

**Florian Andreas Bischoff**

**Explizit korrelierte  
quasirelativistische  
Wellenfunktionen**



---

universitätsverlag karlsruhe



Florian Andreas Bischoff

## **Explizit korrelierte quasirelativistische Wellenfunktionen**



# **Explizit korrelierte quasi-relativistische Wellenfunktionen**

von  
Florian Andreas Bischoff



---

universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH),  
Fakultät für Chemie und Biowissenschaften,  
Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 2009

## Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe  
c/o Universitätsbibliothek  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe  
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz  
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2009  
Print on Demand

ISBN: 978-3-86644-399-0

## Danksagung

Zu Beginn der Arbeit möchte ich mich besonders bei Wim Klopper bedanken, unter dessen Aufsicht ich promovieren durfte. Er hat mir sehr viel wissenschaftliche Freiheit gegeben und hatte immer einen Rat wenn ich Fragen hatte. Sein großes Vertrauen weiß ich sehr zu würdigen.

Bedanken möchte ich mich ebenso bei Florian Weigend für die Übernahme des Korreferats.

Bei Edward Valeev möchte ich mich bedanken für die Möglichkeit, bei ihm einige Zeit in Blacksburg zu arbeiten. Für die große Unterstützung bei der täglichen Arbeit schulde ich ebenso David Tew und Christof Hättig viel Dank. Bei allen habe ich sehr viel gelernt.

Allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitskreise der Theoretischen Chemie möchte ich danken für die schöne Zeit, die ich hier verbringen durfte. Im Besonderen möchte ich meinem langjährigen Bürokollegen und guten Freund Sebastian Höfener danken, mit dem ich unzählige Stunden bei unzähligen Tassen Kaffee verbracht habe. Die vielen Diskussionen mit ihm und David waren unschätzbar wertvoll.

Ebenso danke ich allen Freunden und Kollegen aus der Studienzeit, insbesondere Sarah Elschenbroich, Albert Sugiharto, Markus Fieß, Esther Birtalan und Jens Meyer, ohne die ich wohl gar nicht bis zum Promovieren gekommen wäre. Very special thanks go to Sandra Hobson and Ryan Fortenberry who gave me such a good time when I was in Blacksburg, and afterwards.

An erste Stelle möchte ich jedoch meine Familie setzen, insbesondere meine Eltern Emil und Rautgundis und meine Geschwister Stephan, Tina, Heike und Inge. Sie haben mich von Beginn an unterstützt und ermutigt. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einführung</b>	<b>1</b>
<b>2. Relativistische Hamilton-Operatoren</b>	<b>3</b>
2.1. Dirac-Gleichung . . . . .	4
2.1.1. Allgemeine Form . . . . .	4
2.1.2. Eigenschaften der Dirac-Gleichung . . . . .	5
2.1.3. Entkopplung in zweikomponentige Gleichungen . . . . .	6
2.1.4. Spin-Bahn-Wechselwirkung . . . . .	7
2.2. Effektive Rumpfpotentiale . . . . .	8
2.3. Douglas-Kroll-Hess-Transformation . . . . .	9
<b>3. Spinoren</b>	<b>11</b>
3.1. Hartree-Fock-Verfahren . . . . .	11
3.2. Notation . . . . .	12
3.3. Form der Spinoren . . . . .	13
3.4. Matrixelemente . . . . .	14
3.4.1. Orthonormalität . . . . .	14
3.4.2. Integraltransformation . . . . .	15
3.4.3. Symmetrie von Matrixelementen . . . . .	16
<b>4. Møller-Plesset-Störungstheorie</b>	<b>17</b>
4.1. Konventionelles MP2 . . . . .	18
4.2. Explizit korreliertes MP2 . . . . .	20
4.3. R12-Beitrag zur Energie . . . . .	22
4.4. Auswertung der Matrix der Paarfunktionen . . . . .	24
4.4.1. Allgemeine Form . . . . .	24
4.4.2. Standardnäherungen . . . . .	26
4.4.3. Matrixausdrücke . . . . .	27
4.5. DKH-Formalismus . . . . .	28
4.5.1. DKH mit Doppel-RI . . . . .	28
4.5.2. Pauli-Näherung . . . . .	29
4.5.3. Auswertung der Kommutatoren über $\hat{p}^4$ . . . . .	30
<b>5. Implementierung</b>	<b>33</b>
5.1. Konstruktion der CABS-Spinoren . . . . .	33
5.2. Berechnung der Dreiindexintegrale . . . . .	33
5.3. Berechnung der MP2-Energie . . . . .	34

5.4. Berechnung der R12-Paarmatrix . . . . .	35
5.5. $M$ -Integrale über Gauß-Funktionen . . . . .	36
<b>6. Bewertung</b>	<b>39</b>
6.1. Zweielektronensysteme . . . . .	39
6.1.1. Konventionelles MP2 und Limits . . . . .	40
6.1.2. Näherung C mit Doppel-RI . . . . .	40
6.1.3. Variationelle Pauli-Näherung . . . . .	41
6.1.4. Pauli-Näherung mit festen Amplituden . . . . .	43
6.1.5. Störungstheoretische Analyse der Pauli-Näherung . . . . .	44
6.1.6. Vergleich der Näherungen . . . . .	46
6.2. ECPs und Rumpfkorrelation . . . . .	48
6.2.1. Einfluss der ECPs auf Valenzelektronen . . . . .	48
6.2.2. Rumpfkorrelation . . . . .	49
6.3. Moleküle mit Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	52
6.3.1. Korrelationsenergien . . . . .	53
6.3.2. Spektroskopische Konstanten . . . . .	53
<b>7. Zusammenfassung</b>	<b>57</b>
<b>A. Abkürzungen</b>	<b>59</b>
<b>B. Tabellen zu Kapitel 6.1</b>	<b>61</b>
<b>C. Tabellen zu Kapitel 6.3</b>	<b>69</b>

# 1. Einführung

Die moderne Quantenchemie bietet eine Vielzahl von Möglichkeiten, molekulare Eigenschaften verlässlich zu berechnen. Sie wird häufig als komplementäre Methode genutzt, um experimentelle Befunde zu verifizieren oder eine Interpretationshilfe zu geben, wenn das Experiment uneindeutig ist. Darüber hinaus wird sie verwendet, wenn experimentelle Daten nur schwer zugänglich sind. Dann ist sie die einzige Möglichkeit, Aussagen über ein System zu treffen. In diesem Fall ist es besonders wichtig, die Genauigkeit und Verlässlichkeit der verwendeten Methoden einzuschätzen. Das Instrumentarium der Quantenchemie beinhaltet hochgenaue Wellenfunktionsmodelle zur präzisen Berechnung kleiner Moleküle, aber auch effiziente (meist Dichtefunktional-) Methoden, um große Systeme behandeln zu können.

In der Theorie tritt eine Fehlerquelle immer dann auf, wenn in ihrer Formulierung eine Näherung gemacht wird. Diese Näherungen sind von fundamentaler Wichtigkeit für die Anwendung der Theorie an echte Systeme, wenn man sich klar macht, dass bisher nicht einmal eine geschlossene relativistische und quantenmechanische Theorie der Mehrteilchen-Wechselwirkung formuliert wurde. Der beste Ansatz dazu ist die Quantenelektrodynamik, die eine unendliche Störentwicklung darstellt. Eine Benennung und Quantifizierung der eingeführten Fehler ist unerlässlich, wenn qualifizierte Aussagen zu chemischen Systemen gemacht werden sollen. Die wichtigsten Näherungen der Quantenchemie sind die Born-Oppenheimer-Näherung, die Verwendung nichtrelativistischer Bewegungsgleichungen, der Methodenfehler und der Basissatzfehler.

Bei der Born-Oppenheimer-Näherung wird die Bewegung der Kerne nicht in die Bewegungsgleichung mit aufgenommen, stattdessen werden Potentialhyperflächen berechnet, auf denen sich die Kerne klassisch bewegen. Dieser Fehler betrifft insbesondere Wasserstoff, weil dieser so leicht ist. Anstelle der QED wird deren Niedrigenergielimit, die Dirac-Gleichung, beziehungsweise deren nichtrelativistisches Limit, die Schrödinger-Gleichung, verwendet. Der zweite Schritt ist vor allem bei schweren Kernen kritisch, aber auch schon bei leichteren Kernen, wenn eine hohe Genauigkeit erreicht werden soll. Der Methodenfehler ergibt sich durch die Darstellung der Gesamtwellenfunktion als Linearkombination von antisymmetrisierten Produkten von Einteilchenwellenfunktionen, deren Entwicklung nach einer bestimmten Anzahl an Termen abgebrochen wird. Diesen Fehler zu vermeiden skaliert exponentiell mit der Molekülgröße. Dichtefunktionalmethoden benötigen zwar keine Wellenfunktion, haben aber keine Vorschrift für das Funktional. Schließlich werden die (Molekül-) Orbitale als Linearkombination einer endlichen, und damit unvollständigen Anzahl von Atomorbitalen geschrieben. Dieser Ansatz funktioniert gut bei unkorrelierten Methoden, bringt aber erhebliche Fehler bei Korrelationsmethoden mit sich. Zusätzlich gibt

es je nach verwendeter Methode weitere Näherungen, beispielsweise häufig die Verwendung einer einzigen Referenz bei (post-) Hartree-Fock-Methoden. Bei der tatsächlichen Anwendung an chemischen Systemen treten ebenfalls Fehler auf, die jedoch nicht im verwendeten Modell liegen, wie das Rechnen im Vakuum statt im Kristall oder Lösungsmittel, oder die fehlenden Temperatureinflüsse. Die größten Fehler sind in der Regel der Methodenfehler und der Basissatzfehler.

In dieser Arbeit sollen die korrelierten Wellenfunktionsmethoden am Beispiel von Møller-Plesset-Störungstheorie und einige ihrer intrinsischen Fehler betrachtet werden. Insbesondere soll es darum gehen, den Basissatzfehler zu minimieren, als auch die Fehler, die die Verwendung eines genäherten, nichtrelativistischen Hamilton-Operators mit sich bringt. Der Schlüsselschritt zur Behebung des Basissatzproblems ist die explizite Verwendung des Elektron-Elektron-Abstandes in der Wellenfunktion. Für die relativistischen Hamilton-Operatoren soll für einige gängige Näherungen aufgezeigt werden, wie sie zusammen mit einer explizit korrelierten Wellenfunktion zu handhabbaren Gleichungen führen, die leicht in bestehende Programmcodes implementiert werden können. Abschließend sollen die neu entwickelten Methoden an einigen Systemen angewendet und beurteilt werden.

## 2. Relativistische Hamilton-Operatoren

Den allgemeinsten Ansatz zur Beschreibung von geladenen Teilchen mit halbzahligen Eigendrehimpuls stellt die Quantenelektrodynamik (QED) dar. Sie ist eine unendliche Störentwicklung, die die Wechselwirkung der Teilchen mit dem gequantelten elektromagnetischen Feld beschreibt. Der Entwicklungsparameter ist die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante  $\alpha$ , die durch ihren kleinen Zahlenwert von  $\approx \frac{1}{137}$  eine schnelle Konvergenz vermuten lässt. Tatsächlich ist es für die Chemie in der Regel völlig ausreichend, schon auf niedriger Stufe abubrechen, was einem Niedrigenergielimit entspricht. Dadurch werden die Prozesse der Teilchenerzeugung und Teilchenvernichtung aus den Gleichungen abgetrennt. Eine genaue Betrachtung zeigt, dass diese Prozesse nur bei sehr schweren Kernen bei den innersten Rumpfelektronen vorkommen und ihre Energiebeiträge gering und konstant sind.

Die nun auftretende Bewegungsgleichung, die Dirac-Gleichung, hat eine vierkomponentige Struktur, ihre Lösungen sind vierkomponentige Spinoren. Die Dirac-Gleichung ist Lorentz-invariant, Ableitungen nach Raum und Zeit treten nur linear auf. Sie beschreibt Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen, Fermionen, sowohl mit negativer Ladung (Elektronen) als auch mit positiver Ladung (Positronen). Von diesen beiden Teilchen treten nur die Elektronen in der Chemie auf, sie bilden gemeinsam mit den Nukleonen, den Protonen und Neutronen, die Atome und Moleküle. Alle vier Komponenten der Dirac-Gleichung haben für beide Teilchensorten nichtverschwindende Beiträge, jedoch sind jeweils zwei Komponenten groß und zwei klein. Die Lösung der Dirac-Gleichung ist mit erheblichem Aufwand verbunden, was auch mit ihrer vierkomponentigen Struktur zusammenhängt. Daher liegt es nahe, zu versuchen, die beiden für die Chemie irrelevanten („kleinen“) Komponenten zu eliminieren, beziehungsweise die Dirac-Gleichung in zwei entkoppelte zweikomponentige Blöcke zu zerlegen. Algebraisch ist das nicht möglich, da die der Dirac-Gleichung zugrundeliegende Kommutatoralgebra irreduzibel ist. Allerdings ist es möglich, genäherte algebraische oder, in einer gegebenen Basis, numerisch exakte Blockdiagonalisierungen durchzuführen oder die kleinen Komponenten zu eliminieren [1]. Übrig bleiben zwei Komponenten, die jeweils Elektronen mit Spin-up beziehungsweise mit Spin-down beschreiben. Der Fehler, der durch die Entkopplung gemacht wird, ist in der Regel klein und konstant, er betrifft nur die inneren  $s$ -Elektronen und auch hier nur die inneren Bereiche um den Kern. Die Valenzelektronen werden kaum von den Veränderungen am Kern berührt. Wichtige Verfahren sind die Foldy-Wouthuysen-Transformation (FW) [2], die regulären Näherungen (ZORA) [3, 4], die direkte Störungstheorie (DPT) [5] oder die normalisierte Eliminierung der kleinen Komponente (NESC) [6, 7]. Eine weit verbreitete Methode ist die Douglas-Kroll-Hess-Transformation (DKH) [8, 9, 10], die im weiteren Verlauf dieser Arbeit näher untersucht werden soll.

Nach der Entkopplung der Dirac-Gleichung bleibt eine zweikomponentige Bewegungsgleichung. Wird die zweikomponentige Gleichung als eine Störreihe in  $\frac{1}{c}$  entwickelt, so zeigt sich, dass die führenden Terme diagonal in den beiden verbleibenden Komponenten sind. Die führenden Terme in dieser Entwicklung sind die Ruhemasse und die (per Definition nichtrelativistische) Schrödinger-Gleichung. Die nächste Ordnung beinhaltet Korrekturen zur kinetischen Energie der Elektronen sowie die Kopplung ihres Eigen- und Bahndrehimpulses. Erst letztere verknüpft die Spinkomponenten der Spinoren. Diese sogenannten Spin-Bahn-Effekte haben Einfluss auf die Chemie; sie können bereits bei mittelschweren Elementen Bindungslängen beeinflussen und die Art der chemischen Bindung substantiell ändern.

Die Spin-Bahn-Effekte konsistent zu behandeln bedeutet bei gleicher Methodenwahl erheblich mehr Rechenaufwand als für die Lösung der nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung nötig ist. Der Formalismus erfordert komplexe, zweikomponentige Spinoren anstelle der sonst üblichen reellen einkomponentigen Orbitale. Insbesondere bei leichten Atomen und geschlossenen Schalen sind die Spin-Bahn-Effekte jedoch oft klein, so dass sie gut durch Störungstheorie abgeschätzt werden können.

Die diagonalen (skalarrelativistischen) Effekte können leicht in einen einkomponentigen Formalismus übernommen werden. Sie betreffen direkt die inneren  $s$ - und  $p$ -Elektronen, deren Bahn kontrahiert wird, indirekt auch die äußeren  $d$ - und  $f$ -Elektronen, da die Kernladung durch die kontrahierten  $s$ - und  $p$ -Elektronen besser abgeschirmt wird. Insgesamt ergibt sich häufig eine Verlängerung der Bindungsabstände. Diese Effekte können am einfachsten in den einkomponentigen Formalismus integriert werden, indem die Rumpfelektronen durch ein effektives Potential (ECP) ersetzt werden, das die korrekte Physik für die Valenzelektronen imitiert. In diesem Fall können allerdings keine Eigenschaften mehr berechnet werden, die von der Wellenfunktion am Kern abhängen, wie NMR-Verschiebungen oder elektrische Feldgradienten. Andere Verfahren bieten andere Möglichkeiten, skalare Effekte zu parametrisieren, und es können skalarrelativistische, einkomponentige Allelektronenrechnungen durchgeführt werden.

## 2.1. Dirac-Gleichung

### 2.1.1. Allgemeine Form

Eine gute Einführung in die Dirac-Gleichung und ihre Entkopplung findet sich in [11], auf die hier verwiesen werden soll.

Die stationäre Dirac-Gleichung im elektromagnetischen Feld lautet:

$$\left( c\vec{\alpha} \cdot \vec{\pi} - \beta mc^2 - e\phi \right) \Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Die Einträge des Vektors  $\vec{\alpha}$  sind wie der Skalar  $\beta$   $(4,4)$ -Matrizen und gegeben durch

$$\alpha_k = \begin{pmatrix} 0_2 & \sigma_k \\ \sigma_k & 0_2 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} I_2 & 0_2 \\ 0_2 & -I_2 \end{pmatrix}, \quad (2.2)$$

wobei die  $\sigma_k$ ,  $k = x, y, z$  die Pauli-Matrizen sind. Der kanonische Impuls  $\vec{\pi}$  ist gegeben durch den kinetischen Impuls  $\vec{p}$  und das Vektorpotential  $\vec{A}$

$$\vec{\pi} = \vec{p} + e\vec{A}, \quad (2.3)$$

die Ruhemasse des Teilchens sei  $m$ , die Elementarladung  $e$  und das skalare Potential  $\phi$ . Die Wellenfunktion  $\Psi$  besteht aus einem komplexen vierkomponentigen Spinor

$$\Psi = \begin{pmatrix} \phi_L \\ \chi_S \end{pmatrix}, \quad (2.4)$$

der sich wiederum aus zwei zweikomponentigen, komplexen Spinoren zusammensetzt. Für Elektronen beschreibt  $\phi_L$  die großen Komponenten und  $\chi_S$  die kleinen. Die großen und die kleinen Komponenten sind durch die Matrizen  $\alpha_k$  miteinander verknüpft.

### 2.1.2. Eigenschaften der Dirac-Gleichung

Ein grundlegendes Theorem der Physik, das Noether-Theorem, besagt, dass Symmetrien im betrachteten System zu Erhaltungsgrößen in den Gleichungen führen müssen. Bewegungsgleichungen, die die Vorgänge in der Natur realistisch beschreiben sollen, müssen diese Symmetrien widerspiegeln. Dazu zählen beispielsweise die Invarianz bezüglich räumlicher Symmetrien, die Lorentz-Invarianz oder die Zeitumkehrsymmetrie.

#### Lorentz-Invarianz

Die wichtigste Eigenschaft, die die Dirac-Gleichung von der Schrödinger-Gleichung unterscheidet, ist die Lorentz-Invarianz. Die Lorentz-Transformation ist eine fundamentale Transformation, die Raum und Zeit miteinander verknüpft. In der Formulierung von Gleichung (2.1) ist es nicht unmittelbar einsichtig, jedoch treten Ableitungen nach den vier Koordinaten (Raum und Zeit) in der zeitabhängigen Dirac-Gleichung stets nur in erster Ordnung auf. Damit kann gezeigt werden, dass sie Lorentz-invariant ist [11].

#### Kramers-Invarianz

Eine andere Eigenschaft, die bei quantenchemischen Berechnungen ausgenutzt werden kann, ist die Kramers-Symmetrie. Die stationäre (zeitunabhängige) Dirac-Gleichung bleibt unter Umkehrung der Zeit invariant, das heißt, der Dirac-Operator vertauscht mit dem Zeitumkehroperator (Kramers-Operator) [12]

$$\hat{\mathcal{K}} = -i\sigma_y \hat{\mathcal{K}}_0. \quad (2.5)$$

Dies ist die Formulierung für Spin- $\frac{1}{2}$ -Systeme. Hier bezeichnet  $\hat{\mathcal{K}}_0$  die komplexe Konjugation und  $\sigma_y$  die entsprechende Pauli-Matrix. Für geschlossenschalige Systeme ist der Kramers-Operator einfach gegeben durch

$$\hat{\mathcal{K}} = \hat{\mathcal{K}}_0. \quad (2.6)$$

Die Invarianz der Dirac-Gleichung unter Zeitumkehr bedeutet, dass sich die Wellenfunktion nach einer der Darstellungen des Kramers-Operators transformieren muss. In geschlossenschaligen Systemen lassen sich so Symmetriebeziehungen zwischen den zugrundeliegenden Spinoren finden und bei der Berechnung von Matrixelementen deren Anzahl erheblich reduzieren.

### Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Die Dirac-Gleichung, so wie sie angegeben ist, beschreibt ein einzelnes Teilchen im äußeren Potential. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist im nichtrelativistischen Fall durch das Coulomb-Potential gegeben. Dieses ist jedoch nicht Lorentz-invariant und muss ebenfalls modifiziert werden. Üblicherweise wird in der Chemie ein Wechselwirkungspotential angenommen, das nur zu gegebener Ordnung in  $\frac{1}{c}$  Lorentz-invariant ist. In nullter Ordnung ist das das Coulomb-Potential

$$g = \frac{1}{r_{12}}, \quad (2.7)$$

in nächster Ordnung  $\mathcal{O}(c^{-2})$  die Breit-Wechselwirkung

$$g = \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{2r_{12}} \left[ \vec{\alpha}_1 \cdot \vec{\alpha}_2 + \frac{(\vec{\alpha}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{\alpha}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^2} \right]. \quad (2.8)$$

Bereits die Terme in zweiter Ordnung sind klein, aber aufwendig zu berechnen. Numerisch sind sie deutlich kleiner als die relativistischen Korrekturen zu den Einelektronenbeiträgen. Es ist daher eine gute Näherung, nur das Coulomb-Potential als Wechselwirkung anzunehmen.

### 2.1.3. Entkopplung in zweikomponentige Gleichungen

In einem Molekül verschwindet das Vektorpotential  $\vec{A}$  und das skalare Potential  $\phi$  wird zum Molekülpotential  $V$ . In Matrixschreibweise und umgestellt wird somit aus der Dirac-Gleichung:

$$\begin{pmatrix} V + mc^2 - E & c\vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ c\vec{\sigma} \cdot \vec{p} & V - mc^2 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_L \\ \chi_S \end{pmatrix} = 0. \quad (2.9)$$

Es gibt verschiedene Ansätze, diese Gleichung zu entkoppeln: Gleichung (2.9) kann in zwei gekoppelte Differentialgleichungen aufgespalten und die kleine Komponente durch die große Komponente ausgedrückt werden. Der Pauli-Operator ergibt sich

durch Entwicklung der resultierenden Gleichung nach  $\frac{1}{c}$ . Die führenden Terme lauten:

$$\mathcal{O}(c^2) : (mc^2 - E) \phi_L = 0, \quad (2.10)$$

$$\mathcal{O}(c^0) : (mc^2 + T + V - E) \phi_L = 0, \quad (2.11)$$

$$\mathcal{O}(c^{-2}) : \left( mc^2 + T + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{\pi}{2m^2c^2} \Delta V + \frac{1}{2m^2c^2 r} \left( \frac{\partial V}{\partial r} \right) \vec{s} \cdot \vec{l} - E \right) \phi_L = 0. \quad (2.12)$$

Der Spinoperator  $s_i$  kann über die Pauli-Matrizen definiert werden als

$$s_k = \frac{1}{2} \sigma_k. \quad (2.13)$$

Gleichung (2.10) gibt die Ruhemasse des Teilchens an, Gleichung (2.11) ist die nicht-relativistische Schrödinger-Gleichung. Sie ist diagonal in den beiden verbleibenden Komponenten, die damit unabhängig voneinander gelöst werden können. Die Terme in Gleichung (2.12) geben zusätzlich in dieser Reihenfolge den Massen-Geschwindigkeitsterm, den Darwin-Term und die Spin-Bahn-Kopplung an. Für geschlossenschalige Systeme verschwindet der Beitrag des Spin-Bahn-Operators in erster Ordnung, das heißt, insgesamt wird er zu zweiter Ordnung ( $\mathcal{O}(c^{-4})$ ) verschoben. Der SO-Operator koppelt die beiden Spinkomponenten, was die Berechnung deutlich verkompliziert. Der Pauli-Operator findet Verwendung in störungstheoretischen Behandlungen von relativistischen Effekten. Für variationelle Verfahren (wie Hartree-Fock) ist er nicht geeignet, da insbesondere der Massen-Geschwindigkeitsterm energetisch nicht nach unten beschränkt ist.

#### 2.1.4. Spin-Bahn-Wechselwirkung

Bei schweren Elementen oder offenen Schalen ist die vollständige Entkopplung der Dirac-Gleichung in die einkomponentige Schrödinger-Gleichung nicht möglich und der SO-Operator muss in die selbstkonsistente Lösung einbezogen werden. Der Vorteil eines solchen Vorgehens ist, dass auch große SO-Effekte gut berücksichtigt werden können und die nachfolgende störungstheoretische Behandlung der Korrelation vereinfacht wird. Für letzteres wird in diesem Fall keine zweifache Störungstheorie benötigt (mit dem SO-Operator und der Elektron-Elektron-Wechselwirkung als Störungen), der Formalismus der einfachen Störungstheorie reicht aus.

Auch durch die relativistische Elektron-Elektron-Wechselwirkung werden Operatoren eingeführt, die die beiden verbliebenen Komponenten der 2-Spinoren verknüpfen. Hierzu zählen die Spin-Spin-Dipol-Wechselwirkung, der Fermi-Kontaktterm, der Spinsame-orbit- und der Spin-other-orbit-Term. Diese Terme werden allerdings ebenso wie die skalaren Terme der Elektron-Elektron-Wechselwirkung häufig vernachlässigt, da ihre Beiträge gering sind. Somit verbleibt nur der Einelektronen-SO-Operator, der die Spinkomponenten verknüpft.

Die explizite Form dieses Operators hängt vom verwendeten Modell ab. Die zweikomponentige Lösung eines molekularen Systems ist aufwendig und teuer. Aus diesem Grund wird es oft nur skalar gelöst und der SO-Beitrag nur *a posteriori* behandelt.

In solchen störungstheoretischen Rechnungen wird häufig der Pauli-Operator verwendet. In der DKH-Theorie oder bei Verwendung von effektiven Rumpfpotentialen existieren eigene Ausdrücke für den SO-Operator, die sich aus dem entsprechenden Formalismus ergeben.

## 2.2. Effektive Rumpfpotentiale

In der Quantenchemie der schweren Elemente hat es sich etabliert, innere Elektronen durch effektive Rumpfpotentiale (*effective core potentials*, ECP) zu ersetzen. Sie wurden auch in dieser Arbeit verwendet, weswegen auf sie kurz explizit eingegangen werden soll. Einführende Texte finden sich in [11, 13, 14]. Durch die Verwendung von ECPs kann der Einfluss der Rumpfelektronen auf die Valenzelektronen modelliert werden. Dies verbilligt einerseits die Rechnung, da weniger Elektronen beschrieben werden müssen, andererseits können relativistische Effekte einfach in den Hamilton-Operator aufgenommen werden. Es stehen sowohl einkomponentige als auch zweikomponentige ECPs zur Verfügung. Mit ersteren können nur skalare relativistische Effekte berücksichtigt werden, dafür sind sie leicht in bestehende einkomponentige quantenchemische Codes implementierbar. Die analytische Form der ECPs ist ein lokales Potential, zusätzlich ein nichtlokaler Projektor auf den Bahndrehimpuls [15]

$$V_{\text{ECP}}^{\text{SO}}(r) = -\frac{Q}{r} + \sum_{ljk} B_{lj}^k \exp(-\beta_{lj}^k r^2) \hat{\mathcal{P}}_{lj}. \quad (2.14)$$

Die verbleibende Ladung des Atoms ist durch  $Q$  gegeben, die Koeffizienten  $B^k$  und  $\beta^k$  sind Entwicklungskoeffizienten einer Linearkombination von Gauß-Funktionen und  $\hat{\mathcal{P}}_{lj}$  bezeichnet den Projektor auf die Quantenzahlen  $l$  und  $j$

$$\hat{\mathcal{P}}_{lj} = \sum_{m_j} |ljm_j\rangle \langle ljm_j|. \quad (2.15)$$

Durch diesen Projektor werden die beiden Spinkomponenten gekoppelt und ein zweikomponentiger Formalismus wird notwendig, um die Wellenfunktion zu bestimmen. In einer spinfreien Formulierung wird über die Quantenzahlen  $j$  gemittelt und es ergibt sich mit einer analogen Definition für  $\hat{\mathcal{P}}_l$

$$V_{\text{ECP}}^{\text{skalar}}(r) = -\frac{Q}{r} + \sum_{lk} B_l^k \exp(-\beta_l^k r^2) \hat{\mathcal{P}}_l. \quad (2.16)$$

Es existieren noch weitere Formen für Pseudopotentiale, die jedoch ineinander überführt werden können. Die Parameter  $B_{lj}^k$  und  $\beta_{lj}^k$  werden durch genaue Rechnungen an Atomen und anschließende Anpassungen an deren Valenzenergien gewonnen [16].

