



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7332

Entwicklung und Implementierung zweikomponentiger Hartree-Fock- und Dichtefunktionalmethoden

M. K. Armbruster
Institut für Nanotechnologie

September 2007

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7332

Entwicklung und Implementierung zweikomponentiger Hartree-Fock- und Dichtefunktionalmethoden

Markus Klaus Armbruster

Institut für Nanotechnologie

Von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2007

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-073320

Entwicklung und Implementierung zweikomponentiger Hartree-Fock- und Dichtefunktionalmethoden

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der
Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte

Dissertation

von

Diplom-Chemiker

Markus Klaus Armbruster

aus Bühl (Baden)

Dekan: Prof. Dr. H. Puchta
Referent: Prof. Dr. W. Klopper
Korreferent: Prof. Dr. R. Ahlrichs

Tag der mündlichen Prüfung: 26. April 2007

Entwicklung und Implementierung zweikomponentiger Hartree-Fock- und Dichtefunktionalmethoden

In der vorliegenden Arbeit wurde ein selbstkonsistentes Verfahren zur Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung entwickelt, in das Programmpaket TURBOMOLE implementiert und angewendet. Es umfasst Hartree-Fock- und Dichtefunktionalmethoden, die durch Verwendung der RI-Näherung für Coulomb- und Austauschoperatoren auf größere molekulare Systeme anwendbar sind. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung wurde zum einen durch die Verwendung von Pseudopotentialen für die schweren Hauptgruppenelemente der fünften und sechsten Periode und zum anderen auf Allelektronenniveau durch einen effektiven Einteilchenoperator ('AMFI'), der für die leichten bis mittelschweren Elemente der zweiten bis vierten Periode geeignet ist, in den Formalismus integriert. Es wurde festgestellt, dass die selbstkonsistente Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung bei Verwendung von Pseudopotentialen spezielle Anforderungen an die Basissätze stellt, insbesondere bezüglich der Flexibilität der inneren Schalen. Es wurden kleine Ergänzungen zu den herkömmlichen Basen entwickelt, mit deren Hilfe Basissatzfehler für zweikomponentige Rechnungen im Bereich derer von einkomponentigen Rechnungen liegen. Die erweiterten Basissätze besitzen damit für ein- und zweikomponentige Rechnungen die gleiche Qualität. Der Fokus der Anwendungen wurde auf Cluster der schweren Hauptgruppenelemente Thallium, Blei, Bismut und Polonium gelegt. Die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung liefert zum einen eine realistische Abschätzung der Bindungsenergien in kleinen bis mittelgroßen Clustern und zum anderen werden hochsymmetrische Strukturen, die auf einkomponentigem Niveau eine Jahn-Teller-Verzerrung zeigen würden, vielfach bevorzugt. Die hier implementierten Verfahren lassen sich auf Hartree-Fock-Niveau bzw. bei Verwendung von Hybridfunktionalen für mittelgroße Systeme mit großen Basissätzen einsetzen. Die Effizienz des zweikomponentigen DFT-Verfahrens mit reinen Dichtefunktionalen wurde an Nanopartikeln (ca. 2000 Basisfunktionen) demonstriert.

Development and implementation of two-component Hartree-Fock- and Density functional methods

In the present work a selfconsistent treatment of the spin-orbit interaction is developed in the program system TURBOMOLE implemented and adopted. The underlying formalism deals with two-component Hartree-Fock- and density functional methods including the 'resolution-of-the-identity'-approximation for the Coulomb- and exchange operators. The spin-orbit interaction is included via effective core potentials for the heavier p-elements and at the all-electron level with the effective spin-orbit operator AMFI for the lighter elements. It was discovered that the selfconsistent treatment of the spin-orbit interaction with effective core potentials has special requirements on the basis sets especially on the flexibility of the inner shells. With additions to the existing basis sets the basis set error for the two-component treatment is similar to the one-component approach. The enhanced basis sets have the same quality for one- and two-component calculations. The focus of

the applications was on clusters of the heavy main group elements thallium, lead, bismuth and polonium. The inclusion of the spin-orbit interaction gives a realistic estimation of the cohesive energy of the small and medium-sized clusters and highly symmetric structures which show at the one-component level Jahn-Teller distortions to be often preferred. The implemented two-component procedure on the Hartree-Fock-level or by application of hybrid density functionals can be applied for middle-sized systems with comparably large basis sets. The efficiency of the two-component DFT approach with pure density functionals is demonstrated for nanoparticles (ca. 2000 basis functions).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Relativistische Effekte in der Chemie und deren Beschreibung	3
2.1	Relativistische Effekte	3
2.2	Die Dirac-Gleichung	3
2.3	Zweikomponentige Quantenchemie	7
2.3.1	Mean-field Spin-Bahn-Operator	10
2.3.2	Relativistische Pseudopotentiale	12
3	Selbstkonsistente Methoden zur Erfassung der Spin-Bahn-Kopplung	15
3.1	Eigenschaften der Einteilchendichtematrix	16
3.1.1	Teilchenzahldichte und Spinvektordichte	17
3.2	Hartree-Fock-Theorie	20
3.3	Dichtefunktionaltheorie	22
3.3.1	Nichtrelativistische Theorie	22
3.3.2	Die zweikomponentigen Kohn-Sham-Gleichungen	24
3.3.3	Erweiterung der Austauschkorrelationsfunktionale	26
3.4	Allgemeine Form der zweikomponentigen Gleichungen	28
3.4.1	Geschlossenschalige Systeme	28
4	Implementierung	31
4.1	Entwicklung in einer finiten Basis	31
4.1.1	Hartree-Fock-Theorie	32
4.1.2	Dichtefunktionaltheorie	33
4.2	RI-Näherung	34
4.2.1	Die RI-J-Näherung	34
4.2.2	Die RI-K-Näherung	35
4.3	Programmstruktur	37
4.3.1	Berechnung des Austauschoperators	38
4.3.2	Erweiterung der Austauschkorrelationspotentiale	40
4.3.3	Überblick über die Programmstruktur	42
4.4	Basissätze	44
5	Anwendungen	49
5.1	Ionisierungsenergien der schweren p-Elemente	49
5.2	Homoatomare Cluster schwerer p-Elemente	52
5.2.1	Vorgehensweise	53
5.2.2	Dimere	53

Inhaltsverzeichnis

5.2.3	Trimere	56
5.2.4	Tetramere	57
5.2.5	Pentamere	59
5.2.6	Hexamere	61
5.2.7	13-atomige Cluster	63
5.2.8	Pb ₅₄	63
5.2.9	Bindungsenergien der stabilsten Isomere	65
5.2.10	Zusammenfassung	67
5.3	Paritätsverletzung	69
5.4	Allgemeine Hartree-Fock-Theorie	74
5.5	Rechenzeiten	77
6	Zusammenfassung	81
	Danksagung	87

1 Einleitung

Die Quantentheorie und die Relativitätstheorie stellen die zwei Eckpfeiler der modernen Physik dar. Als mikroskopische Teilchen unterliegen Atome und Moleküle der Quantentheorie. Der Einfluss der speziellen Relativitätstheorie auf die elektronische Struktur von Atomen, Molekülen und Clustern wurde jedoch erst spät erkannt [1–3]. Bei schweren Elementen, d.h. Elementen mit einer hohen Kernladungszahl, lässt sich der Einfluss der Relativitätstheorie nicht vernachlässigen. So kann die nichtrelativistische Quantentheorie beispielsweise nicht die Farbe des Goldes erklären, diese ist nur unter Berücksichtigung der relativistischen Beschreibung verständlich. Durch Einbeziehung der Relativitätstheorie ergeben sich in Atomen mit hoher Kernladungszahl aufgrund der in Kernnähe hohen Geschwindigkeiten der Elektronen Änderungen des Atomrumpfes: Die im Vergleich zur nichtrelativistischen Beschreibung modifizierte Abschirmung des Coulomb-Potentials des Kerns wirkt sich indirekt auf die Valenzschale und dadurch auf das chemische Verhalten des Atoms aus. Man beobachtet Kontraktion oder Expansion, sowie Stabilisierung oder Destabilisierung der chemischen Bindungen. Die Unterschiede zwischen der relativistischen Natur und der nichtrelativistischen Beschreibung werden als relativistische Effekte bezeichnet. Die genauesten Methoden zur Erfassung dieser Effekte basieren auf der Verallgemeinerung der Dirac-Theorie auf Mehrelektronensysteme [4]. Diese auf dem sogenannten Dirac-Coulomb-Breit-Hamilton-Operator basierenden vierkomponentigen Verfahren stellen die genauesten verfügbaren Modelle zur Beschreibung von Mehrelektronensystemen in der Chemie dar. Dieser Zugang ist formal gesehen einfach, jedoch in der Praxis rechentechnisch sehr aufwändig. Die vierkomponentigen Verfahren berücksichtigen die positronischen Freiheitsgrade, deren Einfluss auf die Energie und Struktur chemischer Verbindungen jedoch eine unbedeutende Rolle spielt. Durch Entkopplungstransformationen [4–6] der vierkomponentigen Theorie lassen sich variationell stabile zweikomponentige Hamilton-Operatoren konstruieren, die nur auf die elektronischen Einteilchenzustände wirken und die positronischen Zustände aus der Berechnung eliminieren. Die erfolgreichen Douglas-Kroll-Hess-(DKH) [5] und ZORA-Hamilton-Operatoren [7] gehören zu dieser Klasse von zweikomponentigen Formulierungen einer relativistischen Allelektronentheorie. Ein anderer Weg besteht darin, die relativistischen Effekte, die ihren Ursprung in Kernnähe haben, durch ein Pseudopotential zu modellieren [8]. Dieser Weg ist gerade für die Berechnung größerer Systeme, der effizienteste. Da sich die relativistischen Effekte in spinunabhängige, sogenannte skalare Effekte, und spinabhängige Effekte aufteilen lassen, wurden in den meisten quantenchemischen Programmen nur die relativ leicht zu implementierenden skalaren Effekte berücksichtigt. Dies wurde durch die Verwendung der skalaren Anteile der DKH- bzw. ZORA-Operatoren oder durch Verwendung skalarer Pseudopotentiale bewerkstelligt. Da die spinunabhängigen relativistischen Effekte keine Symmetriebrechung hervorrufen, lassen sie sich mit den bereits bestehenden einkomponentigen Verfahren sehr gut kombinieren. Die spinabhängigen Effekte, deren führende Ordnung die Spin-Bahn-Wechselwirkung darstellt, lassen sich vielfach in guter Näherung in erster Ordnung Störungstheorie erfassen. Bei den schweren Hauptgruppenelementen ist dies nicht mehr adäquat, die spinabhängigen

1 Einleitung

Effekte sind bereits sehr stark, und die effizienteste Methode ist die Berücksichtigung auf selbstkonsistentem Niveau. Dies erfordert im Vergleich zu den skalaren Effekten jedoch eine grundlegend andere Programmstruktur. In der Vergangenheit wurden mehrere Verfahren vorgestellt [9–14], die auf Allelektronenniveau oder durch Verwendung von Pseudopotentialen die spinabhängigen Effekte in selbstkonsistenten Verfahren berücksichtigen. Meist wurden die Methoden aufgrund des höheren Aufwands aber nur auf verhältnismäßig kleine molekulare Systeme mit wenigen Atomen angewendet.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung und Implementierung eines effizienten zweikomponentigen Verfahrens, das routinemäßig den Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die elektronische Struktur von molekularen Systemen in selbstkonsistenter Weise berücksichtigt. Durch die Kombination von Pseudopotentialen, die neben den skalaren auch die wichtigsten spinabhängigen relativistischen Effekte enthalten, und der 'Resolution-of-the-Identity'-Näherung [15, 16], welche die Untersuchung nanoskaliger Cluster [17] durch quantenchemische Methoden möglich macht, ermöglicht es dieses zweikomponentige Verfahren den Einfluss der spinabhängigen relativistischen Effekte auf größere Systeme zu studieren.

2 Relativistische Effekte in der Chemie und deren Beschreibung

2.1 Relativistische Effekte

Als relativistische Effekte bezeichnet man die Unterschiede zwischen der relativistischen und nichtrelativistischen Beschreibung eines Systems. Es sind demnach keine messbaren Eigenschaften. Betrachtet man die elektronische Struktur eines Atoms mit hoher Kernladungszahl, so ergeben sich folgende Unterschiede zum nichtrelativistischen Modell: Die s- und p-Orbitale sind energetisch abgesenkt und räumlich kontrahiert. Aufgrund der stärker abgeschirmten effektiven Kernladung durch die s- und p-Orbitale kommt es zu einer Destabilisierung und einer räumlichen Expansion der d- und f-Niveaus. Nicht nur die inneren s- und p-Orbitale sind davon betroffen: Da die s- und p-Orbitale der Valenzschale eine nichtverschwindende Wahrscheinlichkeit am Kern bzw. in Kernnähe besitzen und aufgrund der Orthogonalität dieser Orbitale mit den kernnahen Orbitalen, wird dieser Effekt auch in die Valenzschale transferiert. Die Änderungen der energetischen und räumlichen Lage der Orbitale werden als skalarrelativistische Effekte bezeichnet. In der relativistischen Beschreibung tritt ein weiteres Phänomen auf: Die in der nicht- bzw. skalarrelativistischen Betrachtungsweise entarteten p-, d- und f-Orbitale sind in charakteristischer Weise aufgespalten. Dies wird als Spin-Bahn-Kopplung bezeichnet. Durch die Spin-Bahn-Kopplung verändert sich die Schalenstruktur der schweren Atome deutlich, dies äußert sich beispielsweise in Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten.

Diese Phänomene lassen sich nicht mit der Schrödinger-Gleichung erfassen, man muss zu einer Theorie übergehen, die neben den Postulaten der Quantentheorie die der spezielle Relativitätstheorie erfüllt. Die zentrale Gleichung dieser Theorie ist die Dirac-Gleichung.

2.2 Die Dirac-Gleichung

Eine relativistische Wellengleichung muss neben den Postulaten der Quantentheorie auch die der spezielle Relativitätstheorie erfüllen. Die zwei grundlegenden Aussagen dieser von A. Einstein 1906 [18] entwickelten Theorie lauten:

- Die physikalischen Gesetze müssen in allen Inertialsystemen die gleiche Form besitzen. Als ein Inertialsystem bezeichnet man ein nicht beschleunigtes Bezugssystem, das sich gegenüber dem Fixsternhimmel gleichförmig und geradlinig bewegt.
- Alle inertialen Beobachter messen die gleiche Geschwindigkeit für das Licht. Die Lichtgeschwindigkeit ist konstant und unabhängig von der Bewegung der Quelle. Sie stellt die maximale Geschwindigkeit der Wirkungsausbreitung im Universum dar.

Physikalische Gesetze, die diese Postulate erfüllen, müssen invariant bezüglich einer Lorentz-Transformation sein. Diese Transformation verknüpft die einzelnen Inertialsysteme und er-

füllt die Konstanz der Lichtgeschwindigkeit in allen Inertialsystemen. Raum- und Zeitkoordinaten werden ineinander transformiert, man spricht daher von einer vierdimensionalen Raumzeit. Im Unterschied zur Newtonschen Physik treten Raum und Zeit nicht mehr getrennt voneinander auf. In einer quantenmechanischen Wellengleichung, die der speziellen Relativitätstheorie genügen soll, müssen die Raum- und Zeitkoordinaten daher in derselben Ordnung auftreten. In der Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

ist dies nicht der Fall: Die Ortsableitungen treten in zweiter Ordnung auf, während die Zeitableitung nur in erster Ordnung auftritt. Diese Gleichung erfüllt daher nicht die Forderungen der speziellen Relativitätstheorie und ist nicht invariant unter Lorentz-Transformationen.

Im Jahre 1928 entdeckte P. A. M. Dirac eine relativistisch invariante quantenmechanische Wellengleichung [19]. Diese beschreibt den Spin und den korrekten g-Faktor des Elektrons und liefert die Feinstruktur des Wasserstoffatoms. Darüber hinaus postulierte Dirac mit dieser Gleichung die Existenz von Antimaterie. In der Dirac-Gleichung treten die Orts- und Zeitableitungen in der gleichen Ordnung auf. Die Gleichung lautet für ein freies Teilchen:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_D(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = [-i\hbar c \vec{\alpha} \vec{\nabla} + \beta mc^2] \Psi_D(\mathbf{r}, t). \quad (2.2)$$

Die Operatoren α_j ($j = x, y, z$) und β sind 4×4 -Matrizen, die folgender Algebra gehorchen:

$$\begin{aligned} \{\alpha_j, \alpha_k\} &= \alpha_j \alpha_k + \alpha_k \alpha_j = 2\delta_{jk}, & (j, k = x, y, z) \\ \{\vec{\alpha}, \beta\} &= \vec{0}, \\ \alpha_j^2 &= \beta^2 = 1. \end{aligned} \quad (2.3)$$

In einer speziellen Darstellung dieser Matrizen, der sogenannten Standarddarstellung

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0_2 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0_2 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 1_2 & 0_2 \\ 0_2 & -1_2 \end{pmatrix}, \quad (2.4)$$

enthalten die Dirac-Matrizen die 2×2 -Pauli-Matrizen σ_j ($j = x, y, z$)

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (2.5)$$

und die Einheitsmatrix

$$\mathbf{1}_2 = \sigma_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

Aufgrund der vierdimensionalen Struktur der Dirac-Matrizen $\vec{\alpha}$ und β (2.4) stellt die Wellenfunktion $\Psi_D(\mathbf{r}, t)$ eine vierkomponentige Größe dar, einen sogenannten Dirac-Spinor

$$\Psi_D(\mathbf{x}, t) = \begin{pmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_2(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_3(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_4(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

Die Dirac-Gleichung (2.2) besteht demnach aus vier gekoppelten Differentialgleichungen erster Ordnung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}\Psi_1(t, \mathbf{r}) \\ \Psi_2(t, \mathbf{r}) \\ \Psi_3(t, \mathbf{r}) \\ \Psi_4(t, \mathbf{r})\end{pmatrix} = \begin{pmatrix} mc^2 & 0 & -i\hbar c\partial_z & -i\hbar c\partial_- \\ 0 & mc^2 & -i\hbar c\partial_+ & i\hbar c\partial_z \\ -i\hbar c\partial_z & -i\hbar c\partial_- & -mc^2 & 0 \\ -i\hbar c\partial_+ & i\hbar c\partial_z & 0 & -mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix}\Psi_1(t, \mathbf{r}) \\ \Psi_2(t, \mathbf{r}) \\ \Psi_3(t, \mathbf{r}) \\ \Psi_4(t, \mathbf{r})\end{pmatrix}, \quad (2.8)$$

mit

$$\partial_{\pm} = \partial_x \pm i\partial_y. \quad (2.9)$$

Die Dirac-Gleichung enthält durch die Algebra der Matrizen $\vec{\alpha}$ und β (2.3) den Spin des Teilchens automatisch. Das Spektrum umfasst einen positiven und negativen Energiebereich. Die Dirac-Gleichung beschreibt zwei Arten von Teilchen: Die Zustände im Unterraum positiver Energien beschreiben Elektronen und Zustände im Unterraum der negativen Energien lassen sich als positronische Zustände interpretieren. Die Dirac-Gleichung postuliert demnach für das Elektron ein Antiteilchen, das Positron, welches 1934 entdeckt wurde. Betrachtet man beide Zustandsräume getrennt, so lässt sich der Dirac-Spinor $\Psi_D(\mathbf{r}, t)$ (2.7) als eine Einteilchenwellenfunktion mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte für ein Elektron bzw. für ein Positron analog der nichtrelativistischen Theorie interpretieren. Für den gesamten Zustandsraum besitzt die Energie keine untere Grenze, wird jedoch der Unterraum der elektronischen Lösungen getrennt betrachtet, kann eine variationelle Minimierung durchgeführt werden. Treten Superpositionen von positiven und negativen Zuständen auf, so bricht das Einteilchenbild zusammen. Aufgrund der Äquivalenz von Masse und Energie

$$E = mc^2 \quad (2.10)$$

sind in einer relativistischen Theorie Erzeugungs- und Vernichtungsprozesse von Teilchen möglich. Anstelle der Teilchenzahlerhaltung wird die Ladung erhalten. Bei höheren Energien, die etwa in der Größenordnung der Ruheenergie des Teilchens liegen, oder falls ein Teilchen in einem Raumbereich stark lokalisiert wird, können sich Elektron-Positron-Paare bilden, die man mittels einer Quantenfeldtheorie interpretieren muss. Die Quantenelektrodynamik (QED) ist eine solche Quantenfeldtheorie, die eine Beschreibung aller elektromagnetischen Prozesse ermöglicht, indem sie die Dirac-Theorie mit dem quantisierten Strahlungsfeld vereinigt. Wechselwirkungen zwischen geladenen Teilchen werden in der QED durch Photonen, den Quanten des elektromagnetischen Feldes, vermittelt.

Für ein Elektron im Coulombpotential $V(r)$ lautet die stationäre Dirac-Gleichung

$$\hat{H}_D\Psi_D(\mathbf{x}) = [-i\hbar c\vec{\alpha}\vec{\nabla} + (\beta - \mathbf{1})mc^2 + V(r)]\Psi_D(\mathbf{x}) = E\Psi_D(\mathbf{x}), \quad (2.11)$$

wobei im Vergleich zu (2.2) die Energie um den Betrag der Ruheenergie mc^2 verschoben wurde, damit die relativistischen Lösungen mit den nichtrelativistischen Lösungen verglichen werden können. In Abbildung (2.1) sind die Energieeigenwerte der Gleichung gezeigt. Deutlich ist die Aufspaltung der p-, d- und f-Orbitale zu sehen. Unterhalb $-2mc^2$ sind die negativen Kontinuumszustände angedeutet.

In dem für die Quantenchemie interessanten Energiebereich, der deutlich unter der Ruheenergie des Elektrons liegt, und damit unter dem Energiebereich der Paarerzeugung, lässt sich die Dirac-Theorie als eine der Schrödinger-Theorie analogen Einteilchentheorie inter-

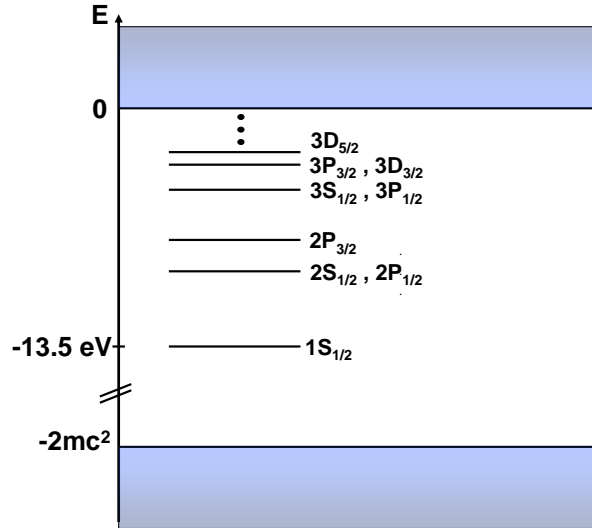


Abbildung 2.1: Das Spektrum des Dirac-Operators für das Wasserstoffatom mit den entsprechenden Bezeichnungen der Eigenwerte. Unterhalb $-2mc^2$ sind die negativen Kontinuumszustände angedeutet.

pretieren. Eine Verallgemeinerung auf wechselwirkende Mehrteilchensysteme ist, analog zur Schrödinger-Theorie, also auch bei der Dirac-Gleichung möglich, wenn man sich auf den für die Quantenchemie wichtigen Unterraum der elektronischen Zustände beschränkt. Diese Beschränkung, die auch als No-Pair-Näherung bezeichnet wird, da Elektron-Positron-Paare nicht berücksichtigt werden, ermöglicht variationelle Verfahren zur Berechnung von atomaren und molekularen Eigenschaften. Grundlage dieser Verfahren ist der Dirac-Coulomb-Breit-Hamilton-Operator [20], der in atomaren Einheiten

$$\hat{H}_{\text{DCB}} = \sum_k \left[-ic\vec{\alpha}\vec{\nabla}_k + (\beta - 1)mc^2 + V(r_k) \right] + \sum_{k<l} g(k, l) \quad (2.12)$$

lautet. Der Einteilchenanteil besteht aus dem Dirac-Operator im Feld der Kerne, beschrieben durch das externe Potential $V(r_k)$. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung lässt sich nicht geschlossen angeben, man verwendet die wichtigsten Beiträge, die Coulomb-Wechselwirkung und die Breit-Wechselwirkung [20]:

$$g(k, l) = \frac{1}{r_{kl}} + g_{\text{Breit}}(k, l). \quad (2.13)$$

Die Breit-Wechselwirkung $g_{\text{Breit}}(k, l)$

$$g_{\text{Breit}}(k, l) = g_{\text{mag}}(k, l) + g_{\text{Ret}}(k, l) \quad (2.14)$$

umfasst den magnetischen Beitrag zur Elektron-Elektron-Wechselwirkung

$$g_{\text{mag}}(k, l) = \frac{\vec{\alpha}_k \cdot \vec{\alpha}_l}{r_{kl}} \quad (2.15)$$

und die frequenzunabhängige Verzögerung der interelektronischen Wechselwirkung

$$g_{\text{Ret}}(k, l) = -\frac{1}{2} \left(\vec{\alpha}_k \cdot \vec{\nabla}_k \right) \left(\vec{\alpha}_l \cdot \vec{\nabla}_l \right) r_{kl}. \quad (2.16)$$

Der Dirac-Coulomb-Breit-Operator (2.12) lässt sich als Ausgangspunkt für das Dirac-Fock-Verfahren [21], eine Verallgemeinerung des Hartree-Fock-Verfahrens auf relativistische Systeme, anwenden. Ebenso ist der Operator (2.12) Ausgangspunkt für die relativistische Dichtefunktionaltheorie. Darüber hinaus wurden auch korrelierte vierkomponentige Verfahren wie MP2 oder Coupled Cluster entwickelt [4]. Diese Verfahren stellen eine hohe Anforderung an die verwendeten Basissätze und sind sehr aufwändig.

2.3 Zweikomponentige Quantenchemie

Die oben beschriebenen vierkomponentigen Methoden sind wie bereits angesprochen sehr zeit- und rechenintensiv und lassen sich für größere molekulare Systeme nicht anwenden. Man ist deshalb bestrebt, den für die Chemie relevanten elektronischen Anteil des Dirac-Operators von den positronischen Zuständen zu entkoppeln und das Problem auf eine rein zweikomponentige Theorie für relativistische Elektronen zu reduzieren. Diese Entkopplung funktioniert nur in einem Energiebereich, in dem die Teilchenerzeugungs- und Vernichtungsprozesse nicht auftreten. Hierfür wurden verschiedene Transformationsverfahren entwickelt: die bekanntesten sind die Foldy-Wouthuysen-Transformation [6] und die für die Quantenchemie attraktivere Douglas-Kroll-Transformation [5], die in jeder Ordnung variationell stabile Operatoren liefert. Ein Überblick über die verschiedenen Entkopplungstransformationen findet sich in [4].

Im Folgenden wird der Pauli-Hamilton-Operator mit den wichtigsten relativistischen Korrekturen aus der Dirac-Gleichung (2.11) abgeleitet. Verwendet man für den Dirac-Spinor $\Psi(\mathbf{x})$ (2.7) folgende Form

$$\Psi(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}) \\ \Psi_2(\mathbf{r}) \\ \Psi_3(\mathbf{r}) \\ \Psi_4(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi(\mathbf{x}) \\ \chi(\mathbf{x}) \end{pmatrix}, \quad (2.17)$$

wobei die Funktionen $\phi(\mathbf{x})$ und $\chi(\mathbf{x})$ zweikomponentige Spinoren sind

$$\phi(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{r}) \\ \phi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad \chi(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \chi_1(\mathbf{r}) \\ \chi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad (2.18)$$

so wird die Einteilchen-Dirac-Gleichung (2.11) für ein Elektron im Coulomb-Potential eines Atomkerns $V(r)$ in die Pauli-Form

$$\begin{pmatrix} V(r) & c\vec{\sigma}\vec{p} \\ c\vec{\sigma}\vec{p} & V(r) - 2mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi(\mathbf{x}) \\ \chi(\mathbf{x}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi(\mathbf{x}) \\ \chi(\mathbf{x}) \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

verwandelt. Diese Gleichung ist streng äquivalent mit folgendem gekoppelten Gleichungs-

system für die zweikomponentigen Spinoren $\phi(\mathbf{x})$ und $\chi(\mathbf{x})$ (2.18)

$$V(r)\phi(\mathbf{x}) + c\vec{\sigma}\vec{p}\chi(\mathbf{x}) = E\phi(\mathbf{x}), \quad (2.20)$$

$$c\vec{\sigma}\vec{p}\phi(\mathbf{x}) + [V(r) - 2mc^2]\chi(\mathbf{x}) = E\chi(\mathbf{x}). \quad (2.21)$$

Aus der zweiten Gleichung lässt sich die untere Komponente $\chi(\mathbf{x})$ extrahieren:

$$\chi(\mathbf{x}) = \left(\frac{1}{1 + \frac{E-V(r)}{2mc^2}} \right) \frac{\vec{\sigma}\vec{p}}{2mc} \phi(\mathbf{x}). \quad (2.22)$$

Im nichtrelativistischen Limes ($E - V \ll 2mc^2$) wird die Klammer in (2.22) zu eins und es gilt

$$\chi(\mathbf{x}) = \frac{\vec{\sigma}\vec{p}}{2mc} \phi(\mathbf{x}). \quad (2.23)$$

Setzt man klassisch für den Impuls des Teilchens $\vec{p} = m\vec{v}$, so sind die Spinorkomponenten $\phi(\mathbf{x})$ und $\chi(\mathbf{x})$ wie

$$\chi(\mathbf{x}) \approx \frac{v}{c} \phi(\mathbf{x}) \quad (2.24)$$

miteinander in Relation. Der obere Spinor $\phi(\mathbf{x})$ wird deshalb als große Komponente und der untere Spinor $\chi(\mathbf{x})$ als kleine Komponente bezeichnet. Diese Zuordnung gilt nur im nichtrelativistischen Grenzfall und für gebundene elektronische Zustände im Valenzbereich. Es gibt jedoch auch Situationen, in der die untere Komponente $\chi(\mathbf{x})$ die obere $\phi(\mathbf{x})$ überwiegt bzw. die gleiche Größenordnung besitzt, z.B. für positronische Zustände, ultrarelativistische Zustände oder für sehr kernnahe Bereiche. Setzt man (2.22) in die erste Gleichung (2.20) ein ergibt sich eine formal zweikomponentige Gleichung

$$\left[\frac{1}{2m} \vec{\sigma}\vec{p} \left(\frac{1}{1 + \frac{E-V(r)}{2mc^2}} \right) \vec{\sigma}\vec{p} + V(r) \right] \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{r}) \\ \phi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{r}) \\ \phi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad (2.25)$$

bei der jedoch die Energie E und das Potential $V(r)$ im Nenner des Hamilton-Operators auftreten. Im nichtrelativistischen Limes ($E - V \ll 2mc^2$) wird aus (2.25) die Schrödinger-Gleichung

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V(r) \right] \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{r}) \\ \phi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{r}) \\ \phi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (2.26)$$

Da $\phi(\mathbf{x})$ eine zweikomponentige Größe ist, und in der Schrödinger-Gleichung keine Kopplungen auftreten, handelt es sich hier um zwei nicht gekoppelte Gleichungen für die Spinorkomponenten. Entwickelt man den Klammersausdruck aus (2.22):

$$\left(\frac{1}{1 + \frac{E-V(r)}{2mc^2}} \right) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{E-V(r)}{2mc^2} \right)^n = 1 - \frac{E-V(r)}{2mc^2} + \left(\frac{E-V(r)}{2mc^2} \right)^2 + \dots \quad (2.27)$$

und nimmt nur Terme bis einschließlich erster Ordnung, so ergibt sich nach Renormierung der Wellenfunktion $\phi(\mathbf{x})$ folgende Gleichung:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V(r) - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta V + \frac{\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma}[(\nabla V) \times \vec{p}] \right] \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{r}) \\ \phi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{r}) \\ \phi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (2.28)$$

Diese Gleichung enthält die drei wichtigsten relativistischen Korrekturen zur Schrödinger-Gleichung: Die ersten beiden Korrekturen sind skalare Operatoren, der erste Term beschreibt die Korrektur zur nichtrelativistischen kinetischen Energie, auch als Masse-Geschwindigkeits-Beitrag bezeichnet

$$\hat{H}_{\text{mv}} = -\frac{p^4}{8m^3c^2}, \quad (2.29)$$

und der zweite Term beschreibt die Modifikation des elektrostatischen Potentials $V(r)$ durch den sogenannten Darwin-Term

$$\hat{H}_{\text{Darwin}} = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\Delta V(r). \quad (2.30)$$

Der dritte Beitrag in (2.28) stellt die Spin-Bahn-Wechselwirkung des Elektrons dar. Der Operator besitzt dieselbe Größenordnung ($\propto 1/c^2$) wie die skalaren Beiträge und hängt explizit vom Elektronenspin \vec{S} ab. Der Spin-Bahn-Operator nimmt für wasserstoffähnliche Systeme ($V(r) = -Z/r$) folgende Form an

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{SO}} &= \frac{\hbar}{4m^2c^2}\vec{\sigma}[(\nabla V(r)) \times \vec{p}] \\ &= \frac{1}{2m^2c^2}\vec{S} \cdot \vec{L} \frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \\ &= \frac{Z}{2m^2c^2r^3}\vec{S} \cdot \vec{L}, \end{aligned} \quad (2.31)$$

mit der Kernladungszahl Z und dem Drehimpulsoperator

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = -i\hbar(\vec{r} \times \vec{\nabla}) \quad (2.32)$$

des Elektrons bezüglich des Atomkerns. Wie aus (2.31) ersichtlich ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung sehr kurzreichweitig ($\propto 1/r^3$). Die Anwesenheit der Spin-Bahn-Kopplung im Hamilton-Operator (2.28) erzwingt als Wellenfunktion eine zweikomponentige komplexe Größe:

$$\phi(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{r}) \\ \phi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi^\alpha(\mathbf{r}) \\ \phi^\beta(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (2.33)$$

Betrachtet man nur die spinunabhängigen relativistischen Beiträge, so sind Bahn- und Spinzustandsraum entkoppelt, die Wellenfunktion des Elektrons ist dann ein einfaches Produkt aus einer Ortsfunktion $\phi(\mathbf{r})$ und einer Spinfunktion $\eta(s)$

$$\phi(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{r})\eta(s), \quad \eta(s) = \alpha(s), \beta(s) \quad (2.34)$$

und ist dadurch Eigenfunktion des Spinoperators \hat{S}_z

$$\hat{S}_z\phi(\mathbf{x}) = \pm \frac{\hbar}{2}\phi(\mathbf{x}). \quad (2.35)$$

Bei Anwesenheit des Spin-Bahn-Operators (2.31) wird diese Symmetrie gebrochen. Die Spin-Bahn-Kopplung hebt die Entartung der in nichtrelativistischen und skalarrelativistischen Formulierungen entarteten p-, d- und f-Niveaus auf. Die Aufspaltung der Valenz-

schale wächst proportional zum Quadrat der Kernladungszahl Z . Darüber hinaus erzwingt der Spin-Bahn-Operator eine Rotationsinvarianz des Hamilton-Operators (2.28) bezüglich des Bahn- und Spinzustandsraums.

Der Hamilton-Operator (2.28) ist aus verschiedenen Gründen nicht für variationelle Verfahren geeignet: Das negative Vorzeichen des Masse-Geschwindigkeit-Operators (2.29) führt für Zustände mit hohem Bahndrehimpuls zu einem stark attraktiven Beitrag, der zu einem variationellen Kollaps führt, der Darwin-Beitrag (2.30) führt für punktförmige Kerne zu Delta-Funktionen und der Spin-Bahn-Operator (2.31) ist nicht an eine untere Grenze gebunden. Diese Diskrepanz liegt an der Entwicklung (2.27), die für den Fall $V - E \gg 2mc^2$, der in Kernnähe auftritt, nicht mehr adäquat ist.

Die Spin-Bahn-Kopplung stellt die führende Ordnung in den spinabhängigen relativistischen Korrekturen dar.

