

**KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE**  
**INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE**

Dissertation

**Weiterentwicklung und Anwendung zweikomponentiger  
Hartree-Fock- und Dichtefunktionalmethoden**

**Alexander Baldes**



Doktorarbeit am  
Karlsruher Institut für Technologie  
Abteilung für Theoretische Chemie

Unter der Anleitung von:  
PD Dr. Florian Weigend



# Weiterentwicklung und Anwendung zweikomponentiger Hartree-Fock- und Dichtefunktionalmethoden

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**Doktors der Naturwissenschaften**

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften des  
Karlsruher Instituts für Technologie  
angenommene

**Dissertation**

von

Diplom-Chemiker

**Alexander Baldes**

aus Karlsruhe

Dekan: Prof. Dr. M. Bastmeyer  
Referent: PD Dr. F. Weigend  
Korreferent: Prof. Dr. W. Klopper

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 2011



*für meine Eltern*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>13</b>
2.1	Die Hartree-Fock-Methode . . . . .	13
2.2	Die Dichtefunktionaltheorie . . . . .	15
2.3	Gradienten . . . . .	16
2.4	Relativistische Quantenmechanik . . . . .	18
2.4.1	Die Klein-Gordon-Gleichung . . . . .	18
2.4.2	Die Dirac-Gleichung . . . . .	19
2.4.3	Reduktion auf zwei Komponenten – Relativistische Korrekturen . . . . .	20
2.5	Spin-Bahn-Kopplung in Mehrelektronensystemen . . . . .	21
2.6	Reguläre Näherungen . . . . .	24
2.7	Das Douglas-Kroll-Hess-Verfahren . . . . .	25
2.8	Effektive Kernpotentiale . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Technische Grundlagen</b>	<b>31</b>
3.1	Basissätze . . . . .	31
3.2	Die RI-Näherung . . . . .	33
3.3	Integralabschätzungen und Dichtedifferenzalgorithmus . . . . .	33
3.4	Symmetrieausnutzung in quantenchemischen Berechnungen . . . . .	34
3.5	Direct Inversion of Iterative Subspace . . . . .	35
3.6	Diagonalisierungsfreie Algorithmen . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Implementierung in TURBOMOLE</b>	<b>39</b>
4.1	Gradienten . . . . .	39
4.2	Basissätze für zweikomponentige Rechnungen . . . . .	40
4.2.1	Vergleich von DF- und WB-ECPs am DFT-Basissatzlimit . . . . .	41
4.2.2	Beschreibung der segmentiert-kontrahierten Basissätze für DF-ECPs . . . . .	43
4.2.3	Test der Basissatzqualität . . . . .	46
4.3	Symmetrie . . . . .	52
4.3.1	Kramers-Symmetrie . . . . .	52
4.3.2	Punktgruppensymmetrie . . . . .	53
4.4	Der Hybridalgorithmus . . . . .	54
4.5	Rechenzeiten . . . . .	60
<b>5</b>	<b>Anwendungen</b>	<b>63</b>
5.1	Konkurrenz zwischen JT-Verzerrung und SO-Kopplung . . . . .	63

5.1.1	Strategie zum Auffinden von JT-SO-Fällen . . . . .	63
5.1.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	64
5.2	Kationische Bi-Cluster . . . . .	69
5.2.1	Experimenteller Aufbau und Messverfahren . . . . .	69
5.2.2	Strategie zum Auffinden der Grundzustandsstrukturen . . . . .	70
5.2.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	71
5.2.4	Stabilitäten . . . . .	78
5.2.5	Fragmentierungswege und -energien . . . . .	79
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>83</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>91</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Bei der quantenmechanischen Beschreibung chemischer Systeme müssen in der Praxis zahlreiche Näherungen gemacht werden: Zum einen wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung nur genähert erfasst, üblicherweise entweder über die Molekularfeldnäherung mit nachfolgenden aufwendigen Verbesserungen – oder alternativ über modellierte Austauschkorrelationspotentiale (Dichtefunktionaltheorie). Insbesondere im ersten Fall steigt der Bedarf an Rechenzeit mit der gewünschten Genauigkeit stark an. Zum anderen werden Wellenfunktionen meist nach endlichen Basissätzen entwickelt, wodurch ebenfalls Genauigkeitseinbußen entstehen. Auch hier erfordert höhere Genauigkeit höhere Rechenzeit. Wie mehrfach dargelegt<sup>[1]</sup>, sollten für die ökonomische Behandlung eines Problems die Fehler von Rechenmethode und Basis aufeinander abgestimmt sein.