## 2.3. Douglas-Kroll-Hess-Transformation

Im Rahmen dieser Arbeit wurde aufbauend auf der DKH-Theorie eine Korrelationsmethode entwickelt. An dieser Stelle sollen deren wichtigste Eigenschaften kurz wiederholt werden. Eine gute Einführung in die DKH-Theorie findet sich ebenfalls in [11], des weiteren sei auf die Artikel [9, 10, 17, 18] verwiesen.

Gleichung (2.9) lässt sich schematisch schreiben als

$$\begin{pmatrix} \mathcal{E}_{LL} & \mathcal{O}_{SL} \\ \mathcal{O}_{LS} & \mathcal{E}_{SS} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_L \\ \chi_S \end{pmatrix} = 0, \quad (2.17)$$

mit  $\mathcal{O}_{LS} = \mathcal{O}_{SL}$ . Die in Gleichung (2.17) gegebenen Nichtdiagonalmatrizen  $\mathcal{O}_{SL}$  und  $\mathcal{O}_{LS}$  werden Ordnung für Ordnung unterdrückt und auf die Diagonalelemente  $\mathcal{E}_{LL}$  und  $\mathcal{E}_{SS}$  gefaltet

$$\begin{pmatrix} \mathcal{E}_{LL} & \mathcal{O}_{SL} \\ \mathcal{O}_{LS} & \mathcal{E}_{SS} \end{pmatrix} \xrightarrow{\text{unitäre Transformation}} \begin{pmatrix} \mathcal{E}_+ & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathcal{E}_- \end{pmatrix}. \quad (2.18)$$

Schließlich wird die zweikomponentige Hamilton-Matrix  $\mathcal{E}_+^{(n)}$  einer gegebenen Ordnung  $n$  als Modellhamilton-Operator verwendet. Für den oberen linken Block gilt:

$$\mathcal{H}_{\text{block-diag}} = \cdots U_2 U_1 U_0 \mathcal{H}_{\text{Dirac}} U_0 U_1 U_2 \cdots = \mathcal{E}_+^{(0)} + \mathcal{E}_+^{(1)} + \mathcal{E}_+^{(2)} + \cdots \quad (2.19)$$

Die Hamilton-Operatoren  $\mathcal{E}_+$  und  $\mathcal{E}_-$  sind durch ihre Ordnungen in der Transformation  $U = U_0 U_1 U_2 \cdots$  gegeben. Eine solche Transformation verhält sich oft numerisch gutmütiger als die direkte Entwicklung in  $\frac{1}{c}$ , die hochsinguläre Terme enthält. Daher ist sie besser für quantenchemische Berechnungen geeignet.

Zunächst wird mit der Dirac-Matrix (2.17) eine Freies-Teilchen-Foldy-Wouthoysen-Transformation durchgeführt (fp-FW). Für die Parametrisierung der nachfolgenden unitären Transformationen gibt es verschiedene Möglichkeiten. Bis zur vierten Ordnung liefern sie alle die gleichen Modellhamilton-Operatoren [9].

Durch die Transformationen treten komplizierte Integrale über Funktionen des Impulses  $p$  auf. Um diese Integrale zu lösen, wird der Operator in den Impulsraum transformiert, dort ausgewertet und in den Ortsraum zurücktransformiert. Auch im Impulsraum können die Integrale nicht exakt gelöst werden, daher muss eine RI-Näherung eingeführt werden.

Die DKH-Transformation hat einige wichtige Eigenschaften. Sie berücksichtigt nur die relativistischen Korrekturen auf die Einelektronenteile des Dirac-Operators, die Korrekturen zu den Zweielektronenbeiträgen werden vernachlässigt. Numerisch sind diese Energiebeiträge klein, etwa von der Größe der vierten Ordnung der Einelektronenkorrekturen [9]. Die auftretenden Operatoren sind regulär, können jedoch nur durch die Einführung einer RI-Näherung ausgewertet werden. Schließlich konvergiert die DKH-Methode gegen das Dirac-Spektrum und bietet damit die Möglichkeit, die Ergebnisse systematisch zu verbessern [17, 18].



## 3. Spinoren

Alle Informationen über ein quantenmechanisches System sind durch seine Wellenfunktion gegeben. Ziel der theoretischen Chemie ist es, Eigenschaften eines molekularen Systems zu beschreiben und vorherzusagen. Die Kenntnis der Wellenfunktion eröffnet einen Zugang zu diesen Eigenschaften und es ist daher ein natürlicher Ausgangspunkt zu versuchen, sie zu bestimmen. Für chemisch relevante Systeme ist es nicht möglich, die Wellenfunktion exakt zu bestimmen. Verfahren zu ihrer näherungsweisen Bestimmung gehören daher zu den wichtigsten Werkzeugen der Quantenchemie.

Methodisch am einfachsten ist es, den Hamilton-Operator in einer Basis darzustellen und zu diagonalisieren. Innerhalb einer gegebenen Basis erhält man auf diese Weise die exakte Lösung. Insbesondere die Mehrteilchennatur des Hamilton-Operators steht dem jedoch entgegen, da die Größe der notwendigen Mehrteilchenbasis exponentiell mit der Anzahl der Teilchen ansteigt. Für chemische Systeme ist diese Methode daher nicht anwendbar. Die meisten heutigen Verfahren stützen sich auf die Berechnung einer genäherten Wellenfunktion und deren störungstheoretischer Korrektur. Hierbei wird zunächst die direkte Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Hamilton-Operator durch eine gemittelte ersetzt. Dies ermöglicht die Bestimmung einer Referenzwellenfunktion, die sich im Anschluss Schritt für Schritt verbessern lässt, indem die tatsächliche Wechselwirkung als Störung aufgefasst wird.

### 3.1. Hartree-Fock-Verfahren

Der Ausgangspunkt für alle Methoden, die auf Wellenfunktionen beruhen, ist das Hartree-Fock-Verfahren (HF-Verfahren). Für die gesamte  $N$ -Teilchen-Wellenfunktion wird ein Produkt aus  $N$  Eielektronenwellenfunktionen, den Spinoren, angesetzt, und dieses in einem iterativen Verfahren optimiert. Je nach zugrundeliegendem Hamilton-Operator wird von Hartree-Fock (Schrödinger-Einteilchenoperator, Coulomb-Wechselwirkung), Dirac-Fock-Coulomb (Dirac-Einteilchenoperator, Coulomb-Wechselwirkung) und Dirac-Fock-Breit (Dirac-Einteilchenoperator, Breit-Wechselwirkung) gesprochen. Durch den Produktansatz für die Wellenfunktion wird effektiv die Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Hamilton-Operator zu einer Wechselwirkung des Elektrons mit dem gemittelten Feld aller anderen. Dies ist unabhängig von der exakten Form der Wechselwirkung. Der Hamilton-Operator ist gegeben durch einen Einteilchenterm  $\hat{h}$  und einen Wechselwirkungsterm  $g$

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i < j} g(i, j), \quad (3.1)$$

wobei der Index  $i$  über alle Teilchen laufe. Wird als Wellenfunktion ein antisymmetrisiertes Produkt von Spinoren  $\phi_k$

$$|\Psi(1, \dots, N)\rangle = \hat{\mathcal{A}}(1, \dots, N) \prod_k^N |\phi_k(k)\rangle \quad (3.2)$$

angesetzt und dieses unter der Nebenbedingung der Orthonormalität optimiert, ergibt sich eine effektive Einteilchengleichung

$$\hat{F}(i)|\phi_k(i)\rangle = \epsilon_k|\phi_k(i)\rangle \quad (3.3)$$

mit dem Lagrange-Multiplikator  $\epsilon_k$ . Der Fock-Operator  $\hat{F}$  beinhaltet den Einteilchenterm sowie einen antisymmetrisierten Wechselwirkungsterm

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_k \int d^3r_j \phi_k(j)g(i, j)(1 - \hat{\mathcal{P}}_{ij})\phi_k(j), \quad (3.4)$$

mit  $\hat{\mathcal{P}}_{ij}$  dem Vertauschungsoperator für Elektronen  $i$  und  $j$ . Die beiden Terme unter dem Integral werden oft als Coulomb- und Austauschterm  $J$  und  $K$  bezeichnet. Der Produktansatz (3.2) führt also zu einem Einteilchenoperator (3.4), dessen Eigenwertproblem iterativ und numerisch exakt gelöst werden kann. Die Eigenfunktionen des Fock-Operators sind keine Eigenfunktionen des Hamilton-Operators, da der gewählte Produktansatz nicht den physikalischen Anforderungen an die Wellenfunktion entspricht. Sie sind jedoch im Rahmen dieser Näherung optimal und geben im Sinne des Variationsprinzips eine obere Schranke für die Energie. Des Weiteren eignen sie sich als Ausgangspunkt für eine störungstheoretische Behandlung des Hamilton-Operators.

In der Regel werden die Spinoren in einer Basis von atomzentrierten Gauß-Funktionen entwickelt. Diese Basis ist endlich, damit unvollständig, und ruft den Basissatzfehler hervor. Im HF-Verfahren verschwindet dieser Fehler in der Eielektronenbasis recht schnell mit zunehmender Anzahl der Basisfunktionen.

Oft führt bereits dieses einfache Verfahren in molekularen Rechnungen zu qualitativ richtigen Ergebnissen. Die exakte Wellenfunktion jedoch beinhaltet Terme, die diese Wechselwirkung der Elektronen direkt beschreiben. Das HF-Verfahren hat seinen erheblichen intrinsischen Fehler darin, dass die Elektronen nur über ihr gemittelttes Feld wechselwirken. Es ist per Konstruktion nicht in der Lage die direkte Wechselwirkung, die Elektronenkorrelation, richtig zu beschreiben. Man spricht von einem Methodenfehler oder einem Fehler in der Mehrelektronenbasis.

## 3.2. Notation

Im Folgenden soll die übliche Notation für Spinoren Verwendung finden. In ihr bezeichnen die Indizes  $i, j$  besetzte Spinoren,  $a, b$  virtuelle und  $p, q$  die allgemeinen Spinoren, die aus den beiden ersteren bestehen. Zusätzlich werden Spinoren  $p'', q''$  eingeführt, die komplementär auf dem allgemeinen Raum stehen, sowie  $p', q'$ , die Vereinigung aus allgemeinen und komplementären Spinoren. Matrixelemente über Spinoren

sind analog definiert. Es soll nicht zwischen Orbitalen und Spinoren unterschieden werden. Kramers-Paare wie  $a, \bar{a}$  werden durch einen Querstrich gekennzeichnet (vgl. Abschnitt 3.3). Matrixelemente über Einteilchenoperatoren sind gegeben durch

$$a_i^j = \langle i | \mathcal{O} | j \rangle = \int d^3 r_1 \phi_i^*(1) \mathcal{O}(1) \phi_j(1), \quad (3.5)$$

mit dem Einteilchenoperator  $\mathcal{O}(1)$ . Eine antisymmetrisierte Slater-Determinante der Spinoren  $\phi_i$  und  $\phi_j$  wird bezeichnet mit

$$|ij\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_i(1)\phi_j(2)\rangle - |\phi_j(1)\phi_i(2)\rangle), \quad (3.6)$$

mit dem Hartree-Produkt  $|\phi_i\phi_j\rangle$ . Matrixelemente über Slater-Determinanten sind gegeben durch

$$\langle ij | \mathcal{O} | ab \rangle = \bar{a}_{ij}^{ab} = a_{ij}^{ab} - a_{ij}^{ba}, \quad (3.7)$$

mit

$$\bar{a}_{ij}^{ab} = (ia || jb) = (ia | jb) - (ib | ja), \quad (3.8)$$

$$a_{ij}^{ab} = (ia | jb) = \int d^3 r_1 d^3 r_2 \phi_i^*(1) \phi_a(1) \mathcal{O}(1, 2) \phi_j^*(2) \phi_b(2), \quad (3.9)$$

mit dem Zweiteilchen-Operator  $\mathcal{O}(1, 2)$ . In den Formeln soll die Tensornotation verwendet werden, über Indizes, die in einem Ket und in einem Bra auftreten, soll summiert werden.

### 3.3. Form der Spinoren

Entsprechend der Struktur des Fock-Operators sind auch seine Eigenfunktionen im Allgemeinen nicht skalar sondern bestehen aus mehreren Komponenten. Eine derartige Einelektronen-Wellenfunktion wird als Spinor bezeichnet. Für zweikomponentige Spinoren bezeichnen die beiden Komponenten den  $\alpha$ - und den  $\beta$ -Anteil der Wellenfunktion

$$|\phi_i\rangle = \sum_{\mu} |\mu\rangle \begin{pmatrix} C_{\mu}^{i\alpha} \\ C_{\mu}^{i\beta} \end{pmatrix}. \quad (3.10)$$

Die Basisfunktionen  $|\mu\rangle$  sind reelle Atomorbitale, die Koeffizienten  $C_{\mu}^{i\alpha}$  komplexe Zahlen. Zwischen den Entwicklungskoeffizienten der Spinoren können Beziehungen bestehen, die ihre Unabhängigkeit einschränken. Eine Hierarchie lässt sich in diesem

Sinne aufstellen:

$$\text{GHF} : \begin{pmatrix} C_{\mu}^{i\alpha} \\ C_{\mu}^{i\beta} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} C_{\nu}^{j\alpha} \\ C_{\nu}^{j\beta} \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

$$\text{KHF} : \begin{pmatrix} C_{\mu}^{i\alpha} \\ C_{\mu}^{i\beta} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} C_{\nu}^{j\alpha} \\ C_{\nu}^{j\beta} \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} C_{\mu}^{i\alpha} \\ C_{\mu}^{i\beta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -C_{\nu}^{j\beta*} \\ C_{\nu}^{j\alpha*} \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

$$\text{UHF} : \begin{pmatrix} C_{\mu}^{i\alpha} \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ C_{\nu}^{j\beta} \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

$$\text{RHF} : \begin{pmatrix} C_{\mu}^{i\alpha} \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ C_{\nu}^{j\beta} \end{pmatrix}; \quad C_{\mu}^{i\alpha} = C_{\nu}^{j\beta}. \quad (3.14)$$

GHF steht für „Generalized Hartree-Fock“, es besteht völlige Freiheit in der Wahl der Koeffizienten. KHF bedeutet „Kramers-restricted HF“, wobei unter Ausnutzung der Zeitumkehrsymmetrie die Spinoren zu Kramers-Paaren geordnet wurden. „Unrestricted HF“ (UHF) ist das spin-separable Analogon von GHF und „Restricted HF“ (RHF) das von KHF. „Restricted“ steht für die Einschränkung, dass zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Komponenten aufgrund der Kramerssymmetrie feste Beziehungen bestehen. In den beiden Fällen RHF und UHF ist die Separation von Raum- und Spinanteil offensichtlich. Außerdem ist es hier möglich, die Koeffizienten reell zu wählen. Können solche Beziehungen ausgenutzt werden reduziert sich der Rechenaufwand durch identische oder verschwindende Matrixelemente erheblich.

In bestimmten Fällen sind die konvergierten Spinoren aller vier Varianten durch eine unitäre Transformation ineinander überführbar. Eine notwendige, nicht hinreichende Bedingung hierfür ist ein skalarer Hamilton-Operator. Aber auch in diesem Fall kann es geschehen, dass die größere Freiheit der unbeschränkten HF-Varianten zu „besseren“ Wellenfunktionen führt, in dem Sinne, dass sie eine niedrigere Energie besitzen. Sie sind dann allerdings keine Spineigenfunktionen mehr, was sie sein sollten, da der skalare Hamilton-Operator mit dem Spinoperator vertauscht. Insofern sind sie „unphysikalischer“ und oft ein Hinweis darauf, dass die gewählte Methode nicht ausreichend ist, das molekulare System adäquat zu beschreiben.

## 3.4. Matrixelemente

### 3.4.1. Orthonormalität

Als Eigenfunktionen eines Operators im Hilbert-Raum sind die Spinoren orthonormal

$$\begin{aligned} \langle i|j \rangle &= \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_{\mu,\nu} \begin{pmatrix} C_{\mu}^{i\alpha} \\ C_{\mu}^{i\beta} \end{pmatrix}^{\dagger} S_{\mu}^{\nu} \begin{pmatrix} C_{\nu}^{j\alpha} \\ C_{\nu}^{j\beta} \end{pmatrix} \\ &= C_i^{\mu\alpha*} S_{\mu}^{\nu} C_{\nu}^{j\alpha} + C_i^{\mu\beta*} S_{\mu}^{\nu} C_{\nu}^{j\beta} \\ &= \delta_i^j, \end{aligned} \quad (3.15)$$

wobei  $S_{\mu}^{\nu}$  ein Überlappungsmatrixelement der skalaren Atomorbitale  $|\mu\rangle$  und  $|\nu\rangle$  ist. Das Skalarprodukt im zweikomponentigen Raum reduziert sich im einkomponentigen Fall zur Spinintegration. Sie erstreckt sich immer auf die MO-Koeffizienten des gleichen Elektrons. Bei RHF und UHF verschwindet immer einer der beiden Summanden bei gleichem Spin der beiden Elektronen, bei unterschiedlichem Spin sind die Spinoren orthogonal per Konstruktion. Für KHF und GHF sind im Allgemeinen beide Summanden ungleich null.

### 3.4.2. Integraltransformation

Ein Vierindexintegral kann aus dem Integral über die Basisfunktionen durch Transformation gewonnen werden. Die Spinintegration erfolgt im Sinne des Fock-Raums über beide Teilchen getrennt. Der Index in den Formeln bezeichne das Elektron.

$$\begin{aligned} \langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle &= \sum_{\mu, \nu} \sum_{\kappa, \lambda} \begin{pmatrix} C_{\mu}^{i\alpha} \\ C_{\mu}^{i\beta} \end{pmatrix}_1^{\dagger} \begin{pmatrix} C_{\nu}^{j\alpha} \\ C_{\nu}^{j\beta} \end{pmatrix}_2^{\dagger} \langle \phi_{\mu} \phi_{\nu} | \phi_{\kappa} \phi_{\lambda} \rangle \begin{pmatrix} C_{\kappa}^{a\alpha} \\ C_{\kappa}^{a\beta} \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} C_{\lambda}^{b\alpha} \\ C_{\lambda}^{b\beta} \end{pmatrix}_2 \\ &= \sum_{\mu, \nu} \sum_{\kappa, \lambda} \left[ C_i^{\mu\alpha*} C_j^{\nu\alpha*} C_{\kappa}^{a\alpha} C_{\lambda}^{b\alpha} + C_i^{\mu\alpha*} C_j^{\nu\alpha*} C_{\kappa}^{a\beta} C_{\lambda}^{b\beta} \right. \\ &\quad \left. + C_i^{\mu\beta*} C_j^{\nu\beta*} C_{\kappa}^{a\alpha} C_{\lambda}^{b\alpha} + C_i^{\mu\beta*} C_j^{\nu\beta*} C_{\kappa}^{a\beta} C_{\lambda}^{b\beta} \right] \langle \phi_{\mu} \phi_{\nu} | \phi_{\kappa} \phi_{\lambda} \rangle. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Im RHF- und im UHF-Fall bleibt von den vier Termen nur einer übrig, die anderen drei verschwinden aufgrund der Spinintegration.

Die erhaltenen Terme lassen sich geschickt so auftrennen, dass eine RI-Näherung möglich wird

$$\begin{aligned} \langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle &= \sum_{\mu, \nu} \sum_{\kappa, \lambda} \begin{pmatrix} C_{\mu}^{i\alpha} \\ C_{\mu}^{i\beta} \end{pmatrix}_1^{\dagger} \begin{pmatrix} C_{\nu}^{j\alpha} \\ C_{\nu}^{j\beta} \end{pmatrix}_2^{\dagger} \langle \phi_{\mu} \phi_{\nu} | \phi_{\kappa} \phi_{\lambda} \rangle \begin{pmatrix} C_{\kappa}^{a\alpha} \\ C_{\kappa}^{a\beta} \end{pmatrix}_1 \begin{pmatrix} C_{\lambda}^{b\alpha} \\ C_{\lambda}^{b\beta} \end{pmatrix}_2 \\ &= \sum_{\mu, \nu} \sum_{\kappa, \lambda} \begin{pmatrix} C_{\mu}^{i\alpha} \\ C_{\mu}^{i\beta} \end{pmatrix}_1^{\dagger} \begin{pmatrix} C_{\kappa}^{a\alpha} \\ C_{\kappa}^{a\beta} \end{pmatrix}_1 (\mu\kappa|\nu\lambda) \begin{pmatrix} C_{\nu}^{j\alpha} \\ C_{\nu}^{j\beta} \end{pmatrix}_2^{\dagger} \begin{pmatrix} C_{\lambda}^{b\alpha} \\ C_{\lambda}^{b\beta} \end{pmatrix}_2 \\ &= \sum_P \left( \sum_{\mu, \kappa} \begin{pmatrix} C_{\mu}^{i\alpha} \\ C_{\mu}^{i\beta} \end{pmatrix}_1^{\dagger} \begin{pmatrix} C_{\kappa}^{a\alpha} \\ C_{\kappa}^{a\beta} \end{pmatrix}_1 (\mu\kappa|P) \right) \left( \sum_{\nu, \lambda} (P|\nu\lambda) \begin{pmatrix} C_{\nu}^{j\alpha} \\ C_{\nu}^{j\beta} \end{pmatrix}_2^{\dagger} \begin{pmatrix} C_{\lambda}^{b\alpha} \\ C_{\lambda}^{b\beta} \end{pmatrix}_2 \right) \\ &= \sum_P (ia|P)(P|jb), \end{aligned} \quad (3.17)$$

mit

$$(ia|P) = \sum_Q \sum_{\mu, \kappa} \left( C_{\mu}^{i\alpha*} C_{\kappa}^{a\alpha} + C_{\mu}^{i\beta*} C_{\kappa}^{a\beta} \right) (\mu\kappa|Q)(Q|P)^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.18)$$

Die Auxiliärorbitale, die die Überlappungsdichte darstellen, sind mit  $P$  bezeichnet. Die Summation über die Komponenten kann in die Transformation der Dreindexintegrale

gezogen werden. Zur Konstruktion der Vierindexintegrale wird dann nur noch eine einfache komplexe Matrixmultiplikation benötigt.

#### 3.4.3. Symmetrie von Matrixelementen

Als grundlegende physikalische Eigenschaft herrscht bei der Berechnung von Matrixelementen Symmetrie unter Vertauschung zweier Teilchen sowie Hermitezität

$$(ia|jb) = (jb|ia), \quad (ia|jb) = (ai|bj)^*. \quad (3.19)$$

In den „restricted“ Varianten KHF und RHF gelten weitere Beziehungen wie

$$(ia||jb) = (\bar{ia}||\bar{j}\bar{b})^*, \quad (\bar{ia}||jb) = (i\bar{a}||\bar{j}\bar{b})^*, \quad \dots, \quad (3.20)$$

die sich direkt aus den Gleichungen (3.12) und (3.14) ergeben. Diese lassen sich ebenso für Dreiindexintegrale bestimmen

$$(ia|P) = (\bar{ia}|P)^*, \quad (i\bar{a}|P) = -(\bar{ia}|P)^*, \quad (3.21)$$

für reelle Auxiliarfunktionen  $P$ .

## 4. Møller-Plesset-Störungstheorie

Das Versagen des Hartree-Fock-Verfahrens, die Elektron-Elektron-Wechselwirkung exakt zu beschreiben, liegt bereits im Produktansatz begründet. Das Verfahren liefert in Form der variationell optimierten Spinoren aber einen Ausgangspunkt, die Korrelation im Nachhinein in die Wellenfunktion einzufügen. Da die HF-Wellenfunktion bereits eine gute Näherung für die exakte Wellenfunktion darstellt, ist eine naheliegende Methode zu ihrer Verbesserung die Störungstheorie.

Ein großes Problem besteht bereits seit vielen Jahren in der langsamen Konvergenz der Elektronenkorrelation an das Basissatzlimit, sowohl bei molekularen Energien als auch bei deren Eigenschaften. Die Ursache hierfür ist die unzureichende Beschreibung der Wellenfunktion, wenn sich die Elektronen sehr nahe kommen. Die exakte Wellenfunktion weist an der Elektronenkoaleszenzstelle eine Unstetigkeit in der ersten Ableitung auf („Cusp“) [19], die durch konventionelle Verfahren nicht erfasst werden kann. Auch die näherungsweise Beschreibung gestaltet sich schwierig, da die Entwicklung der Wellenfunktion in Produkten von Spinoren nur langsam konvergiert [20].

Ansätze, dieses Problem zu lösen, beinhalten die Verwendung von Wellenfunktionen, die explizit von der Entfernung der betrachteten Teilchen im Molekül abhängen. Ein derartiger Ansatz wurde zuerst von Hylleraas [21] am Heliumatom unternommen. Wellenfunktionen, die in einer solchen Zweiteilchenbasis entwickelt werden, werden explizit korrelierte Wellenfunktionen genannt [22]. Explizit korrelierte Wellenfunktionen werden in Quanten-Monte-Carlo-Verfahren (QMC) verwendet [23], in störungstheoretischen (MP2-) oder Coupled-Cluster (CC-) Verfahren mit Gauß-artigen Paarfunktionen [24, 25, 26], oder auch in Konfigurations-Wechselwirkungs-Verfahren mit exponentiell korrelierten Gauß-Funktionen (ECGs) [27, 28].

Kutzelnigg formulierte 1985 erstmals die R12-Methode [20]. Sie hat sich seither als ein vielseitiges Werkzeug der Quantenchemie gezeigt [29]. Die grundlegende Idee besteht darin, die konventionellen Paarfunktionen, die ein Produkt aus virtuellen Spinoren sind, durch explizit korrelierte Paarfunktionen zu ergänzen. Diese sind im Wesentlichen Produkte aus in der HF-Wellenfunktion besetzten Spinoren, die zusätzlich mit einer Funktion des Elektron-Elektron-Abstandes  $r_{12}$ , dem Korrelationsfaktor, multipliziert werden. Im einfachsten Fall ist das der Abstand selber, dann wird von linearem R12 gesprochen. Es kann jedoch auch eine allgemeine Funktion des Abstandes sein [30], in diesem Fall spricht man gelegentlich von F12-Methoden. Bereits durch wenige zusätzliche Terme kann die Wellenfunktion sehr viel genauer beschrieben werden.