2.3.1 Mean-field Spin-Bahn-Operator

Bei der Betrachtung von Mehrteilchensystemen besteht der vollständige Spin-Bahn-Operator des Systems nicht nur aus den im letzten Kapitel vorgestellten Einteilchenbeiträgen (2.31), die aus der Kopplung des Drehimpuls des Elektrons bezüglich dem Atomkern mit dem Elektronenspin resultiert, sondern noch aus interelektronischen Beiträgen. Wird der vierkomponentige Dirac-Coulomb-Breit-Hamilton-Operator (2.12) eines Vielelektronensystems mit Hilfe der Foldy-Wouthuysen-Transformation [6] zu der zweikomponentigen Form reduziert, kommt es zu folgendem, in atomaren Einheiten ausgedrückten Breit-Pauli-Operator

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{SO}} &= \sum_i \hat{h}_{\text{SO}}(i) + \sum_i \sum_{j \neq i} \hat{g}_{\text{SO}}(i, j) \\ &= \frac{1}{2mc^2} \sum_i \sum_A Z_A \frac{\vec{l}_{iA} \cdot \vec{s}_i}{r_{iA}^3} - \frac{1}{2mc^2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\vec{l}_{ij} \cdot (\vec{s}_i + 2\vec{s}_j)}{r_{ij}^3}. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Wobei \vec{l}_{iA} den Drehimpuls des i -ten Elektrons bezüglich des Atomkerns A

$$\vec{l}_{iA} = (\vec{r}_i - \vec{R}_A) \times \vec{p}_i \quad (2.37)$$

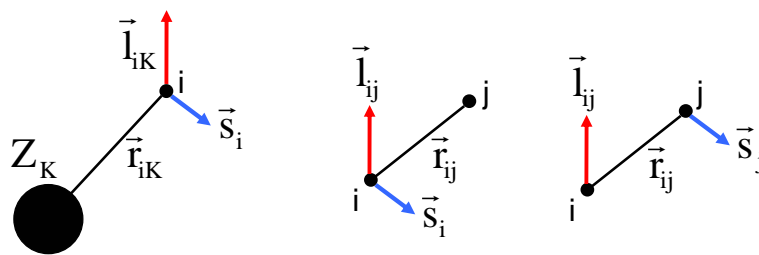


Abbildung 2.2: Die im Spin-Bahn-Operator (2.36) beschriebenen Spin-Bahn-Wechselwirkungen in einem Mehrelektronensystem. Das erste Bild stellt die Einteilchenwechselwirkung dar, das zweite Bild die 'spin-same-orbit'-Wechselwirkung und das dritte Bild zeigt die 'spin-other-orbit'-Beiträge.

beschreibt und \vec{l}_{ij} dem Drehimpuls des i -ten Elektrons bezüglich des j -ten Elektrons

$$\vec{l}_{ij} = (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \times \vec{p}_i. \quad (2.38)$$

Die Einteilchen- und Zweiteilchenbeiträge des Operators sind in Abbildung (2.2) schematisch dargestellt. Die Zweiteilchenbeiträge lassen sich in die sogenannten 'spin-same-orbit'- und 'spin-other-orbit'-Beiträge aufteilen. Die letztgenannten sind eine Auswirkung der Breit-Wechselwirkung (2.14). Aufgrund des negativen Vorzeichens der Zweiteilchenbeiträge (2.36) sorgen sie für eine Reduzierung der Einteilchen-Spin-Bahn-Kopplung. Für leichte Elemente sind beide Beiträge in derselben Größenordnung. Im Vergleich zu skalarelativistischen Effekten ist es daher wichtig, die Zweiteilchenbeiträge der Spin-Bahn-Kopplung zu berücksichtigen. Ebenso wie die Einteilchenbeiträge fallen die Zweiteilchenwechselwirkungen mit der dritten Potenz des Abstandes zwischen den Elektronen ab. Der Spin-Bahn-Operator (2.36) ist nicht für variationelle Verfahren geeignet, da Divergenzen auftreten. Entkoppelt man den Dirac-Coulomb-Breit-Hamilton-Operator (2.12) mittels der Foldy-Wouthuysen-Transformation [6] für ein freies Teilchen, lässt sich ein variationell stabiler Spin-Bahn-Operator extrahieren. Der sogenannte 'No-Pair'-Breit-Pauli-Operator besitzt folgende Struktur:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SO}^{\text{NP}} = & \sum_i \sum_A Z_A \left[\frac{A_i}{E_i + mc^2} \right] \frac{\vec{l}_{iA} \cdot \vec{s}_i}{r_{iA}^3} \left[\frac{A_i}{E_i + mc^2} \right] \\ & - \sum_i \sum_{j \neq i} \left[\frac{A_i A_j}{E_i + mc^2} \right] \frac{\vec{l}_{ij} \cdot (\vec{s}_i + 2\vec{s}_j)}{r_{ij}^3} \left[\frac{A_i A_j}{E_i + mc^2} \right] \end{aligned} \quad (2.39)$$

mit den kinematischen Faktoren

$$E_i = \sqrt{m^2 c^4 + p_i^2 c^2} \quad \text{und} \quad A_i = \sqrt{\frac{E_i + mc^2}{2E_i}}. \quad (2.40)$$

Der Operator (2.39) entspricht strukturell dem Operator (2.36), ist jedoch durch die kinematischen Faktoren E_i und A_i , welche die Singularitäten in $1/r_{iA}^3$ und $1/r_{ij}^3$ dämpfen, nach unten beschränkt. Durch den Mean-field-Ansatz von B. A. Hess et al. [22] lässt sich der 'No-Pair'-Spin-Bahn-Operator (2.39) in den folgenden effektiven Einteilchen-Spin-Bahn-Operator überführen:

$$\hat{H}_{SO}^{\text{MF}} = \sum_i \vec{\sigma} \vec{h}_{SO}^{\text{MF}}(i), \quad (2.41)$$

wobei der Operator $\vec{h}_{SO}^{\text{MF}}(i)$ [23] durch seine Matrixelemente definiert ist

$$\begin{aligned} \langle i | h_{SO}^{\text{MF}} | j \rangle_c = & \langle i | h_{SO}(1) | j \rangle_c + \frac{1}{2} \sum_M n_M \left[\langle iM | \hat{g}_{SO} | jM \rangle_c \right. \\ & \left. - \langle iM | \hat{g}_{SO} | Mj \rangle_c - \langle Mi | \hat{g}_{SO} | jM \rangle_c \right], \quad (c = x, y, z). \end{aligned} \quad (2.42)$$

Die Zweielektronen-Spin-Bahn-Wechselwirkung wird analog zur Elektron-Elektron-Wechselwirkung in der Hartree-Fock-Theorie durch ein mittleres Feld angenähert. Die Summation in (2.42) läuft über die Molekülorbitale M mit den Besetzungszahlen n_M . Aufgrund

der Kurzreichweitigkeit können die Spin-Bahn-Integrale (2.42) ohne signifikanten Verlust an Genauigkeit an den atomaren Zentren berechnet werden. Die Summation in (2.42) läuft dann über die besetzten Atomorbitale $M(l, m_l)$. Diese können durch die Kontraktionskoeffizienten des verwendeten Basissatzes definiert werden oder über eine atomare SCF-Rechnung. Das von B. Schimmelpfennig entwickelte Programm [24] zur Berechnung der Spin-Bahn-Integrale (2.42) an den atomaren Zentren wurde in der vorliegenden Arbeit in einen zweikomponentigen Formalismus integriert.

2.3.2 Relativistische Pseudopotentiale

Die Verwendung von Pseudopotentialen zur Modellierung der wichtigsten relativistischen Effekte bildet einen zentralen Punkt dieser Arbeit. Basierend auf der chemischen Erfahrung lässt sich ein Atom in einen Rumpf- und einen Valenzbereich aufteilen. Der Valenzbereich bestimmt die chemischen Eigenschaften des Atoms und verändert sich bei der Bildung von Molekülen. Der Rumpfbereich bleibt dabei in guter Näherung invariant. Diese kernnahen Elektronen können nun durch ein semilokales Potential ersetzt werden, das neben den Austausch- und Korrelationseffekten implizit auch die wichtigsten relativistischen Effekte, skalare- und spinabhängige, enthält. Dies hat unter anderem den Vorteil, dass sich der Rechenaufwand im Hartree-Fock- bzw. Kohn-Sham-Verfahren deutlich reduzieren lässt. Die in dieser Arbeit verwendeten energiekonsistenten Pseudopotentiale wurden mit Hilfe vierkomponentiger Multikonfigurations-Dirac-Fock-Verfahren angepasst [8]. Die Valenzelektronen werden durch folgenden formal nichtrelativistischen Hamilton-Operator beschrieben:

$$\hat{H}_v = \sum_i^{N_v} \left[-\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_A V_A^{\text{PP}}(r_{iA}) \right] + \sum_{i < j}^{N_v} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A^{\text{eff}} Z_B^{\text{eff}}}{R_{AB}}. \quad (2.43)$$

Hierbei ist $V_A^{\text{PP}}(r_{iA})$ das Pseudopotential am Atom A mit der effektiven Kernladung Z_A^{eff} . Die Anzahl der Valenzelektronen ist gleich

$$N_v = N - \sum_A (Z_A - Z_A^{\text{eff}}), \quad (2.44)$$

wobei N die Gesamtzahl der Elektronen im System ist und Z_A die Kernladungszahl des Atoms A. Das Pseudopotential wird angesetzt als

$$V_A^{\text{PP}}(r_{iA}) = -\frac{Z_A^{\text{eff}}}{r_{iA}} + \Delta V_A^{\text{PP}}(r_{iA}). \quad (2.45)$$

$\Delta V_A^{\text{PP}}(r_{iA})$ ist abhängig von der Drehimpulsquantenzahl l und lässt sich in einen skalarrelativistischen und Spin-Bahn-abhängigen Anteil aufteilen:

$$\Delta V_A^{\text{PP}}(r_{iA}) = \Delta V_{A,av}^{\text{PP}}(r_{iA}) + \Delta V_{A,SO}^{\text{PP}}(r_{iA}). \quad (2.46)$$

Der skalare Beitrag

$$\Delta V_{A,av}^{\text{PP}}(r_{iA}) = \sum_{l=0}^{L-1} \left[V_l^A(r_{iA}) - V_L^A(r_{iA}) \right] \hat{P}_l^A + V_L^A(r_{iA}) \quad (2.47)$$

enthält den Projektionsoperator

$$\hat{P}_l^A = \sum_{m=-l}^l |Alm_l\rangle\langle Alm_l| \quad (2.48)$$

auf die Kugelflächenfunktionen $|Alm_l\rangle$ am Kern A . L bezeichnet die maximale Drehimpulsquantenzahl des Pseudopotentials am Kern A . Der Spin-Bahn-Operator besitzt folgende Struktur

$$\Delta V_{A,\text{SO}}^{\text{PP}}(r_{iA}) = \vec{\sigma} \sum_{l=1}^{L-1} \frac{\Delta V_l^A(r_{iA})}{2l+1} \hat{P}_l^A \vec{L}_A \hat{P}_l^A, \quad (2.49)$$

mit

$$\Delta V_l^A(r_{iA}) = V_{l,l+1/2}^A(r_{iA}) - V_{l,l-1/2}^A(r_{iA}). \quad (2.50)$$

Für die Pseudopotentiale $V_l^A(r_{iA})$ wird meist folgender Ansatz gewählt

$$V_l^A(r_{iA}) = \sum_k C_{lk} r_{iA}^{n_{lk}^A} \exp(-\alpha_{lk}^A r_{iA}^2). \quad (2.51)$$

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Pseudopotentiale sind für selbstkonsistente Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung für schwere Elemente geeignet.

3 Selbstkonsistente Methoden zur Erfassung der Spin-Bahn-Kopplung

Um die Spin-Bahn-Kopplung auf die elektronische Struktur von Atomen, Molekülen und Clustern zu berücksichtigen, wurden in dieser Arbeit zwei verschiedene Wege gewählt. Zum einen wurden die skalaren Pseudopotentiale um ein Spin-Bahn-abhängiges Potential (2.49) erweitert, um den Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf die schweren Elemente des Periodensystems zu untersuchen, und zum anderen wurde für die leichteren Elemente der effektive mean-field Spin-Bahn-Operator (2.42) mit dem bereits bestehenden nichtrelativistischen Formalismus kombiniert. Der resultierende zweikomponentige Formalismus, der in diesem Kapitel vorgestellt wird, ist für beide Ansätze gleich und basiert auf folgendem allgemein spinabhängigen Hamilton-Operator, der in der Born-Oppenheimer-Näherung unter Verwendung atomarer Einheiten folgende Form besitzt:

$$\hat{H} = \sum_i \left[\hat{h}^0(i) + \vec{\sigma} \vec{h}_{\text{SO}}(i) \right] + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + V_{NN}. \quad (3.1)$$

Der Operator \hat{H} enthält im Vergleich zum nicht- bzw. skalarrelativistischen Fall den effektiven Spin-Bahn-Operator $\vec{\sigma} \vec{h}_{\text{SO}}$. Dieser entspricht bei der Verwendung der Pseudopotentiale Gl. (2.49) und im Allelektronenansatz Gl. (2.42). Der spinfreie Einteilchenoperator \hat{h}^0 enthält im Falle des Allelektronenansatzes die kinetische Energie und potentielle Energie der Elektronen im Feld der Kerne

$$\hat{h}^0(i) = -\frac{\Delta_i}{2} - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (3.2)$$

und im ECP-Ansatz (2.47)

$$\hat{h}^0(i) = -\frac{\Delta_i}{2} + \sum_A^M \left[-\frac{Z_A^{\text{eff}}}{r_{iA}} + \Delta V_{A,av}^{\text{PP}}(r_{iA}) \right] \quad (3.3)$$

die kinetische Energie der Elektronen im skalaren Pseudopotential $\Delta V_{A,av}^{\text{PP}}(r_{iA})$. V_{NN} ist die Kern-Kern-Abstoßung, die für den Allelektronenansatz

$$V_{NN} = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (3.4)$$

lautet, und bei Verwendung der Pseudopotentiale die Abstoßung der effektiven Kernladungen Z_A^{eff} beschreibt:

$$V_{NN} = \sum_{A < B} \frac{Z_A^{\text{eff}} Z_B^{\text{eff}}}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}. \quad (3.5)$$

3.1 Eigenschaften der Einteilchendichtematrix

Die Grundzustandsenergie des durch den im letzten Abschnitt vorgestellten Hamilton-Operator \hat{H} (3.1) charakterisierten Mehrelektronensystems wird vollständig durch die exakte Vielteilchenwellenfunktion $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ bestimmt. Der Vektor \mathbf{x} enthält neben dem Ortsvektor \mathbf{r} die Spinvariable s . Die Grundzustandswellenfunktion hängt demnach von $4N$ Variablen ab. Da im Hamilton-Operator (3.1) jedoch nur maximal Zweiteilchenwechselwirkungen auftreten, lassen sich reduzierte Dichtematrizen [25] definieren, die eine stark reduzierte Dimensionalität im Vergleich zur Vielteilchenwellenfunktion $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ aufweisen. Zur Beschreibung eines Vielteilchensystems sind keine Funktionen von $4N$ -Variablen notwendig, sondern maximal Funktionen von 16 Variablen. Die Einteilchendichtematrix Γ_1 ist wie folgt definiert:

$$\Gamma_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) = N \int \dots \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (3.6)$$

Für $\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1$ gibt sie die Wahrscheinlichkeitsdichte an, ein Elektron mit definiertem Spin am Punkt \mathbf{x}_1 zu finden. Die Integration über den Spin ergibt die Elektronendichte bzw. die Teilchenzahldichte:

$$n(\mathbf{r}_1) = \int \Gamma_1(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_1, s_1) ds_1. \quad (3.7)$$

Die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronen simultan an den Punkten \mathbf{x}_1 und \mathbf{x}_2 zu finden, gibt die Dichtematrix zweiter Ordnung an:

$$\Gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (3.8)$$

Die Zweiteilchendichtematrix Γ_2 enthält die Information über das korrelierte Verhalten zweier Elektronen. Die Energie des Mehrelektronensystems ergibt sich nun zu

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \int_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1} [\hat{h}^0(1) + \vec{\sigma} \vec{h}_{\text{SO}}(1)] \Gamma_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}_1 + \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \Gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Die Grundzustandsenergie E (3.9) ist demnach ein Funktional der Ein- (3.6) und Zweiteilchendichtematrix (3.8). In der Hartree-Fock-Näherung wird die exakte Vielteilchenwellenfunktion $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ durch eine Slaterdeterminante Φ_{SD} approximiert, die aus Einteilchenfunktionen $\psi_k(\mathbf{x})$, den sogenannten Molekülorbitalen, aufgebaut ist. Für diese Eindeterminantenwellenfunktion folgt eine einfache Form für die Einteilchendichtematrix

$$\Gamma_1^{\Phi_{\text{SD}}}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_k^N \psi_k(\mathbf{x}) \psi_k^\dagger(\mathbf{x}'). \quad (3.10)$$

Die Zweiteilchendichtematrix $\Gamma_2^{\Phi_{\text{SD}}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2)$ wird in diesem Fall vollständig von der Einteilchendichtematrix $\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ bestimmt:

$$\Gamma_2^{\Phi_{\text{SD}}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = \frac{1}{2} \left[\gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_1) \gamma(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}'_2) - \gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}'_2) \gamma(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}'_1) \right]. \quad (3.11)$$

Die Hartree-Fock-Energie ist demnach ausschließlich ein Funktional der Einteilchendichtematrix $\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$:

$$E_{\text{HF}} = \langle \Phi_{\text{SD}} | \hat{H} | \Phi_{\text{SD}} \rangle = E_{\text{HF}}[\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}')]. \quad (3.12)$$

Die Form der Dichtematrix $\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ im Spinzustandsraum bestimmt die effektiven Einteilchengleichungen, die Hartree-Fock-Gleichungen zur Bestimmung der optimalen Molekülspinoren. In der Dichtefunktionaltheorie lässt sich aufgrund der Hohenberg-Kohn-Theoreme [26] die exakte Energie eines Vielteilchensystem ausschließlich mit der Teilchenzahldichte $n(\mathbf{r})$ (3.7) beschreiben:

$$E = E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + \int n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3r + V_{ee}[n(\mathbf{r})]. \quad (3.13)$$

Die exakte Form des Energiefunktionals $E[n(\mathbf{r})]$ ist jedoch unbekannt. Mithilfe des Kohn-Sham-Verfahrens [27] wird das Vielteilchenproblem exakt auf ein effektives Einteilchenproblem abgebildet. Dieses Auxiliarsystem aus N nichtwechselwirkenden Elektronen wird durch eine Eindeterminantenwellenfunktion Φ_{SD} beschrieben. Ähnlich wie im Hartree-Fock-Verfahren bestimmt die Struktur von $\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ die Struktur der Kohn-Sham-Gleichungen.

Im weiteren Verlauf wird daher näher auf die Eigenschaften der Dichtematrix $\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ im gesamten Zustandsraum, der sich aus dem Orts- und Spinzustandsraum der Elektronen zusammensetzt, eingegangen.

3.1.1 Teilchenzahldichte und Spinvektordichte

Aufgrund der Kopplung der Spin- und Bahnfreiheitsgrade ist der Zustandsraum eines Elektrons ein Tensorprodukt aus Bahnzustandsraum und Spinzustandsraum. Die Einteilchenwellenfunktionen $\psi_k(\mathbf{x})$ sind nun zweikomponentige komplexe Größen:

$$\psi_k(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \psi_k^\alpha(\mathbf{r}) \\ \psi_k^\beta(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \text{Re} \begin{pmatrix} \psi_k^\alpha(\mathbf{r}) \\ \psi_k^\beta(\mathbf{r}) \end{pmatrix} + i \text{Im} \begin{pmatrix} \psi_k^\alpha(\mathbf{r}) \\ \psi_k^\beta(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

Setzt man die zweikomponentigen Molekülspinoren $\psi_k(\mathbf{x})$ (3.14) in Gleichung (3.10) so ergibt sich

$$\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \begin{pmatrix} \gamma^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & \gamma^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ \gamma^{\beta\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & \gamma^{\beta\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{pmatrix}, \quad (3.15)$$

mit den spinabhängigen Anteilen

$$\gamma^{\tau\tau'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_k^N \psi_k^\tau(\mathbf{r}) \psi_k^{\tau'*}(\mathbf{r}'), \quad (\tau, \tau' = \alpha, \beta). \quad (3.16)$$

Durch Spurbildung der Fock-Dirac-Dichtematrix (3.15) im Spinzustandsraum lässt sich die Teilchenzahldichtematrix $n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ extrahieren:

$$n(\mathbf{r}, \mathbf{r}') := \text{Sp}[\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}')] = \gamma^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \gamma^{\beta\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (3.17)$$

Im Hinblick auf die Implementierung ist es sinnvoll, $n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ nach Realteil

$$\operatorname{Re}\{n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\} = \sum_{\tau}^{\alpha, \beta} \sum_k^N \left[\operatorname{Re}\{\psi_k^{\tau}(\mathbf{r})\} \operatorname{Re}\{\psi_k^{\tau}(\mathbf{r}')\} + \operatorname{Im}\{\psi_k^{\tau}(\mathbf{r})\} \operatorname{Im}\{\psi_k^{\tau}(\mathbf{r}')\} \right] \quad (3.18)$$

und Imaginärteil

$$\operatorname{Im}\{n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\} = \sum_{\tau}^{\alpha, \beta} \sum_k^N \left[\operatorname{Im}\{\psi_k^{\tau}(\mathbf{r})\} \operatorname{Re}\{\psi_k^{\tau}(\mathbf{r}')\} - \operatorname{Re}\{\psi_k^{\tau}(\mathbf{r})\} \operatorname{Im}\{\psi_k^{\tau}(\mathbf{r}')\} \right] \quad (3.19)$$

aufzuschlüsseln. Wie ersichtlich wird $n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (3.17) für $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$ eine rein reelle Größe, deren Integration die Teilchenzahl liefert:

$$\int n(\mathbf{r}) d^3r = N. \quad (3.20)$$

Der Imaginärteil der Teilchenzahldichtematrix ist mit der Orbitalstromdichte des Systems verknüpft

$$\vec{j}_{\text{orb}}(\mathbf{r}) = \vec{\nabla} \left[\operatorname{Im}\{n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\} \right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}}. \quad (3.21)$$

Die Spinvektordichte $\vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ lässt sich aus der Spur im Spinzustandsraum des Matrixprodukts der Pauli-Matrizen σ_j ($j = x, y, z$) (2.5) mit der Dichtematrix (3.15) erhalten

$$\vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') := \operatorname{Sp}[\vec{\sigma} \gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}')] = \begin{pmatrix} \gamma^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \gamma^{\beta\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ i[\gamma^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \gamma^{\beta\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] \\ \gamma^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \gamma^{\beta\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ m_y(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ m_z(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{pmatrix}. \quad (3.22)$$

Der symmetrische Anteil der Spinvektordichte ($\mathbf{r}' = \mathbf{r}$) ist reell und ergibt durch Integration den Spinerwartungswert:

$$\frac{1}{2} \int \vec{m}(\mathbf{r}) d^3r = \langle \vec{S} \rangle. \quad (3.23)$$

Aufgrund des Spin-Bahn-Operators vertauscht der Spinoperator

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i \quad (3.24)$$

nicht mit dem Hamilton-Operator (\hat{H}) (3.1) und ist daher, anders als im nicht- bzw. skalarrelativistischen Fall, keine Erhaltungsgröße. Die Spinvektordichte $\vec{m}(\mathbf{r})$ (3.22) ist in Betrag und Richtung variabel. Die Rotation der symmetrischen Spinvektordichte $\vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \vec{m}(\mathbf{r})$ ergibt die Spinstromdichte $\vec{j}_S(\mathbf{r})$:

$$\vec{j}_S(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \vec{\nabla} \times \vec{m}(\mathbf{r}). \quad (3.25)$$

In offenschaligen Molekülen tritt eine Gesamtstromdichte auf, die sich aus einem Orbitalanteil- und einem Spinanteil zusammensetzt

$$\vec{j}_{\text{total}}(\mathbf{r}) = \vec{j}_{\text{orb}}(\mathbf{r}) + \vec{j}_S(\mathbf{r}). \quad (3.26)$$

Die Fock-Dirac-Dichtematrix $\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ (3.15) lässt sich nun mit Hilfe der Teilchenzahldichte $n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (3.18), der Spinvektordichte $\vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (3.22), den Pauli-Matrizen $\vec{\sigma}$ (2.5) und der Einheitsmatrix σ_0 (2.6) wie folgt schreiben:

$$\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{2}[\sigma_0 n(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \vec{\sigma} \vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]. \quad (3.27)$$

Sie besteht demnach aus einem spinunabhängigen Anteil $\sigma_0 n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ und einem spinabhängigen Anteil $\vec{\sigma} \vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Im Hinblick auf die Erweiterung der Austauschkorrelationsfunktionale (siehe Kapitel (3.3.3) und (4.3.2)) sind die Eigenwerte der symmetrischen Dichtematrix $\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}) = \gamma(\mathbf{x})$ im Spinzustandsraum

$$\begin{aligned} \rho_{\pm}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \left[n(\mathbf{r}) \pm \sqrt{m_x^2(\mathbf{r}) + m_y^2(\mathbf{r}) + m_z^2(\mathbf{r})} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[n(\mathbf{r}) \pm |\vec{m}(\mathbf{r})| \right], \end{aligned} \quad (3.28)$$

von Bedeutung, die sich aus der symmetrischen Teilchenzahldichte $n(\mathbf{r})$ (3.17) und dem Betrag der Spinvektordichte $|\vec{m}(\mathbf{r})|$

$$|\vec{m}(\mathbf{r})| = m(\mathbf{r}) = \sqrt{m_x^2(\mathbf{r}) + m_y^2(\mathbf{r}) + m_z^2(\mathbf{r})} \quad (3.29)$$

zusammensetzen. In der nicht- bzw. skalarrelativistischen Betrachtungsweise arbeitet man mit reellen Molekülorbitalen, die Eigenfunktion zum Spinoperator in z-Richtung sind. Die Molekülspinoren sind dann reine α - und β -Spinoren

$$\psi_k(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \psi_k^{\alpha}(\mathbf{r}) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \psi_l(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_l^{\beta}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (3.30)$$

Die Fock-Dirac-Dichtematrix (3.15) wird dann zu einer blockdiagonalen Matrix im Spinzustandsraum:

$$\gamma_{\text{nr}}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_k^{N_{\alpha}} \psi_k(\mathbf{x}) \psi_k^{\dagger}(\mathbf{x}') + \sum_l^{N_{\beta}} \psi_l(\mathbf{x}) \psi_l^{\dagger}(\mathbf{x}') = \begin{pmatrix} \gamma_{\text{nr}}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & 0 \\ 0 & \gamma_{\text{nr}}^{\beta\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{pmatrix}. \quad (3.31)$$

Die Summationen in (3.31) läuft jeweils über die besetzten α - und β -Spinoren. Bei offenschaligen Systemen sind dann nur zwei Größen von Bedeutung, nämlich die reelle Teilchenzahldichtematrix

$$n_{\text{nr}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \text{Sp}[\gamma_{\text{nr}}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')] = \gamma_{\text{nr}}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \gamma_{\text{nr}}^{\beta\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (3.32)$$

und die Spindichte in z-Richtung

$$m_{z,\text{nr}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \text{Sp}[\sigma_z \gamma_{\text{nr}}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')] = \gamma_{\text{nr}}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \gamma_{\text{nr}}^{\beta\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (3.33)$$

Im Fall von geschlossenschaligen Systemen verschwindet die Spindichtematrix $m_{z,\text{nr}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ und es tritt nur noch die Teilchenzahldichtematrix $n_{\text{nr}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (3.32) auf.

3.2 Hartree-Fock-Theorie

Wie bereits in Abschnitt 3.1 erwähnt, wird in der Hartree-Fock-Näherung die exakte Vielteilchenwellenfunktion $\Psi(1, 2, \dots, N)$ durch die einfachst mögliche, dem Pauli-Prinzip gehorchende Wellenfunktion approximiert, die Slater-Determinante:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) \approx \Phi_{\text{SD}}(1, 2, \dots, N). \quad (3.34)$$

Die Determinantenwellenfunktion $\Phi_{\text{SD}}(1, 2, \dots, N)$ ist aus den zweikomponentigen Molekülspinoren $\psi_k(\mathbf{x})$ (3.14) aufgebaut

$$\Phi_{\text{SD}}(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{vmatrix} \psi_1^\alpha(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \\ \psi_2^\alpha(\mathbf{r}_2) \\ \psi_2^\beta(\mathbf{r}_2) \\ \dots \\ \psi_N^\alpha(\mathbf{r}_N) \\ \psi_N^\beta(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (3.35)$$

Da es sich hier um ein antisymmetrisiertes Tensorprodukt aus N zweikomponentigen Molekülspinoren $\psi_k(\mathbf{x})$ handelt, stellt $\Phi_{\text{SD}}(1, 2, \dots, N)$ selbst einen 2^N -dimensionalen Spinor dar. Der Erwartungswert des quasirelativistischen Hamilton-Operators \hat{H} (3.1) mit der Slater-Determinante $\Phi_{\text{SD}}(1, 2, \dots, N)$ (3.35) ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} E[\Phi_{\text{SD}}] &= \langle \Phi_{\text{SD}} | \hat{H} | \Phi_{\text{SD}} \rangle \\ &= \sum_k^N \int \psi_k^\dagger(\mathbf{x}) \left\{ \sigma_0 \hat{h}^0 + \vec{\sigma} \vec{h}_{\text{SO}} \right\} \psi_k(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_k^N \int \int \psi_k^\dagger(\mathbf{x}) \left\{ \frac{\text{Sp}[\gamma(\mathbf{x}')]]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right\} \psi_k(\mathbf{x}) d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_k^N \int \int \psi_k^\dagger(\mathbf{x}) \left\{ \frac{\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right\} \psi_k(\mathbf{x}') d\mathbf{x} d\mathbf{x}'. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Die Hartree-Fock-Energie ist somit ein Funktional der Einteilchendichtematrix (3.15). Weiter lässt sich der Erwartungswert $E[\Phi_{\text{SD}}]$ mit Hilfe der Teilchenzahldichte $n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (3.17) und Spinvektordichte $\vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (3.22) umschreiben:

$$\begin{aligned} E[n(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] &= \int d^3r \left[\hat{h}^0 n(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} + \int d^3r \left[\vec{h}_{\text{SO}} \cdot \vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \\ &\quad - \frac{1}{4} \left[\int \int \frac{n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')n(\mathbf{r}', \mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int \int \frac{\vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\vec{m}(\mathbf{r}', \mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \right]. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Der erste Term in Gl. (3.37) repräsentiert die kinetische Energie und die Energie der Elektronen im skalarrelativistischen Pseudopotential, bzw. im Allelektronenansatz die nicht-relativistische Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kerngerüst. Der zweite Term in Gl. (3.37) stellt den Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung zur Gesamtenergie dar. Offensichtlich koppelt der in \vec{h}_{SO} enthaltene Drehimpuls an die Spinvektordichte $\vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (3.22). Die

weiteren Beiträge sind zum einen die Coulombenergie

$$E_J[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r', \quad (3.38)$$

und die Austauschenergie

$$E_X[n, \vec{m}] = -\frac{1}{4} \left[\int \int \frac{n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')n(\mathbf{r}', \mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int \int \frac{\vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\vec{m}(\mathbf{r}', \mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \right]. \quad (3.39)$$

Die Hartree-Fock-Gleichungen werden durch Variation des Energiefunktionals $E[\Phi_{\text{SD}}]$ (3.36) bezüglich der Einteilchenspinoren $\psi_k(\mathbf{x})$ (3.14) unter Berücksichtigung der Orthonormalitätsbedingung

$$\int \psi_k^\dagger(\mathbf{x})\psi_l(\mathbf{x})d^3r = \sum_\tau \int \psi_k^{\tau*}(\mathbf{r})\psi_l^\tau(\mathbf{r})d^3r = \delta_{kl}, \quad (\tau = \alpha, \beta) \quad (3.40)$$

erhalten:

$$\left[\sigma_0 \hat{h}^0 + \vec{\sigma} \vec{h}_{\text{SO}} + \sigma_0 \int \frac{\text{Sp}[\gamma(\mathbf{x}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{x}' \right] \psi_k(\mathbf{x}) - \int \frac{\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_k(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{x}). \quad (3.41)$$

Die Hartree-Fock-Gleichungen sind effektive Einteilchengleichungen zur Bestimmung der optimalen Molekülspinoren $\psi_k(\mathbf{x})$ (3.14). Der Fock-Operator

$$\hat{F} = \sigma_0 \hat{h}^0 + \vec{\sigma} \vec{h}_{\text{SO}} + \hat{J}[\text{Sp}[\gamma(\mathbf{x}')]] - \hat{K}[\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}')] \quad (3.42)$$

enthält die skalarrelativistischen bzw. nichtrelativistischen Einteilchenbeiträge \hat{h}^0 und die effektive Spin-Bahn-Kopplung $\vec{\sigma} \vec{h}_{\text{SO}}$, sowie das Hartree-Fock-Potential, dass sich aus dem Coulombpotential

$$\hat{J}[n] = \sigma_0 \int \frac{\text{Sp}[\gamma(\mathbf{x}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' = \sigma_0 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' = \begin{pmatrix} \hat{J} & 0 \\ 0 & \hat{J} \end{pmatrix}, \quad (3.43)$$

welches ein Funktional der symmetrischen Teilchenzahldichte $n(\mathbf{r})$ (3.18) und daher ein reeller und spinblockdiagonaler Operator ist, und dem Austauschoperator

$$\begin{aligned} \hat{K}[\gamma]\psi_j(\mathbf{x}) &= \int \frac{\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{x}') d^3r' \\ &= \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \begin{pmatrix} \gamma^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & \gamma^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ \gamma^{\beta\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') & \gamma^{\beta\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_j^\alpha(\mathbf{r}') \\ \psi_j^\beta(\mathbf{r}') \end{pmatrix} d^3r' \\ &= \begin{pmatrix} \hat{K}^{\alpha\alpha} & \hat{K}^{\alpha\beta} \\ \hat{K}^{\beta\alpha} & \hat{K}^{\beta\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_j^\alpha(\mathbf{r}) \\ \psi_j^\beta(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.44)$$

zusammensetzt. Im Operator $\hat{K}[\gamma]$ (3.44) tritt die gesamte Fock-Dirac-Dichtematrix (3.15) auf. Der Austauschoperator ist daher komplex und koppelt die beiden Komponenten des Molekülspinors $\psi_k(\mathbf{x})$ (3.14). Alternativ lässt sich der Austauschoperator mit Hilfe von (3.27) auch als Funktional der Teilchenzahldichtematrix $n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (3.17) und der Spinvek-

tordichtematrix $\vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (3.22) schreiben:

$$\hat{K}[n, \vec{m}]\psi_j(\mathbf{x}) = -\frac{1}{2} \left[\sigma_0 \int \frac{n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' + \int \frac{\vec{\sigma} \vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' \right]. \quad (3.45)$$

Beide Formulierungen des Austauschoperators führen zu unterschiedlichen Implementierungen (siehe Kapitel (4.1.1)). Der Fockoperator (3.42) ist nun unter Berücksichtigung von (3.43) und (3.44) ein komplexer zweikomponentiger Matrixoperator:

$$\hat{F} = \begin{pmatrix} \hat{h}^0 + h_{\text{SO}}^z & \hat{h}_{\text{SO}}^x - ih_{\text{SO}}^y \\ \hat{h}_{\text{SO}}^x + ih_{\text{SO}}^y & \hat{h}^0 - h_{\text{SO}}^z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \hat{J} - \hat{K}^{\alpha\alpha} & -\hat{K}^{\alpha\beta} \\ -\hat{K}^{\beta\alpha} & \hat{J} - \hat{K}^{\beta\beta} \end{pmatrix}. \quad (3.46)$$

Bei den Hartree-Fock-Gleichungen (3.41) handelt es sich, im Vergleich zu den Restricted- und Unrestricted- Hartree-Fock-Gleichungen, um komplexe zweikomponentige Gleichungen. Da das Coulomb- (3.43) und Austauschpotential (3.44) die Einteilchenspinoren $\psi_k(\mathbf{x})$ (3.14) enthalten, sind die Hartree-Fock-Gleichungen nichtlinear und müssen iterativ gelöst werden (SCF-Verfahren).

3.3 Dichtefunktionaltheorie

In der zweikomponentigen Hartree-Fock-Theorie sind die Teilchenzahldichte $n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (3.17) und die Spinvektordichte $\vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (3.22) die zwei zentralen Größen. Sie sind mit der Teilchenzahl und mit dem Spinerwartungswert verknüpft und aus ihnen folgt direkt die Struktur der zweikomponentigen effektiven Einteilchengleichungen. In der Dichtefunktionaltheorie wird basierend auf den Theoremen von Hohenberg und Kohn [26] die symmetrische Teilchenzahldichte $n(\mathbf{r})$ (3.17) und die Spinvektordichte $\vec{m}(\mathbf{r})$ (3.22) im Mittelpunkt stehen.

3.3.1 Nichtrelativistische Theorie

Nach den Theoremen von Hohenberg und Kohn [26] lässt sich die Energie eines wechselwirkenden Vielelektronensystems ausschließlich mit der Einteilchendichte $n_{\text{nr}}(\mathbf{r})$ (3.32) beschreiben, d.h. die Energie des Systems ist ein Funktional der Teilchenzahldichte $n_{\text{nr}}(\mathbf{r})$:

$$E = E[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})] = T[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})] + \int v_{\text{ext}} n_{\text{nr}}(\mathbf{r}) d^3r + V_{\text{ee}}[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})]. \quad (3.47)$$

Das externe Potential wird durch das starre Kerngerüst erzeugt. Leider ist nicht bekannt welche Form die Funktionale der kinetischen Energie $T[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})]$ und der Elektronen-Wechselwirkungsenergie $V_{\text{ee}}[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})]$ besitzen. Um den größten Beitrag zur Gesamtenergie, die kinetischen Energie $T[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})]$, zu berechnen, wurde von Kohn und Sham ein Auxiliarsystem aus N nichtwechselwirkenden Elektronen eingeführt, dessen Teilchenzahldichte der Dichte des wechselwirkenden Systems gleicht [27]. Die exakte Wellenfunktion dieser N nichtwechselwirkenden Elektronen ist eine Slater-Determinante Φ_{SD} . Die Energie des wechselwirkenden Vielteilchensystems ergibt sich mit Hilfe des Kohn-Sham-Systems zu:

$$E[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})] = T_{\text{KS}}[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})] + \int v_{\text{ext}} n_{\text{nr}}(\mathbf{r}) d^3r + E_{\text{J}}[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})] + E_{\text{XC}}[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})]. \quad (3.48)$$

Die kinetische Energie des Kohn-Sham-Systems erhält man nun als

$$T_{\text{KS}}[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})] = \sum_k^N \int \psi_k^\dagger(\mathbf{r}) \left(-\frac{\Delta}{2} \right) \psi_k(\mathbf{r}) d^3r. \quad (3.49)$$

Die Coulombenergie

$$E_{\text{J}}[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})] = \int \int \frac{n_{\text{nr}}(\mathbf{r})n_{\text{nr}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (3.50)$$

entspricht der klassischen Wechselwirkungen zweier Ladungsverteilungen. In der Austauschkorrelationsenergie $E_{\text{XC}}[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})]$ sind alle unbekanntenen Terme zusammengefasst:

$$E_{\text{XC}}[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})] = T[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})] - T_{\text{KS}}[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})] + V_{\text{ee}}[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})] - E_{\text{J}}[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})]. \quad (3.51)$$

Das Funktional enthält neben der Korrektur zur kinetischen Energie alle nichtklassischen Beiträge zur Elektron-Elektron-Wechselwirkung sowie die Korrektur zur Selbstwechselwirkung, die durch die Coulombenergie $E_{\text{J}}[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})]$ entsteht. Wird nun (3.48) nach den EinTeilchenwellenfunktionen $\psi_k(\mathbf{r})$ minimiert, so werden die nichtrelativistischen Kohn-Sham-Gleichungen erhalten:

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n_{\text{nr}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{\text{XC}}[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})]}{\delta n_{\text{nr}}(\mathbf{r})} \right] \psi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{r}). \quad (3.52)$$

Die Funktionalableitung des Austauschkorrelationsfunktionals $E_{\text{XC}}[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})]$ nach der Teilchenzahldichte $n_{\text{nr}}(\mathbf{r})$ definiert das Austauschkorrelationspotential:

$$v_{\text{XC}}[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})](\mathbf{r}) := \frac{\delta E_{\text{XC}}[n_{\text{nr}}(\mathbf{r})]}{\delta n_{\text{nr}}(\mathbf{r})}. \quad (3.53)$$

Die exakte Form des Austauschkorrelationsfunktionals E_{XC} (3.51) ist nicht bekannt und man muss daher auf Näherungen zurückgreifen. In geschlossenschaligen Systemen reicht die Abhängigkeit der Austauschkorrelationsfunktionale von der Teilchenzahldichte $n_{nr}(\mathbf{r})$ (3.32). Werden jedoch spinpolarisierte, d.h. offenschalige Systeme betrachtet, wird neben der Teilchenzahldichte $n_{nr}(\mathbf{r})$ (3.32) die Spindichte $m_{z,nr}(\mathbf{r})$ (3.33) als weitere Information über das System hinzugenommen, um den Funktionalen so viel Flexibilität wie möglich zu geben. Mit dieser Erweiterung kann beispielsweise der Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen sehr gut berechnet werden. Die Austauschkorrelationsenergie ist dann ein Funktional der Teilchenzahldichte $n_{nr}(\mathbf{r})$ (3.32) und der Spindichte $m_{z,nr}(\mathbf{r})$ (3.33)

$$E_{\text{XC}} = E_{\text{XC}}[n_{nr}, m_{z,nr}]. \quad (3.54)$$

Mit Hilfe der Spin-up- und Spin-down-Dichten $\rho_{\text{nr}}^\alpha(\mathbf{r})$ bzw. $\rho_{\text{nr}}^\beta(\mathbf{r})$

$$\rho_{\text{nr}}^{\alpha/\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}[n_{\text{nr}}(\mathbf{r}) \pm m_{z,nr}(\mathbf{r})] \quad (3.55)$$

lautet die allgemeine Form des Funktionals folgendermaßen

$$E_{\text{XC}} = E_{\text{XC}}[\rho_{\text{nr}}^\alpha, \rho_{\text{nr}}^\beta] = \int F_{\text{XC}}(\rho_{\text{nr}}^\alpha(\mathbf{r}), \rho_{\text{nr}}^\beta(\mathbf{r}), |\vec{\nabla}\rho_{\text{nr}}^\alpha(\mathbf{r})|, |\vec{\nabla}\rho_{\text{nr}}^\beta(\mathbf{r})|, \dots) d^3r. \quad (3.56)$$

Das Austauschkorrelationsfunktional ist in diesem Fall spinabhängig

$$v_{\text{XC}}^{\tau} = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho_{\text{nr}}^{\alpha}, \rho_{\text{nr}}^{\beta}]}{\delta \rho_{\text{nr}}^{\tau}}, \quad (\tau = \alpha, \beta), \quad (3.57)$$

und die Kohn-Sham-Gleichungen werden zu zwei gekoppelten Gleichungen

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\Delta}{2} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n_{\text{nr}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + v_{\text{XC}}^{\alpha}(\mathbf{r}) \right] \psi_i^{\alpha}(\mathbf{r}) &= \epsilon_i^{\alpha} \psi_i^{\alpha}(\mathbf{r}), \quad i = 1, \dots, N^{\alpha}, \\ \left[-\frac{\Delta}{2} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n_{\text{nr}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + v_{\text{XC}}^{\beta}(\mathbf{r}) \right] \psi_j^{\beta}(\mathbf{r}) &= \epsilon_j^{\beta} \psi_j^{\beta}(\mathbf{r}), \quad j = 1, \dots, N^{\beta}. \end{aligned} \quad (3.58)$$

Die Kopplungen treten über die Austauschkorrelationspotentiale $v_{\text{XC}}^{\alpha/\beta}$ (3.57) und durch das Coulombpotential auf.