Besonders für schwere Elemente tritt eine weitere Problematik auf. Hier werden relativistische Effekte wichtig, welche in der Vielteilchentheorie ebenfalls nur genähert berücksichtigt werden. Ohne größeren Zusatzaufwand lassen sich skalarrelativistische Effekte zum Beispiel mit effektiven Kernpotentialen gut beschreiben, ein höherer Aufwand ist für die Erfassung der Spin-Bahn-Kopplung nötig, da hier im Energieoperator Terme auftreten, die die Struktur der relevanten Gleichungen verkomplizieren. Neben der Qualität von Methode und Basis muss gerade bei schweren Elementen die Qualität des Energieoperators bezüglich der relativistischen Effekte in die Gesamtbalance einbezogen werden<sup>[2]</sup>. Verbesserungen von Rechenergebnissen in dieser „dritten Dimension“ auf ökonomische Weise zu erreichen ist wünschenswert.

Im Folgenden werden die für die Chemie relevanten relativistischen Effekte kurz beschrieben. Im Rahmen der speziellen Relativitätstheorie ist die Masse eines Körpers abhängig von dessen Geschwindigkeit:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}. \quad (1.1)$$

Dabei ist  $m$  die tatsächliche Masse des Körpers,  $v$  seine Geschwindigkeit und  $m_0$  seine *Ruhemasse*, also die Masse für  $v = 0$ , und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Im Rahmen des nichtrelativistischen Ansatzes gilt  $m = m_0$ , was mit einer unendlich großen Lichtgeschwindigkeit gleichzusetzen ist. Diese Näherung ist dann ausreichend genau, wenn sich der Körper langsam bewegt ( $v/c \ll 1$ ). Bei schweren Elementen bewegen sich die kernnahen Elektronen (beispielsweise die 1s-Elektronen) jedoch so schnell, dass  $v/c$  nicht mehr vernachlässigbar klein ist. Durch die resultierende Massezunahme verringert sich ihr mittlerer Abstand vom Kern stark, da  $r_B \propto 1/m$ . Dadurch kommt es zu einer Kontraktion der kernnahen s-Orbitale (und zu einer Absenkung der Orbitalenergien), da diese eine nicht verschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kern haben und dort

eine besonders hohe Geschwindigkeit aufweisen. Derselbe Effekt ist weniger ausgeprägt auch für Elektronen in p-Orbitalen zu beobachten. Durch die Kontraktion von s- und p-Orbitalen werden die Elektronen in Orbitalen höherer Nebenquantenzahl (d- und f-Orbitale) stärker von der Kernladung abgeschirmt, werden diffuser und liegen energetisch höher. Aufgrund der Orthogonalität der Orbitale pflanzen sich die relativistischen Effekte bis in die Valenzschale fort. So sinken die 6s-Orbitale bei Quecksilber energetisch stark ab und stehen für Wechselwirkungen mit anderen Quecksilberatomen nicht mehr zur Verfügung. Dadurch ist es bereits bei Raumtemperatur flüssig<sup>[3]</sup>. Bei Gold liegt durch die energetische Anhebung der 5d-Orbitale und die Kontraktion der 6s-Orbitale der d-s-Übergang im sichtbaren Bereich, so dass Gold gelb erscheint und nicht (wie Silber) farblos<sup>[4]</sup>.

Diese sogenannten skalarrelativistischen Effekte ändern die Struktur der Schrödingergleichung nicht. Die Lösungen sind wie im nichtrelativistischen Fall einkomponentige Wellenfunktionen. Außerdem tritt bei relativistischer Betrachtung zusätzlich Kopplung zwischen Bahndrehimpuls und Elektronenspin, die *Spin-Bahn-Kopplung*, auf. Dabei kommt es zu einer Aufspaltung der vormals entarteten p-, d-, f- und aller Orbitale größerer Nebenquantenzahl. Als Konsequenz sind bei schweren Elementen Verbindungen geringerer Oxidationsstufen stabiler als bei den entsprechenden leichteren Homologen. In Abbildung 1.1 ist der Einfluss der *skalarrelativistischen Effekte*, also aller relativistischen Effekte außer der Spin-Bahn-Kopplung, und der relativistischen Effekte als Ganzes gezeigt.

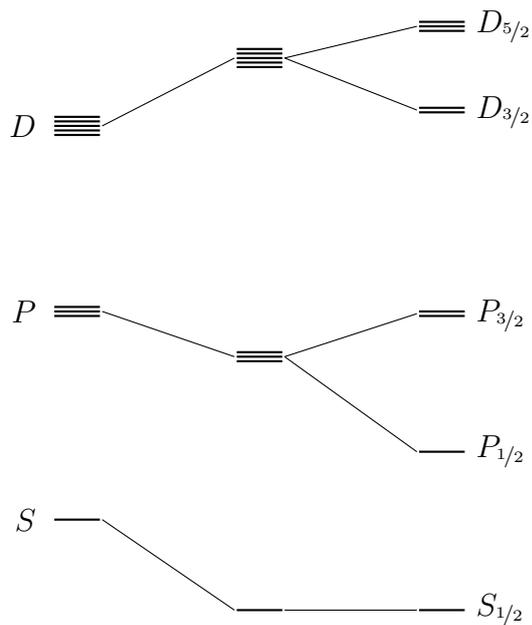


Abbildung 1.1: Einfluss von skalarrelativistischen Effekten und Spin-Bahn-Kopplung für wasserstoffähnliche Systeme auf die energetische Lage der Einteilchenwellenfunktionen: nichtrelativistische (links), skalarrelativistische (mitte) und relativistische (rechts) Energieniveaus.

