungen größerer Anteile aus verschiedenen Raumbereichen geht. Es ist daher kaum verwunderlich, daß im Bereich schwerer Kerne die Bestimmung von HeFe-Kräften numerisch zu ungenau ist. Wegen der chemisch sinnvollen Wahl $\eta^{sym} \approx 0$ wiegt dieser Nachteil aber nicht allzu schwer und eine HeFe-Kraft-basierte Auswertung relativistischer Bindungen ist mit Einschränkungen trotzdem möglich.

Am Ende der Arbeit befindet sich ein Blatt, auf dem die verschiedenen Auswertungsschemata noch einmal als Übersicht abgedruckt sind. Es kann herausgetrennt bzw. separat ausgedruckt werden und soll dem Leser während der folgenden Betrachtungen ein allzu häufiges Zurückblättern ersparen.

6.5.1 AuH

In Abb. 6.3 auf Seite 272 und 6.4 auf Seite 273 sind einige für die Auswertung wichtige nichtrelativistische und relativistische Differenzdichten des AuH-Moleküls in Form von Höhenliniengraphiken aufgezeichnet. In Abb. 6.5 auf Seite 274 sind in analoger Weise die räumlichen Beiträge von $-\partial_R E^{(2)}$, d.h. die Kraft pro Volumeneinheit, zu den Integralen der verschiedenen Auswertungs-Schemata (A11a, A11b, B11) abgebildet, in Abb. 6.8 (S. 277) die räumlichen Beiträge (Energie-Dichte) zur relativistischen Bindungsenergie-Korrektur $BE^{(2)}$ nach den Schemata (A1) und (B1). Wegen der verschiedenen Möglichkeiten zur Wahl eines Kraft-Eichparameters η haben wir die Energieableitungen nach Schema (A11a, B11) außerdem mit den Eichparametern $\eta = 0$ und $\eta = 1$ ausgewertet. Graphische Darstellungen finden sich in Form von Höhenliniendiagrammen in Abb. 6.6 auf Seite 275 und 6.7 auf Seite 276.

Diskussion der Differenzdichten Im nichtrelativistischen Fall erkennen wir, daß bei der Molekülbildung Ladung vom Gold zum Wasserstoff übertritt, so daß die resultierende Bindung $\text{Au}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ sehr polar ist. Die negative Ladung ist dabei beim Wasserstoff, das Dipolmoment beträgt nichtrelativistisch 5.16 Debye [118]. Dieser starke Ladungsübergang wird durch die relativistischen Effekte, vor allem durch die 6s-Kontraktion/Stabilisierung beim Au, die die Elektronegativität des Au kräftig vergrößert, teilweise rückgängig gemacht, was am im Bereich des H-Kerns im Gegensatz zu $\Delta\rho^{(0)}$ umgekehrten Vorzeichen von $\Delta\rho^{(2)}$, der relativistischen Änderung der molekularen Differenzdichte, zu erkennen ist. Das Dipolmoment beträgt relativistisch nur noch 2.69 Debye, ebenfalls mit dem negativen Pol beim H. Die Bindung wird durch diese Effekte kräftig stabilisiert.

Diskussion der relativistischen Energiebeiträge nach Schemata (A1) und (B1)

Während wir in Abb. 6.8 auf Seite 277 für die Bindungsenergie nach Schema (A1) erahnen können, daß Beiträge zum Integral im Wesentlichen aus dem Bereich des schweren Atoms stammen ⁵, spiegelt Schema (B1) hauptsächlich die Topologie der Differenzdichte $\Delta\rho^{(2)}$ wieder, die vornehmlich im Valenzbereich Beiträge zum Integral liefert. Das Integral über den gesamten Raum von $\Delta\rho^{(2)}$ verschwindet selbstverständlich, d.h. alle nichtverschwindenden Beiträge zu $E^{(2)}$ bzw. $BE^{(2)}$ im Schema (B1) stammen von den $E^{(2)}\langle\rho^{(0)}\rangle$ -Anteilen im Molekül und den Atomen, die ebenfalls nur im Valenzbereich auftreten. Wir dürfen

⁵Man bedenke vor allem die im oberen Bild um einen Faktor 0.1 kleineren Höhenlinienwerte.

daraus aber *nicht* schließen, daß etwa

$$\Psi^{(0)*} \hat{H}^{(2)} \Psi^{(0)} = E^{(2)} \rho^{(0)}$$

punktweise im dreidimensionalen Raum erfüllt ist, vielmehr gilt lediglich für

$$\Psi^{(0)*} \hat{H}^{(2)} \Psi^{(0)} + \Psi^{(0)*} \hat{H}^{(0)} \Psi^{(2)} + \Psi^{(2)*} \hat{H}^{(0)} \Psi^{(0)} = \frac{1}{N} [E^{(2)} \rho^{(0)} + E^{(0)} \rho^{(2)}]$$

die punktweise Identität der Summen rechts und links vom Gleichheitszeichen. Auf der linken Seite ist aber

$$\langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle = E^{(0)} \langle \rho^{(2)} \rangle / N$$

erst *nach* einer Überwälzung des Hamiltonoperators und Integration gültig. Daneben gilt wegen

$$\Psi^{(2)*} \hat{H}^{(0)} \Psi^{(0)} = \frac{1}{2N} E^{(0)} \rho^{(2)}$$

auch noch

$$\Psi^{(0)*} \hat{H}^{(2)} \Psi^{(0)} + \Psi^{(0)*} \hat{H}^{(0)} \Psi^{(2)} = \frac{1}{N} \left[E^{(2)} \rho^{(0)} + \frac{1}{2} E^{(0)} \rho^{(2)} \right] .$$

Offenbar hebt die Funktion

$$\Psi^{(0)*} \hat{H}^{(0)} \Psi^{(2)} + \Psi^{(2)*} \hat{H}^{(0)} \Psi^{(0)}$$

die nur im innersten Rumpfbereich des Schweratoms zum Integral beitragenden Anteile von

$$\Psi^{(0)*} H^{(0)} \Psi^{(0)}$$

dort, d.h. im Rumpfbereich, auf, und erzeugt statt dessen nichtverschwindende Beiträge zum Gesamtintegral vornehmlich im Valenzbereich.

Diskussion der relativistischen Kraftänderung nach den Schemata (A11a,b)

und (B11) Analoge Verhältnisse wie bei $BE^{(2)}$ gelten auch für die relativistische Kraftänderung. Wie wir in Abb. 6.5 auf Seite 274 erkennen können, spiegelt $\Delta^{\text{rel}} F$ nach Schema (B11) im Wesentlichen die Topologie der Differenzdichte $\partial_R \rho^{(2)}$, d.h. die Änderung von $\rho^{(2)}$ bei Vergrößerung des Bindungsabstandes, wieder. Der einzige Term in $\Delta^{\text{rel}} F$ nach Schema (B11), der sich beim Integrieren nicht weghebt, ist $-\partial_R E^{(2)} \rho^{(0)} / N$. Auch hier gilt aber

selbstverständlich nicht, daß dieser Term gleich den Integranden der Schemata (A11a,b) ist. Wie bei der Energie sind die räumlichen Beiträge des Kraft-Erwartungswert-Schemas (B11) ganz anders als die der PT-Schemata. Die Höhenlinien-Diagramme lassen jeweils vermuten, daß auch bei der Kraft der Erwartungswert aus den „chemisch“ relevanten Bereichen (Bindung, Valenzregion) stammt, während z.B. für Schema (A11a), d.h. der Ableitung des FO-PT Energieerwartungswerts nach dem Kernabstand, in der Graphik große Funktionswerte des Integranden nur im Bereich des Schweratoms zu erkennen sind, die sich überdies im äußeren Rumpf- und Valenzbereich rechts und links des Kerns noch gegenseitig wegzugeben scheinen.

Das HeFe-Kraft-Schema (A11b) spiegelt dagegen erwartungsgemäß eine multiplikative Überlagerung der relativistischen Dichteänderung, $\rho^{(2)}$ mit dem für den gewählten Eichparameter gültigen Berlin-Diagramm wieder. Dieser wurde aus den genannten Gründen gleich Null gewählt und ist besonders beim AuH nur wenig verschieden von $\eta^{\text{sym}} = 1/80$, d.h. wir beziehen uns auf das rechte, leichte Atom. In Abb. 6.5 auf Seite 274 ist der Vorzeichenwechsel in Bindungsrichtung beim H-Kern deutlich zu erkennen.

Veränderung des Eichparameters In Abb. 6.6 auf Seite 275 sind $\partial_R \rho^{(2)}$ und $-\partial_R E^{(2)}$ nach Schema (A11a) und (B11) mit $\eta = 0$ als Höhenliniendiagramm abgebildet, in Abb. 6.7 auf Seite 276 mit $\eta = 1$. Für Schema (B11) erkennen wir, daß sich das Bild mit $\eta = 0$ praktisch kaum von dem für η^{sym} unterscheidet, bei (A11a) sind die Unterschiede in der Graphik aber schon merklich. Die Bilder für $\eta = 1$ sind alle deutlich verschieden von $\eta = 0$, insbesondere in Schema (A11a) erkennen wir p-artige Beiträge rechts und links des Kerns, die sich im Außenbereich vermutlich vollständig kompensieren. Eine Interpretation dieses Bildes (A11a) mit $\eta = 1$ ist einfach: wir haben an Hand von Gl. (6.1) gesehen, daß s-artige Differenzdichtebeiträge im Bereich der K-Schale die Energiekorrektur $BE^{(2)}$ verursachen. Eine Verschiebung von „runden“ s-Anteilen erzeugt, wie schon ausführlich in Kapitel 5 diskutiert wurde, p-artige Vorzeichenmuster im Kraft-Bild (s.z.B. Gl. (5.5)).

Räumliche Beiträge zu $BE^{(2)}$ und $\Delta^{\text{rel}} F$ Um die tatsächlichen Beiträge verschiedener Raumbereiche zu den Energie- und Kraft-Integralen zu ermitteln, haben wir die in Abschnitt 5.3.2 beschriebenen Zusatzgitter für die numerische Integration in ADF verwendet.

Radialgitter In Abb. 6.10 auf Seite 284 sind die entsprechenden hier untersuchten Größen radial über Kugelschalen um den Gold-Kern aufintegriert.

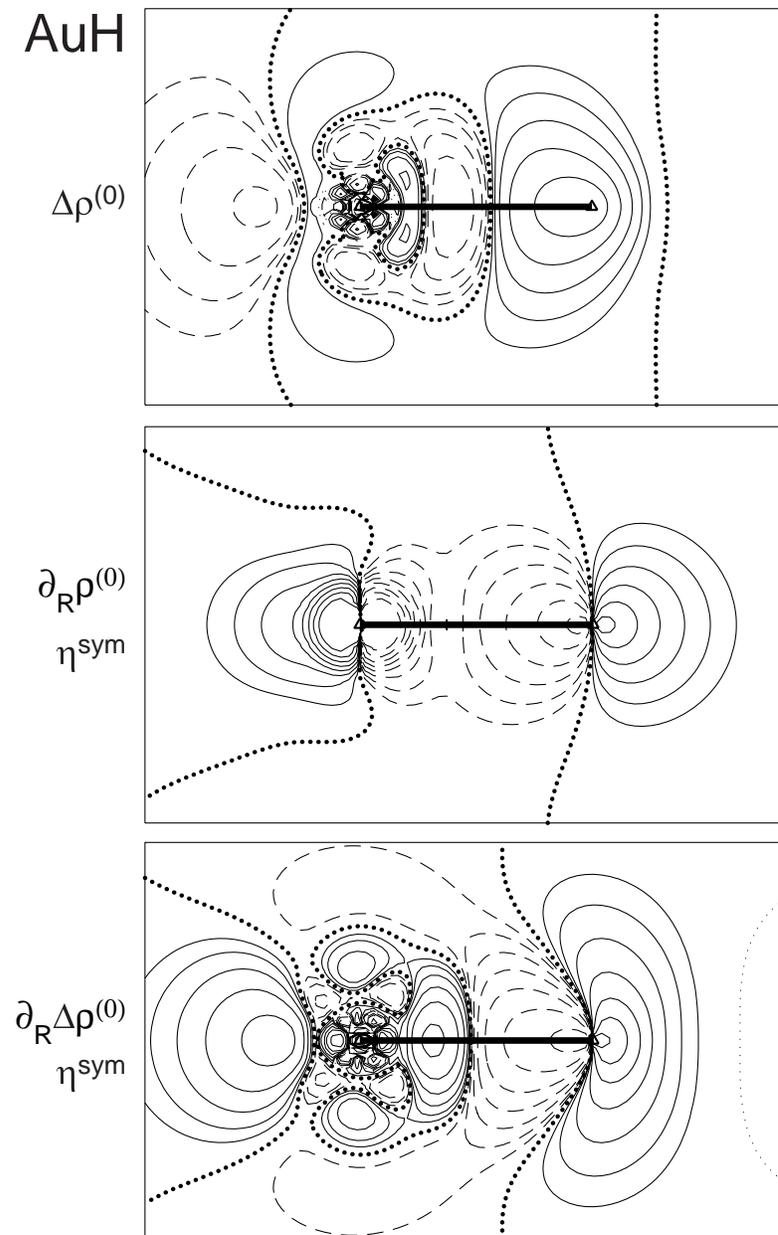


Abbildung 6.3: Verschiedene mit ADF berechnete Valenz-Differenzdichten für AuH beim Kernabstand $R_e^{(0)} = 1.716 \text{ \AA}$. Au ist links. Oben: $\Delta\rho^{(0)}$ = molekulare Differenzdichte, Mitte: $\partial_R \rho^{(0)}$ = Änderung der molekularen Valenzdichte mit dem Kernabstand, Unten: $\partial_R \Delta\rho^{(0)}$, die Änderung von $\Delta\rho^{(0)}$ mit dem Kernabstand (für η^{sym}). Höhenlinienwerte jeweils $f \cdot 2^n$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Oben: $f = 0.002 \text{ e/bohr}^3$. Mitte: $f = 0.01 \text{ e/bohr}^3$. Unten: $f = 0.001 \text{ e/bohr}^3$. $1 \text{ e/bohr}^3 \approx 6.75 \text{ e/\AA}^3$.

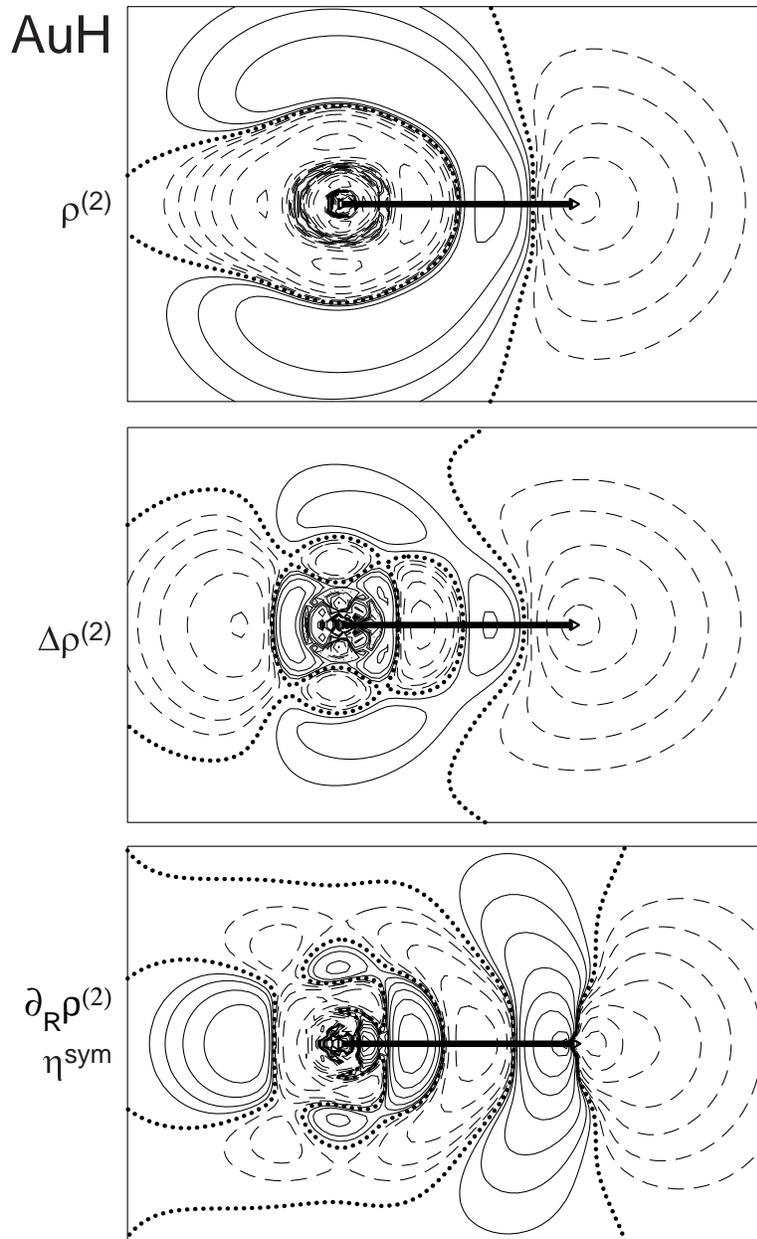


Abbildung 6.4: Verschiedene auf FO-DPT-Niveau mit ADF berechnete relativistische Valenz-Differenzdichten für AuH beim Kernabstand $R_e^{(0)} = 1.716\text{\AA}$. Au ist links. Oben: $\rho^{(2)}$ = relativistische Änderung der Valenz-Dichte. Mitte: $\Delta\rho^{(2)}$ = relativistische Änderung der molekularen Differenzdichte. Unten: $\partial_R\rho^{(2)}$, die Änderung von $\rho^{(2)}$ mit dem Kernabstand (für η^{sym}). Höhenlinienwerte jeweils $f \cdot 2^n$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Oben + Mitte: $f = 16\alpha^2 e/\text{bohr}^3$, Unten: $f = 5\alpha^2 e/\text{bohr}^3$.

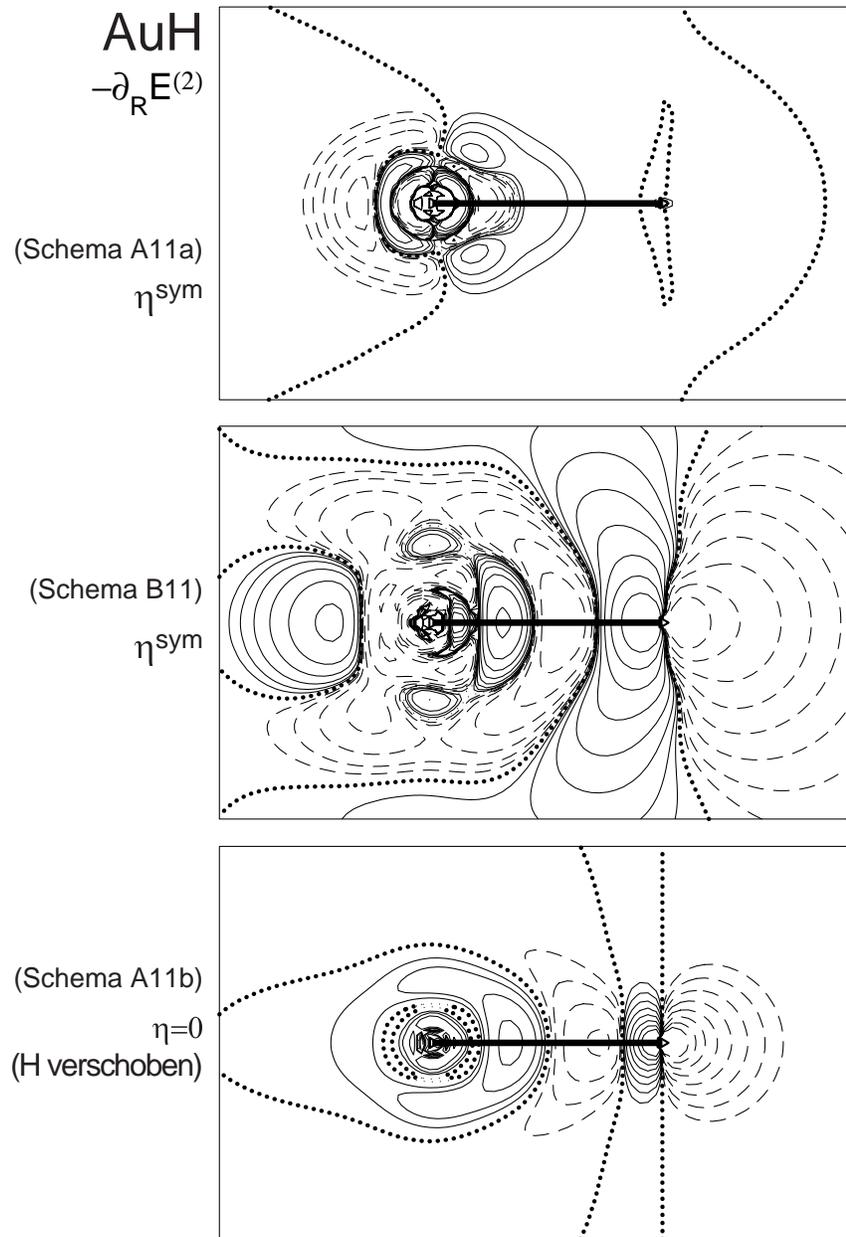


Abbildung 6.5: Lokale Beiträge (Kraft pro Volumeneinheit) zur relativistischen Kraftänderung $\partial_R E^{(2)}$ nach verschiedenen Auswertungs-Schemata für AuH beim berechneten Kernabstand $R = R_e^{(0)}$. Au ist links. Höhenlinienwerte sind $f \cdot 2^n$, $n = 0, 1, 2, \dots$ $f = 5\alpha^2 \text{Hartree}/\text{bohr}^4$ (Oben+Mitte) bzw. $f = 8\alpha^2 \text{Hartree}/\text{bohr}^4$ (Unten). $1 \text{Hartree}/\text{bohr}^4 \approx 347 \text{eV}/\text{\AA}^4$.

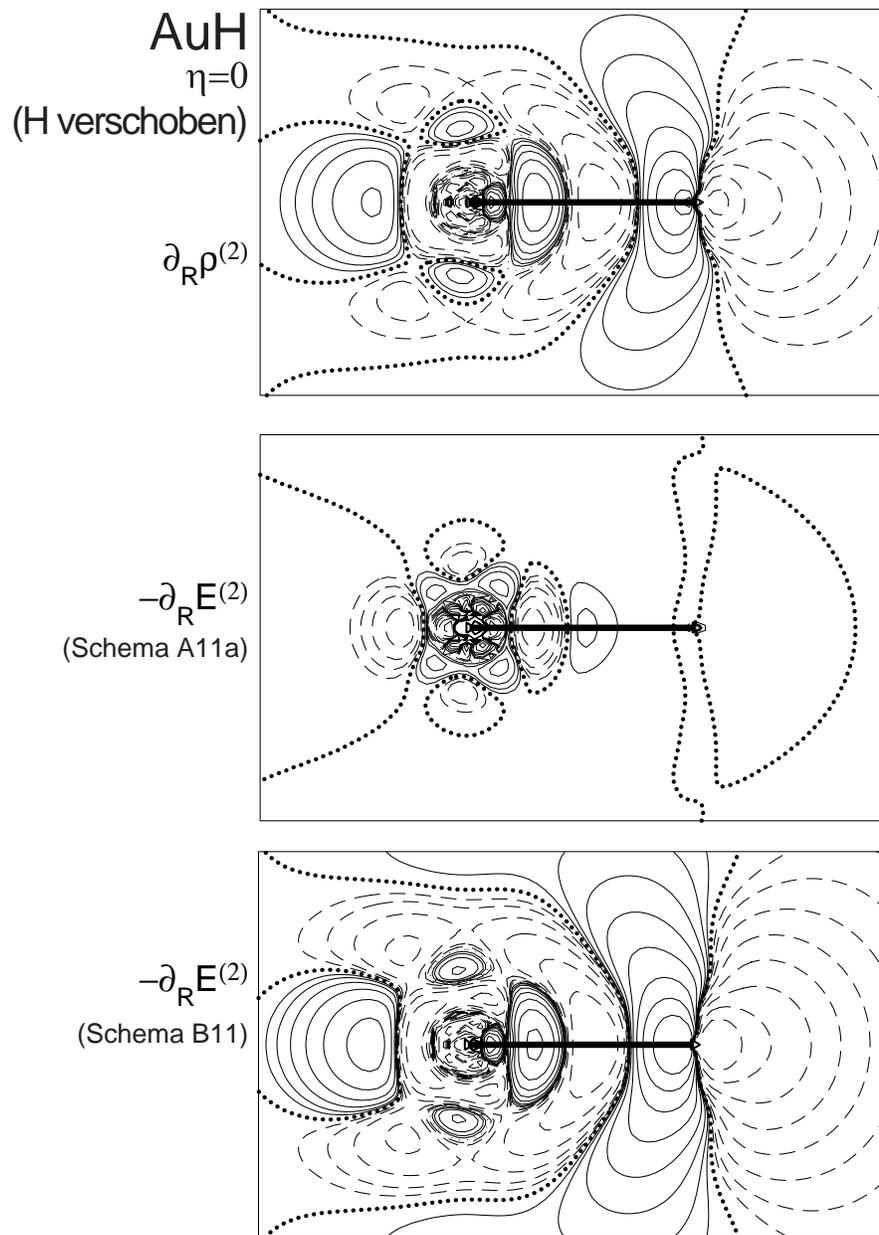


Abbildung 6.6: $\partial_R \rho^{(2)}$ (Oben) sowie räumliche Beiträge zur relativistischen Kraftänderung (Mitte + Unten) für AuH beim Kernabstand $R = R_e^{(0)}$ mit einem Kraft-Eichparameter $\eta = 0$, d.h. der rechte Kern (= H) wird verschoben. Höhenlinienwerte: $f \cdot 2^n$, $n = 0, 1, 2, \dots$, Oben: $f = 5\alpha^2 \text{ e/bohr}^3$, Mitte+Unten: $f = 5\alpha^2 \text{ Hartree/bohr}^4$.