3.3.2 Die zweikomponentigen Kohn-Sham-Gleichungen

Im Folgenden wird eine pragmatische Herleitung der zweikomponentigen Kohn-Sham-Gleichungen anhand des Allelektronenansatzes mit dem effektiven Spin-Bahn-Operator (2.42) skizziert. Der spinunabhängige Einelektronenteil des Hamilton-Operators \hat{H} (3.1) setzt sich aus der kinetischen und der potentiellen Energie der Elektronen im Feld der Kerne zusammen:

$$\hat{h}^0 = -\frac{\Delta}{2} - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} = -\frac{\Delta}{2} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}). \quad (3.59)$$

Die Operatoren der Spin-Bahn-Kopplung und der kinetischen Energie sind keine lokalen Operatoren und werden deshalb zusammen betrachtet. Die exakte kinetische Energie und der Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung ergeben sich zu

$$\begin{aligned} \tilde{T} &= \langle \Psi | \sum_i \left[-\frac{\Delta_i}{2} + \vec{\sigma} \vec{h}_{\text{SO}}(i) \right] | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | -\sum_i \frac{\Delta_i}{2} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \sum_i \vec{\sigma} \vec{h}_{\text{SO}} | \Psi \rangle \\ &= \tilde{T}[n(\mathbf{r}), \vec{m}(\mathbf{r})], \end{aligned} \quad (3.60)$$

wobei die \tilde{T} ein Funktional der exakten Teilchenzahldichte $n(\mathbf{r})$ (3.7) und der Spinvektordichte

$$\vec{m}(\mathbf{r}) = \int \vec{\sigma} \Gamma_1(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}, s) ds \quad (3.61)$$

ist. Die Gesamtenergie setzt sich nun wie folgt zusammen:

$$E = \tilde{T}[n(\mathbf{r}), \vec{m}(\mathbf{r})] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3 r + V_{\text{ee}}[n(\mathbf{r})]. \quad (3.62)$$

Die Energie besteht aus der kinetischen Energie und dem Energiebeitrag der Spin-Bahn-Wechselwirkung, die beide im Funktional \tilde{T} zusammengefasst sind, der potentiellen Energie der Elektronen im externen Potential $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ und der Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie V_{ee} . Mit Hilfe des Kohn-Sham-Ansatzes wird der Hauptbeitrag des \tilde{T} -Funktionals

durch ein System nichtwechselwirkender Elektronen, das die gleiche Teilchenzahldichte $n(\mathbf{r})$ und Spinvektordichte $\vec{m}(\mathbf{r})$ wie das exakte System besitzt, dargestellt. Die exakte Wellenfunktion dieses Auxiliarsystems ist eine Eindeterminantenwellenfunktion $\Phi_{\text{SD}}^{\text{KS}}$, die aus den zweikomponentigen Kohn-Sham-Orbitalen $\psi_k(\mathbf{x})$ (3.14) besteht:

$$\Phi_{\text{SD}}^{\text{KS}}(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left| \begin{pmatrix} \psi_1^\alpha(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1^\beta(\mathbf{r}_1) \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} \psi_2^\alpha(\mathbf{r}_2) \\ \psi_2^\beta(\mathbf{r}_2) \end{pmatrix} \otimes \dots \otimes \begin{pmatrix} \psi_N^\alpha(\mathbf{r}_N) \\ \psi_N^\beta(\mathbf{r}_N) \end{pmatrix} \right| \quad (3.63)$$

$\tilde{T}_{\text{KS}}[n(\mathbf{r}), \vec{m}(\mathbf{r})]$ wird damit zu

$$\begin{aligned} \tilde{T}_{\text{KS}}[n(\mathbf{r}), \vec{m}(\mathbf{r})] &= \langle \Phi_{\text{SD}}^{\text{KS}} | \sum_i \left[-\frac{\Delta_i}{2} + \vec{\sigma} \vec{h}_{\text{SO}}(i) \right] \Phi_{\text{SD}}^{\text{KS}} \rangle \\ &= \sum_k^N \int \psi_k^\dagger(\mathbf{x}) \left[-\frac{\Delta}{2} + \vec{\sigma} \vec{h}_{\text{SO}} \right] \psi_k(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \end{aligned} \quad (3.64)$$

Die Teilchenzahldichte und Spinvektordichte ergeben sich mit Hilfe der Kohn-Sham-Orbitale $\psi_k(\mathbf{x})$ zu

$$n(\mathbf{r}) = \sum_k^N \psi_k^\dagger(\mathbf{x}) \psi_k(\mathbf{x}) = \text{Sp} \left[\gamma(\mathbf{x}) \right] \quad (3.65)$$

und

$$\vec{m}(\mathbf{r}) = \sum_k^N \psi_k^\dagger(\mathbf{x}) \vec{\sigma} \psi_k(\mathbf{x}) = \text{Sp} \left[\vec{\sigma} \gamma(\mathbf{x}) \right]. \quad (3.66)$$

Die Gesamtenergie (3.62) lautet nun

$$\begin{aligned} E[n, \vec{m}] &= \tilde{T}_{\text{KS}}[n, \vec{m}] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \tilde{E}_{\text{XC}}[n, \vec{m}] \\ &= \sum_k^N \int \psi_k^\dagger(\mathbf{x}) \left[-\frac{\Delta}{2} + \vec{\sigma} \vec{h}_{\text{SO}} \right] \psi_k(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \tilde{E}_{\text{XC}}[n, \vec{m}] \end{aligned} \quad (3.67)$$

mit der Austauschkorrelationsenergie $\tilde{E}_{\text{XC}}[n, \vec{m}]$, die alle unbekanntten Beiträge enthält:

$$\tilde{E}_{\text{XC}}[n, \vec{m}] = \tilde{T}[n, \vec{m}] - \tilde{T}_{\text{KS}}[n, \vec{m}] + V_{\text{ee}}[n(\mathbf{r})] - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'. \quad (3.68)$$

Die Gestalt des Austauschkorrelationsfunktionals \tilde{E}_{XC} ist nicht bekannt, die Näherungslösungen werden aufgrund der höheren Flexibilität als Funktionale der Teilchenzahldichte $n(\mathbf{r})$ und Spinvektordichte $\vec{m}(\mathbf{r})$ formuliert [12]. Dies garantiert die Rotationsinvarianz der Austauschkorrelationsenergie im Gesamtzustandsraum der Elektronen. Würde man analog zur nicht- bzw. skalarrelativistischen Theorie nur die z-Komponente der Spinvektordichte berücksichtigen, hätte man eine Quantisierungsachse vorgegeben, und dadurch wäre die Energie bei offenschaligen Systemen abhängig von der räumlichen Lage des Moleküls. Das

Austauschkorrelationspotential wird dadurch zu einem komplexen Matrixoperator:

$$\begin{aligned}
 v_{\text{XC}}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})](\mathbf{r}) &= \frac{\delta \tilde{E}_{\text{XC}}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \vec{\sigma} \frac{\delta \tilde{E}_{\text{XC}}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})]}{\delta \vec{m}(\mathbf{r})} \\
 &= \begin{pmatrix} v_{\text{XC}}^0(\mathbf{r}) + v_{\text{XC}}^z(\mathbf{r}) & v_{\text{XC}}^x(\mathbf{r}) + iv_{\text{XC}}^y(\mathbf{r}) \\ v_{\text{XC}}^x(\mathbf{r}) - iv_{\text{XC}}^y(\mathbf{r}) & v_{\text{XC}}^0(\mathbf{r}) - v_{\text{XC}}^z(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} v_{\text{XC}}^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}) & v_{\text{XC}}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \\ v_{\text{XC}}^{\beta\alpha}(\mathbf{r}) & v_{\text{XC}}^{\beta\beta}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \tag{3.69}$$

Durch Variation des Energiefunktionals $E[n, \vec{m}]$ (3.67) nach den zweikomponentigen Kohn-Sham-Orbitalen $\psi_k(\mathbf{x})$ (3.14) mit der Nebenbedingung der Orthonormiertheit (3.40) erhält man die zweikomponentigen Kohn-Sham-Gleichungen:

$$\left[\sigma_0 \left(-\frac{\Delta}{2} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{\delta \tilde{E}_{\text{XC}}[n, \vec{m}]}{\delta n(\mathbf{r})} \right) + \vec{\sigma} \left(\vec{h}_{\text{SO}} + \frac{\delta \tilde{E}_{\text{XC}}[n, \vec{m}]}{\delta \vec{m}(\mathbf{r})} \right) \right] \psi_k(\mathbf{x}) = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{x}). \tag{3.70}$$

Ebenso wie die Hartree-Fock-Gleichungen (3.41) müssen diese iterativ gelöst werden. Die zweikomponentigen Kohn-Sham-Gleichungen (3.70) enthalten bisher als einzigen relativistischen Beitrag die Spin-Bahn-Kopplung. Aus pragmatischer Sicht lassen sich die Gleichungen einfach durch Verwendung von Pseudopotentialen, die skalare Effekte und die Spin-Bahn-Kopplung modellieren, analog zur Hartree-Fock-Theorie erweitern. Die allgemeine Form der quasirelativistischen Kohn-Sham-Gleichungen lauten dann:

$$\left[\sigma_0 \left(\hat{h}^0 + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{\delta \tilde{E}_{\text{XC}}[n, m]}{\delta n(\mathbf{r})} \right) + \vec{\sigma} \left(\vec{h}_{\text{SO}} + \frac{\delta \tilde{E}_{\text{XC}}[n, m]}{\delta \vec{m}(\mathbf{r})} \right) \right] \psi_k(\mathbf{x}) = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{x}). \tag{3.71}$$

Auch hier spielen die beiden Größen $n(\mathbf{r})$ und $\vec{m}(\mathbf{r})$ eine grundlegende Rolle im Hinblick auf die Struktur der effektiven Einteilchengleichungen (3.71).

3.3.3 Erweiterung der Austauschkorrelationsfunktionale

Die oben beschriebene Erweiterung der nichtrelativistischen Austauschkorrelationsfunktionale wird in diesem Kapitel anhand des Dirac-Austauschfunktionals [28]

$$E_{\text{X}}^{\text{LSDA}}[\rho_{\text{nr}}^{\alpha}, \rho_{\text{nr}}^{\beta}] = 2^{1/3} C_x \sum_{\tau} \int [\rho_{\text{nr}}^{\tau}(\mathbf{r})]^{4/3} d^3r, \quad (\tau = \alpha, \beta) \tag{3.72}$$

exemplarisch gezeigt. Das Dirac-Funktional (3.72) enthält die α - und β -Dichten (3.55)

$$\begin{aligned}
 \rho_{\text{nr}}^{\alpha/\beta}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} [n_{\text{nr}}(\mathbf{r}) \pm m_{z, \text{nr}}(\mathbf{r})] \\
 &= \frac{1}{2} [\text{Sp}(\gamma_{\text{nr}}(\mathbf{x})) \pm |\text{Sp}(\sigma_z \gamma_{\text{nr}}(\mathbf{x}))|],
 \end{aligned} \tag{3.73}$$

die sich als Eigenwerte der nicht- bzw. skalarrelativistischen Dichtematrix (3.31) ergeben. Zur Erweiterung auf den zweikomponentigen Formalismus werden die α - und β -Dichten

(3.55) durch die Eigenwerte der Fock-Dirac-Dichtematrix (3.15)

$$\begin{aligned}
 \rho_{\pm}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2}[n(\mathbf{r}) \pm m(\mathbf{r})] \\
 &= \frac{1}{2}[n(\mathbf{r}) \pm |\vec{m}(\mathbf{r})|] \\
 &= \frac{1}{2}[\text{Sp}(\gamma(\mathbf{x})) \pm |\text{Sp}(\vec{\sigma}\gamma(\mathbf{x}))|]
 \end{aligned} \tag{3.74}$$

ersetzt. Es ergibt sich das verallgemeinerte Dirac-Austauschfunktional

$$\begin{aligned}
 \tilde{E}_X[\rho_+, \rho_-] &= 2^{1/3} C_x \int \left\{ [\rho_+(\mathbf{r})]^{4/3} + [\rho_-(\mathbf{r})]^{4/3} \right\} d^3r \\
 &= 2^{1/3} C_x \int \left\{ [n(\mathbf{r}) + m(\mathbf{r})]^{4/3} + [n(\mathbf{r}) - m(\mathbf{r})]^{4/3} \right\} d^3r \\
 &= 2^{1/3} C_x \int \left\{ [\text{Sp}(\gamma(\mathbf{x})) + |\text{Sp}(\vec{\sigma}\gamma(\mathbf{x}))|]^{4/3} + [\text{Sp}(\gamma(\mathbf{x})) - |\text{Sp}(\vec{\sigma}\gamma(\mathbf{x}))|]^{4/3} \right\} d^3r.
 \end{aligned} \tag{3.75}$$

Das Austauschpotential (3.69) erhält man durch Funktionalableitung bezüglich der Teilchenzahldichte $n(\mathbf{r})$ und der Spinvektordichte $\vec{m}(\mathbf{r})$

$$\begin{aligned}
 v_X[n, \vec{m}](\mathbf{x}) &= \frac{\delta E_X[n, m]}{\delta n(\mathbf{r})} + \vec{\sigma} \frac{\delta E_X[n, m]}{\delta \vec{m}(\mathbf{r})} \\
 &= 2^{1/3} C_x \frac{4}{3} \left\{ [n(\mathbf{r}) + m(\mathbf{r})]^{1/3} + [n(\mathbf{r}) - m(\mathbf{r})]^{1/3} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\vec{\sigma}\vec{m}(\mathbf{r})}{m(\mathbf{r})} \left([n(\mathbf{r}) + m(\mathbf{r})]^{1/3} - [n(\mathbf{r}) - m(\mathbf{r})]^{1/3} \right) \right\}.
 \end{aligned} \tag{3.76}$$

Mit den Pauli-Matrizen (2.5) und (3.74) ergibt sich folgende Form des Austauschpotentials

$$v_X(\mathbf{x}) = 2^{1/3} C_x \frac{4}{3} \left[\begin{pmatrix} \eta_t(\mathbf{r}) & 0 \\ 0 & \eta_t(\mathbf{r}) \end{pmatrix} + \frac{\eta_d(\mathbf{r})}{m(\mathbf{r})} \begin{pmatrix} m_z(\mathbf{r}) & m_-(\mathbf{r}) \\ m_+(\mathbf{r}) & -m_z(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \right] \tag{3.77}$$

mit

$$\begin{aligned}
 \eta_t(\mathbf{r}) &= \rho_+^{1/3}(\mathbf{r}) + \rho_-^{1/3}(\mathbf{r}), \\
 \eta_d(\mathbf{r}) &= \rho_+^{1/3}(\mathbf{r}) - \rho_-^{1/3}(\mathbf{r})
 \end{aligned} \tag{3.78}$$

und

$$m_{\pm}(\mathbf{r}) = m_x(\mathbf{r}) \pm im_y(\mathbf{r}). \tag{3.79}$$

Die Funktionalableitungen der Austauschenergie nach der Teilchenzahldichte $n(\mathbf{r})$ und der Spinvektordichte $\vec{m}(\mathbf{r})$ sind reelle Größen. Der Imaginärteil wird nur durch die Pauli-Matrix σ_y erzeugt.

Alle Dichtefunktionale können nach diesem Prinzip auf den zweikomponentigen Formalismus erweitert werden [12].

3.4 Allgemeine Form der zweikomponentigen Gleichungen

Die Struktur der effektiven Einteilchenoperatoren lässt sich wie folgt zusammenfassen: Der Fock-Operator der Hartree-Fock-Theorie ist ein Funktional der Dichtematrix $\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ (3.15) bzw. der Teilchenzahldichtematrix $n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (3.18) und der Spinvektordichtematrix $\vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (3.22)

$$\hat{F}_{\text{HF}} = \hat{F}_{\text{HF}}[n(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')]. \quad (3.80)$$

Im Kohn-Sham-Ansatz bei Verwendung von lokalen und gradientenkorrigierten Funktionalen gehen nur die symmetrischen Anteile der Teilchen- und Spinvektordichte in die Struktur des Kohn-Sham-Operators ein

$$\hat{F}_{\text{KS}} = \hat{F}_{\text{KS}}[n(\mathbf{r}), \vec{m}(\mathbf{r})], \quad (3.81)$$

der dadurch ein weit weniger komplexe zweikomponentige Struktur besitzt. Diese konzeptionelle Vereinfachung macht sich auch in der Implementierung der beiden Verfahren bemerkbar. Vergleicht man das Austauschkorrelationspotential der Kohn-Sham-Theorie (3.69) in dem der Imaginärteil nur durch die Anwesenheit der Pauli-Matrix σ_y auftritt, mit dem Austauschoperator der Hartree-Fock-Theorie (3.44), der die Struktur der Dichtematrix $\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ (3.15) im Spinzustandsraum widerspiegelt, so wird deutlich, dass die Generierung des Fock-Operators in der Kohn-Sham-Theorie weitaus einfacher und weniger aufwändig ist als in der Hartree-Fock-Theorie.

In Hinblick auf die Verwendung von Hybridfunktionalen in der Dichtefunktionaltheorie, bei der ein prozentualer Anteil der Austauschenergie aus dem Hartree-Fock-Austausch der Kohn-Sham-Orbitale besteht, lässt sich folgende allgemeine Form der zweikomponentigen effektiven Einteilchengleichungen angeben

$$\left[\sigma_0 \left(\hat{h}^0 + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \right) + \vec{\sigma} \vec{h}_{\text{SO}} + a \left(\sigma_0 \frac{\delta \tilde{E}_{\text{XC}}[n, m]}{\delta n(\mathbf{r})} + \vec{\sigma} \frac{\delta \tilde{E}_{\text{XC}}[n, m]}{\delta \vec{m}(\mathbf{r})} \right) \right] \psi_k(\mathbf{x}) - \frac{b}{2} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left\{ \sigma_0 n(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \vec{\sigma} \vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right\} \psi_k(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{x}). \quad (3.82)$$

Für $a = 0$ und $b = 1$ reduziert sich diese Gleichung auf die Hartree-Fock-Gleichungen (3.41), für $a = 1$ und $b = 0$ auf die Kohn-Sham-Gleichungen für lokale und gradientenkorrigierte Funktionale (3.71) und für $a \neq 0$ und $b \neq 0$ erhält man den allgemeinen Fall eines Hybridfunktionals.

3.4.1 Geschlossenschalige Systeme

Der quasirelativistische Hamilton-Operator \hat{H} (3.1) ist invariant unter der Zeitumkehrsymmetrie oder Kramerssymmetrie [29], die durch folgenden Operator repräsentiert wird:

$$\hat{\Theta} = -i\sigma_y \hat{K}_0 = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \hat{K}_0. \quad (3.83)$$

Der Operator enthält neben der Pauli-Matrix σ_y den Operator der komplexen Konjugation \hat{K}_0 . Der Zeitumkehroperator kehrt die Richtung der Impulse und Drehimpulse im System

um

$$\begin{aligned}\hat{\Theta}\hat{\sigma}\hat{\Theta}^{-1} &= -\hat{\sigma}, \\ \hat{\Theta}\hat{L}\hat{\Theta}^{-1} &= -\hat{L}, \\ \hat{\Theta}\hat{p}\hat{\Theta}^{-1} &= -\hat{p}.\end{aligned}\tag{3.84}$$

Der Spin-Bahn-Operator ist aufgrund des Skalarprodukts aus Drehimpuls und Spin invariant

$$\hat{\Theta}\hat{\sigma}\hat{L}\hat{\Theta}^{-1} = \hat{\sigma}\hat{L},\tag{3.85}$$

während die Anwesenheit eines Magnetfeldes $\vec{B}(\mathbf{r})$ die Symmetrie bricht. Die Dichtematrix $\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ (3.15) ist im allgemeinen Fall nicht kramersinvariant:

$$\begin{aligned}\hat{\Theta}\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}')\hat{\Theta}^{-1} &= \begin{pmatrix} \gamma^{\beta\beta}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) & -\gamma^{\alpha\beta}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \\ -\gamma^{\beta\alpha}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) & \gamma^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2}[n(\mathbf{r}', \mathbf{r}) - \hat{\sigma}\vec{m}(\mathbf{r}', \mathbf{r})].\end{aligned}\tag{3.86}$$

Für den symmetrischen Anteil der Dichtematrix (3.15) gilt

$$\hat{\Theta}\gamma(\mathbf{x})\hat{\Theta}^{-1} = \frac{1}{2}[n(\mathbf{r}) - \hat{\sigma}\vec{m}(\mathbf{r})].\tag{3.87}$$

Da der Spin-Bahn-Operator jedoch unter Zeitumkehr invariant bleibt (siehe (3.85)), folgt der Symmetriebruch der Dichtematrix aus der Tatsache, dass die Determinantenwellenfunktion in der Hartree-Fock-Theorie bzw. die Determinante des Kohn-Sham-Auxiliarsystems die Kramerssymmetrie nicht erfüllt. Ein kramersinvariantes Verfahren für offenschalige Systeme stellt das sogenannte Kramers-Restricted Open-Shell-Verfahren dar: Der entsprechende effektive Einteilchenoperator ist invariant unter Zeitumkehr. Jedoch greift hier das Symmetrie-Dilemma: Je mehr Einschränkungen an die Einteilchenfunktionen gemacht werden, desto höher liegt die entsprechende Energie des Vielteilchensystems. In Systemen mit gerader Anzahl von Elektronen lässt sich die Dichtematrix auf eine kramersinvariante Form bringen. In geschlossenschaligen Systemen besetzen zwei Elektronen entartete Einteilchenzustände, die sogenannten Kramers-Partner:

$$\hat{\Theta}\psi_k(\mathbf{x}) = \hat{\Theta} \begin{pmatrix} \psi_k^\alpha(\mathbf{r}) \\ \psi_k^\beta(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\psi_k^{\beta*}(\mathbf{r}) \\ \psi_k^{\alpha*}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \bar{\psi}_k(\mathbf{x}).\tag{3.88}$$

Die Dichtematrix $\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ ist symmetrisch in den Kramers-Partnern $\psi_k(\mathbf{x})$ und $\bar{\psi}_k(\mathbf{x})$

$$\gamma_K(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \sum_k^{N/2} \left[\psi_k(\mathbf{x})\psi_k^\dagger(\mathbf{x}') + \bar{\psi}_k(\mathbf{x})\bar{\psi}_k^\dagger(\mathbf{x}') \right].\tag{3.89}$$

Man erhält daraus für die Teilchenzahldichtematrix $n_K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ und Spinvektordichtematrix $\vec{m}_K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned}\text{Re}\{n_K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\} &> 0, \\ \text{Im}\{n_K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\} &= 0\end{aligned}\tag{3.90}$$

$$\begin{aligned}\operatorname{Re}\{\vec{m}_K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\} &= \vec{0}, \\ \operatorname{Im}\{\vec{m}_K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\} &> \vec{0}, \\ \vec{m}_K(\mathbf{r}) &= \vec{0}.\end{aligned}\tag{3.91}$$

Das Verschwinden der symmetrischen Spinvektordichte $\vec{m}_K(\mathbf{r})$ in geschlossenschaligen Verbindungen hat bedeutende Konsequenzen auf die Struktur der Kohn-Sham-Gleichungen (3.71). Der spinabhängige Anteil des Austauschkorrelationspotentials verschwindet, und die Kohn-Sham-Gleichungen (3.71) reduzieren sich zu

$$\left[\sigma_0 \left(\hat{h}^0 + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{\delta \tilde{E}_{XC}[n, m]}{\delta n(\mathbf{r})} \right) + \vec{\sigma} \vec{h}_{SO} \right] \psi_k(\mathbf{x}) = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{x}).\tag{3.92}$$

Es treten keine nichtdiagonalen Anteile des Austauschkorrelationspotentials auf, außerdem ist das Potential reell. Bei geschlossenschaligen Systemen kann also auf das bereits bestehende Programm zurückgegriffen werden. In der Hartree-Fock-Theorie ist mit einer solchen drastischen Vereinfachung nicht zu rechnen: Der Austauschoperator enthält die nichtverschwindende Spinvektordichtematrix $\operatorname{Im}\{\vec{m}_K(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\}$.

4 Implementierung

4.1 Entwicklung in einer finiten Basis

Zur selbstkonsistenten Lösung der effektiven Einteilchengleichungen werden die Molekülorbitale in einer endlichen Basis aus atomzentrierten Gauß-Funktionen entwickelt: Die Hartree-Fock- bzw. Kohn-Sham-Gleichungen werden in Matrixgleichungen verwandelt, die sich relativ leicht mit heutigen Computerverfahren lösen lassen. Im Falle der komplexen Molekülspinoren $\psi_k(\mathbf{x})$ (3.14) werden reelle Basisfunktionen $\phi_\mu(\mathbf{r})$ und komplexe Koeffizienten $C_{\mu k}^\tau$ ($\tau = \alpha, \beta$) verwendet:

$$\psi_k(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \psi_k^\alpha(\mathbf{r}) \\ \psi_k^\beta(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \sum_{\mu}^{N_{\text{BF}}} \phi_\mu(\mathbf{r}) \begin{pmatrix} C_{\mu k}^\alpha \\ C_{\mu k}^\beta \end{pmatrix} = \sum_{\mu}^{N_{\text{BF}}} \phi_\mu(\mathbf{r}) \left[\text{Re} \begin{pmatrix} C_{\mu k}^\alpha \\ C_{\mu k}^\beta \end{pmatrix} + i \text{Im} \begin{pmatrix} C_{\mu k}^\alpha \\ C_{\mu k}^\beta \end{pmatrix} \right]. \quad (4.1)$$

Im Self-Consistent-Field-Verfahren werden nun die MO-Koeffizienten $C_{\mu j}^\tau$ optimiert. Im Vergleich zu Unrestricted Hartree-Fock- oder Kohn-Sham-Rechnungen sind es hier vier mal so viele Variationsparameter: der α - und β -Anteil der Spinoren sowie Real- und Imaginärteil. Mit Hilfe der Basissatzentwicklung werden die Hartree-Fock- (3.41) bzw. Kohn-Sham-Gleichungen (3.71) in die zweikomponentigen Roothaan-Hall-Gleichungen überführt:

$$\begin{pmatrix} \underline{F}^{\alpha\alpha} & \underline{F}^{\alpha\beta} \\ \underline{F}^{\beta\alpha} & \underline{F}^{\beta\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{C}^\alpha \\ \underline{C}^\beta \end{pmatrix} = \underline{\epsilon} \begin{pmatrix} \underline{S} & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{S} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{C}^\alpha \\ \underline{C}^\beta \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

Dabei treten folgende Größen auf: \underline{S} bezeichnet die Überlappungsmatrix der Basisfunktionen $\phi_\mu(\mathbf{r})$

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) d^3r, \quad (4.3)$$

die Matrix $\underline{\epsilon}$ enthält die Eigenwerte. Die Matrixelemente des Fockoperators lauten

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{\alpha\alpha} &= h_{\mu\nu}^0 + h_{\mu\nu}^z + J_{\mu\nu} + X_{\mu\nu}^{\alpha\alpha}, \\ F_{\mu\nu}^{\alpha\beta} &= h_{\mu\nu}^x - i h_{\mu\nu}^y + X_{\mu\nu}^{\alpha\beta}, \\ F_{\mu\nu}^{\beta\beta} &= h_{\mu\nu}^0 - h_{\mu\nu}^z + J_{\mu\nu} + X_{\mu\nu}^{\beta\beta}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Der Operator $h_{\mu\nu}^0$ setzt sich bei Verwendung des effektiven Spin-Bahn-Operators 'AMFI' aus der kinetischen Energie und der potentiellen Energie der Elektronen im Feld der Kerne

$$h_{\mu\nu}^0 = \langle \mu | -\frac{\Delta}{2} + \sum_A^M \left(-\frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right) | \nu \rangle \quad (4.5)$$

zusammen. Der Operator enthält also keine skalarrelativistischen Effekte. Die Anteile des Spin-Bahn-Operators $h_{\mu\nu}^x$, $h_{\mu\nu}^y$ und $h_{\mu\nu}^z$ werden aufgrund der Kurzreichweitigkeit der

4 Implementierung

Spin-Bahn-Wechselwirkung an den atomaren Zentren berechnet und während der SCF-Iterationen auf die Fock-Matrix addiert. Werden Pseudopotentiale verwendet, besteht $h_{\mu\nu}^0$ aus der kinetischen Energie der Elektronen und der Wechselwirkung der Elektronen mit dem skalarrelativistischen Potential

$$h_{\mu\nu}^0 = \langle \mu | -\frac{\Delta}{2} + \sum_A^M \left(-\frac{Z_A^{\text{eff}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \Delta V_{A,av}^{\text{PP}}(r) \right) | \nu \rangle, \quad (4.6)$$

$h_{\mu\nu}^x$, $h_{\mu\nu}^y$ und $h_{\mu\nu}^z$ sind die Matrixelemente der Spin-Bahn-abhängigen Pseudopotentialanteile (2.49). Das Coulomb-Potential $J_{\mu\nu}$

$$J_{\mu\nu} = \int \int \phi_\mu(\mathbf{r}) \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_\nu(\mathbf{r}') d^3r d^3r' = \sum_{\kappa\lambda}^{N_{\text{BF}}} (\mu\nu|\kappa\lambda) n_{\kappa\lambda}, \quad (4.7)$$

enthält die Vierzentren-Zweielektronenintegrale

$$(\mu\nu|\kappa\lambda) = \int \int \frac{\phi_\mu(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) \phi_\kappa(\mathbf{r}') \phi_\lambda(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (4.8)$$

und die reelle symmetrische Teilchenzahldichtematrix $n_{\kappa\lambda}$

$$n_{\kappa\lambda} = \sum_\tau \sum_k \left[\text{Re}\{C_{\kappa k}^\tau\} \text{Re}\{C_{k\lambda}^\tau\} + \text{Im}\{C_{\kappa k}^\tau\} \text{Im}\{C_{k\lambda}^\tau\} \right] \quad (\tau = \alpha, \beta). \quad (4.9)$$

4.1.1 Hartree-Fock-Theorie

Der Operator $X_{\mu\nu}^{\tau\tau'}$ in (4.4) entspricht im Fall der Hartree-Fock-Theorie dem Austauschoperator. Ausgehend von den zwei Formulierungen (3.44) und (3.45) bestehen zwei Möglichkeiten den Austauschoperator zu implementieren. Die spinabhängigen Anteile von (3.44) besitzen folgende Form:

$$K_{\mu\nu}^{\tau\tau'} = \int \int \phi_\mu(\mathbf{r}) \frac{\gamma^{\tau\tau'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_\nu(\mathbf{r}') d^3r d^3r' = \sum_{\kappa\lambda}^{N_{\text{BF}}} (\mu\kappa|\lambda\nu) \gamma_{\kappa\lambda}^{\tau\tau'}. \quad (4.10)$$

In (4.10) tritt die komplexe und spinabhängige Dichtematrix $\gamma_{\kappa\lambda}^{\tau\tau'}$

$$\begin{aligned} \gamma_{\kappa\lambda}^{\tau\tau'} &= \sum_j \langle \kappa | \psi_j^\tau \rangle \langle \psi_j^{\tau'} | \lambda \rangle = \sum_j C_{\kappa j}^\tau C_{j\lambda}^{\tau'} \\ &= \underbrace{\sum_\Gamma \sum_j \Gamma \{C_{\kappa j}^\tau\} \Gamma \{C_{j\lambda}^{\tau'}\}}_{\text{Re}\{\gamma_{\kappa\lambda}^{\tau\tau'}\}} + i \underbrace{\sum_j \left[\text{Re}\{C_{\kappa j}^\tau\} \text{Im}\{C_{j\lambda}^{\tau'}\} - \text{Im}\{C_{\kappa j}^\tau\} \text{Re}\{C_{j\lambda}^{\tau'}\} \right]}_{\text{Im}\{\gamma_{\kappa\lambda}^{\tau\tau'}\}} \end{aligned} \quad (4.11)$$

auf. Berücksichtigt man folgende Symmetrien

$$\begin{aligned} \text{Re}\{\gamma_{\kappa\lambda}^{\tau\tau'}\} &= \text{Re}\{\gamma_{\lambda\kappa}^{\tau'\tau}\} \\ \text{Im}\{\gamma_{\kappa\lambda}^{\tau\tau'}\} &= -\text{Im}\{\gamma_{\lambda\kappa}^{\tau'\tau}\}, \end{aligned} \quad (4.12)$$

werden folgende sechs Anteile der Dichtematrix benötigt, um den gesamten Austauschoperator (4.10) zu generieren: $\text{Re}\{\gamma_{\kappa\lambda}^{\alpha\alpha}\}$, $\text{Re}\{\gamma_{\kappa\lambda}^{\alpha\beta}\}$, $\text{Re}\{\gamma_{\kappa\lambda}^{\beta\beta}\}$ und $\text{Im}\{\gamma_{\kappa\lambda}^{\alpha\alpha}\}$, $\text{Im}\{\gamma_{\kappa\lambda}^{\alpha\beta}\}$, $\text{Im}\{\gamma_{\kappa\lambda}^{\beta\beta}\}$. Geht man von (3.45) aus, ergibt sich folgende Form des Austauschoperators

$$\begin{aligned}
 K_{\mu\nu} &= \frac{1}{2} \left[\int \int \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \frac{n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_{\nu}(\mathbf{r}') d^3r d^3r' + \int \int \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \frac{\vec{\sigma} \vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_{\nu}(\mathbf{r}') d^3r d^3r' \right] \\
 &= \sum_{\kappa\lambda}^{N_{\text{BF}}} (\mu\kappa|\lambda\nu) n_{\kappa\lambda} + \sum_{\kappa\lambda}^{N_{\text{BF}}} (\mu\kappa|\lambda\nu) \vec{\sigma} \vec{m}_{\kappa\lambda}.
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

Hier werden acht Anteile der Dichtematrix ($\text{Re}\{n_{\kappa\lambda}\}$, $\text{Im}\{n_{\kappa\lambda}\}$, sowie die Real- und Imaginärteile der Spinvektordichtematrix $\text{Re}\{\vec{m}_{\kappa\lambda}\}$ und $\text{Im}\{\vec{m}_{\kappa\lambda}\}$) benötigt. Der Vorteil dieses Ausdrucks besteht in der relativ leicht möglichen Implementierung in ein bereits bestehendes einkomponentiges Hartree-Fock-Programm [30]. In dieser Arbeit wurde aber von der Form (4.10) ausgegangen, da diese für die Anwendung der RI-K-Näherung (siehe Kap. 4.2.2) besonders günstig ist. Im Vergleich zur UHF-Theorie, in der nur zwei reelle Austauschoperatoren auftreten ($K_{\mu\nu}^{\alpha}$ und $K_{\mu\nu}^{\beta}$) sind es hier sechs bzw. acht Austauschoperatoren, die berechnet werden müssen. Außerdem treten in den einkomponentigen Verfahren nur symmetrische Dichtematrizen auf, die als Dreiecksmatrizen verarbeitet und gespeichert werden können. Die Berechnung des Hartree-Fock-Austauschpotentials stellt daher den zeit- und rechenintensivsten Schritt einer zweikomponentigen Hartree-Fock- oder Hybrid-DFT-Rechnung dar.