Die Spin-Bahn-Kopplung führt dazu, dass sowohl Bahndrehimpuls als auch Spin keine „guten“ Quantenzahlen mehr sind, so dass die Einteilchenwellenfunktionen nicht länger Orbitale mit reinem  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Spin sind, sondern sogenannte Spinoren, die jeweils aus einem  $\alpha$ - und einem  $\beta$ -Teil bestehen. Dies macht einen mehrkomponentigen Ansatz nötig. Die Spin-Bahn-Kopplung faktorisiert formal wie die skalarrelativistischen Korrekturen mit  $1/c^2$ . Ihre Vernachlässigung lässt sich somit physikalisch nicht rechtfertigen, sondern ist auf die hohe Rechenzeit, die ein mehrkomponentiger Ansatz mit sich bringt, zurückzuführen. Beispielsweise wird die Dissoziationsenergie von  $I_2$  bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung stark überschätzt (2.13 eV) während bei ihrer Berücksichtigung der experimentell bestimmte Wert (1.56 eV<sup>[5]</sup>) gut reproduziert wird (1.58 eV)<sup>[6]</sup>.

Die hohe Rechenzeit bei mehrkomponentigen Ansätzen kann durch Reduktion des formal vierkomponentigen Ansatzes auf nur zwei Komponenten verringert werden, wodurch überhaupt erst größere Systeme relativistisch behandelbar sind. Seit kurzem<sup>[7]</sup> ist es in TURBOMOLE<sup>[8]</sup> möglich, neben den ska-

larrelativistischen Effekten auch Spin-Bahn-Kopplung mit Dichtefunktional- und Hartree-Fock-Methoden in selbstkonsistenter Weise zu berechnen. Aufgrund der oft geringen Stabilität der iterativen Prozedur und mäßiger Effizienz war der Nutzen vorerst gering. Des Weiteren waren Geometrieoptimierungen auf relativistischem Niveau nur numerisch und somit nur für sehr kleine Systeme möglich.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war die Implementierung der analytischen ersten Ableitungen, mit deren Hilfe Geometrieoptimierungen in effizienter Weise auch für größere Systeme auf zweikomponentigem Niveau durchführbar sind. Außerdem sollten die Energieberechnungen durch Implementierung von verschiedenen Beschleunigungsverfahren optimiert und stabilisiert werden, so dass das zweikomponentige Verfahren, abgesehen von der größeren Dimension des Problems, nahezu genauso effizient ist, stabil arbeitet und als Werkzeug zur Bearbeitung von Fragestellungen der Quantenchemie anwendbar ist, wie der einkomponentige, skalarrelativistische Ansatz.

Dementsprechend werden in Kapitel 2 die theoretischen und in Kapitel 3 die technischen Grundlagen erläutert, auf deren Basis die in Kapitel 4 beschriebenen Implementierungsarbeiten erfolgten. In Kapitel 5 werden zwei Anwendungen vorgestellt: Zum einen wird dieses „Werkzeug“ benutzt, um die Konkurrenz von Jahn-Teller-Effekt und Spin-Bahn-Kopplung bei der geometrischen Struktur von Clustern ausgewählter 5d- und 6p-Elemente zu untersuchen (Kapitel 5.1), zum anderen werden – in Zusammenarbeit mit Experimentatoren – Strukturen und Bauprinzipien von Bismutclustern ermittelt (Kapitel 5.2).



# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

Die näherungsweise Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

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

mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{Ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} \quad (2.2)$$

ist für die Behandlung von Systemen ohne Berücksichtigung relativistischer Effekte geeignet. Setzt man die Wellenfunktion als antisymmetrisiertes Hartreeprodukt von Einteilchenwellenfunktionen (Slaterdeterminante) an, so erhält man die Hartree-Fock(HF)-Gleichungen und nach Basissatzentwicklung die Roothaan-Hall-Gleichungen. In der HF-Theorie wechselwirkt ein Elektron mit dem gemittelten Feld aller anderen Elektronen. Sie berücksichtigt keine Elektronenkorrelation, also die Tatsache, dass sich Elektronen individuell abstoßen und somit die Position eines Elektrons von der tatsächlichen (und nicht der gemittelten) Position aller anderen abhängt.

In den folgenden Abschnitten wird nun zunächst die Hartree-Fock-Methode beschrieben, die als nichtrelativistische, korrelationsfreie Methode die Grundlage für höherwertige Theorien bildet, die besagte Effekte in die Berechnungen mit einbeziehen.