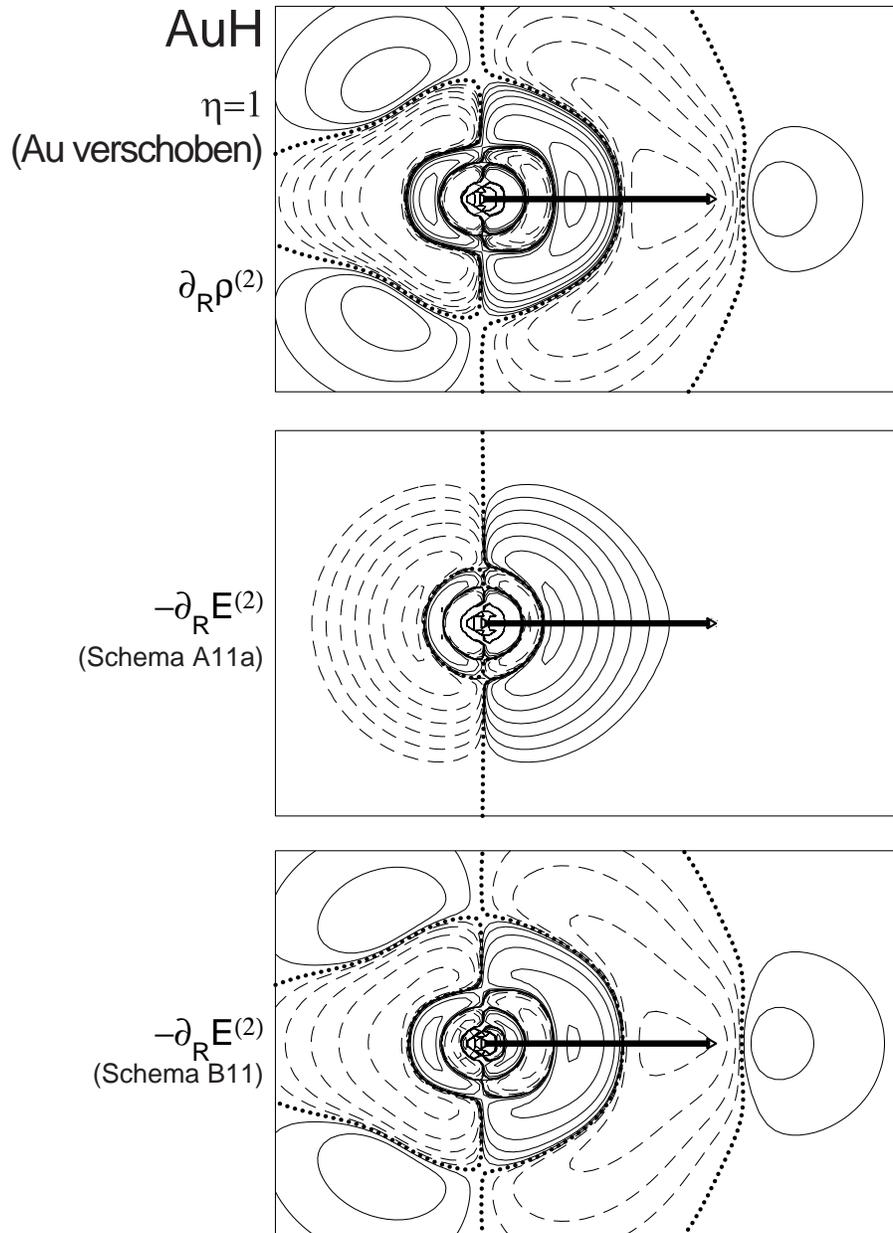


Abbildung 6.7: $\partial_R \rho^{(2)}$ (Oben) sowie räumliche Beiträge zur relativistischen Kraftänderung (Mitte + Unten) für AuH beim Kernabstand $R = R_e^{(0)}$ mit einem Kraft-Eichparameter $\eta = 1$, d.h. der linke Kern (= Au) wird verschoben. Höhenlinienwerte: $f \cdot x^n$, $n = 0, 1, 2, \dots$, Oben: $x = 2$, $f = 10\alpha^2 \text{ e/bohr}^3$, Mitte: $x = 3$, $f = 5\alpha^2 \text{ Hartree/bohr}^4$, Unten: $x = 3$, $f = 10\alpha^2 \text{ Hartree/bohr}^4$.

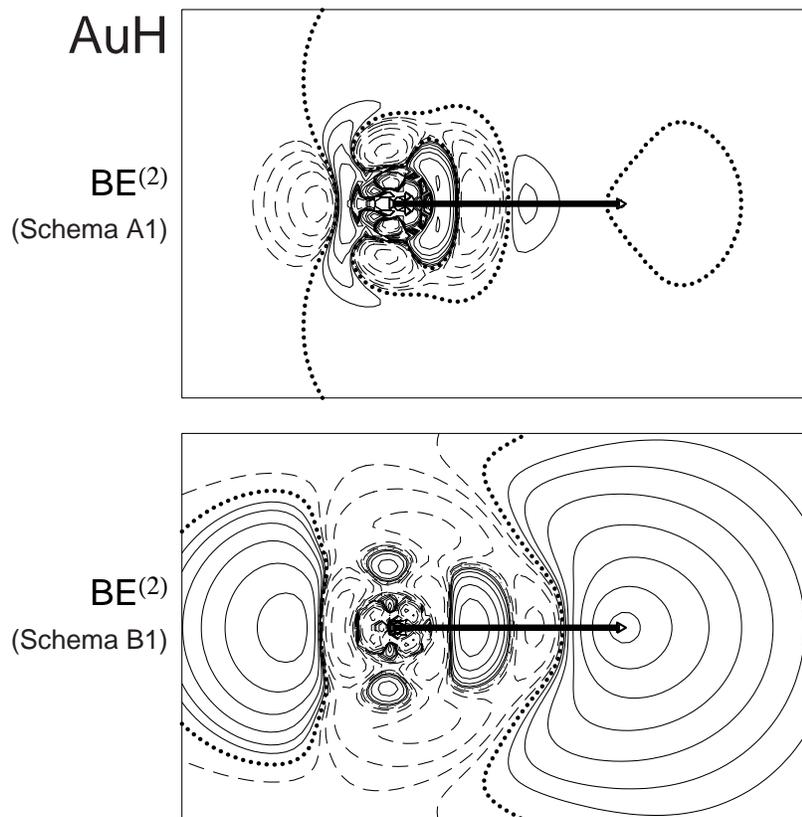


Abbildung 6.8: Räumliche Beiträge (Energiedichte) zur relativistischen FO-DPT-Energieänderung $BE^{(2)}$ nach verschiedenen Auswertungs-Schemata für AuH beim berechneten Kernabstand $R = R_e^{(0)}$. Au ist links. Höhenlinienwerte sind $f \cdot 2^n$, $n = 0, 1, 2, \dots$. $f = 1.6\alpha^2 \text{Hartree}/\text{bohr}^3$ (Oben) bzw. $f = 16\alpha^2 \text{Hartree}/\text{bohr}^3$ (Unten).

Wir erkennen, daß auch innerhalb des von uns verwendeten DPT-Formalismus die Beiträge zur relativistischen Energiekorrektur $BE^{(2)}$ nach Schema (A1) aus dem räumlichen Bereich der K-Schale (und z.T. der L-Schale) des Goldatoms stammen ⁶. Gleiches gilt für die entsprechende Kraft, Schema (A11a). Dieses Bild vermittelt keine chemischen Valenz- und Bindungseffekte. Auf der anderen Seite spiegeln die Schemata (B1) und (B11) das Verhalten gewisser Elektronendifferenzdichten wieder, deren Integrale vornehmlich im äußeren Rumpfbereich, im Valenz- und im Bindungsbereich des Moleküls Beiträge aufweisen. Bei $BE^{(2)}$ spielt in der Valenzregion hauptsächlich $\Delta\rho^{(2)}$ eine Rolle, wobei relativistische Dichtezunahme eine relativistische Stabilisierung bewirkt. Im äußeren Rumpfbereich des Goldes ist dagegen ein etwas anderer Verlauf zu erkennen ist, der demnach vom Einfluß von $\Delta\rho^{(0)}$ stammen muß.

Das HeFe-Kraft-Schema (A11b) spiegelt das Verhalten der relativistischen Dichteänderung $\rho^{(2)}$ wieder, das ja auch unmittelbar in die Berechnung eingeht. Die in Abb. 6.5 auf Seite 274 erkennbare anziehende Wirkung der Bindungsregion ist im radialen Integral nicht zu erkennen und offenbar überdeckt von abstoßenden Kräften in Raumbereichen mit gleichem Radius zum Au-Kern. In jedem Fall werden aber auch wie bei den Schemata (B1) bzw. (B11) in diesem Bild die Valenz- und Bindungsregion, also chemisch charakteristische Bereiche, betont. Die z.T. komplizierten Topologien von relativistischen oder molekularen Differenzdichten machen dadurch aber auch das Energie- und Kraft-Bild komplizierter, so daß die charakteristische Elektronendichte jedes Moleküls auch charakteristische relativistische Energie- und Kraftänderungen widerspiegelt. Für den Valenzbereich zeigen Schema (B11) und $\partial_R\rho^{(2)}$ in den Bildern der Radialintegrale einen vergleichbaren Verlauf, während der äußere Rumpfbereich des Goldes offenbar mehr den Einfluß einer anderen Differenzdichte widerspiegelt.

In Abb. 6.11 auf Seite 285 sind die Integrale von $\partial_R\rho^{(2)}$ und $-\partial_R E^{(2)}$ auch für die Eichparameter $\eta = 0$ bzw. $\eta = 1$ aufgetragen. Während bei $\eta = 0$ das Bild wieder sehr dem für η^{sym} ähnelt, erkennen wir bei $\eta = 1$ vor allem für Schema (A11a) sehr große Integralbeiträge im Bereich der K- und L-Schale, die sich zum Schluß fast völlig kompensieren. Die in Abb. 6.7 auf Seite 276 erkennbaren großen positiven und negativen Kraft-Beiträge rechts

⁶Daß die in [46] untersuchten Energiebeiträge überhaupt aus der K-Schale und nicht direkt aus dem Kern stammen, liegt an einer geeigneten Integraltransformation. Wir haben dies in Abschnitt 4.6 in einer Fußnote vorgeführt. In keinem Fall ist es aber möglich, auf diese Weise irgendwelche „Valenz-Effekte“ zu untersuchen. Auf der anderen Seite ist das Bild recht einfach über die Zunahme oder Abnahme der Elektronendichte in der K-Schale durch die Elektronegativität und die Rumpf-Orthogonalisierung des Liganden zu erklären.

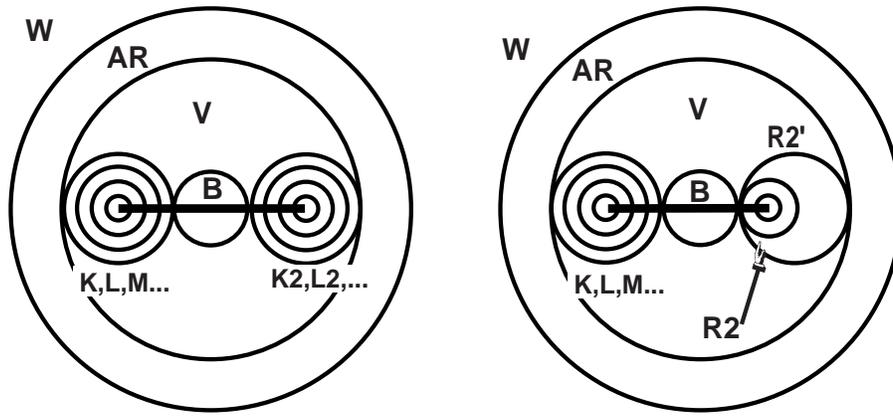


Abbildung 6.9: Unterteilung des Raumes in chemisch relevante Bereiche bei der Integration mittels der Boerrigter-Gitter. **K,L,M...** sind die nichtrelativistischen Abmessungen der inneren Schalen des linken (schweren) Atoms, analog **K2,L2,...** für das rechte Atom, die entsprechenden Radien wurden an Hand von HFS-Rechnungen abgeschätzt [179]. Abmessungen der Gold-Rumpfschalen s.z.B. Abb. 6.10 auf Seite 284. Bei Li: $K=0.32\text{\AA}$, F: $K=0.13\text{\AA}$, $R2'=O(\text{Au})$, $R2=\frac{1}{2}R2'$. Links: Unterteilung bei Verwendung eines Gitters für zwei vergleichbar große Atome (z.B. AuLi). Rechts: Unterteilung bei unterschiedlich großen Atomen, das große (Schwer-) Atom ist links im rechten Bild. **B**: zentrale Bindungsregion, **V**: äußere Bindungsregion und Valenzbereich, **AR**: außerhalb des Valenzbereichs liegende Bereiche und „Rückseiten“ der Atome, **W**: weit entfernte Raumbereiche, **R2**: Radius des kleineren Atoms, **R2'**: „Rückseiten-Bereich des kleineren Atoms. Vgl. auch Abb. 5.17 auf Seite 242.

und links vom Goldkern heben sich in den äußeren Rumpfschalen und im Valenzbereich ebenfalls zum großen Teil weg. Wie bei den nichtrelativistischen HeFe-Kräften ergeben aufeinanderfolgende Rumpfschalen jeweils entgegengesetzte Kräfte. Bei Schema (B11) haben $\partial_R \rho^{(2)}$ und $-\partial_R E^{(2)}$ einen vergleichbaren Verlauf.

Zweizentren- (Boerrigter-) Gitter Zur weiteren Analyse der Integralbeiträge haben wir auch Rechnungen mit den sog. Boerrigter-Gittern durchgeführt. Die Unterteilung der einzelnen Raumbereiche ist in Abb. 6.9 gezeigt. In Abb. 5.17 auf Seite 242 findet sich die Punkteverteilung solcher Gitter für zwei typische Beispiele abgedruckt. In den Tabellen 6.8 auf der nächsten Seite und 6.9 auf Seite 281 sind die Teilintegrale für die $BE^{(2)}$, $-\partial_R E^{(2)}$ und verschiedene Differenzdichten für AuH beim Kernabstand $R_e^{(0)}$, i.A. mit η^{sym} aufgelistet. Für $\eta = 0$ ergibt sich ein so wenig hiervon verschiedenes Bild, daß wir auf eine

zusätzliche Tabelle für diese Daten verzichtet haben. Die Übereinstimmung der relativistischen Korrektur der HeFe-Kraft des leichten Atoms, Schema (A11b), mit den anderen, durch numerische Differentiation berechneten relativistischen Kräften, ist zufriedenstellend. Dies wird auch in Abb. 6.10 auf Seite 284 für die Integration auf dem Radialgitter deutlich. Die Übereinstimmung ist über einen großen Bereich von Kernabständen vorhanden, wie in Abb. 6.1 auf Seite 254 an Hand der Potentialkurven und ihren Ableitungen ersichtlich ist.

Wir erkennen an Hand der Tabelle, daß — selbstverständlich — $-\partial_R E^{(2)}$ nach Schema (B11) und $\partial_R \rho^{(2)}$ nicht völlig „parallel“ verlaufen, da ansonsten die Kraftänderung Null sein müßte. In der Bindungs- und Valenzregion scheinen die aufintegrierten Beiträge zur Kraft im Wesentlichen das gleiche Vorzeichen zu haben wie $\partial_R \rho^{(2)}$, während im Gold-Rumpf die Beiträge nicht mehr vom gleichen Vorzeichen sind. Hier finden wir eine durchgehende relativistische Anziehung auch im Bereich der relativistisch expandierenden 5d-Schale. Auch die weit entfernten Regionen AR und W tragen zur Anziehung bei.

Im HeFe-Kraftbild (A11b) wirken der Bereich um den H-Kern sowie die innere und äußere Bindungsregion relativistisch anziehend. Wir erkennen einen deutlich abstoßenden

Tabelle 6.8 Teilintegrale über einzelne Raumbereiche im Molekül von $\Delta\rho^{(0)}$ und $\Delta\rho^{(2)}$ sowie den relativistischen Energiekorrekturen nach Schema (A1) und (B1) bei AuH, $R = R_e^{(0)}$. Energien in eV. Die Bezeichnung der einzelnen Raumbereiche ergibt sich aus Abb. 6.9 auf der vorherigen Seite.

AuH	$\Delta\rho^{(0)}$	$\Delta\rho^{(2)}$	$BE^{(2)}$ (A1)	$BE^{(2)}$ (B1)
K	0.0000	0.0000	-0.4895	-0.0013
L	-0.0001	0.0000	-0.0862	-0.0086
M	0.0000	0.0002	0.0105	-0.0372
N	-0.0011	0.0004	-0.0178	-0.1868
O	-0.0180	-0.0061	-0.0307	-0.8536
R2	0.0263	-0.0092	0.0001	0.9264
R2'	0.0266	-0.0296	0.0001	2.7037
B	0.0065	0.0008	-0.0004	-0.0100
V	0.1585	-0.0155	-0.0052	1.8745
AR	-0.0838	-0.0130	-0.0158	1.2868
W	-0.1149	0.0720	0.0000	-6.3303
Σ	0.0000	0.0000	-0.6349	-0.6362

Beitrag aus der Gold-O-Schale, der auf die promolekulare 5d-Expansion zurückgeführt werden kann. Wir werden promolekulare relativistische HeFe-Kräfte in Abschnitt 6.6 noch etwas ausführlicher diskutieren.

Bezüglich der Genauigkeit der numerischen Integration scheint Schema (B11) am verlässlichsten. Wie wir in Tabelle 6.9 sehen können, stammt die zur relativistischen Energie $\langle \Psi^{(0)} | H^{(2)} | \Psi^{(0)} \rangle$, Schema (A1), gehörende relativistische Kraft nach Schema (A11a) wie die Energie nahezu ausschließlich aus der innersten Rumpfschale des Schweratoms, was bei großen Kraftänderungen oder sehr großen positiven und negativen Beiträgen, die sich bei der Integration wegheben, zu numerischen Ungenauigkeiten führen kann. Wir haben in Tabelle 6.10 auf der nächsten Seite der Vollständigkeit halber noch die Teilintegrale der Energieableitungen nach Schema (A11a) und (B11) für den Eichparameter $\eta = 1$, d.h. bezogen auf eine Verschiebung des Au-Kerns, aufgelistet. Wie in Abb. 6.11 auf Seite 285 erkennen wir, daß die starke Betonung der innersten Rumpfschalen des Schweratoms bei $-\partial_R E^{(2)}$ nach Schema (A11a) durch die Wahl von $\eta = 1$ noch verstärkt wird. Wir erhalten in diesem Bild sehr große anziehende Kräfte aus der K-Schale, die auch in Bindungs-, Valenz- und äußeren Bereichen zum größten Teil kompensiert werden müssen. Obwohl hier

Tabelle 6.9 Teilintegrale über einzelne Raumbereiche im Molekül von $\partial_R \rho^{(0)}$ und $\partial_R \rho^{(2)}$ sowie den relativistischen Kraftkorrekturen nach Schema (A11a,b) und (B11) bei AuH, $R = R_e^{(0)}$. Kräfte in eV/Å. Der Kraft-Eichparameter für Schema (A11a) und (B11) ist η^{sym} . Die Bezeichnung der einzelnen Raumbereiche ergibt sich aus Abb. 6.9 auf Seite 279.

AuH	$\partial_R \rho^{(0)}$	$\partial_R \rho^{(2)}$	$-\partial_R E^{(2)}$ (A11a)	$-\partial_R E^{(2)}$ (A11b)	$-\partial_R E^{(2)}$ (B11)
K	0.0000	0.0000	-1.5137	-0.0002	-0.0023
L	0.0000	0.0000	-0.2917	0.0031	-0.0089
M	-0.0002	-0.0002	0.0251	0.0073	-0.0350
N	0.0000	-0.0006	-0.0160	0.0732	-0.1402
O	0.0081	0.0012	-0.0106	0.6835	-0.2847
R2	-0.0021	0.0017	0.0002	-0.4243	0.2365
R2'	0.2022	-0.0103	0.0002	-0.7417	-2.1361
B	-0.0864	-0.0044	0.0306	-0.1939	-0.4505
V	-0.2438	0.0095	0.0635	-0.8474	1.2617
AR	0.1177	0.0031	-0.1022	-0.4029	-0.2186
W	0.0044	0.0000	0.0000	-0.0258	-0.0460
Σ	0.0000	0.0000	-1.8147	-1.8690	-1.8241

aber z.B. der Valenzbereich einen verglichen mit dem Gesamtintegral großen Anteil an $\Delta^{\text{rel}}F$ hat, erhalten wir kein „chemisches“ Bild.

Bezüglich der relativistische HeFe-Kraft, Schema (A11b), zeigt Abb. 6.5 auf Seite 274 einen anziehenden Bereich der Bindungsregion, der bei der radialen Integration offenbar durch Abstoßung in gleich weit vom Au-Kern entfernten Regionen überdeckt wird. Die Integration auf dem Boerrigter-Gitter läßt aber einen deutlich anziehenden Einfluß der inneren (ca. 10%) und äußeren Bindungsregion (ca. 45% der Gesamtanziehung) erkennen. Der größte abstoßende Beitrag stammt aus der O-Schale des Au und ist auf die starke relativistische Expansion der 5d-Schale des Goldes zurückzuführen, die auch bei der Integration von $\rho^{(2)}$ (Tab. 6.8 auf Seite 280 und Abb. 6.10 auf Seite 284) deutlich zu erkennen ist.

Tabelle 6.10 Teilintegrale über einzelne Raumbereiche von $\partial_R\rho^{(0)}$ $\partial_R\rho^{(2)}$ sowie den relativistischen Kraftkorrekturen nach Schema (A11a) und (B11) bei AuH, $R = R_e^{(0)}$, hier mit dem Kraft-Eichparameter $\eta = 1$, d.h. wir betrachten eine Verschiebung des Gold-Kerns. Wegen der extrem großen entgegengesetzten Beiträge aus den inneren Schalen des Goldes bei Schema (A11a) ist die numerische Integration dort nicht mehr sehr genau. Ein Eindruck der Bedeutung verschiedener Raumbereiche kann aber in jedem Fall erhalten werden. Kräfte in eV/Å. Die Bezeichnung der einzelnen Raumbereiche ergibt sich aus Abb. 6.9 auf Seite 279. K,L,M,N,O sind durch die nichtrelativistischen Raumbereiche der inneren Schalen beim Au gegeben.

AuH	$\partial_R\rho^{(0)}$	$\partial_R\rho^{(2)}$	$-\partial_R E^{(2)}$ (A11a)	$-\partial_R E^{(2)}$ (B11)
K	0.00	0.00	-91.72	-0.18
L	-0.02	0.00	77.78	0.28
M	0.04	0.00	9.52	-0.47
N	-0.04	0.00	3.68	0.42
O	-0.04	0.00	0.27	-0.87
R2	-0.04	-0.01	0.00	-0.82
R2'	-0.05	0.00	0.00	-0.22
B	-0.28	0.01	0.93	2.67
V	-2.35	-0.07	4.12	-5.53
AR	2.62	0.05	-5.72	-0.86
W	0.15	0.03	0.00	3.75
Σ	0.00	0.00	-1.14	-1.83

Die Erwartungswert-Schemata von $BE^{(2)}$ (B1) und $-\partial_R E^{(2)}$ (B11) spiegeln hauptsächlich den Einfluß von $\Delta\rho^{(2)}$ bzw. $\partial_R\rho^{(2)}$ wieder, wobei die Haupt-Beiträge in jedem Fall aus charakteristischen chemischen Bereichen und nicht aus unmittelbarer Kernnähe stammen. Die Bedeutung der einzelnen Terme in (B1) bzw. (B11) ergibt sich aus dem Verhältnis der einzelnen Beiträge, d.h. sowohl aus den Amplituden der Elektronen(differenz)dichten als auch aus der Größe ihrer Vorfaktoren, den Energien bzw. deren Ableitungen nach den Störparametern. In diesem Zusammenhang war es nötig, mit ADF die Valenz-Energien, wie in Abschnitt 1.5.8 beschrieben, explizit zu programmieren und auszurechnen, da wir mit dem FO-DPT-Programmteil auch nur die relativistische Korrektur der Valenz-Energie und der Valenz-Elektronendichte berechnen können. Wenn man z.B. nichtrelativistische HFS-Gesamtenergien für $E^{(0)}$ der Atome und des Moleküls in Schema (B1) und (B11) einsetzt, aber für $E^{(2)}$ bzw. die Elektronendichten nur den Valenz-Anteil, so kann sich die Gewichtung der einzelnen Elektronendichte-Beiträge für das jeweilige Bild von dem unterscheiden, welches mit dem Valenzanteil von $E^{(0)}$ allein erhalten würde.

Unter Verwendung von Valenz-Energien ergibt sich für $BE^{(2)}$ nach Schema (B1):

$$\begin{aligned} BE^{(2)} &= \frac{1}{N} \left[E_{\text{mol}}^{\text{val},(2)} \langle \rho_{\text{mol}}^{\text{val},(0)} \rangle + E_{\text{mol}}^{\text{val},(0)} \langle \rho_{\text{mol}}^{\text{val},(2)} \rangle - \sum_A^{\text{Atome}} \left(E_A^{\text{val},(2)} \langle \rho_A^{\text{val},(0)} \rangle + E_A^{\text{val},(0)} \langle \rho_A^{\text{val},(2)} \rangle \right) \right] \\ &= \frac{1}{N} \left[\sum_A E_A^{\text{val},(2)} \langle \Delta\rho^{\text{val},(0)} \rangle + BE^{(2)} \langle \rho_{\text{mol}}^{\text{val},(0)} \rangle + \sum_A E_A^{\text{val},(0)} \langle \Delta\rho^{\text{val},(2)} \rangle + BE^{(0)} \langle \rho_{\text{mol}}^{\text{val},(2)} \rangle \right] \end{aligned} \quad (6.3)$$

Bei AuH und — wie wir später noch sehen werden — anderen Goldverbindungen ähnelt die Topologie der räumlichen Anteile von $BE^{(2)}$ nach Abb. 6.8 auf Seite 277 und 6.4 auf Seite 273 im Valenz-, Bindungs-, und äußeren Bereich am ehesten der von $-\Delta\rho^{\text{val},(2)}$, wobei im Bereich der O-Schale des Goldes bei der radialen Integration (Abb. 6.10 auf der nächsten Seite) die Dominanz eines anderen Anteils sichtbar wird, der auf $\rho_{\text{mol}}^{\text{val},(0)}$ zurückgeführt werden kann. Der Haupteinfluß in den „chemischen“ Bereichen wird durch $\Delta\rho^{\text{val},(2)}$ erzeugt. Eine Zunahme der relativistischen Differenzdichte in bestimmten Bereichen erzeugt dabei negative, d.h. stabilisierende relativistische Energien, was man auch am betragsmäßig sehr großen negativen Vorfaktor $\sum_A E_A^{\text{val},(0)}$ von $\Delta\rho^{\text{val},(2)}$ erkennen kann.

Die Topologie von $-\partial_R E^{(2)}$ nach Schema (B11) ähnelt sehr der von $\partial_R\rho^{(2)}$. Die Vorzeichen der einzelnen Raumbereiche von Kraft und Differenzdichte sind dabei wegen des negativen Werts für die Energie $E^{(0)}$ gleichgerichtet, d.h. die Zunahme von $\rho^{(2)}$ in bestimmten Bereichen beim Auseinanderziehen der Kerne verursacht eine relativistische Abstoßung.