4.1.2 Dichtefunktionaltheorie

In der Dichtefunktionaltheorie entspricht $X_{\mu\nu}^{\tau\tau'}$ aus (4.4) dem Austauschkorrelationspotential $v_{\text{XC},\mu\nu}^{\tau\tau'}$ (3.69). Da der effektive Einteilchenoperator in der Kohn-Sham-Theorie nur von der symmetrischen Dichtematrix $\gamma(\mathbf{x})$ abhängt, wird das Austauschkorrelationspotential zu einer symmetrischen Matrix, die folgende Elemente enthält:

$$\begin{aligned}
 v_{\text{XC},\mu\nu}^{\alpha\alpha} &= \int \left[\frac{\delta \tilde{E}_{\text{XC}}[n, m]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{m_z(\mathbf{r})}{m(\mathbf{r})} \frac{\delta \tilde{E}_{\text{XC}}[n, m]}{\delta m(\mathbf{r})} \right] \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}) d^3r, \\
 v_{\text{XC},\mu\nu}^{\beta\beta} &= \int \left[\frac{\delta \tilde{E}_{\text{XC}}[n, m]}{\delta n(\mathbf{r})} - \frac{m_z(\mathbf{r})}{m(\mathbf{r})} \frac{\delta \tilde{E}_{\text{XC}}[n, m]}{\delta m(\mathbf{r})} \right] \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}) d^3r, \\
 v_{\text{XC},\mu\nu}^{\alpha\beta} &= \int \left[\frac{m_-(\mathbf{r})}{m(\mathbf{r})} \frac{\delta \tilde{E}_{\text{XC}}[n, m]}{\delta m(\mathbf{r})} \right] \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}) d^3r
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

wobei gilt:

$$v_{\text{XC},\mu\nu}^{\tau\tau'} = v_{\text{XC},\nu\mu}^{\tau\tau'}, \quad (\tau, \tau' = \alpha, \beta). \tag{4.15}$$

Die Integrale in (4.14) werden numerisch auf den für die einkomponentigen Dichtefunktionalverfahren optimierten molekularen Gittern berechnet.

4.2 RI-Näherung

4.2.1 Die RI-J-Näherung

Im Coulomb-Potential (4.7) treten Vierzentren-Zweielektronenintegrale $(\mu\nu|\kappa\lambda)$ (4.8) auf, die formal mit N^4 skalieren, wobei N ein Maß für die Systemgröße ist. Mit Hilfe der sogenannten 'Resolution-of-the-Identity'-Näherung (RI-Näherung) [15] ist es möglich, das formale Skalenverhalten um eine Potenz unabhängig von der Systemgröße zu reduzieren. Diese Näherung ersetzt die vierfach indizierte Größe $(\mu\nu|\kappa\lambda)$ (4.8) durch dreifach und zweifach indizierte Größen, die ein Skalenverhalten von N^3 bzw. N^2 aufweisen. Die in den Vierzentrenintegralen (4.8) auftretenden Produkte von Basisfunktionen werden in einer finiten atomzentrierten Auxiliärbasis entwickelt:

$$\eta_{\mu\nu}(\mathbf{r}) = \phi_{\mu}(\mathbf{r})\phi_{\nu}(\mathbf{r}) \approx \sum_P^{N_{\text{Aux}}} C_{\mu\nu}^P P(\mathbf{r}) = \tilde{\eta}_{\mu\nu}(\mathbf{r}). \quad (4.16)$$

Die Entwicklungskoeffizienten $C_{\mu\nu}^P$ werden nun so bestimmt, dass der Fehler

$$\delta\eta(\mathbf{r}) = \eta_{\mu\nu}(\mathbf{r}) - \tilde{\eta}_{\mu\nu}(\mathbf{r}) \quad (4.17)$$

im Sinne von

$$L[\eta] = \int \int \delta\eta(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta\eta(\mathbf{r}') d^3r d^3r' \quad (4.18)$$

minimal wird. Mit diesem Verfahren werden die Entwicklungskoeffizienten zu

$$C_{\mu\nu}^P = \sum_Q^{N_{\text{Aux}}} (\mu\nu|Q) V_{QP}^{-1}, \quad (4.19)$$

mit

$$(\mu\nu|Q) = \int \int \frac{\phi_{\mu}(\mathbf{r})\phi_{\nu}(\mathbf{r})Q(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (4.20)$$

und den Matrixelementen der Matrix V_{QP}

$$V_{QP} = \int \int \frac{Q(\mathbf{r})P(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'. \quad (4.21)$$

Die Vierzentren-Zweielektronenintegrale $(\mu\nu|\kappa\lambda)$ (4.8) werden zu einer Summe aus Produkten von zweifach- und dreifach indizierten Größen:

$$(\mu\nu|\kappa\lambda) \approx \sum_{PQ}^{N_{\text{Aux}}} (\mu\nu|P) V_{PQ}^{-1} (Q|\kappa\lambda). \quad (4.22)$$

Das Coulomb-Potential wird dadurch zu:

$$J_{\mu\nu} = \sum_{\kappa\lambda}^{N_{\text{BF}}} (\mu\nu|\kappa\lambda) n_{\kappa\lambda} \approx \sum_{PQ}^{N_{\text{Aux}}} \sum_{\kappa\lambda}^{N_{\text{BF}}} (\mu\nu|P) V_{PQ}^{-1} (Q|\kappa\lambda) n_{\kappa\lambda} = J_{\mu\nu}^{RI}. \quad (4.23)$$

Die Berechnung von $J_{\mu\nu}^{RI}$ erfolgt in drei Schritten. Diese sind in folgendem Schema mit den zugehörigen Skalierungsverhalten gezeigt:

$$\begin{aligned}
J_{\mu\nu}^{RI} &= \sum_P^{N_{\text{Aux}}} (\mu\nu|P) \sum_Q^{N_{\text{Aux}}} V_{PQ}^{-1} \underbrace{\sum_{\kappa\lambda}^{N_{\text{BF}}} (Q|\kappa\lambda)n_{\kappa\lambda}}_{\rightarrow\Gamma_Q}, & (N_{\text{BF}}^2 N_{\text{Aux}}) \\
&= \sum_P^{N_{\text{Aux}}} \sum_{\kappa\lambda}^{N_{\text{BF}}} (\mu\nu|P) \underbrace{\sum_Q^{N_{\text{Aux}}} V_{PQ}^{-1} \Gamma_Q}_{\rightarrow\Gamma_P}, & (N_{\text{Aux}}^2) \\
&= \sum_P^{N_{\text{Aux}}} (\mu\nu|P) \Gamma_P, & (N_{\text{BF}}^2 N_{\text{Aux}}).
\end{aligned} \tag{4.24}$$

Der formale Aufwand zur Berechnung des Coulomb-Potentials lässt sich damit um eine Potenz vermindern. Die Coulomb-Energie lässt sich nun folgendermaßen schreiben:

$$E_J = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu}^{N_{\text{BF}}} \sum_{\kappa\lambda}^{N_{\text{BF}}} n_{\mu\nu} (\mu\nu|\kappa\lambda) n_{\kappa\lambda} \approx \frac{1}{2} \sum_{PQ}^{N_{\text{Aux}}} \left[\sum_{\mu\nu}^{N_{\text{BF}}} n_{\mu\nu} (\mu\nu|P) \right] V_{PQ}^{-1} \left[\sum_{\kappa\lambda}^{N_{\text{BF}}} (Q|\kappa\lambda) n_{\kappa\lambda} \right]. \tag{4.25}$$

Der Fehler der RI-J-Näherung ist gegenüber Basissatzfehlern und Ungenauigkeiten der verwendeten Funktionale zu vernachlässigen [16]. Da die Coulombwechselwirkung keine strukturelle Modifikationen durch den zweikomponentigen und komplexen Charakter der Molekülspinoren erfährt, lässt sich die Näherung aus den bereits vorhandenen einkomponentigen Verfahren übernehmen.

4.2.2 Die RI-K-Näherung

Aufgrund der nichtlokalen Natur der Austauschwechselwirkung muss eine Modifikation der ursprünglichen RI-Näherung bei der Berechnung des Austauschoperators angewendet werden. Diese sogenannte RI-K-Näherung wurde von F. Weigend für einkomponentige Hartree-Fock-Verfahren entwickelt und implementiert [31]. In der vorliegenden Arbeit wurde für den komplexen, zweikomponentigen Austauschoperator (3.44) das Verfahren verallgemeinert, um zweikomponentige Hartree-Fock- bzw. Hybrid-DFT-Methoden auf größere molekulare Systeme auszuweiten.

Die spinabhängigen Anteile des Austauschoperators (4.10) nehmen in der Basis der atomzentrierten Gauß-Funktionen folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned}
K_{\mu\nu}^{\tau\tau'} &= \sum_{\kappa\lambda}^{N_{\text{BF}}} (\mu\kappa|\lambda\nu) \gamma_{\kappa\lambda}^{\tau\tau'}, & (\tau, \tau' = \alpha, \beta) \\
&= \sum_j \sum_{\kappa\lambda}^{N_{\text{BF}}} C_{\kappa j}^{\tau} (\mu\kappa|\lambda\nu) C_{j\lambda}^{\tau'},
\end{aligned} \tag{4.26}$$

4 Implementierung

wobei die Definition der spinabhängigen Dichtematrix $\gamma_{\kappa\lambda}^{\tau\tau'}$

$$\gamma_{\kappa\lambda}^{\tau\tau'} = \sum_j C_{\kappa j}^\tau C_{j\lambda}^{\tau'}, \quad (\tau, \tau' = \alpha, \beta) \quad (4.27)$$

verwendet wurde. Die Zerlegung der Vierindexintegrale mit einer Auxiliärbasis in Drei- und Zweizentrenintegrale führt zum symmetrischen Ausdruck

$$(\mu\kappa|\lambda\nu) \approx \sum_{PQR}^{N_{\text{Aux}}} (\mu\kappa|P) V_{PR}^{-1/2} V_{RQ}^{-1/2} (Q|\lambda\nu) = (\nu\kappa|\lambda\mu)_{\text{RI}}. \quad (4.28)$$

Mit den approximierten Integralen (4.28) wird der spinabhängige Austauschoperator (4.26) nun zu

$$\begin{aligned} K_{\mu\nu, \text{RI}}^{\tau\tau'} &= \sum_{\kappa\lambda}^{N_{\text{BF}}} (\nu\kappa|\lambda\mu)_{\text{RI}} \gamma_{\kappa\lambda}^{\tau\tau'}, \quad (\tau, \tau' = \alpha, \beta) \\ &= \sum_j \sum_{PR}^{N_{\text{Aux}}} \left[\sum_{\kappa}^{N_{\text{BF}}} C_{\kappa j}^\tau (\mu\kappa|P) \right] V_{PR}^{-1/2} \sum_Q^{N_{\text{Aux}}} V_{RQ}^{-1/2} \left[\sum_{\lambda}^{N_{\text{BF}}} (Q|\lambda\nu) C_{j\lambda}^{\tau'} \right]. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Die Austauschenergie ergibt sich jetzt zu

$$\begin{aligned} E_X^{\text{RI}} &= -\frac{1}{2} \sum_{\tau\tau'} \sum_{\mu\nu}^{N_{\text{BF}}} \gamma_{\nu\mu}^{\tau'\tau} K_{\mu\nu, \text{RI}}^{\tau\tau'}, \quad (\tau, \tau' = \alpha, \beta) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{\tau\tau'} \sum_{\mu\nu}^{N_{\text{BF}}} \gamma_{\nu\mu}^{\tau'\tau} \left\{ \sum_j \sum_{PR}^{N_{\text{Aux}}} \left[\sum_{\kappa}^{N_{\text{BF}}} C_{\kappa j}^\tau (\mu\kappa|P) \right] V_{PR}^{-1/2} \sum_Q^{N_{\text{Aux}}} V_{RQ}^{-1/2} \left[\sum_{\lambda}^{N_{\text{BF}}} (Q|\lambda\nu) C_{j\lambda}^{\tau'} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Man findet

$$\Delta K = E_X - E_X^{\text{RI}} \geq 0, \quad (4.31)$$

wobei E_X die exakte Austauschenergie ist. Durch Minimierung der Größe ΔK wurden in einkomponentigen Rechnungen Auxiliärbasisätze optimiert. Die erhaltenen Basisätze lassen sich auch sehr gut auf die RI-J-Näherung des Coulomb-Operators anwenden [31]. Mit dem RI-K-Verfahren wird keine Verminderung des Skalierungsverhaltens der Austauschberechnung erzielt, wie das im Falle des Coulomb-Operators der Fall war, man erhält jedoch gegenüber der exakten einkomponentigen bzw. zweikomponentigen Berechnung eine Reduzierung um den Faktor

$$t = \frac{N_{\text{BF}}}{N}, \quad (4.32)$$

wobei N_{BF} die Anzahl der verwendeten Basisfunktionen ist und N die Teilchenzahl des Systems [31]. Man erwartet gegenüber dem exakten Verfahren demnach eine deutliche Verminderung bei großen Basisätzen und kleinen bis mittelgroßen molekularen Systemen. Mit Hilfe dieser Näherung lassen sich in einer zweikomponentigen Hartree-Fock- oder Hybrid-DFT-Methode weitaus größere Systeme berechnen, als dies bei herkömmlichen zweikomponentigen Methoden zur exakten Berechnung des Austauschpotentials (3.44) der Fall ist.

Tabelle 4.1: Ionisierungsenergien der Elemente Iod und Astat mit der zweikomponentigen Hartree-Fock-Methode. Als Basis wurden wie in [30] die augmentierten cc-pVTZ-PP, cc-pVQZ-PP und cc-pV5Z-PP-Basen ohne g- und h-Funktionen verwendet.

Element	Methode	Niveau	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV5Z
Iod	HF [30]	1c	9.56	9.55	9.55
	RI-HF	1c	9.555	9.547	9.546
	HF [30]	2c	9.48	9.46	9.46
	RI-HF	2c	9.476	9.462	9.458
Astat	HF [30]	1c	8.98	8.97	8.97
	RI-HF	1c	8.984	8.974	8.973
	HF [30]	2c	8.37	8.31	8.30
	RI-HF	2c	8.375	8.313	8.301

Die auf einkomponentigem Niveau optimierten RI-K-Auxiliarbasissätze [31] lassen sich sehr gut ohne Modifikation bei den zweikomponentigen Rechnungen einsetzen, obwohl der zweikomponentige Austauschoperator strukturell anders als im einkomponentigen Verfahren ist. In Tabelle (4.1) ist das RI-Hartree-Fock-Verfahren mit dem exakten Verfahren [30] für die Ionisierungsenergien der Elemente Iod und Astat verglichen. Beide Verfahren liefern praktisch im ein- und zweikomponentigen Fall die gleichen Werte für die Ionisierungsenergien der Atome. Leider wurde in [30] nur zwei Stellen nach dem Komma angegeben. Die maximale Abweichung beträgt bei Rundung ca. 0.01 eV für Astat bei Verwendung der augmentierten cc-pVTZ-Basis. Bei einem Vergleich der Bindungsenergien des Astatdimers für einen Bindungsabstand von 294.70 pm lieferten beide zweikomponentige Verfahren eine Bindungsenergie von -0.28 eV [30].

4.3 Programmstruktur

Die zweikomponentigen Hartree-Fock- und Kohn-Sham-Gleichungen (siehe Kap. 3) wurden im Rahmen des Programmpakets TURBOMOLE implementiert. Bei der Implementierung wurde Wert darauf gelegt, die zweikomponentige Theorie so harmonisch wie möglich in das bereits bestehende Programmmodul 'ridft' einzufügen. Die Erweiterung der Pseudopotentiale zur Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung wurde durch die Übernahme der bereits bestehenden zweikomponentigen Pseudopotential-Routinen von C. van Wüllen bewerkstelligt. Das von B. Schimmelpfennig bereitgestellte Programm zur Berechnung des effektiven Spin-Bahn-Operators 'AMFI' [24], mit dessen Hilfe die Paritätsverletzung (siehe Kap. 5.3) in chiralen Molekülen berechnet wurde, ist als lokale Version verfügbar. Aufgrund der komplexen Struktur des Fock-Operators, bzw. der Austausch- und Korrelationspotentiale ergeben sich in der Programmstruktur einige Unterschiede die im weiteren Verlauf beschrieben sind.

Für die Elemente Rb, Sr, Ag - Xe, Cs, Ba und Au - At sind zweikomponentige Pseudopotentiale [32–38] in den Basissatzkatalog von TURBOMOLE aufgenommen worden. Außerdem wurden die bereits bestehenden def2-Basissätze für die Elemente Ag bis I und Au bis At erweitert (siehe Kap. 4.4), um die energetische und räumliche Aufspaltung der p- und d-Schalen der Atome zu erfassen. Für diese Elemente und deren Verbindungen lassen sich nun

zweikomponentige Kramers-unrestricted und Kramers-restricted Hartree-Fock- und Dichtefunktionalrechnungen mit RI-Näherung für Coulomb- und Austauschoperator durchführen. Als Startwellenfunktionen lassen sich sowohl UHF- als auch RHF-Startvektoren, aus vorherigen einkomponentigen Rechnungen, oder Hückel-Vektoren verwenden.

4.3.1 Berechnung des Austauschoperators

Bei der Berechnung des zweikomponentigen Austauschoperators (3.44)

$$\hat{K}[\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}')] = \begin{pmatrix} \hat{K}^{\alpha\alpha} & \hat{K}^{\alpha\beta} \\ \hat{K}^{\beta\alpha} & \hat{K}^{\beta\beta} \end{pmatrix}, \quad (4.33)$$

dessen spinabhängigen Komponenten mit Hilfe der RI-Näherung folgende Form annehmen (siehe auch Kapitel (4.2.2))

$$K_{\mu\nu, \text{RI}}^{\tau\tau'} = \sum_j \sum_{PR}^{N_{\text{Aux}}} \left[\sum_{\kappa}^{N_{\text{BF}}} C_{\kappa j}^{\tau}(\mu\kappa|P) \right] V_{PR}^{-1/2} \sum_Q^{N_{\text{Aux}}} V_{RQ}^{-1/2} \left[\sum_{\lambda}^{N_{\text{BF}}} (Q|\lambda\nu) C_{j\lambda}^{\tau'} \right], \quad (4.34)$$

wird der Operator in Real- und Imaginärteile aufgespalten. Dies hat unter anderem den Vorteil, dass bereits bestehende Unterprogramme verwendet werden können. Im Folgenden werden die Realteile der Austauschoperatoren exemplarisch betrachtet, die Berechnung der Imaginärteile erfolgt analog. Der Aufbau des Algorithmus gleicht im Wesentlichen dem des entsprechenden einkomponentigen Programms. Die Berechnung wird in drei Schritte aufgeteilt, wie in folgender Formel angedeutet wird ($\tau, \tau' = \alpha, \beta$):

$$\begin{aligned} \text{Re}\{K_{\mu\nu, \text{RI}}^{\tau\tau'}\} &= \sum_{\Upsilon}^{\text{Re,Im}} \sum_{j,R} \left\{ \sum_P \underbrace{\left[\sum_{\kappa} \Upsilon\{C_{\kappa j}^{\tau}\}(\mu\kappa|P) \right]}_{\Upsilon\{(\mu j^{\tau}|P)\}} V_{PR}^{-1/2} \right\} \left\{ \sum_Q V_{RQ}^{-1/2} \underbrace{\left[\sum_{\lambda} (Q|\lambda\nu) \Upsilon\{C_{j\lambda}^{\tau'}\} \right]}_{\Upsilon\{(Q|j^{\tau'}\nu)\}} \right\} \\ &= \sum_{\Upsilon}^{\text{Re,Im}} \sum_{j,R} \underbrace{\left\{ \sum_P \Upsilon\{(\mu j^{\tau}|P)\} V_{PR}^{-1/2} \right\}}_{\Upsilon\{[B_{\mu j}^R]^{\tau}\}} \underbrace{\left\{ \sum_Q V_{RQ}^{-1/2} \Upsilon\{(Q|j^{\tau'}\nu)\} \right\}}_{\Upsilon\{[B_{j\nu}^R]^{\tau'}\}} \\ &= \sum_{\Upsilon}^{\text{Re,Im}} \sum_{j,R} \Upsilon\{[B_{\mu j}^R]^{\tau}\} \Upsilon\{[B_{j\nu}^R]^{\tau'}\}. \end{aligned} \quad (4.35)$$

Der Index j läuft dabei über alle N besetzten Spinoren und die Indizes P, Q und R über die N_{Aux} Auxiliärbasisfunktionen. Wie in Abbildung (4.1) schematisch veranschaulicht, werden die besetzten Molekülsinoren in Blöcke eingeteilt und darüber summiert. Die Größe der Blöcke ist abhängig vom Wahl des zur Verfügung gestellten Speichers. Aufgrund der Aufteilung in Real- und Imaginärteil, sowie eine Trennung der α - und β -Anteile der Spinoren erfolgt eine Schleife über die kartesischen MO-Koeffizienten. Im ersten Schritt (siehe erste Zeile in (4.35)) werden die Dreiindex-Integrale $(\mu\kappa|P)$ im Unterprogramm 'lp3mp2' berechnet. Dies skaliert formal wie $N_{\text{BF}}^2 N_{\text{Aux}}$. Gleichzeitig wird ein Atomorbitalindex mit

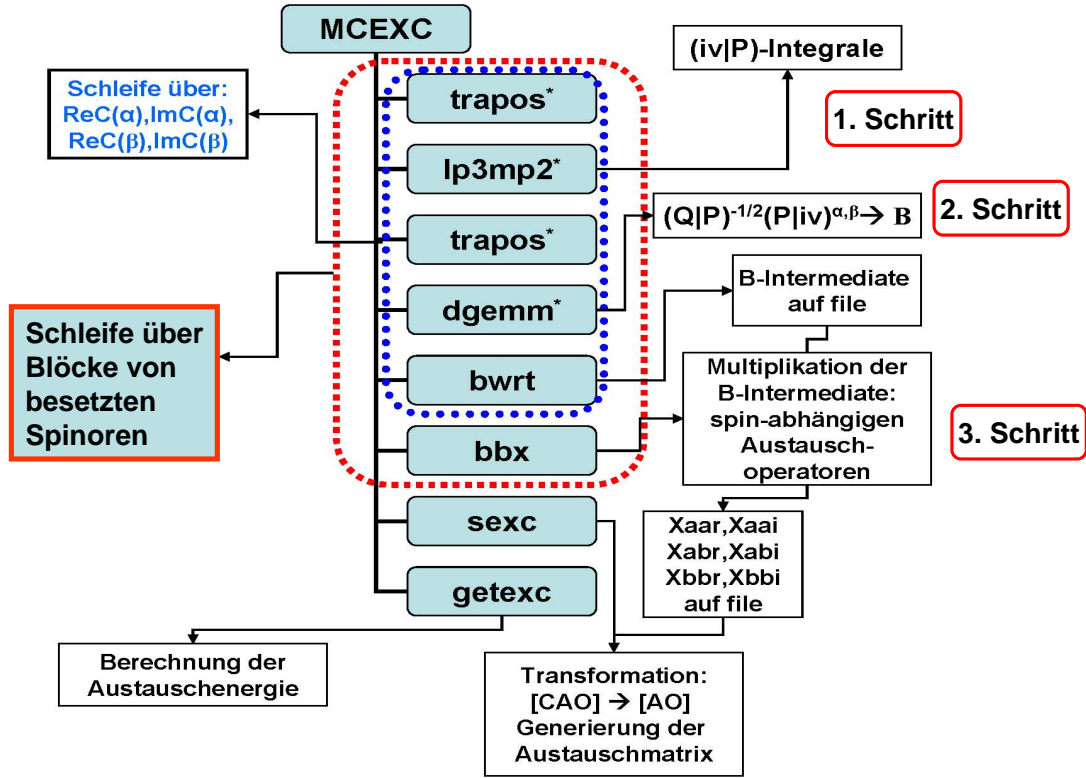


Abbildung 4.1: Schematisches Flussdiagramm des zweikomponentigen RI-K-Verfahrens. Die einzelnen Schritte werden näher im Text beschrieben. Die Unterprogramme, die mit einem * versehen sind, konnten aus dem einkomponentigen Programm übernommen werden.

Hilfe der MO-Koeffizienten $\text{Re}\{C_{\kappa j}^{\tau}\}$ bzw. $\text{Im}\{C_{\kappa j}^{\tau}\}$ in die MO-Basis transformiert:

$$\Upsilon\{(\mu j^{\tau}|P)\} \leftarrow \sum_{\kappa}^{N_{\text{BF}}} \Upsilon\{C_{\kappa j}^{\tau}\}(\mu \kappa|P), \quad (\Upsilon = \text{Re}, \text{Im}), (\tau = \alpha, \beta). \quad (4.36)$$

Das entstandene Dreiindex-Integral $\Upsilon\{(\mu j^{\tau}|P)\}$ ist jetzt spinabhängig. Dieser Schritt skaliert formal mit $NN_{\text{BF}}^2 N_{\text{Aux}}$. Wie in der zweiten Zeile von (4.35) ersichtlich, werden die entstandenen spinabhängigen Integrale nun durch Multiplikation mit der Matrix $V_{PR}^{-1/2}$ zu den Intermediaten $\text{Re}\{[B_{\nu j}^R]^{\tau}\}$ bzw. $\text{Im}\{[B_{\nu j}^R]^{\tau}\}$

$$\Upsilon\{[B_{\mu j}^R]^{\tau}\} \leftarrow \sum_P^{N_{\text{Aux}}} \Upsilon\{(\nu j^{\tau}|P)\}(P|R)^{-1/2}, \quad (\Upsilon = \text{Re}, \text{Im}), (\tau = \alpha, \beta). \quad (4.37)$$

Da die Auxiliärbasis größer als die Orbitalbasis ist ($N_{\text{Aux}} > N_{\text{BF}}$), ist dieser Schritt der rechenintensivste: Er skaliert wie $NN_{\text{BF}}N_{\text{Aux}}^2$. Die Intermediate werden auf Platte geschrieben. Ist die Schleife über die Real- und Imaginärteile sowie α - und β -Anteile durchlaufen, sind alle vier Intermediate generiert: $\text{Re}\{[B_{\nu j}^R]^{\alpha}\}$, $\text{Im}\{[B_{\nu j}^R]^{\alpha}\}$, $\text{Re}\{[B_{\nu j}^R]^{\beta}\}$ und $\text{Im}\{[B_{\nu j}^R]^{\beta}\}$.

4 Implementierung

Zur Konstruktion der spinabhängigen Austauschoperatoranteile werden sie dann wieder eingelesen und in folgender Weise zusammengesetzt ($\tau, \tau' = \alpha, \beta$):

$$\operatorname{Re}\{K_{\mu\nu,RI}^{\tau\tau'}\} = \sum_{j,R} \operatorname{Re}\{[B_{\mu j}^R]^\tau\} \operatorname{Re}\{[B_{j\nu}^R]^{\tau'}\} + \sum_{j,R} \operatorname{Im}\{[B_{\mu j}^R]^\tau\} \operatorname{Im}\{[B_{j\nu}^R]^{\tau'}\} \quad (4.38)$$

und

$$\operatorname{Im}\{K_{\nu\mu,RI}^{\tau\tau'}\} = \sum_{j,R} \operatorname{Im}\{[B_{\mu j}^R]^\tau\} \operatorname{Re}\{[B_{j\nu}^R]^{\tau'}\} - \sum_{j,R} \operatorname{Re}\{[B_{\mu j}^R]^\tau\} \operatorname{Im}\{[B_{j\nu}^R]^{\tau'}\}. \quad (4.39)$$

Pro Multiplikation skaliert dies mit $NN_{\text{BF}}^2 N_{\text{Aux}}$. Es müssen insgesamt zwölf Multiplikationen ausgeführt werden. Im Unterprogramm 'sexc' werden die Austauschoperatoren in die AO-Darstellung transformiert und die volle Austauschmatrix generiert. Die Austauschenergien werden in der Routine 'getexc' berechnet.

Bei geschlossenschaligen Systemen kann die Kramerssymmetrie ausgenutzt werden. Da in einem kramerssymmetrischen System die Beziehung

$$\hat{K}^{\alpha\alpha} = \hat{K}^{\beta\beta,*} \quad (4.40)$$

gilt, reicht es aus, wenn nur die $\alpha\alpha$ - und $\alpha\beta$ -Anteile des Austauschoperators berechnet werden. Dies wird im Programm 'mcexc' durch die Variable 'kramers' reguliert. Da jedoch der zeitintensivste Schritt bei der Generierung der Intermediate (5.14) liegt, und hier keine Ersparnis vorliegt, macht sich diese Ausnutzung der Kramerssymmetrie im Hartree-Fock-Fall bzw. Hybrid-DFT-Fall kaum bemerkbar.

Die Anzahl der Blöcke besetzter Spinoren richtet sich nach der Systemgröße und der Menge an zur Verfügung gestellten Hauptspeicher (spezifiziert als Eingabeparameter). Wird dem Verfahren nicht ausreichend Speicherplatz zur Verfügung gestellt, werden mehr Blöcke von besetzten Spinoren gebildet, und dies hat zur Folge, dass die zeitintensivsten Schritte mehrfach ausgeführt werden müssen.

4.3.2 Erweiterung der Austauschkorrelationspotentiale

Die Austauschkorrelationsenergie \tilde{E}_{XC} hängt im zweikomponentigen Fall neben der Teilchenzahldichte $n(\mathbf{r})$ auch vom Betrag der Spinvektordichte $m(\mathbf{r}) = |\vec{m}(\mathbf{r})|$ (3.29) ab [12]:

$$\tilde{E}_{\text{XC}}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})] = \int F_{\text{XC}}(n(\mathbf{r}), |\vec{\nabla}n(\mathbf{r})|, m(\mathbf{r}), |\vec{\nabla}m(\mathbf{r})|, \dots) d^3r. \quad (4.41)$$

Die Funktionalableitungen von $\tilde{E}_{\text{XC}}[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})]$ (4.41) nach der Teilchenzahldichte $n(\mathbf{r})$ ergibt den skalaren Anteil des Austauschkorrelationspotentials $v_{\text{XC}}[n, m](\mathbf{r})$ (3.69):

$$\frac{\delta \tilde{E}_{\text{XC}}[n, m]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial F_{\text{XC}}}{\partial \rho_+} + \frac{\partial F_{\text{XC}}}{\partial \rho_-} - \vec{\nabla} \left[\left(\frac{\partial F_{\text{XC}}}{\partial \tilde{\xi}_{++}} + \frac{\partial F_{\text{XC}}}{\partial \tilde{\xi}_{--}} + \frac{\partial F_{\text{XC}}}{\partial \tilde{\xi}_{+-}} \right) \vec{\nabla} n \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\frac{\partial F_{\text{XC}}}{\partial \tilde{\xi}_{++}} - \frac{\partial F_{\text{XC}}}{\partial \tilde{\xi}_{--}} \right) \vec{\nabla} m \right] \right\}. \quad (4.42)$$

Die Funktionalableitung nach der Spinvektordichte $\vec{m}(\mathbf{r})$ ergibt den spinabhängigen Anteil von $v_{\text{XC}}[n, m](\mathbf{r})$ (3.69):

$$\frac{\delta \tilde{E}_{\text{XC}}[n, m]}{\delta \vec{m}(\mathbf{r})} = \frac{\vec{m}}{2m} \left\{ \frac{\partial F_{\text{XC}}}{\partial \rho_+} - \frac{\partial F_{\text{XC}}}{\partial \rho_-} - \vec{\nabla} \left[\left(\frac{\partial F_{\text{XC}}}{\partial \tilde{\xi}_{++}} - \frac{\partial F_{\text{XC}}}{\partial \tilde{\xi}_{--}} \right) \vec{\nabla} n + \left(\frac{\partial F_{\text{XC}}}{\partial \tilde{\xi}_{++}} + \frac{\partial F_{\text{XC}}}{\partial \tilde{\xi}_{--}} - \frac{\partial F_{\text{XC}}}{\partial \tilde{\xi}_{+-}} \right) \vec{\nabla} m \right] \right\}, \quad (4.43)$$

mit den Eigenwerten der Dichtematrix (3.28) im Spinzustandsraum

$$\begin{aligned} \rho_{\pm}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \left[n(\mathbf{r}) \pm \sqrt{m_x^2(\mathbf{r}) + m_y^2(\mathbf{r}) + m_z^2(\mathbf{r})} \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[n(\mathbf{r}) \pm m(\mathbf{r}) \right], \end{aligned} \quad (4.44)$$

sowie deren Gradienten

$$\tilde{\xi}_{++/--}(\mathbf{r}) = |\vec{\nabla} \rho_{\pm}(\mathbf{r})|^2 \quad (4.45)$$

$$\tilde{\xi}_{+-}(\mathbf{r}) = \vec{\nabla} \rho_+(\mathbf{r}) \cdot \vec{\nabla} \rho_-(\mathbf{r}). \quad (4.46)$$

Die gradientenkorrigierten Austauschkorrelationspotentiale (4.42) und (4.43) enthalten neben dem Gradienten der Teilchenzahldichte $n(\mathbf{r})$ die räumlichen Ableitungen des Betrages der Spinvektordichte $m(\mathbf{r})$

$$\vec{\nabla} m(\mathbf{r}) = \frac{\vec{m}(\mathbf{r}) \cdot \vec{\nabla} \vec{m}(\mathbf{r})}{m(\mathbf{r})}. \quad (4.47)$$

Im Vergleich mit den Potentialen im nicht- bzw. skalarrelativistischen Fall bei offenschaligen Systemen hängen diese Potentiale von allen drei Komponenten der Spinvektordichte ab. Bei offenschaligen Systemen müssen daher vier Variable auf den numerischen Gittern berechnet werden: $n(\mathbf{r})$, $m_x(\mathbf{r})$, $m_y(\mathbf{r})$ und $m_z(\mathbf{r})$. Diese Variablen werden zu den Eigenwerten der Dichtematrix im Spinzustandsraum $\rho_{\pm}(\mathbf{r})$ (3.74) zusammengesetzt und in die bereits bestehenden Unterprogramme zur Berechnung der Austauschkorrelationsfunktionale und -potentiale gegeben. Aufgrund der symmetrischen Struktur der Austauschkorrelationspotentiale in der Basis der atomzentrierten Gauß-Funktionen (4.14) lassen sich die Dichtematrizen bzw. die Austauschkorrelationspotentialmatrizen in dreieckiger Form abspeichern. Dies hat gegenüber der Hartree-Fock-Theorie einen Vorteil im Speicherplatzbedarf.

Bei geschlossenschaligen Systemen kann die Kramerssymmetrie ausgenutzt werden (siehe Kap.3.4.1): die Spinvektordichte $\vec{m}(\mathbf{r})$ verschwindet, und das Austauschkorrelationspotential (3.69) reduziert sich auf den skalaren Anteil (4.42). In diesem Fall lassen sich die bereits bestehenden Routinen ohne weitere Modifikation verwenden.

4.3.3 Überblick über die Programmstruktur

In Abbildung (4.2) ist der logische Aufbau des Programms schematisch gezeigt. Das Augenmerk wurde auf Routinen gelegt, die extra für die zweikomponentigen Verfahren erstellt wurden. Im weiteren Verlauf werden die erweiterten bzw. die neu erstellten Programme erläutert.

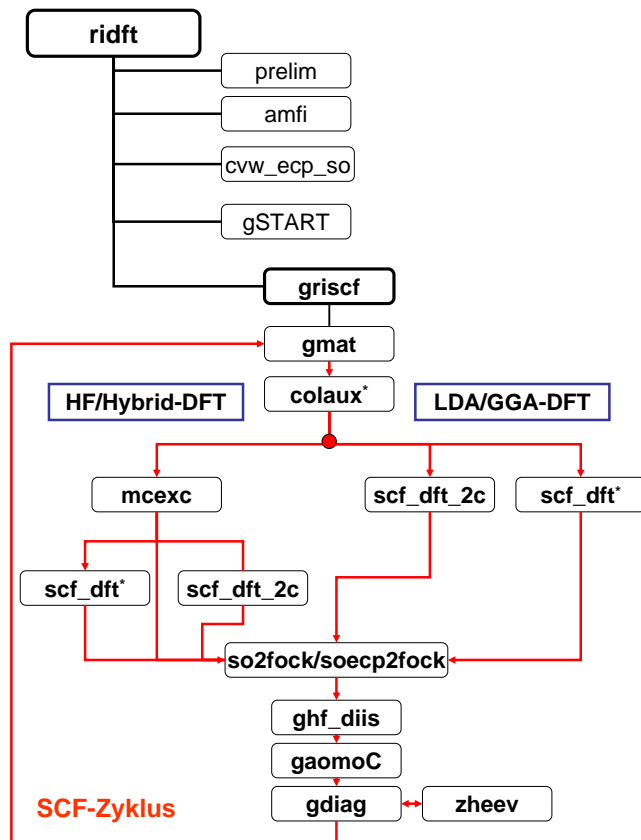


Abbildung 4.2: Schematisches Flussdiagramm des zweikomponentigen SCF-Verfahrens. Die Erläuterungen zu den einzelnen Unterprogrammen sind im Text zu finden. Die Unterprogramme, die mit einem * versehen sind, konnten aus dem einkomponentigen Verfahren übernommen werden.

- **ridft**: Mit dem Programm 'ridft' können nun ein- und zweikomponentige Hartree-Fock- und Dichtefunktionalrechnungen durchgeführt werden, bei denen die RI-Näherung sowohl im Coulomb- als auch im Hartree-Fock-Austauschpotential verwendet wird. Es sind DFT-Verfahren implementiert, die auf lokalen und gradientenkorrigierten Funktionalen sowie auf Hybridfunktionalen basieren. Bei geschlossenschaligen Systemen lassen sich unter Verwendung der Kramerssymmetrie alle im TURBO-MOLE implementierten Funktionale verwenden. Im zweikomponentigen Fall werden Punktgruppensymmetrien nicht unterstützt.
- **prelim**: Hier werden die in 'keywords' spezifizierten Anweisungen für das Programm aus dem 'control'-File gelesen.