Anschließend wird auf Dichtefunktionalmethoden (DFT) eingegangen, die mittels numerisch zu integrierenden Funktionalen die Elektronenkorrelation berücksichtigen. Hierbei werden die verschiedenen Typen von Funktionalen und deren Anwendungsgebiete diskutiert.

Im darauf folgenden Abschnitt wird gezeigt, wie die erste Ableitung der Energie bezüglich der Kernkoordinaten zu berechnen ist. Dies liefert die Möglichkeit, die Grundzustandsgeometrie des zu untersuchenden Systems ausfindig zu machen.

Im Weiteren werden die Möglichkeiten der Einbeziehung relativistischer Effekte in Berechnungen von Molekülen mit schweren Atomen betrachtet, insbesondere die Notwendigkeit eines mehrkomponentigen Ansatzes für die Behandlung der Einflüsse von Spin-Bahn-Kopplung.

Zuletzt wird auf Verfahren eingegangen, mit denen man relativistische Effekte, insbesondere die Spin-Bahn-Kopplung, effizient in einer quantenchemischen Berechnung miteinbeziehen kann.

### 2.1 Die Hartree-Fock-Methode

Die Hartree-Fock-Methode stellt die Grundlage aller *ab-initio*-Methoden der Quantenchemie dar und ist somit von zentraler Bedeutung für alle Theorien. Da sie keine Korrelation be-

rücksichtigt, sind Ergebnisse, die man aus Rechnungen allein auf dieser Theorie basierend erhält, nicht mehr zeitgemäß und werden durch sogenannte post-Hartree-Fock-Verfahren (z. B. Coupled-Cluster oder störungstheoretische Methoden) verfeinert.

Der nichtrelativistische Hamiltonoperator zur Lösung der stationären elektronischen Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.3)$$

mit  $N$  Elektronen und  $K$  Kernen hat in atomaren Einheiten folgende Form:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^K \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.4)$$

Die Terme beschreiben (von links nach rechts) die kinetische Energie der Elektronen ( $\hat{T}$ ), die attraktive, elektrostatische Wechselwirkung von Atomkernen und Elektronen ( $\hat{V}_{Ne}$ ) sowie die Abstoßung der Elektronen untereinander ( $\hat{V}_{ee}$ ). Die ersten beiden Terme werden als Eielektronen-Hamiltonoperator  $\hat{h}^{(1)}$  zusammengefasst, da sie nur von der Position eines Elektrons abhängen. Als Ansatz für die Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r})$  wählt man das Hartreeprodukt  $\Psi_{HP}$ , ein Produkt von Eielektronenorbitalen  $\phi_i(\mathbf{r}_i)$

$$\Psi_{HP}(\{\mathbf{r}_i\}) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_i), \quad (2.5)$$

welches anschließend zu einer Slaterdeterminante antisymmetrisiert wird, so dass die Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r})$  das Pauli-Verbot erfüllt<sup>[9]</sup>:

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \phi_3(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \phi_3(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \phi_1(\mathbf{r}_3) & \phi_2(\mathbf{r}_3) & \phi_3(\mathbf{r}_3) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \phi_3(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.6)$$

Minimiert man den Energieerwartungswert  $\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$ , führt das zu folgender Differentialgleichung für die Einteilchenwellenfunktion  $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ :

$$\left[ \hat{h}^{(1)} + \sum_j \hat{J}_j - \sum_j \hat{K}_j \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i. \quad (2.7)$$

Dabei sind  $\phi_i$  (und später auch  $\phi_j$ ) besetzte Spinorbitale.  $\hat{J}$  und  $\hat{K}$  bezeichnen Coulomb- und Austauschoperator, die über ihren Erwartungswert wie folgt definiert sind:

$$\langle \phi_i | \hat{J}_j | \phi_i \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle \quad (2.8)$$

$$\langle \phi_i | \hat{K}_j | \phi_i \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i \rangle \quad (2.9)$$

mit

$$\langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_l \rangle = (\phi_i \phi_k | \phi_j \phi_l) = \iint \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_k(\mathbf{r}_1) \phi_l(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.10)$$

Typischerweise entwickelt man die Einteilchenwellenfunktionen, die sogenannten *Orbitale*, als Linearkombination von  $n_{\text{BF}}$  gegebenen *Basisfunktionen*  $\chi_\mu$  (*linear combination of atomic orbitals*, LCAO-Näherung):

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^{n_{\text{BF}}} C_{\mu i} \chi_\mu. \quad (2.11)$$

Dadurch erhält man die Fockmatrix  $\mathbf{F}$ , deren Elemente sich wie folgt errechnen:

$$F_{\mu\nu} = \underbrace{\langle \chi_\mu | \hat{h}^{(1)} | \chi_\nu \rangle}_{h_{\mu\nu}^{(1)}} + \underbrace{\sum_{\kappa\lambda} \frac{1}{2} D_{\kappa\lambda} (\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\lambda \chi_\kappa)}_{J_{\mu\nu}} - \underbrace{\sum_{\kappa\lambda} \frac{1}{2} D_{\kappa\lambda} (\chi_\mu \chi_\kappa | \chi_\lambda \chi_\nu)}_{K_{\mu\nu}} \quad (2.12)$$

$D_{\kappa\lambda}$  ist dabei ein Element der Dichtematrix  $\mathbf{D}$

$$D_{\kappa\lambda} = \sum_i n_i C_{\kappa i}^* C_{\lambda i} \quad (2.13)$$

wobei  $n_i$  die Besetzungszahl von  $\phi_i$  darstellt.