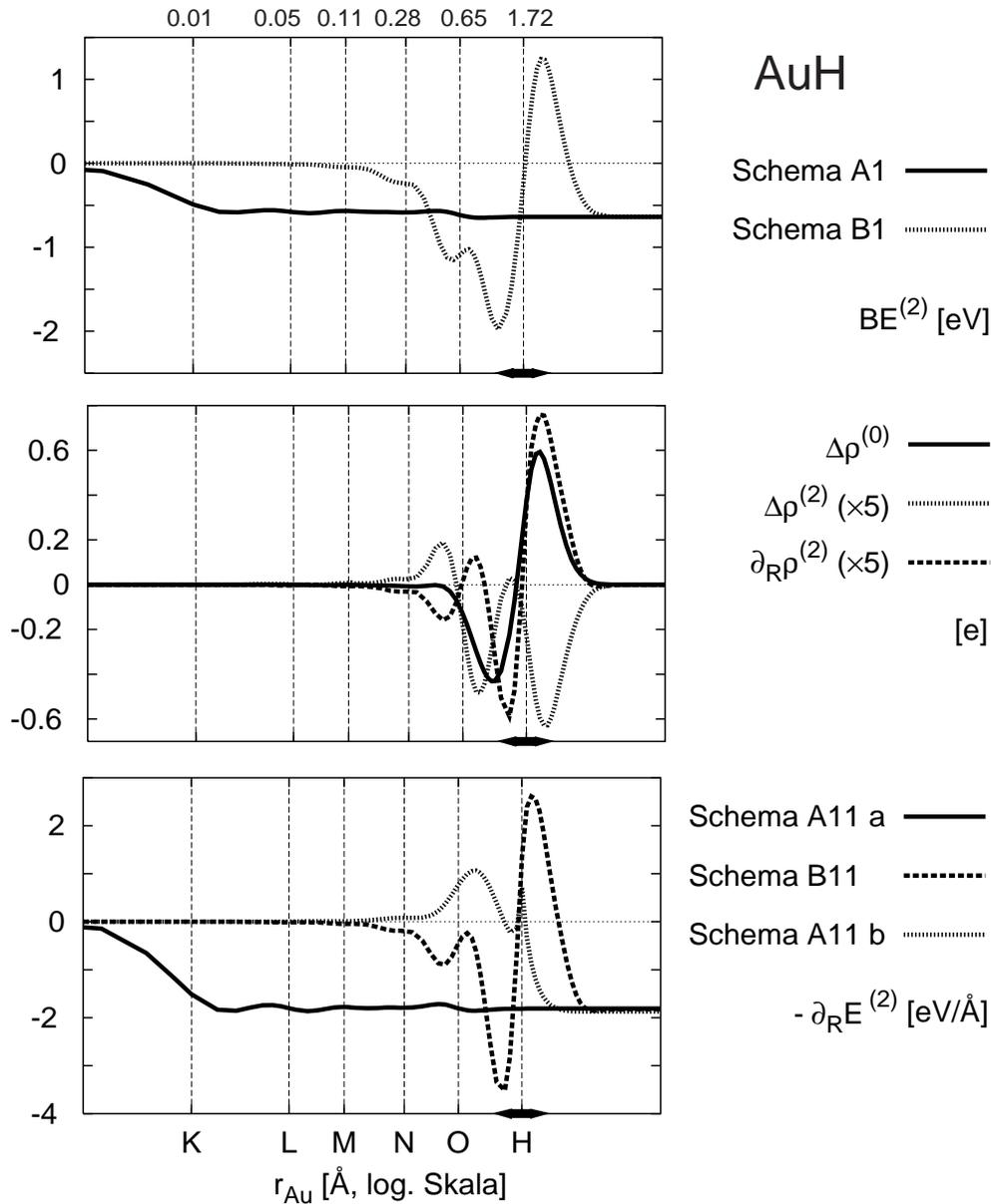


Abbildung 6.10: Radial um den Gold-Kern aufintegrierte relativistische Beiträge zur Bindungsenergieänderung $BE^{(2)}$ nach Schema (A1) und (B1) (Oben), Elektronendifferenzdichten $\Delta\rho^{(0)}$, $\Delta\rho^{(2)}$ und $\partial_R\rho^{(2)}$ (η^{sym}) (Mitte) sowie die relativistische Kraftänderung $-\partial_R E^{(2)}$ nach den Schemata (A11a) und (B11) (η^{sym}) sowie (A11b) ($\eta = 0 \approx \eta^{\text{sym}}$) (Unten). Es ist $\int_0^{r_0} dr_{\text{Au}} \int d\theta_{\text{Au}} d\phi_{\text{Au}} \cdot f(r_{\text{Au}}, \theta_{\text{Au}}, \phi_{\text{Au}})$ gegen r_0 aufgetragen. Die Abszissenunterteilung K,L,M... entspricht der ungefähren nichtrelativistischen Schalenstruktur des Goldatoms. Der Van-der-Waals-Durchmesser des H-Atoms ist als Verdickung auf der Abszisse markiert.

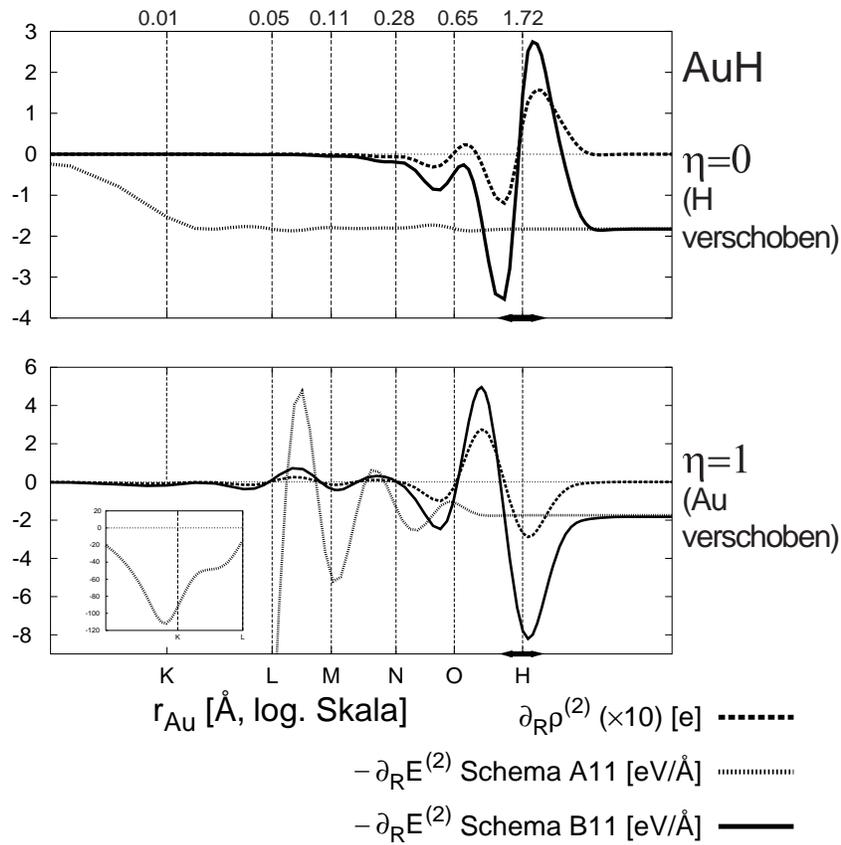


Abbildung 6.11: Radial um den Gold-Kern aufintegrierte relativistische Beiträge zu $\partial_R \rho^{(2)}$ sowie der relativistischen Kraftänderung $-\partial_R E^{(2)}$ nach den Schemata (A11a) und (B11) mit den Eichparametern $\eta = 0$ (Oben) und $\eta = 1$ (Unten). Es ist $\int_0^{r_0} dr_{\text{Au}} \int d\theta_{\text{Au}} d\phi_{\text{Au}} \cdot f(r_{\text{Au}}, \theta_{\text{Au}}, \phi_{\text{Au}})$ gegen r_0 aufgetragen. Die Abszissenunterteilung K,L,M... entspricht der ungefähren nichtrelativistischen Schalenstruktur des Goldatoms. Der Van-der-Waals-Durchmesser des H-Atoms ist als Verdickung auf der Abszisse markiert. Der Einschub in der unteren Graphik zeigt die sehr großen Beiträge in der K- und L-Schale des Goldatoms von $-\partial_R E^{(2)}$ nach Schema (A11a).

6.5.2 AuLi und AuF

Diskussion der Höhenliniendiagramme Wir haben für die Verbindungen AuLi und AuF eine zum letzten Abschnitt analoge Untersuchung, allerdings hier nur mit dem Eichparameter η^{sym} , durchgeführt. Die Höhenliniendiagramme für die entsprechenden Differenzdichten finden sich in Abb. 6.12 auf der nächsten Seite und 6.13 auf Seite 288, die relativistischen Energiedichte-Änderungen für beide Moleküle nach den unterschiedlichen Schemata (A1) und (B1) in Abb. 6.14 auf Seite 289 und die relativistische Kraft-Änderung pro Volumeneinheit in Abb. 6.15 auf Seite 290. Wie auch schon beim AuH sehen wir, daß die Erwartungswert-Schemata (B1) und (B11) am ehesten die Topologie von $-\Delta\rho^{(2)}$ bzw. $\partial_R\rho^{(2)}$ widerspiegeln, wobei für Schema (B1) beim AuF die Ähnlichkeit nicht so sehr ausgeprägt ist. Hier spielen offenbar auch im Valenzbereich andere Differenzdichten eine große Rolle. Vgl. hierzu noch einmal Gl. (6.3). Die HeFe-Kraftänderungen, Schema (A11b), werden durch $\rho^{(2)}$ und das Vorzeichenmuster des Berlin-Diagramms für $\eta = 0$ festgelegt. Die Schemata (A1) und (A11a) erlauben auch bei AuLi und AuF offenbar keine einfache Interpretation durch Dichteänderungen in der Valenzschale.

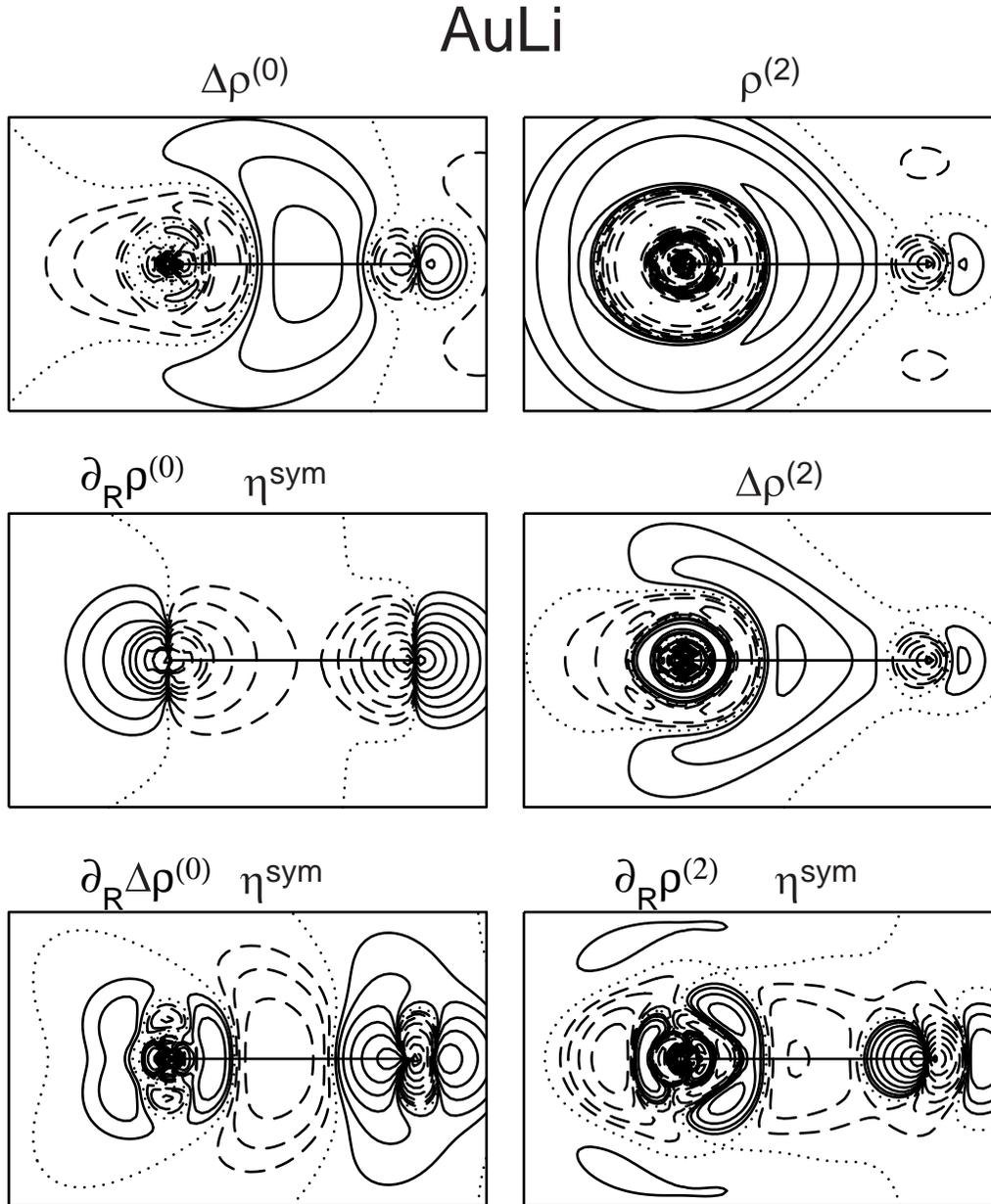


Abbildung 6.12: Verschiedene mit ADF nichtrelativistisch (linke Spalte) und auf FO-DPT-Niveau (rechte Spalte) berechnete Valenz-Differenzdichten für AuLi beim Kernabstand $R_e^{(0)} = 2.451 \text{ \AA}$. Au ist jeweils links im Bild. Höhenlinienwerte $f \cdot x^n \text{ e/bohr}^3$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Null-Linien sind gepunktet, gestrichelte Linien entsprechen negativen Funktionswerten. Bei $\partial_R \rho^{(0)}$: $x = 3$, sonst $x = 2$. Von oben nach unten: links: $f = 0.002, 0.01, 0.001$, rechts: $c^2 f = 16, 16, 5$.

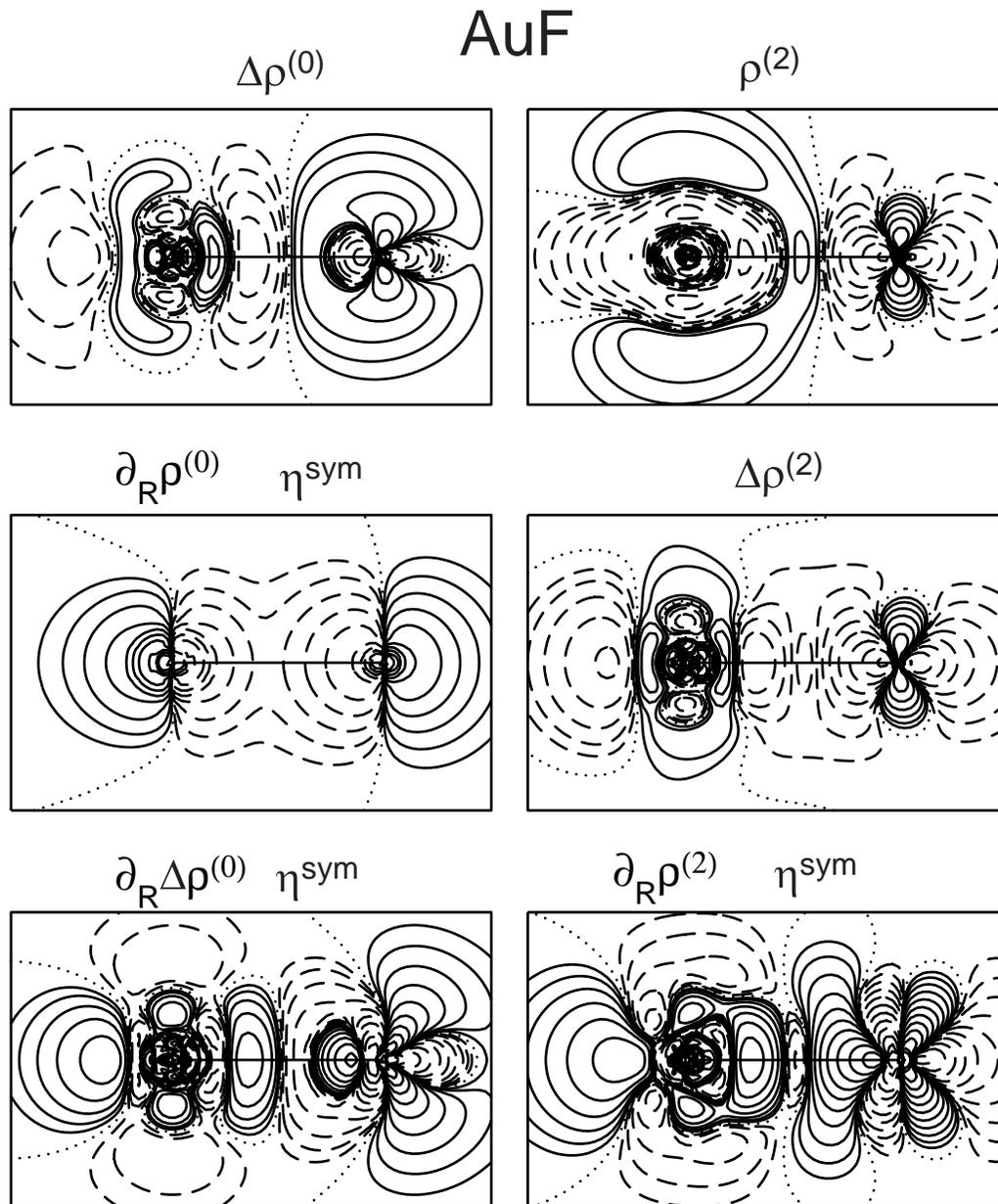


Abbildung 6.13: Verschiedene mit ADF nichtrelativistisch (linke Spalte) und auf FO-DPT-Niveau (rechte Spalte) berechnete Valenz-Differenzdichten für AuF beim Kernabstand $R_e^{(0)} = 2.099\text{\AA}$. Au ist jeweils links im Bild. Null-Linien sind gepunktet, gestrichelte Linien entsprechen negativen Funktionswerten. Höhenlinienwerte wie in Abb. 6.12 auf der vorherigen Seite.

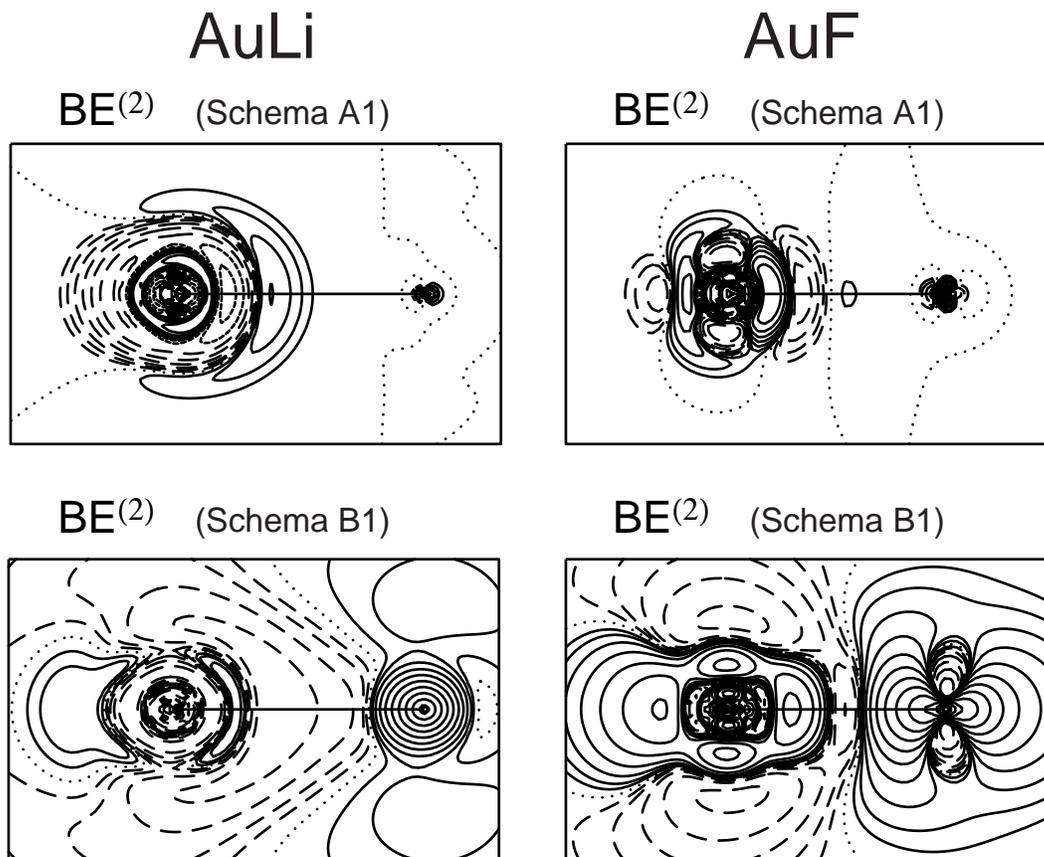


Abbildung 6.14: Räumliche Beiträge (Energiedichte) zu $BE^{(2)}$ nach ADF-Rechnungen auf FO-DPT-Niveau beim Kernabstand $R = R_e^{(0)}$. Linke Spalte: AuLi, rechte Spalte: AuF. Au ist jeweils links im Bild. Höhenlinienwerte $f \cdot 2^n$ Hartree/bohr³, $n = 0, 1, 2, \dots$. Null-Linien sind gepunktet, gestrichelte Linien entsprechen negativen Funktionswerten. Von oben nach unten: links: $c^2 f = 0.2, 16$, rechts: $c^2 f = 1.6, 16$.

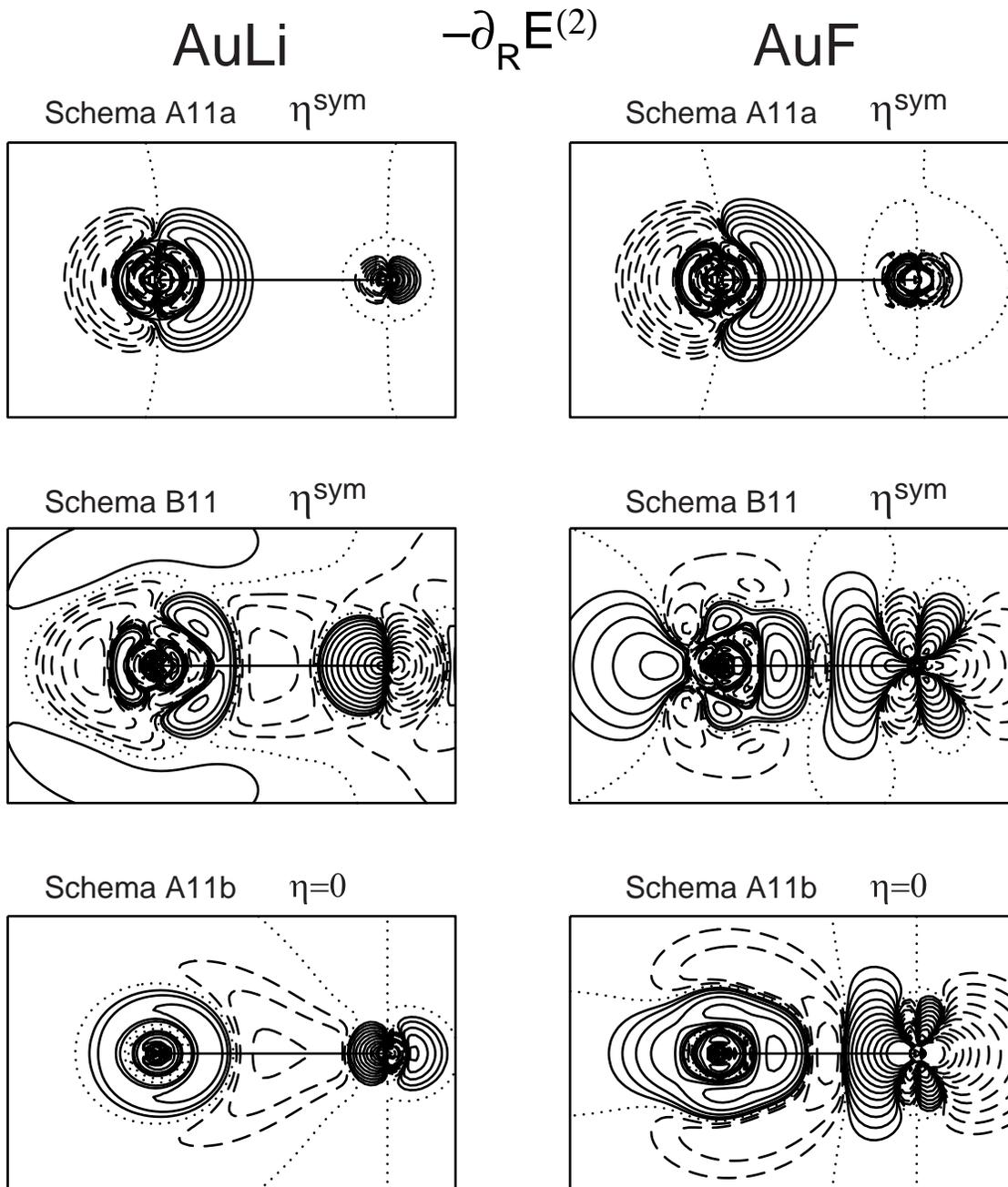


Abbildung 6.15: Räumliche Beiträge (Kraft pro Volumeneinheit) zu $-\partial_R E^{(2)}$ nach ADF-Rechnungen auf FO-DPT-Niveau beim Kernabstand $R = R_e^{(0)}$. Linke Spalte: AuLi, rechte Spalte: AuF. Au ist jeweils links im Bild. Höhenlinienwerte $f \cdot x^n$ Hartree/bohr⁴, $n = 0, 1, 2, \dots$. Null-Linien sind gepunktet, gestrichelte Linien entsprechen negativen Funktionswerten. Schema (A11b): $x = 3$, sonst $x = 2$. Von oben nach unten: links: $c^2 f = 5, 10, 16$, rechts: $c^2 f = 5, 80, 16$.

Radial aufintegrierte Energie- und Kraftbeiträge Die FO-DPT-Energie- und Kraftänderungen in Abb. 6.14 auf Seite 289 und 6.15 auf der vorherigen Seite können wir wie beim AuH auf einem geeigneten Gitter radial aufintegrieren. Vgl. Abb. 6.16 auf Seite 295 und Abb. 6.17 auf Seite 296. Allerdings ist die Genauigkeit der Einzentren-Integration mit zunehmender Elektronenzahl am Nachbarkern des Goldes abnehmend. Während für AuH und AuLi das Radialgitter am Nachbarkern noch ausreichend fein ist, liefert die Integration beim AuF für die valenz-betonten Energie und Kraft-Schemata (B1) und (A11b) sowie (B11) keine so gute Übereinstimmung der Ergebnisse mehr. Vor allem beim HeFe-Kraft-Schema (A11b) ist die Genauigkeit wenig überzeugend, da sich hier wieder große Beiträge rechts und links vom F-Kern gegenseitig wegheben müssen. Die Abbildungen sind daher nicht von gleicher Güte wie beim AuH. Wir sehen außerdem, daß sich Topologie der Höhenliniendiagramme in den Integralen nicht mehr so stark durchsetzt, wie dies noch beim AuH der Fall war. Die Bindungsverhältnisse bei AuLi und AuF sind offenbar erheblich komplizierter als bei AuH.

Tabelle 6.11 Teilintegrale über einzelne Raumbereiche im Molekül von $\Delta\rho^{(0)}$ und $\Delta\rho^{(2)}$ sowie den relativistischen Energiekorrekturen nach Schema (A1) und (B1) bei AuLi, $R = R_e^{(0)}$. Energien in eV. Die Bezeichnung der einzelnen Raumbereiche ergibt sich aus Abb. 6.9 auf Seite 279. K,L,M,N,O sind durch die nichtrelativistischen Abmessungen der inneren Schalen beim Au gegeben.

AuLi	$\Delta\rho^{(0)}$	$\Delta\rho^{(2)}$	$BE^{(2)}$ (A1)	$BE^{(2)}$ (B1)
K	0.0000	0.0000	-0.7263	-0.0020
L	-0.0001	0.0000	-0.1150	-0.0123
M	0.0000	0.0003	0.0128	-0.0523
N	-0.0014	0.0006	-0.0249	-0.2465
O	-0.0231	-0.0068	-0.0534	-1.2340
K2	-0.0013	-0.0025	0.0000	1.7711
R2	0.0024	0.0020	0.0000	0.6122
B	0.0417	0.0126	0.0021	-1.0146
V	0.2591	0.0355	-0.0241	-3.7557
AR	-0.0488	-0.0168	-0.0065	1.2363
W	-0.2286	-0.0249	0.0000	1.7609
Σ	0.0000	0.0000	-0.9354	-0.9369

Tabelle 6.12 Teilintegrale über einzelne Raumbereiche im Molekü von $\partial_R \rho^{(0)}$ und $\partial_R \rho^{(2)}$ sowie den relativistischen Kraftkorrekturen nach Schema (A11a,b) und (B11) bei AuLi, $R = R_e^{(0)}$. Kräfte in eV/Å. Der Kraft-Eichparameter für Schema (A11a) und (B11) ist η^{sym} . Die Bezeichnung der einzelnen Raumbereiche ergibt sich aus Abb. 6.9 auf Seite 279. K,L,M,N,O sind durch die nichtrelativistischen Abmessungen der inneren Schalen beim Au gegeben.