Es folgt nun eine Auflistung der 'keywords' für das zweikomponentige Verfahren:

- **\$soghf**: Aktivierung des zweikomponentigen Verfahrens; bei Verwendung der zweikomponentigen Pseudopotentiale werden zweikomponentige Rechnungen mit Spin-Bahn-Kopplung durchgeführt. Bei Abwesenheit der Spin-Bahn-Pseudopotentiale, oder bei Allelektronenrechnungen aktiviert **\$soghf** alleine zweikomponentige Rechnungen ohne Spin-Bahn-Kopplung.
 - **\$amfi**: Aktivierung der Berechnung des effektiven Spin-Bahn-Operators 'AMFI'; die Berechnungen sind für die Elemente H bis Br mit den cc-pVXZ-Basen (X = D,T,Q,5) möglich.
 - **\$kramers**: Ausnutzung der Kramerssymmetrie bei der Berechnung der Austausch- und Austauschkorrelationsbeiträge für geschlossenschalige Systeme.
 - **\$SOscal 10.000**: Skalierung der Spin-Bahn-Integrale mit z.B. 10.000.
 - **\$parity**: Berechnung des Energiebeitrags der Paritätsverletzung in chiralen Molekülen (nur unter Verwendung des effektiven Spin-Bahn-Operators AMFI möglich).
 - **\$solala**: Ausgabe des Spinerwartungswerts und Analyse der Dichtematrix.
 - **\$beckepop**: Populationsanalyse nach der Becke-Partitionierung des molekularen Gitters (nur bei DFT-Rechnungen) [39, 40]
- **amfi**: Berechnung der atomaren Spin-Bahn-Integralen im Allelektronenansatz. Das Spin-Bahn-Integralprogramm wurde von B. Schimmelpfennig bereitgestellt [24].
 - **cvw-ecp-so**: Berechnung der Spin-Bahn-ECP-Integrale. Dieses Programm wurde von C. van Wüllen zur Verfügung gestellt.
 - **gSTART**: Präparation der Startwellenfunktion aus Hückelorbitalen oder einkomponentigen Unrestricted- und Restricted-HF- und KS-Rechnungen
 - **griscf**: Treiberprogramm des zweikomponentigen RI-SCF-Verfahrens
 - **gmat**: Erstellung der Teilchenzahldichtematrix und ggf. z-Komponente der Spinvektordichtematrix
 - **colaux**: Berechnung des approximierten Coulomb-Operators
 - **mcexc**: Berechnung der approximierten spinabhängigen Austauschoperatoranteile
 - **scf-dft-2c**: Berechnung der erweiterten Austauschkorrelationsfunktionale
 - **ghf-spindensity**: Generierung der symmetrischen Spinvektordichtematrizen. Im Falle von kramerssymmetrischen Systemen wird bei entsprechender Angabe des 'keywords' **\$kramers** auf die bereits bestehende Routine 'scf-dft' zurückgegriffen.
 - **so2fock/soecp2fock**: Addition der Spin-Bahn-Matrixelemente auf den Fock-Operator und Berechnung des Energiebeitrags der Spin-Bahn-Wechselwirkung
 - **ghf-diis**: Auf komplexe Fock- und Dichtematrizen erweitertes DIIS-Verfahren. Aufgrund des großen Input/Output sollte dieses Verfahren nur bei kleinen bis mittelgroßen Molekülen verwendet werden.

- **gaomoC**: Transformation des Fock-Operators in die MO-Darstellung
- **gdiag** / **zheev**: Diagonalisierung des Fock-Operators. (**zheev** ist Bestandteil des 'Lapack'-Pakets)

4.4 Basissätze

Herkömmliche Basissätze, wie z.B. cc-pVQZ-PP [37, 41, 42] oder def2-QZVP [43], sind auf einkomponentigem Niveau optimiert. Sie beschreiben nur bedingt die durch die Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufene Aufspaltung der in nichtrelativistischen bzw. in skalarrelativistischen Rechnungen entarteten Schalen mit der Drehimpulsquantenzahl $l \neq 0$. In dieser Arbeit wurden die im Programmpaket TURBOMOLE verwendeten def2-Basissätze dahingehend erweitert, dass sich die Spin-Bahn-Aufspaltungen insbesondere der inneren Schalen ausreichend beschreiben lassen. Es wurden die Elemente In bis I und Au bis At und deren Verbindungen betrachtet, da hier die größten Effekte erwartet werden. Es wurde ein auf Multikonfigurations-Dirac-Fock-Niveau modelliertes energiekonsistentes 'small-core' Pseudopotential gewählt, das skalare als auch Spin-Bahn-Effekte enthält [8]. In der Reihe Indium bis Iod wurden die 28 innersten Elektronen (ECP-28) und bei den Elementen Gold, Thallium bis Astat die inneren 60 Elektronen (ECP-60) modelliert. Als Testbasen wurden die segmentiert kontrahierten def2-XZVP-Basen (XZ = S, TZ, QZ) [43] und die generell kontrahierten cc-pVQZ-PP-Basen [37, 41, 42] verwendet. Als Referenzbasis diente die vollständig entkontrahierte cc-pVQZ-PP-Basis, die z.B. für die Reihe In bis I (14s11p12d2f1g)-Funktionen enthält. Alle Rechnungen wurden mit dem Dichtefunktional BP86 [44, 45] durchgeführt, welches für zweikomponentige Rechnungen entsprechend erweitert wurde. Als RI-Auxiliarbasen dienten die herkömmlichen Auxiliarbasissätze [46].

In Tabelle (4.2) sind die Grundzustandsenergien für die Elemente In bis I und Au bis At mit ein- und zweikomponentigem Verfahren mit der Referenzbasis aufgelistet. In den weiteren Spalten sind die Energiedifferenzen der Basissätze cc-pVQZ-PP und def2-QZVP relativ zur Referenzbasis gezeigt. Bei Verwendung der Referenzbasis erniedrigen die Spin-Bahn-Effekte die Grundzustandsenergien im Vergleich zu den skalarrelativistischen Rechnungen um ca. $50 mE_h$ bei den 5p-Elementen, um ca. $150 mE_h$ bei den Elementen Au und Hg und um ca. $300 mE_h$ bei den 6p-Elementen Tl bis At. Die Fehler der einkomponentigen Rechnungen sind für die zwei verschiedenen Quadruple-Zeta-Basen ungefähr gleich und belaufen sich auf ca. 1 bis $2 mE_h$. Im Fall von Gold und Quecksilber ergeben sich größere Fehler bei der def2-QZVP-Basis, da diese für ein Wood-Boring-ECP [8, 47] optimiert wurde. Die Fehler in den zweikomponentigen Rechnungen sind bedeutend größer als $1 mE_h$, für die 5p-Elemente belaufen sie sich im Mittel auf $15 mE_h$ und für die 6p-Elemente sogar auf ca. $100 mE_h$. Dies bedeutet, dass bei der Gesamtenergie nur ungefähr zwei Drittel der Spin-Bahn-Effekte mit den herkömmlichen Basen beschrieben werden können. Der Grund liegt in der relativ unflexiblen Beschreibung der inneren p- und d-Schalen der Elemente. Diese werden in den beiden Basen cc-pVQZ-PP und def2-QZVP nur durch eine einzige Gauß-Funktion beschrieben. Dies reicht nicht, um die räumliche und energetische Aufspaltung der p- und d-Schale richtig zu beschreiben. Die def2-Basissätze wurden daher mit zusätzlichen p- und d-Funktionen erweitert, um der Aufspaltung gerecht zu werden. Tabelle (4.3) zeigt die zusätzlich hinzugefügten Funktionen. Für Indium bis Iod wurde ein (2p1d)/[1p1d]-Satz, für Gold und Quecksilber ein (2p)[1p]-Satz und für die Elemente Thallium bis Astat ein (5p1d)/[3p1d]-Satz hinzugefügt. Diese Basen werden nun als def2-XZVP-2c-Basen be-

Tabelle 4.2: Gesamtenergien der Referenzbasis und Energiedifferenzen der Standardbasissätze relativ zur Referenzbasis der Elemente In–I und Au–At. Die erste Zeile entspricht der einkomponentigen Rechnung (1c) und die zweite Zeile zeigt die Ergebnisse für die zweikomponentigen Rechnungen (2c). Alle Energien sind in E_h .

		Referenz	cc-pVQZ-PP	QZVP	QZVP-2c	TZVP-2c	SVP-2c
In	1c	−190.249955	0.001980	0.001895	0.001502	0.002552	0.008116
	2c	−190.280896	0.015371	0.014451	0.003153	0.006513	0.018027
Sn	1c	−214.389287	0.001939	0.001831	0.001327	0.002363	0.007968
	2c	−214.421660	0.012266	0.011649	0.002746	0.005665	0.016951
Sb	1c	−240.356852	0.001777	0.001758	0.001111	0.001960	0.008027
	2c	−240.393116	0.012915	0.012893	0.001450	0.004034	0.016479
Te	1c	−268.132222	0.001659	0.001530	0.000790	0.001762	0.012007
	2c	−268.179413	0.009728	0.011208	0.001117	0.003572	0.017856
I	1c	−297.833359	0.001812	0.001603	0.000675	0.001605	0.011905
	2c	−297.889090	0.015039	0.014751	0.001336	0.003507	0.021482
Au	1c	−135.851462	0.001076	0.003657	0.000942	0.001122	0.006423
	2c	−136.011231	0.038879	0.116865	0.001527	0.002392	0.024310
Hg	1c	−153.666030	0.001445	0.002151	0.001969	0.002439	0.006877
	2c	−153.847322	0.040708	0.117576	0.002277	0.003644	0.024219
Tl	1c	−172.666534	0.001830	0.001728	0.000613	0.000719	0.005954
	2c	−172.892705	0.093842	0.088352	−0.001499	−0.001109	0.004875
Pb	1c	−193.004000	0.001478	0.001371	0.000656	0.000800	0.006381
	2c	−193.300319	0.098199	0.089029	−0.001030	−0.000658	0.006981
Bi	1c	−214.784248	0.001344	0.001289	0.000777	0.000800	0.006213
	2c	−215.099035	0.080047	0.080268	0.001176	0.001545	0.009010
Po	1c	−237.967230	0.001369	0.001250	0.000712	0.001295	0.008741
	2c	−238.332229	0.092858	0.103040	0.001207	0.001741	0.011854
At	1c	−262.653115	0.001414	0.001270	0.000697	0.001207	0.008842
	2c	−263.038630	0.100211	0.111587	0.001234	0.001570	0.014501

4 Implementierung

zeichnet. Die Koeffizienten und Exponenten der hinzugefügten Basisfunktionen wurden für die Elemente Antimon, Bismut und Gold per Hand durch Minimierung der Grundzustandsenergie mit dem zweikomponentigen Verfahren optimiert. Die Basissatzfehler der zweikomponentigen Rechnungen werden durch die Größe d

$$d = \frac{E_{X\text{-Basis}}^{2c} - E_{\text{Ref.}}^{2c}}{E_{X\text{-Basis}}^{1c} - E_{\text{Ref.}}^{1c}} \quad (4.48)$$

in Relation zu Basissatzfehlern von einkomponentigen Rechnungen gesetzt. Ist d nahe an eins, so ist die verwendete Basis von gleicher Qualität für ein- und zweikomponentige Rechnungen. Weicht d stark ab zu großen Werten, z.B. wie für die herkömmlichen Quadruple-Zeta-Basen cc-pVQZ-PP und def2-QZVP, so wird der Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht ausreichend beschrieben (siehe Abbildung (4.3)). Die erweiterten Basen sind für beiden Verfahren von ungefähr gleicher Qualität. In den letzten drei Spalten

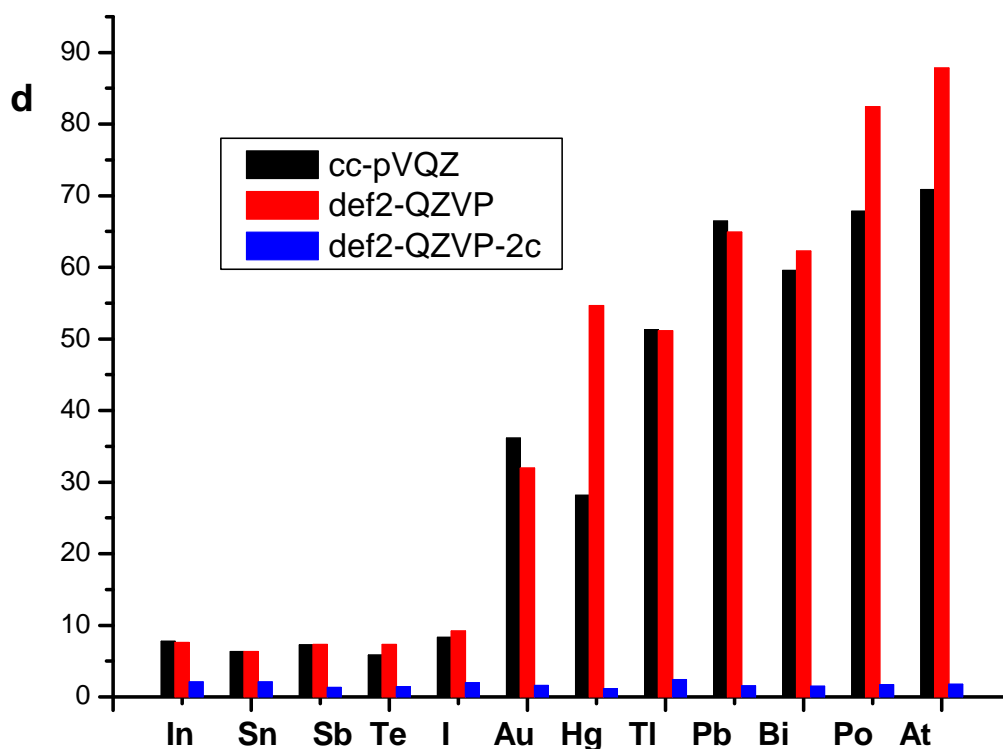


Abbildung 4.3: Die Größe d (4.48) für die Referenzbasis und die cc-pVTZ-PP-, def2-QZVP- und def2-QZVP-2c-Basis.

von Tabelle (4.2) sind Energiedifferenzen der erweiterten def2-XVP-Basen (X = S,TZ,QZ) bezüglich der Referenzbasis gezeigt. Die Fehler liegen bei ca. $2 mE_h$ für die Quadruple-zeta-Basis, $4 mE_h$ für die def2-TZVP-2c-Basis und ca. 5 bis $25 mE_h$ für die def2-SVP-2c-Basis. Der Einfluss der hinzugefügten Basisfunktionen auf die skalarrelativistische Ener-

Tabelle 4.3: Zusätzliche Basisfunktionen für die erweiterten Basissätze def2-XVP-2c (X = S,TZ,QZ).

Atom	Satz	Exponent	Koeffizient
In-I	2p	12.0	-0.30
		6.0	1.0
	1d	2.0	1.0
Au-Hg	2p	7.2	-0.39
		3.6	1.0
Tl-At	2p	32.0	0.0005
		16.0	1.0
	2p	8.0	1.0
		4.0	-0.745
	1p	2.0	1.0
	1d	3.0	1.0

gie ist klein, typischerweise wird sie um ca. $0.5 mE_h$ abgesenkt. Gold zeigt wieder eine Ausnahme, hier wird der oben genannte Fehler auf $0.9 mE_h$ reduziert, da der erweiterte Basissatz flexibel genug ist, um mit unterschiedlichen Pseudopotentialen bei ähnlicher Genauigkeit verwendet werden zu können. Tabelle (4.4) zeigt die Atomisierungsenergien der Verbindungen Au_2 , Sb_4 , Bi_4 , I_2 und At_2 . Die Strukturen wurden auf einkomponentigem DFT(BP86)-Niveau mit der cc-pVQZ-PP-Basis optimiert. Alle weiteren Rechnungen basieren auf diesen Strukturparametern. Die Atomisierungsenergien sind typischerweise für das zweikomponentige Verfahren kleiner, vor allem für die Verbindungen der 6p-Elemente. Für Bi_4 liegt die Differenz zwischen ein- und zweikomponentigen Verfahren Δ_{SO} bei ca. 200 kJ/mol, bei At_2 liegt Δ_{SO} bei ca. 100 kJ/mol. Die Atomisierungsenergien werden in den skalarrelativistischen Rechnungen um einen Faktor zwei überschätzt (siehe Kap. 5.2.9). Für die Verbindungen der 5p-Elemente sind die Effekte kleiner: ca. 50 kJ/mol für I_2 und ca. 20 kJ/mol für Sb_4 . Für Au_2 wurde ein Anstieg der Atomisierungsenergie um ca. 5 kJ/mol beobachtet. Die Gleichgewichtsstrukturen der oben genannten Verbindungen wurden mit analytischen bzw. numerischen Gradienten der ein- bzw. zweikomponentigen Verfahren mit den obigen Basissätzen berechnet. Tabelle (4.5) zeigt die Ergebnisse. Der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung ist bei At_2 am größten: die Bindungslänge ändert sich um 17 pm. Bei den anderen Molekülen sind es bis zu 3 pm. Die Fehler der herkömmlichen Basissätze sind weitaus geringer für die Strukturen als für die Atomisierungsenergien. Für die Quadruple-Zeta-Basen beträgt der Fehler im einkomponentigen Fall ca. 0.3 pm, im zweikomponentigen Fall 1.3 pm für At_2 . Für die erweiterte Basis schrumpfte der zuletzt genannte Wert auf 0.35 pm. Der größte Fehler (0.43 pm) wurde bei Au_2 beobachtet. Die Fehler des ein- und zweikomponentigen Verfahrens sind für die erweiterten def2-XZVP-2c-Basen sehr ähnlich.

4 Implementierung

Tabelle 4.4: Atomisierungsenergien in kJ/mol der auf einkomponentigem cc-pVQZ-PP-Niveau optimierten Strukturen. Δ_{SO} ist die Differenz in den Atomisierungsenergien bezüglich der ein- und zweikomponentigen (2c) Berechnung. Die Werte der cc-pVQZ-PP-Basis und der erweiterten Basen entsprechen der Differenz zur Referenzbasis.

Mol.		Referenz	cc-pVQZ-PP	QZVP-2c	TZVP-2c	SVP-2c
Sb ₄	1c	887.91	0.57	3.62	-2.52	-28.62
	2c	867.21	6.11	3.71	-0.30	-23.63
	Δ_{SO}	-20.70	5.54	0.09	2.22	4.99
I ₂	1c	205.86	-0.21	1.13	-1.98	-13.76
	2c	155.72	1.10	1.66	-1.46	-14.80
	Δ_{SO}	-50.14	1.31	0.53	0.52	-1.04
Au ₂	1c	219.59	-1.04	-1.16	-7.96	-7.79
	2c	224.23	3.48	-1.04	-8.07	-5.90
	Δ_{SO}	4.64	4.52	0.12	-0.11	1.89
Bi ₄	1c	811.95	0.73	2.93	-0.60	-27.06
	2c	615.30	31.92	2.94	-0.48	-23.62
	Δ_{SO}	-196.65	31.19	0.01	0.12	3.44
At ₂	1c	189.27	-0.17	1.04	-0.49	-13.33
	2c	84.61	5.95	1.27	-0.34	-13.46
	Δ_{SO}	-104.66	6.12	0.23	0.15	-0.13

Tabelle 4.5: Optimierte Bindungsabstände (in pm) auf ein- und zweikomponentigem Niveau. Die Werte der cc-pVQZ-PP-Basis und den erweiterten def2-XVP-Basen (X = S, TZ, QZ) sind als Differenz bezüglich der Referenzbasis angegeben.

Mol.		Referenz	cc-pVQZ-PP	QZVP-2c	TZVP-2c	SVP-2c
Sb ₄	1c	284.79	-0.01	-0.10	0.00	1.95
	2c	285.11	-0.23	-0.27	-0.03	1.87
	Δ_{SO}	0.32	-0.22	-0.17	-0.03	-0.08
I ₂	1c	269.07	0.05	-0.43	0.16	2.83
	2c	271.31	-0.09	-0.45	0.21	3.11
	Δ_{SO}	2.24	-0.14	-0.02	0.05	0.28
Au ₂	1c	251.27	0.22	0.35	1.44	2.09
	2c	250.70	-0.52	0.43	1.66	1.77
	Δ_{SO}	-0.57	-0.74	0.08	0.22	-0.32
Bi ₄	1c	300.21	0.00	-0.07	-0.02	2.54
	2c	303.43	-0.65	-0.24	-0.06	2.56
	Δ_{SO}	3.22	-0.65	-0.17	-0.04	0.02
At ₂	1c	287.03	0.21	-0.33	0.11	4.04
	2c	304.01	-1.34	-0.35	-0.42	6.80
	Δ_{SO}	16.98	-1.55	-0.02	-0.53	2.76

5 Anwendungen

Im folgenden Kapitel wird der zuvor vorgestellte zweikomponentige Formalismus auf verschiedene atomare und molekulare Systeme angewendet. Es sollen die Effizienz des Verfahrens und der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf die elektronische Struktur von Atomen und Molekülen gezeigt werden.

Der Fokus der Untersuchungen wurde auf Cluster der Elemente Thallium, Blei, Bismut und Polonium gelegt. Die relativistischen Effekte in diesen Elementen wurden mit den 'small-core'-Pseudopotentialen [8,35–37] modelliert. Die 6p-Elemente zeigen aufgrund der hohen Kernladungszahlen und der offenen p-Schale starke Spin-Bahn-Effekte. Die p-Orbitale spalten im Allgemeinen energetisch und räumlich stärker auf als d- und f-Orbitale. So ist beispielsweise die Aufspaltung der 6p-Schale beim Thallium ca. zehnmal größer als die Aufspaltung der 5d-Orbitale im Platin [48]. Die Veränderung der Schalenstruktur der Atome der schweren p-Elemente macht sich auch auf das Bindungsverhalten bemerkbar. Dies hat Auswirkungen auf die Stärke und Länge der Bindungen in den Clustern. Weiterhin ist interessant, ob die Spin-Bahn-Kopplung bei Clusterverbindungen der Elemente Thallium bis Polonium andere Grundzustandsstrukturen, als die mit skalarrelativistischen Berechnungen vorhergesagten, begünstigt.

Aus der schwachen Wechselwirkung folgt ein Energieunterschied zwischen chiralen Molekülen [49]. Diese Verletzung der Parität lässt sich nur mit komplexen molekularen Wellenfunktionen berechnen, die entweder auf einkomponentigem Niveau durch Störungstheorie oder durch ein selbstkonsistentes zweikomponentiges Verfahren unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung oder durch ein auf der Dirac-Gleichung basierendes vierkomponentigen Verfahren erzeugt werden können. In dieser Arbeit wurde mit Hilfe des effektiven Allelektronen-Spin-Bahn-Operators 'AMFI' [24] der Energieunterschied zwischen chiralen Verbindungen der 3p- und 4p-Elemente berechnet.

Schließlich wird am Beispiel des B₃-Moleküls gezeigt, dass allein durch den zweikomponentigen Formalismus, ohne relativistische Effekte, durch dessen höhere Flexibilität Lösungen möglich sind, die energetisch unterhalb der UHF-Lösungen liegen.

5.1 Ionisierungsenergien der schweren p-Elemente

Betrachtet man den Verlauf der ersten Ionisierungsenergien innerhalb der zweiten Periode so lässt sich folgende Beobachtung machen: Aufgrund des Anstiegs der effektiven Kernladung steigt die Ionisierungsenergie von links nach rechts im Periodensystem und halb- und vollbesetzte Unterschalen besitzen eine besondere Stabilität, d.h. ihre Ionisierungsenergie ist deutlich höher als der Mittelwert der Ionisierungsenergien des rechten und linken Nachbaratoms im Periodensystem [50]. So ist z.B für N, das eine halbgefüllte p-Schale ($2p^3$) besitzt, die Ionisierungsenergie (14.5 eV) ca. 2 eV höher als der Mittelwert der Ionisierungsenergien von C (11.3 eV) und O (13.6 eV) [51]. Aufgrund der hohen Kernladungszahlen ist die Spin-Bahn-Kopplung für die 5p- und 6p-Elementen stärker. Dies hat zur Folge, dass die p-, d- und f-Orbitale viel stärker aufspalten: Die Schalenstruktur dieser Atome ist im

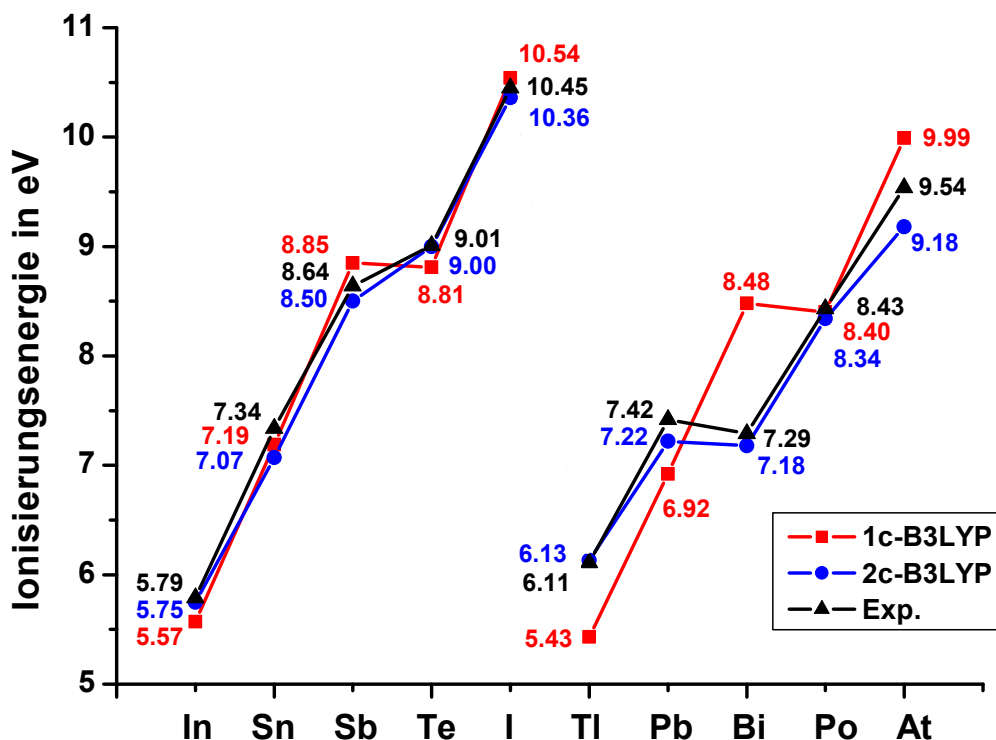


Abbildung 5.1: Ionisierungsenergien der Elemente In-I und Tl bis At. Die schwarzen Punkte entsprechen den experimentell gefunden Ionisierungsenergien.

Vergleich zu den leichteren Homologen deutlich verändert. Dies hat Konsequenzen für den Verlauf der Ionisierungsenergien. Im Bild (5.1) ist der Verlauf der Ionisierungsenergien für die 5p- und 6p-Elemente aufgetragen. Die schwarze Linie zeigt den Verlauf der experimentellen ersten Ionisierungsenergien für die Elemente Indium bis Iod und Thallium bis Astat [51]. Im Vergleich zu den Ionisierungsenergien der leichten Homologen [50] ist die p^3 -Konfiguration nicht von herausragender Stabilität. Für die 5p- und 6p-Elemente ist die Ionisierungsenergie der p^4 -Konfiguration größer als die der p^3 -Konfiguration. Die Ionisierungsenergie von Antimon ($5p^3$) ist um 0.37 eV kleiner als die von Tellur ($5p^4$) und die Ionisierungsenergie des Bismut-Atoms ist sogar um 1.14 eV kleiner als die von Polonium. Bei den 6p-Elementen lässt sich weiter die besondere Stabilität der p^2 -Konfiguration beobachten. Die Ionisierungsenergie des Blei-Atoms liegt 0.13 eV über der des Bismut-Atoms. Beide Effekte lassen sich auf die Spin-Bahn-Aufspaltung der p-Schale zurückführen. Diese Aufspaltung ist schematisch in Abbildung (5.2) am Beispiel des Thallium-Atoms gezeigt. Die $p_{1/2}$ -Orbitale sind zweifach und die $p_{3/2}$ -Orbitale vierfach entartet. Dementsprechend ist eine vollbesetzte $p_{1/2}$ -Schale begünstigt.

In Tabelle (5.1) sind die experimentellen Werte mit Hartree-Fock- und Dichtefunktionalrechnungen auf skalarrelativistischem und zweikomponentigen Niveau verglichen. Darüber hinaus sind noch Ionisierungsenergien auf CASPT2-Niveau, das auf störungstheoretischer Basis die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt, angegeben [52]. In Abbil-

5.1 Ionisierungsenergien der schweren *p*-Elemente

Tabelle 5.1: Ionisierungsenergien der Elemente In bis Xe und Tl bis At in eV. Die Berechnungen auf Hartree-Fock-Niveau und den Funktionalen BP86 [44, 45] und B3LYP [53] wurden mit dem def2-QZVP-2c-Basissatz [54] und den 'small-core'-Pseudopotentialen durchgeführt.

Atom		HF	BP86	B3LYP	[52]	Exp.
In	1c	5.22	5.74	5.57		
	2c	5.41	5.88	5.75	5.80	5.79
Sn	1c	6.85	7.40	7.19		
	2c	6.63	7.29	7.07	7.37	7.34
Sb	1c	8.57	9.09	8.85		
	2c	8.37	8.78	8.50	8.69	8.64
Te	1c	7.73	8.87	8.81		
	2c	7.90	9.03	9.00	8.80	9.01
I	1c	9.54	10.62	10.54		
	2c	9.47	10.49	10.36	10.30	10.45
Tl	1c	5.01	5.57	5.43		
	2c	5.69	6.23	6.13	6.08	6.11
Pb	1c	6.56	7.12	6.92		
	2c	6.41	7.27	7.22	7.31	7.42
Bi	1c	8.20	8.70	8.48		
	2c	7.02	7.44	7.18	7.37	7.29
Po	1c	7.26	8.45	8.40		
	2c	7.63	8.47	8.34	8.29	8.43
At	1c	8.97	10.07	9.99		
	2c	8.29	9.31	9.18	9.13	9.54

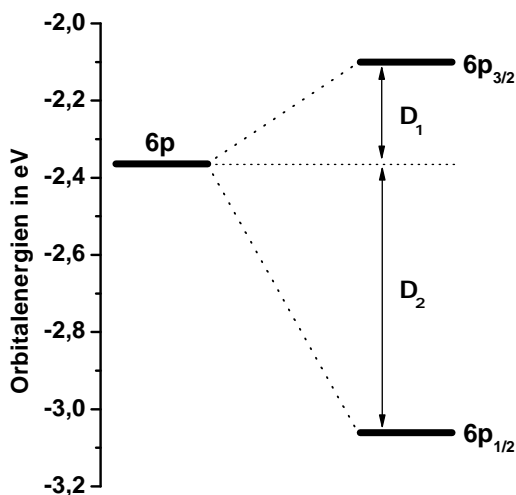


Abbildung 5.2: Aufspaltung der 6p-Orbitale im Tl-Atom.

dung (5.1) sind neben den experimentellen Werten die Ergebnisse der ein- und zweikomponentigen B3LYP-Rechnungen (rot: einkomponentig, blau: zweikomponentig) mit der def2-QZVP-2c-Basis [54] und entsprechenden 'small-core'-Pseudopotentialen [35–38] gezeigt. Alle zweikomponentigen Verfahren zeigen aufgrund der Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung eine gute qualitative Übereinstimmung mit dem Verlauf der experimentellen Werte. Die skalarrelativistischen Verfahren bevorzugen dagegen immer die p^3 -Konfiguration und können daher nicht den charakteristischen Verlauf der Ionisierungsenergien reproduzieren. Sehr dicht an den experimentellen Werten liegen die zweikomponentigen Dichtefunktionalmethoden. Sie zeigen eine mittlere Abweichung von 0.07 eV (BP) bzw. 0.11 eV (B3LYP) bei den Elementen Indium bis Iod und 0.14 eV (BP) bzw. 0.16 eV (B3LYP) bei den schweren 6p-Elementen Thallium bis Astat. In den skalarrelativistischen Berechnungen weichen die Dichtefunktionalverfahren für die 6p-Elemente im Mittel ca. 0.6 eV von den experimentellen Werten ab. Die Ionisierungsenergien der zweikomponentigen Hartree-Fock-Methode sind im Mittelwert ca. 0.72 eV zu klein. Das Maximum der Abweichung liegt bei -1.25 eV für die Ionisierungsenergie von Astat.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit [52] zeigt, dass die zweikomponentigen Dichtefunktionalmethoden mit den Funktionalen BP86 und B3LYP sehr dicht an dem in [52] verwendeten korrelierten Verfahren liegt. Die Abweichung beträgt im Mittel für beiden Funktionale 0.1 eV.

5.2 Homoatomare Cluster schwerer p-Elemente

In dieser Arbeit wurden Cluster der schweren Hauptgruppenelemente Thallium, Blei, Bismut und Polonium untersucht. Es wurde der Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die Energetik verschiedener Strukturisomere der Trimere, Tetramere, Pentamere, Hexamere, der 13-atomigen Cluster sowie als Beispiel eines großen Systems der Pb_{54} -Cluster untersucht.

5.2.1 Vorgehensweise

Alle Rechnungen wurden mit der erweiterten def2-TZVP-Basis [54] und dem BP86-Dichtefunktional [44,45] durchgeführt. Tests, die diese Kombination als besonders günstig bezüglich des Verhältnisses von Genauigkeit und Ökonomie ausweisen sind in Kapitel (5.2.2) beschrieben. Für ausgewählte Systeme wurden auch Berechnungen mit dem Hybridfunktional B3LYP [53] durchgeführt. Für die betrachteten Clustergrößen wurden auf skalarrelativistischem Niveau zumeist jeweils die hochsymmetrischen Isomere optimiert, also z.B. gleichseitiges Dreieck und lineare Anordnung für die Trimere. In vielen Fällen ist der Grundzustand dieser Isomere entartet, es treten Jahn-Teller-Verzerrungen auf. In diesen Fällen wurde die Symmetrie erniedrigt und auch die geometrische Struktur der Isomere mit niedrigerer Symmetrie optimiert. Für alle aus dieser Prozedur resultierende Isomere wurde je eine zweikomponentige 'single-point'-Rechnung durchgeführt. Oft zeigte sich, wie unten im Detail beschrieben, dass auf diesem Niveau nicht die verzerrten, sondern die hochsymmetrischen Strukturen energetisch besonders günstig waren, da die Entartung ihrer Grundzustände durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgehoben ist.

Neben den Energien wurde auch für jedes System die Anzahl der ungepaarten Elektronen N_S angegeben, welche für die zweikomponentigen Wellenfunktionen folgende Form besitzt:

$$N_S = \sqrt{\sum_{i=x,y,z} \left(\int m_i(\mathbf{r}) d^3r \right)^2} \quad (5.1)$$

$$= 2\sqrt{\langle S_x \rangle^2 + \langle S_y \rangle^2 + \langle S_z \rangle^2}.$$

In skalarrelativistischen Berechnungen kann N_S nur ganzzahlige Werte annehmen, bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung jedoch alle reellen Werte. N_S ist bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung keine Observable, hat aber zumindest ansatzweise eine praktische Bedeutung, da auch hier für geschlossenschalige Systeme $N_S = 0$ gilt (Kramerssymmetrie, siehe Kapitel (3.4.1)).

In den Abbildungen (5.5) bis (5.12) sind die Energien der Isomere bezüglich des stabilsten Strukturisomers aufgetragen. In der linken Hälfte sind die Ergebnisse der skalarrelativistischen und in der rechten Hälfte die der zweikomponentigen Rechnung gezeigt. Die rot umrandeten Energien (in kJ/mol) zeigen den Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die energetische Lage der Isomere. Weiterhin ist N_S (5.1) angegeben und entartete Grundzustände wurden mit einem * versehen.

5.2.2 Dimere

Der Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die Bindungsverhältnisse der Dimere der Elemente Tl, Pb, Bi und At wurde in der Literatur, anders als für größere Cluster, ausführlich besprochen [55], [56], [57], [59]. Es konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass die aus zweikomponentigen Verfahren gewonnenen Bindungsabstände und -energien sehr gut mit den aus vierkomponentigen Rechnungen übereinstimmen [58]. Eine genauere Analyse der Bindungsverhältnisse zeigt eine neue Art von chemischer Bindung [55]: Aufgrund der spinoriellen Natur der Orbitale kommt es nicht zu reinen σ - oder π -Bindungen, sondern zu kombinierten Bindungsverhältnissen, sogenannten $\sigma\pi$ -Bindungen. Diese enthalten jedoch für mindestens eine der Spinorkomponenten nichtbindende Anteile, was die vergleichsweise

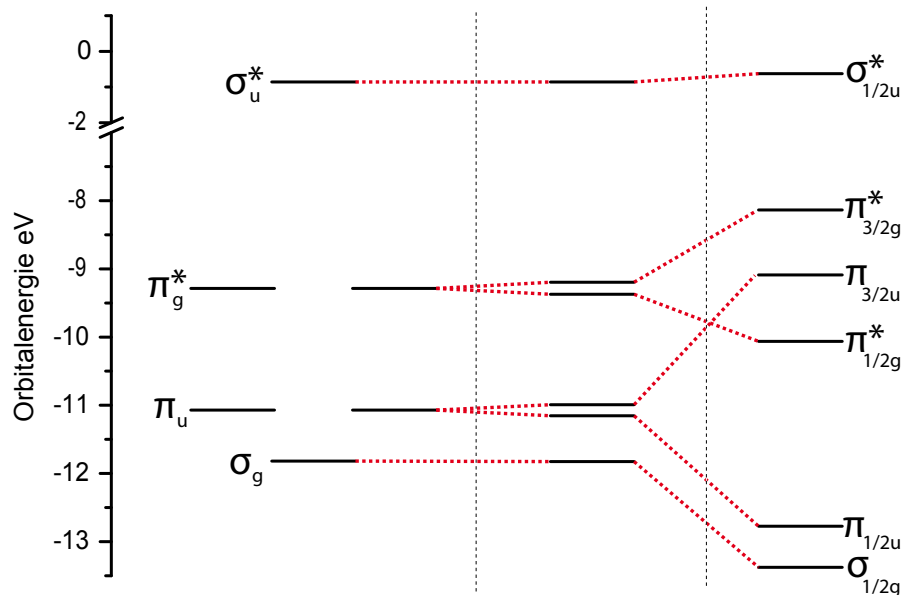


Abbildung 5.3: MO-Schema für das Astatdimer. Die Berechnungen wurden auf ein- und zweikomponentigem Hartree-Fock-Niveau mit einer def2-TZVP-2c-Basis durchgeführt. Ganz links sind die Energien der Molekülorbitale der skalarrelativistischen und ganz rechts die der konvergierten zweikomponentigen Berechnung zu sehen. In der Mitte sind die Energieniveaus in erster Ordnung Störungstheorie (d.h. nach einer SCF-Iteration) für eine Skalierung des Spin-Bahn-Operators mit 0.1 dargestellt.

schwache Bindung sowie die Verlängerung der Bindungen bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung in den Dimeren erklärt.