In Matrixschreibweise ergeben sich dann die zu lösenden *Roothaan-Hall-Gleichungen*

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}$$

mit  $\mathbf{S}$  als *Überlappungsmatrix*

$$S_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle. \quad (2.14)$$

Die Diagonalmatrix  $\boldsymbol{\varepsilon}$  enthält die Orbitalenergien. Da die Fockmatrix über die Dichtematrix von der Koeffizientenmatrix  $\mathbf{C}$  abhängt, siehe Gleichung (2.12), müssen die Roothaan-Hall-Gleichungen selbstkonsistent gelöst werden. Man spricht dabei vom *SCF-Verfahren* (SCF steht für „self-consistent field“).

Die Gesamtenergie  $E_0$  des Systems erhält man durch Bilden der Spur des Produkts aus Fockmatrix und Dichtematrix:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} D_{\nu\mu} (2h_{\mu\nu}^{(1)} + J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}). \quad (2.15)$$

## 2.2 Die Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie basiert, im Gegensatz zur HF-Theorie, auf der Elektronendichte des Systems und nicht auf dessen Wellenfunktion. Da aber vor allem die kinetische Energie der Elektronen sehr schwer nur mittels der Elektronendichte beschrieben werden kann, bietet es sich an, auch hier Orbitale (*Kohn-Sham-Orbitale*) einzuführen<sup>[10]</sup>. Dadurch wird der Übergang von der HF-Theorie, die in Abschnitt 2.1 erläutert wurde, zur Dichtefunktionaltheorie (DFT) formal sehr einfach. Der Hartree-Fock-Austauschoperator  $\hat{K}$  wird durch ein nur von der Elektronendichte  $\rho$  (und eventuell deren Ableitungen) abhängendem *Austausch-Korrelations-Funktional* ersetzt, die anderen Beiträge werden wie bei der HF-Methode berechnet. Die Gesamtenergie lautet dann:

$$E_0^{\text{DFT}} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} (2h_{\mu\nu}^{(1)} + J_{\mu\nu}) + E_{\text{XC}}[\rho] \quad (2.16)$$

Da  $E_{\text{XC}}$  nicht bekannt ist, besteht die Herausforderung der DFT darin, das Funktional möglichst genau zu approximieren. In den meisten Fällen wird die Energie zunächst in einen Austausch-term  $E_{\text{X}}$  und einen Korrelationsterm  $E_{\text{C}}$  zerlegt:

$$E_{\text{XC}} = E_{\text{X}} + E_{\text{C}}. \quad (2.17)$$

Für ein freies Elektronengas lässt sich die Austauschenergie  $E_{\text{X}}$  exakt herleiten<sup>[11]</sup>:

$$E_{\text{X}}^{\text{LDA}} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}. \quad (2.18)$$

Da dieser Ausdruck nur von der Dichte im Raum abhängt, spricht man hier von der *Lokalen-Dichte-Näherung* (LDA)<sup>[12,13]</sup>. Das Ergebnis ist umso genauer, je weniger die reale Ladungsdichte variiert. Für Leitungselektronen in einem Metall ist es folglich passabel, für einzelne Moleküle, wie sie in chemischen Fragestellungen vorkommen, allerdings selten ausreichend.

Eine Verbesserung der LDA-Ergebnisse kann durch zusätzliche Berücksichtigungen der Gradienten der Elektronendichte erzielt werden. Man spricht dann von GGA-Funktionalen (*generalized gradient approximation*). Dabei bleibt der LDA-Term aus Gleichung (2.18) als einziger physikalisch exakt herleitbarer Term immer erhalten.

Weitere Verbesserungen können durch die Hinzunahme von Termen erzielt werden, die zusätzlich zur ersten auch noch die zweiten Ableitungen der Dichte bezüglich des Raums beinhalten. Man spricht bei den zweiten Ableitungen auch häufig von der *Dichte der kinetischen Energie*. Funktionale, die die zweiten Ableitungen berücksichtigen, nennt man *meta-GGA-Funktionale*. Meta-GGA-Funktionale haben sich unter anderem bei der Berechnung von Metallclustern bewährt.<sup>[14]</sup>

Des Weiteren können sogenannte *Hybridfunktionale* verwendet werden. Dabei wird der Austausch innerhalb einer Iteration sowohl durch das Funktional, als auch gemäß der HF-Methode berechnet und in einem bestimmten Verhältnis gemischt. Die Anwendung solcher Funktionale ist in der Regel auf eine gewisse Klasse von Verbindungen beschränkt. So wird beispielsweise das Funktional B3-LYP<sup>[15]</sup> hauptsächlich für Hauptgruppenelemente der ersten und zweiten Periode verwendet und liefert für andere Verbindungen weniger zuverlässige Ergebnisse.