AuLi	$\partial_R \rho^{(0)}$	$\partial_R \rho^{(2)}$	$-\partial_R E^{(2)}$ (A11a)	$-\partial_R BE^{(2)}$ (A11b)	$-\partial_R E^{(2)}$ (B11)
K	0.000	0.0000	-0.38	-0.000	-0.001
L	0.000	0.0000	-0.05	0.005	-0.003
M	0.000	0.0000	0.00	0.010	-0.010
N	0.000	-0.0001	-0.01	0.107	-0.039
O	0.004	0.0010	-0.02	0.993	-0.008
K2	-0.047	-0.0027	0.00	1.120	-0.373
R2	0.053	0.0004	0.00	0.213	-0.103
B	-0.064	-0.0038	0.06	-0.682	-0.454
V	-0.171	0.0065	0.13	-1.561	1.102
AR	0.172	0.0103	-0.20	-0.868	1.057
W	0.052	-0.0114	0.00	-0.227	-1.894
Σ	0.000	0.0000	-0.45	-0.893	-0.727

Integration auf dem 2-Zentren Boerrigter-Gitter Wegen der z.T. sehr großen Beiträge zu Energien und vor allem zu den Kräften aus verschiedenen Raumbereichen ist die Integration mit der Boerrigter-Methode auch für das problemangepaßte 2-Zentren-Gitter nicht mehr optimal. Wir erinnern uns daran, daß die Bindungsenergie in ADF gerade nicht durch Differenzbildung der vergleichsweise großen Energien von Molekül und Summe der Atome berechnet wird, sondern mit Hilfe einer sog. Transition-State-Prozedur, Gl. (1.63 auf Seite 53), bei der die Bindungsenergie direkt aus einer „Differenzdichte“ der molekularen und Fragmenten-Dichte erhalten wird, da für die Berechnung der Differenzen großer absoluter (Valenz-) Energien die numerische Integration nicht immer genau genug ist.

Für das in jeder Hinsicht optimale TeVelde-Gitter erhalten wir aber trotzdem bei den untersuchten Au-Verbindungen durchaus zuverlässige Resultate für die relativistischen ⁷ Valenz-Energiedifferenzen auch mit einer vergleichsweise geringen Zahl an Punkten

⁷Auf diesem Gitter lassen sich auch die nichtrelativistischen Bindungsenergien, die von ADF mit der Transition-State-Prozedur berechnet werden, durch Differenzbildung der Valenz-Energien bei den unter-

Tabelle 6.13 Teilintegrale über einzelne Raumbereiche im Molekül von $\Delta\rho^{(0)}$ und $\Delta\rho^{(2)}$ sowie den relativistischen Energiekorrekturen nach Schema (A1) und (B1) bei AuF, $R = R_e^{(0)}$. Energien in eV. Die Bezeichnung der einzelnen Raumbereiche ergibt sich aus Abb. 6.9 auf Seite 279. K,L,M,N,O sind die nichtrelativistischen Abmessungen der inneren Schalen beim Au.

AuF	$\Delta\rho^{(0)}$	$\Delta\rho^{(2)}$	$BE^{(2)}$ (A1)	$BE^{(2)}$ (B1)
K	0.0000	0.0000	0.3652	-0.0027
L	0.0000	0.0000	0.0493	0.0420
M	-0.0001	0.0001	-0.0040	0.1101
N	0.0001	0.0003	0.0054	1.1530
O	0.0048	0.0002	0.0187	10.0435
K2	-0.0006	0.0000	0.0068	2.0099
R2	0.0128	-0.0039	-0.0001	2.7783
R2'	0.0874	-0.0094	0.0001	4.5489
B	-0.0078	-0.0248	-0.0046	3.4593
V	0.2026	-0.0317	0.0131	-6.2691
AR	-0.1120	-0.0173	-0.0075	-7.7894
W	-0.1871	0.0866	-0.0001	-9.6439
Σ	0.0000	0.0000	0.4423	0.4399

(größenordnungsmäßig 1500), während wir bei dem im Valenz- und Bindungsbereich weniger optimalen Boerrigter-Gitter mit erheblich mehr Punkten (5000-10000) weniger exakte Energien berechnen. Ein Maß hierfür ist die Übereinstimmung der berechneten Bindungsenergien $BE^{(2)}$ durch Integration auf dem Boerrigter-Gitter. Es treten für die verschiedenen Schemata (A1) und (B1) kleine Abweichungen auf, die unserer Einschätzung nach auf Fehler in der numerischen Integration zurückzuführen sind, da bei Verwendung des TeVelde-Gitters auch bei weniger Punkten die Übereinstimmung von $BE^{(2)}$ nach den verschiedenen Schemata erheblich besser ist. Allerdings ist die Genauigkeit der $BE^{(2)}$ auch auf dem Boerrigter-Gitter noch zufriedenstellend und für eine quantitative Auswertung geeignet. Die entsprechenden Integrale aus einzelnen Raumbereichen sind in Tab. 6.11 auf Seite 291 und 6.13 aufgelistet.

Bei den Kraft-Integralen, Tab. 6.12 und 6.14, machen sich die Fehler der Integration

suchten Gold-Verbindungen mit einer Toleranz von ca. 2/10 eV reproduzieren. Die molekularen Valenz-Energien sind dabei von der Größenordnung 1000 eV und mehr.

gerade bei Schema (A11a), bei dem nahezu die gesamte Kraft-Änderung aus der innersten Rumpfschale des Schweratoms stammt, deutlich bemerkbar. Wie schon beim AuH mit $\eta = 1$ sind hier die berechneten Kraft-Integrale für AuLi und AuF nach Schema (A11a) zu klein, was auf Abbruchfehler des numerischen Gitters am Goldkern zurückgeführt werden kann. Für die Aussage, daß die Kraft in diesem Bild ausschließlich aus dem innersten Rumpfbereich stammt, ist das Ergebnis aber allemal aussagekräftig genug. Die mehr „chemisch“ orientierten Schemata (A11b) und (B11), bei denen die Hauptanteile des Integrals im Valenzbereich entstehen, liefern für die Kraft-Integrale zuverlässige Werte. Die Differenz zwischen den relativistischen Kraft-Änderungen nach Schema (A11b) und (B11) ist bei den Zweizentren-Gittern nicht so sehr auf mangelnde Genauigkeit bei der numerischen Integration sondern auf die im Vergleich zu AuH nicht mehr so gute Erfüllung des HeFe-Theorems zurückzuführen. Wir können an Hand der Potentialkurven, Abb. 6.1 auf Seite 254, ablesen, daß die relativistische HeFe-Kraft den exakten Wert für $-\partial_R E^{(2)}$

Tabelle 6.14 Teilintegrale über einzelne Raumbereiche im Molekü von $\partial_R \rho^{(0)}$ und $\partial_R \rho^{(2)}$ sowie den relativistischen Kraftkorrekturen nach Schema (A11a,b) und (B11) bei AuF, $R = R_e^{(0)}$. Kräfte in eV/Å. Der Kraft-Eichparameter für Schema (A11a) und (B11) ist η^{sym} . Die Bezeichnung der einzelnen Raumbereiche ergibt sich aus Abb. 6.9 auf Seite 279. K,L,M,N,O sind durch die nichtrelativistischen Abmessungen der inneren Schalen beim Au gegeben.

AuF	$\partial_R \rho^{(0)}$	$\partial_R \rho^{(2)}$	$-\partial_R E^{(2)}$ (A11a)	$-\partial_R B E^{(2)}$ (A11b)	$-\partial_R E^{(2)}$ (B11)
K	0.0000	0.0000	-1.46	0.00	-0.01
L	0.0001	0.0000	0.23	0.02	0.00
M	0.0000	-0.0001	0.14	0.05	-0.03
N	-0.0003	0.0001	0.00	0.44	0.01
O	0.0055	0.0084	-0.01	3.82	2.65
K2	-0.1976	-0.0005	-0.09	-10.18	0.00
R2	0.1045	-0.0097	0.12	6.57	-3.60
R2'	2.3899	-0.0022	0.01	-6.59	-4.59
B	-1.1120	0.0421	0.15	5.86	16.08
V	-1.7396	-0.0262	0.38	1.85	-6.85
AR	0.5121	-0.0117	-0.57	-2.43	-4.94
W	0.0376	-0.0002	0.00	-0.25	-0.14
Σ	0.0000	0.0000	-1.11	-0.84	-1.41

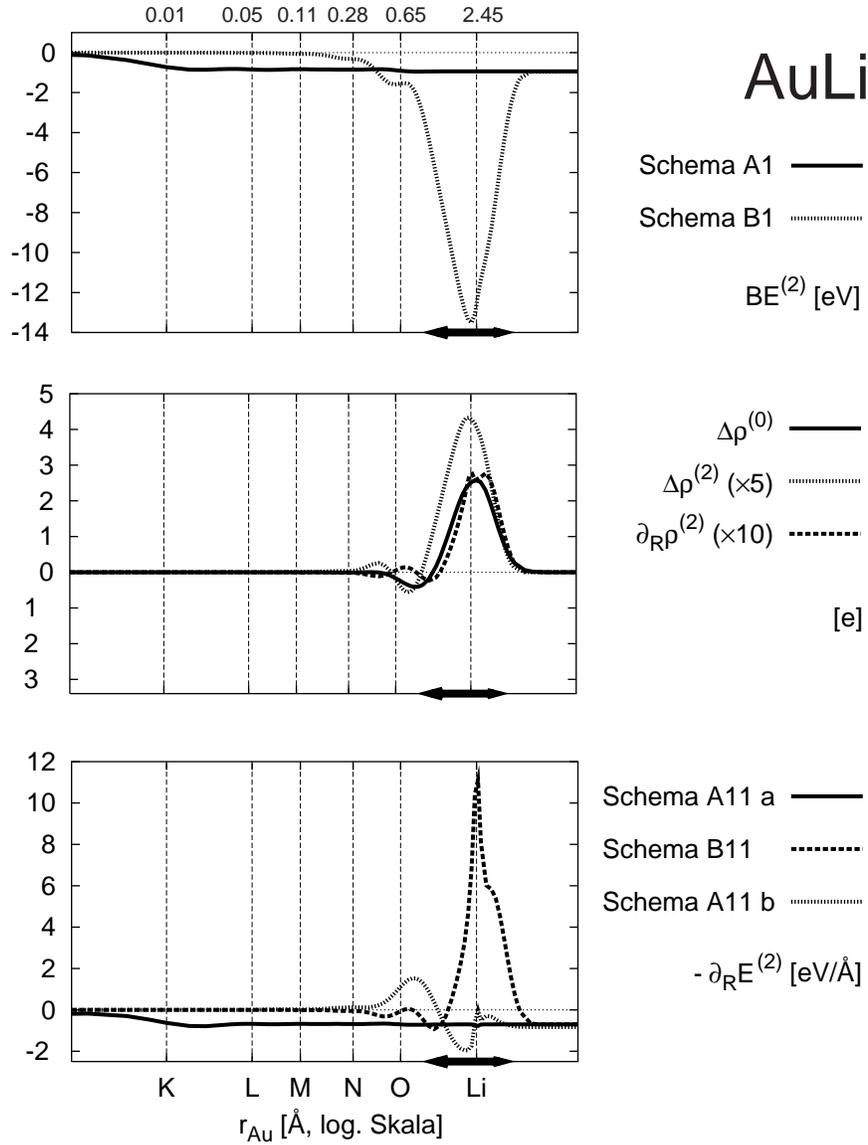


Abbildung 6.16: Radial um den Gold-Kern in AuLi, $R = R_e^{(0)}$, aufintegrierte relativistische Beiträge zur Bindungsenergieänderung $BE^{(2)}$ nach Schema (A1) und (B1) (Oben), Elektronendifferenzdichten $\Delta\rho^{(0)}$, $\Delta\rho^{(2)}$ und $\partial_R\rho^{(2)}$ (η^{sym}) (Mitte) sowie die relativistische Kraftänderung $-\partial_R E^{(2)}$ nach den Schemata (A11a) und (B11) (η^{sym}) sowie (A11b) ($\eta = 0 \approx \eta^{\text{sym}}$) (Unten). Es ist $\int_0^{r_0} dr_{\text{Au}} \int d\theta_{\text{Au}} d\phi_{\text{Au}} \cdot f(r_{\text{Au}}, \theta_{\text{Au}}, \phi_{\text{Au}})$ gegen r_0 aufgetragen. Die Abszissenunterteilung K,L,M... entspricht der ungefähren nichtrelativistischen Schalenstruktur des Goldatoms. Der Van-der-Waals-Durchmesser des Li-Atoms ist als Verdickung auf der Abszisse markiert.

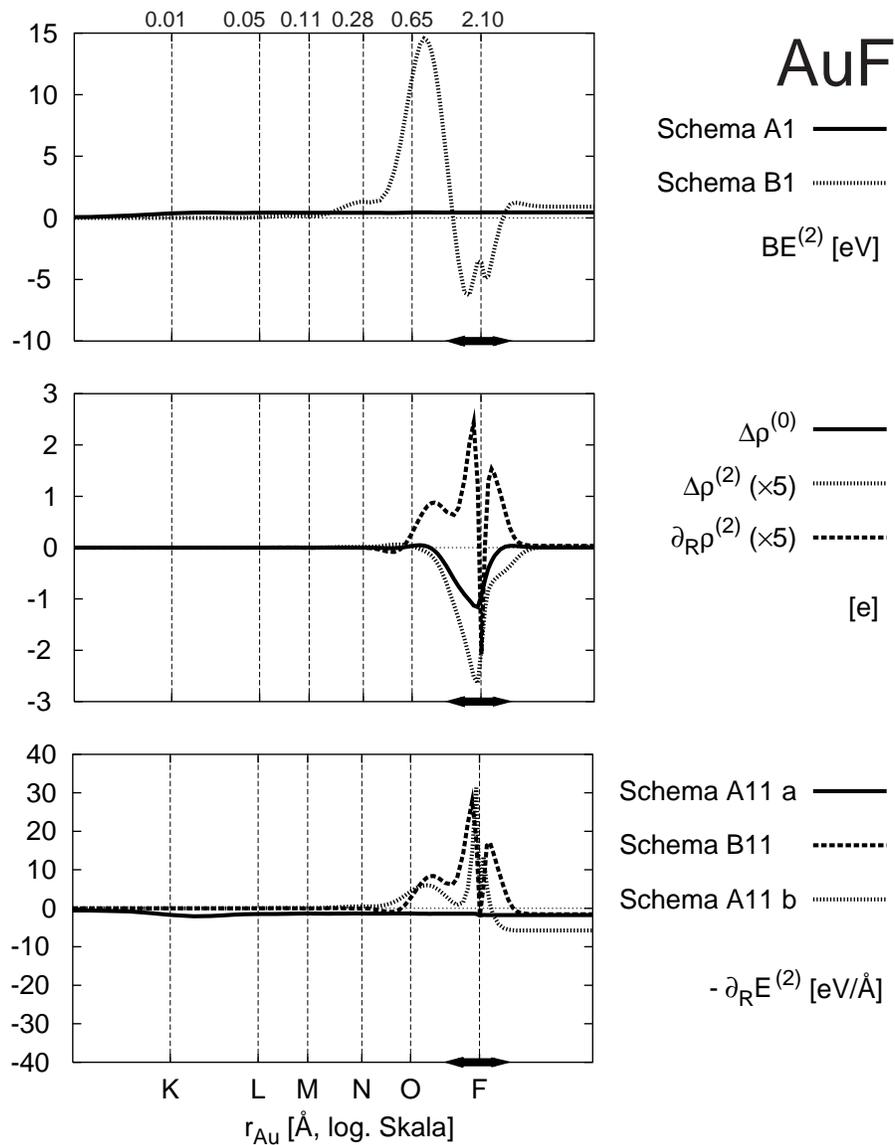


Abbildung 6.17: Radial um den Gold-Kern in AuF, $R = R_e^{(0)}$, aufintegrierte relativistische Beiträge zur Bindungsenergieänderung $BE^{(2)}$ nach Schema (A1) und (B1) (Oben), Elektronendifferenzdichten $\Delta\rho^{(0)}$, $\Delta\rho^{(2)}$ und $\partial_R\rho^{(2)}$ (η^{sym}) (Mitte) sowie die relativistische Kraftänderung $-\partial_R E^{(2)}$ nach den Schemata (A11a) und (B11) (η^{sym}) sowie (A11b) ($\eta = 0 \approx \eta^{\text{sym}}$) (Unten). Vgl. auch Abb. 6.16 auf der vorherigen Seite. Der Van-der-Waals-Durchmesser des F-Atoms ist als Verdickung auf der Abszisse markiert.

bei AuLi etwas überschätzt und bei AuF etwas unterschätzt. Die mit dem TeVelde-Gitter berechneten Werte betragen jeweils an der Stelle $R = R_e^{(0)}$ für Schema (A11b) 0.8923 eV/Å bei AuLi (-0.8927 mit Boerrigter-Gitter) und -0.8315 eV/Å bei AuF (Boerrigter: -0.8407). Die entsprechenden Daten für die einzelnen Raumbereiche sind in Tab. 6.12 auf Seite 292 und 6.14 auf Seite 294 aufgelistet.

Wie die Höhenlinienbilder schon angedeutet haben, sind wie beim AuH die Kraft-Schemata (A11b) und (B11) sowie das Energie-Schema (B1) durch Beiträge aus dem Valenz-, Bindungs-, und äußeren Bereich dominiert. Dabei kommen große Anteile zur relativistischen Stabilisierung beim AuLi aus dem Bindungs- (B) und äußeren Valenzbereich (V) sowie aber auch aus dem Gold-Rumpf, während Dichteabnahme in der K-Schale des Li und deren Anhäufung im Valenzbereich von Li sowie Dichteabnahme in weit entfernten Regionen durch relativistische Effekte diese Stabilisierung z.T. kompensiert. Es verbleibt aber ein stabilisierender Gesamteffekt, der auch mit einer anziehenden relativistischen Kraftänderung einhergeht. Im HeFe-Kraftbild (A11b) spielt hierbei die zentrale und äußere Bindungsregion (B+V) die dominierende Rolle, während die relativistische Dichtepolarisierung um den Li-Kern gemäß dem Berlinschen Theorem eine Abstoßung aus diesem Bereich erzeugt. Wie beim AuH ist eine Abstoßung durch die promolekulare 5d-Expansion aus dem Bereich der Au-O-Schale zu erkennen.

Beim AuF sehen die Verhältnisse schon recht kompliziert aus. Die relativistische Destabilisierung im Bild (B1) wird anscheinend durch eine relativistische Abnahme der Elektronendichte entlang der Molekülachse verursacht, die zu einem großen Teil durch Stabilisierung aus dem äußeren Valenzbereich und weiter entfernten Regionen kompensiert wird. Es verbleibt aber insgesamt eine kleine Destabilisierung. Die Dichteabnahme im Bindungsbereich verursacht im HeFe-Kraftbild (A11b) abstoßende Kräfte, während die Dichteabnahme entlang der Molekülachse auf den Atom-, „Rückseiten“ nach dem Berlinschen Theorem anziehende Kräfte bewirkt. Der dominante anziehende Beitrag zur HeFe-Kraft stammt aber aus der K-Schale des F und wird zu einem großen Teil durch entgegengesetzte relativistische p-Polarisierung in der L-Schale des F wieder kompensiert. Insgesamt verbleibt eine vergleichsweise kleine anziehende relativistische Kraft. Nach Schema (B11) muß nach den Erfahrungen, die wir beim AuH gemacht haben, daß Verhalten der relativistischen Dichteänderung beim Auseinanderziehen der Kerne zur Interpretation herangezogen werden. Wir erkennen an Hand der Tabelle und der zugehörigen Graphik, Abb. 6.15 auf Seite 290, eine gute Übereinstimmung von Schema (B11) mit der Topologie von $\partial_R \rho^{(2)}$. Der dominante Anteil der relativistischen Kraftänderung stammt in diesem Bild aus einer

Abstoßung aus der zentralen Bindungsregion, die durch die relativistische Dichteanhäufung dort beim Auseinanderziehen der Kerne bewirkt wird. Diese Abstoßung wird aber durch die anderen Regionen überkompensiert, so daß natürlich auch in diesem Bild eine anziehende relativistische Kraftänderung verbleibt.

6.6 Relativistische Änderungen promolekularer Hellmann-Feynman-Kräfte

Nach Abschnitt 4.4, Gl. (4.9), kann die relativistische Änderung der promolekularen HeFe-Kraft mit den atomaren Elektronendichten $\rho_A^{(r)} = \rho_A^{(0)} + \rho_A^{(2)} + \dots$ etc. in der Form

$$\Delta^{\text{rel}} F_B^{\text{pro}} = -\frac{Q_B}{R^2} \int_0^R dr_A \cdot 4\pi r_A^2 \cdot \rho_A^{(2)} \quad (6.4)$$

geschrieben werden. Die relativistischen Dichte-Kontraktionen/Expansionen um Kern B des Promoleküls ergeben keinen Kraftbeitrag, da $\rho_B^{(2)}$ wie $\rho_B^{(0)}$ eine gerade Funktion ist. Die relativistischen Kraftbeiträge im Promolekül können daher nur von der relativistischen Änderung der Elektronendichte des Nachbaratoms stammen, die die Kern-Kern-Abstoßung im relativistischen Fall bei Dichtekontraktion besser oder bei Expansion schlechter abschirmt als im nichtrelativistischen Fall. Da nur solche Anteile der Elektronendichte zur Anziehungskraft im Promolekül beitragen, die sich innerhalb eines Radius von der Größe der Bindungslänge um den Nachbarkern befinden, wird diese entsprechend verstärkt, wenn Elektronendichte von außerhalb dieses Radius relativistisch innerhalb dieses Bereichs gelangt.

Wie es für promolekulare Kräfte typisch ist, erlaubt auch diese Formel ein paradoxes Bild der Kräfte in heteronuklearen Molekülen. Untersuchen wir beispielsweise eine Verbindung eines Schweratoms A mit einem leichten Atom B , so ergibt die relativistische Dichteänderung bei A eine merkliche promolekulare Kraftänderung $\Delta^{\text{rel}} F_B^{\text{pro}}$, während umgekehrt die vernachlässigbar kleine relativistische Dichteänderung bei Atom B keine merkliche Kraftänderung $\Delta^{\text{rel}} F_A^{\text{pro}}$ bewirkt. Bei den Verbindungen AuH und AuF beispielsweise ist jeweils $\Delta^{\text{rel}} F_{\text{Au}}^{\text{pro}}$ praktisch Null, während umgekehrt wegen der Zunahme der Kernladungen der Liganden und trotz der Zunahme des Bindungsabstandes von AuH zu AuF $\Delta^{\text{rel}} F_{\text{F}}^{\text{pro}} \approx 6.1 \times \Delta^{\text{rel}} F_{\text{H}}^{\text{pro}} > \Delta^{\text{rel}} F_{\text{AuF}}$ gilt. Vgl. hierzu Tabelle 6.15 auf der nächsten Seite. In diesem Sinne ist bei den untersuchten Goldverbindungen ein Vergleich der relativistischen Kraftänderung im Promolekül mit der relativistischen HeFe-Kraft für $\eta = 0$ nach Schema

(A11b) möglich, d.h. der Eichparameter wird so gewählt, daß die Gesamt-Kraftänderung wie ihr promolekularer Anteil nur vom Liganden X stammt.

Wir haben die Berechnung der relativistischen Änderung der promolekularen HeFe-Kraft in das numerische 4-komponentig-relativistische HFS-Programm DIRAC [81], mit dem für ADF-Rechnungen relativistische Corepotentiale erzeugt werden, implementiert. Es können so für eine ganze Reihe von R -Werten die Integrale $\int_0^R dr_A \cdot 4\pi r_A^2 \cdot \rho_A^{(2)}$ für das mit dem Atomprogramm berechnete Atom A ermittelt werden. Aus der z.B. für Au erzeugten Tabelle $\frac{1}{R^2} \int_0^R dr_A \cdot 4\pi r_A^2 \cdot \rho_A^{(2)}$ vs. R kann dann die entsprechende promolekulare Kraftänderung für das gesuchte Molekül abgelesen werden. Eine Auswahl findet sich in Tabelle 6.15. Die relativistische Elektronendichteänderung beim Au-Atom und die daraus resultierende Kraft-Änderung eines Promoleküls sind in Abb. 6.18 auf der nächsten Seite graphisch aufgetragen.

Man kann evtl. argumentieren, daß in Gleichung (6.4) nur eine *effektive* Kernladung des Bindungspartners zum Zuge kommen sollte, die in etwa der Wertigkeit entsprechen müßte, so daß alle möglichen Bindungspartner eines Schweratoms in etwa die gleiche promolekulare Kraftänderung verspüren, die ja nur von der relativistischen Dichteänderung des Schweratoms abhängt. Wie wir in Tabelle 6.15 sehen können, hängt $\Delta^{\text{rel}} F_X^{\text{pro}}$ dann nur noch vom Kernabstand ab, wobei der Effekt um so kleiner ist, je weiter die beiden Atome voneinander entfernt sind. Dies ist ein vernünftiges Ergebnis, da die promolekularen relativistischen Abschirmeffekte in der Tat nur bei vergleichsweise kurzen Kernabständen merklich sein

Tabelle 6.15 Relativistische berechnete gesamte und promolekulare Kraftänderung $\Delta^{\text{rel}} F_X$ für einige zweiatomiger Goldverbindungen AuX am jeweiligen berechneten nicht-relativistischen Bindungsabstand $R_e^{(0)}$. Promolekulare Kraftänderung nach Gl. (6.4). Der Wert des Integrals für $Q_X = 1$ kann aus Abb. 6.18 auf der nächsten Seite abgelesen werden. In Klammern die promolekulare Kraftänderung für $Q_X = 1$. Aus der Kraftänderung kann nach Gl. (6.2) die zu erwartende RBLV abgeschätzt werden. Diese Abschätzungen unter Verwendung der nichtrelativistischen Kraftkonstanten aus Tab. 6.1 auf Seite 255 sind hier als δR -Werte angegeben.