In Abbildung (5.3) ist das MO-Schema des Astatdimeris gezeigt. Die Rechnung wurde mit dem zweikomponentigen Hartree-Fock-Verfahren unter Verwendung der erweiterten def2-TZVP-Basis [54] durchgeführt. Auf der linken Seite ist die Abfolge der skalarrelativistischen Molekülorbitale gezeigt. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung spaltet die zuvor zweifach entartete π -Bindung auf. Dies wird durch Skalierung der Spin-Bahn-Wechselwirkung mit 0.1 in erster Ordnung Störungstheorie (d.h. eine Iteration des SCF-Verfahrens) in der Mitte von Abbildung (5.3) gezeigt. Im Bild ganz rechts sind die konvergierten Einteilchenniveaus des zweikomponentigen Verfahrens gezeigt. Ein Strich entspricht einem Kramers-Paar, dass mit zwei Elektronen besetzt werden kann.

Um den Einfluss verschiedener Funktionale und Basissätze zu ermitteln, wurde zunächst auf ein- und zweikomponentigem Niveau für das Poloniumdimer die Bindungsabstände und Bindungsenergien berechnet. In den Tabellen (5.2) und (5.3) sind für die drei Funktionale SVWN [28,60], BP86 [44,45] und B3LYP [53] mit den erweiterten Basen def2-SVP, def2-TZVP und def2-QZVP [54] die Ergebnisse gezeigt.

Das zweikomponentige Verfahren verlängert die Bindung unabhängig von der Art des Funktionals und der Basis um ca. 5 bis 6 pm gegenüber der skalarrelativistischen Betrachtung. Die Unterschiede zwischen den Funktionalen BP86 und B3LYP sind klein (ca. 1 pm), das lokale Funktional zeigt wie üblich eine Tendenz zur Ausbildung von kürzeren Abständen. Die erweiterten def2-TZVP und def2-QZVP-Basen liefern durchweg sehr ähnliche

Tabelle 5.2: Bindungsabstand von Po_2 . In allen DFT-Rechnungen wurde die Gittergröße m4 verwendet. Es sind jeweils die Bindungsabstände auf einkomponentigem Niveau und die Differenzen durch Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung in pm gezeigt.

Funktional	Methode	def2-SVP-2c	def2-TZVP-2c	def2-QZVP
SVWN	1c	274.24	271.40	271.05
	2c	+5.73	+5.57	+5.50
BP86	1c	278.20	275.46	275.11
	2c	+6.67	+6.55	+6.46
B3LYP	1c	277.56	274.93	274.56
	2c	+6.35	+6.27	+6.18

Tabelle 5.3: Bindungsenergien in kJ/mol für Po_2 . Für das zweikomponentige Verfahren ist die Differenz zum skalarrelativistischen Ergebnis angegeben.

Funktional	Methode	def2-SVP-2c	def2-TZVP-2c	def2-QZVP
SVWN	1c	357.57	365.32	366.22
	2c	-44.49	-40.35	-38.88
BP86	1c	282.04	286.99	287.72
	2c	-97.98	-96.01	-95.83
B3LYP	1c	249.43	255.40	256.58
	2c	-106.03	-104.33	-103.70

Werte, der max. Unterschied beträgt ca. 0.1 pm.

Die Bindungsenergien des lokalen SVWN-Funktional sind bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung im Vergleich zu BP86 und B3LYP um ca. 50% weniger reduziert. Auch hier zeigt sich die Tendenz des lokalen Funktional die Bindungsstärke zu überschätzen. Die Bindungsenergien für BP86 und B3LYP sind sich sehr ähnlich, die im einkomponentigen Fall schon ca. 30 kJ/mol kleineren Werte für B3LYP werden bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung allerdings um 10 kJ/mol stärker reduziert als für BP86, so dass im zweikomponentigen Fall der Unterschied zwischen BP86 und B3LYP 40 kJ/mol beträgt. Die Basissatzfehler sind im Vergleich zum Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung klein: So unterscheiden sich die Bindungsenergien der erweiterten def2-TZVP- und def2-QZVP-Basis nur um ca. 1 kJ/mol. Die Differenz zwischen der def2-TZVP-2c- und def2-SVP-2c-Basis ist mit 5 kJ/mol etwas größer.

Auf skalarrelativistischem Niveau besitzt Po_2 ein dem Sauerstoffdimer O_2 analogen Triplett-Zustand. Alle zweikomponentigen Verfahren favorisieren jedoch einen Kramers-invarianten Grundzustand ($N_S = 0$). Dieses Verhalten lässt sich sehr gut mit dem MO-Schema Abbildung (5.4) beschreiben: Die nichtgepaarten Elektronen im π^* -Molekülorbital besetzen bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung ein Kramers-Partner und ergeben daher keinen Beitrag zu N_S .

Aufgrund dieser Studie wurden die größeren Cluster der Elemente Thallium, Blei, Bismut und Polonium mit der erweiterten def2-TZVP-Basis auf BP86-Niveau untersucht.

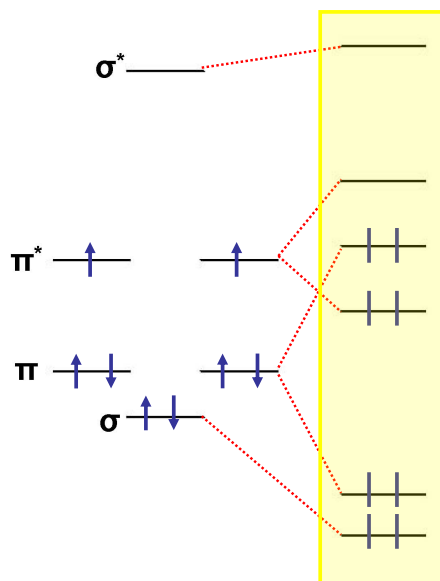


Abbildung 5.4: Qualitatives MO-Schema für das Poloniumdimer. Links im Bild ist die Besetzung der skalarrelativistischen Molekülorbitale zu sehen und rechts die der zweikomponentigen Molekülspinoren.

5.2.3 Trimere

Bei den Trimeren wurde die lineare Struktur ($D_{\infty h}$) mit dem gleichseitigen Dreieck (D_{3h}) und mit der daraus verzerrten Struktur (C_{2v}) verglichen. In Abbildung (5.5) ist die energetische Abfolge dieser Strukturen für die Cluster auf ein- und zweikomponentigem Niveau dargestellt. Im Vergleich zum einkomponentigen Verfahren erstreckt sich das energetische Spektrum der Strukturisomere für Tl_3 , Bi_3 und Po_3 bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf einen deutlich kleineren Bereich. Die Isomere liegen im zweikomponentigen Fall energetisch sehr dicht beieinander. Das Blei-Trimer bildet hierbei die Ausnahme.

Für Thallium und Bismut besitzen die D_{3h} -Strukturen in der skalaren Betrachtungsweise entartete Grundzustände, die durch Jahn-Teller-Verzerrung in die C_{2v} -Struktur, dem stabilsten Isomer, übergehen. Der Energiegewinn der Jahn-Teller-Verzerrung liegt bei Tl_3 bei 33.03 kJ/mol und beim Bi_3 7.41 kJ/mol. Bei Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung wird in beiden Fällen die symmetrischere D_{3h} -Struktur begünstigt. Die Spin-Bahn-Kopplung hebt die Entartung der einkomponentigen Wellenfunktion auf. Die Bevorzugung der D_{3h} -Struktur gegenüber der verzerrten ist jedoch sehr klein: Beim Bi-Trimer ergibt sich eine Stabilisierung um 1.68 kJ/mol und beim Tl-Trimer um 2.70 kJ/mol. Diese Stabilisierung eines zuvor entarteten Systems wurde ebenfalls beim Goldtrimer beobachtet [66].

Die Trimere der Elemente Blei und Polonium favorisieren mit beiden Verfahren deutlich die Dreiecksstruktur mit der Symmetrie D_{3h} . Eine Verzerrung der D_{3h} -Struktur in die Punktgruppensymmetrie C_{2v} ergibt keinen zusätzlichen Energiegewinn, die Strukturen sind für beide Elemente gleich.

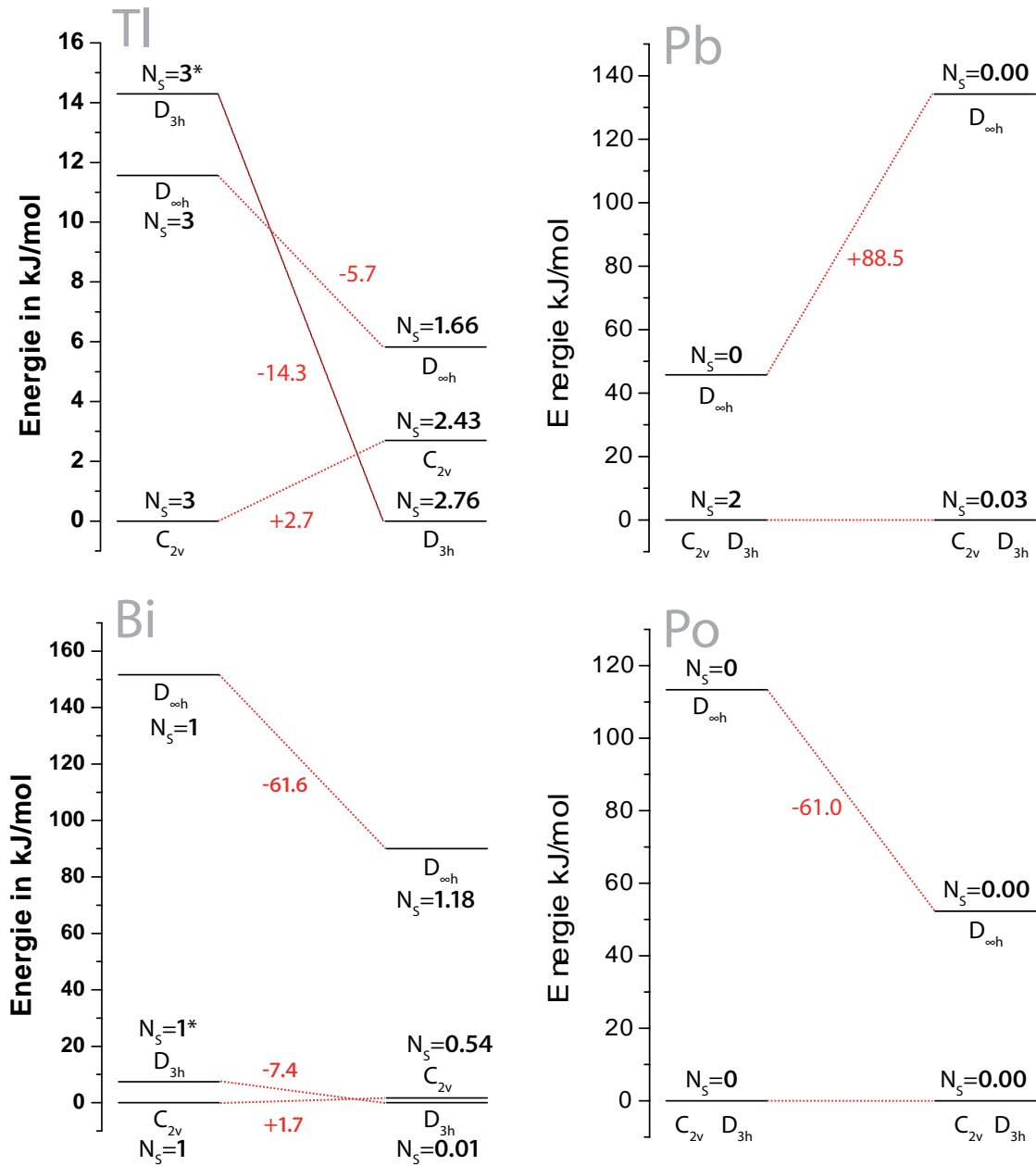


Abbildung 5.5: Vergleich der Energien der Strukturisomere der Trimere der Elemente Tl, Pb, Bi und Po. In jeder Abbildung sind links die einkomponentigen (optimiert) und rechts die zweikomponentigen (single-point) Ergebnisse zu sehen. N_S entspricht der Anzahl der ungepaarten Elektronen (siehe auch (5.1)). Entartete Grundzustände sind mit einem * versehen.

5.2.4 Tetramere

Als mögliche Strukturen wurden bei den Tetrameren die planaren Cluster mit den Symmetrien D_{4h} und D_{2h} mit den dreidimensionalen Anordnungen T_d und C_{3v} verglichen (siehe

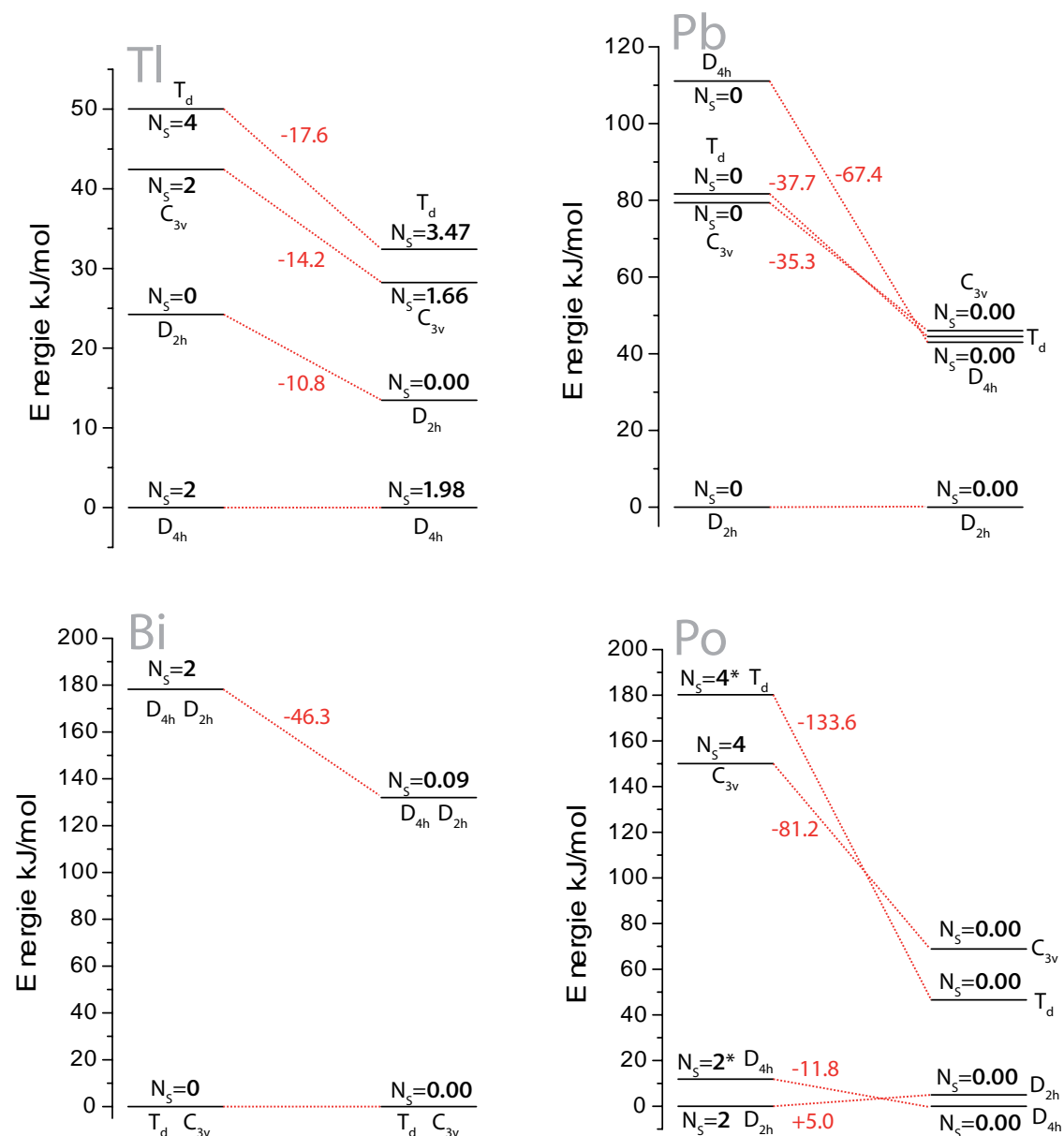


Abbildung 5.6: Vergleich der Energien der Strukturisomere M_4 von Thallium (oben links), Blei (oben rechts), Bismut (unten links) und Polonium (unten rechts) (siehe auch Abbildung (5.5)).

Abbildung (5.6)). Die planaren Strukturen sind bei den Elementen Thallium, Blei und Polonium auf ein- und zweikomponentigem Niveau bevorzugt, Bismut favorisiert für beide Verfahren deutlich die dreidimensionalen Cluster.

Das Thallium-Tetramer bevorzugt mit beiden Verfahren die D_{4h} -Struktur, die mit 24.24 kJ/mol (einkomponentig) bzw. 13.46 kJ/mol (zweikomponentig) gegenüber der verzerrten D_{2h} -Struktur begünstigt ist. Pb_4 bevorzugt die verzerrt-quadratische Struktur D_{2h} in beiden Betrachtungsweisen. Die D_{4h} -, T_d - und C_{3v} -Strukturen liegen im Vergleich zum ska-

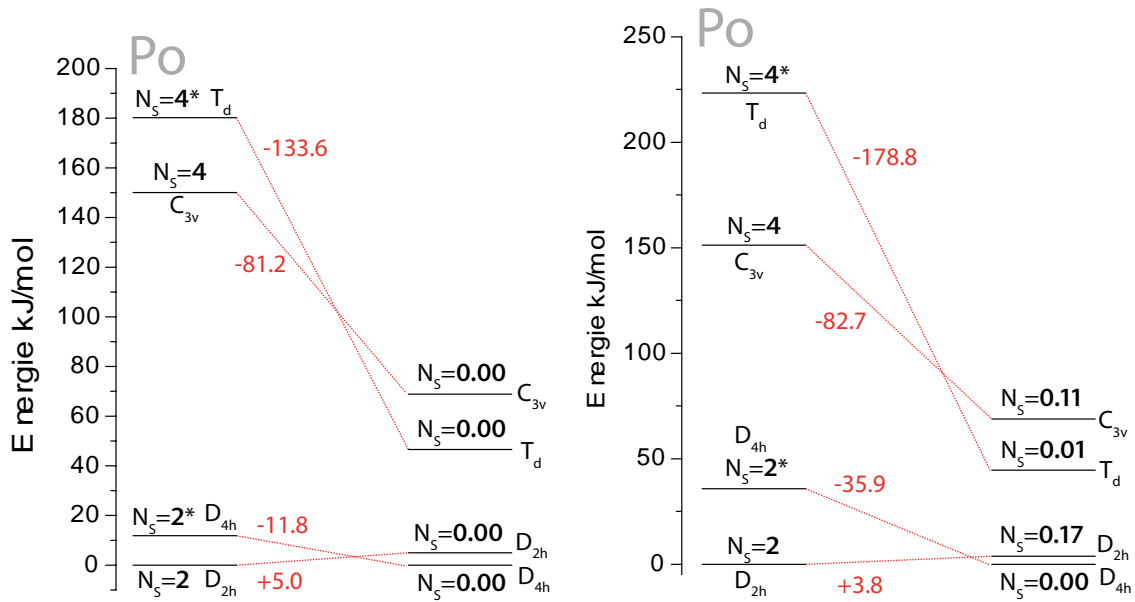


Abbildung 5.7: Vergleich der Funktionale BP86 (links) und B3LYP (rechts) am Beispiel des Tetramers von Polonium. Beide zweikomponentige Verfahren begünstigen die quadratische Struktur D_{4h} .

Im skalarrelativistischen Modell sehr dicht beieinander. Bi_4 favorisiert die tetraedrische Struktur (energetisch gleich mit der C_{3v} -Struktur) deutlich vor der planaren quadratischen Anordnung der Atome. Im einkomponentigen Fall liegt die D_{4h} -Struktur mit 178.24 kJ/mol bzw. im zweikomponentigen Fall mit 131.37 kJ/mol über der dreidimensionalen Struktur T_d .

Beim Poloniumtetramer lässt sich wieder die gegenläufige Wirkung der Jahn-Teller-Verzerrung und der Spin-Bahn-Wechselwirkung beobachten. Das zweikomponentige Verfahren begünstigt jeweils die symmetrische Ausgangsstruktur, die im skalarrelativistischen Verfahren einen entarteten Zustand besitzt, und nicht die verzerrte Struktur. Diese Beobachtung ist unabhängig von der Wahl des Funktionals, wie ein Vergleich mit dem Hybridfunktional B3LYP zeigt (5.7). Die Energetik der Strukturisomere ist für beide Funktionale sehr ähnlich. Das zweikomponentige Verfahren liefert für beide Funktionale einen Kramers-invarianten Grundzustand ($N_S = 0.00$) für das im einkomponentigen Fall ($N_S = 2$) elektronisch entartete D_{4h} -System.

5.2.5 Pentamere

Für die Berechnung der Grundzustandsstruktur der Pentamere wurden insgesamt fünf verschiedene Isomere betrachtet (Abbildung (5.8)): Die trigonale Bipyramide (D_{3h}), die quadratische Pyramide (C_{4v}), eine Rautenstruktur (C_{2v}), ein seitenüberkapptes Trapez (C_{2v}) und die Fünfringstruktur mit der Symmetrie D_{5h} .

Auf skalarrelativistischem Niveau favorisieren die Pentamere der Elemente Thallium und Polonium planare Strukturen. Beide Elemente bevorzugen das seitenüberkappte Trapez (C_{2v}). Blei und Bismut dagegen favorisieren mit der trigonalen Bipyramide (D_{3h}) bzw. mit der quadratischen Pyramide (C_{4v}) dreidimensionale Anordnungen der Atome. Bei Berück-

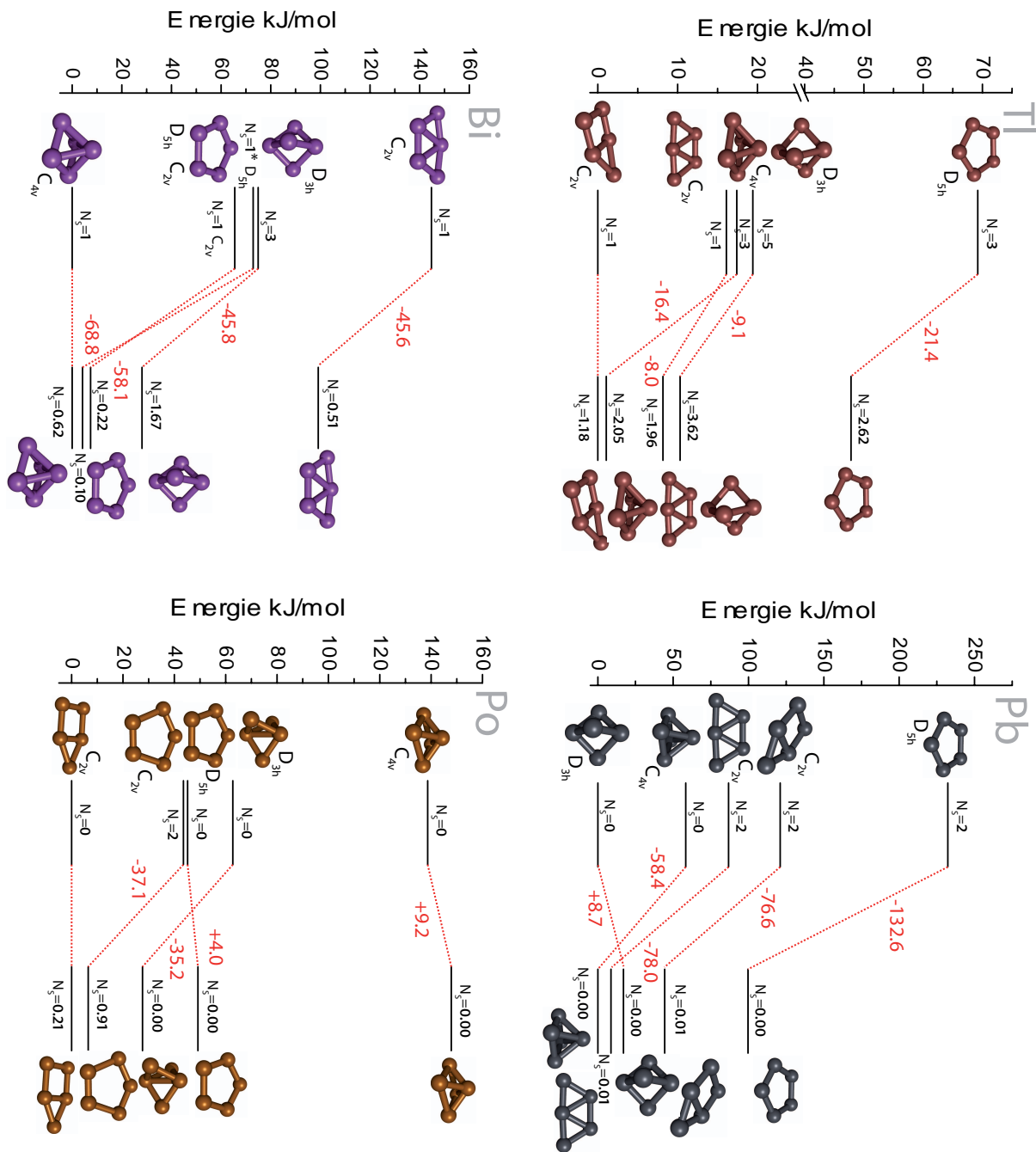


Abbildung 5.8: Energetische Abfolge der Strukturisomere der Pentamere von Thallium, Blei, Bismut und Polonium. (siehe auch Abb.(5.5))

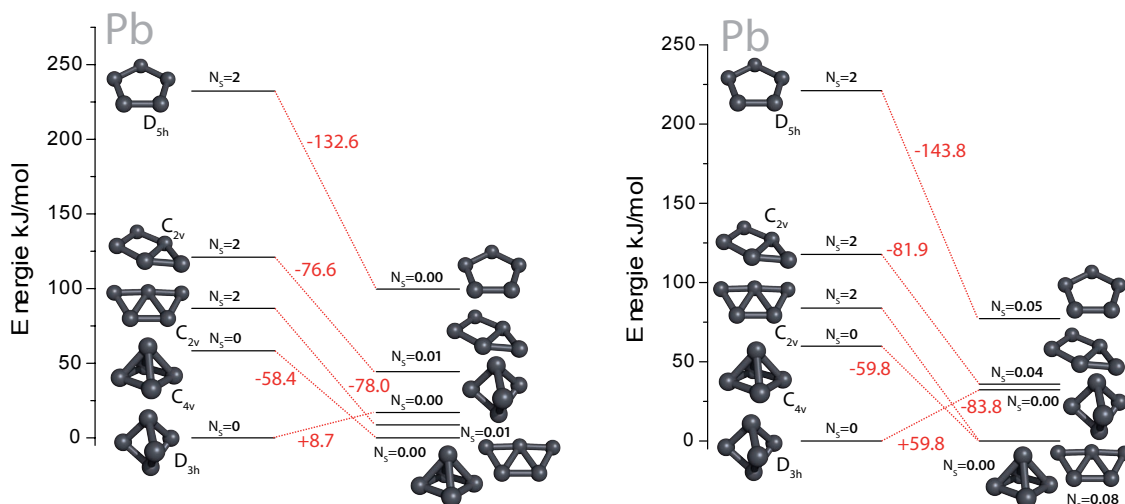


Abbildung 5.9: Energetische Abfolge der Strukturisomere von Pb₅ auf BP86-Niveau (links) und B3LYP-Niveau (rechts).

sichtigung der Spin-Bahn-Kopplung rücken in allen Fällen insbesondere die günstigeren Isomere viel enger zusammen. In einem Energiebereich von ca. 20 kJ/mol finden sich als günstigste Isomere sowohl planare als auch dreidimensionale Strukturen. Pb₅ bevorzugt im Vergleich mit der skalarrelativistischen Rechnung die quadratische Pyramide als günstigste Struktur, dicht gefolgt von der planaren Rautenstruktur (+8.72 kJ/mol) und der im einkomponentigen Fall begünstigten trigonalen Bipyramide (+16.98 kJ/mol). Nur für Polonium ist die Situation etwas klarer: Das günstigste dreidimensionale Isomer, die trigonale Bipyramide liegt ca. 30 kJ/mol über den beiden planaren Anordnungen.

In Abbildung (5.9) ist der Vergleich der Funktionale BP86 und B3LYP für das Bleipentamer zu sehen. Die Energetik der Isomere ist im einkomponentigen Fall für beide Funktionale nahezu gleich. Bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung liegt bei Verwendung des Hybridfunktionals die planare Rautenstruktur (C_{2v}) gleich auf mit der pyramidalen Struktur (C_{4v}). Die Abfolge der energetisch höher liegenden Strukturisomere ist aber für beide Funktionale im zweikomponentigen Fall identisch.

5.2.6 Hexamere

In Abbildung (5.10) ist die energetische Abfolge der hexameren Cluster gezeigt. Wie schon bei den bisher diskutierten Systemen erstreckt sich das Energiespektrum der Strukturisomere im zweikomponentigen Fall über einen deutlich kleineren Bereich, insbesondere ist der energetische Abstand vom günstigsten zum zweitgünstigsten Isomer hier kleiner. Bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung favorisieren die Hexamere von Blei und Bismut im Vergleich zur skalarrelativistischen Betrachtungsweise andere Grundzustandsstrukturen.

Beim Thallium-Hexamer ist die prismatische Struktur mit 32.09 kJ/mol auf einkomponentigem Niveau gegenüber der Sesselstruktur begünstigt. Im zweikomponentigen Fall wechseln einige hochenergetischen Strukturen die Reihenfolge, die Grundzustandsstruktur bleibt jedoch das Prisma mit einer Stabilisierung von 23.50 kJ/mol gegenüber der verzerrten bipyramidalen Struktur.

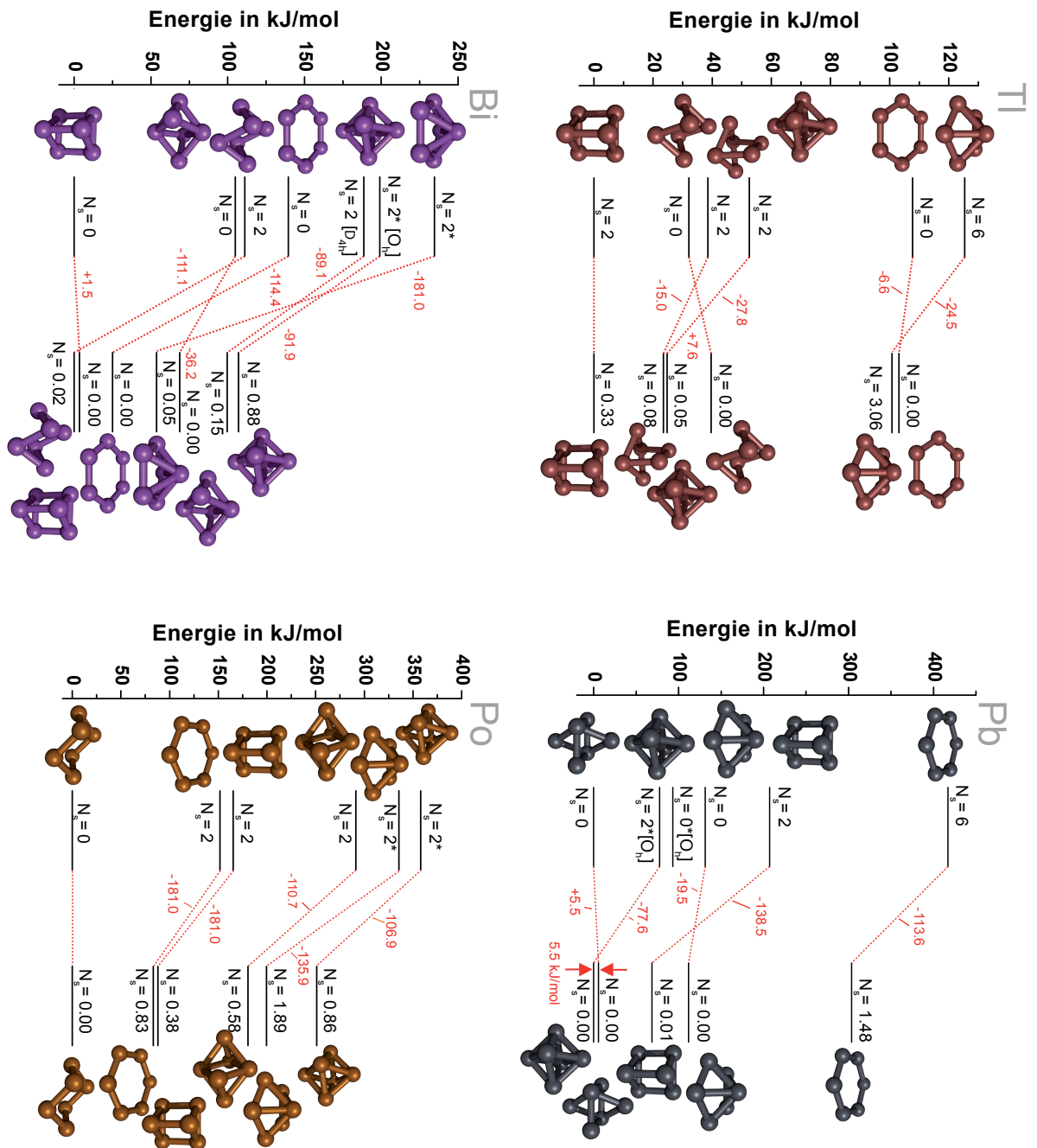


Abbildung 5.10: Energetischer Vergleich verschiedener Strukturisomere der Hexamere von Tl, Pb, Bi und Po. (siehe auch Ab.(5.5))

Im Falle von Pb_6 besitzt der oktaedrische Cluster im einkomponentigen Fall einen entarteten Grundzustand und liegt mit 77.65 kJ/mol über der hieraus hervorgegangenen verzerrten Struktur. Die verzerrt oktaedrische Struktur wurde bereits als günstigste Struktur mittels eines skalarrelativistischen Plane-Wave-Verfahrens [61] beobachtet. Die Spin-Bahn-Kopplung beseitigt die Entartung des oktaedrischen Systems und macht diese um 5.54 kJ/mol günstiger als die verzerrte Struktur. Das zweikomponentige Verfahren liefert für das oktaedrische System einen Kramers-invarianten Grundzustand ($N_S = 0$).

Bi_6 bevorzugt im skalarrelativistischen Modell die prismatische Struktur, die mit über 100 kJ/mol günstiger als die doppelpyramidale Struktur ist. Bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung ist jedoch die Sesselstruktur praktisch genauso günstig wie das Prisma (+1.5 kJ/mol).

Bei Po_6 bleibt die relative Abfolge der Strukturisomere für beide Ansätze gleich. In beiden Fällen wird die Sesselstruktur begünstigt. Diese ist gegenüber der planaren Sechseckstruktur im einkomponentigen Verfahren 151.72 kJ/mol bevorzugt, bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung bleiben noch 83.31 kJ/mol an Stabilisierung.

Es zeigen sich hier ähnliche Trends wie bei den Pentameren: Thallium, Blei und Bismut favorisieren dreidimensionale Strukturen und Polonium eine Struktur die eher planar ist, zumindest aber deutlich weniger Bindungen als die dreidimensionalen Cluster aufweist.

5.2.7 13-atomige Cluster

Bei den 13-atomigen Clustern (Abbildung (5.11)) wurde die ikosaedrische und die kuboktaedrische Struktur, bzw. davon verzerrte Strukturen verglichen. Pb_{13} und Po_{13} bevorzugen beide auf skalarrelativistischem und zweikomponentigem Niveau die kuboktaedrische Struktur deutlich gegenüber den ikosaedrischen Isomeren. Bi_{13} favorisiert für beide Verfahren eine Struktur mit der Symmetrie C_{4v} , die durch Verzerrung des kuboktaedrischen Clusters erhalten wurde. Die energetischen Abstände zwischen den Strukturisomeren sind im Vergleich zu den kleineren Systemen deutlich größer.

Die Energetik der Bleicluster wurde darüber hinaus mit der erweiterten def2-SVP-Basis betrachtet, um so eine Fehlerabschätzung für die Rechnungen im folgenden Kapitel zu erhalten. Es zeigt sich erneut, dass die Fehler der erweiterten def2-SVP-Basis viel kleiner sind als die Unterschiede zwischen dem ein- und zweikomponentigen Verfahren: Für beide Basissätze überschätzt das einkomponentige Verfahren die energetische Differenz zwischen den beiden Strukturen um ca. 50 kJ/mol. Der Unterschied in den Basen auf die Energetik der Isomere liegt im Mittel bei 5 kJ/mol für beide Verfahren.

Bei den Poloniumclustern lässt sich die bereits diskutierte Bevorzugung der symmetrischeren Strukturen, die einen auf skalarrelativistischem Niveau entarteten Grundzustand besitzen, bei den ikosaedrischen Isomeren beobachten.

Die Daten der Tl_{13} -Cluster waren bei der Beendigung dieser Arbeit leider nicht vollständig verfügbar.