## 2.3 Gradienten

Die Energie und die Eigenschaften eines Systems können nur in Verbindung mit dessen korrekter Geometrie berechnet werden. Ausgehend von einer sinnvollen Startstruktur wird diese optimiert. Hierzu wird zunächst die Energie des Systems auf Basis der gegebenen Geometrie berechnet. Anschließend wird der Gradient der Energie bezüglich der Kernkoordinaten bestimmt und die Struktur entsprechend relaxiert. Dann beginnt man wieder von vorne (Energieberechnung). Dies wird solange wiederholt bis der Gradient verschwindet oder ausreichend klein ist. Für die Herleitung der analytischen Ableitungen auf HF-Niveau wird die Gesamtenergie

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} D_{\nu\mu} L_{\mu\nu} \quad (2.19)$$

mit

$$L_{\mu\nu} = 2h_{\mu\nu}^{(1)} + J_{\mu\nu} + K_{\mu\nu} \quad (2.20)$$

des Systems nach den  $K$  Kernkoordinaten  $\mathbf{R}_K = (R_x^{(K)}, R_y^{(K)}, R_z^{(K)})$  differenziert:

$$\frac{\partial E_0}{\partial \mathbf{R}_K} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \left( \frac{\partial D_{\nu\mu}}{\partial \mathbf{R}_K} L_{\mu\nu} + D_{\nu\mu} \frac{\partial L_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_K} \right). \quad (2.21)$$

Setzt man nun die Definition der Dichtematrix ein, so erhält man aus dem ersten Summanden unter Verwendung der Roothaan-Hall-Gleichungen

$$\begin{aligned} \sum_{\mu\nu} \frac{\partial D_{\nu\mu}}{\partial \mathbf{R}_K} L_{\mu\nu} &= \sum_{\mu\nu} \sum_i n_i \frac{\partial C_{\nu i}}{\partial \mathbf{R}_K} L_{\mu\nu} C_{\mu i}^* + \sum_{\mu\nu} \sum_i n_i \frac{\partial C_{\mu i}^*}{\partial \mathbf{R}_K} L_{\mu\nu} C_{\nu i} \\ &= \sum_i \varepsilon_i \sum_{\mu\nu} n_i \frac{\partial C_{\nu i}}{\partial \mathbf{R}_K} S_{\mu\nu} C_{\mu i}^* + \sum_i \varepsilon_i \sum_{\mu\nu} n_i \frac{\partial C_{\mu i}^*}{\partial \mathbf{R}_K} S_{\mu\nu} C_{\nu i}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Aus der Orthonormiertheit der Molekülorbitale

$$\sum_{\mu\nu} C_{\nu i} S_{\mu\nu} C_{\mu i}^* = \delta_{ij} \quad (2.23)$$

folgt nach Ableiten nach der Kernkoordinate  $\mathbf{R}_K$ , dass

$$\sum_{\mu\nu} \frac{\partial C_{\nu i}}{\partial \mathbf{R}_K} S_{\mu\nu} C_{\mu i}^* + \sum_{\mu\nu} \frac{\partial C_{\mu i}^*}{\partial \mathbf{R}_K} S_{\mu\nu} C_{\nu i} = - \sum_{\mu\nu} C_{\nu i} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_K} C_{\mu i}^*. \quad (2.24)$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gleichung (2.22) ein, so ergibt sich

$$\sum_{\mu\nu} \frac{\partial D_{\nu\mu}}{\partial \mathbf{R}_K} L_{\mu\nu} = - \sum_i \varepsilon_i \sum_{\mu\nu} n_i C_{\nu i} C_{\mu i}^* \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_K} \quad (2.25)$$

und für die gesuchte Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten

$$\frac{\partial E_0}{\partial \mathbf{R}_K} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \left( -D_{\nu\mu}^{(\varepsilon)} \frac{\partial S_{\nu\mu}}{\partial \mathbf{R}_K} + D_{\nu\mu} \frac{\partial L_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}_K} \right), \quad (2.26)$$

wobei

$$D_{\nu\mu}^{(\varepsilon)} = \sum_i \varepsilon_i \sum_{\mu\nu} n_i C_{\nu i} C_{\mu i}^* \quad (2.27)$$

die *energiegewichtete Dichtematrix* darstellt.

Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie sind nur kleine Änderungen nötig, die aus dem Austauschkorrelationsfunktional resultieren:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_0^{\text{DFT}}}{\partial \mathbf{R}_K} &= \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \left( -D_{\nu\mu}^{(\varepsilon)} \frac{\partial S_{\nu\mu}}{\partial \mathbf{R}_K} + D_{\nu\mu} \frac{\partial L_{\mu\nu}^{\text{non-DFT}}}{\partial \mathbf{R}_K} \right) \\ &+ \sum_{\mu\nu} D_{\nu\mu} \left( \left\langle \frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{R}_K} \middle| V_{XC} \middle| \nu \right\rangle + \left\langle \mu \middle| V_{XC} \middle| \frac{\partial \nu}{\partial \mathbf{R}_K} \right\rangle \right). \end{aligned} \quad (2.28)$$

Dabei besteht  $L_{\mu\nu}^{\text{non-DFT}}$  aus dem doppelten Erwartungswert des Einelektronenoperators  $\hat{h}^{(1)}$ , des Coulomboperators  $\hat{J}$  und, im Falle eines Hybridfunktionals, des skalierten Austauschoperators  $\hat{K}$ .

## 2.4 Relativistische Quantenmechanik

### 2.4.1 Die Klein-Gordon-Gleichung

Bei der Schrödingergleichung handelt es sich um eine Gleichung, die relativistische Effekte nicht berücksichtigt, also Effekte, die daraus resultieren, dass die Lichtgeschwindigkeit endlich und in allen Inertialsystemen gleich groß ist. Möchte man von einem Inertialsystem unter Berücksichtigung dieser Tatsache in ein anderes wechseln, so führt man eine *Lorentztransformation* durch:

$$\mathbf{r}' = \frac{\mathbf{r} - \mathbf{v}t}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad (2.29)$$

$$t' = \frac{t - \frac{\mathbf{v}}{c^2} \mathbf{r}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (2.30)$$

Dabei sind  $\mathbf{r}$  bzw.  $\mathbf{r}'$  die kartesischen Koordinaten des alten bzw. neuen Bezugssystems und  $t$  bzw.  $t'$  die entsprechenden Zeitkoordinaten.

Aus diesen Zusammenhängen ist die Kopplung zwischen Zeit und Raum zur sogenannten *Raumzeit* erkennbar. Nur Gleichungen, die unter einer Lorentztransformation invariant sind, das heißt sich nicht verändern, erfüllen die Forderungen der speziellen Relativitätstheorie. Die Schrödingergleichung ist nicht relativistisch invariant. Dies ist schon daran zu erkennen, dass Zeit- und Ortsableitungen in unterschiedlichen Ordnungen auftreten.

Zur Herleitung einer lorentzinvarianten Gleichung bedient man sich zunächst des Ausdrucks für die relativistische Energie aus der klassischen Physik

$$E = \sqrt{c^2 \mathbf{p}^2 + m_0^2 c^4} \quad (2.31)$$

und setzt die quantenmechanischen Definitionen für den Impulsoperator  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  ein:

$$E = \sqrt{-c^2 \hbar^2 \Delta + m_0^2 c^4}. \quad (2.32)$$

Ersetzt man den Energieoperator aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung für ein freies Teilchen durch den aus Gleichung (2.32), erhält man nach Quadrieren die *Klein-Gordon-Gleichung*

$$(-c^2 \hbar^2 \Delta + m_0^2 c^4) \Psi(\mathbf{r}, t) = -\hbar^2 \frac{\partial^2 \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2}. \quad (2.33)$$

Zwar ist bei dieser Gleichung die Invarianz bzgl. einer Lorentztransformation gegeben, allerdings erhält man nach Abseparieren der Zeit (analog zur zeitabhängigen/zeitunabhängigen Schrödingergleichung) das Quadrat der Energie. Daraus resultiert ein Energiespektrum, welches nicht nach unten beschränkt ist, da

$$E = \pm \sqrt{c^2 \mathbf{p}^2 + m_0^2 c^4}. \quad (2.34)$$

Nur die Zustände mit  $E = +\sqrt{c^2 \mathbf{p}^2 + m_0^2 c^4}$  sind für die Quantenchemie von Interesse. Zudem müssen erstere für ein variationell stabiles Verfahren absepariert werden.