## 4.1. Konventionelles MP2

Die Störung in der MP2-Theorie besteht in der Differenz des Fock- und des Hamilton-Operators

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{F} = \sum_{i<j} g(i,j) - J + K. \quad (4.1)$$

Die ungestörte Paarfunktion sei ein antisymmetrisiertes Produkt der besetzten Spinoren  $|ij\rangle$ . Die gestörte Wellenfunktion hat dann die Form

$$|u_{ij}\rangle = |ij\rangle + |v_{ij}\rangle. \quad (4.2)$$

Ausgehend vom Hylleraas-Funktional [31] lässt sich damit die Störenergie 2. Ordnung schreiben als

$$E^{(2)} = \sum_{i<j} e^{(ij)} = \sum_{i<j} \left( \langle v_{ij} | \hat{F}_{12} - E^{(0)} | v_{ij} \rangle + \langle ij | \hat{V} | v_{ij} \rangle + \langle v_{ij} | \hat{V} | ij \rangle \right), \quad (4.3)$$

mit  $\hat{F}_{12} = \hat{F}_1 + \hat{F}_2$  dem Fock-Operator für die Elektronen 1 und 2. Ihre ungestörte Energie ist die Summe ihrer Spinorenergien  $E^{(0)} = \epsilon_{ij} = \epsilon_i + \epsilon_j$ . Die Korrelationsenergie aller Elektronen  $E^{(2)}$  kann als Summe über Paarenergien  $e^{(ij)}$  geschrieben werden, falls die Paarfunktion  $|v_{ij}\rangle$  streng orthogonal auf den korrelierten Spinoren  $|ij\rangle$  steht. Die Paarfunktionen können variationell optimiert werden, das Hylleraas-Funktional stellt eine obere Schranke für die Störungsenergie 2. Ordnung dar.

Wird als Paarfunktion ein antisymmetrisiertes Produkt aus virtuellen Spinoren

$$|v_{ij}\rangle = \sum_{a<b} |ab\rangle t_{ab}^{ij}, \quad (4.4)$$

mit den Amplituden  $t_{ab}^{ij}$  angesetzt, ergibt sich nach Gleichung (4.3) für die Paarenergien

$$e_{\text{MP2}}^{(ij)} = \frac{1}{4} t_{ij}^{ab*} \langle ab | \hat{F}_{12} - \epsilon_{ij} | cd \rangle t_{cd}^{ij} + \frac{1}{2} \langle ij | \hat{V} | ab \rangle t_{ab}^{ij} + \frac{1}{2} t_{ij}^{ab*} \langle ab | \hat{V} | ij \rangle. \quad (4.5)$$

Variationelle Bestimmung der Amplituden führt zu

$$e_{\text{MP2}}^{(ij)} = -\bar{\mathbf{g}}^{(ij)\dagger} \bar{\mathbf{A}}^{(ij)-1} \bar{\mathbf{g}}^{(ij)}, \quad (4.6)$$

mit

$$\bar{\mathbf{g}}_{ab}^{(ij)} = \langle ab | \hat{V} | ij \rangle, \quad (4.7)$$

$$\bar{\mathbf{A}}_{ab}^{cd (ij)} = \langle ab | \hat{F}_{12} - \epsilon_{ij} | cd \rangle. \quad (4.8)$$

Falls die virtuellen Spinoren Eigenvektoren der Fock-Matrix sind, ist die Matrix  $\mathbf{A}$  diagonal und somit trivial zu invertieren

$$E^{(2)} = \sum_{i<j} \sum_{a<b} \frac{\bar{\mathbf{g}}_{ij}^{ab*} \bar{\mathbf{g}}_{ab}^{ij}}{\epsilon_{ij} - \epsilon_{ab}}, \quad (4.9)$$

mit  $\epsilon_{ab} = \epsilon_a + \epsilon_b$ . Für den GHF-Fall, bei dem keinerlei Symmetrien ausgenutzt werden können, kann diese Gleichung direkt verwendet werden. Symmetrieeinschränkungen führen jedoch zu erheblichen Vereinfachungen, da viele Matrixelemente verschwinden oder in andere überführt werden können. Durch sukzessive Ausnutzung dieser Symmetrien lassen sich aus Gleichung (4.9) die Ausdrücke für KHF, UHF und RHF herleiten.

Ordnet man die Spinoren zu Paaren der Form  $a$  und  $\bar{a}$ , zerfallen die Summen über Spinoren in Gleichung (4.9) in mehrere Teilsummen und der Energieausdruck lautet

$$\begin{aligned}
 E^{(2)} = & \sum_{i < j} \left( \sum_{a < b} \frac{\bar{g}_{ij}^{ab*} \bar{g}_{ab}^{ij}}{\epsilon_{ij} - \epsilon_{ab}} + \sum_{\bar{a} < \bar{b}} \frac{\bar{g}_{ij}^{\bar{a}\bar{b}*} \bar{g}_{\bar{a}\bar{b}}^{ij}}{\epsilon_{ij} - \epsilon_{\bar{a}\bar{b}}} + \sum_{a, \bar{b}} \frac{\bar{g}_{ij}^{a\bar{b}*} \bar{g}_{ab}^{ij}}{\epsilon_{ij} \epsilon_{a\bar{b}}} \right) \\
 & + \sum_{\bar{i} < \bar{j}} \left( \sum_{a < b} \frac{\bar{g}_{\bar{i}\bar{j}}^{ab*} \bar{g}_{ab}^{\bar{i}\bar{j}}}{\epsilon_{\bar{i}\bar{j}} - \epsilon_{ab}} + \sum_{\bar{a} < \bar{b}} \frac{\bar{g}_{\bar{i}\bar{j}}^{\bar{a}\bar{b}*} \bar{g}_{\bar{a}\bar{b}}^{\bar{i}\bar{j}}}{\epsilon_{\bar{i}\bar{j}} - \epsilon_{\bar{a}\bar{b}}} + \sum_{a, \bar{b}} \frac{\bar{g}_{\bar{i}\bar{j}}^{a\bar{b}*} \bar{g}_{ab}^{\bar{i}\bar{j}}}{\epsilon_{\bar{i}\bar{j}} - \epsilon_{a\bar{b}}} \right) \\
 & + \sum_{i, \bar{j}} \left( \sum_{a < b} \frac{\bar{g}_{ij}^{ab*} \bar{g}_{ab}^{i\bar{j}}}{\epsilon_{ij} - \epsilon_{ab}} + \sum_{\bar{a} < \bar{b}} \frac{\bar{g}_{ij}^{\bar{a}\bar{b}*} \bar{g}_{\bar{a}\bar{b}}^{i\bar{j}}}{\epsilon_{ij} - \epsilon_{\bar{a}\bar{b}}} + \sum_{a, \bar{b}} \frac{\bar{g}_{ij}^{a\bar{b}*} \bar{g}_{ab}^{i\bar{j}}}{\epsilon_{ij} - \epsilon_{a\bar{b}}} \right). \tag{4.10}
 \end{aligned}$$

Unter Annahme der Zeitumkehrsymmetrie können diese Paare als Kramers-Paare aufgefasst werden. Nach Abschnitt 3.4.3 sind dann die Terme 1 und 5, sowie die Terme 2 und 4 identisch. Die Terme 3 und 6 sowie 7 und 8 lassen sich aufgrund der Summe zusammenfassen. Term 9 kann aufgespalten werden, um die Summe einschränken zu können. Außerdem gilt  $\epsilon_i = \epsilon_{\bar{i}}$ .

$$\begin{aligned}
 E^{(2)} = & \sum_{i < j} \left( 2 \sum_{a < b} \frac{\bar{g}_{ij}^{ab*} \bar{g}_{ab}^{ij}}{\epsilon_{ij} - \epsilon_{ab}} + 2 \sum_{\bar{a} < \bar{b}} \frac{\bar{g}_{ij}^{\bar{a}\bar{b}*} \bar{g}_{\bar{a}\bar{b}}^{ij}}{\epsilon_{ij} - \epsilon_{\bar{a}\bar{b}}} + 2 \sum_{a, \bar{b}} \frac{\bar{g}_{ij}^{a\bar{b}*} \bar{g}_{ab}^{ij}}{\epsilon_{ij} - \epsilon_{a\bar{b}}} \right) \\
 & + 2 \sum_{i, \bar{j}} \sum_{a < b} \frac{\bar{g}_{ij}^{ab*} \bar{g}_{ab}^{i\bar{j}}}{\epsilon_{ij} - \epsilon_{ab}} + 2 \sum_{i < \bar{j}} \sum_{a, \bar{b}} \frac{\bar{g}_{ij}^{a\bar{b}*} \bar{g}_{\bar{a}\bar{b}}^{i\bar{j}}}{\epsilon_{ij} - \epsilon_{a\bar{b}}} + \sum_i \sum_{a, \bar{b}} \frac{\bar{g}_{ii}^{a\bar{b}*} \bar{g}_{ab}^{ii}}{\epsilon_{ii} - \epsilon_{a\bar{b}}}. \tag{4.11}
 \end{aligned}$$

Bei UHF bleiben ausgehend von der GHF-Gleichung nur die Terme 1, 5 und 9 übrig, alle anderen fallen aufgrund der Spinintegration weg. Des Weiteren verschwindet der Austauschterm im letzten Summanden, gekennzeichnet durch die fehlenden Querstriche über den Integralen

$$E^{(2)} = \sum_{i < j} \sum_{a < b} \frac{\bar{g}_{ij}^{ab*} \bar{g}_{ab}^{ij}}{\epsilon_{ij} - \epsilon_{ab}} + \sum_{\bar{i} < \bar{j}} \sum_{\bar{a} < \bar{b}} \frac{\bar{g}_{\bar{i}\bar{j}}^{\bar{a}\bar{b}*} \bar{g}_{\bar{a}\bar{b}}^{\bar{i}\bar{j}}}{\epsilon_{\bar{i}\bar{j}} - \epsilon_{\bar{a}\bar{b}}} + \sum_{i, \bar{j}} \sum_{a, \bar{b}} \frac{\bar{g}_{ij}^{a\bar{b}*} \bar{g}_{ab}^{i\bar{j}}}{\epsilon_{ij} - \epsilon_{a\bar{b}}}. \tag{4.12}$$

Der RHF-Fall ergibt sich aus der KHF-Gleichung durch Spinintegration (es verschwinden die Terme 2, 3 und 4 sowie die Austauschterme in 5 und 6), oder aus der UHF-Gleichung durch Gleichsetzen der Matrixelemente über die Kramers-Paare

$$E^{(2)} = 2 \sum_{i < j} \sum_{a < b} \frac{\bar{g}_{ij}^{ab*} \bar{g}_{ab}^{ij}}{\epsilon_{ij} - \epsilon_{ab}} + 2 \sum_{i < j} \sum_{a, b} \frac{\bar{g}_{ij}^{ab*} \bar{g}_{ab}^{ij}}{\epsilon_{ij} - \epsilon_{ab}} + \sum_i \sum_{a, b} \frac{\bar{g}_{ii}^{ab*} \bar{g}_{ab}^{ii}}{\epsilon_{ii} - \epsilon_{ab}}. \tag{4.13}$$

Diese letzte Gleichung kann leicht in die gewohnte spinadaptierte Form gebracht werden

$$E^{(2)} = \frac{3}{2} \sum_{i < j} \sum_{a, b} \frac{\bar{g}_{ij}^{ab*} \bar{g}_{ab}^{ij}}{\epsilon_{ij} - \epsilon_{ab}} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \sum_{a, b} \frac{1}{(1 + \delta_{ij})^2} \frac{(g_{ij}^{ab*} + g_{ij}^{ba*}) (g_{ab}^{ij} + g_{ba}^{ij})}{\epsilon_{ij} - \epsilon_{ab}}. \quad (4.14)$$

Die Komplexität der Gleichungen hat sich durch die Ausnutzung der Symmetrien erheblich reduziert, insbesondere durch die kleine Anzahl von Termen, über die summiert werden muss.

## 4.2. Explizit korreliertes MP2

Die konventionelle Störentwicklung enthält nur Terme gerader Potenz im Elektron-Elektron-Abstand. Der führende Term in der Wellenfunktion, der die kurzreichweitige Abstoßung der Elektronen beschreibt, ist jedoch linear, und es benötigt sehr viele Summanden, um ihn gut zu erfassen. Wesentlich günstiger ist es, den linearen Term direkt in die Paarfunktion einzuführen [20]. Diese „explizite“ Korrelation geschieht völlig analog zum konventionellen MP2. Die konventionellen Paarfunktionen  $|v_{ij}\rangle = |ab\rangle t_{ab}^{ij}$  werden durch Paarfunktionen der Form

$$|w_{ij}\rangle = \hat{Q}_{12} f_{12} |kl\rangle c_{kl}^{ij} \quad (4.15)$$

ergänzt [32, 33], wobei  $f_{12} = f(r_{12})$  der Korrelationsfaktor ist und der Projektor  $\hat{Q}_{12}$  die strenge Orthogonalität der Paarfunktion auf den besetzten Raum sicherstellt [34]. Das Hylleraas-Funktional lautet dann

$$\begin{aligned} e^{(ij)} = & \langle v_{ij} | \hat{F}_{12} - \epsilon_{ij} | v_{ij} \rangle + \langle ij | \hat{V} | v_{ij} \rangle + \langle v_{ij} | \hat{V} | ij \rangle \\ & + \langle w_{ij} | \hat{F}_{12} - \epsilon_{ij} | w_{ij} \rangle + \langle ij | \hat{V} | w_{ij} \rangle + \langle w_{ij} | \hat{V} | ij \rangle \\ & + \langle v_{ij} | \hat{F}_{12} - \epsilon_{ij} | w_{ij} \rangle + \langle w_{ij} | \hat{F}_{12} - \epsilon_{ij} | v_{ij} \rangle. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Die ersten drei Terme entsprechen dem konventionellen MP2-Ausdruck, die nächsten drei dem R12-Beitrag. Die Kopplung zwischen den Amplituden ist in den beiden letzten Terme gegeben. Sie kann entweder vollständig auf die R12-Terme rotiert werden oder alle Amplituden werden iterativ gelöst.

Häufig wird für den Projektor  $\hat{Q}_{12}$  die Form

$$\hat{Q}_{12} = (1 - \hat{O}_1)(1 - \hat{O}_2)(1 - \hat{V}_1 \hat{V}_2) \quad (4.17)$$

angesetzt [35]. Die Operatoren  $\hat{O}$  und  $\hat{V}$  sind die Projektoren auf den gesamten besetzten und den virtuellen Raum. Bildlich gesprochen projiziert dieser Operator alle Paarbeiträge aus dem Konfigurationsraum, die zu Spinorkombinationen besetzt/besetzt, allgemein/allgemein und besetzt/komplementär gehören. „Allgemein“ bezeichnet alle Spinoren, die in der endlichen Basis vorhanden sind, „komplementär“ diejenigen,

	$i$	$a$	$\alpha$
$j$			
$b$			
$\beta$			

**Abbildung 4.1.:** Bildliche Darstellung des Projektors  $\hat{Q}_{12}$ .  $\alpha$  und  $\beta$  stellen den Raum komplementär zur endlichen Spinorbasis dar (CABS). Der Block  $ab$  entspricht der konventionellen MP2-Paarfunktion, die Blöcke  $a\beta$ ,  $\alpha b$  und  $\alpha\beta$  entsprechen der R12-Entwicklung der Wellenfunktion.

welche von ihr nicht abgedeckt werden. Übrig bleiben Anregungen in den Raum komplementär/komplementär und virtuell/komplementär (Abbildung 4.1). Die Kombination virtuell/komplementär ist nicht streng orthogonal auf den virtuellen, und führt daher zu einer Kopplung zwischen den konventionellen MP2-Amplituden und den R12-Amplituden.

Der Projektor  $\hat{Q}_{12}$  führt jedoch zu 3- und 4-Elektronenintegralen, die zahlreich und schwer zu berechnen sind. Um diese zu vermeiden, müssen die Projektoren, die alleine stehen und nur auf ein Elektron wirken (d.h. nicht in einem Produkt wie  $\hat{O}_1\hat{O}_2$  auftreten), durch einen Projektor auf das andere Elektron ergänzt werden. Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten:

$$\hat{Q}_{12} \approx 1 - \hat{O}_1\hat{P}_2'' - \hat{P}_1''\hat{O}_2 - \hat{P}_1\hat{P}_2, \quad (4.18)$$

$$\hat{Q}_{12} \approx \hat{P}_1''\hat{P}_2'' + \hat{V}_1\hat{P}_2'' + \hat{P}_1''\hat{V}_2. \quad (4.19)$$

Der Operator  $\hat{P}$  projiziert auf den allgemeinen Raum („allgemein“ = besetzt + virtuell),  $\hat{P}''$  auf den komplementären Raum (CABS). Eine endliche Anzahl von Spinoren stellt die Basis für die Projektion in einer tatsächlichen Rechnung dar. Für  $\hat{O}$ ,  $\hat{V}$  und  $\hat{P}$  sind dies per Definition die Spinoren, die aus dem HF-Verfahren gewonnen werden. Der Projektor  $\hat{P}''$  kann jedoch durch eine endliche Basis nur genähert werden. Im Grenzfall eines vollständigen CABS-Raumes werden die beiden Definitionen (4.18) und (4.19) exakt und somit identisch.

Gleichung (4.18) kann verwendet werden, wenn der Einheitsoperator analytisch ausgewertet werden kann, ansonsten muss Gleichung (4.19) herangezogen werden. Diese führt immer zu einer Faktorisierung der Mehrelektronenintegrale. Im Sinne der R12-Theorie sollte stets der Projektor (4.18) verwendet werden, denn (4.19) bricht in seiner

Entwicklung nicht ab und führt daher zu einer ähnlichen Konvergenz wie eine konventionelle Basissatzentwicklung.

Für den Korrelationsfaktor  $f_{12}$  gibt es mehrere Ansätze. Inzwischen eher historisch ist der lineare Ansatz

$$f_{12} = r_{12}, \quad (4.20)$$

der führende Term aus der Analyse des Elektronencusps. Dieser Ansatz ist vor allem geeignet, bei sehr großen Basissätzen das Basissatzlimit zu erreichen. Bei kleineren Basissätzen ist dieser Faktor problematisch, da sein langreichweitiger Beitrag die Paarmatrix numerisch instabil macht. Ebenfalls in erster Ordnung linear ist eine Slater-Funktion [30]

$$f_{12} = e^{-\gamma r_{12}}. \quad (4.21)$$

Sie ist bereits bei kleineren Basissätzen stabil und zeigt eine beschleunigte Konvergenz. Sie führt jedoch auch zu schwer berechenbaren Integralen, weswegen sie meistens durch eine Linearkombination von Gauß-Funktionen genähert wird

$$f_{12} = \sum_a c_a e^{-\gamma_a r_{12}^2}. \quad (4.22)$$

Die Gauß-Funktionen zeigen im Gegensatz zu einer Slater-Funktion nicht das richtige Verhalten an der Koaleszenzstelle, da ihre Ableitungen an dieser Stelle regulär sind. Bereits wenige Summanden stellen allerdings eine gute Näherung an die Slater-Funktion dar [36].

### 4.3. R12-Beitrag zur Energie

Die Bestimmung des R12-Beitrag zur MP2-Energie erfolgt völlig analog zum konventionellen MP2 in Gleichung (4.5)

$$e_{\text{R12}}^{(ij)} = c_{ij}^{kl*} \langle kl | f_{12} \hat{Q}_{12} (\hat{F}_{12} - \epsilon_{ij}) \hat{Q}_{12} f_{12} | mn \rangle c_{mn}^{ij} + \langle ij | \hat{V} \hat{Q}_{12} f_{12} | kl \rangle c_{kl}^{ij} + c_{ij}^{kl*} \langle kl | f_{12} \hat{Q}_{12} \hat{V} | ij \rangle. \quad (4.23)$$

Variationelle Bestimmung der Amplituden  $c_{mn}^{ij}$  führt zu [32]

$$e_{\text{R12}}^{(ij)} = -\bar{\mathbf{V}}^{(ij)\dagger} \bar{\mathbf{B}}^{(ij)-1} \bar{\mathbf{V}}^{(ij)}, \quad (4.24)$$

mit

$$\bar{\mathbf{V}}_{kl}^{(ij)} = \langle kl | f_{12} \hat{Q}_{12} \hat{V} | ij \rangle, \quad (4.25)$$

$$\bar{\mathbf{B}}_{kl}^{mn(ij)} = \langle kl | f_{12} \hat{Q}_{12} (\hat{F}_{12} - \epsilon_{ij}) \hat{Q}_{12} f_{12} | mn \rangle. \quad (4.26)$$

Die Amplituden müssen nicht variationell optimiert werden, es existieren auch Formulierungen, die sie durch physikalische Rahmenbedingungen festlegen. Sie können

dann direkt in das Hylleraas-Funktional eingesetzt werden. Katos Bedingung für den Cusp besagt, dass die Amplituden für Singulettpaare den Wert  $c_{ij}^{ij} = \frac{1}{2}$  und für Triplettpaare  $c_{ij}^{ij} = \frac{1}{4}$  annehmen [19, 37]. Die Amplituden sind diagonal bezüglich des spinadaptierten Paares  $(ij)$

$$e_{\text{R12}}^{(ij)} = c_{ij}^{ij*} \bar{\mathbf{B}}_{ij}^{ij(ij)} c_{ij}^{ij} + \bar{V}_{ij}^{(ij)*} c_{ij}^{ij} + c_{ij}^{ij*} \bar{V}_{ij}^{(ij)}. \quad (4.27)$$

Um dies ausnutzen zu können wird eine spinadaptierte Formulierung notwendig. Dies ist im RHF-Fall möglich und auch im UHF-Fall, bei denen sich der Spin vom Raumannteil der Spinoren separieren lässt. Sowohl die Diagonalnäherung mit festen Amplituden (4.27) als auch die variationelle Formulierung (4.24) sind invariant gegen Spinrotationen. Die Paarmatrix  $\bar{\mathbf{B}}$  ist nicht diagonal im Raum der R12-Paarfunktionen und muss explizit ausgewertet und gegebenenfalls invertiert werden.

Die Ausdrücke für UHF und RHF lassen sich vollkommen analog zur konventionellen MP2-Theorie aus der Formel für GHF

$$E^{(2)} = \sum_{i<j} \sum_{k<l} \sum_{m<n} \bar{V}_{ij}^{kl*} \left[ \bar{\mathbf{B}}^{(ij)} - 1 \right]_{kl}^{mn} \bar{V}_{mn}^{ij} \quad (4.28)$$

ableiten, wobei die Indizes zunächst GHF-Spinoren bezeichnen. Die Vorgehensweise erfolgt wie in Abschnitt 4.1, es treten jedoch mehr Terme auf, da die Paarmatrix nicht diagonal ist. Nach Spinintegration ergeben sich die UHF-Gleichungen zu

$$\begin{aligned} E^{(2)} = & \sum_{i<j} \sum_{k<l} \sum_{m<n} \bar{V}_{ij}^{kl*} \left[ \bar{\mathbf{B}}^{(ij)} - 1 \right]_{kl}^{mn} \bar{V}_{mn}^{ij} \\ & + \sum_{\bar{i}<\bar{j}} \sum_{\bar{k}<\bar{l}} \sum_{\bar{m}<\bar{n}} \bar{V}_{\bar{i}\bar{j}}^{\bar{k}\bar{l}*} \left[ \bar{\mathbf{B}}^{(\bar{i}\bar{j})} - 1 \right]_{\bar{k}\bar{l}}^{\bar{m}\bar{n}} \bar{V}_{\bar{m}\bar{n}}^{\bar{i}\bar{j}} \\ & + \sum_{i,\bar{j}} \sum_{k,\bar{l}} \sum_{m,\bar{n}} V_{ij}^{kl*} \left[ \mathbf{B}^{(i\bar{j})} - 1 \right]_{k\bar{l}}^{m\bar{n}} V_{m\bar{n}}^{i\bar{j}} \end{aligned} \quad (4.29)$$

sowie die RHF-Gleichungen zu

$$\begin{aligned} E^{(2)} = & 2 \sum_{i<j} \sum_{k<l} \sum_{m<n} \bar{V}_{ij}^{kl*} \left[ \bar{\mathbf{B}}^{(ij)} - 1 \right]_{kl}^{mn} \bar{V}_{mn}^{ij} \\ & + \sum_{i,j} \sum_{k,l} \sum_{m,n} V_{ij}^{kl*} \left[ \mathbf{B}^{(ij)} - 1 \right]_{kl}^{mn} V_{mn}^{ij}, \end{aligned} \quad (4.30)$$

wobei die wegfallenden Austauschsterme wieder durch Auslassen des Querstrichs gekennzeichnet sind.

Schließlich muss noch die Kopplung der konventionellen mit den R12-Amplituden berücksichtigt werden. Optimierung des Hylleraas-Funktional (4.16) bezüglich der

Amplituden führt zu dem linearen Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} \bar{\mathbf{A}} & \bar{\mathbf{C}} \\ \bar{\mathbf{C}} & \bar{\mathbf{B}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{t} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{g}} \\ \bar{\mathbf{V}} \end{pmatrix}, \quad (4.31)$$

wobei  $\mathbf{C}$  für den Kopplungsterm  $\langle u_{ij} | \hat{F}_{12} - E^{(0)} | w_{ij} \rangle$  steht. Diese Gleichung kann auf eine blockdiagonale Form gebracht werden indem  $\bar{\mathbf{C}}$  auf  $\bar{\mathbf{B}}$  und  $\bar{\mathbf{V}}$  rotiert wird

$$\tilde{V}_{kl}^{(ij)} = V_{kl}^{(ij)} - \sum_{ab} \frac{C_{kl}^{ab} g_{ab}^{ij}}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j}, \quad (4.32)$$

$$\tilde{B}_{kl}^{mn(ij)} = B_{kl}^{mn(ij)} - \sum_{ab} \frac{C_{kl}^{ab} C_{ab}^{mn}}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_i - \epsilon_j}. \quad (4.33)$$

Die Matrizen  $\bar{\mathbf{V}}$  und  $\bar{\mathbf{B}}$  sind gegeben durch Gleichungen (4.25) und (4.26), die Kopplungsmatrix  $\bar{\mathbf{C}}$  durch

$$\bar{C}_{kl}^{ab(ij)} = \langle kl | f_{12} \hat{Q}_{12} (\hat{F}_{12} - \epsilon_{ij}) | ab \rangle = \langle kl | f_{12} \hat{Q}_{12} \hat{F}_{12} | ab \rangle = \bar{C}_{kl}^{ab}. \quad (4.34)$$

Die  $(ij)$ -Abhängigkeit von  $\mathbf{C}$  verschwindet aufgrund des Projektors  $\hat{Q}_{12}$ . Die Gesamtenergie der entkoppelten MP2-R12-Gleichungen ergibt sich damit zu

$$e^{(ij)} = e_{\text{MP2}}^{(ij)} + e_{\text{R12}}^{(ij)}, \quad (4.35)$$

mit

$$e_{\text{MP2}}^{(ij)} = -\bar{\mathbf{g}}^{(ij)\dagger} \bar{\mathbf{A}}^{(ij)-1} \bar{\mathbf{g}}^{(ij)}, \quad (4.36)$$

$$e_{\text{R12}}^{(ij)} = -\tilde{\mathbf{V}}^{(ij)\dagger} \tilde{\mathbf{B}}^{(ij)-1} \tilde{\mathbf{V}}^{(ij)}. \quad (4.37)$$

Wie bereits erwähnt können die gekoppelten Amplituden auch iterativ bestimmt werden. In diesem Fall lässt sich die Gesamtenergie nicht in einen konventionellen und einen R12-Teil auftrennen. Im Allgemeinen ist die Kopplung recht gering, und sie wird identisch Null, falls das erweiterte Brillouin-Theorem angenommen wird. Dieses besagt, dass die virtuellen Spinoren Eigenfunktionen des Fock-Operators sind. Bereits für mittelkleine Basissätze ist das eine gute Näherung.