5.2.8 Pb_{54}

Exemplarisch wurde als großes System der 54-atomige Bleicluster betrachtet. Durch Kraftfeld-Methoden wurde festgestellt, dass der ikosaedrische 54-atomige Bleicluster stabiler als

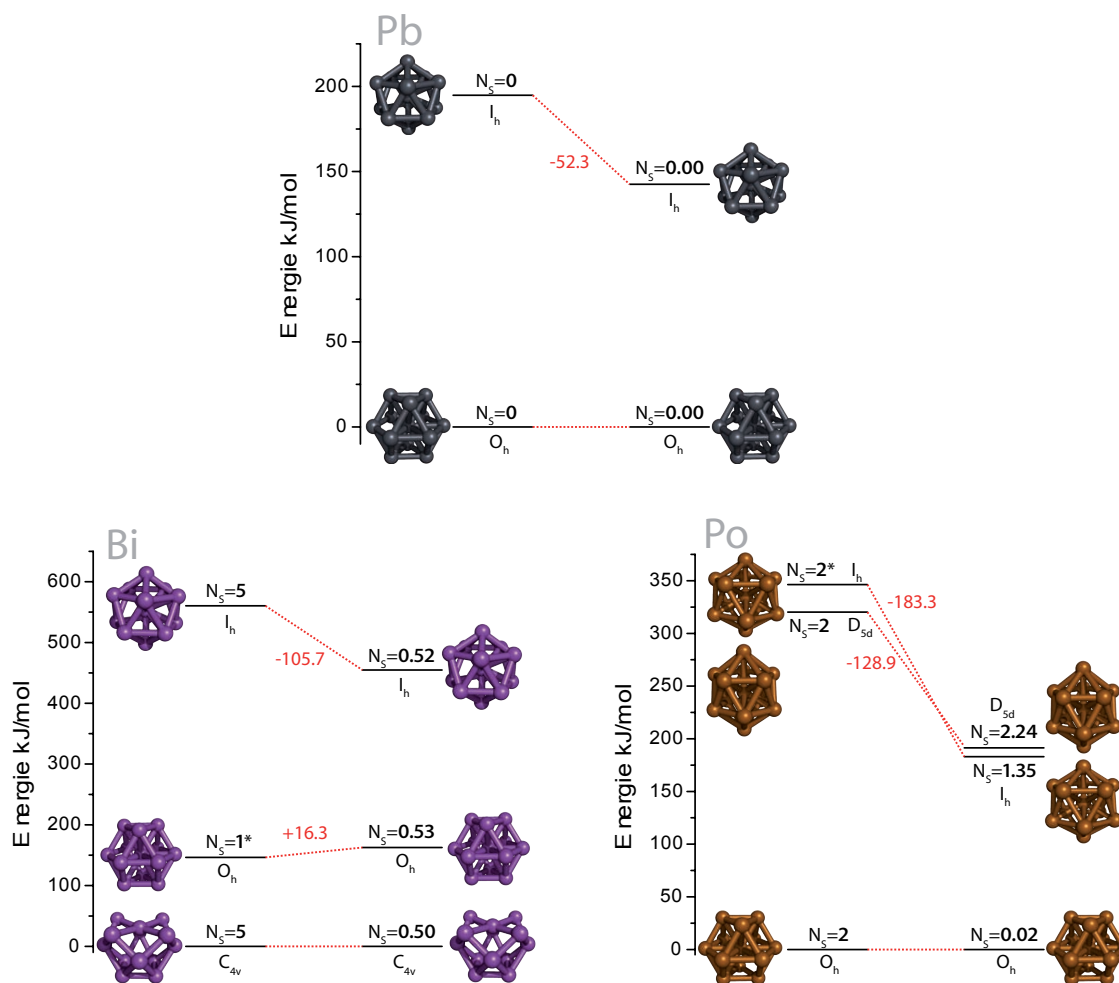


Abbildung 5.11: Energetische Abfolge der M₁₃-Strukturisomere der Elemente Blei, Bismut und Polonium. (siehe auch Ab.(5.5))

das gewöhnliche Pb₅₅-System ist [62]. Die Besetzung des Clusterzentrums wird durch die Verkürzungen der Bindungen der Atome auf der Oberfläche nicht begünstigt [62].

Bei der Betrachtung des Pb₅₄-Clusters wurden ikosaedrische und kuboktaedrische Strukturen miteinander verglichen (Abbildung (5.12)). Beide Strukturen wurden auf skalarrelativistischem Niveau mit der def2-SVP-2c-Basis optimiert. Das einkomponentige Verfahren lieferte für den kuboktaedrischen Cluster einen entarteten Zustand, der durch Verzerrung in die D_{4h}-Struktur behoben werden konnte. Der Energiegewinn der Jahn-Teller-Verzerrung ist gering (3.5 kJ/mol) (siehe Abbildung (5.12)). Wie schon bei den kleineren Clustern beobachtet, wird der Jahn-Teller-Effekt bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgehoben, folglich ist die verzernte Struktur etwas ungünstiger als die unverzernte. Die Energieunterschiede sind hier auch wieder relativ klein: Die begünstigte Struktur ist um 1.9 kJ/mol gegenüber der D_{4h}-Struktur stabilisiert. Beide kuboktaedrische Strukturen (O_h und D_{4h}) besitzen zwei ungepaarte Elektronen (N_S = 2) in der einkomponentigen Betrachtungsweise, bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung wird der Wert von N_S wiederum drastisch reduziert (Abbildung (5.12)). Das ikosaedrische System ist in beiden Verfahren

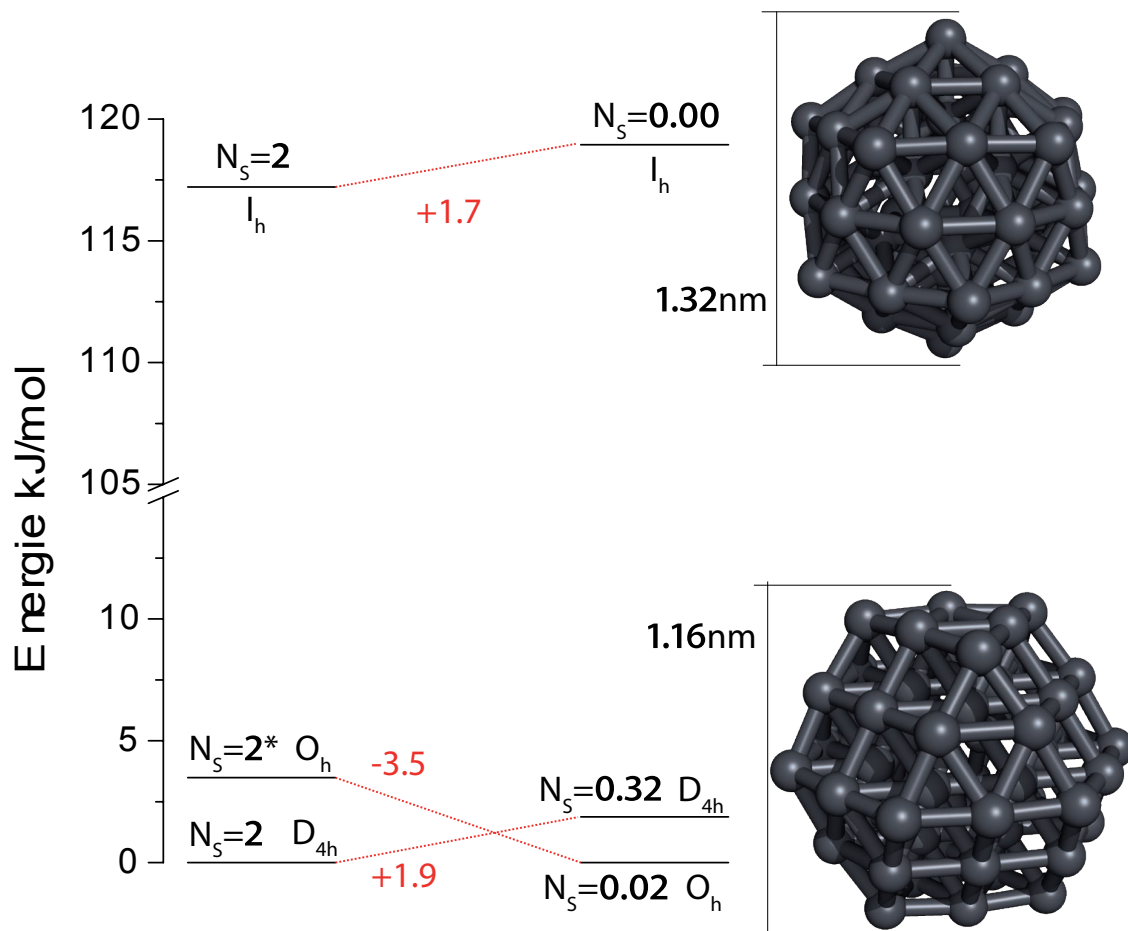


Abbildung 5.12: Energetischer Vergleich der Pb_{54} -Cluster. Auf skalarrelativistischem Niveau besitzt der perfekt kuboktaedrische Cluster einen entarteten Grundzustand.

ungünstig (+100 kJ/mol). Dies erscheint viel, wird jedoch der energetische Abstand pro Atom betrachtet (ca. 2 kJ/mol), ist er geringer als bei den kleinen Systemen.

5.2.9 Bindungsenergien der stabilsten Isomere

In der Abbildung (5.13) sind die Bindungsenergien pro Atom in kJ/mol für das jeweils stabilste vorgeschlagene Strukturisomer aufgetragen. Bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung wird die Bindungsenergie drastisch reduziert. Bei den Thalliumclustern beträgt der Unterschied zwischen ein- und zweikomponentiger Betrachtungsweise im Mittel ca. 50 bis 60 kJ/mol, bei den Bleiclustern bis zu 100 kJ/mol, bei den Bismutclustern ca. 50 bis 70 kJ/mol und bei den Poloniumclustern im Mittel 80 kJ/mol. Diese Reduktion ist auf die besondere Stabilität der Atome bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung zurückzuführen. Ein Vergleich mit den Kohäsionsenergien der Atome im Festkörper (Tl: 183 kJ/mol, Pb: 196 kJ/mol, Bi: 207 kJ/mol, Po: 141 kJ/mol [63]) zeigt, dass die Bindungsenergien auf zweikomponentigem Niveau wesentlich realistischer sind: Typischerweise liegt die Kohäsionsenergie 4- bis 6-atomiger Cluster im Bereich von einem Drittel bis ca. der Hälfte der Kohäsionsenergie des Festkörpers [64, 65], für planare Strukturen eventuell et-

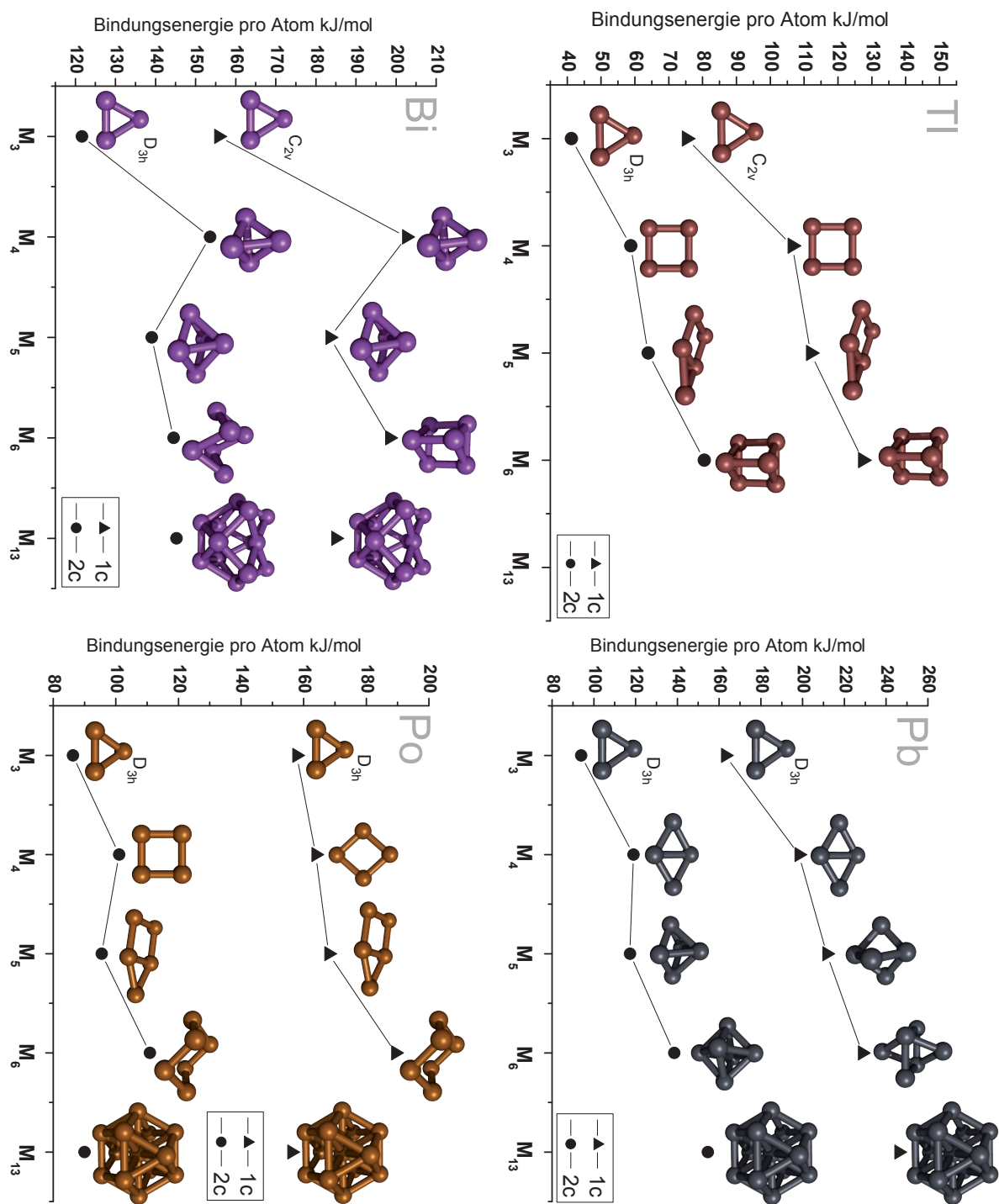


Abbildung 5.13: Bindungsenergien pro Atom in kJ/mol für die stabilsten Isomere der Cluster der Elemente Thallium, Blei, Bismut und Polonium.

was höher, kaum jedoch über $2/3$ des Festkörperwerts. Auf skalarrelativistischem Niveau liegen bei den Bleiclustern die Bindungsenergien der Pentamere (211 kJ/mol) und Hexamere (228 kJ/mol) deutlich über dem Wert der Festkörper-Kohäsionsenergie (196 kJ/mol). Dies gilt noch drastischer für die Poloniumcluster. Hier liegt bereits die Bindungsenergie des Trimers mit 158 kJ/mol über dem Festkörperwert (141 kJ/mol).

Als Stabilitätskriterium wird im Folgenden die Kohäsionsenergie des betrachteten M_n -Clusters mit dem Mittelwert der Kohäsionsenergien der M_{n-1} - und M_{n+1} -Systeme verglichen. Liegt die Bindungsenergie des M_n -Systems über dem Mittelwert, so ist es relativ stabiler als die M_{n-1} - und M_{n+1} -Systeme. Liegt die Bindungsenergie unterhalb des Mittelwerts, ist der M_n -Cluster weniger stabil. Betrachtet man nun den Verlauf der Kohäsionsenergien der Cluster in Abb.(5.13), so stellt man fest, dass bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung die tetrameren Systeme im Vergleich zu den Trimeren und Pentameren stabiler sind. Dies gilt unabhängig von der Topologie der Systeme. Deutlich wird die besondere Stabilität der Tetramere vor allem bei den Elementen Bismut und Polonium. Bei beiden Elementen liegt die Kohäsionsenergie des Tetramers über der des Pentamers. Beim Bismut liegt dieser Unterschied bei ca. 15 kJ/mol, bei Polonium bei ca. 6 kJ/mol. Bei den Bleiclustern liegt die Bindungsenergie des Tetramers (119 kJ/mol) ungefähr gleich mit dem Pentamer (117 kJ/mol). Das Bleipentamer ist im Vergleich zu dem Tetramer und Hexamer weniger stabil.

Die skalarrelativistischen Berechnungen ergeben einen ähnlichen Verlauf der Kohäsionsenergien, allerdings wird die hohe Stabilität von Po_4 und die geringere Stabilität von Pb_5 nicht wiedergegeben.

Die Kohäsionsenergien der M_{13} -Cluster der Elemente Bismut und Polonium sind im Vergleich zu den kleineren Systemen geringer. Diese Beobachtungen lassen sich auf ein- und zweikomponentigen Niveau machen. Bei Po_{13} ist dies besonders deutlich: Die Bindungsenergie des M_{13} -Systems liegt bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung ungefähr gleich auf mit der Bindungsenergie des Trimers (86 kJ/mol). In der skalarrelativistischen Betrachtungsweise liegt die Bindungsenergie des Po_{13} -Clusters sogar 1 kJ/mol unter der des Trimers. Bei Bismut liegt die Kohäsionsenergie des M_{13} -Clusters für beide Verfahren unter der des deutlich stabilsten Systems Bi_4 . Dies ist ein Hinweis darauf, dass ein Cluster mit dreizehn Atomen bei den Elementen Bismut und Polonium nicht begünstigt wird, oder eine andere Gleichgewichtsstruktur besitzt.

Im betrachteten Pb_{54} -System reduziert sich die Bindungsenergie der Atome im Cluster von 241 kJ/mol auf rund 155 kJ/mol, also um rund 90 kJ/mol. Die Kohäsionsenergie des Pb_{54} -Clusters liegt damit gleich auf mit dem Pb_{13} -Cluster. Dies ist ein Hinweis darauf, dass Pb_{54} entweder eine andere Struktur bevorzugt, oder im Gegensatz zu der erwähnten semiempirischen Untersuchung [62] nicht besonders günstig im Vergleich zu kleineren oder größeren Systemen (z.B. Pb_{55}) ist.

5.2.10 Zusammenfassung

Bei der Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung in der Betrachtung kleiner bis mittelgroßer Cluster der schweren p-Elemente lassen sich folgende allgemeine Beobachtungen machen:

- Die Bindungsenergien der Atome im Clusterverbund sind im Vergleich zu dem skalarrelativistischen Verfahren geringer. Dies ist ein Folge der starken Spin-Bahn-Kopplung

im entsprechenden Atom sowie die Art der chemischen Bindungen in diesen Systemen. Aufgrund des spinoriellen Charakters der Orbitale kann man hier nicht streng zwischen σ - und π -Bindungen unterscheiden, sondern es liegen sogenannte $\sigma\pi$ -Bindungen vor, die immer einen antibindenden Charakter aufweisen, und so die Bindung schwächen [55]. Im Vergleich zu den Kohäsionsenergien der Elemente im Festkörper reproduziert das zweikomponentige Verfahren sehr gut den Verlauf der Bindungsenergien in Abhängigkeit von der Clustergröße. Es ergeben sich, anders als für das einkomponentige Verfahren, Werte, die gut zu den (skalierten) Festkörperkohäsionsenergien passen.

- Der energetische Abstand zwischen verschiedenen Strukturisomeren einer Clustergröße wird durch das skalarrelativistische Verfahren im Allgemeinen überschätzt. Das energetische Spektrum der Isomere erstreckt sich bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf einen Bereich, der ungefähr halb so gross ist wie im skalarrelativistischen Fall.
- Die zweikomponentigen Wellenfunktionen besitzen meist sehr kleine Werte für N_S , vielfach sind auch die Kramers-invariante Zustände begünstigt. Dies lässt sich vor allem bei den Bleiclustern beobachten. Hier spiegelt sich die im zweikomponentigen Bild geschlossenschalige Struktur des Blei-Atoms wieder.
- Es kommt zu einer Konkurrenz zwischen dem Energiegewinn der Jahn-Teller-Verzerrung und der Spin-Bahn-Kopplung. Dies hat oft zur Folge, dass die hochsymmetrischen Strukturen in der zweikomponentigen Betrachtungsweise bevorzugt sind, anders als in den einkomponentigen Verfahren. Dieser Effekt ist abhängig von der Stärke der Spin-Bahn-Wechselwirkung im betreffenden System [66].

5.3 Paritätsverletzung

Die Parität ist in allen Prozessen mit elektromagnetischen Wechselwirkungen eine Erhaltungsgröße. Im Jahre 1957 gelang experimentell durch Wu et al. [67] der Nachweis, dass die Parität bei β -Zerfällen von Atomkernen verletzt wird. Die Paritätsverletzung wird in allen physikalischen Prozessen beobachtet, die der schwachen Wechselwirkung unterliegen. Die Vereinigung der elektromagnetischen Wechselwirkung mit der schwachen Wechselwirkung führte zu einer Vorhersage paritätsverletzender Effekte bei atomaren und molekularen Systemen. Demnach sollte ein Energieunterschied zwischen chiralen Molekülen auftreten, der hauptsächlich auf einer Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomkernen beruht [49]. Dieser Effekt ist umso größer, je größer die Kernladungszahl der im Molekül vorhandenen Kerne ist. Man erwartet, dass der Energiebeitrag der Paritätsverletzung ungefähr proportional zur fünften Potenz der Kernladungszahl der Atome ist [49]. Im Vergleich zu elektromagnetischen Kräften in Molekülen ergibt die schwache Wechselwirkung einen äußerst geringen Einfluss auf die Energie der Enantiomere, der bis heute leider nicht experimentell zugänglich ist.

Da sich die Energiedifferenz zwischen chiralen Molekülen nicht direkt aus einkomponentigen, reellen Wellenfunktionen gewinnen lässt, wurde in dieser Arbeit unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung eine komplexe zweikomponentige Wellenfunktion berechnet, aus der sich diese Energiedifferenz leicht als Erwartungswert berechnen lässt. Man ist mit diesem Verfahren nicht gezwungen die Paritätsverletzung mittels Response-Theorie zu berechnen.

Der Operator der Paritätsverletzung lautet in der nichtrelativistischen zweikomponentigen Form [49]

$$\hat{H}_{\text{PV}} = \frac{G_F \alpha}{2\sqrt{2}} \sum_i \sum_A (Z_A [1 - 4\sin^2 \theta_W] - N_A) \{ \vec{\sigma}(i) \vec{p}(i), \delta(\mathbf{r}_{iA}) \}, \quad (5.2)$$

mit dem Antikommutator

$$\{ \vec{\sigma}(i) \vec{p}(i), \delta(\mathbf{r}_{iA}) \} = \vec{\sigma}(i) \vec{p}(i) \delta(\mathbf{r}_{iA}) + \delta(\mathbf{r}_{iA}) \vec{\sigma}(i) \vec{p}(i), \quad (5.3)$$

der Fermikonstanten

$$G_F = 2.22254 \times 10^{-14} \text{ a.u.} \quad (5.4)$$

und der Feinstrukturkonstanten $\alpha \approx 1/137$, dem Weinberg-Parameter $\sin^2 \theta_W$, der Kernladung Z_A und der Anzahl der Neutronen N_A des Kerns A. Setzt man für den Weinberg-Parameter den theoretischen Wert

$$\sin^2 \theta_W = 0.25, \quad (5.5)$$

so ergibt sich für den Operator der Paritätsverletzung folgender Ausdruck

$$\hat{H}_{\text{PV}} = -\frac{G_F \alpha}{2\sqrt{2}} \sum_A N_A \sum_i \{ \vec{\sigma}_i \vec{p}_i, \delta(\mathbf{r}_{iA}) \}. \quad (5.6)$$

Der Energiebeitrag der Paritätsverletzung lässt sich als Erwartungswert dieses Operators (5.6) mit der zweikomponentigen Hartree-Fock- oder Kohn-Sham-Wellenfunktion berech-

nen:

$$E_{\text{PV}} = -\frac{G_F\alpha}{4\sqrt{2}} \sum_A N_A \int \left[\{\vec{p}, \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)\} \vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d^3r. \quad (5.7)$$

Die schwache Elektron-Kern-Wechselwirkung koppelt demnach an den Imaginärteil der Spinvektordichtematrix $\text{Im}\{\vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\}$

$$E_{\text{PV}} = -\frac{G_F\alpha}{4\sqrt{2}} \sum_A N_A \int \left[\{\vec{\nabla}, \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)\} \text{Im}\{\vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\} \right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d^3r. \quad (5.8)$$

Da $\text{Im}\{\vec{m}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\}$ auch in geschlossenschaligen Molekülen stets von Null verschieden ist (siehe Kapitel (3.4.1)), ergibt sich für chirale molekulare Systeme stets einen Beitrag, der jedoch aufgrund der Fermi-Konstanten (5.4) einen sehr kleinen Wert besitzt. Der Erwartungswert (5.8) wurde in das zweikomponentige Verfahren implementiert [68].

Alle Berechnungen wurden auf zweikomponentigem Allelektronenniveau mit dem effektiven Spin-Bahn-Operator 'AMFI' unter Verwendung der cc-pVTZ-Basis durchgeführt. Da die Spin-Bahn-Kopplung einen äußerst wichtigen Einfluss auf die Güte des paritätsverletzenden Beitrags hat, wurde die Rechnungen auf mindestens zehn Stellen in der Gesamtenergie konvergiert.

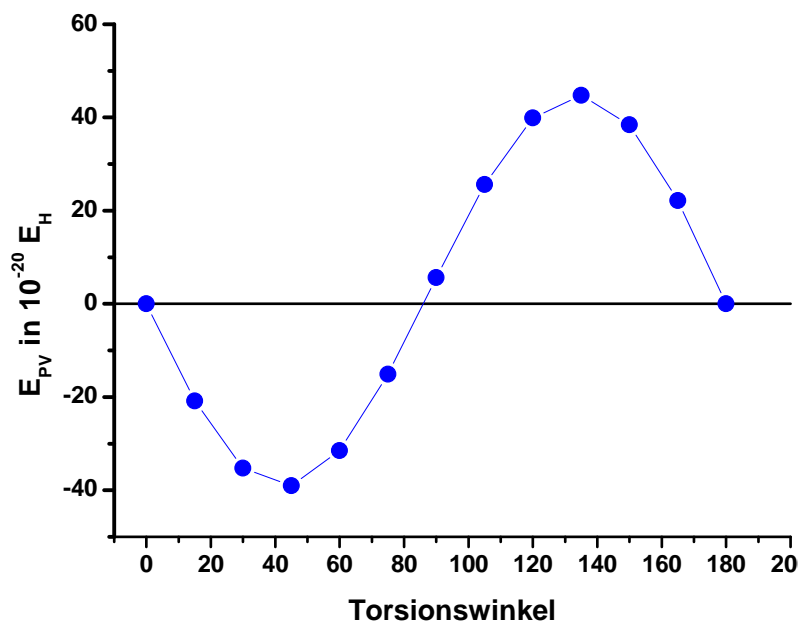


Abbildung 5.14: Energiebeitrag der Paritätsverletzung von Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit vom Torsionswinkel. Die Berechnungen wurden auf Hartree-Fock-Niveau durchgeführt.

Als gutes Testbeispiel eignet sich Wasserstoffperoxid. An diesem System besteht eine charakteristische Abhängigkeit der Paritätsverletzung vom Torsionswinkel des Moleküls. In Abbildung (5.14) ist der Verlauf der Paritätsverletzung im H_2O_2 dargestellt. Die Berechnung wurde auf zweikomponentigem Hartree-Fock-Niveau mit einer cc-pVTZ-Basis

Tabelle 5.4: Geometriedaten der Hydrogenperchalkogenide in pm.

H_2X_2	d_{XX}	d_{XH}	$\angle(HXX)$
H_2O_2	149.0	97.0	100°
H_2S_2	205.5	135.2	92°
H_2Se_2	248.0	145.0	92°

Tabelle 5.5: Vergleich der mit der zweikomponentigen Hartree-Fock-Methode (cc-pVTZ) berechneten Paritätsverletzung mit Werten aus der Literatur.

Torsionswinkel	2c-HF	MCSCF [69]	HF [70]	Dirac-Fock [71]	ZORA [72]
15°	-20.87	-	-	-36.30	-
30°	-35.24	-33.08	-54.8	-61.27	-63.49
45°	-39.01	-	-	-67.84	-70.64
60°	-31.50	-28.86	-50.2	-54.92	-57.72
90°	5.63	7.70	6.8	9.39	8.43
120°	39.91	41.89	61.0	69.42	71.73
150°	38.43	40.05	59.5	67.12	69.77
165°	22.16	-	-	38.75	-

durchgeführt. Die Strukturparameter von Wasserstoffperoxid sind in Tabelle (5.4) zu finden. Ein Vergleich mit Literaturwerten findet sich in Tabelle (5.5). Wie ersichtlich wird der Verlauf der Paritätsverletzung mit dem zweikomponentigen Hartree-Fock-Verfahren sehr gut beschrieben (siehe Abbildung (5.14)). Ein Vergleich mit dem von Berger und Quack verwendeten MCSCF-Verfahren zeigt eine Abweichung von nur etwa 10%. Eine etwas größere Abweichung findet man bei Vergleich mit [70]. In [70] wurde die Paritätsverletzung auf Hartree-Fock-Niveau mittels Resonsetheorie berechnet und nur die Einteilchen-Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt. Für die leichteren Elemente sind jedoch beide Beiträge, die Einteilchen- und Zweiteilchenwechselwirkungen wichtig (siehe Kapitel (2.3.1)). Bei Berücksichtigung der skalaren Effekte, z.B. mit einem vierkomponentigen Dirac-Fock-Verfahrens [71], oder einer zweikomponentigen ZORA-Methode [72], wird der Energiebeitrag der Paritätsverletzung anderthalbfach bis doppelt so groß. Leider wurden in diesen Verfahren verschiedene Basissätze verwendet, so dass kein direkter Vergleich möglich ist. In Tabelle (5.6) ist der Energiebeitrag der Paritätsverletzung der Hydrogenperchalkogenide dargestellt. Wie bereits erwähnt nimmt die Paritätsverletzung E_{PV} (5.8) grob mit

Tabelle 5.6: Paritätsverletzung der Hydrogenperchalkogenide in $10^{-20} E_h$.

$\angle(HXXH)$	H_2O_2	H_2S_2	H_2Se_2	η_{SO}	η_{SeO}
30°	-35.24	-1263.40	-94704.91	1.12	1.94
60°	-31.50	-1309.57	-96179.95	1.30	2.20
120°	39.91	549.87	59013.56	0.43	1.07
150°	38.43	743.45	71785.61	0.60	1.35

5 Anwendungen

der fünften Potenz der Kernladungszahl Z der Atome im betrachteten Molekül zu [49]. Betrachtet man folgenden Faktor

$$\eta_{ab} = \frac{E_{PV,a}/E_{PV,b}}{(Z_a/Z_b)^5} \quad (5.9)$$

für die Hydrogenperchalkogenide (siehe Tabelle (5.6)), so zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit dieser Korrelation.

Als mögliche Kandidaten, die eine große Paritätsverletzung zeigen, wurden chirale anorganische Verbindungen der 3p- und 4p-Elemente Phosphor, Arsen und Selen betrachtet. In Abbildung (5.15) sind die Molekülstrukturen gezeigt. Bei allen Molekülen handelt es sich um geschlossenschalige Systeme. Da es sich um experimentell bestimmte Strukturen handelt wurde keine Optimierung der Strukturparameter durchgeführt.

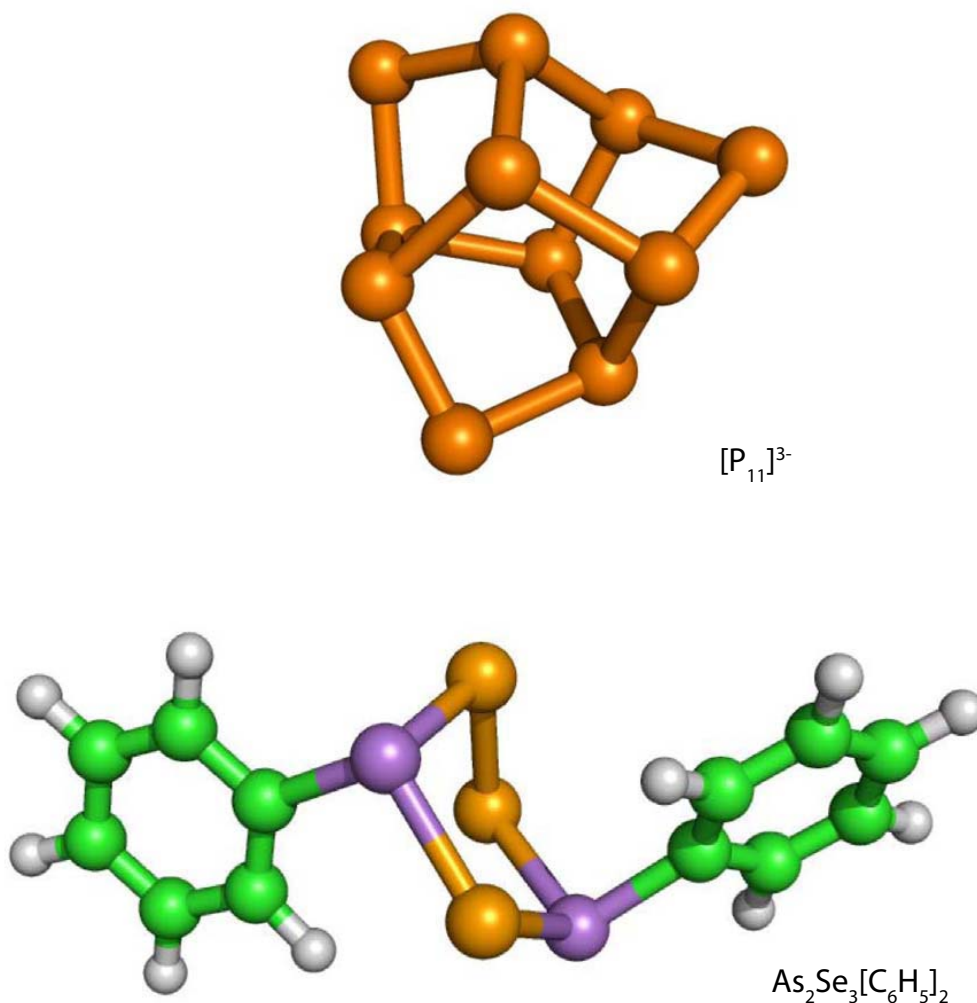


Abbildung 5.15: An diesen chiralen Hauptgruppenelementverbindungen wurden mit verschiedenen zweikomponentigen Methoden basierend auf dem effektiven Spin-Bahn-Operator AMFI die Energiebeiträge der Paritätsverletzung berechnet.

Tabelle 5.7: Energiebeitrag der Paritätsverletzung. Alle Energien sind als Vielfaches von $10^{-20} E_h$ dargestellt. In allen Rechnungen wurde die cc-pVTZ-Basis verwendet.

System	HF	B3LYP	BP86
$[P_{11}]^{3-}$	-3475.82	-4200.21	-4096.49
$As_2Se_3[C_6H_5]_2$	-50900.64	-460649.64	-398255.32

In Tabelle (5.7) sind die Energiebeiträge der Paritätsverletzung der betrachteten Moleküle gezeigt. Für die Verbindung $As_2Se_3[C_6H_5]_2$ ist die Paritätsverletzung, unabhängig von der verwendeten Methode, ca. zehn mal so gross wie für $[P_{11}]^{3-}$. Die Arsen-Selen-Verbindung zeigt eine Paritätsverletzung die in der Größenordnung jener der schweren Übergangsmetallverbindungen liegen [68].

Bei Berücksichtigung der skalarrelativistischen Effekte sind größere Werte der Paritätsverletzung bei den anorganischen Verbindungen zu erwarten, wie der Vergleich beim Wasserstoffperoxid zeigt (Tabelle (5.5)). Aufgrund der Struktur des Operators (5.6) stammen die größten Beiträge der Paritätsverletzung aus der Region am Kern. Bei einer weiteren Untersuchung sollte daher sichergestellt sein, das zum einen die kernnahen Elektronen skalarrelativistisch behandelt werden und zum anderen das eine speziell angepasste Basis zur besseren Beschreibung dieser kernnahen Orbitale verwendet wird. Bei den vorgestellten zweikomponentigen Berechnungen wurde die nichtrelativistische zweikomponentige Form des Operators der Paritätsverletzung (5.6) verwendet. Man vernachlässigt daher in dieser Betrachtung die höheren relativistischen Beiträge dieses Operators, was als 'picture change'-Effekt bezeichnet wird.

5.4 Allgemeine Hartree-Fock-Theorie

Vernachlässigt man in (3.41) die Spin-Bahn-Kopplung und jegliche relativistische Beiträge, so stellt diese Gleichung die allgemeinste Form der Hartree-Fock-Gleichung dar:

$$\sigma_0 \left[\hat{h}^0 + \int \frac{\text{Sp}(\gamma(\mathbf{x}'))}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \right] \psi_k(\mathbf{x}) - \int \frac{\gamma(\mathbf{x}, \mathbf{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_k(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{x}). \quad (5.10)$$

Mit den Coulomb- und Austauschoperatoren (3.43) und (3.44) wird (5.10) zu folgender Matrixgleichung:

$$\left[\begin{pmatrix} \hat{h}^0 + \hat{J} & 0 \\ 0 & \hat{h}^0 + \hat{J} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \hat{K}^{\alpha\alpha} & \hat{K}^{\beta\alpha} \\ \hat{K}^{\beta\alpha} & \hat{K}^{\beta\beta} \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \psi_k^\alpha(\mathbf{r}) \\ \psi_k^\beta(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \epsilon_k \begin{pmatrix} \psi_k^\alpha(\mathbf{r}) \\ \psi_k^\beta(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (5.11)$$

Diese Gleichung wird als allgemeine Hartree-Fock-Gleichung ('General Hartree-Fock': GHF) bezeichnet [73–77]. Die Einteilchenwellenfunktionen $\psi_k(\mathbf{x})$ unterliegen keinerlei Restriktionen. Die Wellenfunktion aus den zweikomponentigen Einteilchenspinoren $\psi_k(\mathbf{x})$ kann man als eine Überlagerung aller möglichen UHF-Spinkonfigurationen $|i^{\tau^1} j^{\tau^2} \dots k^{\tau^N}\rangle$, die man aus N Einteilchenorbitalen erzeugen kann, schreiben:

$$|\Phi_{\text{GHF}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2^N}} \sum_{\tau^1} \sum_{\tau^2} \dots \sum_{\tau^N} |i^{\tau^1} j^{\tau^2} \dots k^{\tau^N}\rangle, \quad (\tau^1, \tau^2 \dots \tau^N = \alpha, \beta). \quad (5.12)$$

Die GHF-Wellenfunktion besteht demnach aus 2^N UHF-Wellenfunktion. Die Wellenfunktion (5.12) enthält im Vergleich zum Unrestricted-Hartree-Fock-Verfahren Spinkorrelation. Dies macht sich in den nichtdiagonalen Austauschoperatoranteilen (3.44) des Fock-Operators (3.42) bemerkbar. Die Austauschenergie des GHF-Verfahrens

$$\begin{aligned} E_X^{\text{GHF}} &= -\frac{1}{2} \sum_k \sum_{\tau, \tau'} \langle \psi_k^\tau | \hat{K}^{\tau\tau'} | \psi_k^{\tau'} \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_k \left[\psi_k^\alpha | \hat{K}^{\alpha\alpha} | \psi_k^\alpha \rangle + \psi_k^\beta | \hat{K}^{\beta\beta} | \psi_k^\beta \rangle + \psi_k^\alpha | \hat{K}^{\alpha\beta} | \psi_k^\beta \rangle + \psi_k^\beta | \hat{K}^{\beta\alpha} | \psi_k^\alpha \rangle \right] \\ &= E_X^{\alpha\alpha} + E_X^{\beta\beta} + \frac{1}{2} [E_X^{\alpha\beta} + E_X^{\beta\alpha}] \end{aligned} \quad (5.13)$$

enthält die nichtspindiatonalen Austauschenergien $E_X^{\alpha\beta}$ und $E_X^{\beta\alpha}$, die ihren Ursprung in der Kopplung verschiedener UHF-Spinkonfigurationen durch den Zweiteilchenanteil $\frac{1}{r_{ij}}$ des nichtrelativistischen Hamilton-Operators des Systems haben. Die Grundzustandsenergie und die Grundzustandswellenfunktion des allgemeinen Hartree-Fock-Verfahrens sind die bestmöglichen, die mit dem Eindeterminatenansatz erhalten werden können. Allerdings kann die GHF-Wellenfunktion dann die Spinsymmetrie des Systems brechen. Im Allgemeinen ist die GHF-Wellenfunktion (5.12) keine Eigenfunktion der Spinoperatoren \hat{S}^2 und \hat{S}_Z . Erzwingt man diese Spinsymmetrien, so kann die symmetriegerechte Grundzustandsenergie oberhalb der frei variierten Energie liegen: diesen Sachverhalt nennt man das Symmetriedilemma. Es kann somit Lösungen der zweikomponentigen Hartree-Fock-Gleichung geben, die unterhalb der Lösungen der Unrestricted- und Restricted- Hartree-Fock-Theorie liegen. Diese Lösungen lassen sich nach dem Verhalten der Zeitumkehr und Spinrotation

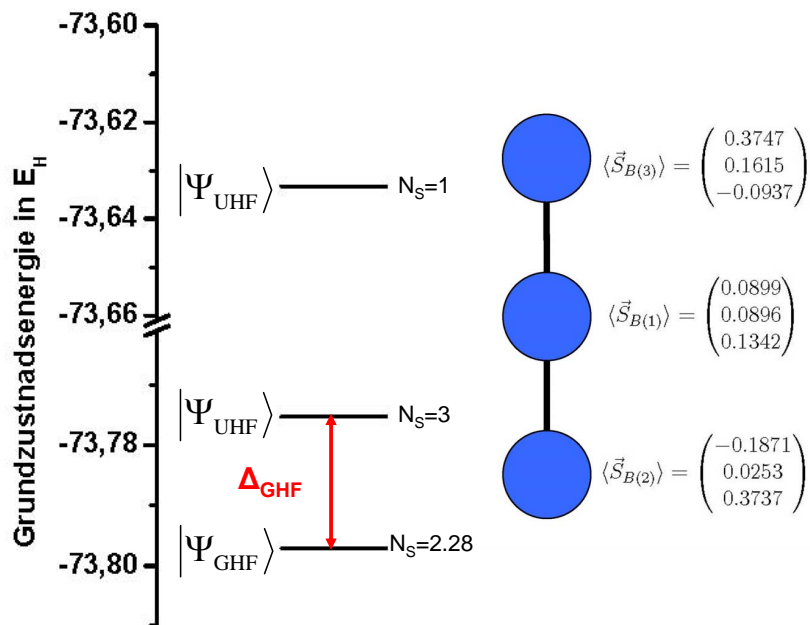


Abbildung 5.16: Vergleich der Hartree-Fock-Grundzustandsenergien für B_3 . Rechts ist der Spinwartungswert an den atomaren Zentren gezeigt. Der B-B-Bindungsabstand beträgt 147.37 pm.

charakterisieren [74, 76].