Ligand X	$R_e^{(0)}$ [Å]	$-\Delta^{\text{rel}} F_X^{\text{pro}}$ [eV/Å]	$-\delta R^{\text{pro}}$	$-\Delta^{\text{rel}} F_{\text{AuX}}$ [eV/Å]	$-\delta R$
H	1.72	-0.448	0.05	-1.839	0.19
Li	2.45	-0.516 (-0.172)	0.16 (0.05)	-0.727	0.23
F	2.10	-2.773 (-0.308)	0.21 (0.02)	-1.417	0.11
Cl	2.40	-3.071 (-0.181)	0.31 (0.02)	-1.546	0.16

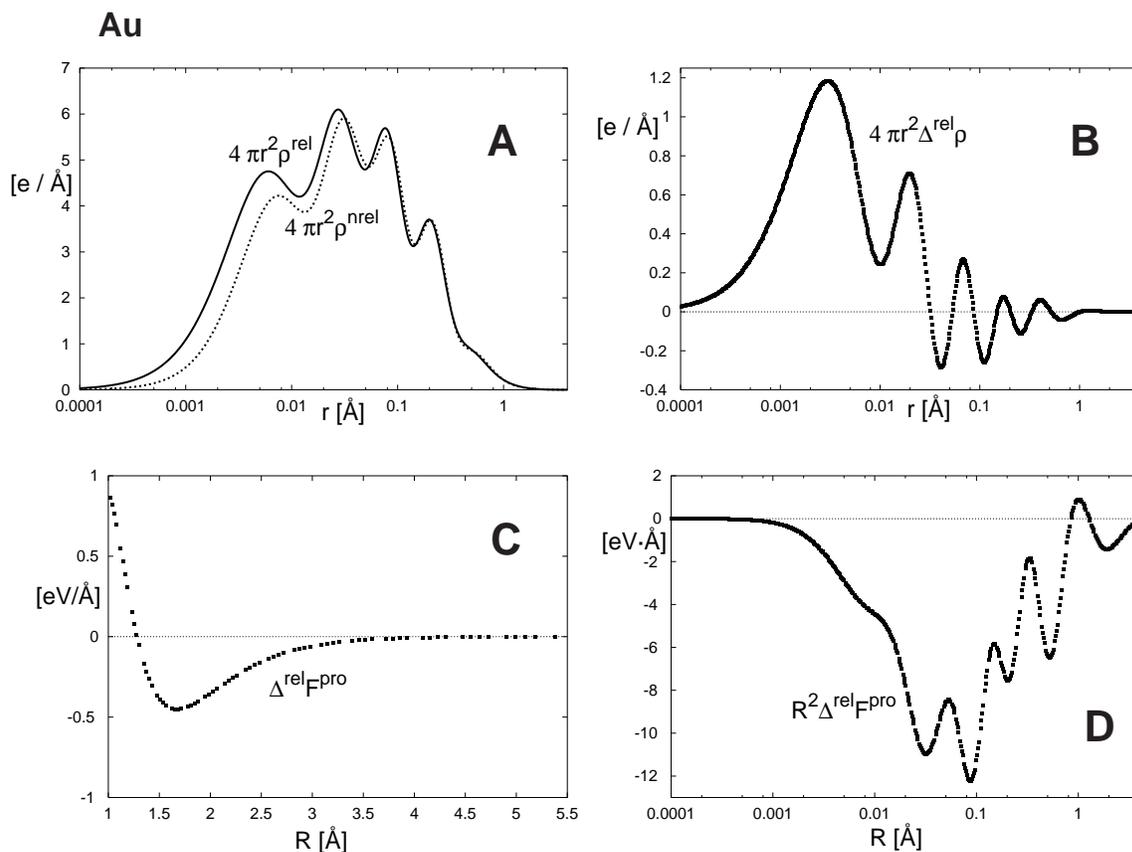


Abbildung 6.18: Relativistische Änderung der promolekularen Kraft, $\Delta^{\text{rel}} F_X^{\text{pro}}$ des Liganden X von zweiatomigen Goldverbindungen AuX nach numerischen HFS-Atomrechnungen für Au. Oben: Abb. **A**: relativistische und nichtrelativistische Elektronendichten, Abb. **B**: relativistische Dichteänderung, jeweils gegen den Abstand vom Au-Kern aufgetragen. Unten: Abb. **C**: $\Delta^{\text{rel}} F_X^{\text{pro}}(R)$ für $Q_X = 1$ gegen R aufgetragen, Abb. **D**: $R^2 \Delta^{\text{rel}} F_X^{\text{pro}}(R)$ analog Abb. **C** für einen größeren R -Bereich. Die kleinen Bindungsabstände sind unphysikalisch, man kann aber deutlich erkennen, wie $\Delta^{\text{rel}} F_X^{\text{pro}}$ die Struktur von $\Delta^{\text{rel}} \rho$ widerspiegelt. Für gängige Kernabstände $> 1.5\text{Å}$ bei Goldverbindungen ist $\Delta^{\text{rel}} F_X^{\text{pro}}$ in jedem Fall wegen der 6s-Kontraktion anziehend, die 5d-Expansion erzeugt im äußeren Rumpfbereich des Goldes abstoßende Kräfte auf den Bindungspartner, die aber nur bei extrem kurzen Abständen von $R < 1.3\text{Å}$ eine Rolle spielen würden.

sollten. Wir erkennen in Abb. 6.18 auf der vorherigen Seite, daß für Kernabstände $\gtrsim 4\text{\AA}$ $\Delta^{\text{rel}} F_{\text{X}}^{\text{pro}}$ praktisch verschwindet.

Für alle AuX ist wegen der 6s-Kontraktion im Goldatom die promolekulare relativistische Kraftänderung anziehend. Bei AuH ist aber $\Delta^{\text{rel}} F_{\text{H}}^{\text{pro}}$ im Vergleich mit der gesamten relativistischen Kraftänderung recht klein, wie auch die entsprechenden $\Delta^{\text{rel}} F_{\text{X}}^{\text{pro}}$ bei den anderen Au-Verbindungen, sofern man $Q_{\text{X}}^{\text{eff}} \approx 1$ verwendet. In diesem Sinne ist die ursprüngliche Interpretation von Pyykkö und Desclaux zur Erklärung der RBLV in geeigneter Weise zu modifizieren: *Relativistisch kontrahierende Atome tragen zu einem Teil zur RBLV bei. Dieser promolekulare Effekt ist um so größer, je kürzer die Bindung ist. Relativistische Reorganisationseffekte der molekularen Differenzdichte verursachen aber bei den untersuchten Systemen einen weitaus größeren Teil der gesamten relativistischen Kraftänderung.*

Nach Kapitel 3 hat Lu eine besonders ausgeprägte relativistische Destabilisierung und Expansion der 5d-Schale. Wir sollten daher eigentlich in der Lage sein, diesen Effekt z.B. bei LuH in der promolekularen oder womöglich sogar in der gesamt-relativistischen Kraftänderung zu sehen. Die Kraft-Änderung bewirkt die RBLV. Nach Rechnungen in der hiesigen Arbeitsgruppe [180] zeigt LuH aber statt einer Bindungsverlängerung eine kleine Bindungsverkürzung, was darauf zurückzuführen ist, daß die 6s-Kontraktion die 5d-Expansion überwiegt und die Bindung offenbar durch die 6s-Beteiligung dominiert wird. Die promolekulare relativistische Kraft-Änderung beim Bindungspartner eines neutralen Lu-Atoms ist im übrigen auch anziehend, da hierbei ebenfalls die 6s-Kontraktion überwiegt. Die resultierenden Graphiken ähneln sehr denen in Abb. 6.18 auf der vorherigen Seite, so daß wir sie nicht extra hier abdrucken.

Wir haben die promolekulare Kraft-Änderung daher einmal für Lu^+ in $5d^2$ -Konfiguration untersucht. Siehe hierzu Abb. 6.19 auf der nächsten Seite. Wie erwartet macht sich die 5d-Expansion in einer promolekularen relativistischen Abstoßung bemerkbar. Leider konnte aber auch durch Molekülrechnungen an LuH^+ keine relativistische Bindungsverlängerung gefunden werden, da das 6s-Orbital des Lu zu sehr an der Bindung beteiligt ist. Wie beim neutralen LuH ergab sich eine (allerdings noch schwächer ausgeprägte) RBLV. Wir haben ebenfalls noch ein planares LuH_3 (D_{3h} -Symmetrie) mit ADF untersucht. Hier haben die relativistischen Effekte keinerlei Netto-Einfluß mehr auf die Bindungslänge, d.h. die bindungskontrahierenden Effekte durch die 6s-Beteiligung beim LuH werden bei LuH_3 durch bindungsverlängernde Tendenzen vollständig kompensiert. Wegen der insgesamt leider etwas unspektakulären Resultate wollen wir hier aber keine Details zu diesen Rechnungen präsentieren.

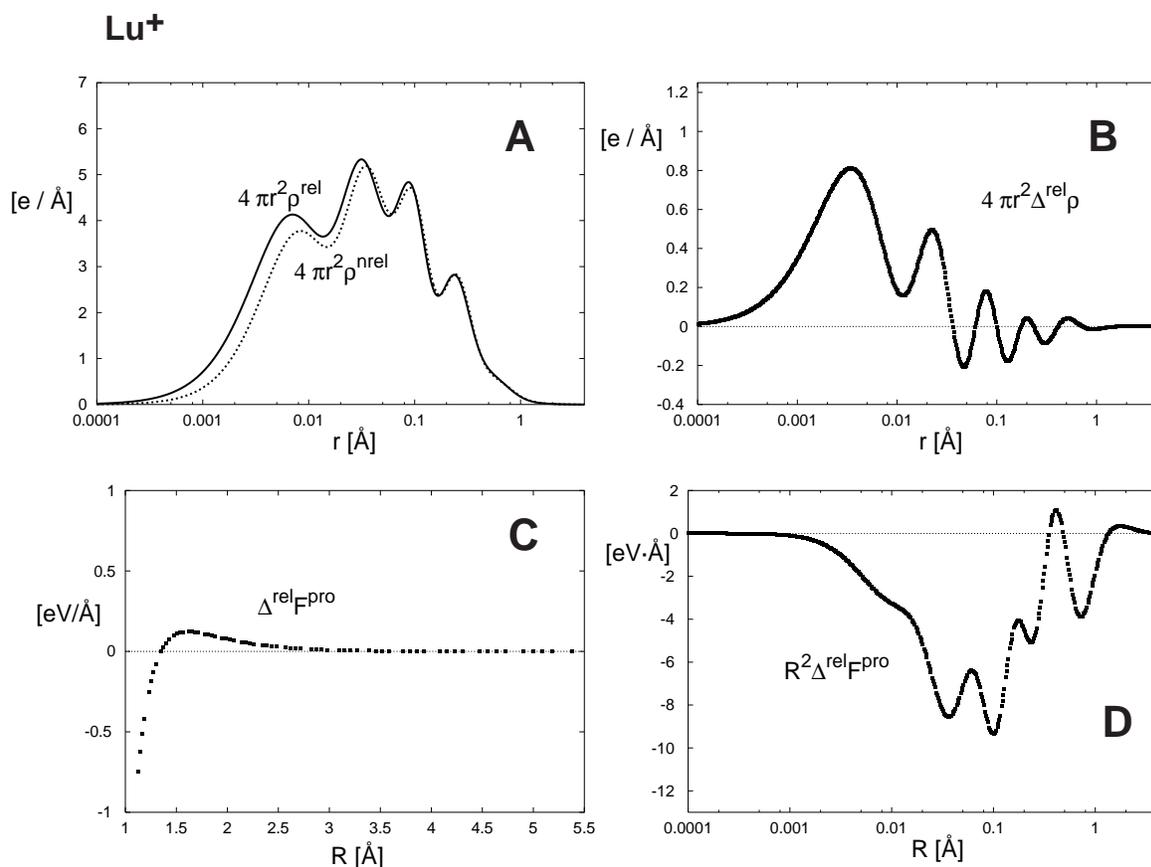


Abbildung 6.19: Relativistische Änderung der promolekularen Kraft, $\Delta^{\text{rel}} F_X^{\text{pro}}$ des Liganden X von zweiatomigen Verbindungen des Lu⁺-Ions nach numerischen HFS-Atomrechnungen für Lu⁺ in 5d²-Konfiguration. Oben: Abb. **A**: relativistische und nichtrelativistische Elektronendichten, Abb. **B**: relativistische Dichteänderung, jeweils gegen den Abstand vom Au-Kern aufgetragen. Unten: Abb. **C**: $\Delta^{\text{rel}} F_X^{\text{pro}}(R)$ für $Q_X = 1$ gegen R aufgetragen, Abb. **D**: $R^2 \Delta^{\text{rel}} F_X^{\text{pro}}(R)$ analog Abb. **C** für einen größeren R -Bereich. Für Kernabstände $> \approx 1.3 \text{Å}$ ist $\Delta^{\text{rel}} F_X^{\text{pro}}$ in wegen der 5d-Expansion abstoßend.

6.7 Relativistische ADF-Energiegradienten bei unterschiedlich großen Frozen-Cores

Wir hatten schon für die nichtrelativistischen ADF-Energiegradienten in Kapitel 5 gesehen, daß es wegen der zahlreichen Integraltransformationen in Gl. (4.31) keine sichtbare Übereinstimmung von HeFe-Kräften und den exakten Gradienten gibt. Insbesondere hat der Frozen-Core einen entscheidenden Einfluß auf das erhaltene Vorzeichenmuster. Wir wollen in diesem Abschnitt für das Beispiel AuH den ADF-Gradienten und seine relativistische Korrektur graphisch darstellen.

AuH

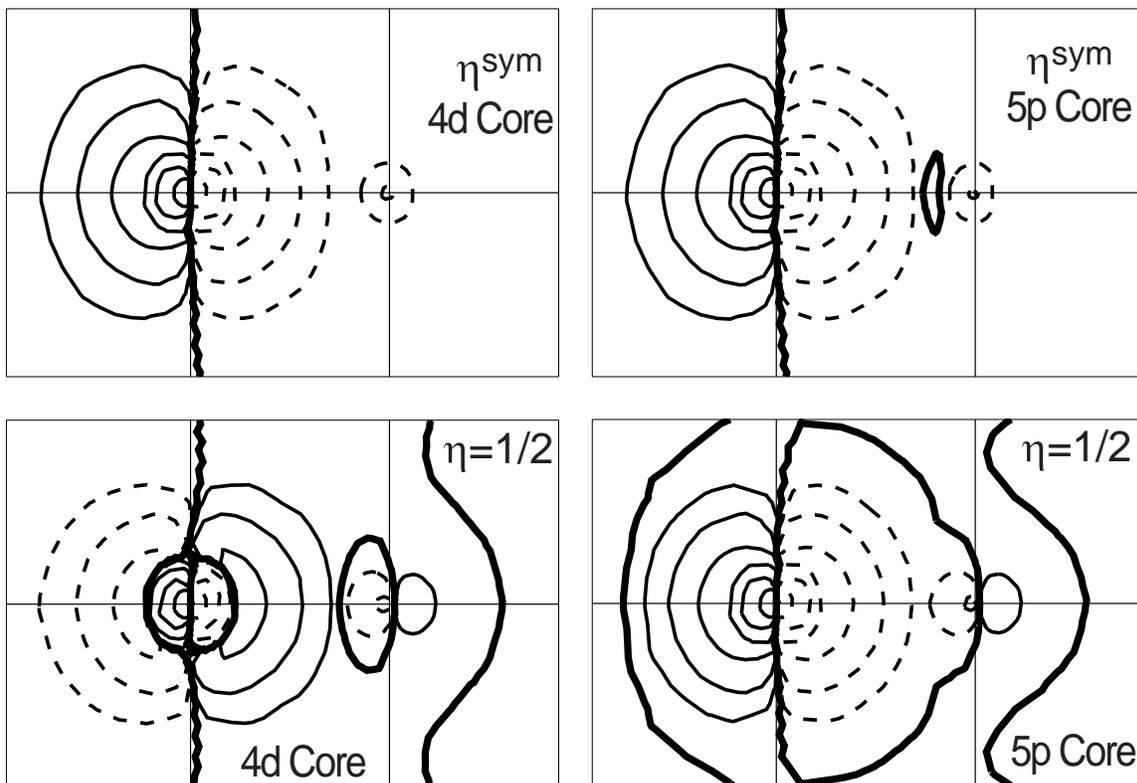


Abbildung 6.20: Nichtrelativistische Energiegradienten für AuH (Au links in den Bildern) beim Kernabstand $R_e^{(0)}$. Für die linken Abb. wurde beim Au Frozen-Core verwendet, der die 1s bis 4d-Schalen umfaßt, bei den rechten Bildern 1s bis 5p. Höhenlinienwerte: $0.00, \pm 0.01 \cdot 10^n$ Hartree/Bohr⁴, $n = 0, 1, 2, \dots$. Gestrichelte Linien entsprechen negativen Funktionswerten und damit anziehenden Kräften. Die Null-Linien sind fett gezeichnet.

Wir erkennen bei den nichtrelativistischen Energiegradienten das schon in Kapitel 5 beschriebene Vorzeichenmuster im Bereich des Frozen-Cores, das bei den großen 5p-Cores den Bindungsbereich mitbeeinflusst, so daß hier ein Bild erzeugt wird, das dem Berlin-Diagramm ähnelt. Dies liegt aber einzig an der Größe des Frozen-Cores. Bei kleinerem Frozen-Core, z.B. bis 4d, ist im Außenbereich des Goldrumpfes das für Allelektronenrechnungen typische Vorzeichenmuster erkennbar, wobei in Bindungsrichtung die abstoßenden Anteile überwiegen. In der Darstellung mit $\eta = \eta^{\text{sym}}$ erhalten wir mit beiden Cores ein sehr ähnliches Bild, in dem die Region zwischen den Kernen anziehende Kräfte ausübt. In beiden Fällen ist die Topologie der Elektronendifferenzdichte nicht unmittelbar sichtbar.

Da am Kraft-Nullpunkt für die insgesamt zu Null aufintegrierenden Anteile der Kraft nach Schema (B1)

$$\begin{aligned} -\partial_R E^{(0)} = 0 &= \underbrace{-\partial_R E^{(0)} \langle \rho^{(0)} / N \rangle}_{=0} - E^{(0)} \langle \partial_R \rho^{(0)} / N \rangle \\ &= -E^{(0)} \langle \partial_R \rho^{(0)} / N \rangle \end{aligned}$$

punktweise im Raum gelten muß, sollte eigentlich eine gewisse Ähnlichkeit der nichtrelativistischen Gradienten mit der Topologie von $\partial_R \rho^{(0)}$ gelten. Dies ist aber ebenfalls nicht der Fall, insbesondere fehlt den ADF-Gradienten die für Elektronendifferenzdichten typische Knotenstruktur im Bereich der Atomrümpfe.

Bei den relativistischen Änderungen der Gradienten ist ebenfalls keine unmittelbare Ähnlichkeit der Topologien mit einer der in Abschnitt 6.5 vorgestellten Elektronendifferenzdichten des AuH auszumachen. Wieder finden wir eine starke Abhängigkeit des Bildes von der Größe des Frozen-Cores auch im Valenzbereich des Atoms.

Wir vermuten, daß sich wegen der zahlreichen Integraltransformationen im ADF-Gradienten die Rumpfelektronen betreffende Einflüsse in weiter außen liegenden Bereichen bemerkbar machen. Im Gegensatz dazu finden wir in den kernnahen Bereichen vergleichsweise einfache Topologien der ADF-Gradienten, die in keinem offensichtlichen Zusammenhang mit den relevanten Differenzdichten $\Delta\rho$, $\partial_R \rho$ etc. stehen.

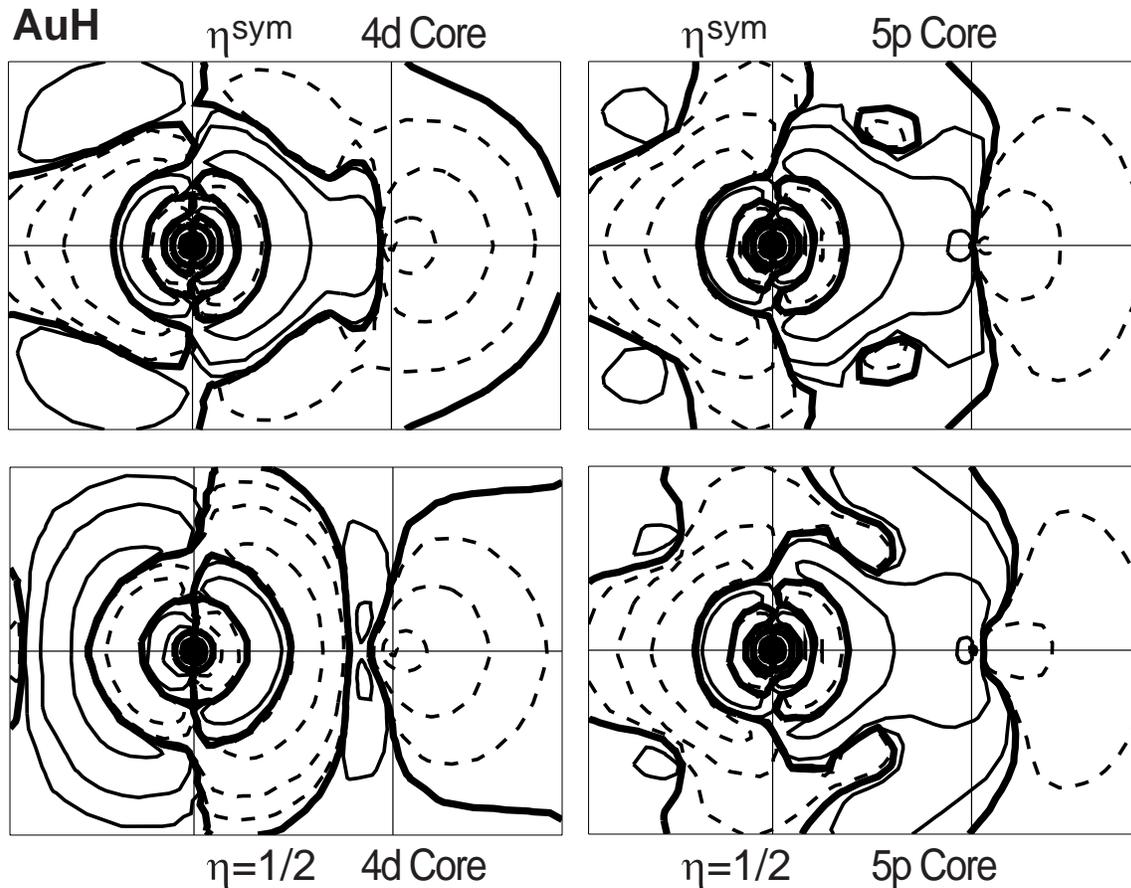


Abbildung 6.21: Relativistische Änderung der ADF-Energiegradienten für AuH (Au links in den Bildern) beim Kernabstand $R_e^{(0)}$. Für die linken Abb. wurde beim Au ein Frozen-Core verwendet, der die 1s bis 4d-Schalen umfaßt, bei den rechten Bildern 1s bis 5p. Höhenlinienwerte: $0.0000, \pm 0.0001 \cdot 10^n$ Hartree/bohr⁴, $n = 0, 1, 2, \dots$. Gestrichelte Linien entsprechen negativen Funktionswerten und damit anziehenden Kräften. Die Null-Linien sind fett gezeichnet.

6.8 Vergleich der relativistischen Änderung chemischer Bindungseigenschaften in verschiedenen Bildern

Wir haben in diesem Kapitel gesehen, daß sich relativistische Änderungen von Bindungsenergien und intramolekularen Kräften mit Hilfe von — verschiedenen, im Ergebnis äquivalenten, aber jeweils unterschiedliche physikalische Interpretationen nahelegenden — Formeln beschreiben und im Detail analysieren lassen können. Dabei zeigt sich, daß es mehr „chemisch“ im Sinne von „den Valenzbereich und die Bindungsregion betonende“ Bilder gibt, und solche, in denen die rechentechnische Auswertung besonders einfach und/oder numerisch genau durchgeführt werden kann. Letztere eignen sich natürlich besonders für eine effiziente Verwendung in quantenchemischen Programmsystemen, während erstere eine detailliertere Analyse z.B. mit Hilfe von Differenzdichte-Diagrammen ermöglichen. Bezüglich der relativistischen Energie- und Kraft-Änderungen scheint es zumindest bei den hier untersuchten Auswertungsschemata keines zu geben, das leicht und effizient zu implementieren und anzuwenden ist und gleichzeitig eine chemisch intuitiv erscheinende Interpretation zuläßt. Man könnte sagen: Berechnung und Erklärung sind komplementär.

Die in Abschnitt 1.6 hergeleiteten und in diesem Kapitel verwendeten „Erwartungswert“-Schemata (B1) und (B11) hängen in ihrer räumlichen Verteilung von der Topologie bestimmter relativistischer und nichtrelativistischer Differenzdichten ab, wobei nicht unbedingt von vornherein klar ist, ob und welcher der Terme einen dominierenden Anteil des Bildes ausmacht. Wir haben gefunden, daß jeweils diejenige Differenzdichte, die den betragsmäßig größten Vorfaktor (hier: $E^{(0)}$) trägt, die räumliche Verteilung der entsprechenden Energien und Kräfte vor allem im Valenz- und Bindungsbereich wesentlich bestimmt. Wegen der z.T. recht komplizierten Struktur der relevanten Differenzdichten ist das erhaltene Bild zwar „chemisch“, aber sehr komplex.

Wir haben in Tabelle 6.16 auf der nächsten Seite noch einmal einige wichtige Punkte bezüglich der Analyse von relativistischen Energie- und Kraftänderungen zusammengefaßt.

Tabelle 6.16 Kurze Übersicht über die in diesem Kapitel bei der Analyse relativistischer Energie- und Kraftänderungen angefallenen Ergebnisse

Interpretation relativistischer Energien und Kräfte

Schema	Beschreibung	Wesentliche Beiträge in Molekülen verursacht durch	Kommentar
(A1)	relativistische Energieänderung durch den Operator	$\Delta\rho^{(0)}$ i.d. K-Schale d. Schweratoms, Valenz-Core-Orthogonalisierung, EN des Liganden	vergleichsweise einfache Interpretation, kein Valenz-Effekt
(B1)	relativistische Änderung des Energie-Erwartungswerts	rel. Dichtedichte $\Delta\rho^{(2)}$	hauptsächlich Valenz-Beiträge, Kenntnis von $\Delta\rho^{(2)}$ nötig
(A11a)	Änderung von (A1) mit dem Kernabstand R	$\partial_R\Delta\rho^{(0)}$ i.d. K-Schale d. Schweratoms	vergleichsweise einfache Interpretation, kein Valenz-Effekt
(A11b)	relativistische Änderung der Hellmann-Feynman-Kraft	rel. Dichteänderung $\rho^{(2)}$, Vorzeichenmuster nach Berlin-Diagramm	numerisch empfindlich, je nach Eichung Rumpf- und/oder Valenz-Beiträge, einfache elektrostatische Interpretation
(B11)	Erwartungswert der relativistischen Kraft-Änderung	Änderung der rel. Dichteänderung mit dem Kernabstand R , $\partial_R\rho^{(2)}$	hauptsächlich Valenz-Beiträge, Kenntnis von $\partial_R\rho^{(2)}$ nötig, eingeschränkt anschaulich
$\Delta^{\text{rel}} F^{\text{pro}}$	promolekulare rel. Änderung der Hellmann-Feynman-Kraft	atomare rel. Dichteänderung jeweils des Bindungspartners	einfache Interpretation, anschaulich, Paradox, kein QM Fundament
„Exakte rel. Energiegradienten“	numerisch genaue Berechnung der Änderung des rel. Energie-Erwartungswertes mit R	keine offensichtlichen Zusammenhänge	numerisch sehr stabil, schwierige Interpretation

Kapitel 7

Zusammenfassung

Im Rahmen der quantentheoretischen Beschreibung von Atomen, Molekülen und Kristallen stellt die in der theoretischen Chemie meist als Ausgangspunkt verwendete Schrödinger-Gleichung nur eine Näherung dar, da sie das Relativitätsprinzip in der sogenannten nichtrelativistischen, sprich Galileischen Form, d.h. mit der impliziten Voraussetzung einer unendlich großen Grenzggeschwindigkeit und der beliebigen Addierbarkeit von Geschwindigkeiten, berücksichtigt. Insbesondere bei Systemen mit Schweratomen ist diese Näherung nicht mehr vertretbar und liefert unter Umständen sogar qualitativ unrichtige Rechenergebnisse, da sich die Elektronen des Systems in der Nähe hochgeladener Kerne mit einem nicht mehr zu vernachlässigbarem Bruchteil der Lichtgeschwindigkeit bewegen. Hier muß das *Einsteinsche Relativitätsprinzip* explizit in der quantentheoretischen Beschreibung berücksichtigt werden.