## 4.4. Auswertung der Matrix der Paarfunktionen

### 4.4.1. Allgemeine Form

Der Operator der  $\mathbf{B}$ -Matrix in Gleichung (4.26) lässt sich umschreiben zu

$$\begin{aligned} f_{12} \hat{Q}_{12} (\hat{F}_{12} - \epsilon_{ij}) \hat{Q}_{12} f_{12} &= \frac{1}{2} f_{12} \hat{Q}_{12} [\hat{F}_{12}, \hat{Q}_{12} f_{12}] + \frac{1}{2} [f_{12} \hat{Q}_{12}, \hat{F}_{12}] \hat{Q}_{12} f_{12} \\ &+ \frac{1}{2} f_{12} \hat{Q}_{12} f_{12} (\hat{F}_{12} - \epsilon_{ij}) + \frac{1}{2} (\hat{F}_{12} - \epsilon_{ij}) f_{12} \hat{Q}_{12} f_{12}. \end{aligned} \quad (4.38)$$

Unter Annahme des verallgemeinerten Brillouin-Theorems (GBC) können die beiden letzten Terme leicht ausgewertet werden

$$\langle \phi_k \phi_l | f_{12} \hat{Q}_{12} f_{12} (\hat{F}_{12} - \epsilon_{ij}) | \phi_m \phi_n \rangle \approx (\epsilon_m + \epsilon_n - \epsilon_i - \epsilon_j) X_{kl}^{mn}, \quad (4.39)$$

mit  $X$  der Überlappung der Paarfunktionen. Das GBC besagt, dass die besetzten Spinoren Eigenfunktionen des Fock-Operators sind. Die ersten beiden Terme in Gleichung (4.38) können bestimmt werden als

$$f_{12} \hat{Q}_{12} [\hat{F}_{12}, \hat{Q}_{12} f_{12}] = f_{12} \hat{Q}_{12} [\hat{F}_{12}, f_{12}] + f_{12} \hat{Q}_{12} [\hat{F}_{12}, \hat{Q}_{12}] f_{12}. \quad (4.40)$$

Wird wiederum das GBC angewendet, ergeben sich die Matrixelemente des zweiten Terms in Gleichung (4.40) mit dem hermitesch konjugierten Term zu

$$\frac{1}{2} (\langle \phi_k \phi_l | f_{12} \hat{Q}_{12} [\hat{F}_{12}, \hat{Q}_{12}] f_{12} | \phi_m \phi_n \rangle + hc) = (Cf)_{kl}^{mn}, \quad (4.41)$$

wobei  $hc$  alle Terme in der Klammer hermitesch konjugieren soll. Es bleiben die Matrixelemente über den ersten Term in Gleichung (4.40) zusammen mit dem hermitesch konjugierten Term

$$\langle \phi_k \phi_l | f_{12} \hat{Q}_{12} [\hat{F}_{12}, f_{12}] | \phi_m \phi_n \rangle + hc. \quad (4.42)$$

Alle Operatoren, die im Fock-Operator  $\hat{F}_{12}$  in Gleichung (4.42) auftreten, können in drei verschiedene Gruppen eingeteilt werden. Bei Operatoren der ersten Gruppe verschwindet der Kommutator (4.42), so für alle lokalen Potentiale wie den Coulomb-Term  $\hat{J}_{12}$  oder die Elektron-Kern-Abstoßung  $\hat{V}_{\text{nuc},12}$ . Bei Operatoren der zweiten Gruppe verschwindet der Kommutator nicht, aber der Einheitsoperator in (4.18) kann analytisch ausgewertet werden, beispielsweise im Fall der kinetischen Energie  $\hat{T}_{12}$ . In diesem Fall kann für den Projektor  $\hat{Q}_{12}$  die Definition (4.18) angewendet werden, was zur  $T$ -Matrix führt

$$\begin{aligned} T_{kl}^{mn} &= \frac{1}{2} (\langle \phi_k \phi_l | f_{12} \hat{Q}_{12} [\hat{T}_{12}, f_{12}] | \phi_m \phi_n \rangle + hc) \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} \langle \phi_k \phi_l | [f_{12}, [\hat{T}_{12}, f_{12}]] | \phi_m \phi_n \rangle - \langle \phi_k \phi_l | f_{12} \hat{O}_1 \hat{P}_2'' [\hat{T}_{12}, f_{12}] | \phi_m \phi_n \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \phi_k \phi_l | f_{12} \hat{P}_1'' \hat{O}_2 [\hat{T}_{12}, f_{12}] | \phi_m \phi_n \rangle - \langle \phi_k \phi_l | f_{12} \hat{P}_1 \hat{P}_2 [\hat{T}_{12}, f_{12}] | \phi_m \phi_n \rangle + hc \right). \end{aligned} \quad (4.43)$$

Es sei bemerkt, dass sich der Doppelkommutator aus beiden Termen in Gleichung (4.42) zusammensetzt und bereits hermitesch ist. Im dritten Fall verschwindet der Kommutator nicht, und der Einheitsoperator kann auch nicht analytisch ausgewertet werden, beispielsweise für den Austauschoperator  $\hat{K}_{12}$  oder für ein effektives Rumpfpotential  $\hat{V}_{\text{ECP},12}$ . In diesem Fall wird der Kommutator über diese Operatoren  $\hat{U}_{12} = K_{12} + \dots$  in seine beiden Bestandteile aufgespalten

$$\begin{aligned} \langle \phi_k \phi_l | f_{12} \hat{Q}_{12} [\hat{U}_{12}, f_{12}] | \phi_m \phi_n \rangle + hc &= \left( -\langle \phi_k \phi_l | f_{12}^2 \hat{Q}_{12} \hat{U}_{12} | \phi_m \phi_n \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle \phi_k \phi_l | f_{12} \hat{Q}_{12} \hat{U}_{12} f_{12} | \phi_m \phi_n \rangle + hc \right) \end{aligned} \quad (4.44)$$

und die Definitionen (4.18) und (4.19) werden für die Terme  $\mathbf{Q}$  und  $\mathbf{P}$  verwendet

$$\begin{aligned} Q_{kl}^{mn} = & \frac{1}{2} \left( \langle \phi_k \phi_l | f_{12}^2 \hat{U}_{12} | \phi_m \phi_n \rangle - \langle \phi_k \phi_l | f_{12}^2 \hat{O}_1 \hat{P}_2'' \hat{U}_{12} | \phi_m \phi_n \rangle \right. \\ & \left. - \langle \phi_k \phi_l | f_{12}^2 \hat{P}_1'' \hat{O}_2 \hat{U}_{12} | \phi_k \phi_l \rangle - \langle kl | f_{12}^2 \hat{P}_1 \hat{P}_2 \hat{U}_{12} | \phi_m \phi_n \rangle + hc \right) \end{aligned} \quad (4.45)$$

und

$$\begin{aligned} P_{kl}^{mn} = & \frac{1}{2} \left( \langle \phi_k \phi_l | f_{12} \hat{P}_1'' \hat{P}_2'' \hat{U}_{12} f_{12} | \phi_m \phi_n \rangle + \langle \phi_k \phi_l | f_{12} \hat{V}_1 \hat{P}_2'' \hat{U}_{12} f_{12} | \phi_m \phi_n \rangle \right. \\ & \left. + \langle \phi_k \phi_l | f_{12} \hat{P}_1'' \hat{V}_2 \hat{U}_{12} f_{12} | \phi_m \phi_n \rangle + hc \right). \end{aligned} \quad (4.46)$$

In die erste Gruppe fallen auch die Matrizen  $\mathbf{X}$  und  $\mathbf{V}$ , bei denen der Einheitsoperator ebenfalls analytisch ausgewertet werden und somit Definition (4.18) verwendet werden kann.

#### 4.4.2. Standardnäherungen

Ausgehend von der Zerlegung des Fock-Operators in kinetische Energie und Austausch lassen sich verschiedene Näherungen ableiten. Standardnäherungen B und C [38, 39] berücksichtigen den vollen Fock-Operator, sie unterscheiden sich im Wesentlichen in der Verwendung von RI und GBC

$$B_{kl}^{mn(ij)}(B) = T_{kl}^{mn} + (Cf)_{kl}^{mn} - Q_{kl}^{mn} + P_{kl}^{mn} + \frac{1}{2} (\epsilon_{kl} + \epsilon_{mn} - 2\epsilon_{ij}) X_{kl}^{mn}. \quad (4.47)$$

In der Standardnäherung A' werden die Kommutatorterme über den Austausch vernachlässigt. Diese konvergieren schnell mit  $\mathcal{O}(l^{-5})$  und sind schwierig zu berechnen, da der Einheitsoperator im Projektor  $\hat{Q}_{12}$  nicht analytisch ausgewertet werden kann

$$B_{kl}^{mn(ij)}(A') = T_{kl}^{mn} + (Cf)_{kl}^{mn} + \frac{1}{2} (\epsilon_{kl} + \epsilon_{mn} - 2\epsilon_{ij}) X_{kl}^{mn}. \quad (4.48)$$

In Näherung A wird außerdem der Beitrag aus Gleichung (4.39) vernachlässigt. Dieser Term verschwindet in den Diagonalnäherungen automatisch und ist klein, auch wenn die volle  $\mathbf{B}$ -Matrix zur Bestimmung der Amplituden verwendet wird. Der einzige verbleibende Term ist damit die  $\mathbf{T}$ -Matrix

$$B_{kl}^{mn(ij)}(A) = T_{kl}^{mn} + (Cf)_{kl}^{mn}. \quad (4.49)$$

Die  $(ij)$ -Abhängigkeit der  $\mathbf{B}$ -Matrix verschwindet in dieser Näherung. In der Regel wird die Korrelationsenergie leicht überschätzt, dennoch ist sie eine sehr gute und günstige Näherung [40]. Der  $(Cf)$ -Term entfällt unter Annahme des EBC.

### 4.4.3. Matrixausdrücke

Die Matrizen ergeben sich somit zu

$$V_{kl}^{(mn)} = (fg)_{kl}^{mn} - f_{kl}^{p''j} g_{p''j}^{mn} - f_{kl}^{iq''} g_{iq''}^{mn} - f_{kl}^{pq} g_{pq}^{mn}, \quad (4.50)$$

$$C_{kl}^{ab} = f_{kl}^{aq''} F_{q''}^b + f_{kl}^{p''b} F_{p''}^a, \quad (4.51)$$

$$X_{kl}^{mn} = (f^2)_{kl}^{mn} - f_{kl}^{p''j} f_{p''j}^{mn} - f_{kl}^{iq''} f_{iq''}^{mn} - f_{kl}^{pq} f_{pq}^{mn}, \quad (4.52)$$

$$T_{kl}^{mn} = \frac{1}{2} \left( (f'^2)_{kl}^{mn} - f_{kl}^{p''j} t_{p''j}^{mn} - f_{kl}^{iq''} t_{iq''}^{mn} - f_{kl}^{pq} t_{pq}^{mn} + hc \right), \quad (4.53)$$

$$Q_{kl}^{mn} = \frac{1}{2} \left( (\bar{f}^2)_{kl}^{mn} - f_{kl}^{p''j} q_{p''j}^{mn} - f_{kl}^{iq''} q_{iq''}^{mn} - f_{kl}^{pq} q_{pq}^{mn} + hc \right), \quad (4.54)$$

$$P_{kl}^{mn} = \frac{1}{2} \left( f_{kl}^{p''b} p_{p''b}^{mn} + f_{kl}^{aq''} p_{aq''}^{mn} + f_{kl}^{p''q''} p_{p''q''}^{mn} + hc \right), \quad (4.55)$$

$$(Cf)_{kl}^{mn} = -\frac{1}{2} \left( C_{kl}^{ab} f_{ab}^{mn} + hc \right), \quad (4.56)$$

mit

$$f'^2 = (f'_{12})^2 = \left( \vec{\nabla} f_{12} \right)^2 = \frac{1}{2} [f_{12}, [\hat{T}_{12}, f_{12}]], \quad (4.57)$$

dem Integral des Doppelkommutators über die kinetische Energie. Matrixelemente  $t$ ,  $q$ ,  $p$  und  $\bar{f}^2$  sind definiert als

$$t_{kl}^{pq} = T_l^{r'} f_{kr'}^{pq} - f_{kl}^{pr'} T_{r'}^q + T_k^{r'} f_{r'l}^{pq} - f_{kl}^{r'q} T_{r'}^p, \quad (4.58)$$

$$q_{kl}^{pq} = U_i^{r'} f_{kr'}^{pq} + U_k^{r'} f_{r'l}^{pq}, \quad (4.59)$$

$$p_{kl}^{pq} = f_{kl}^{pr'} U_{r'}^q + f_{kl}^{r'q} U_{r'}^p, \quad (4.60)$$

$$(\bar{f}^2)_{kl}^{pq} = (f^2)_{kl}^{pr'} U_{r'}^q + (f^2)_{kl}^{r'q} U_{r'}^p. \quad (4.61)$$

Die Transformationsmatrix  $U_p^q$  ist die Matrixdarstellung der Summe des Austauschoperators und des effektiven Rumpfpotentials. Für die Integrale  $t_{kl}^{pq}$  gibt es verschiedene Möglichkeiten der Implementierung. Die Kommutatoren können exakt berechnet als

$$t_{kl}^{pq} = \langle \phi_k \phi_l | [\hat{T}_{12}, f_{12}] | \phi_p \phi_q \rangle. \quad (4.62)$$

Dies sind jedoch aufwendige Integrale [41], und es ist nicht notwendig sie zu berechnen. Gleichung (4.58) ist eine numerisch sehr gute Näherung, falls die RI-Basis  $p'$  über den gesamten Raum hinreichend groß ist und eine Slater-Funktion als Korrelationsfaktor verwendet wird. Die Transformationsmatrix  $T$  kann aus einem Operator der Reihe  $(\hat{T})$ ,  $(\hat{T} + \hat{V})$  oder  $(\hat{T} + \hat{V} + \hat{J}) = (\hat{F} + \hat{K})$  gewählt werden. Die direkte Verwendung von  $(\hat{T})$  ist numerisch instabil und in dieser Arbeit wurde daher der Einelektronen-Hamilton-Operator  $(\hat{T} + \hat{V})$  gewählt. Diese Wahl hat außerdem den Vorteil, keine DF-Näherung zu benötigen (wie  $\hat{F} + \hat{K}$ ).

Für alle diese Kommutatornäherungen werden nur die einfachen AO-Integrale  $g_{12}$  und  $f_{12}$  über den gesamten Raum  $p'$  benötigt, sowie die Integrale  $(fg)$ ,  $(\vec{\nabla} f)^2$  und  $f^2$

über den allgemeinen Raum  $p$ . Alle Integrale sind direkt über das Obara-Saika-Schema zugänglich [42, 43, 44].

## 4.5. DKH-Formalismus

Der DKH-Hamilton-Operator kann ganz ähnlich wie der nichtrelativistische Hamilton-Operator mit explizit korrelierten Wellenfunktionen verwendet werden. Der Formalismus für die MP2-Theorie bleibt unverändert, jedoch müssen bei der Auswertung der Matrix der Paarfunktionen  $\mathbf{B}$  neue Terme berücksichtigt werden.

Der DKH-Hamilton-Operator enthält Terme unendlicher Ordnung in  $\frac{1}{c}$ . Diese Terme werden im Impulsraum berechnet und erfordern zudem eine RI-Näherung [9]. Für die R12-Theorie sind diese Terme daher nicht direkt zugänglich. Um einen analytischen Ausdruck zu erhalten, muss der DKH-Operator in einer Reihe über  $\frac{1}{c}$  entwickelt werden. Daraus ergibt sich der Pauli-Operator (2.12), der aus dem nichtrelativistischen Hamilton-Operator besteht, dem Darwin-Term, dem Massen-Geschwindigkeitsterm und der Spin-Bahn-Wechselwirkung, sowie ein Term von höherer Ordnung:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{DKH}} &= \hat{H}_{\text{nr}}^{(0)} + \Delta\hat{H}_{\text{DKH}}^{(2)} \\ &= \hat{H}_{\text{nr}}^{(0)} + \hat{H}_{\text{Darwin}}^{(2)} + \hat{H}_{\text{mv}}^{(2)} + \hat{H}_{\text{so}}^{(2)} + \Delta\hat{H}^{(4)}.\end{aligned}\quad (4.63)$$

Hochgestellte Indizes bezeichnen die Ordnung in  $\frac{1}{c}$ . Alle diese zusätzlichen Terme sind Einelektronenterme, sie finden direkt Eingang in den Fock-Operator. Der Pauli-Operator kann als eine Näherung an die DKH-Operator gesehen werden.

Der nichtrelativistische Fock-Operator kann in

$$\hat{F} = \hat{H} + \hat{J} - \hat{K} \quad (4.64)$$

zerlegt werden, mit  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{nuc}}$  dem Einelektronenoperator,  $\hat{J}$  und  $\hat{K}$  dem Coulomb- und dem Austauschoperator. Der DKH-Fock-Operator ist analog definiert als

$$\hat{F} = \hat{H}_{\text{DKH}} + \hat{J} - \hat{K} \quad (4.65)$$

mit  $\hat{H}_{\text{DKH}}$  dem DKH-Hamilton-Operator (4.63). Dieser Term beinhaltet den nichtrelativistischen Hamilton-Operator sowie relativistische Korrekturen. Bei geschlossenschaligen Systemen erhöht sich der Beitrag des Spin-Bahn-Operators zu  $\mathcal{O}(c^{-4})$ .

### 4.5.1. DKH mit Doppel-RI

Methodisch der einfachste Weg den DKH-Beitrag zum Fock-Operator zu berücksichtigen ist, ihn in einen nichtrelativistischen und einen relativistischen Teil zu zerlegen. Der Term in der Paarmatrix  $\mathbf{B}$ , der nur den Einheitsoperator in Bra und Ket aufweist,

kann in Näherung C nach [38] und [39] als

$$\begin{aligned} \langle ij|f_{12}\hat{F}_{\text{DKH},12}f_{12}|kl\rangle &= \frac{1}{2} (\langle ij|[f_{12}, [\hat{F}_{\text{nr},12} + \hat{U}_{12}, f_{12}]]|kl\rangle) \\ &+ \frac{1}{2} (\langle ij|f_{12}^2(\hat{F}_{\text{nr},12} + \hat{U}_{12})|kl\rangle + \langle ij|(\hat{F}_{\text{nr},12} + \hat{U}_{12})f_{12}^2|kl\rangle) \\ &- \langle ij|f_{12}\hat{U}_{12}f_{12}|kl\rangle \end{aligned} \quad (4.66)$$

geschrieben werden. Der zweite und der dritte Term lassen sich mit Hilfe von einfachem und doppeltem RI auswerten. Während in der nichtrelativistischen Formulierung  $\hat{U}_{12}$  gegeben ist als

$$\hat{U}_{12} = \hat{K}_{12}, \quad (4.67)$$

ist es nun definiert als

$$\hat{U}_{12} = \hat{K}_{12} - \Delta\hat{H}_{\text{DKH},12}^{(2)} \quad (4.68)$$

für den DKH-Hamilton-Operator. Der Doppelkommutator in Gleichung (4.66) lässt sich auf den bekannten Doppelkommutator über die kinetische Energie aus Gleichung (4.57) zurückführen.

$$[f_{12}, [\hat{T}_1 + \hat{T}_2, f_{12}]] = 2 (\vec{\nabla} f_{12})^2, \quad (4.69)$$

$$[f_{12}, [\hat{V}_{\text{nuc}}, f_{12}]] = [f_{12}, [\hat{J}, f_{12}]] = 0. \quad (4.70)$$

Alle anderen Terme in der Paarmatrix  $\mathbf{B}$ , die den Fock-Operator beinhalten, bleiben unverändert. Ein solcher Ansatz verbessert das Konvergenzverhalten des relativistischen Beitrags nicht. Nur durch die Verwendung einer RI-Basis, die höhere  $l$ -Quantenzahlen enthält als die Spinorbasis, kann man sich dem Konvergenzlimit annähern. Der Vorteil des Verfahrens liegt in seiner numerischen und variationellen Stabilität.

### 4.5.2. Pauli-Näherung

Um das Konvergenzverhalten der relativistischen Terme zu verbessern, muss der Fock-Operator mit höherer Genauigkeit ausgewertet werden. Da die analytische Auswertung des DKH-Operators nicht möglich ist, muss er beispielsweise durch den Pauli-Operator (Gleichung (2.12)) genähert werden. Der Pauli-Operator enthält im Massengeschwindigkeitsterm den Operator  $\hat{p}^4$ . Dessen Matrixelemente tragen die Exponenten der Basisfunktionen in vierter Potenz als Koeffizienten. Für große Kernladungszahlen  $Z$  ist die Konditionszahl der Matrix in der Größenordnung der Maschinenpräzision, und numerisch instabile Integraltransformationen sind die Folge. Aus diesem Grund sollte die explizite Verwendung des  $\hat{p}^4$ -Operators vermieden werden. In der Näherung A der R12-Theorie tritt die Fock-Matrix (oder Teile davon) nur in Einfach- oder Doppelkommutatoren auf. Die numerischen Instabilitäten lassen sich also vermeiden, falls die Kommutatorintegrale exakt berechnet werden. Die Paarmatrix  $\mathbf{B}(P)$  ( $P$  für Pauli-Näherung) lautet dann

$$B_{kl}^{mn}(P) = T_{kl}^{mn} + (Cf)_{kl}^{mn} + M_{kl}^{mn}, \quad (4.71)$$

mit der Matrix  $\mathbf{T}$  gegeben in Gleichung (4.53) und der Matrix  $\mathbf{M}$  analog definiert als

$$\begin{aligned} M_{kl}^{mn} &= -\frac{1}{8c^2} \left( \langle \phi_k \phi_l | f_{12} \hat{Q}_{12} [\hat{p}_{12}^4, f_{12}] | \phi_m \phi_n \rangle + hc \right) \\ &= -\frac{1}{8c^2} \frac{1}{2} \left( \langle \phi_k \phi_l | [f_{12}, [\hat{p}_{12}^4, f_{12}]] | \phi_m \phi_n \rangle - \langle \phi_k \phi_l | f_{12} \hat{O}_1 \hat{P}_2'' [\hat{p}_{12}^4, f_{12}] | \phi_m \phi_n \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \phi_k \phi_l | f_{12} \hat{P}_1'' \hat{O}_2 [\hat{p}_{12}^4, f_{12}] | \phi_m \phi_n \rangle - \langle \phi_k \phi_l | f_{12} \hat{P}_1 \hat{P}_2 [\hat{p}_{12}^4, f_{12}] | \phi_m \phi_n \rangle + hc \right). \end{aligned} \quad (4.72)$$

Die Kommutatoren über den Darwin-Term verschwinden ebenso wie die über die anderen lokalen Potentiale wie  $\hat{J}_{12}$  oder  $\hat{V}_{\text{nuc},12}$ . Der Doppelkommutator

$$\hat{M} = -\frac{1}{8c^2} [f_{12}, [\hat{p}_1^4 + \hat{p}_2^4, f_{12}]] \quad (4.73)$$

kann wie der einfache Kommutator

$$\hat{m} = -\frac{1}{8c^2} [f_{12}, \hat{p}_1^4 + \hat{p}_2^4] \quad (4.74)$$

analytisch ausgewertet werden (vgl Kapitel 4.5.3). Die  $\mathbf{M}$ -Matrix ergibt sich somit zu

$$M_{kl}^{mn} = \frac{1}{2} \left( (\hat{M})_{kl}^{mn} - f_{kl}^{p''j} m_{p''j}^{mn} - f_{kl}^{iq''} m_{iq''}^{mn} - f_{kl}^{pq} m_{pq}^{mn} + hc \right). \quad (4.75)$$

Alle Terme in der Paarmatrix lassen sich bis zur Ordnung  $\mathcal{O}(c^{-2})$  exakt berechnen. Die Herangehensweise verspricht eine höhere Konvergenz, aber bei hochgeladenen Atomen kann es zu einem variationellen Kollaps kommen.

### 4.5.3. Auswertung der Kommutatoren über $\hat{p}^4$

Der Massen-Geschwindigkeitsterm besteht aus der vierten Potenz des Differentialoperators. Der Doppelkommutator für das erste Elektron lautet

$$-8c^2 \hat{M}_1 = [f_{12}, [\hat{p}_1^4, f_{12}]] = [f_{12}, [\nabla^4, f_{12}]], \quad (4.76)$$

wobei sich jetzt und im folgenden der Differentialoperator auf Elektron 1 beziehen soll. Der Kommutator über den Laplace-Operator  $\Delta$  lässt sich schreiben als

$$\begin{aligned} [\Delta, f_{12}] &= \vec{\nabla} \cdot [\vec{\nabla}, f_{12}] + [\vec{\nabla}, f_{12}] \cdot \vec{\nabla} \\ &= [\vec{\nabla} \cdot, [\vec{\nabla}, f_{12}]] + 2[\vec{\nabla}, f_{12}] \cdot \vec{\nabla} \\ &= f_{12}'' + 2f_{12}' \cdot \vec{\nabla}, \end{aligned} \quad (4.77)$$

mit dem Vektor  $f_{12}' = \vec{\nabla} f_{12}$  und dem Skalar  $f_{12}'' = \Delta f_{12}$ . Der Kommutator von  $\nabla^4$  zerfällt in

$$[\nabla^4, f_{12}] = \Delta[\Delta, f_{12}] + [\Delta, f_{12}]\Delta. \quad (4.78)$$

Gleichung (4.76) wird damit zu

$$\begin{aligned}
 -8c^2 \hat{M}_1 &= -2[\Delta, f_{12}][\Delta, f_{12}] + \Delta[f_{12}, [\Delta, f_{12}]] + [f_{12}, [\Delta, f_{12}]]\Delta \\
 &= -2f''_{12}f''_{12} - 4\left(f'_{12} \cdot \vec{\nabla}\right) f''_{12} - 4f''_{12} \left(f'_{12} \cdot \vec{\nabla}\right) \\
 &\quad - 8\left(f'_{12} \cdot \vec{\nabla}\right) \left(f'_{12} \cdot \vec{\nabla}\right) - [\Delta, \hat{\tau}]_+,
 \end{aligned} \tag{4.79}$$

mit dem Operator  $\hat{\tau} \equiv -[f_{12}, [\Delta, f_{12}]] = [f_{12}, [\hat{T}_1 + \hat{T}_2, f_{12}]]$  dem Doppelkommutator über die kinetische Energie. Mit

$$\vec{\nabla} \cdot f'_{12} = f'_{12} \cdot \vec{\nabla} + f''_{12} \tag{4.80}$$

$$f'_{12} \cdot \vec{\nabla} = \vec{\nabla} \cdot f'_{12} - f''_{12} \tag{4.81}$$

kann der entsprechende Term aus Gleichung (4.79) geschrieben werden als

$$-4\left(f'_{12} \cdot \vec{\nabla}\right) \left(f'_{12} \cdot \vec{\nabla}\right) = -4\left(\vec{\nabla} \cdot f'_{12}\right) \left(f'_{12} \cdot \vec{\nabla}\right) + 4f''_{12} \left(f'_{12} \cdot \vec{\nabla}\right), \tag{4.82}$$

was wiederum Gleichung (4.79) vereinfacht zu

$$\begin{aligned}
 -8c^2 \hat{M}_1 &= -2f''_{12}f''_{12} - 4\left[\left(f'_{12} \cdot \vec{\nabla}\right), f''_{12}\right] - 8\left(\vec{\nabla} \cdot f'_{12}\right) \left(f'_{12} \cdot \vec{\nabla}\right) + [\hat{T}_1 + \hat{T}_2, \hat{\tau}]_+ \\
 &= -2f''_{12}f''_{12} - 4\left(f'_{12} \cdot f'''_{12}\right) - 8\left(\vec{\nabla} \cdot f'_{12}\right) \left(f'_{12} \cdot \vec{\nabla}\right) + [\hat{T}_1 + \hat{T}_2, \hat{\tau}]_+
 \end{aligned} \tag{4.83}$$

mit  $f'''_{12} \equiv \vec{\nabla} f''_{12}$ . Der Ausdruck für den gesamten Operator lautet damit

$$\begin{aligned}
 -8c^2 \hat{M} &= -4(f''_{12})^2 - 8f'_{12} \cdot f'''_{12} - 8\left(\vec{\nabla}_1 \cdot f'_{12}\right) \left(f'_{12} \cdot \vec{\nabla}_1\right) \\
 &\quad - 8\left(\vec{\nabla}_2 \cdot f'_{12}\right) \left(f'_{12} \cdot \vec{\nabla}_2\right) + 2[\hat{T}_1 + \hat{T}_2, \hat{\tau}]_+.
 \end{aligned} \tag{4.84}$$

Für den einfachen Kommutator kann in ähnlicher Weise

$$[\hat{p}_1^4, f_{12}] = 4\hat{T}_1[\hat{T}_1, f_{12}] + 4[\hat{T}_1, f_{12}]\hat{T}_1, \tag{4.85}$$

angesetzt werden, wobei sich die Kommutatoren über die kinetische Energie analytisch auswerten lassen [41].