Zur Gewinnung der GHF-Zustände muss eine Kopplung der Spinorkomponenten erzeugt werden. Dies lässt sich zum einen durch ein Magnetfeld erzwingen, oder durch Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung. Als Startwellenfunktion wurde hier eine zuvor unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung berechnete zweikomponentige Wellenfunktion verwendet. Die Spin-Bahn-Kopplung wurde mit Hilfe des effektiven Spin-Bahn-Operators 'AMFI' berücksichtigt. Alle Berechnungen wurden ohne Punktgruppensymmetrien durchgeführt.

Als Beispiel wurde das lineare Molekül B_3 betrachtet. Es wurde ein GHF-Zustand gefunden, der unterhalb der UHF-Zustände liegt (siehe Abbildung (5.16) und Tabelle (5.8)). Die GHF-Lösung liegt $0.022 E_h$ unter dem günstigsten UHF-Zustand. Ein Blick auf die Austauschenergien (Tabelle (5.8)) zeigt deutlich die größere Austauschenergie der GHF-

Tabelle 5.8: UHF- und GHF-Lösungen für B_3 . Es wurde die cc-pVTZ-Basis verwendet. Die MP2-Energie wurde mit der UHF-Lösung mit drei ungepaarten Elektronen berechnet.

Zustand	N_S	E_{tot}/E_h	E_X/E_h
UHF	1	-73.633257	-11.377106
UHF	3	-73.775284	-11.611477
GHF	2.28	-73.797100	-11.667201
MP2	3	-73.994754	-

Lösung. Eine Analyse der Energiebeiträge zur Gesamtenergie der GHF- und UHF-Lösung ($N_S = 3$) zeigt, dass bei der zweikomponentigen Lösung die Einteilchenenergie größer und die Zweiteilchenenergie im Vergleich zur UHF-Lösung kleiner wird. Die geringere Zweiteilchenenergie der GHF-Lösung lässt sich durch den Anstieg der Austauschenergie im Vergleich zur UHF-Lösung erklären. Eine Abschätzung mit der MP2-Korrelationsenergie, die aus dem $N_S = 3$ -UHF-Zustand berechnet wurde und bei $0.219 E_h$ liegt, zeigt, dass die GHF-Lösung mit $0.022 E_h$ ca. 10 % der Korrelationsenergie enthält. Diese Betrachtung bezieht sich auf die üblich verwendete Definition der Korrelationsenergie: Die Energiedifferenz zwischen der exakten Grundzustandsenergie und der durch das UHF-Verfahren erhaltene Grundzustandsenergie. Abbildung (5.16) zeigt die Spinstruktur der GHF-Lösung für das lineare B_3 -Molekül. Der Spinerwartungswert pro Atom wurde durch numerische Integration der Spinvektordichte $\vec{m}(\mathbf{r})$ an den atomaren Zentren berechnet. Wie ersichtlich ist die GHF-Wellenfunktion keine Eigenfunktion des Spinoperators in z-Richtung. Die Spinsymmetrie des zugrundeliegenden nichtrelativistischen spinfreien Hamilton-Operators wird demnach durch die GHF-Wellenfunktion gebrochen.

Die GHF-Zustände enthalten im Vergleich zu den RHF- und UHF-Zuständen mehr an Korrelationsenergie, d.h. sie können dichter an der exakten Lösung der nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung eines Mehrelektronensystems liegen. Der Nachteil ist jedoch, dass die Symmetrien des Hamilton-Operators des Systems durch die Wellenfunktion gebrochen werden und daher keine klaren Aussagen über die Spinzustände des Systems gemacht werden können.

5.5 Rechenzeiten

Aufgrund der komplexen zweikomponentigen Natur der Molekülorbitale (3.14) und der daraus folgenden Struktur des Fock-Operators (4.4) ergeben sich für den Aufwand der implementierten zweikomponentigen Hartree-Fock- und Dichtefunktionalmethoden im Vergleich zu den bestehenden einkomponentigen Verfahren folgende Unterschiede:

- Der Coulomb-Operator (3.43) erfährt keine strukturellen Modifikationen, d.h. der Aufwand ist für beide Verfahren gleich.
- Die Struktur des Austauschoperators (3.44) ändert sich bei der Verwendung der komplexen zweikomponentigen Spinoren (3.14) auf grundlegende Weise. In der RI-K-Näherung (siehe Kapitel (4.2.2)) ist der aufwändigste der drei N^4 -Schritte zur Generierung des Austauschoperators die Berechnung der Intermediate $\Upsilon\{[B_{\mu j}^R]^\tau\}$ (Skalierungsverhalten: $NN_{\text{BF}}N_{\text{Aux}}^2$):

$$\Upsilon\{[B_{\mu j}^R]^\tau\} \leftarrow \sum_P^{N_{\text{Aux}}} \Upsilon\{(\nu j^\tau | P)\} V_{PR}^{-1/2}, \quad (\Upsilon = \text{Re, Im}), (\tau, \tau' = \alpha, \beta). \quad (5.14)$$

Diese Berechnung muss doppelt so oft wie im einkomponentigen RI-K-Verfahren durchgeführt werden, da man neben den α - und β -Anteilen die Real- und Imaginärteile benötigt. Dies gilt auch für den ersten der N^4 -Schritte (5.15) (Skalierungsverhalten $NN_{\text{BF}}^2 N_{\text{Aux}}$):

$$\Upsilon\{(\mu j^\tau | P)\} \leftarrow \sum_\kappa^{N_{\text{BF}}} \Upsilon\{C_{\kappa j}^\tau\}(\mu \kappa | P), \quad (\Upsilon = \text{Re, Im}), (\tau, \tau' = \alpha, \beta). \quad (5.15)$$

Der dritte N^4 -Schritt, die Multiplikation der Intermediate $\Upsilon\{[B_{\mu j}^R]^\tau\}$ zur Generierung der Austauschoperatoren (siehe Kapitel (4.3.1), (4.38)), muss aufgrund der Struktur der Austauschoperatoren sechs mal so häufig durchgeführt werden. Man erwartet daher, dass das zweikomponentige RI-K-Verfahren ungefähr einen Faktor vier mal so aufwändig ist wie das einkomponentige RI-K-Verfahren.

- Das Austauschkorrelationspotential (3.69) besitzt eine im Vergleich zum HF-Austauschpotential (3.44) weniger komplexe Struktur. Durch die Erweiterung der Dichtefunktionale (siehe Kap. 3.3.3 und Kap. 4.3.2) mit der Spinvektordichte $\vec{m}(\mathbf{r})$ (3.22) müssen nun auf dem numerischen Gitter vier Variablen berechnet werden: Neben der Teilchenzahldichte $n(\mathbf{r})$ (3.17) sind $m_x(\mathbf{r})$, $m_y(\mathbf{r})$, $m_z(\mathbf{r})$ (3.22) nötig. Man erwartet daher eine Zunahme der Rechenzeit um einen Faktor zwei, im Vergleich zum einkomponentigen UKS-Verfahren, bei dem nur $n_{nr}(\mathbf{r})$ (3.32) und $m_{z,nr}(\mathbf{r})$ (3.33) auftreten.
- Die Diagonalisierung des komplexen Fock-Operators (4.4) ist einen Faktor 32 mal aufwändiger als die Diagonalisierung des UHF-Fock-Operators. Dies liegt an der Struktur begründet: Der Fock-Operator der zweikomponentigen Theorien ist zum einen komplex und zum anderen ist seine Ordnung doppelt so groß wie im einkomponentigen Fall ($2 * N_{\text{BF}}$ statt $1 * N_{\text{BF}}$). Im Vergleich zum einkomponentigen RHF ergibt sich so ein Faktor $(2 * 2)^3 = 64$, zum einkomponentigen UHF ein Faktor von

32. In der UHF-Theorie lässt sich der Fock-Operator entkoppeln und daher getrennt diagonalisieren. Dies ist bei den zweikomponentigen Verfahren nicht möglich.

In Tabelle (5.9) sind die Rechenzeiten pro Iteration des ein- und zweikomponentigen B3LYP-Verfahrens für Pb_5 gezeigt. Vergleicht man die beiden RI-Methoden miteinander, so sind die oben besprochenen Erwartungen erfüllt: Zur Generierung des Coulomb-Potentials benötigen beide Verfahren, unabhängig von der verwendeten Basis, die gleiche Zeit. Die Berechnung der Austauschkorrelationspotentiale ist für beide Basen etwa doppelt so groß wie im einkomponentigen RI-Verfahren. Bei Verwendung von Hybridfunktionalen und in der Hartree-Fock-Theorie ist die Generierung des Austauschoperators der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Rechnung. Im Vergleich zum einkomponentigen Verfahren wird ein etwa vierfacher Aufwand beobachtet. Die Diagonalisierung fällt kaum ins Gewicht. Sie entspricht etwa 4 % bis 5 % der Gesamtzeit. Bei Verwendung der größeren def2-QZVP-2c-Basis wird durch die RI-K-Näherung eine hohe Effizienz erreicht, so dass die Rechenzeit für das zweikomponentige Verfahren derjenigen der konventionellen (nicht RI) einkomponentigen Prozedur sehr ähnlich ist. In den Tabelle (5.10), (5.11) und (5.12) sind die Rechenzeiten für verschiedene Bleicluster bei Verwendung des BP86-Funktionalis gezeigt. Schon bei relativ kleinen Systemen, z.B. Pb_5 oder Pb_{13} überwiegt die Diagonalisierung des zweikomponentigen Fock-Operators die Generierung der Austauschkorrelationspotentiale. Die Rechenzeit des zweikomponentigen Verfahrens ist also auf jeden Fall mehr als doppelt so groß für mittelgroße Systeme. Für Pb_{54} beispielsweise ist das zweikomponentige Verfahren einen Faktor 7 mal langsamer als das einkomponentige (siehe Tabelle (5.12)). In den konventionellen einkomponentigen DFT-Verfahren ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Generierung des Coulomb-Operators. Aus den Tabellen (5.10), (5.11) und (5.12) wird ersichtlich, dass die Rechenzeit des zweikomponentigen DFT-Verfahrens immer unterhalb der des konventionellen einkomponentigen Verfahrens liegt, so lange der Aufwand der exakten Berechnung des Coulomb-Operators größer ist als die Diagonalisierung des zweikomponentigen Fock-Operators.

Abschließend lässt sich folgendes Resümee ziehen: Die implementierten Methoden lassen sich bei Verwendung von Hybrid-Funktionalen, bzw. bei Hartree-Fock, für mittelgroße Systeme mit großen Basissätzen einsetzen. Bei Verwendung von reinen Dichtefunktionalen bestimmt die Diagonalisierung den Aufwand, d.h. schon bei kleineren bis mittelgroßen Systemen benötigt das zweikomponentige Verfahren mehr als die doppelte Zeit. Wie gezeigt, lässt sich das zweikomponentige RI-DFT-Verfahren routinemäßig nun auf recht große

Tabelle 5.9: CPU-Zeit pro Iteration in s für Pb_5 ($N_e = 110$). Punktgruppensymmetrie wurde nicht berücksichtigt. Bei der Berechnung der Austauschkorrelationsbeiträge wurde die Gittergröße 2 benutzt.

Basis	N_{BF}	Meth.	t_{ges}/It	RI-J	J+K	RI-K	v_{XC}	Diag.
TZVP	370	1c-B3LYP	148.97	-	132.44	-	15.06	0.46
		1c-RI-B3LYP	136.28	7.8	-	116.94	10.42	0.38
		2c-RI-B3LYP	549.33	8.06	-	500.54	20.20	19.46
QZVP	595	1c-B3LYP	935.58	-	889.19	-	43.07	1.28
		1c-RI-B3LYP	281.64	21.00	-	216.38	41.26	1.26
		2c-RI-B3LYP	1062.57	22.15	-	900.78	81.33	56.23

Tabelle 5.10: CPU-Zeit pro Iteration in s für Pb_5 ($N_e = 110$). Punktgruppensymmetrie wurde nicht berücksichtigt. Bei der Berechnung der Austauschkorrelationsbeiträge wurde die Gittergröße 1 benutzt.

Basis	N_{BF}	Meth.	t_{ges}/It	J	v_{XC}	Diag.
TZVP	370	1c-BP	129	122	6.1	0.4
		1c-RI-BP	10	0.3	8.1	0.5
		2c-RI-BP	45	0.3	15	26

Tabelle 5.11: CPU-Zeit pro Iteration in s für Pb_{13} ($N_e = 286$). Punktgruppensymmetrie wurde nicht berücksichtigt. Bei der Berechnung der Austauschkorrelationsbeiträge wurde die Gittergröße 1 benutzt.

Basis	N_{BF}	Meth.	t_{ges}/It	J	v_{XC}	Diag.
TZVP	962	1c-BP	2961	2846	97	8.9
		1c-RI-BP	129	22	89	10
		2c-RI-BP	476	23	165	295

Tabelle 5.12: CPU-Zeit pro Iteration in s für Pb_{54} ($N_e = 1188$). Punktgruppensymmetrie wurde nicht berücksichtigt. Bei der Berechnung der Austauschkorrelationsbeiträge wurde die Gittergröße 1 benutzt.

Basis	N_{BF}	Meth.	t_{ges}/It	J	v_{XC}	Diag.
SVP	2322	1c-BP	13725	13313	332	158
		1c-RI-BP	842	266	344	148
		2c-RI-BP	5810	273	512	4744

5 Anwendungen

Systeme anwenden; Pb_{54} ist etwa zehnmal so groß, wie die bisher auf diesem Niveau üblicherweise untersuchten Systeme. Hinzu kommt, dass für die Chemie typische Anwendungen in der Berechnung von Systemen liegen, die von leichten Elementen dominiert sind und nur wenige schwere Elemente enthalten; solche Systeme können nun mit dem implementierten Verfahren bei der gegenwärtigen Leistungsfähigkeit der Computer bis zu einer Größe von deutlich mehr als 100 Atomen berechnet werden.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein selbstkonsistentes Verfahren zur Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung entwickelt, implementiert und angewendet. Es umfasst Hartree-Fock- und Dichtefunktionalmethoden, die durch Verwendung der RI-Näherung der Coulomb- und Austauschoperatoren auf größere molekulare Systeme anwendbar sind. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung wurde zum einen durch die Verwendung von Pseudopotentialen für die schweren Hauptgruppenelemente der fünften und sechsten Periode und zum anderen auf Allelektronenniveau durch einen effektiven Einteilchenoperator ('AMFI'), der für die leichten bis mittelschweren Elemente der zweiten bis vierten Periode geeignet ist, in den Formalismus integriert.

Es wurde festgestellt, dass die selbstkonsistente Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung bei Verwendung von Pseudopotentialen spezielle Anforderungen an die Basissätze stellt, insbesondere bezüglich der Flexibilität der inneren Schalen. Es wurden kleine Ergänzungen zu den herkömmlichen Basen entwickelt, mit deren Hilfe Basissatzfehler für zweikomponentige Rechnungen im Bereich derer von einkomponentigen Rechnungen liegen. Die erweiterten Basissätze besitzen damit für ein- und zweikomponentige Rechnungen die gleiche Qualität.

Der Fokus der Anwendungen wurde auf Cluster der schweren Hauptgruppenelemente Thallium, Blei, Bismut und Polonium gelegt, die aufgrund der offenen 6p-Schale und der hohen Kernladungszahlen große Spin-Bahn-Effekte zeigen. Es konnte gezeigt werden, dass für die betrachteten Systeme die Spin-Bahn-Kopplung die bei skalarrelativistischen Rechnungen oft auftretenden Entartungen des Grundzustands aufhebt. Dadurch werden hochsymmetrische Strukturen, die in einkomponentigen Rechnungen entartete Grundzustände besäßen und deshalb eine Jahn-Teller-Verzerrung zeigen würden, für die schweren Elemente bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung meist bevorzugt werden. Weiter liefert die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung eine realistische Abschätzung der Bindungsenergien in kleinen bis mittelgroßen Clustern. Diese Untersuchung machte deutlich, wie wichtig die Spin-Bahn-Wechselwirkung für die Struktur und Energetik der Cluster und wohl auch für andere Verbindungen der 6p-Elemente Thallium, Blei, Bismut und Polonium ist.

Mit Hilfe des effektiven Spin-Bahn-Operators 'AMFI' wurde der Energiebeitrag der Paritätsverletzung bei größeren anorganischen Verbindungen der 3p- und 4p-Elemente berechnet. Es konnte gezeigt werden, dass diese Verbindungen eine ähnlich große Paritätsverletzung zeigen wie chirale Verbindungen der schweren Übergangsmetalle.

Die implementierten zweikomponentigen Verfahren lassen sich auf Hartree-Fock-Niveau bzw. bei Verwendung von Hybridfunktionalen für mittelgroße Systeme mit großen Basissätzen einsetzen. Bei Verwendung reiner Dichtefunktionale wird der Aufwand von der Diagonalisierung des Fock-Operators bestimmt. Trotz dieses Sachverhalts lassen sich die reinen Dichtefunktionalverfahren routinemäßig auf größere molekulare Systeme (ca. 2000 Basisfunktionen) anwenden. Es lassen sich mit den hier implementierten zweikomponentigen Verfahren chemisch relevante Systeme unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung untersuchen.

6 Zusammenfassung

Basierend auf den vorgestellten Untersuchungen wäre eine Optimierung der Strukturparameter der Verbindungen und Cluster der schweren Hauptgruppenelemente unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung wünschenswert. Außerdem verspricht die Kombination von skalarrelativistischen Allelektronenoperatoren mit dem implementierten effektiven Spin-Bahn-Operator 'AMFI' eine effiziente Alternative zu den in der Literatur vorgestellten zweikomponentigen Allelektronenmethoden [11,13], auch im Hinblick auf die Entwicklung zweikomponentiger korrelierter Verfahren.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Das Spektrum des Dirac-Operators für das Wasserstoffatom mit den entsprechenden Bezeichnungen der Eigenwerte. Unterhalb $-2mc^2$ sind die negativen Kontinuumszustände angedeutet.	6
2.2	Die im Spin-Bahn-Operator (2.36) beschriebenen Spin-Bahn-Wechselwirkungen in einem Mehrelektronensystem. Das erste Bild stellt die Einteilchenwechselwirkung dar, das zweite Bild die 'spin-same-orbit'-Wechselwirkung und das dritte Bild zeigt die 'spin-other-orbit'-Beiträge.	10
4.1	Schematisches Flussdiagramm des zweikomponentigen RI-K-Verfahrens. Die einzelnen Schritte werden näher im Text beschrieben. Die Unterprogramme, die mit einem * versehen sind, konnten aus dem einkomponentigen Programm übernommen werden.	39
4.2	Schematisches Flussdiagramm des zweikomponentigen SCF-Verfahrens. Die Erläuterungen zu den einzelnen Unterprogrammen sind im Text zu finden. Die Unterprogramme, die mit einem * versehen sind, konnten aus dem einkomponentigen Verfahren übernommen werden.	42
4.3	Die Größe d (4.48) für die Referenzbasis und die cc-pVTZ-PP-, def2-QZVP- und def2-QZVP-2c-Basis.	46
5.1	Ionisierungsenergien der Elemente In-I und Tl bis At. Die schwarzen Punkte entsprechen den experimentell gefunden Ionisierungsenergien.	50
5.2	Aufspaltung der 6p-Orbitale im Tl-Atom.	52
5.3	MO-Schema für das Astatdimer. Die Berechnungen wurden auf ein- und zweikomponentigem Hartree-Fock-Niveau mit einer def2-TZVP-2c-Basis durchgeführt. Ganz links sind die Energien der Molekülorbitale der skalarrelativistischen und ganz rechts die der konvergierten zweikomponentigen Berechnung zu sehen. In der Mitte sind die Energieniveaus in erster Ordnung Störungstheorie (d.h. nach einer SCF-Iteration) für eine Skalierung des Spin-Bahn-Operators mit 0.1 dargestellt.	54
5.4	Qualitatives MO-Schema für das Poloniumdimer. Links im Bild ist die Besetzung der skalarrelativistischen Molekülorbitale zu sehen und rechts die der zweikomponentigen Molekülspinoren.	56
5.5	Vergleich der Energien der Strukturisomere der Trimere der Elemente Tl, Pb, Bi und Po. In jeder Abbildung sind links die einkomponentigen (optimiert) und rechts die zweikomponentigen (single-point) Ergebnisse zu sehen. N_S entspricht der Anzahl der ungepaarten Elektronen (siehe auch (5.1)). Entartete Grundzustände sind mit einem * versehen.	57

5.6	Vergleich der Energien der Strukturisomere M_4 von Thallium (oben links), Blei (oben rechts), Bismut (unten links) und Polonium (unten rechts) (siehe auch Abbildung (5.5)).	58
5.7	Vergleich der Funktionale BP86 (links) und B3LYP (rechts) am Beispiel des Tetramers von Polonium. Beide zweikomponentige Verfahren begünstigen die quadratische Struktur D_{4h}	59
5.8	Energetische Abfolge der Strukturisomere der Pentamere von Thallium, Blei, Bismut und Polonium. (siehe auch Abb.(5.5))	60
5.9	Energetische Abfolge der Strukturisomere von Pb_5 auf BP86-Niveau (links) und B3LYP-Niveau (rechts).	61
5.10	Energetischer Vergleich verschiedener Strukturisomere der Hexamere von Tl, Pb, Bi und Po. (siehe auch Ab.(5.5))	62
5.11	Energetische Abfolge der M_{13} -Strukturisomere der Elemente Blei, Bismut und Polonium. (siehe auch Ab.(5.5))	64
5.12	Energetischer Vergleich der Pb_{54} -Cluster. Auf skalarrelativistischem Niveau besitzt der perfekt kuboktaedrische Cluster einen entarteten Grundzustand.	65
5.13	Bindungsenergien pro Atom in kJ/mol für die stabilsten Isomere der Cluster der Elemente Thallium, Blei, Bismut und Polonium.	66
5.14	Energiebeitrag der Paritätsverletzung von Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit vom Torsionswinkel. Die Berechnungen wurden auf Hartree-Fock-Niveau durchgeführt.	70
5.15	An diesen chiralen Hauptgruppenelementverbindungen wurden mit verschiedenen zweikomponentigen Methoden basierend auf dem effektiven Spin-Bahn-Operator AMFI die Energiebeiträge der Paritätsverletzung berechnet.	72
5.16	Vergleich der Hartree-Fock-Grundzustandsenergien für B_3 . Rechts ist der Spinerwartungswert an den atomaren Zentren gezeigt. Der B-B-Bindungsabstand beträgt 147.37 pm.	75

Tabellenverzeichnis

4.1	Ionisierungsenergien der Elemente Iod und Astat mit der zweikomponentigen Hartree-Fock-Methode. Als Basis wurden wie in [30] die augmentierten cc-pVTZ-PP, cc-pVQZ-PP und cc-pV5Z-PP-Basen ohne g- und h-Funktionen verwendet.	37
4.2	Gesamtenergien der Referenzbasis und Energiedifferenzen der Standardbasissätze relativ zur Referenzbasis der Elemente In–I und Au–At. Die erste Zeile entspricht der einkomponentigen Rechnung (1c) und die zweite Zeile zeigt die Ergebnisse für die zweikomponentigen Rechnungen (2c). Alle Energien sind in E_h	45
4.3	Zusätzliche Basisfunktionen für die erweiterten Basissätze def2-XVP-2c - (X S,TZ,QZ).	47
4.4	Atomisierungsenergien in kJ/mol der auf einkomponentigem cc-pVQZ-PP-Niveau optimierten Strukturen. Δ_{SO} ist die Differenz in den Atomisierungsenergien bezüglich der ein- und zweikomponentigen (2c) Berechnung. Die Werte der cc-pVQZ-PP-Basis und der erweiterten Basen entsprechen der Differenz zur Referenzbasis.	48
4.5	Optimierte Bindungsabstände (in pm) auf ein- und zweikomponentigem Niveau. Die Werte der cc-pVQZ-PP-Basis und den erweiterten def2-XVP-Basen (X S,TZ,QZ) sind als Differenz bezüglich der Referenzbasis angegeben.	48
5.1	Ionisierungsenergien der Elemente In bis Xe und Tl bis At in eV. Die Berechnungen auf Hartree-Fock-Niveau und den Funktionalen BP86 [44, 45] und B3LYP [53] wurden mit dem def2-QZVP-2c-Basissatz [54] und den 'small-core'-Pseudopotentialen durchgeführt.	51
5.2	Bindungsabstand von Po_2 . In allen DFT-Rechnungen wurde die Gittergröße m4 verwendet. Es sind jeweils die Bindungsabstände auf einkomponentigem Niveau und die Differenzen durch Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung in pm gezeigt.	55
5.3	Bindungsenergien in kJ/mol für Po_2 . Für das zweikomponentige Verfahren ist die Differenz zum skalarrelativistischen Ergebnis angegeben.	55
5.4	Geometriedaten der Hydrogenperchalkogenide in pm.	71
5.5	Vergleich der mit der zweikomponentigen Hartree-Fock-Methode (cc-pVTZ) berechneten Paritätsverletzung mit Werten aus der Literatur.	71
5.6	Paritätsverletzung der Hydrogenperchalkogenide in $10^{-20} E_h$	71
5.7	Energiebeitrag der Paritätsverletzung. Alle Energien sind als Vielfaches von $10^{-20} E_h$ dargestellt. In allen Rechnungen wurde die cc-pVTZ-Basis verwendet.	73

5.8	UHF- und GHF-Lösungen für B_3 . Es wurde die cc-pVTZ-Basis verwendet. Die MP2-Energie wurde mit der UHF-Lösung mit drei ungepaarten Elektronen berechnet.	75
5.9	CPU-Zeit pro Iteration in s für Pb_5 (N_e 110). Punktgruppensymmetrie wurde nicht berücksichtigt. Bei der Berechnung der Austauschkorrelationsbeiträge wurde die Gittergröße 2 benutzt.	78
5.10	CPU-Zeit pro Iteration in s für Pb_5 (N_e 110). Punktgruppensymmetrie wurde nicht berücksichtigt. Bei der Berechnung der Austauschkorrelationsbeiträge wurde die Gittergröße 1 benutzt.	79
5.11	CPU-Zeit pro Iteration in s für Pb_{13} (N_e 286). Punktgruppensymmetrie wurde nicht berücksichtigt. Bei der Berechnung der Austauschkorrelationsbeiträge wurde die Gittergröße 1 benutzt.	79
5.12	CPU-Zeit pro Iteration in s für Pb_{54} (N_e 1188). Punktgruppensymmetrie wurde nicht berücksichtigt. Bei der Berechnung der Austauschkorrelationsbeiträge wurde die Gittergröße 1 benutzt.	79

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Wim Klopper danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, der sehr guten Betreuung dieser Arbeit und der vielen hilfreichen Anregungen und Tipps.

Herrn Prof. Dr. Reinhart Ahlrichs danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. Florian Weigend danke ich ebenso herzlich für seine Hilfsbereitschaft und stete Diskussionsbereitschaft in theoretischen und programmiertechnischen Dingen. Außerdem möchte ich mich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit bedanken. Mit vielen wertvollen Anregungen und guten Ideen hat er entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Dr. Bernd Schimmelpfennig danke ich für die Bereitstellung der AMFI-Routinen und der interessanten relativistischen und nichtrelativistischen Diskussionen, den vielen Anregungen und für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. C. van Wüllen danke ich für die Bereitstellung der Spin-Bahn-ECP-Routinen.

Besonders herzlich möchte ich mich bei meiner Familie und bei meinen Freunden bedanken, die mich während des Studiums und der Promotion unterstützt haben.

Danksagung

Literaturverzeichnis

- [1] P. Pyykkö, Chem. Rev. **88**, 563 (1988).
- [2] K. S. Pitzer, Acc. Chem. Res. **12**, 271 (1979).
- [3] P. Pyykkö, J. -P. Desclaux, Acc. Chem. Res. **12**, 276 (1979).
- [4] Schwerdtfeger, P.; *Relativistic Electronic Structure Theory Part 1. Fundamentals*, Elsevier (2002).
- [5] A. Wolf, M. Reiher, B. A. Hess, J. Chem. Phys. **117**, 9215 (2002).
- [6] L. L. Foldy, S. A. Wouthuysen, Phys. Rev. **78**, 29, (1949).
- [7] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijder, J. Chem. Phys. **99**, 4597 (1993); J. G. Snijder, A. J. Sadlej, Chem. Phys. Lett. **252**, 51 (1996).
- [8] M. Dolg, *Relativistic Effective Core Potentials; in Relativistic Electronic Structure Theory Part 1. Fundamentals* (Schwerdtfeger, P. Hrsg.), 793, Elsevier (2002).
- [9] P. Hafner and W. H. E. Schwarz, Chem. Phys. Lett. **65**, 537 (1979).
- [10] Y. -K. Han, C. Bae, Y. S. Lee, S. Y. Lee, J. Comput. Chem. **13**, 1526 (1998).
- [11] M. Mayer, S. Krüger, and N. Rösch, J. Chem. Phys. **115**, 4411 (2001).
- [12] C. van Wüllen, J. Comput. Chem. **23**, 779 (2001).
- [13] J. E. Peralta and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **120**, 5875 (2004).
- [14] E. van Lenthe, J. G. Snijders, E. Baerends, J. Chem. Phys. **105**, 6505 (1996).
- [15] O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, Chem. Phys. Lett. **213**, 514 (1993).
- [16] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, and R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett. **242**, 652 (1995).
- [17] P. Nava, M. Sierka, R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 3372 (2003).
- [18] A. Einstein; *Über die spezielle und allgemeine Relativitätstheorie*, (WTB - Nachdruck), Berlin, Akademie-Verlag (1969).
- [19] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A, **117**, 610 (1928); Proc. Roy. Soc. A, **118**, 351 (1928).
- [20] G. Breit, Phys. Rev. **34**, 553 (1929).

- [21] B. Swirles, Proc. Roy. Soc. London A, **152**, 625 (1935).
- [22] B. A. Hess, C. M. Marian, U. Wahlgren, Odd Gropen, Chem. Phys. Lett. **251**, 365 (1996).
- [23] M. Ilias, V. Kellö, L. Visscher, B. Schimmelpfennig, J. Chem. Phys. **115**, 9667 (2001).
- [24] B. Schimmelpfennig; *Atomic spin-orbit Mean-Field Integral program AMFI*, Stockholm Universitet (1996).
- [25] P. O. Löwdin, Phys. Rev. **97**,1474 (1955); Phys. Rev. **97**,1490 (1955); R. McWeeny, Rev. Mod. Phys. **32**, 335 (1960); E. R. Davidson; *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry*, New York, Academic Press (1976).
- [26] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [27] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [28] Parr R. G. , Yang W.; *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Science Publications (1989).
- [29] H. A. Kramers, Proc Acad. Amsterdam **33**, 959 (1930).
- [30] A. V. Mitin and C. van Wüllen, J. Chem. Phys. **124**, 064305 (2006).
- [31] F. Weigend, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 4285 (2002).
- [32] I. S. Lim, P. Schwerdtfeger, B. Metz, H. Stoll, J. Chem. Phys. **122**, 104103 (2005).
- [33] I. S. Lim, H. Stoll, P. Schwerdtfeger, J. Chem. Phys. **124**, 034107 (2006).
- [34] D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg, H. Stoll, Chem. Phys. **311**, 227 (2005).
- [35] B. Metz, M. Schweizer, H. Stoll, M. Dolg, and W. Liu, Theor. Chem. Acc. **104**, 22 (2000).
- [36] B. Metz, H. Stoll, and M. Dolg, J. Chem. Phys. **113**, 2563 (2000).
- [37] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, and M. Dolg, J. Chem. Phys. **119**, 11113 (2003).
- [38] D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg, and H. Stoll, Chem. Phys. **311**, 227 (2005).
- [39] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **88**, 2547 (1988).
- [40] O. Treutler, R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. **102**, 346 (1995).
- [41] K. A. Peterson, J. Chem. Phys. **119**, 11099 (2003).
- [42] K. A. Peterson and C. Puzzarini, Theor. Chem. Acc. **114**, 283 (2005).
- [43] F. Weigend and R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 3297 (2005).
- [44] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).

- [45] J. P. Perdew, Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986).
- [46] F. Weigend, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 1057 (2006).
- [47] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuß, Theor. Chim. Acta **77**, 123 (1990).
- [48] J. P. Desclaux, Atomic Data and Nuclear Data Tables, 12:311-406.
- [49] R. A. Hegstrom, D. W. Rein, P. G. H. Sandars, J. Chem. Phys. **73**, 2329 (1980).
- [50] N. C. Norman, *Periodizität: Eigenschaften der Hauptgruppenelemente*, VCH Weinheim (1996).
- [51] National Institute of Standards and Technology (NIST), Atomic Spectra Database, Version 3.1.0
- [52] B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, J. Phys. Chem. A **108**, 2851 (2004).
- [53] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1993); A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [54] M. K. Armbruster, W. Klopper, F. Weigend, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 4862 (2006).
- [55] P. A. Christiansen, K. S. Pitzer, J. Chem. Phys. **74**, 1162 (1981).
- [56] P. A. Christiansen, J. Chem. Phys. **79**, 2928 (1983).
- [57] M. Vijayakumar, K. Balasubramanian, J. Chem. Phys. **97**, 7474 (1992).
- [58] C. van Wüllen, *Relativistic Density Functional Calculations on Small Molecules; in Relativistic Electronic Structure Theory Part 1. Fundamentals* (Schwerdtfeger, P. Hrsg.), 598, Elsevier (2002).
- [59] H. S. Lee, Y. K. Han, M. C. Kim, C. Bae, Y. S. Lee, Chem. Phys. Lett. **293**, 97 (1998).
- [60] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [61] C. Rajesh, C. Majumder, M. G. Rajan, and S. K. Kulshreshtha, Phys. Rev. B **72**, 235411-1, (2005).
- [62] J. P. K. Doye, Comp. Mater. Sci. **35**, 227 (2006).
- [63] D. D. Wagman et al., J. Phys. Chem. Rev. Data, **Vol. 11**, Suppl.2 (1982)
- [64] R. Ahlrichs, S. D. Elliot, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 13 (1999).
- [65] A. Köhn, F. Weigend, R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 711 (2001).
- [66] Y. Shen, J. J. BelBruno, J. Phys. Chem. A **109**, 512, (2005).

- [67] C. S. Wu, E. Ambler, R. W. Hayward, D. D. Hoppes, and R. P. Hudson, *Phys. Rev.* **105**, 1413, (1957).
- [68] S. Bernadotte, Diplomarbeit, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, Universität Karlsruhe (2005)
- [69] R. Berger, M. Quack, *J. Chem. Phys.* **112**, 3148 (2000).
- [70] A. C. Hennum, T. Helgaker, W. Klopper, *Chem. Phys. Lett.* **354**, 274 (2002).
- [71] J. van Stralen, *Molecular properties in relativistic electronic structure theory*, Vrije Universiteit Amsterdam (2004).
- [72] R. Berger, C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **122**, 134316 (2005).
- [73] R. McWeeny; *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, 2nd Ed., Academic Press London (1989).
- [74] H. Fukutome, *Int. J. Quantum Chem.* **20**, 955 (1981).
- [75] P. -O. Löwdin, I. Mayer, *Adv. Quantum Chem.* **24**, 79 (1992).
- [76] J. -L. Calais, *Adv. Quantum Chem.* **17**, 225 (1985).
- [77] S. Hammes-Schiffer, H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **99**, 1901 (1993).