Als Ausgangspunkt einer *relativistischen Quantenchemie* dient i.d.R. der Dirac-Hamiltonoperator bzw. die in geeigneter Weise mit dem Coulomb-Operator und evtl. genäherten relativistischen Elektronenwechselwirkungstermen modifizierten Mehrelektronen-Dirac-Hamiltonoperatoren. Die Entwicklung von neuen relativistisch-quantenchemischen Methoden, ihre Programmierung und die Anwendung auf Atome, Moleküle und Kristalle ist ein sich besonders in jüngerer Zeit rasch entwickelndes Forschungsgebiet, dessen Bedeutung wegen der zunehmenden Ausdehnung theoretisch-chemischer Methoden auch auf schweratomhaltige Verbindungen für das Verständnis deren Eigenschaften immer mehr zunimmt. Die sog. „direkte“ Störungstheorie (**DPT**) hat sich bei der Berechnung relativistischer Effekte als eine nützliche Methode herausgestellt. Die Formulierung von spin-gemittelter DPT-Energie- und Elektronendichteberechnung erster Ordnung (FO-DPT) in einer für das Amsterdam-Density-Functional- (ADF-) Pro-

gramm geeigneten Form und ihre Implementierung in selbiges war ein wichtiger Teil dieser Arbeit (Abschnitt 2.7.3). Ihre Anwendung auf zweiatomige goldhaltige Moleküle ergab zufriedenstellende Resultate bezüglich relativistischer Änderungen von Bindungslängen und -energien (Abschnitt 6.3), die in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Autoren sind. In Abschnitt 2.4 wurden FO-DPT-Elektronendichteänderungen bei Einelektronatomen mit voll-relativistischen Dirac-Dichteänderungen sowie mit solchen, die auf Störungstheorie mit dem singulären Pauli-Operator basieren, miteinander verglichen. Die Ergebnisse sind in qualitativer Übereinstimmung mit den in Kapitel 6 gefundenen Trends, nämlich daß die FO-DPT-Dichteänderung stets kleiner ist als die voll relativistische Dichteänderung, weshalb FO-DPT auch bei Molekülen mit Schweratomen etwa ab der 6. Periode etwas zu kleine relativistische Effekte liefert. Für Atome bis zur 5. Periode reicht die Berücksichtigung relativistischer Effekte auf störungstheoretisch niedrigstem Niveau oft noch aus.

Neben der genauen Berechnung von Atom- und Moleküleigenschaften im Rahmen eines geeignet gewählten relativistischen Formalismus ist deren *Interpretation* eine wichtige Aufgabe der theoretischen Chemie und dient dem *Verständnis* der zugrundeliegenden physikalischen Wirkungsmechanismen. Die Analyse und Interpretation relativistischer Effekte bei Mehrelektronensystemen war der Schwerpunkt dieser Arbeit.

Bei der qualitativen Abschätzung chemischer Trends spielt die Kenntnis der *periodischen und nichtperiodischen Eigenschaften* der beteiligten Atome eine große Rolle. Dabei kommt Schweratomen häufig eine „Ausnahmerolle“ zu, d.h. gewisse Trends wie Wertigkeiten, Atomradien etc. im Periodensystem werden im Bereich hoher Ordnungszahlen modifiziert oder kehren ihr Vorzeichen um, was durch nichtrelativistische theoretische Methoden rechnerisch nicht verifiziert werden kann. Erst die relativistische theoretische Beschreibung liefert auch im Schweratombereich die beobachteten Trends, so daß man viele der Besonderheiten periodischer Trends bei Schwerelementen zumindest teilweise auf „relativistische Effekte“, d.h. den Unterschied zwischen der falschen nichtrelativistischen und der realistische(re)n relativistischen Beschreibung zurückführt. Ein bekanntes Beispiel ist der *inert-pair*-Effekt.

Kapitel 3 dieser Arbeit war der Aufklärung der *Systematik von relativistischen Effekten von Atomorbitalen* gewidmet. In der quantenchemischen Literatur ist insbesondere der Begriff des „Gold-Maximums“ relativistischer Effekte häufig zu finden. Wir konnten erstmalig zeigen und im Detail aufklären, wie verschiedene periodische und nichtperiodische Trends in ihrem Zusammenspiel das „Gold-Maximum“ wie auch andere scheinbare Anomalien re-

lativistischer Effekte, insbesondere aber deren Periodizitäten verursachen. Die Einflüsse von nichtrelativistischen und relativistischen Schalenbesetzungs- sowie direkten relativistischen Effekten sind in einfachen Fällen näherungsweise additiv, so daß einfache Faustregeln bezüglich der relativistischen Trends aufgestellt werden konnten. Das Verständnis der relativistischen Effekte bei Atomen und ihr Zusammenspiel mit den anderen periodischen Eigenschaften ist ein erster Schritt zum Verständnis relativistischer Änderungen von chemischen Bindungseigenschaften.

Die chemische Bindung wird oft mit Hilfe zweier u.U. komplementärer Konzepte behandelt: *Energie* und *Kraft*. Beide Konzepte lassen sich für eine Interpretation nach *räumlichen Beiträgen* zu ihren Erwartungswert-Integralen aus unterschiedlichen Raumbereichen im Molekül analysieren und mit *Eigenschaften der Elektronendichte* in Verbindung bringen. In Abschnitt 1.6 haben wir bekannte und neue unterschiedliche *paradoxe* Wege zur störungstheoretischen Interpretation quantenmechanischer Erwartungswerte, wie z.B. von Energie und Kraft, vorgestellt und nach unterschiedlichen Typen klassifiziert. Eine Übersicht der verwendeten Interpretationsschemata findet sich auch auf der letzten Seite dieser Arbeit. Zu Interpretationszwecken ist ein störungstheoretischer Formalismus hilfreich, da die verschiedenen Ordnungen der Störungstheorie die Effekte hierarchisch gliedern. Die FO-DPT-Berechnung atomarer und molekularer relativistischer Elektronendichte-, Energie- und Kraftänderungen diente in dieser Arbeit als ein Instrument, um ein tieferes Verständnis relativistischer Effekte in schweratomhaltigen Molekülen zu erarbeiten.

Intramolekulare Kräfte lassen sich mit Hilfe des *Hellmann-Feynman-Theorems* in scheinbar sehr einfacher Weise rein elektrostatisch mit Hilfe der Elektronendichte deuten. In Kapitel 4 wurde ein Überblick über Hellmann-Feynman-Kräfte, die Problematik ihrer Berechnung, ihre Interpretation, ihre Bedeutung in Bezug auf relativistische Bindungslängenänderungen sowie den Zusammenhang mit intramolekularen Energiegradienten gegeben und einige der in späteren Kapiteln benötigten Formeln hergeleitet.

In Kapitel 5 wurden nichtrelativistische Hellmann-Feynman-Kräfte in zweiatomigen Molekülen im Detail analysiert. Die Ergebnisse weisen auf Mißinterpretationen von Hellmann-Feynman-Kräften in der Literatur hin, die in Zusammenhang mit der Schwierigkeit ihrer genauen Berechnung stehen. Weiterhin wurden in Kapitel 5 „exakte“ intramolekulare Energiegradienten untersucht und ihr Zusammenhang mit bzw. die Unterschiede zu Hellmann-Feynman-Kräften deutlich gemacht. Der Zusammenhang der beiden Kraft-Schemata mit den verschiedenen Interpretationsschemata in Abschnitt 1.6 hat gezeigt, daß die Hellmann-Feynman-Kraft und der Energiegradient bezüglich ihrer räumlichen Bei-

träge nicht miteinander vergleichbar sind, da sie auf unterschiedlichen Elektronendichte-Einflüssen basieren.

In Abschnitt 6.5 wurden auf der FO-DPT-Berechnung basierende relativistische Änderungen von Bindungsenergien und intramolekularen Kräften an drei Beispielen mit Hilfe der unterschiedlichen Interpretationsschemata nach Abschnitt 1.6 untersucht. Die Analyse zeigte, daß jeweils unterschiedliche *relativistische oder nichtrelativistische Elektronendifferenzdichten* für die räumlichen Beiträge zu den Integralen der einzelnen Auswertungsschemata verantwortlich sind. Dabei gibt es Schemata, die eine Herkunft der relativistischen Effekte nur aus dem inneren Rumpfbereich des Schweratoms suggerieren, als auch solche, die über die relativistische Elektronendifferenzdichte Valenz- und Bindungsbereich betonen. Der betrachtete Erwartungswert hat in jedem Schema als Gesamt-Integral die gleiche Größe, und da nur letzteres als Meßwert eine Bedeutung hat, müssen die verschiedenen Berechnungs- und Auswertungsschemata als äquivalent einander gegenübergestellt werden, ohne daß eines „richtiger“ oder „falscher“ als ein anderes ist, auch wenn ihre Aussagen paradox sind. Bei der Interpretation kann aber durchaus ein Schema einem anderen zu bevorzugen sein, etwa wegen konzeptioneller Einfachheit oder einer Betonung von mehr „chemisch“ relevanten Regionen im Molekül.

Die *relativistische Bindungslängenänderung* kann auf der Basis relativistischer Kraft-Änderungen verstanden werden. Dabei liefert die relativistische Radienänderung atomarer Valenzschalen eine naive Erklärung, die aber immerhin auf einem theoretisch fundierten Teilbeitrag zur Kraft, nämlich der promolekularen relativistischen Kraftänderung, basiert. Diese wurde in Abschnitt 6.6 untersucht, wobei sich herausgestellt hat, daß die promolekulare relativistische Kraftänderung eines relativistisch kontrahierten Atoms zwar immer zu einer Bindungskontraktion führt, gegenüber der gesamten relativistischen Kraftänderung aber vergleichsweise klein ist. In analoger Weise zeigen relativistisch expandierende Atome bindungsverlängernde promolekulare relativistische Kraftänderungen. Die relativistischen Differenzdichteeffekte spielen bei der relativistischen Bindungslängenänderung bei den untersuchten Beispielen die dominante Rolle.

Als Ausblick in die Zukunft bleibt zu sagen, daß die theoretische Untersuchung der chemischen Bindung wegen ihrer Komplexität mit Sicherheit noch nicht als abgeschlossen bezeichnet werden kann. Gleiches gilt für die Entwicklung relativistischer Methoden in der Quantenchemie. Auch im Rahmen der DPT-Implementierung in ADF bleibt genügend Raum für weitere Entwicklungen, so z.B. eine Ausweitung auf die nächst höhere Ordnung. Diesbezüglich ist ein wichtiger Schritt, nämlich die Berechnung der relativistischen

Orbitaländerungen, schon durchgeführt, da wir diese zur Interpretation der Kräfte und Energien benötigt haben. Weitere Entwicklungsmöglichkeiten sind die Programmierung von DPT-Energiegradienten in ADF sowie die Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung in das störungstheoretische Schema.

Die Ergebnisse der Kapitel 3 – 6 wurden jeweils am Kapitelanfang in Form einer kurzen Liste mit einem Verweis auf die entsprechende Unterkapitelnummer aufgezählt. Kapitel 5 und 6 enthalten zusätzlich jeweils am Kapitelende eine Tabelle, in der die verwendeten Auswertungsschemata miteinander verglichen werden.

Danksagung

Mein Dank gilt an erster Stelle meinem akademischen Lehrer und Betreuer der Doktorarbeit, Herrn Prof. Dr. W.H.E. Schwarz, für die interessante Themenstellung, die stetige Diskussionsbereitschaft, die immer sehr ausführliche Beantwortung meiner Fragen sowie für die gewährten Freiheiten bei der Ausführung des Themas, nicht zuletzt aber auch dafür, schon fast zu Beginn meines Chemiestudiums meine Begeisterung für die Theoretische Chemie geweckt zu haben. Sein umfassendes Wissen ist mir seither Vorbild und ein permanenter Ansporn gewesen. Motto: Es gibt noch sehr viel mehr relevante Punkte zu berücksichtigen, und außerdem „ist es im Relativistischen wieder ganz anders“.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Peter Schwerdtfeger und seinem Doktoranden Michael Seth von der Universität Auckland, Neuseeland, für die Überlassung einiger Daten, die in Kapitel 3 verwendet wurden,

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur, TU München, für das unbürokratische Ausleihen eines Vorabdrucks eines Kapitels aus dem Buch „Gold: Chemistry, Biochemistry and Technology“, kürzlich erschienen beim Verlag Wiley,

Herrn Dr. G. TeVelde, Vrije Universiteit Amsterdam, für viele Informationen zu Interna des ADF-Programms und die Gastfreundschaft für zwei Wochen im Juli 1996, während denen ich in Amsterdam die in meiner Diplomarbeit erstellte Orbital-Lokalisierungsroutine in die aktuelle ADF-Version implementieren konnte,

Herrn Dr. S.G. Wang aus der hiesigen Arbeitsgruppe für die Tips zur Benutzung von ADF und AMOL,

Herrn Prof. Dr. R. Jaquet, Universität-GH-Siegen, für die Beantwortung vieler Fragen, meinem Kollegen, Herrn P. Scheurer, für viele interessante Gespräche,

Herrn H. Poggel sowie allen andern Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für das angenehme Arbeitsklima und die netten Stunden beim Grillen oder beim Glühwein.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern und besonders meiner Lebensgefährtin Lioba für ihre Geduld und liebevolle Unterstützung danken und mich für die vielen Stunden,

während denen ich zugunsten dieser Arbeit zu hause geistig abwesend war, entschuldigen.

Mein Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunkts „Relativistische Effekte in der Chemie und Physik schwerer Elemente“ sowie dem Graduiertenkolleg „Chemische Reaktivität und molekulare Ordnung“ des Fachbereichs Chemie der Universität-Gesamthochschule Siegen für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Anhang A

Funktionale und Variationsrechnung

Eine Funktion ist eine Abbildungsvorschrift für Mengen von Zahlen, d.h. einer reellen oder komplexen Zahl x wird in eindeutiger Weise eine reelle oder komplexe Zahl y zugeordnet:

$$f(x) := x \rightarrow y$$

Ein Funktional ist in entsprechender Weise eine Abbildungsvorschrift für Mengen von Funktionen auf die Menge der (reellen oder komplexen) Zahlen, d.h.

$$F[f] := f(x) \rightarrow y$$

oder einfacher ausgedrückt: ein Funktional ist eine Funktion einer oder mehrerer Funktionen und/oder deren Ableitungen. In der Physik ist es oft wichtig, die Variation eines Funktionals zu untersuchen, d.h. die Veränderung δF eines Funktionals in Abhängigkeit von (kleinen) Veränderungen δf der Funktion, wobei nur Terme linear in δf zum Tragen kommen. Ganz analog zur Summation über die Ableitungen nach allen unabhängigen Variablen bei der Bildung der Variation einer Funktion muß hier über alle Variationen von f an allen möglichen Stellen x summiert, sprich integriert werden:

$$\delta F = \int dx \cdot \frac{\delta F}{\delta f} \delta f \tag{A.1}$$

Der Ausdruck $\frac{\delta F}{\delta f}$ wird die *Funktionalableitung* von F bezüglich f genannt. Ihre Bestimmung erfolgt über den Grenzprozeß

$$\frac{\delta F}{\delta f} g(x) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\frac{F[f + \varepsilon g(x)] - F[f]}{\varepsilon} \right]$$

In der Praxis bildet man $F[f + \delta f]$ und berücksichtigt Terme bis erster Ordnung in δf mit $\delta f \approx \frac{\partial f}{\partial x} \delta x$. Das Ergebnis wird im Sinne von $F + \delta F$ interpretiert und in der Form $F +$

(A.1) geschrieben [8]. In der Theoretischen Chemie ist der Fall eines Funktionals der Form

$$F[f] = \int d\vec{r} \cdot g(\vec{r}, f(\vec{r}), \nabla f(\vec{r}), \dots, \nabla^n f(\vec{r}))$$

besonders wichtig. Die Funktionalableitung hiervon ist durch

$$\frac{\delta F}{\delta f} = \sum_{j=0}^n (-1)^j \vec{\nabla}^j \left(\frac{\partial g}{\partial (\vec{\nabla}^j f)} \right) \quad (\text{A.2})$$

gegeben [8, 181, 182]. Der Operator $\vec{\nabla}$ wirkt dabei auf die Koordinate \vec{r} . Für den besonders einfachen Fall eines Funktionals der Form

$$F[f] = \int d\vec{r} \cdot g(f(\vec{r}))$$

ist die Funktionalableitung lediglich die partielle Ableitung

$$\frac{\delta F}{\delta f} = \frac{\partial g}{\partial f}$$

Für die Funktionalableitungen additiv oder multiplikativ zusammengesetzter Funktionale gelten die gleichen Regeln wie für gewöhnliche Ableitungen von Funktionen.

Mit dem Auffinden von Extremalen eines Funktionals befaßt sich die *Variationsrechnung*, d.h. mit der Bestimmung einer Funktion oder einer Klasse von Funktionen, bezüglich denen ein Funktional lokale Maxima oder Minima aufweist. Ein historisch bekanntes Beispiel ist das von J. Bernoulli öffentlich aufgestellte Problem der Brachistochrone, d.h. die Berechnung derjenigen Fallkurve zwischen zwei Punkten, deren Fallzeit minimal ist¹. Analog zur Ermittlung von Extremwerten von Funktionen wird gefordert, daß

$$\delta F = \int dx \cdot \frac{\delta F}{\delta f} \delta f = 0$$

für beliebige δf . Äquivalent dazu kann dann gefordert werden, daß die Funktionalableitung von F verschwindet:

$$\frac{\delta F}{\delta f} = 0 \quad (\text{A.3})$$

¹Dies ist bekanntlich eine umgedrehte Zykloide (Rollkurve) mit $x(t) = C_1(t - \sin t) + C_2$, $y(t) = C_1(1 - \cos t)$. Interessanterweise ist die Fallzeit auf einer vorgegebenen Zykloide nicht abhängig davon, aus welchem Punkt auf der Kurve man den Körper fallen läßt.

Dies ist die sogenannte Euler-Lagrange-Gleichung, die notwendige Bedingung für das Vorliegen eines Extremwertes von F . Sie führt i.A. auf eine Differentialgleichung zweiter Ordnung für f , es gibt jedoch einfachere Spezialfälle (zu denen auch das Brachistochronen-Problem gehört). Beim Vorliegen von M Nebenbedingungen der Form

$$G_k[f] = 0, \quad k = 1 \dots M$$

kann man diese in eleganter Weise berücksichtigen, indem das Extremum des zusammengesetzten Funktionals

$$H = F - \sum_{k=1}^M G_k \cdot \lambda_k$$

gesucht wird, d.h.

$$\frac{\delta H}{\delta f} = 0 \quad \wedge \quad \frac{\partial H}{\partial \lambda_k} = 0, \quad k = 1 \dots M$$

wobei die Ableitungen nach λ gerade die Nebenbedingungen liefern.

Die Berechnung von Funktionalableitungen kann sehr mühsam sein, wenn das Funktional entsprechend komplex ist. Die Verwendung moderner Computeralgebra gestattet es, für den in der Dichtefunktionaltheorie wichtigen Spezialfall (A.2) solche Funktionalableitungen quasi automatisch zu berechnen. Die obigen Beziehungen können z.B. bei der Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen verwendet werden (s. Abschnitt 1.2).

Das *Ritzsche Verfahren* [182] stellt einen Ansatz dar, ein Funktional $F[f]$ durch einen linearen Ansatz mit Basisfunktionen b_i ,

$$f = \sum_{i=1}^n b_i c_i$$

bezüglich der Koeffizienten c_i zu einem Extremwert zu machen. Die Bedingung

$$F[\sum_i b_i c_i] = g(c_1, c_2, \dots, c_n)$$

fordert dann, daß alle Ableitungen von g nach den Koeffizienten Null werden. Ein in der Quantenmechanik wichtiges Problem ist die Darstellung der Zustandsfunktion ψ eines Systems in einer solchen Basis. Die Minimierung des Energieerwartungswertes

$$\langle E \rangle = \langle \sum_{i=1}^n b_i c_i | \hat{H} | \sum_{j=1}^n b_j c_j \rangle$$

bezüglich der Koeffizienten c führt auf die $n \times n$ -Matrix-Gleichung (*verallgemeinertes Eigenwertproblem*)

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \boldsymbol{\varepsilon} \tag{A.4}$$

mit

$$H_{ij} = \langle b_i | \hat{H} | b_j \rangle$$

$$S_{ij} = \langle b_i | b_j \rangle$$

C_{ij} = Koeffizient c_i der j -ten Eigenfunktion

ε_{ii} = genäherter Eigenwert der i -ten Eigenfunktion

(die Matrix $\boldsymbol{\varepsilon}$ ist diagonal)

Das *Variationsprinzip* der Quantenmechanik ist ein hilfreiches Instrument zur Beurteilung der Güte einer genähernten Zustandsfunktion. Es besagt, daß die genähernten Eigenwerte ε_i eines nach unten beschränkten Operators \hat{H} stets obere Schranken für die echten Eigenwerte darstellen. Es wird derjenige Eigenwert von \hat{H} am besten approximiert, dessen Eigenfunktion von der Basis am besten dargestellt werden kann. Oft ist dies (bei nach unten beschränktem Eigenwertspektrum) der tiefstliegende Eigenwert, wenn die Basis aus Funktionen minimaler Knotenanzahl besteht ². Eine Vorauswahl der Gestalt von Basisfunktionen kann daher für die Lösung des Eigenwertproblems entscheidend sein. In einer vollständigen Basis ist (A.4) äquivalent zur Lösung der Schrödingergleichung (1.4).

²Für eindimensionale Systeme mit nach unten beschränktem Energiespektrum gilt in der Quantenmechanik der sog. „Knotensatz“: je höher der Energieeigenwert, desto mehr Nullstellen (Knoten) hat die zugehörige Eigenfunktion. Für mehrdimensionale Systeme gilt dieser Satz nicht mehr streng, kann aber trotzdem manchmal als qualitatives Kriterium verwendet werden.

Anhang B

Basistransformationen

B.1 Passive (Basis-) Transformationen

Transformationen von Darstellungen von Wellenfunktionen und Operatoren zwischen unterschiedlichen Basissätzen sind in der theoretischen Chemie sehr wichtig. So werden etwa im ADF-Programm mehrere Basissätze verwendet, die in Abschnitt 1.5.7 beschrieben wurden. In der Quantenchemie hat man es meist mit nicht-orthonormierten Basisfunktionen zu tun, so daß man bei der unkritischen Übertragung von Formeln, die für orthogonale (oder unitäre) Transformationen entwickelt wurden, Überraschungen erleben kann. So ist in [2] z.B. eine Formel zur Transformation von Matrixdarstellungen von Operatoren angegeben, die nur für unitäre Transformationen gilt.

Gegeben sei eine Basis $\{\vec{b}_i\}$ aus Basisvektoren (bzw. -funktionen) \vec{b}_i , die nicht notwendigerweise orthonormal sind, sowie die Darstellung \vec{c} eines Vektors \vec{v} in dieser Basis in Form eines Spaltenvektors ¹:

$$\vec{v} = \sum_i \vec{b}_i c_i = \underbrace{(\cdots \vec{b}_i \cdots)}_{\substack{\text{Die Basis wird in} \\ \text{Form von Spaltenvektoren} \\ \text{nebeneinander geschrieben}}} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} \vdots \\ c_i \\ \vdots \end{pmatrix}}_{\substack{\text{Darstellung von } \vec{v} \\ \text{als Spaltenvektor } \vec{c}}}$$

¹Insofern \vec{v} als real existierende Größe angesehen wird, während die Basis und damit auch die Darstellung von \vec{v} in einer Basis lediglich mathematische Konstrukte sind, möchten wir hier den Vektor und seine Darstellungen symbolisch voneinander unterscheiden.

Transformation der Basisvektoren

zu einer neuen (evtl. ebenfalls schiefwinkligen) Basis $\{\vec{b}'_i\}$ durch Linearkombination:

$$\vec{b}'_i = \sum_k \vec{b}_k T_{ki}$$

d.h.

$$(\cdots \vec{b}'_i \cdots) = (\cdots \vec{b}_k \cdots) \begin{pmatrix} & & \vdots & \\ & & T_{ki} & \\ & & & \vdots & \\ & & & & \end{pmatrix}$$

bzw. symbolisch geschrieben:

$$\mathbf{b}' = \mathbf{b} \mathbf{T} \tag{B.1}$$

Die Rücktransformation geschieht mittels der inversen Transformationsmatrix:

$$\mathbf{b} = \mathbf{b}' \mathbf{T}^{-1}$$

Transformation von Vektorkomponenten:

\vec{v} bleibt stets gleich, auch wenn die Basis verändert wird, daher

$$\begin{aligned} \vec{v} &= \mathbf{b} \vec{c} = \mathbf{b}' \vec{c}' \\ &= (\mathbf{b} \mathbf{T}) \vec{c}' \\ \Rightarrow \vec{c} &= \mathbf{T} \vec{c}' \end{aligned}$$

d.h.

$$\vec{c}' = \mathbf{T}^{-1} \vec{c} \tag{B.2}$$

Es ist äquivalent, ob man das Koordinatensystem in eine, oder den Vektor in die entgegengesetzte Richtung dreht.

Transformation von Matrixdarstellungen \mathbf{A} von Operatoren \hat{A} :

$$\begin{aligned} A_{ik} &= \langle \vec{b}_i | \hat{A} \vec{b}_k \rangle \\ A'_{ik} &= \langle \vec{b}'_i | \hat{A} \vec{b}'_k \rangle \\ &= \langle \sum_l \vec{b}_l T_{li} | \sum_j \hat{A} \vec{b}_j T_{jk} \rangle \\ &= \sum_l \sum_j T_{il}^+ A_{lj} T_{jk} \end{aligned} \tag{B.3}$$

d.h.

$$\mathbf{A}' = \mathbf{T}^+ \mathbf{A} \mathbf{T} \quad (\text{B.4})$$

Bei einer solchen Basistransformation ist es immer links \mathbf{T}^+ , nicht \mathbf{T}^{-1} , wie es fälschlicherweise z.B. bei McWeeny angegeben ist [2]. Bei *unitären* Basistransformationen ist $\mathbf{T}^+ = \mathbf{T}^{-1}$, und dann gibt es diesbezüglich keinen Unterschied. Ähnlichkeitstransformationen bei abstrakten Gruppenelementen $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ sind durch $\mathbf{B} = \mathbf{C}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{C}$ gegeben. Dies ist nicht — wie man zunächst vermuten könnte — die Verallgemeinerung der obigen Transformationsregel. Beispiel: bei der Löwdin-Orthonormierung ist $\mathbf{T} = \mathbf{S}^{-1/2}$, $\mathbf{T}^+ = \mathbf{S}^{-1/2}$, man transformiert damit eine nicht-orthogonale in eine Orthonormalbasis, da $\mathbf{S}' = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{S} \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{1}$. Dies ist keine unitäre Transformation, da $\mathbf{T}^{-1} = \mathbf{S}^{+1/2} \neq \mathbf{T}^+$. Trotzdem muß man mit $\mathbf{S}' = \mathbf{T}^+ \mathbf{S} \mathbf{T}$ arbeiten. Das „+“ kommt durch das Herausziehen des Konjugiert-Komplexen aus dem Skalarprodukt (B.3). Bei der Erweiterung der Regel für die Ähnlichkeitstransformationen von Gruppenelementen auf Matrixdarstellungen der entsprechenden Symmetrieeoperationen muß man offensichtlich Orthonormalbasen voraussetzen. Die *Rücktransformation* von \mathbf{A}' nach \mathbf{A} geschieht durch Multiplizieren von links mit $\mathbf{T}^{+^{-1}}$ und von rechts mit \mathbf{T}^{-1} , d.h.

$$\mathbf{A} = \mathbf{T}^{+^{-1}} \mathbf{A}' \mathbf{T}^{-1}$$

Ebenfalls nur bei unitären Transformationen ist dies gleich $\mathbf{T} \mathbf{A}' \mathbf{T}^+$.

Zweites Beispiel: Die Transformation von Matrixelementen in einer AO-Basis in die Basis der MO's geschieht ebenfalls mit $\mathbf{A}' = \mathbf{C}^+ \mathbf{A} \mathbf{C}$, wobei \mathbf{C} die Matrix der MO-Koeffizienten ist. Wie im nächsten Abschnitt erläutert, ist die Transformationsmatrix \mathbf{T} gerade die Spalten-Darstellung der transformierten Basisvektoren in der alten Basis, also hier eben gerade die Darstellung der MO's in der AO-Basis. Diese Transformation ist ebenfalls nicht unitär, vielmehr gilt $\mathbf{C}^+ \mathbf{S} \mathbf{C} = \mathbf{1}$, sofern — wie üblich — bei der Bestimmung der MO-Koeffizienten die Orthonormalität der MO's als Nebenbedingung mitgenommen wird.