## 5. Implementierung

Die Implementierung des zweikomponentigen MP2- und MP2-R12-Codes erfolgte in das Ricc2-Modul [45, 46, 47] des Programmpakets Turbomole [48]. Sie stützt sich auf die bereits vorhandenen skalaren MP2- und MP2-R12-Routinen sowie das zweikomponentige Hartree-Fock-Programm im Modul Ridft [49]. Als vorbereitende Arbeit wurde zudem in Zusammenarbeit mit weiteren Mitgliedern des Lehrstuhls für Theoretische Chemie der R12-Teil des Moduls Ricc2 auf die Verwendung von CABS, Näherung B, Slater-Funktionen und offene Schalen erweitert [44, 50, 51]. Beide Programme wurden im Hinblick auf die Anwendung an großen, chemisch interessanten Molekülen entwickelt, weswegen auf Effizienz und Ressourcenverbrauch geachtet wurde.

Die Formeln für die Korrelation von DKH-Spinoren wurden in das Programmpaket MPQC [52] implementiert. Die benötigten Integrale wurden der Integralbibliothek Libint2 [53] entnommen, die sich bei deren Berechnung auf Gleichungen (4.84) und (4.85) stützt.

### 5.1. Konstruktion der CABS-Spinoren

Die komplementäre Auxiliärbasis CABS deckt den Raum orthogonal zur endlichen Spinorbasis ab. Da die CABS-Spinoren keinen Bedingungen außer der Orthogonalität genügen müssen, können sie reell konstruiert werden. Zu ihrer Konstruktion wird zunächst die Überlappungsmatrix der skalaren AOs durch eine Cholesky-Zerlegung orthogonalisiert. Reelle CABS-Spinoren lassen sich bezüglich dieser MOs mit Hilfe einer Singulärwertzerlegung mit anschließender kanonischer Orthogonalisierung gewinnen. Eine untere Schranke für die Eigenwerte der kanonischen Orthogonalisierung verhindert lineare Abhängigkeiten und damit numerische Instabilitäten. Bedingt durch die Art der benötigten Matrixelemente werden die reellen CABS-Spinoren im weiteren Verlauf wie komplexe Spinoren behandelt, da sie ausschließlich in Matrixelementen mit besetzten, und damit im Allgemeinen komplexen Spinoren vorkommen. Sie explizit als reelle Orbitale zu behandeln, würde den Vorfaktor der Transformationen nicht verbessern und stattdessen den Programmfluss verkomplizieren.

### 5.2. Berechnung der Dreindexintegrale

Ein Dreindexintegral über GHF-Spinoren ist nach Gleichung (3.18) gegeben durch

$$B_i^{aQ} = (ia|Q) = \left( C_\mu^{i\alpha*} C_\kappa^{a\alpha} + C_\mu^{i\beta*} C_\kappa^{a\beta} \right) (\mu\kappa|P)(P|Q)^{-\frac{1}{2}}, \quad (5.1)$$

wobei der erste Index im Bra steht und daher komplex konjugiert ist. Die Auxiliarfunktionen  $P$  können reell mit gleichen Koeffizienten für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Komponenten gewählt werden. Die skalaren Integrale  $(\mu\kappa|P)$  müssen nur einmal berechnet werden und lassen sich durch mehrfache Transformationen in ein MO-Integral überführen. Der Pseudocode ist in Abbildung (5.1) dargestellt.

Zunächst wird jede Komponente der besetzten Spinoren in ein halbtransformiertes Integral überführt

$$(i_\sigma\kappa|P) = \sum_{\mu} C_{\mu}^{i\sigma*}(\mu\kappa|P), \quad \sigma = \alpha, \beta. \quad (5.2)$$

Die Skalierung dieser Transformation beträgt  $4N_{\text{BF}}^2 N_{\text{occ}} N_{\text{aux}}$ . Der Vorfaktor, relativ zu einer UHF-Referenz, kommt aus der verdoppelten Anzahl nichtverschwindender Einträge der AO-MO-Transformationsmatrix  $C_{\mu}^{i\sigma}$  sowie aus der Multiplikation einer reellen mit einer komplexen Matrix.

Die Transformation über den virtuellen Spinor

$$(ia|P) = \sum_{\kappa} C_{\kappa}^{a\alpha}(i_{\alpha}\kappa|P) + \sum_{\kappa} C_{\kappa}^{a\beta}(i_{\beta}\kappa|P) \quad (5.3)$$

skaliert aus analogen Gründen wie  $16N_{\text{BF}} N_{\text{occ}} N_{\text{vir}} N_{\text{aux}}$ , und die Transformation über den Auxiliarindex

$$(ia|Q) = \sum_P (ia|P)(P|Q)^{-\frac{1}{2}} \quad (5.4)$$

wie  $4N_{\text{occ}} N_{\text{vir}} N_{\text{aux}}^2$ . Ein Faktor 2 stammt aus der reell-komplexen Matrixmultiplikation, ein weiterer Faktor 2 daraus, dass bei UHF aufgrund der Spinintegration die Matrixelemente nur dann nicht verschwinden, wenn beide Indizes zum gleichen Kramers-Typ gehören.

Die Berechnung der Matrixelemente der in der R12-Theorie benötigten Operatoren erfolgt analog. Eine kleine Modifikation ist durch das robuste Density Fitting [47, 54] bedingt, da bei der Berechnung der Intermediate eine Schleife über Real- und Imaginärteil eingeführt werden muss. Dabei kann ausgenutzt werden, dass die Intermediate  $U_p^Q$  reell sind.

### 5.3. Berechnung der MP2-Energie

Zur Berechnung der GHF-MP2-Energie werden die Integrale  $(ia|jb)$  benötigt, welche aus Dreiindexgrößen kontrahiert werden

$$(ia|jb) = B_i^{aQ} B_{jQ}^b, \quad (5.5)$$

völlig analog zum reellen Fall [46]. Die reellen Dreiindexgrößen  $\Re(B_i^{aQ}), \Im(B_i^{aQ})$  werden eingelesen und auf komplexe Felder kopiert. Dann werden sie auf das komplexe Feld  $(ia|jb)$  kontrahiert. Eine komplexe Matrixmultiplikation trägt im Vergleich zur

Berechne  $(\mu\kappa|P)$   
 Schleife über  $\sigma = \alpha, \beta$ ,  
 \* Schleife über  $\mathfrak{R}(C_\mu^{i\sigma}), \mathfrak{I}(C_\mu^{i\sigma})$   
   +  $\mathfrak{R}(i\kappa|P)^\sigma, \mathfrak{I}(i\kappa|P)^\sigma \leftarrow (\mu\kappa|P)$   
   + Schleife über  $\mathfrak{R}(C_\kappa^{a\sigma}), \mathfrak{I}(C_\kappa^{a\sigma})$   
     -  $\mathfrak{R}(ia|P)^\sigma, \mathfrak{I}(ia|P)^\sigma \leftarrow \mathfrak{R}(i\kappa|P)^\sigma, \mathfrak{I}(i\kappa|P)^\sigma$   
 Schleife über  $Y = \mathfrak{R}, \mathfrak{I}$   
 \*  $Y(B_i^{aQ}) = Y(ia|Q) \leftarrow Y(ia|P)^\alpha + Y(ia|P)^\beta$

Bei robustem DF:  
 Schleife über  $Y = \mathfrak{R}, \mathfrak{I}$   
 \*  $Y(\tilde{B}_i^{aQ}) \leftarrow Y(\check{B}_i^{aQ}) + Y(B_i^{aP})U_P^Q$

**Abbildung 5.1.:** Pseudocode zur Berechnung der Dreiindexintermediate. Die Größe  $\check{B}$  bezeichne beispielsweise ein Integral über  $f_{12}$ , bei dem robustes DF verwendet wird, und  $\tilde{B}$  das entsprechende Intermediat [47].

reellen Matrixmultiplikation einen Vorfaktor von 4. Somit ergibt sich für den Kontraktionsschritt eine Skalierung von  $16N_{\text{occ}}^2 N_{\text{vir}}^2 N_{\text{aux}}$ , verglichen mit UHF. Dies ist in der Regel der teuerste Schritt in allen Varianten des MP2-Verfahrens.

Die eigentliche Berechnung der Energie folgt direkt aus dem Ausdruck in Gleichung (4.9) zu

$$e^{(ij)} = \frac{1}{2} \sum_{ab} \frac{[(ia||jb)^*(ia||jb)]}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \quad (5.6)$$

und skaliert wie  $16N_{\text{occ}}^2 N_{\text{vir}}^2$ .

## 5.4. Berechnung der R12-Paarmatrix

Ähnlich wie die MP2-Energie können auch die R12-Paarmatrix  $\mathbf{B}$  und der Vektor  $\mathbf{V}$  direkt aus den Dreiindexgrößen gewonnen werden. Dafür müssen die Schleifen über die Kontraktionsindizes geführt werden (Gleichungen (4.50) bis (4.55) sowie Abbildung (5.2)). Die Vierindexintegrale werden berechnet und direkt zu den Matrizen  $\mathbf{B}$  und  $\mathbf{V}$  kontrahiert, wodurch vermieden werden kann, dass (abgesehen von der Paarmatrix selbst)  $\mathcal{O}(N^4)$ -Größen auf die Festplatte geschrieben werden müssen.

Der Vorteil eines solchen semidirekten Verfahrens liegt im erheblich reduzierten Festplattenbedarf und der reduzierten Lese- und Schreibfähigkeit. Des Weiteren lässt sich ein solcher Algorithmus leichter parallelisieren, da er nach Berechnung der Dreiindexintermediate keine Kommunikation über die Knoten benötigt. Erst die fertig berechneten Beiträge zu den Paarmatrizen  $\mathbf{B}$  und  $\mathbf{V}$  müssen wieder kommuniziert werden.

```

Schleife über Batches  $P$  aus  $p$ 
- lies Batch  $B_p^{iQ} \dots$ , für  $p \in P$ 
- Schleife über  $q$ 
  * lies  $B_j^{qQ}, \dots$ 
  * Schleife über  $p \leq q$ 
    + konstruiere  $a_{ij}^{pq} \leftarrow B_i^{pQ} B_{jQ}^q$ , mit  $a = f, g, \dots$ 
    + (anti-)symmetrisiere  $\bar{a}_{ij}^{pq} \leftarrow a_{ij}^{pq} \pm a_{ji}^{pq}$ 
    + konstruiere  $\bar{V}_{ij}^{kl(s)} = f_{ij}^{pq} \bar{g}_{pq}^{kl}$ 

```

**Abbildung 5.2.:** Pseudocode zur Berechnung der Paarmatrizen  $\mathbf{B}$  und  $\mathbf{V}$ . Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Schleifen über Real- und Imaginärteil der Integrale ausgelassen.

Die Rechenzeit skaliert im Vergleich zu einem festplattengestützten Algorithmus unverändert wie  $\mathcal{O}(N^6)$  in der Konstruktion der Paarmatrix. Dies ist ein äußeres Produkt über den Paarindex  $(ij)$  in einer  $\mathcal{O}(N^2)$ -Schleife. Wird nur die Diagonale der Paarmatrix benötigt, skaliert das Verfahren wie  $\mathcal{O}(N^5)$  in der Konstruktion der Vierindexgrößen. Die Effizienz verringert sich bei Molekülen mit wenigen Elektronen und vielen Basisfunktionen leicht, da die äußeren Schleifen über die Indizes  $p$  und  $q$  laufen und die Matrixmultiplikationen im  $\mathcal{O}(N^5)$ -Schritt über relativ kleine Matrizen durchgeführt werden. Der Algorithmus nutzt außerdem das in Referenz [47] vorgestellte Verfahren der (Anti-)Symmetrisierung der Vierindexgrößen, was die Anzahl der Gleitkommaoperationen zur Berechnung der (anti-)symmetrisierten Matrizen  $\bar{\mathbf{B}}$  und  $\bar{\mathbf{V}}$  minimiert. Es ist leicht dahingehend modifiziert, dass die Indizes  $i, j$  und nicht die Kontraktionsindizes  $p, q$  (anti-)symmetrisiert werden. Im GHF-Formalismus erfolgt anschließend eine Antisymmetrisierung, da eine Spinadaption nicht möglich ist.

## 5.5. $M$ -Integrale über Gauß-Funktionen

Die Integrale über die Kommutatoren des  $p^4$ -Operators wurden, basierend auf Gleichung (4.84), von Valeev in die Integralbibliothek Libint2 implementiert [55, 56]

$$\begin{aligned}
 -8c^2 \hat{M} = & -4(f_{12}'')^2 - 8f_{12}' \cdot f_{12}''' - 8 \left( \vec{\nabla}_1 \cdot f_{12}' \right) \left( f_{12}' \cdot \vec{\nabla}_1 \right) \\
 & - 8 \left( \vec{\nabla}_2 \cdot f_{12}' \right) \left( f_{12}' \cdot \vec{\nabla}_2 \right) + 2[\hat{T}_1 + \hat{T}_2, \hat{\tau}]_+,
 \end{aligned} \tag{5.7}$$

wobei der Operator  $\hat{\tau}$  der Einfachkommutator über die kinetische Energie ist. Für einen Korrelationsfaktor  $f_{12}$  der Form

$$f_{12} = \sum_a^{n_g} c_a e^{-\gamma_a r_{12}^2} \tag{5.8}$$

können die ersten beiden Terme einfach analytisch ausgewertet werden. Die Ableitungen des Korrelationsfaktors sind gegeben durch

$$f'_{12} = -2\vec{r}_{12} \sum_a^{n_g} c_a \gamma_a e^{-\gamma_a r_{12}^2}, \quad (5.9)$$

$$f''_{12} = \sum_a^{n_g} c_a \left( 4\gamma_a^2 r_{12}^2 - 6\gamma_a \right) e^{-\gamma_a r_{12}^2}, \quad (5.10)$$

$$f'''_{12} = \sum_a^{n_g} c_a \left( -8\gamma_a^3 r_{12}^2 \vec{r}_{12} + 20\gamma_a^2 \vec{r}_{12} \right) e^{-\gamma_a r_{12}^2}, \quad (5.11)$$

damit ergeben sich die in Gleichung (5.7) auftretenden Operatoren zu

$$(f''_{12})^2 = \sum_{a,b}^{n_g} c_a c_b \left( 16\gamma_a^2 \gamma_b^2 r_{12}^4 - 24(\gamma_a^2 \gamma_b + \gamma_a \gamma_b^2) r_{12}^2 + 36\gamma_a \gamma_b \right) e^{-(\gamma_a + \gamma_b) r_{12}^2}, \quad (5.12)$$

$$f'_{12} \cdot f'''_{12} = \sum_{a,b}^{n_g} c_a c_b \left( 8(\gamma_a^3 \gamma_b + \gamma_a \gamma_b^3) r_{12}^4 - 20(\gamma_a^2 \gamma_b + \gamma_a \gamma_b^2) r_{12}^2 \right) e^{-(\gamma_a + \gamma_b) r_{12}^2}, \quad (5.13)$$

und

$$\begin{aligned} -4(f''_{12})^2 - 8f'_{12} \cdot f'''_{12} = & -8 \sum_{a,b}^{n_g} c_a c_b \left( 8(\gamma_a^3 \gamma_b + \gamma_a \gamma_b^3 + \gamma_a^2 \gamma_b^2) r_{12}^4 \right. \\ & \left. - 32(\gamma_a^2 \gamma_b + \gamma_a \gamma_b^2) r_{12}^2 + 18\gamma_a \gamma_b \right) e^{-(\gamma_a + \gamma_b) r_{12}^2}. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Diese Terme sind einfache Skalare und können analytisch ausgewertet werden [55]. Der letzte Term in Gleichung (5.7) kann durch eine einfache RI-Näherung auf das Integral über  $(f'_{12})^2$  zurückgeführt werden.

$$\langle \phi_i \phi_j | [\hat{T}_1, \hat{\tau}]_+ | \phi_k \phi_l \rangle = T_i^{p'} (f'_{12})_{p'j}^{kl} + (f'_{12})_{ij}^{p'l} T_{p'}^k \quad (5.15)$$

Übrig bleibt der dritte Term in Gleichung (5.7). Durch eine partielle Integration

$$\begin{aligned} I_M & \equiv \iint d\mathbf{1} d\mathbf{2} \phi_a(\mathbf{1}) \phi_c(\mathbf{2}) (\nabla \cdot f'_{12}) (f'_{12} \cdot \nabla) \phi_b(\mathbf{1}) \phi_d(\mathbf{2}) \\ & = - \iint d\mathbf{1} d\mathbf{2} (f'_{12} \cdot \nabla \phi_a(\mathbf{1})) (f'_{12} \cdot \nabla \phi_b(\mathbf{1})) \phi_c(\mathbf{2}) \phi_d(\mathbf{2}) \end{aligned} \quad (5.16)$$

lässt sich das Integral durch ein Rekursionsschema ähnlich dem von Obara und Saika auswerten [42]. Mit der dort verwendeten Notation

$$I_M = (\mathbf{ab} | (\nabla \cdot f'_{12}) (f'_{12} \cdot \nabla) | \mathbf{cd}) = -((f'_{12} \cdot \nabla \mathbf{a})(f'_{12} \cdot \nabla \mathbf{b}) | \mathbf{cd}) \quad (5.17)$$

und

$$\frac{\partial}{\partial r_{1i}} |\mathbf{a}\rangle = a_i |\mathbf{a} - \mathbf{1}_i\rangle - 2\zeta_a |\mathbf{a} + \mathbf{1}_i\rangle, \quad (5.18)$$

$$r_{12i} = (r_{1i} - A_i) - (r_{2i} - C_i) + (AC)_i = (r_{1i} - B_i) - (r_{2i} - D_i) + (BD)_i \quad (5.19)$$

mit  $i = \{x, y, z\}$  ergibt sich das Integral zu einem direkten Produkt aus

$$\begin{aligned} f'_{12} \cdot \nabla_1 |\mathbf{a}\mathbf{c}\rangle &= -2 \sum_a^{n_g} c_a \gamma_a e^{-\gamma_a r_{12}^2} \sum_{i=\{x,y,z\}} r_{12i} \left( a_i |\mathbf{a} - \mathbf{1}_i \mathbf{c}\rangle - 2\zeta_a |\mathbf{a} + \mathbf{1}_i \mathbf{c}\rangle \right) \\ &= -2 \sum_a^{n_g} c_a \gamma_a e^{-\gamma_a r_{12}^2} \sum_{i=\{x,y,z\}} \left[ a_i \left( |\mathbf{a}\mathbf{c}\rangle - |\mathbf{a} - \mathbf{1}_i \mathbf{c} + \mathbf{1}_i\rangle + (AC)_i |\mathbf{a} - \mathbf{1}_i \mathbf{c}\rangle \right) \right. \\ &\quad \left. - 2\zeta_a \left( |\mathbf{a} + \mathbf{2}_i \mathbf{c}\rangle - |\mathbf{a} + \mathbf{1}_i \mathbf{c} + \mathbf{1}_i\rangle + (AC)_i |\mathbf{a} + \mathbf{1}_i \mathbf{c}\rangle \right) \right] \end{aligned} \quad (5.20)$$

und dem entsprechenden Bra.

## 6. Bewertung

Schwere Elemente stellen für die Quantenchemie insofern ein besonderes Problem dar, als dass hier mehrere Näherungen gleichzeitig versagen. Relativistische Effekte tragen in gleicher Größenordnung wie Elektronenkorrelation zu molekularen Eigenschaften bei. Beide Effekte sollten gut beschrieben werden, um verlässliche Aussagen treffen zu können. Um die in dieser Arbeit entwickelten Methoden bewerten zu können, ist es nötig, sie an chemischen oder physikalischen Systemen zu erproben. Dies soll für die verschiedenen Verfahren an jeweils geeigneten Systemen geschehen.

Zur detaillierten Betrachtung der expliziten Korrelation mit einem quasirelativistischen Hamilton-Operator bieten sich Zweielektronensysteme an. Sie stellen kein chemisches System dar, sondern sind ein Modell, um grundlegende Eigenschaften der Wellenfunktion betrachten zu können. Es soll untersucht werden, wie sich verschiedene Näherungen mit ansteigender Kernladungszahl bei der Bestimmung der Korrelationsenergie und bezüglich der variationellen Stabilität der Paarfunktion verhalten.

Die Schalenstruktur der schweren Elemente ist deutlich komplizierter als die der leichten. Unter anderem liegen die Schalen energetisch viel dichter, was eine Unterscheidung in Rumpf- und Valenzelektronen erschwert. Eine konsistente Behandlung der Korrelation sollte daher immer die äußeren Rumpfelektronen beinhalten. Bei den Hauptgruppenelementen der  $n$ -ten Periode sind das die  $(n - 1)d$ -Elektronen. Es stellt sich dann die Frage, inwieweit sich die für leichte Elemente etablierten Verfahren der R12-Theorie auch für schwere Elemente eignen, beispielsweise die festen Amplituden oder die Wahl des Korrelationsfaktors.

Für die Spin-Bahn-Kopplung sind Verbindungen schwerer Hauptgruppenelemente der 6. Periode interessant, da hier diese Kopplung besonders groß wird. Dies gilt insbesondere für ihre Auswirkung auf molekulare Eigenschaften, da die Spin-Bahn-Kopplung die chemischen Bindungsverhältnisse signifikant ändern kann.

### 6.1. Zweielektronensysteme

Mit der Kernladungszahl  $Z$  eines Atoms steigt die Größe relativistischer Effekte, die auf die Elektronen wirken. Ein System aus zwei Elektronen mit einem hochgeladenen Atomkern stellt damit einen guten Testfall dar, um das Verhalten der explizit korrelierten Wellenfunktionen zu untersuchen. Andere störende Einflüsse werden dabei zunächst aus der Betrachtung ausgeschlossen. Dies ist ein wichtiger erster Schritt, um die Qualität der Wellenfunktion zu beurteilen.

Die Berechnungen an diesen Systemen wurden mit dem Programmpaket MPQC durchgeführt [52, 56]. Die unkorrelierten Wellenfunktionen wurden mit dem DKH-

Operator 2. Ordnung optimiert [9]. Für jede  $l$ -Quantenzahl wurde eine *even-tempered* Basis aus 25 primitiven Funktionen angesetzt. Um für alle Kernladungszahlen  $Z$  eine gleichmäßig gute Beschreibung der Wellenfunktion zu erhalten, wurden die Basisfunktionen mit  $Z^2$  skaliert. Die Exponenten lagen im Bereich von  $\zeta_{\min} = 0.005 Z^2 a_0^{-2}$  bis  $\zeta_{\max} = 50000 Z^2 a_0^{-2}$ , was einem Verhältnis von  $\frac{\zeta_n}{\zeta_{n+1}} = 1.96$  entspricht. Der Exponent des Korrelationsfaktors ist etwa proportional zur Kernladungszahl und stieg, falls nicht anders angegeben, gemäß  $\gamma = 0.5 Z a_0^{-1}$  an [57]. Der Korrelationsfaktor wurde durch 9 Gauß-Funktionen mit einem Gewicht von  $\exp(-0.005r^6)$  gefittet. Für die Pauli-Näherungen wurde keine CABS-Basis verwendet, da nur die  $s$ -Funktionen beitragen würden und die Orbitalbasis in dieser Hinsicht hinreichend vollständig war.

### 6.1.1. Konventionelles MP2 und Limits

Die nichtrelativistischen Korrelationsenergien bleiben über das gesamte Periodensystem nahezu konstant [58]. Im Gegensatz dazu steigen die Korrelationsenergien, die auf relativistischen Referenzen aufbauen, mit steigendem  $Z$  stark an; die Konvergenz der konventionellen MP2-Energie bleibt in diesem Verlauf fast gleich. Eine *spd*-gesättigte Basis erreicht etwa 95 – 96% des MP2-Basissatzlimits, mit dem größten Fehler bei etwa  $Z = 60$ . Die Basissatzlimits  $E_{\text{MP2-limit}}$  wurden durch eine Extrapolation der konventionellen MP2-Energien erhalten. Dabei wurde zunächst das nichtrelativistische Limit durch einen Fit an die Funktion

$$E_{\text{nr},l} = E_{\text{nr},\infty} + a(l+1)^{-3} \quad (6.1)$$

genähert. Die Energie  $E_{\text{nr},l}$  entspricht der Energie in einer Basis, die bis  $l$  gesättigt wurde. Anschließend wurde die Differenz zwischen der relativistischen und der nichtrelativistischen Energie gefittet an

$$E_{\Delta,l} = E_{\Delta,\infty} + b(l+1)^{-2} + c(l+1)^{-1}, \quad (6.2)$$

entsprechend den Korrekturen in führender Ordnung in  $l$ . Das Limit ergab sich dann zu

$$E_{\text{MP2-limit}} = E_{\Delta,\infty} + E_{\text{nr},\infty}. \quad (6.3)$$

Für die Fits wurden die Energien  $E_l$  von  $l = 4$  bis  $l = 6$  verwendet. Der Fehler in den Limits wurde abgeschätzt aus der Differenz der Fits  $l = 4$  bis  $l = 6$  und  $l = 3$  bis  $l = 6$  und ergab sich zu maximal 0.04% bei  $Z = 60$ .

### 6.1.2. Näherung C mit Doppel-RI

Methodisch am einfachsten ist die Behandlung der zusätzlichen Terme in der Paar-matrix mit doppeltem RI, wie es in Abschnitt (4.5.1) beschrieben wird. Die MP2-R12-Energie ergibt sich wie im nichtrelativistischen Fall aus Gleichung (4.24). Die Paarmatrix  $\mathbf{B}$  ist variationell stabil, da im DKH-Fock-Operator keine singulären Terme auftreten. Die Verwendung von doppeltem RI reduziert jedoch die Konvergenz der rela-

**Tabelle 6.1.:** Doppel-RI-Näherung für  $Z = 100$ , Energien in  $mE_h$ 

$l_{\text{vir}}$	$l_{\text{aux}}$	$\gamma = 10$	$\gamma = 20$	$\gamma = 40$	$\gamma = 60$	$\gamma = 80$
$E_{\text{MP2-DKH}}$				-110.804		
$sp$	$d$	-117.282	-117.369	-117.416	-116.597	-116.554
$sp$	$df$	-118.282	-118.422	-118.565	-117.585	-117.599
$sp$	$dfg$	-118.654	-118.825	-119.024	-117.944	-117.993
$E_{\text{MP2-DKH}}$				-118.278		
$spd$	$f$	-119.974	-120.025	-120.059	-119.662	-119.692
$spd$	$fg$	-120.297	-120.370	-120.424	-119.907	-119.954
$E_{\text{MP2-DKH}}$				-120.665		
$spdf$	$g$	-121.223	-121.257	-121.279	-121.057	-121.079
$E_{\text{MP2-limit}}$				-123.294		

tivistischen Beiträge bezüglich der Basis auf das konventionelle Verhalten. Der Doppelkommutator bricht in seiner Entwicklung nicht ab, und der Fehler hinsichtlich der  $l$ -Quantenzahl konvergiert wie  $(l+1)^{-1}$  [59]. Ein Gewinn lässt sich nur dadurch erreichen, dass die RI-Basis in der Regel bezüglich  $l$  vollständiger ist als die Orbitalbasis. Tabelle 6.1 zeigt dieses Verhalten am Beispiel des  $\text{Fm}^{98+}$  (siehe auch Tabellen B.12 bis B.13).

Die Tabelle zeigt die relativistischen Korrelationsenergien in Näherung C für verschiedene Slater-Exponenten  $\gamma$ , berechnet in einer Orbitalbasis gesättigt in  $l_{\text{vir}}$  und einer CABS-Basis gesättigt in  $l_{\text{aux}}$ . Die Beiträge der kinetischen Energie ändern sich innerhalb einer gegebenen Orbitalbasis nicht, da die Auxiliärbasis nur bis  $3l_{\text{occ}}$  beiträgt (in diesem Fall  $s$ -Funktionen). Deutlich ist die Konvergenz der relativistischen Terme mit der Auxiliärbasis zu sehen: Sie hängt für alle Orbitalbasen nur von der Auxiliärbasis ab. Für  $Z = 100$  betragen die Inkremente von  $l_{\text{aux}} = d$  nach  $l_{\text{aux}} = f$  etwa  $1 mE_h$  und von  $l_{\text{aux}} = f$  nach  $l_{\text{aux}} = g$  etwa  $0.5 mE_h$ . Die Energie hängt vom Slater-Exponenten in ähnlicher Weise ab wie im nichtrelativistischen Fall, es gibt also ein optimales  $\gamma$  etwa bei  $\gamma = 50$ .

Die Konvergenz der relativistischen Beiträge ist systematisch und variationell stabil, aber sie ist langsam. Tabelle 6.2 zeigt den relativen Fehler der Näherungen A und C im Verlauf ansteigender Kernladungszahlen  $Z$  (siehe auch Abbildung 6.1). Für eine  $spd$ -Basis mit einer  $fg$ -gesättigten CABS nimmt der Basissatzfehler mit zunehmendem  $Z$  kontinuierlich von 0.015% für  $Z = 10$  bis 2.6% für  $Z = 100$  zu. Das Verhalten entspricht etwa dem der nichtrelativistischen Näherung A, allerdings sind die Fehler in Näherung C um bis zu einen Faktor 2 kleiner, abhängig von der Auxiliärbasis.

### 6.1.3. Variationelle Pauli-Näherung

Wird der DKH-Hamilton-Operator durch den Pauli-Operator ersetzt, kann im Prinzip eine verbesserte Konvergenz erreicht werden. Der Massen-Geschwindigkeitsterm

**Tabelle 6.2.:** Relativer Fehler in der Korrelationsenergie in Prozent für verschiedene  $Z$ ,  $\gamma = 0.5 Z a_0^{-1}$ 

	$Z = 10$	$Z = 20$	$Z = 40$	$Z = 60$	$Z = 100$
$E_{\text{MP2-DKH}}$	-4.280	-4.432	-4.786	-4.913	-4.068
$E_{\text{R12/A}}$	-0.049	-0.451	-1.454	-2.355	-3.270
$E_{\text{R12/C}}, l_{\text{aux}} = f$	-0.040	-0.308	-1.031	-1.733	-2.833
$E_{\text{R12/C}}, l_{\text{aux}} = g$	-0.016	-0.221	-0.774	-1.333	-2.602

(MV-Term) lässt sich ebenso wie der Darwin-Term analytisch auswerten. Näherungen B und C können nicht verwendet werden, da die Matrixdarstellung von  $p^4$  numerisch instabil ist; die regulären relativistischen Beiträge des DKH-Operators würden in zwei singuläre, den MV-Term und die Differenz aus beiden, aufgetrennt. In den Näherungen A und A' tritt der Fock-Operator nur in Kommutatoren über den Korrelationsfaktor auf, und es werden nur die Teile des Fock-Operators verwendet, die sich analytisch auswerten lassen. Im Fall des Pauli-Operators sind das die kinetische Energie und der Massen-Geschwindigkeitsterm. Diese sind gemeinsam mit dem Darwin-Term zugleich die Beiträge mit der langsamsten Konvergenz. Für ein Zweielektronensystem sind die Näherungen A und A' identisch und der R12-Beitrag zur Energie  $e_{\text{R12/P}}$  ergibt sich zu

$$e_{\text{R12/P}} = -\frac{V^2}{T + M} \quad (6.4)$$

mit  $T$  dem Eintrag in der  $(1, 1)$ -Matrix  $\mathbf{T}$ , und analog für  $V$  und  $M$ . Die Gesamtkorrelationsenergie  $E_{\text{R12/P}}$  ergibt sich aus der Summe der konventionellen MP2-Energie und dem R12-Beitrag, wobei der Index R12/P die Pauli-Näherung bezeichnet. Der Kommutator des Darwin-Terms verschwindet ebenso wie der über die potentielle Energie und den Coulomb-Beitrag.

Die Erwartungswerte sowohl der kinetischen Energie  $p^2$  als auch des MV-Beitrags  $p^4$  sind nicht gebunden. Die kinetische Energie trägt ein positives Vorzeichen und kann variationell optimiert werden, der MV-Term trägt ein negatives und steigt mit größer werdender Kernladungszahl  $Z$  stark an. Für große  $Z$  überwiegt der MV-Term und die Paarmatrix  $\mathbf{B}$  ist nicht mehr positiv definit. Tabelle 6.3 zeigt dies anhand des Verlaufs der Matrixelemente und der Korrelationsenergien. Während im  $\text{Ne}^{8+}$  die Pauli-Näherung dicht am Basissatzlimit liegt, überschätzt sie im  $\text{Zr}^{38+}$  die Energie deutlich und schließlich ist ab  $\text{Nd}^{58+}$  die Paarmatrix nicht mehr positiv definit.

Die Pauli-Näherung ist nicht nur gegen  $Z$  instabil, sondern auch gegen den Exponenten des Korrelationsfaktors  $\gamma$ . Der Beitrag  $M$  hängt von  $\gamma$  ebenso wie von  $\zeta$  in vierter Potenz ab, damit überwiegt er für kompakte Slater-Funktionen auch hier den Beitrag der kinetischen Energie. Dieses Verhalten des  $M$ -Terms kann auf Gleichung (5.14) zurückgeführt werden. In Tabelle 6.4 lässt sich deutlich verfolgen, wie die Paarenergie bei großen  $\gamma$  kollabiert; die Paarenergie nähert sich einer Polstelle an und überschreitet diese schließlich.

**Tabelle 6.3.:** Variationelle Pauli-Näherung für verschiedene  $Z$ ,  $\gamma = 0.5 Z a_0^{-1}$ ,  $spd$ -Basis, Energien in  $mE_h$ 

Term	$Z = 10$	$Z = 20$	$Z = 40$	$Z = 60$	$Z = 100$
$M$	-0.000379	-0.001707	-0.007488	-0.016280	-0.032803
$T$	0.008047	0.008417	0.009951	0.011747	0.010759
$V$	0.003916	0.003988	0.004220	0.004400	0.003253
$E_{\text{MP2-DKH}}$	-43.114	-45.371	-51.150	-61.296	-118.278
$E_{\text{R12/P}}$	-45.114	-47.741	-58.379	—	—
$E_{\text{MP2-limit}}$	-45.042	-47.475	-53.721	-64.463	-123.294

**Tabelle 6.4.:** Variationelle Pauli-Näherung für die  $sp$ - und die  $spd$ -Basis,  $Z = 40$ , Energien in  $mE_h$ 

Term	$\gamma = 5$	$\gamma = 10$	$\gamma = 20$	$\gamma = 40$	$\gamma = 60$
	<i>sp</i>				
$M$	-0.014168	-0.013586	-0.012477	-0.010382	-0.010346
$T$	0.037476	0.034175	0.026990	0.016422	0.012067
$E_{\text{MP2-DKH}}$			-46.719		
$E_{\text{R12/P}}$	-55.551	-55.891	-56.916	-60.361	-74.278
$E_{\text{MP2-limit}}$			-53.721		
	<i>spd</i>				
$M$	-0.007995	-0.007783	-0.007488	-0.006810	-0.007256
$T$	0.011551	0.011054	0.009951	0.007616	0.006956
$E_{\text{MP2-DKH}}$			-51.150		
$E_{\text{R12/P}}$	-56.949	-57.224	-58.379	-67.273	—
$E_{\text{MP2-limit}}$			-53.721		

Im Vergleich der Basen lässt sich auch die schnellere Konvergenz der nichtrelativistischen Beiträge studieren. So ist für  $\text{Nd}^{58+}$  in der  $sp$ -gesättigten Basis der relativistische  $M$ -Term noch kleiner als der nichtrelativistische  $T$ -Term. Bei Vergrößerung der Basis verkleinert sich der  $T$ -Term im Verhältnis jedoch schneller und die Paarmatrix ist nicht mehr positiv definit (Tabelle 6.4).

#### 6.1.4. Pauli-Näherung mit festen Amplituden

In der nichtrelativistischen R12-Theorie ist es möglich, die R12-Amplituden nicht zu optimieren, sondern nach Kato durch die Cusp-Bedingung festzulegen [19]. Im Rahmen der Pauli-Näherung ergibt sich damit die Energie zu

$$e_{\text{R12/P/fix}} = \frac{1}{2} (T + M) \frac{1}{2} + \frac{1}{2} V + V \frac{1}{2}, \quad (6.5)$$

**Tabelle 6.5.:** Pauli-Näherung mit festen Amplituden für verschiedene Basissätze,  $Z = 100$ , Energien in  $mE_h$ 

Basis	$\gamma = 10$	$\gamma = 20$	$\gamma = 40$	$\gamma = 60$	$\gamma = 80$
<i>sp</i>	-140.367	-139.995	-138.904	-138.071	-135.997
<i>spd</i>	-127.222	-126.977	-126.639	-127.550	-126.805
<i>spdf</i>	-124.610	-124.283	-123.964	-125.739	-125.161
$E_{\text{MP2-limit}}$			-123.294		

wobei der Index *fix* die festen Amplituden bezeichnet. Zwar werden die Amplituden durch die nichtrelativistische Cusp-Bedingung festgelegt, dennoch sind sie numerisch und analytisch ein guter Ausgangspunkt für die Behandlung der Korrelation. Eine weitergehende Analyse zu dieser Frage findet sich in [59].

Da die Amplituden nicht von der Paarmatrix abhängen, ist die Pauli-Näherung mit festen Amplituden deutlich stabiler gegen große Kernladungszahlen. Dennoch wird der MV-Beitrag bei großen Kernladungszahlen für sinnvoll gewählte  $\gamma$  deutlich überschätzt ( $M$  ist negativ). Damit konvergiert die Energie von unten an das Basissatzlimit (Tabelle 6.5).

Die Korrelationsenergie hängt direkt vom Absolutwert von  $M$  ab, der über einen weiten Bereich von  $\gamma$  recht stabil ist. Er nimmt in vierter Potenz mit  $\gamma$  zu, gleichzeitig nehmen alle Matrixelemente mit zunehmend kompaktem Korrelationsfaktor ab, im Limit für große  $\gamma$  verschwinden sie. Diese gegenläufigen Effekte heben sich teilweise auf, so dass Aussagen über den genauen Verlauf von  $M$  schwierig sind. Besonders deutlich wird dieses Verhalten bei großen Basen, wenn die Absolutbeträge der Matrixelemente klein werden (siehe auch Tabellen B.9 bis B.11). In der Tendenz ist die Energie stabil gegen den Korrelationsfaktor.

### 6.1.5. Störungstheoretische Analyse der Pauli-Näherung

Um den variationellen Kollaps der R12-Wellenfunktion zu vermeiden, können die MV-Terme auch störungstheoretisch behandelt werden. Da MP2-R12 eine störungstheoretische Behandlung der bereits optimierten Orbitale darstellt, folgt der Kollaps im Wesentlichen aus der variationellen Bestimmung der R12-Amplituden. Die nichtrelativistische Energie der Näherung A ist variationell stabil, es gibt also ein globales Minimum. Sie kann jedoch unter der exakten MP2-Energie liegen, da sie kein Erwartungswert des Hylleraas-Funktional ist. Eine Möglichkeit zur Bestimmung des R12-Beitrags zur Energie ist es, die R12-Amplituden durch die (variationell stabile) Näherung A zu bestimmen

$$C = -\frac{V}{T}. \quad (6.6)$$

**Tabelle 6.6.:** Pauli-Näherung mit PT-Amplituden für verschiedene  $Z$ ,  $\gamma = 0.5 Z a_0^{-1}$ ,  $spd$ -Basis, Energien in  $mE_h$ 

	$Z = 10$	$Z = 20$	$Z = 40$	$Z = 60$	$Z = 100$
$E_{\text{MP2-DKH}}$	-43.114	-45.371	-51.150	-61.296	-118.278
$E_{\text{R12/P/PT}}$	-45.110	-47.644	-54.286	-65.229	-122.262
$E_{\text{MP2-limit}}$	-45.042	-47.475	-53.721	-64.463	-123.294

**Tabelle 6.7.:** Pauli-Näherung mit PT-Amplituden für verschiedene Basissätze, mit  $Z = 100$ , Energien in  $mE_h$ 

Basis	$\gamma = 10$	$\gamma = 20$	$\gamma = 40$	$\gamma = 60$	$\gamma = 80$
$sp$	-124.271	-124.600	-125.120	-123.327	-123.488
$spd$	-122.542	-122.566	-122.615	-122.154	-122.173
$spdf$	-122.573	-122.487	-122.414	-122.599	-122.551
$E_{\text{MP2-limit}}$			-123.294		

Diese Amplituden lassen sich verwenden, um das Hylleraas-Funktional in der Pauli-Näherung störungstheoretisch (Perturbation Theory, PT) auszuwerten,

$$\begin{aligned}
e_{\text{R12/P/PT}} &= \frac{V}{T} (T + M) \frac{V}{T} - \frac{V}{T} V - V \frac{V}{T} \\
&= -\frac{V^2}{T} \left( 1 - \frac{M}{T} \right).
\end{aligned} \tag{6.7}$$

Dies kann als störungstheoretische Korrektur des Fock-Operators in Näherung A gesehen werden.

Der  $M$ -Beitrag ist negativ,  $T$  ist positiv, so dass der Betrag der Energie sich durch Einbeziehen des  $p^4$ -Terms vergrößert. Der Korrekturterm ist von der Form  $\frac{V^2 M}{T^2}$ , entscheidend ist demnach das Verhältnis von  $M$  zu  $T$ .  $M$  hängt von den Exponenten  $\zeta$  der Basisfunktionen in vierter Potenz ab,  $T$  in zweiter. Die Beiträge wiegen sich gegenseitig auf und die Korrektur ist stabil gegen die Exponenten  $\zeta$  und damit gegen die Kernladungszahl  $Z$  (Tabelle 6.6). Ähnliches gilt für das Verhalten von  $M$  gegen den Korrelationsfaktor. Die  $M$ -Beiträge zeigen das gleiche Verhalten wie bei den festen Amplituden, die Schwankungen in der Energie sind jedoch gedämpft.

Wird die Basis vergrößert, sinkt der R12-Beitrag und mit ihm verkleinert sich auch die Korrektur durch den  $M$ -Term. Da die Pauli-Näherung auch in ihrer störungstheoretischen Form den relativistischen Beitrag zur Korrelation überschätzt, konvergiert die Energie meist von unten, ähnlich wie Näherung A bei nichtrelativistischen Systemen. Nur für sehr große  $Z$  in großen Basissätzen unterschätzt die Näherung (Tabelle 6.7).

**Tabelle 6.8.:** Vergleich der Näherungen für verschiedene  $Z$ ,  $\gamma = 0.5 Z a_0^{-1}$ ,  $spd$ -Basis, Energien in  $mE_h$ 

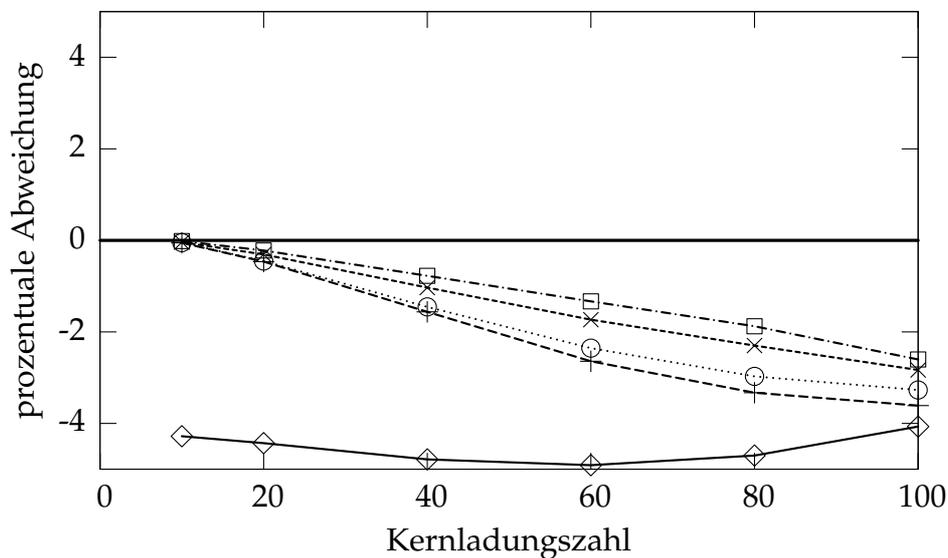
	$Z = 10$	$Z = 20$	$Z = 40$	$Z = 60$	$Z = 100$
$E_{MP2-DKH}$	-43.114	-45.371	-51.150	-61.296	-118.278
$E_{R12/A}$	-45.020	-47.261	-52.940	-62.945	-119.262
$E_{R12/A/fix}$	-45.018	-47.255	-52.882	-62.760	-118.842
$E_{R12/C, l_{aux} = f}$	-45.024	-47.329	-53.167	-63.346	-119.801
$E_{R12/C, l_{aux} = g}$	-45.035	-47.370	-53.305	-63.604	-120.086
$E_{R12/P}$	-45.114	-47.741	-58.379	—	—
$E_{R12/P/PT}$	-45.110	-47.644	-54.286	-65.229	-122.262
$E_{R12/P/fix}$	-45.113	-47.682	-54.754	-66.830	-127.043
$E_{MP2-limit}$	-45.042	-47.475	-53.721	-64.463	-123.294

### 6.1.6. Vergleich der Näherungen

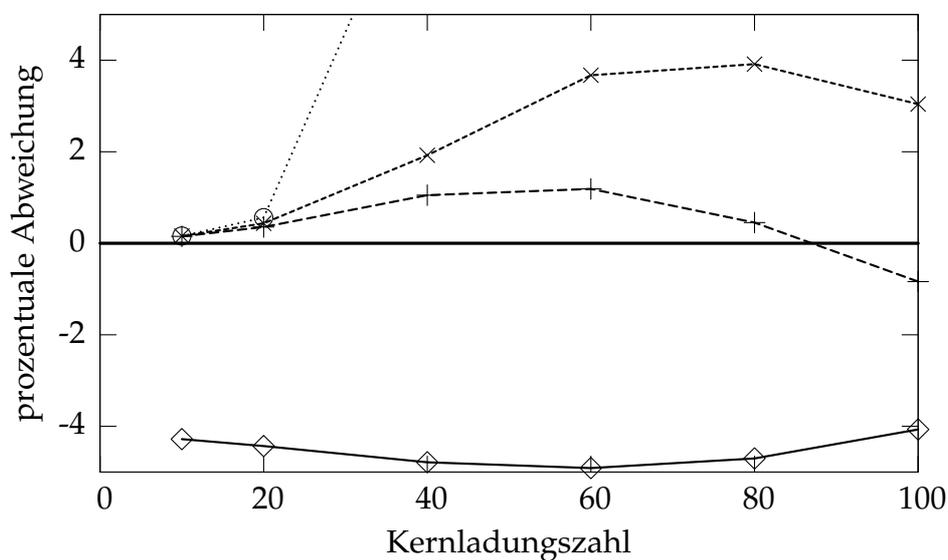
Die Ergebnisse der diskutierten Näherungen sind in Tabelle 6.8 und Abbildungen 6.1 und 6.2 zusammengetragen. Im Anhang finden sich die Ergebnisse für weitere Basissätze und Slater-Exponenten.

Das Vernachlässigen der relativistischen Terme führt lediglich zu einer verbesserten Konvergenz der nichtrelativistischen Terme in der Korrelationsenergie. Bei großen Kernladungszahlen machen diese aber nur einen kleinen Teil des Basissatzfehlers aus. Näherung C mit Doppel-RI ist eine variationell stabile Methode, die für alle  $Z$  anwendbar ist. Sie konvergiert stets von oben an das Basissatzlimit, außerdem hängt sie weder stark von  $\gamma$  ab, noch kollabiert sie bei großen  $Z$ . Jedoch verbessert sie die Konvergenz der relativistischen Beiträge kaum.

Für kleine  $Z$  ergeben alle Methoden, die von der Pauli-Näherung abgeleitet wurden, fast identische Ergebnisse. Das ist konsistent mit der Annahme, dass der Pauli-Operator eine kleine Störung des Fock-Operators ist, und höhere Terme in  $\frac{1}{c}$  vernachlässigt werden können. Abweichungen bei den festen Amplituden für ungünstige  $\gamma$  folgen aus den schlechteren Energien der nichtrelativistischen Beiträge. Bereits ab  $Ca^{18+}$  überschätzt die eigentliche Pauli-Näherung die Energien leicht, was sich mit größerem  $Z$  noch erheblich verstärkt, bis zum Kollaps der Paarmatrix. Die festen Amplituden bleiben dagegen noch über weite Bereiche stabil, selbst bei hohen  $Z$ , und überschätzen die Korrelationsenergie systematisch um bis zu 4% (in einer  $spd$ -Basis). Die störungstheoretische Korrektur im Rahmen der Pauli-Näherung gibt über alle  $Z$  recht verlässlich Ergebnisse mit einer maximalen Abweichung von 1% in einer  $spd$ -Basis bei mittleren  $Z$ . Ab etwa  $Z = 80$  unterschätzt sie die Korrelationsenergie. Mit zunehmender Vollständigkeit der Basis konvergieren die Näherungen gegen das Basislimit, mit Ausnahme der variationellen Pauli-Näherung, deren Paarmatrix ab etwa  $Z = 40$  nicht mehr positiv definit ist.



**Abbildung 6.1.:** Relativer Fehler der Korrelationsenergien in Prozent in einer *spd*-gesättigten Basis. MP2: ◇, R12/A: ○, R12/A/fix: +, R12/C,  $l_{aux} = f$ : ×, R12/C,  $l_{aux} = g$ : □



**Abbildung 6.2.:** Relativer Fehler der Korrelationsenergien in Prozent in einer *spd*-gesättigten Basis. MP2: ◇, R12/P: ○, R12/P/PT: +, R12/P/fix: ×

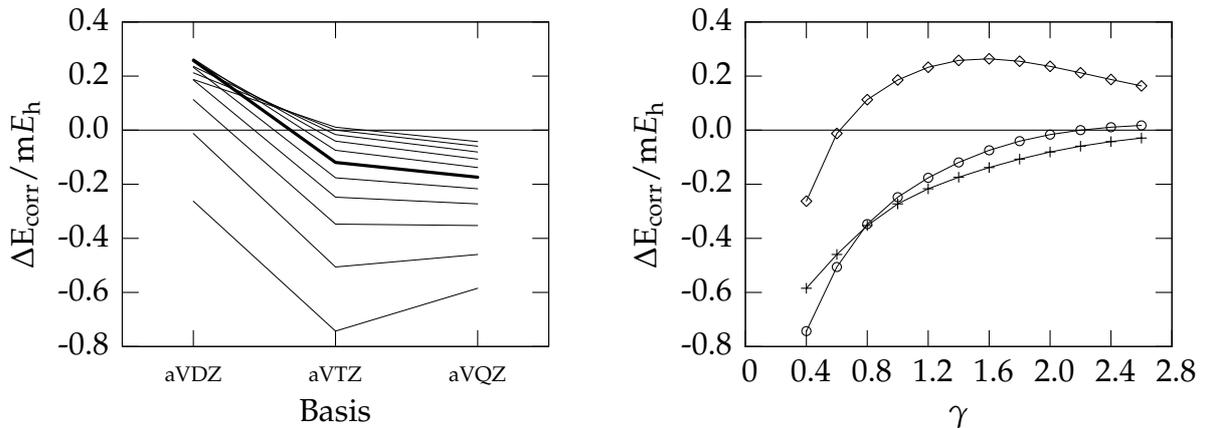
## 6.2. ECPs und Rumpfkorrelation

Beim Übergang von Zweielektronensystemen zu Molekülen verändern sich die Anforderungen an die Theorie. Anstelle des Pauli-Operators werden oft Rumpfpotentiale verwendet, um die relativistischen Effekte zu simulieren, und dieser neue Operator muss im R12-Formalismus angemessen berücksichtigt werden. Exemplarisch für schwere Elemente soll das  $\text{AsH}_3$ -Molekül betrachtet werden [50]. Für das Arsen existieren Standardbasissätze mit ECPs, zudem ist die 4. Periode die erste, die  $d$ -Elektronen im äußeren Rumpf aufweist. Im Gegensatz zum Pauli-Operator sind die Rumpfpotentiale nicht singulär, daher konvergieren ihre Beiträge zur Paarmatrix schnell. Im Rahmen der Näherung B wurden die ECPs mit doppeltem RI behandelt, wie es im vorherigen Kapitel für Näherung C durchgeführt wurde. Hier konnte durch diese Vorgehensweise selbst für starke relativistische Effekte bei mittleren  $Z$  eine deutliche Verbesserung der Energie erreicht werden (Tabelle 6.2).

Die Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Turbomole durchgeführt. Die Struktur des Moleküls wurde auf MP2-Niveau mit einer def2-TZVPP Basis [60] optimiert. Als Korrelationsfaktor in den MP2-R12-Rechnungen wurde eine Slater-Funktion mit verschiedenen Exponenten verwendet [30]. Als CABS wurden die cc-pVQZ-Coulomb-Fitting-Basen verwendet, für das Density-Fitting die cc-pV5Z-Coulomb-Fitting-Basen [61]. Basissätze und ECPs stammen aus den Referenzen [16, 62]. Wurden die  $d$ -Orbitale des  $\text{AsH}_3$  korreliert, so wurde eine (13s12p11d9f7g5h1i)-CABS verwendet, mit einer (40s29p24d19f19g15h13i11k)-Density-Fitting-Basis. Die Basissatzlimits wurden durch eine R12-Rechnung mit einer sehr großen Basis [61] und einem Exponenten von  $\gamma = 1.4 a_0^{-1}$  erhalten.

### 6.2.1. Einfluss der ECPs auf Valenzelektronen

Im Rahmen der Standardnäherungen der R12-Theorie kann ein Rumpfpotential ähnlich wie der Austauschoperator mit doppeltem RI behandelt werden. Kommutatoren über ein ECP verschwinden aufgrund der Projektoren nicht, aber eine analytische Auswertung des Doppelkommutators ist nicht ohne Weiteres möglich. Somit stellt sich die Frage, ob es eine sinnvolle und gute Näherung ist, den Beitrag der ECPs zur Paarmatrix zu vernachlässigen. Abbildung 6.3 zeigt die Differenz der Korrelationsenergien dieser Näherungen im  $\text{AsH}_3$ -Molekül mit 8 korrelierten Valenzelektronen für mehrere Basissätze und Exponenten  $\gamma$  der Slater-Funktion. In der linken Abbildung fett markiert ist der Exponent  $\gamma = 1.4 a_0^{-1}$ , der sich bei leichten Elementen und mittelgroßen Basen als vorteilhaft gezeigt hat. Der Fehler, der durch die Vernachlässigung des Kommutators über das ECP entsteht, ist klein (unter 0.5% der Korrelationsenergie) und unsystematisch. Da der Aufwand zu ihrer Berücksichtigung im Vergleich zu Näherung B gering ist, lohnt es sich nicht, sie zu vernachlässigen. Antimon, ein schweres Homologes des Arsens, verhält sich ähnlich [50].