Konstruktion der Transformationsmatrix:

Wenn man weiß, wie die Basisvektoren bei Transformation ineinander übergehen, kann man die Transformationsmatrix leicht konstruieren. Die Darstellung der transformierten Basisvektoren in der alten, nicht transformierten Basis lautet: $\vec{b}'_j = \sum_k \vec{b}_k T_{kj}$, d.h. die *j*-te Spalte der Transformationsmatrix enthält die Darstellungskoeffizienten von \vec{b}'_j in der Basis $\{\vec{b}_i\}$. Nur bei einer *orthonormalen* Ausgangsbasis kann man von links skalar mit

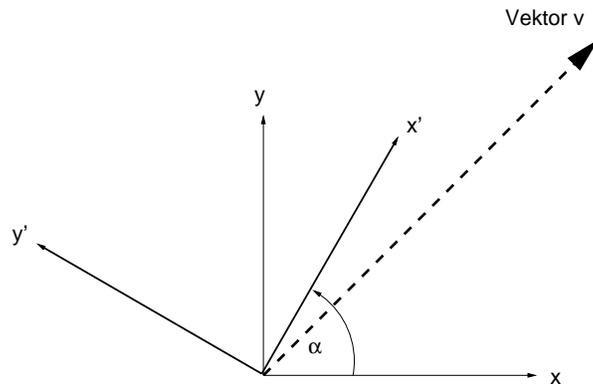


Abbildung B.1: Rotation eines Koordinatensystems bei feststehendem Vektor \vec{v} .

\vec{b}_i multiplizieren und erhält $T_{ij} = \langle \vec{b}_i | \vec{b}'_j \rangle = \langle \vec{b}_i | \hat{T} \vec{b}_j \rangle$. \hat{T} ist hierbei die Transformation, die einen Basisvektor \vec{b} in einen neuen Basisvektor \vec{b}' überführt. Allgemein gilt aber: $\langle \vec{b}_i | \vec{b}'_j \rangle = \sum_k \langle \vec{b}_i | \vec{b}_k \rangle T_{kj}$. Wenn man die alten und die neuen Basisvektoren kennt, kann man dieses lineare Gleichungssystem für die unbekanntenen T_{kj} für jeden Vektor \vec{b}'_j lösen und auf diese Weise die Transformationsmatrix aufstellen.

Beispiel:

Gegeben seien die Basisvektoren des 2-dimensionalen cartesischen Koordinatensystems

$$\vec{e}_x = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} ; \quad \vec{e}_y = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

und eine um den Winkel $\alpha = 60^\circ$ Rotation im mathematisch positiven Sinne. Wir haben $\vec{e}'_x = \vec{e}_x \cos \alpha + \vec{e}_y \sin \alpha$, $\vec{e}'_y = \vec{e}_y \cos \alpha - \vec{e}_x \sin \alpha$, d.h.

$$(\vec{e}'_x, \vec{e}'_y) = (\vec{e}_x, \vec{e}_y) \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}$$

$$T = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/4 \\ \sqrt{3}/4 & 1/2 \end{pmatrix}$$

Aus dem Bild könnte man bei geeigneter Bemaßung die Transformationsmatrix ablesen. Wegen der Orthonormalität beider Basissätze ist die Transformation unitär. Der Vektor \vec{v}

habe etwa die Komponenten 1.5 und 1.5, bezogen auf die alte Basis. Wir erhalten

$$\begin{aligned} \vec{v} &= \begin{pmatrix} 1.5 \\ 1.5 \end{pmatrix}_{\text{alte Basis}} = \mathbf{T}^{-1} \begin{pmatrix} 1.5 \\ 1.5 \end{pmatrix}_{\text{neue Basis}} \\ &= \underbrace{\begin{pmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/4 \\ -\sqrt{3}/4 & 1/2 \end{pmatrix}}_{\mathbf{T}^{-1}=\mathbf{T}^+} \begin{pmatrix} 1.5 \\ 1.5 \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} 2.0 \\ -0.5 \end{pmatrix}_{\text{neue Basis}} \end{aligned}$$

Qualitativ kann man das auf dem Bild auch ablesen. Wir bemerken noch, daß sich im Falle einer *orthogonalen*, d.h. reellen unitären Transformation die Vektorkomponenten, als Zeilenvektor geschrieben, ganz genauso wie die Basisvektoren, als Zeilenvektor nebeneinander aufgereiht geschrieben, transformieren, da

$$\vec{c}^{T'} = \vec{c}^T (\mathbf{T}^{-1})^T \quad \text{wegen } \mathbf{T}^T = \mathbf{T}^{-1} \quad \vec{c}^T \mathbf{T}$$

Man sagt: „Basis und Vektoren transformieren sich **kogredient** (laut [65] nicht „-gradient“) zueinander“.

B.2 Aktive Transformation — Rotation eines Vektors

Zur Bestimmung von Symmetrieeigenschaften von Operatoren und Wellenfunktionen wird manchmal das Verhalten z.B. der Wellenfunktion bei einer Verschiebung oder Rotation betrachtet. Bei der aktiven Transformation eines Vektors \vec{v} im Koordinatensystem interessiert man sich für die Darstellung des transformierten Vektors \vec{v}' im nichttransformierten Basissystem. Die Idee ist folgende: Die Komponenten des Vektors \vec{v}' in einer Basis $\{\vec{b}'\}$, die durch Anwendung der aktiven Transformation auf die Basisvektoren erhalten wird, sind die gleichen wie die von \vec{v} in $\{\vec{b}\}$. Anders gesprochen: „der rotierte Vektor hat im rotierten Koordinatensystem die gleichen Komponenten wie der originale Vektor in der originalen Basis“.

$$\begin{aligned} \vec{v}' &= \sum_i \vec{b}'_i c_i \\ \vec{v} &= \sum_i \vec{b}_i c_i \end{aligned}$$

Die Transformation der Basis lasse sich hierbei durch (B.1) ausdrücken. Es gilt nun

$$\begin{aligned}\vec{v}' &= \sum_i \vec{b}'_i c_i \\ &= \sum_i \sum_k b_k T_{ki} c_i \\ &= \sum_k b_k c'_k\end{aligned}$$

Es folgt daher:

$$c'_k = \sum_i T_{ki} c_i$$

d.h. wenn bei der aktiven Vektortransformation sich die Basisvektoren wie

$$\mathbf{b}' = \mathbf{b} \mathbf{T}$$

transformieren, so gilt für die Darstellung des transformierten Vektors in der alten Basis:

$$\vec{c}' = \mathbf{T} \vec{c} \tag{B.5}$$

Im Gegensatz zu (B.2) meint \vec{c}' hier die Komponenten des transformierten Vektors \vec{v}' in der Basis $\{\vec{b}\}$, während bei (B.2) mit \vec{c}' die Komponenten von \vec{v} in der transformierten Basis $\{\vec{b}'\}$ gemeint sind. Bei einer *orthogonalen* Koordinatentransformation hätte man für die Darstellung von \vec{v}' als Zeilenvektor gerade $\vec{c}'^T = \vec{c}^T \mathbf{T}^T = \vec{c}^T \mathbf{T}^{-1}$ zu berechnen. Die Vektorkomponenten würden sich in diesem Falle aus der Rücktransformation der Basis transformation ergeben. Man sagt: „die Vektoren transformieren sich bei einer aktiven Rotation **kontragredient** zur Basis“ [65]. Dies ist — wie man hier sieht — eine unglücklich gewählte Bezeichnung, da man gerade bei der aktiven Transformation nur \mathbf{T} (und evtl. \mathbf{T}^T , deren Berechnung ist jedoch trivial) benötigt, während man bei der passiven Transformation — sofern sie nicht orthogonal oder unitär ist — für die Vektorkomponenten die Inverse von \mathbf{T} berechnen muß. Dies ist bei aktiven Transformationen nur nötig, sofern man sich auch für die Rücktransformation interessiert. Im Gegensatz dazu benötigt man, je nachdem, ob man Zeilen- oder Spalten-Vektoren oder Basisvektoren transformieren möchte, \mathbf{T} oder \mathbf{T}^T (für die Rücktransformation auch \mathbf{T}^{-1} oder $\mathbf{T}^{T^{-1}}$).

Anhang C

Wichtige Formeln der Darstellungstheorie

Zu Details siehe z.B. die Lehrbücher von Chisholm [183] oder Hamermesh [11]. Wir wiederholen hier ohne Beweis einige wichtige Ergebnisse der Darstellungstheorie endlicher Gruppen.

1. Jede endliche Gruppe \mathcal{G} hat k irreduzible, nichtäquivalente Darstellungen $\Gamma^{(i)}$ („**Irreps**“ = Symmetrierassen, -species), wobei k die Zahl der *Klassen* ist (Zahl der Mengen jeweils zueinander äquivalenter Gruppenelemente entsprechend den Spalten der Charaktertafel).
2. Es sei g die Ordnung der Gruppe (Zahl sämtlicher Gruppenelemente) sowie n_μ die Dimension der irreduziblen Darstellung $\Gamma^{(\mu)}$, so gilt:

$$\sum_{\mu}^{\text{Rassen}} n_\mu^2 = g$$

Die Summation läuft über die *Rassen* oder *Species* entsprechend den Zeilen der Charaktertafel.

3. Jede Darstellung einer finiten Gruppe kann durch unitäre Matrizen realisiert werden
4. Sei $\Gamma_{ij}^{(\mu)}(R)$ das Matrix-Element ij der Darstellungsmatrix des Gruppenelementes \hat{R} der μ -ten irreduziblen Darstellung $\Gamma^{(\mu)}$, so gilt:

$$\sum_R \Gamma_{il}^{(\mu)}(R) \cdot \Gamma_{jm}^{(\nu)*}(R) = \frac{g}{n_\mu} \delta_{\mu\nu} \delta_{ij} \delta_{lm} \quad (\text{C.1})$$

5. Sei $\chi^{(\mu)}(R)$ der Charakter des Gruppenelementes \hat{R} innerhalb der irreduziblen Darstellung $\Gamma^{(\mu)}$, die Spur der Darstellungsmatrix $\Gamma^{(\mu)}(R)$, so gilt

$$\sum_R \chi^{(\mu)}(R) \cdot \chi^{(\nu)*}(R) = g \cdot \delta_{\mu\nu}$$

Hierbei ist über alle Elemente der einzelnen Klassen zu summieren. Läuft die Summe nur über die Elementklassen, so muß jeder Summand mit g_i , der Zahl der Gruppenelemente pro Klasse, multipliziert werden.

Die Zeilen einer Charaktertafel können also als orthogonale Zeilenvektoren mit dem Betragsquadrat g aufgefaßt werden.

Eine äußerst praktische Formel ergibt sich aus folgender Überlegung:

6. Ist Γ eine reduzible Darstellung einer Gruppe \mathcal{G} , so kann sie als eine Direkte Summe irreduzibler Darstellungen angesehen werden (ggf. nach Transformation auf Blockdiagonalform):

$$\Gamma(R) = \sum_{\nu}^{\oplus} a_{\nu} \Gamma^{(\nu)}(R)$$

wobei die Direkte Summe \oplus folgendermaßen zu verstehen ist:

$$\mathbf{A} \oplus \mathbf{B} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & 0 \\ 0 & \mathbf{B} \end{pmatrix}$$

Gehört das Gruppenelement \hat{R} zur i -ten Klasse, so gilt

$$\chi_i = \sum_{\nu} a_{\nu} \chi_i^{(\nu)} \quad ,$$

was wegen der Invarianz der Spur unter unitären Transformationen auch für eine beliebige, nicht-blockdiagonale Darstellung gilt. Nun bilden wir die Summe über alle Klassen:

$$\begin{aligned} \sum_i^{\text{Klassen}} \chi_i^{(\mu)*} \chi_i g_i &= \sum_{\nu}^{\text{Irreps}} a_{\nu} \sum_i^{\text{Klassen}} g_i \chi_i^{(\mu)*} \chi_i^{(\nu)} \\ &= \sum_{\nu}^{\text{Irreps}} a_{\nu} \cdot g \cdot \delta_{\mu\nu} \\ &= a_{\mu} \cdot g \end{aligned}$$

Dies ist die sogenannte „magische Formel der Darstellungstheorie“:

Die irreduzible Darstellung μ ist in der reduziblen Darstellung

$$a_\mu = \frac{1}{g} \sum_i^{\text{Klassen}} g_i \chi_i^{(\mu)*} \chi_i \quad (\text{C.2})$$

mal enthalten.

7. Gegeben sei eine Gruppe \mathcal{G} (Ordnung g) mit den Subgruppen \mathcal{H} (Ordnung h) und \mathcal{K} (Ordnung k), wobei \mathcal{G} Direktes Produkt von \mathcal{H} und \mathcal{K} ist:

$$\mathcal{G} = \mathcal{H} \otimes \mathcal{K}$$

Das Direkte oder Kronecker-Produkt \otimes zweier Matrizen A und B ist definiert als:

$$\mathbf{A} \otimes \mathbf{B} = \begin{pmatrix} A_{11} \cdot \mathbf{B} & A_{12} \cdot \mathbf{B} & \cdots \\ A_{21} \cdot \mathbf{B} & \vdots & \ddots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{C.3})$$

(a) k sei gleich 2. Daher muß \mathcal{K} zwei irreduzible Darstellungen, $\Delta^{(1)}$ und $\Delta^{(2)}$, aufweisen.

(b) $\Gamma^{(i)}$ sei eine irreduzible Darstellung von \mathcal{H}

Es folgt: Die Irreps von \mathcal{G} sind

$$\Phi^{(i1)} = \Gamma^{(i)} \cdot \Delta^{(1)}$$

$$\Phi^{(i2)} = \Gamma^{(i)} \cdot \Delta^{(2)}$$

mit den Charakteren

$$\chi^{(i1)} = \chi(\Gamma)^{(i)} \cdot \chi(\Delta)^{(1)}$$

$$\chi^{(i2)} = \chi(\Gamma)^{(i)} \cdot \chi(\Delta)^{(2)}$$

Beispiel: Die Symmetriegruppe $C_{2h} = C_2 \otimes C_i$

Ist die Gruppe \mathcal{G} die Menge der Symmetrieeoperationen eines Objekts, so sind die Gruppenelemente als Operatoren aufzufassen, daher die Schreibweise \hat{R} . Basisgrößen des Objekts, z.B. geometrische Punkte, Basisfunktionen etc. induzieren eine i.A. reduzible Darstellung von \mathcal{G} in dieser Basis. Durch „Ausreduzieren“ mit (C.2) kann man die große

Menge an Information, die in den Charaktertafeln enthalten ist, nutzen.

Der Symmetrieprojektor

Sei $\{f_i\}$ ein beliebiger, vollständiger Satz von Basisfunktionen für ein symmetrisches Problem. Die f_i sind eine Basis für eine (reduzible) Darstellung Γ der Symmetriegruppe \mathcal{G} . In einer Basis symmetrieadaptierter Basisfunktionen $\{\phi_i\}$ bekäme man gleich die gewünschte Blockdiagonalgestalt der Darstellungsmatrizen von Γ , so daß die Konstruktion symmetrieadaptierter Basisfunktionen ein wichtiges Verfahren in der Quantenchemie darstellt.

Eine beliebige Funktion ψ kann in der einen oder anderen Basis dargestellt werden:

$$\begin{aligned}\psi &= \sum_i c_i f_i \\ &= \sum_{\nu} \sum_i^{n_{\nu}} a_{\nu i} \phi_i^{(\nu)}\end{aligned}$$

Anwendung der Symmetrieoperation \hat{R} (z.B. in Gestalt der Darstellungsmatrix in der Basis $\{f_i\}$) liefert:

$$\hat{R}\psi = \sum_{\nu} \sum_i^{n_{\nu}} \hat{R}\phi_i^{(\nu)}$$

wobei

$$\hat{R}\phi_i^{(\nu)} = \sum_{k=1}^{n_{\nu}} \phi_k^{(\nu)} \Gamma_{ki}^{(\nu)}(R)$$

Wir multiplizieren nun von links mit $\Gamma_{mn}^{(\mu)*}$ und summieren über alle \hat{R} :

$$\begin{aligned}\sum_R \Gamma_{mn}^{(\mu)*}(R) \cdot \hat{R}f &= \sum_R \sum_{i,k=1}^{n_{\nu}} \sum_{\nu} \Gamma_{mn}^{(\mu)*} \Gamma_{ki}^{(\nu)} \cdot \phi_k^{(\nu)} \\ \text{mit (C.1)} &= \sum_{\nu} \sum_{i,k=1}^{n_{\nu}} \frac{g}{n_{\mu}} \delta_{\mu\nu} \delta_{mk} \delta_{ni} \cdot \phi_k^{(\nu)} \\ &= \frac{g}{n_{\mu}} \phi_m^{(\nu)}\end{aligned}$$

Man definiert daher einen Satz von *Projektionsoperatoren*

$$\hat{P}_{kl}^{(\mu)} = \frac{n_{\mu}}{g} \sum_R \Gamma_{kl}^{(\mu)*}(R) \cdot \hat{R} \quad (\text{C.4})$$

deren Anwendung auf eine nichtsymmetrische Funktion die symmetrieadaptierten Basisfunktionen produziert:

$$\hat{P}_{kl}^{(\mu)} \cdot \psi = \phi_{kl}^{(\mu)}$$

In etwas undefinierter Weise bekommt man Linearkombinationen der symmetrieadaptierten Basisfunktionen, wenn man statt der Elemente der Darstellungsmatrizen ihre Charaktere verwendet (durch Summation über die Diagonalelemente $\hat{P}_{kk}^{(\mu)}$).

$$\hat{P}^{(\mu)} = \sum_k \hat{P}_{kk}^{(\mu)} = \frac{n_\mu}{g} \sum_R \chi^{(\mu)*}(R) \cdot \hat{R} \quad (\text{C.5})$$

mit

$$\hat{P}^{(\mu)} \cdot \psi = \phi^{(\mu)}$$

Die Charaktere sind erheblich leichter zu bestimmen und in den Charaktertafeln tabelliert. Ein Satz mit (C.5) erzeugter symmetrieadaptierter Funktionen ist i.d.R. ein Satz von Linearkombinationen von mit (C.4) erzeugten Basisfunktionen und i.A. nicht orthonormiert, kann aber selbstverständlich nachträglich orthonormiert werden. Falls man unitäre Darstellungsmatrizen der irreduziblen Darstellungen von \mathcal{G} kennt, sind symmetrieadaptierte, orthogonalisierte Basisfunktionen in definierter Weise erzeugbar, wie dies z.B. im ADF zur Generierung der sog. Löwdin-Basis geschieht (s. Abschnitt 1.5.7).

Literaturverzeichnis

- [1] D.R. HARTREE: *The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field.* Proc. Cambridge Philos. Soc., 24:89, 1928. Die atomare Energieeinheit Hartree ist für Vergleiche von Bindungsenergien oder elektronischen Anregungsenergien eher unpraktisch, da sie hierauf bezogen ziemlich groß ist. Daher ist die Einheit Elektronenvolt immer noch eine häufig verwendete Größe. Es gilt
1 a.u.=1 Hartree=27.2116 eV.
- [2] R. MCWEENY: *Methods of molecular quantum mechanics.* Academic Press, New York, 2. Auflage, 1992. Dies ist die 2. Auflage des bekannten Lehrbuches von McWeeny & Sutcliffe von 1969.
- [3] W. KUTZELNIGG: *Einführung in die Theoretische Chemie, 2Bände.* VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1978.
- [4] I.N. LEVINE: *Quantum Chemistry.* Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 4. Auflage, 1991.
- [5] F.R. PILAR: *Elementary Quantum Chemistry.* McGraw-Hill, New York, 2. Auflage, 1990.
- [6] M. BORN, K. HUANG: *Dynamical Theory of Crystal Lattices.* Oxford Univ. Press, 1955.
- [7] P.O. LÖWDIN: *Quantum Theory of Many Particle Systems I-III.* Phys. Rev., 97:1475–1520, 1955. In dieser Serie von Artikeln werden die Dichtematrizen N-ter Ordnung definiert. Es folgt eine Darstellung der Hartree-Fock- und der CI-Methode. Die Elektronenkorrelation wird ausführlich untersucht.
- [8] R.G. PARR, W. YANG: *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules.* Oxford University Press, New York, 1989.

- [9] H.J. GLAESKE, J. REINHOLD, P. VOLKMER: *Quantenchemie - ein Lehrgang*, Band 5. Hüthig, Heidelberg, 1987.
- [10] J.C. SLATER: *Atomic Shielding Constants*. Phys. Rev., 36:57–64, 1930.
- [11] M. HAMERMESH: *Group Theory and its application to Physical Problems*. Dover Publications, New York, 1989.
- [12] M. SCHOLZ, H.J. KÖHLER: *Quantenchemie, ein Lehrgang*, Band 3. Hüthig, Heidelberg, 1981.
- [13] H. H. SCHMIDTKE: *Quantenchemie*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987.
- [14] H. HAKEN, H.C. WOLF: *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer, Berlin, 1991.
- [15] P.C. SCHMIDT, K.G. WEIL: *Atom- und Molekülbau*. Thieme, Stuttgart, 1982.
- [16] H. HELLMANN: *Einführung in die Quantenchemie*. Deuticke, Leipzig-Wien, 1937.
- [17] V. FOCK: *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. Z. Phys., 61:126, 1939.
- [18] H. STÖCKER (Herausgeber): *Taschenbuch mathematischer Formeln und moderner Verfahren*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt (Main), 1992.
- [19] P. HAFNER: *The Kramers restricted Hartree-Fock approach*. J. Phys. B: At. Mol. Phys., 13:3297–3308, 1980.
- [20] T. KOOPMANS: *Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms*. Physica, 1:104–113, 1934.
- [21] M.P. MELROSE, E.E. SCERRI: *Why is the 4s Orbital occupied before the 3d*. J. Chem. Edu., 73:498–503, 1996.
- [22] L.H. THOMAS: *The calculation of atomic fields*. Proc. Cambridge Philos. Soc., 23:542–548, 1927.
- [23] M.S. GORDON ET AL.: *Quantenchemisches Programm Gamess*. Ein stabiles SCF-/CI-/MCSCF-Programmpaket, das von der Iowa State University, Ames, USA von der Theoretisch-Chemischen Arbeitsgruppe gepflegt und vertrieben wird. Programmbeschreibung in J.Comput.Chem., 14:1347-1363, 1993.

- [24] J.A. POPLÉ ET MULT. AL.: *Quantenchemisches Programm Gaussian*. Gaussian ist 1998 in der Version „98“ erschienen und ist eines der Standard-Programmsysteme für quantenchemische Rechnungen. Vertrieb über Gaussian Inc., Pittsburgh PA, USA.
- [25] H. PRIMAS, U. MÜLLER-HEROLD: *Elementare Quantenchemie*. Teubner, Stuttgart, 1990.
- [26] P. HOHENBERG, W. KOHN: *Inhomogeneous Electron Gas*. Phys. Rev., 136 B:864–871, 1965.
- [27] M. LEVY: *Universal variational functionals of electron densities, first order density matrices, and natural spin orbitals and solution of the v-representability problem*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 76:6602, 1979.
- [28] E. FERMI: *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf das Periodensystem der Elemente*. Z. Phys., 48:73–79, 1928.
- [29] E. TELLER: *On the stability of molecules in the Thomas-Fermi theory*. Rev. Mod. Phys., 34:627–631, 1962.
- [30] N.L. BALASZ: *Formation of stable Molecules within the Statistical Theory of Atoms*. Phys. Rev., 156:42–47, 1967.
- [31] P.A.M. DIRAC: *Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom*. Proc. Cambridge Philos. Soc., 26:376–385, 1930.
- [32] C.F. VON WEIZSÄCKER: *Zur Theorie der Kernmassen*. Z. Phys., 96:431–458, 1935.
- [33] W. KOHN, L.J. SHAM: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev., 140 A:1133–1138, 1965.
- [34] J.C. SLATER: *A Simplification of the Hartree-Fock-Method*. Phys. Rev., 3:385–390, 1951.
- [35] P. JEMMER, P.J. KNOWLES: *Generation of functional derivatives in Kohn-Sham density-functional theory*. Comp. Phys. Comm., 100:93–98, 1997.
- [36] P. JEMMER, P.J. KNOWLES: *Erratum zu „Generation of functional derivatives in Kohn-Sham density-functional theory“*. Comp. Phys. Comm., 103:95–96, 1997.

- [37] R. GASPAR: *Über die Approximation des Hartree-Fock'schen Potentials durch eine universelle Atomfunktion*. Acta Physica Acad. Sci. Hung., 3:263–286, 1954.
- [38] E.J. BAERENDS, P. ROS: *Self consistent molecular Hartree-Fock-Slater-calculations II: The effect of exchange scaling in some small molecules*. Chem. Phys., 2:52–59, 1973.
- [39] S.H. VOSKO, L. WILK, M. NUSAIR: *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density functional calculations: a critical analysis*. Can. J. Phys., 58:1200–1211, 1989.
- [40] T. ZIEGLER: *Approximate Density Functional Theory as a Practical Tool in Molecular Energetics and Dynamics*. Chem. Rev., 91:651–667, 1991.
- [41] H. STOLL, C.M.E. PAVLIDOU, H. PREUSS: *On the calculation of correlation energies in the spin-density-functional formalism*. Theor. Chim. Acta, 49:143–149, 1978.
- [42] A.D. BECKE: *Density functional calculations of bond energies*. J. Chem. Phys., 84:4524–4529, 1986.
- [43] A.D. BECKE: *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Phys. Rev. A, 38:3098–3100, 1988.
- [44] J.P. PERDEW: *Density-functional approximation of the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. B, 33:8822–8824, 1986.
- [45] J.P. PERDEW: *Erratum zu „Density-functional approximation of the correlation energy of the inhomogeneous electron gas“*. Phys. Rev. B, 34:7406, 1986.
- [46] S.G. WANG: *Relativistische Effekte und Chemische Bindung*. Doktorarbeit, Universität Siegen, Shaker Verlag, Aachen, 1994.
- [47] K. MOLZBERGER: *Entwicklung und Anwendung eines quasirelativistischen, zweikomponentigen, variational stabilen Hamiltonoperators*. Doktorarbeit, Universität Siegen, 1994.
- [48] J.P. PERDEW, A. ZUNGER: *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. Phys. Rev. B, 23:5048–5079, 1981.

- [49] E.J. BAERENDS ET AL.: *Amsterdam Density Functional, Release 2.1.3*. Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit Amsterdam, 1997. ADF ist ein vornehmlich auf numerischer Integration basierendes Dichtefunktionalprogramm. MOs und Elektronendichte werden mit Basisfunktionen dargestellt. Für die MOs können Slater-Basisfunktionen bis $l = 3$ verwendet werden. ADF beherrscht auch die variationelle Berechnung von relativistisch korrigierten Elektronendichten mit dem Pauli- und dem ZORA-Operator. Der für diese Arbeit erstellte DPT-Code wurde in ADF implementiert.
- [50] D.E. ELLIS, G.S. PAINTER: *Computational methods in band theory*, Seite 271. Plenum, New York, 1971.
- [51] E.J. BAERENDS, D.E. ELLIS, P. ROS: *Self consistent molecular Hartree-Fock-Slater-calculations I: The computational procedure*. Chem. Phys., 2:41–51, 1973.
- [52] T. ZIEGLER, A. RAUK: *On the calculations of bonding energies by the Hartree-Fock-Slater method*. Theor. Chim. Acta, 49:1 ff., 1977.
- [53] J. AUTSCHBACH: *Lokalisierte Molekülorbitale mit dem Amsterdam Density Functional Programm*. Diplomarbeit, Universität Siegen, Germany, 1996.
- [54] U. WAHLGREN: „*The effective core potential method*“ in „*Lecture Notes in Quantum Chemistry: European Summer School in Quantum Chemistry*“, Vol. 58. Lecture Notes in Chemistry. Springer, Berlin, 1992.
- [55] W.H.E. SCHWARZ: *The General Form of Pseudopotential Operators*. Theor. Chim. Acta, 23:147–154, 1971.
- [56] S.T. EPSTEIN: *The Variation Method in Quantum Chemistry*. Academic Press, New York, 1974.
- [57] A. EINSTEIN: *Zur Elektrodynamik bewegter Körper*. Ann. Phys., 17:891–921, 1905.
- [58] P. PYYKKÖ: *Relativistic Theory of Atoms and Molecules*, Band 41 der Reihe *Lecture Notes in Chemistry*. Springer, Berlin, 1986.
- [59] P. PYYKKÖ: *Relativistic Theory of Atoms and Molecules*, Band 60 der Reihe *Lecture Notes in Chemistry*. Springer, Berlin, 1993.

- [60] P. PYYKKÖ: *Database RTAM*. Volltextsuchfähige Datenbank im Internet, <http://www.csc.fi/lul/rtam/>, mit z.Zt. knapp 10000 Einträgen von Literatur zur relativistischen Quantenmechanik / -chemie.
- [61] L.D. LANDAU, E.M. LIFSCHITZ: *Theoretische Physik kurzgefaßt*, Band 1. Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1975.
- [62] R.E. MOSS: *Advanced Molecular Quantum Mechanics*. Chapman and Hall, London, 1972.
- [63] P.A.M. DIRAC: *The Principles of Quantum Mechanics*. Clarendon Press, London, 4. Auflage, 1983.
- [64] C.G. DARWIN: *The Wave Equations of the Electron*. Proc. Roy. Soc. London A, 118:654–680, 1928.
- [65] W. GREINER, B. MÜLLER: *Theoretische Physik*, Band 5: Quantenmechanik II. Symmetrien. Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt a.M., 1985.
- [66] I.P. GRANT: *Relativistic Calculations of Atomic Structure*. Adv. Phys., 19:747–811, 1970.
- [67] H.A. BETHE, E.E. SALPETER: *Quantum mechanics of one and two electron atoms*. Springer, Berlin, 1957.
- [68] V.M. BURKE, I.P. GRANT: *The effect of relativity on atomic wavefunctions*. Proc. Phys. Soc., 90:297–314, 1967.
- [69] W.H.E. SCHWARZ, H. WALLMEIER: *Basis set expansions of relativistic molecular wave equations*. Mol. Phys., 46:1045–1061, 1982.
- [70] R.E. POWELL: *Relativistic Quantum Chemistry: The electrons and the nodes*. J. Chem. Educ., 45:558–563, 1968.
- [71] D.E. MCKELVEY: *Relativistic Effects on Chemical Properties*. J. Chem. Educ., 60:112–116, 1983.
- [72] W. KUTZELNIGG: *Perturbation theory of relativistic corrections 1. The non-relativistic limit of the Dirac equation and a direct perturbation expansion*. Z. Phys. D., 11:15–28, 1989.

- [73] R.E. MOSS: *Approximate solution of the Dirac equation*. Mol. Phys., 38:1611–1619, 1979.
- [74] J.D. MORRISON, R.E. MOSS: *Approximate solution of the Dirac equation using the Foldy-Wouthuysen hamiltonian*. Mol. Phys., 41:491–507, 1980.
- [75] E.J. BAERENDS, W.H.E. SCHWARZ, P. SCHWERDTFEGER AND J.G. SNIJDERS: *Relativistic atomic orbital contractions and expansions: magnitudes and explanations*. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 23:3225–3240, 1990.
- [76] R. LATTER. *Phys. Rev.*, 99:510, 1955.
- [77] D. LIBERMAN, J.T. WABER, D.T. CROMER: *Self-Consistent-Field Dirac-Slater Wave Functions for Atoms and Ions. I. Comparison with Previous Calculations*. Phys. Rev., 137:A27–A34, 1965.
- [78] D.A. LIBERMAN, D.T. CROMER: *Relativistic self-consistent field program for atoms and ions*. Comp. Phys. Comm., 2:107–113, 1971.
- [79] J.P. DESCLAUX, D.F. MAYERS, F. O'BRIEN: *Relativistic atomic wave functions*. J. Phys. B., 4:631–642, 1971.
- [80] J.P. DESCLAUX: *Relativistic Dirac-Fock expectation values for atoms with $Z=1$ to $Z=110$* . At. Data Nucl. Data Tab., 12:311–406, 1973.
- [81] E.J. BAERENDS ET AL.: *Numerical relativistic density functional program DIRAC*. Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, 1996.
- [82] G. BREIT: *The Effect of Retardation in the Interaction of two Electrons*. Phys. Rev., 34:553–573, 1929.
- [83] G. BREIT: *Diracs Equation and the Spin-Spin Interactions of two Electrons*. Phys. Rev., 39:616–624, 1932.
- [84] C.G. DARWIN: *The dynamical motions of charged particles*. Phil. Mag., 39:537–550, 1920.
- [85] M. REIHER: *Development and Implementation of Numerical Algorithms for the Solution of Multi-Configuration Self-Consistent Field Equations for Relativistic Atomic Structure Calculations*. Doktorarbeit, Universität Bielefeld, 1998.

- [86] W.H.E. SCHWARZ, E. WECHSEL-TRAKOWSKI: *The two problems connected with Dirac-Breit-Roothaan calculations*. Chem. Phys. Lett., 85:94–97, 1982.
- [87] W.H.E. SCHWARZ: *Relativistic Calculations of Molecules. Relativity and Bond Lengths*. Phys. Scr., 36:403–411, 1987.
- [88] G.E. BROWN, D.G. RAVENHALL: *On the interaction of two electrons*. Proc. Roy. Soc. London A, 208:552–559, 1951.
- [89] A.J. SADLEJ: „*Methods of Relativistic Quantum Chemistry*“ in „*Lecture Notes in Quantum Chemistry II: European Summer School in Quantum Chemistry*“, Band 64 der Reihe *Lecture Notes in Chemistry*. Springer, Berlin, 1994.
- [90] W. LIU, G. HONG, D. DAI, L. LI, M. DOLG: *The Beijing 4-component Density Functional Program Packsg (BDF) and its Application to EuO, EuS, YbO, YbS*. Theor. Chem. Acc., 96:75, 1997.
- [91] W. LIU, M. DOLG, L. LI: *Fully relativistic density functional calculations of ground and excited states of Yb, YbH, YbF, and YbO*. J. Chem. Phys., 108:2886–2895, 1998.
- [92] W. LIU, M. DOLG: *Benchmark calculations for lanthanide atoms: Calibration of ab-initio and density-functional methods*. Phys. Rev. A, 57:1721–1728, 1998.
- [93] W. KUTZELNIGG: *Perturbation theory of relativistic corrections 2. Analysis and classification of known and other possible methods*. Z. Phys. D, 15:27–50, 1990.
- [94] E. VAN LENTHE: *The ZORA Equation*. Doktorarbeit, Vrije Universiteit Amsterdam, Netherlands, 1996.
- [95] E. VAN LENTHE, E.J. BAERENDS, J.G. SNIJDERS: *Relativistic regular two-component Hamiltonians*. J. Chem. Phys., 99:4597, 1993.
- [96] L.L. FOLDY, S.A. WOUTHUYSEN: *On the Dirac theory of spin 1/2 particles and its non-relativistic limit*. Phys. Rev., 78:29, 1950.
- [97] W. PAULI: „*Die allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik*“ in „*Handbuch der Physik, Bd. 5*“. Springer, Berlin, 1958.
- [98] K. MOLZBERGER, W.H.E. SCHWARZ: *Numerical investigations of different orders of relativistic effects in atomic shells*. Theor. Chim. Acta, 94:213–222, 1996.

- [99] B.A. HESS: *Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators*. Phys. Rev. A, 33:3742–3748, 1986.
- [100] R. SAMZOW, B.A. HESS, G. JANSEN: *The two-electron terms of the no-pair hamiltonian*. J. Chem. Phys., 96:1227–1231, 1992.
- [101] G.L. SEWELL: *An approximate relation between the energy levels of a particle in a field of given potential energy, calculated on the relativistic and non-relativistic theories*. Proc. Cambridge Phil. Soc., 45:631, 1949.
- [102] R.A. MOORE: *An effective method of obtaining approximate solutions to the Dirac equation. I*. Can. J. Phys., 53:1240 ff., 1975.
- [103] R.A. MOORE: *Direct relativistic formulation of constant magnetic and electric field effects in simple atoms. II*. Can. J. Phys., 53:1247 ff., 1975.
- [104] R.A. MOORE: *Direct relativistic formulation of the hyperfine interaction in simple atoms. III*. Can. J. Phys., 53:1251 ff., 1975.
- [105] A. RUTKOWSKI: *Relativistic perturbation theory: I. A new perturbation approach to the Dirac equation*. J. Phys. B, 19:149–158, 1986.
- [106] A. RUTKOWSKI: *Relativistic perturbation theory: II. One-electron variational perturbation calculations*. J. Phys. B, 19:3431–3441, 1986.
- [107] A. RUTKOWSKI: *Relativistic perturbation theory: III. A new perturbation approach to the two-electron Dirac-Coulomb equation*. J. Phys. B, 19:3443–3455, 1986.
- [108] W.H.E. SCHWARZ, A. RUTKOWSKI, G. COLLIGNON: *„Nonsingular Relativistic Perturbation Theory and Relativistic Changes of Molecular Structure“* in *„The Effects of Relativity in Atoms, Molecules and the Solid State“*. Plenum, New York, 1991.
- [109] W. KUTZELNIGG, E. OTTSCHOFSKI, R. FRANKE: *Relativistic Hartree-Fock by means of stationary Direct Perturbation Theory I: general theory*. J. Chem. Phys., 102:1740, 1995.

- [110] E. OTTSCHOFSKI, W. KUTZELNIGG: *Relativistic Hartree-Fock by means of stationary Direct Perturbation Theory II: ground states of rare gas atoms*. J. Chem. Phys., 102:1752, 1995.
- [111] C. VAN WÜLLEN: *A relativistic Kohn-Sham density functional procedure by means of direct perturbation theory*. J. Chem. Phys., 103:3589–3599, 1995.
- [112] C. VAN WÜLLEN: *A relativistic Kohn-Sham density functional procedure by means of direct perturbation theory. II. Application to the molecular structure and bond dissociation energies of transition metal carbonyls and related complexes*. J. Chem. Phys., 105:5485–5493, 1996.
- [113] E. ENGEL, S. KELLER, A. FACCO BONETTI, H. MÜLLER, R.M. DREIZLER: *Local and nonlocal relativistic exchange-correlation energy functionals: Comparison to relativistic optimized-potential-model results*. Phys. Rev. A, 52:2750–2764, 1995.
- [114] J.G. SNIJDERS: *Relativity and Pseudopotentials in the HFS Method*. Doktorarbeit, Vrije Universiteit Amsterdam, 1979.
- [115] J. AUTSCHBACH: *Zur numerisch genauen Berechnung interatomarer Kräfte mit ADF*, 1997. Interner Report, Universität Siegen.
- [116] A. RUTKOWSKI, W.H.E. SCHWARZ: *Effective Hamiltonian for near-degenerate states in relativistic direct perturbation theory. I. Formalism*. J. Chem. Phys., 104:8546–8552, 1996.
- [117] A. RUTKOWSKI, W.H.E. SCHWARZ, R. KOZŁOWSKI, J. BĘCZEK, R. FRANKE: *Effective Hamiltonian for near-degenerate states in relativistic direct perturbation theory. II. H_2^+ -like systems*. J. Chem. Phys., 109:2135–2143, 1998.
- [118] P. SCHWERDTFEGER, M. DOLG, W.H.E. SCHWARZ, G.A. BOWMAKER, P.W. BOYD: *Relativistic effects in gold chemistry. I. Diatomic gold compounds*. J. Chem. Phys., 91:1762–1775, 1989.
- [119] A. SOMMERFELD: *Atombau und Spektrallinien*. Vieweg, Braunschweig, 1930.
- [120] W.H.E. SCHWARZ: *„Fundamentals of Relativistic Effects in Chemistry“ in „The Concept of the Chemical Bond“*, Band 2. Z.B. Masic, Hrsg., Springer, Berlin, 1990.

- [121] W.H.E. SCHWARZ, E.M. VAN WEZENBEEK, E.J. BAERENDS AND J.G. SNIJDERS: *The origin of relativistic effects of atomic orbitals*. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 22:1515–1530, 1989.
- [122] P. PYYKKÖ: *Relativistic Effects in Structural Chemistry*. Chem. Rev., 88:563–594, 1988.
- [123] D. ANDRAE: *Recursive evaluation of expectation values $\langle r^k \rangle$ for arbitrary states of the relativistic one-electron atom*. J. Phys. B, 30:4435–4451, 1997.
- [124] I.P. GRANT ET AL.: *GRASP: a general-purpose relativistic atomic structure program*, 1990. See K.G. Dyall, I.P. Grant, C.T. Johnson, F.A. Parpia, E.P. Plummer: Comp. Phys. Comm. 58 (1990), 345.
- [125] J.B. MANN: *Atomic Structure Calculations I: HF Energy results for the Elements H to Lr*. Report of Los Alamos Scientific Lab, 1967.
- [126] J.B. MANN: *Atomic Structure Calculations II: HF Wavefunctions and radial Expectation Values H to Lr*. Report of Los Alamos Scientific Lab, 1968.
- [127] E.U. CONDON, G.H. SHORTLEY: *The Theory of Atomic Spectra*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1963.
- [128] P. PYYKKÖ: *On the Interpretation of Secondary Periodicity in the Periodic System*. J. Chem. Res. (S), Seiten 380–381, 1979.
- [129] H. HELLMANN: *Zur Rolle der kinetischen Elektronenenergie für die zwischenatomaren Kräfte*. Z. Phys., 85:180–190, 1933.
- [130] R.P. FEYNMAN: *Forces in Molecules*. Phys. Rev., 56:340–343, 1939.
- [131] S.T. EPSTEIN: „*The Hellmann Feynman Theorem*“ in „*The Force Concept in Chemistry*“. M. Deb, Hrsg., Van Nostrand Reinhold, New York, 1981.
- [132] E. SCHRÖDINGER: *Quantisierung als Eigenwertproblem*. Ann. Phys. Leipzig [4], 80:437 ff., 1926.
- [133] S.T. EPSTEIN: *Generalized Hellmann-Feynman theorems and hypervirial theorems for $X\alpha$ -like methods*. J. Chem. Phys., 60:3328–3329, 1974.

- [134] H. NAKATSUJI, K. KANADA, T. YONETZAWA: *Force in SCF Theories*. Chem. Phys. Lett., 75:340–346, 1989.
- [135] H. NAKATSUJI, K. MATSUDA, T. YONETZAWA: *Electrostatic force study with floating wavefunction. Shape of the H₂O molecule*. Chem. Phys. Lett., 54:347–352, 1978.
- [136] S.J. ZHENG, M. HADA, H. NAKATSUJI: *Topology of density difference and force analysis*. Theor. Chim. Acta, 93:67–78, 1996.
- [137] P. HABITZ: *Quantenmechanische Modellrechnungen zu nichtadiabatischen Effekten*. Doktorarbeit, Universität Bonn, 1975.
- [138] T. BERLIN: *Binding Regions in Diatomic Molecules*. J. Chem. Phys., 19:208–213, 1951.
- [139] T. KOGA, H. NAKATSUJI, T. YONEZAWA: *Generalized Berlin Diagram for Polyatomic Molecules*. J. Am. Chem. Soc., 100:7522–7527, 1978.
- [140] H. SILBERBACH: *The Electron Density and Chemical Binding: A Reinvestigation of Berlin's Theorem*. Chem. Phys., 94:2977–2985, 1991.
- [141] R.W.F. BADER: „*The Nature of Chemical Binding*“ in „*The Force Concept in Chemistry*“. M. Deb, Hrsg., Van Nostrand Reinhold, New York, 1981.
- [142] M.A. SPACKMAN, E.N. MASLEN: *Electron Density and the Chemical Bond. A Reappraisal of Berlin's Theorem*. Acta Cryst., A41:347–353, 1985.
- [143] W.H.E. SCHWARZ, K. RUEDENBERG, L. MENSCHING: *Electron Deformation Densities. 1. Principles and Formulation of Quantitative Determination*. J. Am. Chem. Soc., 111:6926–6933, 1989.
- [144] M.A. SPACKMAN, E.N. MASLEN: *Chemical Properties from the Promolecule*. J. Phys. Chem., 90:2020–2027, 1986.
- [145] S.G. WANG, W.H.E. SCHWARZ, H.L. LIN: *Electrostatic interaction energies of independent aspherical atoms in molecules*. Chem. Phys. Lett., 180:509–516, 1991.
- [146] F.L. HIRSHFELD: *Electron density distributions in molecules*. Cryst. Rev., 2:169–204, 1991.

- [147] W.H. PRESS, B.P. FLAMERY, S.A. TEUKOLSKI, W.T. VETTERLING: *Numerical Recipes: The art of scientific computing*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1986.
- [148] W.H.E. SCHWARZ, S. CHU: *Relativistic contributions to ionization energies and bond lengths*. Mol. Phys., 50:603–623, 1983.
- [149] A. RUTKOWSKI, W.H.E. SCHWARZ: *Relativistic perturbation theory of chemical properties*. Theor. Chim. Acta, 76:391–410, 1990.
- [150] A. RUTKOWSKI, D. RUTKOWSKA, W.H.E. SCHWARZ: *Relativistic perturbation theory of molecular structure*. Theor. Chim. Acta, 84:105–114, 1992.
- [151] G. COLLIGNON: *Untersuchung des Einflusses der Relativistik auf die Gleichgewichtsgeometrie kleiner Moleküle*. Doktorarbeit, Universität Siegen, 1989.
- [152] T. ZIEGLER, J.G. SNIJDERS, E.J. BAERENDS: *Relativistic Effects on bonding*. J. Chem. Phys., 74:1271–1284, 1981.
- [153] J. HARRIS, O. JONES, E. MÜLLER: *Force Calculations in the density functional formalism*. J. Chem. Phys., 75:3904–3908, 1981.
- [154] P. PULAY: *Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules*. Mol. Phys., 17:197–204, 1969.
- [155] G. TE VELDE: *Numerical integration and other methodological aspects of bandstructure calculations*. Doktorarbeit, Vrije Universiteit Amsterdam, 1990.
- [156] L. VERSLUIS, T. ZIEGLER: *The determination of molecular structure by density functional theory. The evaluation of analytical energy gradients by numerical integration*. J. Chem. Phys., 88:322–328, 1988.
- [157] L. VERSLUIS: *The Determination of Molecular Structure by the HFS-Method*. Doktorarbeit, University of Calgary, Canada, 1989. In dieser Arbeit sind die Details der Gradientenberechnung in ADF ausführlich beschrieben.
- [158] G. SCHRECKENBACH, T. ZIEGLER, J. LI: *The Implementation of Analytical Energy Gradients based on a Quasi-Relativistic Density-Functional Method: The Application to Metal Carbonyles*. Int. J. Quant. Chem, 56:477–488, 1995.

- [159] P. COPPENS: *Experimentelle Elektronendichten und chemische Bindung*. Angew. Chem., 89:33–42, 1977.
- [160] M. DEB (Herausgeber): *The Force Concept in Chemistry*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1981.
- [161] K. ANGERMUND, K.H. CLAUS, R. GODDARD, C. KRÜGER: *Hochauflösende Röntgenstrukturanalyse — eine experimentelle Methode zur Beschreibung chemischer Bindungen*. Angew. Chem., 97:241–252, 1985.
- [162] J. NIU, W.H.E. SCHWARZ: *Electron Density Distributions In Atoms, Molecules And Crystals*. J. East China Norm. Univ. (Nat. Sci.), 2:48–66, 1993.
- [163] P.M. BOERRIGTER, G. TEVELDE, E.J. BAERENDS: *Three-dimensional numerical integration for electronic structure calculations*. Int. J. Quant. Chem., 33:87–113, 1988.
- [164] S. WOLFRAM ET MULT. AL: *Mathematica 3.0*, © Wolfram Research, 1997. Mathematica ist eines der leistungsfähigsten mathematisch-technischen Softwarepakete überhaupt und umfaßt sowohl symbolische als auch numerische Berechnungen.
- [165] P. SCHWERDTFEGER: *Relativistic Effects in Gold Chemistry. II. The Stability of Complex Halides of Gold III*. J. Am. Chem. Soc., 111:7261–7262, 1989.
- [166] P. SCHWERDTFEGER, P.D.W. BOYD, A.K. BURRELL, W.T. ROBINSON, M.J. TAYLOR: *Relativistic Effects in Gold Chemistry. 3. Gold(I) Complexes*. Inorg. Chem., 29:3593–3607, 1990.
- [167] U. KALDOR, B.A. HESS: *Relativistic all-electron coupled cluster calculations on the gold atom and gold hydride in the framework of the Douglas-Kroll transformation*. Chem. Phys. Lett., 230:1–7, 1994.
- [168] C.L. COLLINS, K.G. DYALL, H.F. SCHAEFER III: *Relativistic and correlation effects in CuH, AgH, and AuH: Comparison of various relativistic methods*. J. Chem. Phys., 102:2024–2031, 1995.
- [169] P. PYYKKÖ, J.P. DESCLAUX: *Relativity and the Periodic System of Elements*. Acc. Chem. Res., 12:276–281, 1979.

- [170] P. PYYKKÖ: „*Effects on Periodic Trends*“ in „*The Effects of Relativity in Atoms, Molecules and Solids*“. Plenum, New York, 1991.
- [171] K.P. HUBER, G. HERZBERG: *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [172] P. SCHWERDTFEGER, J.S. FEATHERS, R.L. STEPHENS, M.J. LIDDELL, M. DOLG, B.A. HESS: *Can AuF be synthesized? A theoretical study using relativistic configuration interaction and plasma modeling techniques*. Chem. Phys. Lett., 218:362–366, 1994.
- [173] D. SCHRÖDER, JAN HRUSAK, I.C. TORNIEPORTH-OETTING, T.M. KLAPÖTKE, H. SCHWARZ: *Definitiver Beweis für die Existenz von AuF*. Angew. Chem., 106:223–225, 1994.
- [174] S.P. WALCH, C.W. BAUSCHLICHER, P.E.M. SIEGBAHN, H. PARTRIDGE: *All-electron GVB/CI potential curves for the $X^1\Sigma_g^+$ state of Cs_2* . Chem. Phys. Lett., 92:54–58, 1982.
- [175] P. PYYKKÖ, J.G. SNIJDERS, E.J. BAERENDS: *On the effect of d-orbitals on relativistic bond-length contractions*. Chem. Phys. Lett., 83:432–437, 1981.
- [176] J.G. SNIJDERS, P. PYYKKÖ: *Is the relativistic contraction of bond lengths an orbital contraction effect?* Chem. Phys. Lett., 75:5–8, 1980.
- [177] T. ZIEGLER, J.G. SNIJDERS, E.J. BAERENDS: *On the origin of relativistic bond length contraction*. Chem. Phys. Lett., 75:1–4, 1980.
- [178] P.A. CHRISTIANSEN, W.C. ERMILER: *Relativistic bond length and atomic orbital contractions*. Mol. Phys., 55:1109–1111, 1985.
- [179] F. HERMAN, S. SKILLMAN: *Atomic Structure Calculations*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1963.
- [180] S.G. WANG, W.H.E. SCHWARZ: *Lanthanide Diatomics and Lanthanide Contractions*. J. Phys. Chem., 99:11687–11695, 1995.
- [181] S. GROSSMANN: *Funktionalanalysis in Hinblick auf Anwendungen in der Physik*. AULA Verlag, Wiesbaden, 4. Auflage, 1988.

- [182] I.N. BRONSTEIN, K.A. SEMENDAJEW: *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag Harri Deutsch, Thun, 1983.
- [183] C.D.H. CHISHOLM: *Group Theoretical Techniques in Quantum Chemistry*. Academic Press, New York, 1976.

Lebenslauf

Name : Autschbach
Vorname : Jochen
Geb. am : 26.12.1968
in : Hüttental, jetzt Siegen–Weidenau
Eltern : Walter Autschbach
Rosemarie Steinkamp geb. Pfeiffer

Schulbildung

1975 – 1979 : Martin Luther Grundschule
Niederschelderhütte (Kr. Altenkirchen)
1979 – 1988 : Gymnasium Auf der Morgenröthe
Niederschelden (Kr. Siegen)
15.06.1988 : Abschluß der gymnasialen Oberstufe
mit dem Abitur

Zivildienst

03.10.1988 : Ableistung des Zivildienstes im Wohnheim
bis 28.02.1990 : für geistig Behinderte der Arbeiterwohlfahrt
in Siegen

Studium

01.04.1990 : Beginn des integrierten Studiengangs
Chemie (HS II, Abschluß Diplomchemiker)
an der Universität–Gesamthochschule Siegen
30.11.1992 : Abschluß des Vordiploms (Diplom–Chemiker–Vorprüfung)
Sommer 1993 : Wahl des Studienschwerpunkts „Theoretische Chemie“
Oktober 1995 : Abschluß der mündlichen Diplomprüfungen und

- Beginn der Diplomarbeit im Fach Theoretische Chemie
- 28.03.1996 : Abschluß der Diplomarbeit,
Abschluß des Diplomstudienganges Chemie an der
Universität–Gesamthochschule Siegen mit dem akademischen
Grad Diplom–Chemiker
- seit Mai 1996 : Promotion im Fach Theoretische Chemie an der
Universität–Gesamthochschule Siegen, Thema:
„Zur Berechnung relativistischer Effekte und zum
Verständnis ihrer Trends bei Atomen und Molekülen“

Interpretationsschemata für QM Erwartungswerte

Ein Störparameter

Einfache Störungstheorie 1. Ordnung

$$a^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{A}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (\text{Schema A1})$$

Beispiele: nichtrelativistische HeFe-Kraft, relativistische Energieänderung

Erwartungswert 1. Ordnung

$$a^{(1)} = \frac{1}{N} [a^{(1)} \langle \rho^{(0)} \rangle + a^{(0)} \langle \rho^{(1)} \rangle] \quad (\text{Schema B1})$$

Beispiele: nichtrelativistischer Energiegradient, relativistischer Energieerwartungswert bis zur 1. Ordnung

Zwei Störparameter

Doppelte Störungstheorie gemischt 1. Ordnung

$$a^{(1,1)} = \langle \Psi^{(0,0)} | \hat{A}^{(1,1)} | \Psi^{(0,0)} \rangle + \begin{cases} \langle \Psi^{(0,1)} | \hat{A}^{(1,0)} | \Psi^{(0,0)} \rangle + \langle \Psi^{(0,0)} | \hat{A}^{(1,0)} | \Psi^{(0,1)} \rangle & (\text{Schema A11a}) \\ \text{oder} \\ \langle \Psi^{(1,0)} | \hat{A}^{(0,1)} | \Psi^{(0,0)} \rangle + \langle \Psi^{(0,0)} | \hat{A}^{(0,1)} | \Psi^{(1,0)} \rangle & (\text{Schema A11b}) \end{cases}$$

Beispiele: relativistische Kraft-Änderung, (Schema A11a): Ableitung der relativistischen Energieänderung Schema (A1) nach R , Schema (A11b): relativistische Änderung der HeFe-Kraft

Erwartungswert gemischt 1. Ordnung

$$a^{(1,1)} = \frac{1}{N} [a^{(1,1)} \langle \rho^{(0,0)} \rangle + a^{(1,0)} \langle \rho^{(0,1)} \rangle + a^{(0,1)} \langle \rho^{(1,0)} \rangle + a^{(0,0)} \langle \rho^{(1,1)} \rangle] \quad (\text{Schema B11})$$

Beispiel: Relativistische Kraft-Änderung 1. Ordnung im Erwartungswert-Schema