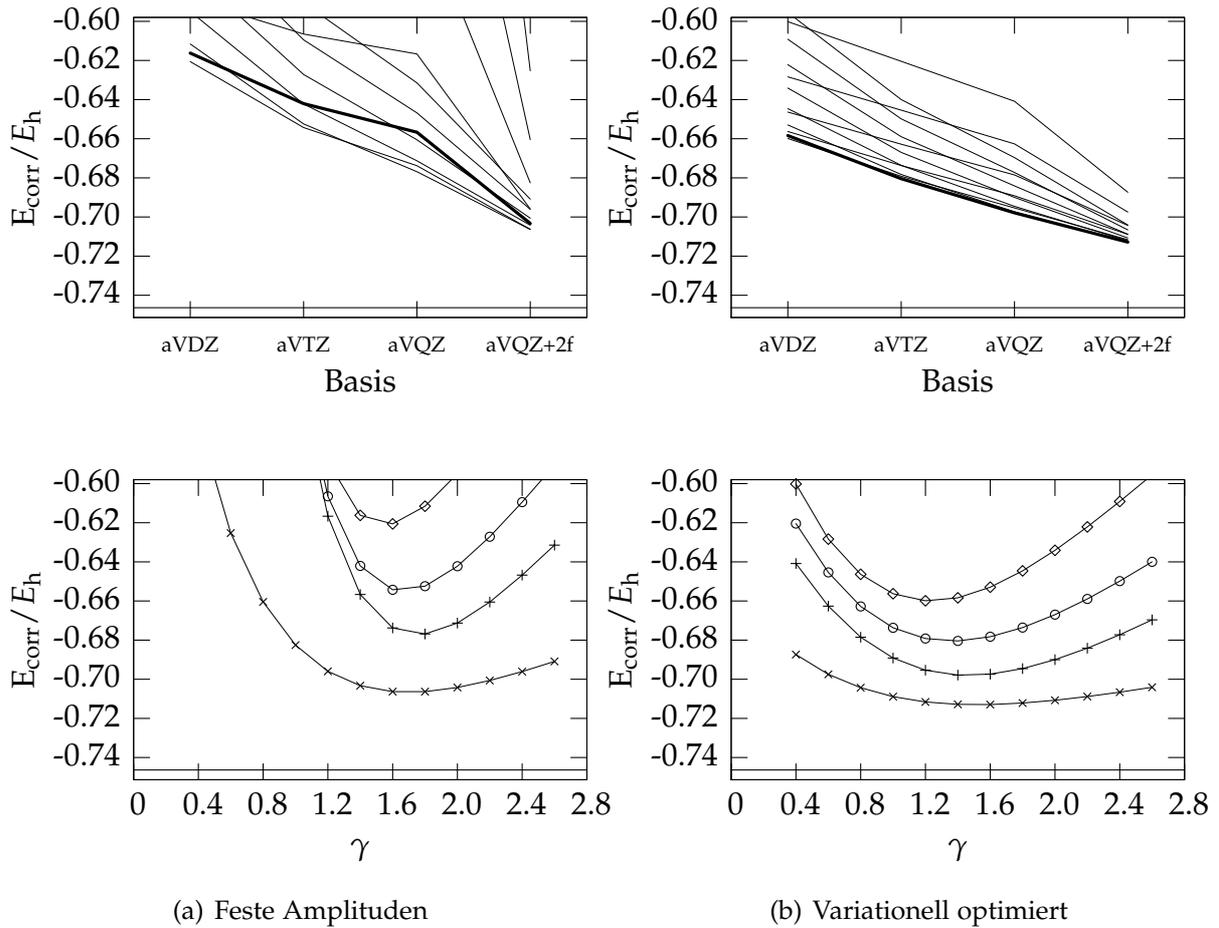


**Abbildung 6.3.:** Fehler der Korrelationsenergien im  $\text{AsH}_3$ , wenn der Kommutator  $[f_{12}, V_{\text{ECP}}]$  vernachlässigt wird. Im linken Graphen für verschiedene  $\gamma$ , fett:  $\gamma = 1.4 a_0^{-1}$ ; im rechten Graphen: aVDZ:  $\diamond$ , aVTZ:  $\circ$ , aVQZ:  $+$

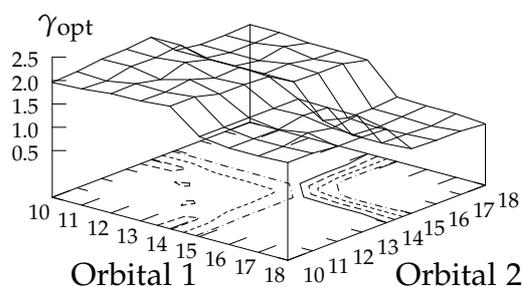
### 6.2.2. Rumpfkorrelation

Die  $d$ -Elektronen der schweren Hauptgruppenelemente haben ähnliche Energien wie die  $sp$ -Valenzelektronen und beteiligen sich in gewissem Umfang an chemischen Bindungen. Eine Unterscheidung in Rumpf- und Valenzelektronen ist schwierig und mit Willkür behaftet. Bei einer konsistenten Herangehensweise sollten daher auch diese äußeren Rumpfelektronen korreliert werden. Für die Valenzelektronen leichter Elemente gibt es in der R12-Theorie die Variante, die Amplituden nach Katos Cusp-Bedingung [19] festzulegen. Sie verringert den Rechenaufwand deutlich (die Skalierung beträgt nur  $N^5$  statt  $N^6$ ) und liefert oft Ergebnisse, die den optimierten Amplituden vergleichbar sind [37]. Insbesondere bei kleinen Basissätzen steigt jedoch die Abhängigkeit der Energie vom Exponenten  $\gamma$  der Slater-Funktion. Der Wert von  $\gamma$  hängt von den korrelierten Orbitalen ab, insbesondere von deren Orbitalenergien, was sich in kompakteren Korrelationsfaktoren für die äußeren Rumpforbitale niederschlägt [57]. In Abbildung 6.4 sind die Korrelationsenergien für verschiedenen Basissätzen und verschiedene, jedoch für alle Paare identische, Exponenten dargestellt. Abbildung 6.5 zeigt den optimalen Wert von  $\gamma$  für die verschiedenen korrelierten Singulettpaare im  $\text{AsH}_3$  für verschiedene Basissätze.

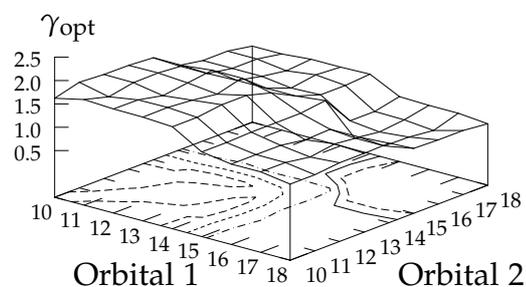
Bei den Orbitalen 10 bis 14 handelt es sich um die  $d$ -Orbitale, bei den Orbitalen 15 bis 18 um die Valenzorbitale, die die Bindungen zu den Wasserstoffatomen bilden. Es ist klar zu erkennen, wie der optimale Exponent von Rumpf-Rumpf- über Rumpf-Valenz- bis zu Valenz-Valenzkorrelation abnimmt, insbesondere bei der kleinen aug-cc-pVDZ Basis. Die Unterschiede sind bei den festen Amplituden besonders ausgeprägt, weniger jedoch, wenn die Amplituden variationell optimiert werden. Dieses bietet mehr Flexibilität, da mehr Paarfunktionen in der Entwicklung vorhanden sind. Geht man zu größeren Valenzbasissätzen über, so verbessert sich zwar die Energie, die Abhängigkeit von  $\gamma$  verringert sich zunächst jedoch kaum. Erst die Hinzunahme



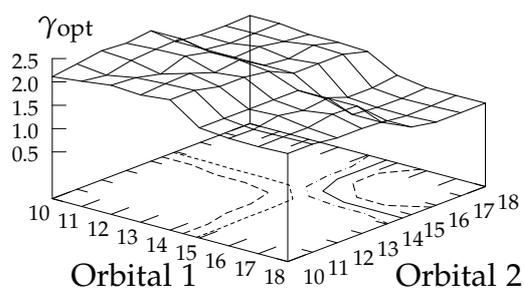
**Abbildung 6.4.:** Korrelationsenergie für 18 Elektronen im  $\text{AsH}_3$ . Die durchgezogene Linie am unteren Bildrand stellt das Basissatzlimit dar. In den oberen Graphen für verschiedene  $\gamma$ , fett:  $\gamma = 1.4 a_0^{-1}$ ; in den unteren Graphen: aVDZ:  $\diamond$ , aVTZ:  $\circ$ , aVQZ:  $+$ , aVQZ+2f:  $\times$



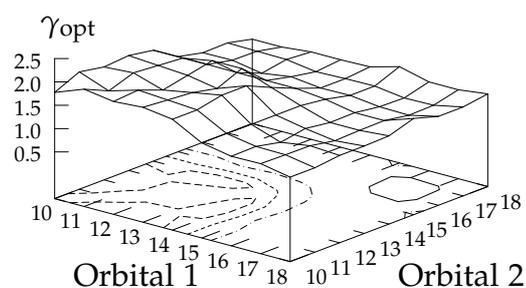
(a) Feste Amplituden, aVDZ



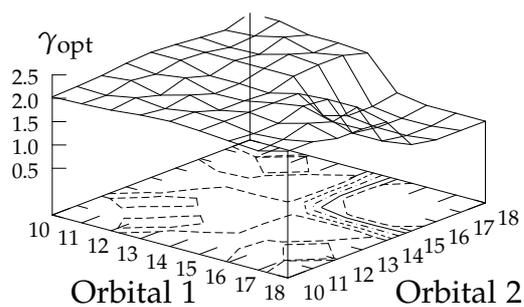
(b) Variationell optimiert, aVDZ



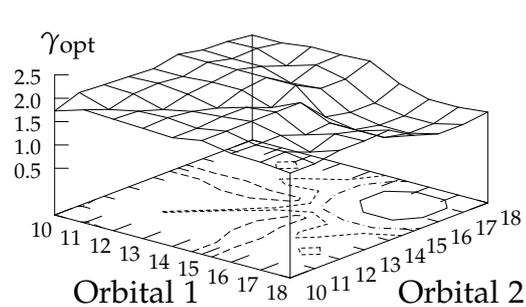
(c) Feste Amplituden, aVQZ



(d) Variationell optimiert, aVQZ



(e) Feste Amplituden, aVQZ+2f



(f) Variationell optimiert, aVQZ+2f

**Abbildung 6.5.:** Abhängigkeit von  $\gamma$  bezüglich der Basis und korreliertem Singulett-paar im  $\text{AsH}_3$

von Funktionen, die den Rumpf korrelieren (hier 2 steile  $f$ -Funktionen), ebnet diese Abhängigkeit ein (Abbildungen 6.4 und 6.5(e)). Die Valenzorbitale sind kaum betroffen, da ihre Korrelation bereits in der Valenzbasis hinreichend gut beschrieben wird. Auch die Beschreibung der Triplettpaare ist nicht sehr vom Exponenten abhängig, sie unterscheidet sich um maximal  $\Delta\gamma = 0.6 a_0^{-1}$ . Auch bei Verwendung der R12-Theorie ist es notwendig, geeignete Basissätze einzusetzen. Bei gleichzeitiger Korrelation von Rumpf- und Valenzorbitalen mit nur einem Korrelationsfaktor ist es empfehlenswert, die variationell optimierte Formulierung zu verwenden.

### 6.3. Moleküle mit Spin-Bahn-Kopplung

Um Eigenschaften von Molekülen mit leichten Elementen zu berechnen, wird in der Regel zunächst eine Hartree-Fock-Rechnung durchgeführt, an die sich eine Korrelationsrechnung anschließt. Bei Anwesenheit einer starken Spin-Bahn-Kopplung, wie bei schweren Elementen, kann diese Vorgehensweise ebenfalls angewendet werden; allerdings sollten die SO-Effekte in beiden Schritten konsistent berücksichtigt werden [63, 64, 65]. Dies stellt sicher, dass die beiden Hauptbeiträge, Korrelation und Spin-Bahn-Kopplung, in einer angemessenen Weise beschrieben werden. Die Verwendung von ECPs verringert zusätzlich zur RI-Näherung den Rechenaufwand erheblich, ohne an Genauigkeit zu verlieren [66]. Eine MP2-Rechnung kann den Korrelationsbeitrag abschätzen, wobei der inhärente Basissatzfehler gut durch explizite Korrelation ausgeglichen werden kann [29]. Die Methode funktioniert gut, solange die Ein-determinantennäherung erfüllt ist, ausgenommen sind demnach offene Schalen und Bindungsbrüche, was an der unzureichenden HF-Referenz liegt. Eine störungstheoretische Behandlung der Korrelation lässt sich auch auf einer Mehrdeterminantenreferenz aufbauen [67]. Die hier untersuchten Moleküle weisen jedoch nur geschlossene Schalen auf und werden durch eine einzige Determinante gut beschrieben. Bei Verbindungen von Elementen der 6. Periode sind die Spin-Bahn-Effekte besonders stark. Anhand der Hydride lässt sich die Konvergenz der Korrelationsenergie untersuchen, Bindungslängen und Schwingungsfrequenzen kleiner Moleküle zeigen den Einfluss der beiden Effekte auf molekulare Eigenschaften.

Alle Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Turbomole durchgeführt. Die HF-Referenz wurde mit dem Ridft-Modul berechnet, die MP2- und MP2-R12-Rechnungen mit dem Ricc2-Modul. Alle Moleküle wurden in  $C_1$ -Symmetrie gerechnet. Basissätze wurden der Turbomole-Basissatzbibliothek entnommen, die Rumpfpotentiale der Referenz [66]. Die Orbitalbasissätze entsprechen den in den Referenzen [60, 66, 68] angegebenen. Sie wurden durch steile  $p$ - und  $d$ -Funktionen erweitert [69], um die Aufspaltung der  $p$ -Orbitale sowie die Korrelation der  $d$ -Schale zu ermöglichen. Für die DF-Näherung ( $jkb_{as}$ ,  $cb_{as}$ ) wurde der aug-cc-pV5Z-PP-Coulomb-Fitting-Basissatz aus Referenz [70] eingesetzt. Die R12-Rechnungen nutzten einen Fit von 6 Gauß-Funktionen an eine Slater-Funktion als Korrelationsfaktor [71]. Der Exponent wurde wie im Text beschrieben an die verwendete Basis angepasst. Unter Annahme des erweiterten Brillouin-Theorems (EBC) wurden alle Fock-Matrixelemente der Art  $F_a^{p''}$  ver-

**Tabelle 6.9.:** Basissatzkombinationen

Name	$\gamma/a_0^{-1}$	Schweratom	Wasserstoff, Fluor
TZVPP	0.6	def2-TZVPP+2c	def2-TZVPP
QZVPP	0.8	def2-QZVPP+2c	def2-QZVPP
aVDZ	0.8	aug-cc-pVDZ-PP+2c	aug-cc-pVDZ
aVTZ	0.9	aug-cc-pVTZ-PP+2c	aug-cc-pVTZ
aVQZ	1.1	aug-cc-pVQZ-PP+2c	aug-cc-pVQZ
aV5Z	1.2	aug-cc-pV5Z-PP+2c	aug-cc-pV5Z

nachlässigt, was insbesondere die Entkopplung der konventionellen MP2-Amplituden von den R12-Amplituden zur Folge hat. Der R12-Beitrag zur MP2-Energie wurde gemäß Gleichung (4.24) berechnet, was ihn invariant gegen Rotationen der Spinoren macht. Als CABS wurde die def2-QZVPP-Coulomb-Fitting-Basis aus Referenz [61] verwendet. Gleichgewichtskonstanten und Schwingungsfrequenzen zweiatomiger Moleküle wurden durch einen Polynomfit vierter Ordnung mit anschließender Dunham-Analyse bestimmt [72]. Die Schwingungsfrequenzen des  $\text{BiF}_3$  wurden durch einen 7-Punkt-Fit zur Berechnung der zweiten Ableitungen mit einer Schrittweite von  $0.02 a_0$  bestimmt [73, 74].

### 6.3.1. Korrelationsenergien

Unterschiedliche Basissätze besitzen in der Regel einen eigenen optimalen Exponenten des Korrelationsfaktors [71, 75]. Tabelle 6.9 zeigt die Basissatzkombinationen und deren optimierte Exponenten, die für die verwendeten Basissätze durch Rechnungen am HAt durch einen Polynomfit bestimmt wurden. Exemplarisch für die Hydride der Elemente der 6. Periode zeigt Tabelle 6.10 die Konvergenz der Korrelationsenergien des Astathydrids für skalare und zweikomponentige Referenzen. Weitere Moleküle sind im Anhang C in den Tabellen C.1 bis C.5 aufgelistet. Die Korrelationsenergien nähern sich monoton von oben dem Basissatzlimit an und zeigen ein stark verbessertes Konvergenzverhalten. Bereits die sehr kleine aug-cc-pVDZ-PP-2c Basis erreicht 96% des Basissatzlimits. Der absolute Fehler in der HF-Energie ist in allen Fällen größer als der in der Korrelationsrechnung. Die skalaren und die SO-Rechnungen verhalten sich wie erwartet sehr ähnlich.

### 6.3.2. Spektroskopische Konstanten

Wichtiger als absolute Energien sind molekulare Eigenschaften, denn nur sie können im Experiment gemessen werden. Daher wurden die spektroskopischen Konstanten einiger kleiner Moleküle berechnet, unter ihnen die Hydride und Dimere von Astat und Thallium sowie das  $\text{BiF}_3$ -Molekül (Tabellen 6.11 bis 6.14, sowie im Anhang C).

**Tabelle 6.10.:** Korrelationsenergien von HAt in  $mE_h$ 

Basis	skalar		SO	
	MP2	MP2-R12	MP2	MP2-R12
TZVPP	-137.625	-167.758	-135.661	-165.405
QZVPP	-154.218	-169.536	-152.108	-167.259
aVDZ	-106.145	-164.399	-104.431	-162.099
aVTZ	-140.780	-168.492	-138.785	-166.168
aVQZ	-155.754	-170.697	-153.615	-168.397
aV5Z	-162.029	-171.206	-159.858	-168.940

**Tabelle 6.11.:** Korrelationsbeitrag zum Gleichgewichtsabstand von At<sub>2</sub> in pm

Basis	SCF	skalar		SCF	SO	
		MP2	MP2-R12		MP2	MP2-R12
TZVPP	284.29	+0.57	-0.32	296.66	+0.50	-1.15
QZVPP	283.70	+0.13	-0.39	295.80	-0.39	-1.28
aVDZ	287.67	+2.71	+0.22	301.66	+3.92	-0.18
aVTZ	284.57	+1.01	-0.15	296.76	+1.01	-0.93
aVQZ	284.00	+0.36	-0.41	296.16	-0.11	-1.29
aV5Z	283.93	+0.03	-0.44	296.06	-0.61	-1.31

Wie die absoluten Korrelationsenergien zeigen auch die Bindungsabstände und die Schwingungsfrequenzen ein deutlich beschleunigtes Konvergenzverhalten. Mit Ausnahme der kleinsten Basis aug-cc-pVDZ-PP-2c liegen alle berechneten Konstanten innerhalb von 1% zum Basissatzlimit, die meisten Werte sogar innerhalb von 0.5%. Statistische Aussagen über so wenige Moleküle sind jedoch nicht sinnvoll. Die *correlation-consistent*-Basissätze konvergieren schnell zum Basissatzlimit. Etwa ab quadruple- $\zeta$ -Qualität kann von nahezu vollständiger Konvergenz gesprochen werden; die Differenzen zwischen QZ und 5Z liegen im Promillebereich. Die *def2*-Basissätze zeigen ebenfalls systematische Verbesserungen bei Vergrößerung der Basis, sie sind jedoch bereits in triple- $\zeta$ -Qualität nahe am Basissatzlimit. Im Vergleich zu den Bindungsabständen und Schwingungsfrequenzen, die durch MP2-R12 erhalten wurden, sind diejenigen aus der konventionellen MP2-Theorie selbst in einer quintuple- $\zeta$ -Basis noch weit vom Basissatzlimit entfernt.

Das BiF<sub>3</sub>-Molekül hat  $C_{3v}$ -Symmetrie und besitzt zwei Freiheitsgrade in der Struktur (eine Bindungslänge und einen Winkel) sowie vier verschiedene Schwingungsfrequenzen. Sie sind in den Tabellen 6.13 und 6.14 gegeben. Die 2s- und 2p-Spinoren der Fluoratome überlappen räumlich und energetisch mit den 5d-Spinoren des Bismuts, weswegen sie in die Korrelationsbehandlung einbezogen wurden. Die *correlation-consistent*-Basissätze haben im Gegensatz zu den *def2*-Basissätzen keine steilen *f*-Funktio-

**Tabelle 6.12.:** Korrelationsbeitrag zur Schwingungsfrequenz von  $\text{At}_2$  in  $\text{cm}^{-1}$ 

Basis	skalar			SO		
	SCF	MP2	MP2-R12	SCF	MP2	MP2-R12
TZVPP	168.4	-5.1	-2.1	131.2	-5.6	-1.2
QZVPP	169.3	-3.3	-1.7	132.2	-2.7	-0.4
aVDZ	163.2	-9.9	-3.6	123.5	-11.6	-3.5
aVTZ	168.9	-5.9	-2.5	131.4	-5.9	-1.4
aVQZ	169.1	-3.5	-1.6	131.9	-3.0	-0.6
aV5Z	169.0	-2.7	-1.6	131.9	-1.9	-0.4

**Tabelle 6.13.:** Korrelationsbeitrag zur Gleichgewichtsgeometrie von  $\text{BiF}_3$  in pm/Grad

		SCF	MP2	MP2-R12
skalar	TZVPP	195.62/93.98	+3.31/+1.70	+2.34/+1.28
	QZVPP	195.49/93.81	+2.84/+1.54	+2.35/+1.39
SO	TZVPP	195.44/93.79	+3.43/+1.65	+2.46/+1.22
	QZVPP	195.30/93.62	+2.96/+1.49	+2.45/+1.32

nen zur Korrelation der  $d$ -Spinoren, daher waren Rechnungen mit den ersteren nicht sinnvoll. Wie bei den zweiatomigen Molekülen konvergieren die MP2-Bindungslängen und -winkel schnell zu ihrem Limit. Die Konvergenz der Schwingungsfrequenzen zeigt sich dagegen uneinheitlich. Eine Aussage über die Qualität der Konvergenz ist für diese Basissätze daher nicht möglich.

Insgesamt zeigen die zweikomponentigen MP2-R12-Rechnungen ein sehr befriedigendes Verhalten, sowohl für absolute Korrelationsenergien als auch für molekulare Eigenschaften. Sie verhalten sich bezüglich dem resultierenden Fehler und der Abhängigkeit vom Exponenten der Slater-Funktion dem skalaren MP2-R12 an leichten Elementen sehr ähnlich.

**Tabelle 6.14.:** Korrelationsbeitrag zu den Schwingungsfrequenzen von BiF<sub>3</sub> in cm<sup>-1</sup>

		SCF	MP2	MP2-R12
skalar	TZVPP	190.9/ 224.9	-17.7/-29.7	-20.0/-30.5
		622.1/ 656.9	-33.7/-45.4	-25.9/-36.6
	QZVPP	191.3/ 225.0	-19.1/-30.9	-21.0/-31.0
		622.8/ 657.5	-31.9/-42.5	-30.4/-40.1
SO	TZVPP	191.4/ 226.2	-18.4/-30.3	-20.7/-30.9
		621.3/ 658.3	-34.8/-49.0	-26.9/-40.0
	QZVPP	191.8/ 226.5	-19.6/-31.3	-21.5/-31.3
		621.8/ 659.0	-32.7/-45.8	-31.2/-43.4

## 7. Zusammenfassung

Die Chemie der schweren Elemente stellt die Theorie vor besondere Herausforderungen. Viele schwierig zu beschreibende Effekte treten gleichzeitig auf, und ihre Behandlung ist nur mit fortgeschrittenen Methoden möglich.

Die explizite Behandlung sehr großer relativistischer Effekte, etwa bei einem System aus zwei Elektronen und einem hochgeladenen Atomkern, erfordert eine genaue Auswertung der auftretenden Matrixelemente. Mehrere Näherungen und Probleme wurden hierfür diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, eine gute Konvergenz der Korrelationsenergie zu erzielen und gleichzeitig variationell stabile Ausdrücke zu erhalten.

Skalare oder Spin-Bahn-ECPs lassen sich in die R12-Theorie leicht mit Hilfe von doppeltem RI einbinden; ihr Einfluss auf die Basissatzkonvergenz der Valenzspinoren ist gering. Die Theorie lässt sich ohne größere Schwierigkeiten auf einen mehrkomponentigen Formalismus mit komplexen Spinoren erweitern. Molekulare Eigenschaften können somit erheblich genauer berechnet werden als dies mit konventionellen Methoden möglich ist. Dies wurde am Beispiel der Møller-Plesset-Störungstheorie gezeigt, das Konzept ist jedoch auch auf andere Korrelationsmethoden anwendbar.

In dieser Arbeit wurde die Verbindung zwischen quasirelativistischen Hamilton-Operatoren und explizit korrelierten Wellenfunktionen geschaffen. Dies ermöglicht die hochgenaue Berechnung molekularer Eigenschaften unter konsistenter Berücksichtigung relativistischer Effekte und der Korrelation.



# A. Abkürzungen

AO	Atomorbital
CABS	Complementary Auxiliary Basis Set
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DKH	Douglas-Kroll-Hess
ECP	Effective Core Potential
GHF	Generalized Hartree-Fock
HF	Hartree-Fock
KHF	Kramers-restricted Hartree-Fock
MO	Molekülorbital
MP2	Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung
MV	Mass-velocity
QED	Quantenelektrodynamik
R12	Wellenfunktionen mit Termen, die vom interelektronischen Abstand abhängen
RHF	Restricted Hartree-Fock
RI	Resolution of the Identity
SO	Spin-orbit, Spin-Bahn
UHF	Unrestricted Hartree-Fock



## B. Tabellen zu Kapitel 6.1

**Tabelle B.1.:** Beiträge zur **B**-Matrix,  $sp$ , für  $Z = 10$ , Energien in  $mE_h$

Term	$\gamma = 1$	$\gamma = 2$	$\gamma = 5$	$\gamma = 10$	$\gamma = 20$
$M$	-0.000693	-0.000672	-0.000596	-0.000481	-0.000335
$T$	0.035330	0.032843	0.023796	0.013159	0.004766
$V$	0.014148	0.013685	0.011667	0.008384	0.004396
$E_{MP2-DKH}$			-39.311		
$E_{R12/A}$	-44.977	-45.014	-45.032	-44.654	-43.367
$E_{R12/A/fix}$	-44.627	-44.786	-45.029	-44.406	-42.516
$E_{R12/P}$	-45.090	-45.133	-45.178	-44.856	-43.674
$E_{R12/P/PT}$	-45.088	-45.131	-45.175	-44.849	-43.653
$E_{R12/P/fix}$	-44.800	-44.954	-45.178	-44.526	-42.600
$E_{MP2-limit}$			-45.042		

**Tabelle B.2.:** Beiträge zur **B**-Matrix,  $spd$ , für  $Z = 10$ , Energien in  $mE_h$

Term	$\gamma = 1$	$\gamma = 2$	$\gamma = 5$	$\gamma = 10$	$\gamma = 20$
$M$	-0.000410	-0.000402	-0.000379	-0.000341	-0.000273
$T$	0.009547	0.009303	0.008047	0.005696	0.002764
$V$	0.004255	0.004205	0.003916	0.003251	0.002095
$E_{MP2-DKH}$			-43.114		
$E_{R12/A}$	-45.010	-45.014	-45.020	-44.969	-44.701
$E_{R12/A/fix}$	-44.981	-44.993	-45.018	-44.940	-44.517
$E_{R12/P}$	-45.095	-45.100	-45.114	-45.087	-44.875
$E_{R12/P/PT}$	-45.091	-45.097	-45.110	-45.080	-44.858
$E_{R12/P/fix}$	-45.084	-45.093	-45.113	-45.026	-44.586
$E_{MP2-limit}$			-45.042		

**Tabelle B.3.:** Beiträge zur **B**-Matrix,  $sp$ , für  $Z = 20$ , Energien in  $mE_h$

Term	$\gamma = 2$	$\gamma = 5$	$\gamma = 10$	$\gamma = 20$	$\gamma = 40$
$M$	-0.003095	-0.002927	-0.002661	-0.002181	-0.001555
$T$	0.035770	0.031904	0.024496	0.013882	0.005297
$V$	0.014212	0.013487	0.011816	0.008590	0.004597
$E_{MP2-DKH}$			-41.385		
$E_{R12/A}$	-47.032	-47.087	-47.085	-46.701	-45.376
$E_{R12/A/fix}$	-46.655	-46.897	-47.077	-46.505	-44.659
$E_{R12/P}$	-47.567	-47.663	-47.780	-47.692	-47.035
$E_{R12/P/PT}$	-47.521	-47.610	-47.704	-47.537	-46.548
$E_{R12/P/fix}$	-47.429	-47.629	-47.743	-47.051	-45.047
$E_{MP2-limit}$			-47.475		

**Tabelle B.4.:** Beiträge zur **B**-Matrix,  $spd$ , für  $Z = 20$ , Energien in  $mE_h$

Term	$\gamma = 2$	$\gamma = 5$	$\gamma = 10$	$\gamma = 20$	$\gamma = 40$
$M$	-0.001864	-0.001786	-0.001707	-0.001548	-0.001254
$T$	0.009931	0.016420	0.008417	0.006097	0.003132
$V$	0.004315	0.004233	0.003988	0.003341	0.002198
$E_{MP2-DKH}$			-45.371		
$E_{R12/A}$	-47.246	-46.462	-47.261	-47.202	-46.913
$E_{R12/A/fix}$	-47.203	-47.232	-47.255	-47.188	-46.785
$E_{R12/P}$	-47.679	-46.595	-47.741	-47.825	-47.942
$E_{R12/P/PT}$	-47.598	-46.581	-47.644	-47.667	-47.530
$E_{R12/P/fix}$	-47.669	-45.945	-47.682	-47.575	-47.099
$E_{MP2-limit}$			-47.475		

**Tabelle B.5.:** Beiträge zur **B**-Matrix, *sp*, für  $Z = 40$ , Energien in  $mE_h$ 

Term	$\gamma = 5$	$\gamma = 10$	$\gamma = 20$	$\gamma = 40$	$\gamma = 60$
$M$	-0.014168	-0.013586	-0.012477	-0.010382	-0.010346
$T$	0.037476	0.034175	0.026990	0.016422	0.012067
$V$	0.014348	0.013743	0.012165	0.009078	0.006885
$E_{\text{MP2-DKH}}$			-46.719		
$E_{\text{R12/A}}$	-52.212	-52.245	-52.202	-51.736	-50.647
$E_{\text{R12/A/fix}}$	-51.698	-51.918	-52.136	-51.691	-50.587
$E_{\text{R12/P}}$	-55.551	-55.891	-56.916	-60.361	-74.278
$E_{\text{R12/P/PT}}$	-54.289	-54.442	-54.736	-54.909	-54.016
$E_{\text{R12/P/fix}}$	-55.240	-55.314	-55.255	-54.286	-53.174
$E_{\text{MP2-limit}}$			-53.721		

**Tabelle B.6.:** Beiträge zur **B**-Matrix, *spd*, für  $Z = 40$ , Energien in  $mE_h$ 

Term	$\gamma = 5$	$\gamma = 10$	$\gamma = 20$	$\gamma = 40$	$\gamma = 60$
$M$	-0.007995	-0.007783	-0.007488	-0.006810	-0.007256
$T$	0.011551	0.011054	0.009951	0.007616	0.006956
$V$	0.004541	0.004457	0.004220	0.003605	0.003109
$E_{\text{MP2-DKH}}$			-51.150		
$E_{\text{R12/A}}$	-52.935	-52.947	-52.940	-52.856	-52.540
$E_{\text{R12/A/fix}}$	-52.803	-52.844	-52.882	-52.851	-52.520
$E_{\text{R12/P}}$	-56.949	-57.224	-58.379	-67.273	—
$E_{\text{R12/P/PT}}$	-54.171	-54.213	-54.286	-54.382	-53.990
$E_{\text{R12/P/fix}}$	-54.802	-54.790	-54.754	-54.553	-54.334
$E_{\text{MP2-limit}}$			-53.721		

**Tabelle B.7.:** Beiträge zur **B**-Matrix, *sp*, für  $Z = 60$ , Energien in  $mE_h$

Term	$\gamma = 5$	$\gamma = 10$	$\gamma = 20$	$\gamma = 40$	$\gamma = 60$
$M$	-0.036065	-0.035210	-0.033622	-0.030047	-0.030154
$T$	0.042768	0.040632	0.036039	0.027251	0.024656
$V$	0.014871	0.014542	0.013688	0.011684	0.010199
$E_{\text{MP2-DKH}}$			-56.213		
$E_{\text{R12/A}}$	-61.384	-61.417	-61.412	-61.223	-60.432
$E_{\text{R12/A/fix}}$	-60.393	-60.597	-60.892	-61.084	-60.248
$E_{\text{R12/P}}$	-89.212	-95.213	-33.737	—	—
$E_{\text{R12/P/PT}}$	-65.745	-65.927	-66.263	-66.746	-65.592
$E_{\text{R12/P/fix}}$	-69.409	-69.399	-69.297	-68.596	-67.787
$E_{\text{MP2-limit}}$			-64.463		

**Tabelle B.8.:** Beiträge zur **B**-Matrix, *spd*, für  $Z = 60$ , Energien in  $mE_h$

Term	$\gamma = 5$	$\gamma = 10$	$\gamma = 20$	$\gamma = 40$	$\gamma = 60$
$M$	-0.017067	-0.016935	-0.016659	-0.015817	-0.016035
$T$	0.013727	0.013225	0.012513	0.010935	0.011670
$V$	0.004731	0.004672	0.004553	0.004223	0.004026
$E_{\text{MP2-DKH}}$			-61.296		
$E_{\text{R12/A}}$	-62.927	-62.947	-62.953	-62.927	-62.685
$E_{\text{R12/A/fix}}$	-62.596	-62.663	-62.721	-62.786	-62.404
$E_{\text{R12/P}}$	—	—	—	—	—
$E_{\text{R12/P/PT}}$	-64.954	-65.061	-65.158	-65.287	-64.593
$E_{\text{R12/P/fix}}$	-66.862	-66.896	-66.885	-66.740	-66.413
$E_{\text{MP2-limit}}$			-64.463		

**Tabelle B.9.:** Beiträge zur **B**-Matrix,  $sp$ , für  $Z = 100$ , Energien in  $mE_h$ 

Term	$\gamma = 10$	$\gamma = 20$	$\gamma = 40$	$\gamma = 60$	$\gamma = 80$
$M$	-0.110229	-0.107669	-0.101519	-0.101459	-0.091421
$T$	0.046426	0.044432	0.039911	0.040213	0.035060
$V$	0.013612	0.013382	0.012698	0.011956	0.011103
$E_{MP2-DKH}$			-110.804		
$E_{R12/A}$	-114.795	-114.834	-114.844	-114.359	-114.320
$E_{R12/A/fix}$	-112.810	-113.078	-113.524	-112.706	-113.142
$E_{R12/P}$	—	—	—	—	—
$E_{R12/P/PT}$	-124.271	-124.600	-125.120	-123.327	-123.488
$E_{R12/P/fix}$	-140.367	-139.995	-138.904	-138.071	-135.997
$E_{MP2-limit}$			-123.294		

**Tabelle B.10.:** Beiträge zur **B**-Matrix,  $spd$ , für  $Z = 100$ , Energien in  $mE_h$ 

Term	$\gamma = 10$	$\gamma = 20$	$\gamma = 40$	$\gamma = 60$	$\gamma = 80$
$M$	-0.033055	-0.031856	-0.030209	-0.035372	-0.031927
$T$	0.011381	0.011208	0.010704	0.010766	0.009824
$V$	0.003525	0.003537	0.003485	0.003120	0.003001
$E_{MP2-DKH}$			-118.278		
$E_{R12/A}$	-119.370	-119.394	-119.413	-119.183	-119.195
$E_{R12/A/fix}$	-118.958	-119.013	-119.087	-118.707	-118.823
$E_{R12/P}$	—	—	—	—	—
$E_{R12/P/PT}$	-122.542	-122.566	-122.615	-122.154	-122.173
$E_{R12/P/fix}$	-127.222	-126.977	-126.639	-127.550	-126.805
$E_{MP2-limit}$			-123.294		

**Tabelle B.11.:** Beiträge zur **B**-Matrix, *spdf*, für  $Z = 100$ , Energien in  $mE_h$

Term	$\gamma = 10$	$\gamma = 20$	$\gamma = 40$	$\gamma = 60$	$\gamma = 80$
$M$	-0.014742	-0.013354	-0.011986	-0.019777	-0.017321
$T$	0.003572	0.003587	0.003523	0.003276	0.003063
$V$	0.001153	0.001176	0.001183	0.000949	0.000932
$E_{\text{MP2-DKH}}$			-120.665		
$E_{\text{R12/A}}$	-121.037	-121.051	-121.062	-120.940	-120.948
$E_{\text{R12/A/fix}}$	-120.925	-120.944	-120.967	-120.795	-120.831
$E_{\text{R12/P}}$	—	—	—	—	—
$E_{\text{R12/P/PT}}$	-122.573	-122.487	-122.414	-122.599	-122.551
$E_{\text{R12/P/fix}}$	-124.610	-124.283	-123.964	-125.739	-125.161
$E_{\text{MP2-limit}}$			-123.294		

**Tabelle B.12.:** Doppel-RI-Näherung für  $Z = 10$ , Energien in  $mE_h$

$l_{\text{vir}}$	$l_{\text{aux}}$	$\gamma = 1$	$\gamma = 2$	$\gamma = 5$	$\gamma = 10$	$\gamma = 20$
$E_{\text{MP2-DKH}}$				-39.311		
$p$	$d$	-44.884	-44.926	-44.968	-44.629	-43.384
$p$	$f$	-44.899	-44.943	-44.989	-44.657	-43.418
$p$	$g$	-44.907	-44.951	-45.000	-44.673	-43.441
$E_{\text{MP2-DKH}}$				-43.114		
$d$	$f$	-45.009	-45.015	-45.024	-44.980	-44.721
$d$	$g$	-45.019	-45.025	-45.035	-44.993	-44.737
$E_{\text{MP2-DKH}}$				-44.179		
$f$	$g$	-45.033	-45.036	-45.039	-45.031	-44.959
$E_{\text{MP2-limit}}$				-45.042		

**Tabelle B.13.:** Doppel-RI-Näherung für  $Z = 40$ , Energien in  $mE_h$

$l_{\text{vir}}$	$l_{\text{aux}}$	$\gamma = 5$	$\gamma = 10$	$\gamma = 20$	$\gamma = 40$	$\gamma = 60$
$E_{\text{MP2-DKH}}$				-46.719		
$p$	$d$	-52.781	-52.832	-52.818	-52.347	-51.144
$p$	$f$	-53.008	-53.075	-53.102	-52.695	-51.501
$p$	$g$	-53.131	-53.206	-53.261	-52.913	-51.763
$E_{\text{MP2-DKH}}$				-51.150		
$d$	$f$	-53.157	-53.172	-53.167	-53.082	-52.734
$d$	$g$	-53.287	-53.303	-53.305	-53.233	-52.880
$E_{\text{MP2-DKH}}$				-52.457		
$f$	$g$	-53.335	-53.345	-53.345	-53.324	-53.180
$E_{\text{MP2-limit}}$				-53.721		



## C. Tabellen zu Kapitel 6.3

Die Orbitalbasissätze wurden den Referenzen [60, 66, 68] entnommen, die Erweiterung „2c“ für zweikomponentige Rechnungen stammt aus [69]. In den Tabellen wurden die Basissatzkombinationen entsprechend Tabelle 6.9 verwendet.

**Tabelle C.1.:** Beiträge zur Gesamtenergie des TIH in  $E_h(\text{SCF})$  und  $mE_h(\text{MP2})$

Basis	skalar			SO		
	SCF	MP2	MP2-R12	SCF	MP2	MP2-R12
TZVPP	-172.07517	-51.187	-56.939	-172.27775	-51.070	-56.803
QZVPP	-172.07600	-54.402	-57.385	-172.27907	-54.270	-57.249
aVDZ	-172.07079	-44.724	-57.271	-172.27176	-44.560	-57.128
aVTZ	-172.07497	-52.223	-57.422	-172.27740	-52.051	-57.272
aVQZ	-172.07576	-54.910	-57.669	-172.27881	-54.753	-57.526
aV5Z	-172.07599	-56.112	-57.751	-172.27979	-55.965	-57.612

**Tabelle C.2.:** Beiträge zur Gesamtenergie des  $\text{PbH}_4$  in  $E_h(\text{SCF})$  und  $mE_h(\text{MP2})$

Basis	skalar			SO		
	SCF	MP2	MP2-R12	SCF	MP2	MP2-R12
TZVPP	-194.076548	-124.701	-137.743	-194.325688	-124.668	-137.735
QZVPP	-194.078232	-132.726	-139.105	-194.327847	-132.700	-139.098
aVDZ	-194.066397	-107.040	-138.274	-194.312845	-106.948	-138.229
aVTZ	-194.075538	-126.936	-139.074	-194.323770	-126.863	-139.051
aVQZ	-194.077625	-133.540	-139.730	-194.327227	-133.499	-139.717
aV5Z	-194.078127	-136.342	-139.916	-194.328408	-136.319	-139.910

**Tabelle C.3.:** Beiträge zur Gesamtenergie des  $\text{BiH}_3$  in  $E_h(\text{SCF})$  und  $mE_h(\text{MP2})$ 

Basis	skalar			SO		
	SCF	MP2	MP2-R12	SCF	MP2	MP2-R12
TZVPP	-215.262547	-134.812	-151.557	-215.542034	-134.605	-151.359
QZVPP	-215.264085	-144.667	-152.964	-215.543963	-144.470	-152.780
aVDZ	-215.252765	-114.235	-151.699	-215.528252	-113.976	-151.478
aVTZ	-215.261283	-137.784	-152.911	-215.539210	-137.518	-152.700
aVQZ	-215.263288	-146.102	-153.829	-215.543169	-145.884	-153.638
aV5Z	-215.263765	-149.430	-154.052	-215.543696	-149.227	-153.869

**Tabelle C.4.:** Beiträge zur Gesamtenergie des  $\text{PoH}_2$  in  $E_h(\text{SCF})$  und  $mE_h(\text{MP2})$ 

Basis	skalar			SO		
	SCF	MP2	MP2-R12	SCF	MP2	MP2-R12
TZVPP	-237.849632	-138.674	-161.597	-238.168574	-137.001	-159.680
QZVPP	-237.851354	-151.844	-163.315	-238.170379	-150.046	-161.418
aVDZ	-237.840681	-112.796	-160.193	-238.153407	-111.160	-158.239
aVTZ	-237.848745	-142.051	-162.791	-238.165321	-140.198	-160.822
aVQZ	-237.850619	-153.400	-164.338	-238.169607	-151.521	-162.403
aV5Z	-237.851096	-158.070	-164.681	-238.170229	-156.203	-162.780

**Tabelle C.5.:** Beiträge zur Gesamtenergie des  $\text{HAt}$  in  $E_h(\text{SCF})$  und  $mE_h(\text{MP2})$ 

Basis	skalar			SO		
	SCF	MP2	MP2-R12	SCF	MP2	MP2-R12
TZVPP	-261.931212	-137.625	-167.758	-262.282770	-135.661	-165.405
QZVPP	-261.932536	-154.218	-169.536	-262.284037	-152.108	-167.259
aVDZ	-261.924170	-106.145	-164.399	-262.266354	-104.431	-162.099
aVTZ	-261.930796	-140.780	-168.492	-262.279560	-138.785	-166.168
aVQZ	-261.932090	-155.754	-170.697	-262.283578	-153.615	-168.397
aV5Z	-261.932394	-162.029	-171.206	-262.283895	-159.858	-168.940

**Tabelle C.6.:** Gleichgewichtsabstand des TIH in pm

Basis	skalar			SO		
	SCF	MP2	MP2-R12	SCF	MP2	MP2-R12
TZVPP	189.49	191.57	191.73	186.78	189.38	189.56
QZVPP	189.46	191.68	191.72	186.73	189.47	189.51
aVDZ	190.77	193.53	193.03	188.15	191.45	190.97
aVTZ	189.96	192.65	192.32	187.22	190.45	190.12
aVQZ	189.68	192.29	192.06	186.94	190.08	189.84
aV5Z	189.59	192.12	191.97	186.86	189.92	189.76

**Tabelle C.7.:** Schwingungsfrequenz des TIH in  $\text{cm}^{-1}$ 

Basis	skalar			SO		
	SCF	MP2	MP2-R12	SCF	MP2	MP2-R12
TZVPP	1424.6	1413.1	1408.7	1452.6	1430.8	1426.3
QZVPP	1421.6	1407.0	1404.2	1450.7	1425.7	1422.8
aVDZ	1400.5	1374.4	1384.9	1424.6	1390.8	1400.2
aVTZ	1417.9	1393.1	1397.2	1447.0	1412.7	1416.1
aVQZ	1419.3	1396.6	1398.8	1448.4	1415.5	1417.3
aV5Z	1420.2	1398.6	1399.5	1448.6	1416.9	1417.6

**Tabelle C.8.:** Gleichgewichtsabstand des HAt in pm

Basis	skalar			SO		
	SCF	MP2	MP2-R12	SCF	MP2	MP2-R12
TZVPP	168.52	169.32	169.72	171.16	171.78	172.10
QZVPP	168.28	169.19	169.45	170.88	171.58	171.81
aVDZ	169.02	170.20	170.21	171.69	172.75	172.65
aVTZ	168.83	169.79	170.05	171.45	172.23	172.43
aVQZ	168.50	169.55	169.67	171.12	171.96	172.04
aV5Z	168.40	169.51	169.58	171.01	171.89	171.94

**Tabelle C.9.:** Schwingungsfrequenz des HAt in  $\text{cm}^{-1}$ 

Basis	skalar			SO		
	SCF	MP2	MP2-R12	SCF	MP2	MP2-R12
TZVPP	2276.5	2226.3	2217.0	2122.1	2085.4	2082.0
QZVPP	2283.8	2229.9	2224.8	2128.9	2091.0	2087.2
aVDZ	2274.7	2207.7	2210.8	2116.3	2059.7	2070.7
aVTZ	2277.4	2220.4	2212.5	2120.8	2077.6	2075.4
aVQZ	2283.2	2226.0	2221.5	2127.4	2086.6	2084.9
aV5Z	2282.5	2224.2	2220.9	2127.2	2086.3	2084.7

**Tabelle C.10.:** Gleichgewichtsabstand des At<sub>2</sub> in pm

Basis	skalar			SO		
	SCF	MP2	MP2-R12	SCF	MP2	MP2-R12
TZVPP	284.29	284.86	283.97	296.66	297.16	295.51
QZVPP	283.70	283.83	283.31	295.80	295.41	294.52
aVDZ	287.67	290.38	287.89	301.66	305.58	301.48
aVTZ	284.57	285.58	284.42	296.76	297.77	295.83
aVQZ	284.00	284.36	283.59	296.16	296.05	294.87
aV5Z	283.93	283.96	283.49	296.06	295.45	294.75

**Tabelle C.11.:** Schwingungsfrequenz des At<sub>2</sub> in  $\text{cm}^{-1}$ 

Basis	skalar			SO		
	SCF	MP2	MP2-R12	SCF	MP2	MP2-R12
TZVPP	168.4	163.3	166.3	131.2	125.6	130.0
QZVPP	169.3	166.0	167.6	132.2	129.5	131.8
aVDZ	163.2	153.3	159.6	123.5	111.9	120.0
aVTZ	168.9	163.0	166.4	131.4	125.5	130.0
aVQZ	169.1	165.6	167.5	131.9	128.9	131.3
aV5Z	169.0	166.3	167.4	131.9	130.0	131.5

**Tabelle C.12.:** Gleichgewichtsabstand des Bi<sub>2</sub> in pm

Basis	skalar			SO		
	SCF	MP2	MP2-R12	SCF	MP2	MP2-R12
TZVPP	257.45	272.18	271.98	266.45	264.48	264.05
QZVPP	257.14	271.56	271.44	266.14	264.01	263.76
aVDZ	259.32	275.78	274.25	268.97	267.18	265.97
aVTZ	257.75	273.04	272.30	266.90	265.12	264.40
aVQZ	257.32	272.27	271.69	266.40	264.47	263.97
aV5Z	257.24	271.99	271.58	266.29	264.21	263.87

**Tabelle C.13.:** Schwingungsfrequenz des Bi<sub>2</sub> in cm<sup>-1</sup>

Basis	skalar			SO		
	SCF	MP2	MP2-R12	SCF	MP2	MP2-R12
TZVPP	229.4	161.6	162.9	172.9	197.1	199.5
QZVPP	229.3	163.4	164.3	172.9	198.0	199.5
aVDZ	228.9	154.7	160.5	169.4	193.6	198.6
aVTZ	229.6	160.3	163.3	172.3	196.5	199.5
aVQZ	229.2	161.6	164.1	172.4	197.2	199.3
aV5Z	229.1	162.6	164.2	172.5	198.0	199.2



# Literaturverzeichnis

- [1] W. Liu und W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **126**, 114107 (2007).
- [2] L. L. Foldy und S. A. Wouthuysen, *Phys. Rev.* **78**, 29 (1950).
- [3] E. van Lenthe, E. J. Baerends und J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **99**, 4597 (1993).
- [4] M. Filatov und D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **122**, 064104 (2005).
- [5] W. Kutzelnigg, *Z. Phys. D* **11**, 15 (1989).
- [6] K. G. Dyall, *J. Chem. Phys.* **106**, 9618 (1997).
- [7] K. G. Dyall, *J. Chem. Phys.* **109**, 4201 (1998).
- [8] M. Douglas und N. M. Kroll, *Ann. Phys.* **82**, 89 (1974).
- [9] A. Wolf, M. Reiher und B. A. Hess, *J. Chem. Phys.* **117**, 9215 (2002).
- [10] M. Reiher, *Theor. Chem. Acc.* **116**, 241 (2006).
- [11] K. G. Dyall und K. Fægri, *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry* (Oxford University Press, 2007).
- [12] H. A. Kramers, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **33**, 959 (1930).
- [13] M. Dolg, in *Relativistic Electronic Structure Theory*, Ed. P. Schwerdtfeger (Elsevier, 2002), p. 793.
- [14] B. A. Hess und C. M. Marian, in *Relativistic effects in the calculation of electronic energies.*, Ed. P. Jensen und P. R. Bunker (John Wiley & Sons, 2000), pp. 169–219.
- [15] L. R. Kahn und W. A. Goddard III, *J. Chem. Phys.* **56**, 2685 (1972).
- [16] B. Metz, H. Stoll und M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **113**, 2563 (2000).
- [17] M. Reiher und A. Wolf, *J. Chem. Phys.* **121**, 2037 (2004).
- [18] M. Reiher und A. Wolf, *J. Chem. Phys.* **121**, 10945 (2004).
- [19] T. Kato, *Commun. Pure Appl. Math.* **10**, 151 (1957).
- [20] W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta* **68**, 445 (1985).

- [21] E. A. Hylleraas, *Z. Phys.* **54**, 347 (1929).
- [22] *Explicitly Correlated Wave Functions in Chemistry and Physics*, Vol. 13 of *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, Ed. J. Rychlewski (Kluwer, 2003).
- [23] T. C. Scott, A. Luchow, D. Bressanini und J. D. Morgan III, *Phys. Rev. A* **75**, 060101 (2007).
- [24] B. J. Persson und P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **105**, 5915 (1996).
- [25] R. Polly, H.-J. Werner, P. Dahle und P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **124**, 234107 (2006).
- [26] P. Dahle, T. Helgaker, D. Jonsson und P. R. Taylor, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 3112 (2007).
- [27] W. Cencek und J. Rychlewski, *J. Chem. Phys.* **98**, 1252 (1993).
- [28] W. Cencek und J. Rychlewski, *J. Chem. Phys.* **102**, 2533 (1995).
- [29] W. Klopper, F. R. Manby, S. Ten-no und E. F. Valeev, *Int. Rev. Phys. Chem.* **25**, 427 (2006).
- [30] S. Ten-no, *Chem. Phys. Lett.* **398**, 56 (2004).
- [31] E. A. Hylleraas, *Z. Phys.* **65**, 209 (1930).
- [32] W. Klopper, *Chem. Phys. Lett.* **186**, 583 (1991).
- [33] W. Kutzelnigg und W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **94**, 1985 (1990).
- [34] D. P. Tew, W. Klopper und F. R. Manby, *J. Chem. Phys.* **127**, 174105 (2007).
- [35] E. F. Valeev, *Chem. Phys. Lett.* **395**, 190 (2004).
- [36] S. Ten-no, *J. Chem. Phys.* **126**, 014108 (2007).
- [37] S. Ten-no, *J. Chem. Phys.* **121**, 117 (2004).
- [38] W. Klopper und C. C. M. Samson, *J. Chem. Phys.* **116**, 6397 (2002).
- [39] S. Kedžuch, M. Milko und J. Noga, *Int. J. Quant. Chem.* **105**, 929 (2005).
- [40] W. Klopper *et al.*, *Chem. Phys.* **356**, 14 (2009).
- [41] W. Klopper und R. Röhse, *Theor. Chim. Acta* **83**, 441 (1992).
- [42] S. Obara und A. Saika, *J. Chem. Phys.* **84**, 3963 (1985).
- [43] R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3072 (2006).

- [44] S. Höfener, F. A. Bischoff, A. Glöß und W. Klopper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3390 (2008).
- [45] C. Hättig und F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **113**, 5154 (2000).
- [46] C. Hättig, A. Hellweg und A. Köhn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1159 (2006).
- [47] A. Glöß, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, 2007.
- [48] R. Ahlrichs *et al.*, *Chem. Phys. Letters* **162**, 165 (1989).
- [49] M. K. Armbruster, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, 2007.
- [50] F. A. Bischoff, S. Höfener, A. Glöß und W. Klopper, *Theor. Chem. Acc.* **121**, 11 (2008).
- [51] R. A. Bachorz *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2758 (2008).
- [52] C. L. Janssen *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **46**, 220 (2006).
- [53] E. F. Valeev, persönliche Mitteilung.
- [54] F. R. Manby, *J. Chem. Phys.* **119**, 4607 (2003).
- [55] V. Weber und C. Daul, *Comp. Phys. Commun.* **158**, 1 (2004).
- [56] E. F. Valeev und J. Ferman, Libint2, <http://libint.valeyev.net/>.
- [57] D. P. Tew, *J. Chem. Phys.* **129**, 014104 (2008).
- [58] H. Tatewaki und T. Noro, *Chem. Phys. Lett.* **399**, 480 (2004).
- [59] W. Kutzelnigg, *Int. J. Quant. Chem.* **108**, 2280 (2008).
- [60] F. Weigend und R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- [61] A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener und W. Klopper, *Theor. Chem. Acc.* **117**, 587 (2007).
- [62] K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **119**, 11099 (2003).
- [63] S. Lee und Y. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **187**, 302 (1991).
- [64] Y. Han, C. Bae, Y. Lee und S. Lee, *J. Comp. Chem.* **19**, 1526 (1998).
- [65] Y. Kim *et al.*, *Int. J. Quant. Chem.* **66**, 91 (1998).
- [66] K. A. Peterson *et al.*, *J. Chem. Phys.* **119**, 11113 (2003).
- [67] S. Ten-no, *Chem. Phys. Lett.* **447**, 175 (2007).
- [68] K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **119**, 11099 (2003).

- [69] M. K. Armbruster, W. Klopper und F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 4862 (2006).
- [70] F. Weigend, A. Köhn und C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **116**, 3175 (2002).
- [71] D. P. Tew und W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **123**, 074101 (2005).
- [72] J. L. Dunham, *Phys. Rev.* **41**, 721 (1932).
- [73] D. P. Tew, persönliche Mitteilung.
- [74] D. P. Tew, W. Klopper, M. Heckert und J. Gauss, *J. Phys. Chem. A* **111**, 11242 (2007).
- [75] K. A. Peterson, T. B. Adler und H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **128**, 084102 (2008).



Die Arbeit befasst sich mit der Kombination von explizit korrelierten Wellenfunktionen mit quasirelativistischen Hamilton-Operatoren. Die relativistische MP2-R12-Methode wurde entwickelt und effizient implementiert, um molekulare Systeme behandeln zu können. Es werden der skalare DKH- und Pauli-Operator, und zweikomponentige Spin-Bahn-ECPs behandelt. Der Basissatzfehler wird durch die R12-Terme drastisch reduziert, relativistische Effekte werden konsistent in die Störentwicklung einbezogen.

ISBN: 978-3-86644-399-0

[www.uvka.de](http://www.uvka.de)