### 2.4.2 Die Dirac-Gleichung

Zur Lösung dieses Problems linearisiert man zunächst den Ausdruck in Gleichung (2.32) und erhält folgenden Ausdruck

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = (c\boldsymbol{\alpha}\mathbf{p} + \beta m_0 c^2) \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (2.35)$$

bei dem  $\boldsymbol{\alpha}$  und  $\beta$  zunächst zu bestimmen sind. Dazu quadriert man Gleichung (2.35) und vergleicht mit Gleichung (2.32):

$$c^2 \mathbf{p}^2 + m_0^2 c^4 = c^2 \boldsymbol{\alpha}\mathbf{p}\boldsymbol{\alpha}\mathbf{p} + \beta^2 m_0^2 c^4 + m_0 c^3 \boldsymbol{\alpha}\mathbf{p}\beta + m_0 c^3 \beta \boldsymbol{\alpha}\mathbf{p}. \quad (2.36)$$

Da  $\boldsymbol{\alpha}$  und  $\beta$  von den Raumkoordinaten unabhängig sein sollen, kommutieren sie mit dem Impulsoperator und man erhält den Ausdruck

$$c^2 \mathbf{p}^2 + m_0^2 c^4 = c^2 \sum_{ij} \alpha_i p_i \alpha_j p_j + \beta^2 m_0^2 c^4 + m_0 c^3 [\boldsymbol{\alpha}, \beta]_+ \mathbf{p}, \quad (2.37)$$

aus dem durch Vergleich der Koeffizienten folgende Bedingungen für  $\boldsymbol{\alpha}$  und  $\beta$  resultieren:

$$[\alpha_i, \alpha_j]_+ = 2 \cdot \mathbf{1} \delta_{ij}, \quad (2.38)$$

$$\beta^2 = \mathbf{1}, \quad (2.39)$$

$$[\boldsymbol{\alpha}, \beta]_+ = \mathbf{0}. \quad (2.40)$$

Für die Spur der Matrix  $\alpha_i$  gilt

$$\text{Tr}(\alpha_i) = \text{Tr}(\alpha_i \beta^2) = -\text{Tr}(\beta \alpha_i \beta) = -\text{Tr}(\beta^2 \alpha_i) = -\text{Tr}(\alpha_i) = 0. \quad (2.41)$$

Die Eigenwerte von  $\alpha_i$  sind  $\pm 1$ , da  $\alpha_i^2 = \mathbf{1}$  (siehe Gleichung (2.38)). Die Matrizen  $\alpha_i$  und  $\beta$  müssen  $n \times n$ -Matrizen ( $n = 0, 2, 4, 6, \dots$ ) sein, um sowohl Gleichung (2.38), als auch Gleichung (2.41) zu erfüllen. Im zweidimensionalen Fall erfüllen beispielsweise die *Paulimatrizen*

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

die geforderten Eigenschaften. Die *Ruheenergiematrix*  $\beta$  kann aber nicht durch eine weitere  $2 \times 2$ -Matrix dargestellt werden, da der Raum zu klein ist, um Gleichung (2.40) zu erfüllen. Erst im vierdimensionalen Raum ist eine Darstellung von  $\boldsymbol{\alpha}$  und  $\beta$  möglich:

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \alpha_i = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma}_i \\ \boldsymbol{\sigma}_i & \mathbf{0} \end{pmatrix}, \quad i = x, y, z. \quad (2.43)$$

Setzt man diese Matrizen in den linearisierten Ausdruck von Gleichung (2.35) ein, so ergibt sich die *Dirac-Gleichung* für ein freies Teilchen

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}_D \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.44)$$

mit dem Diracoperator  $\hat{H}_D$

$$\hat{H}_D = -i\hbar c\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{\nabla} + \beta m_0 c^2 = \begin{pmatrix} m_0 c^2 \mathbf{1} & -i\hbar c\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nabla} \\ -i\hbar c\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nabla} & -m_0 c^2 \mathbf{1} \end{pmatrix}. \quad (2.45)$$

Subtrahiert man vom Energieoperator  $\hat{H}_D$  die *Ruheenergie*  $E_{\text{Ruhe}} = m_0 c^2$ , kann man die erhaltenen Ergebnisse besser mit denen der nichtrelativistischen Theorie vergleichen (dort gilt  $E_{\text{Ruhe}} = 0$ ). Befindet sich das Elektron zusätzlich in der Umgebung von Atomkernen, so muss der Operator  $\hat{H}_D$  um das Potential  $V(\mathbf{r})$  erweitert werden. Man erhält dann

$$\hat{H}'_D = \begin{pmatrix} V(\mathbf{r}) & -i\hbar c\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nabla} \\ -i\hbar c\boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{\nabla} & V(\mathbf{r}) - 2m_0 c^2 \mathbf{1} \end{pmatrix}. \quad (2.46)$$

Bei der Dirac-Gleichung handelt es sich also um ein System von vier gekoppelten Differentialgleichungen. Die Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}, t)$

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_2(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_3(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_4(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

ist somit vierkomponentig und komplex. Die entsprechenden Einteilchenwellenfunktionen  $\Psi^{(i)}$  gemäß des LCAO-Ansatzes werden *Spinoren* genannt und stellen das Analogon zu den einkomponentigen Orbitalen der nichtrelativistischen bzw. skalarrelativistischen Theorie dar.

### 2.4.3 Reduktion auf zwei Komponenten – Relativistische Korrekturen

Für größere Systeme ist eine vierkomponentige Theorie aufgrund hoher Rechenzeiten nicht attraktiv. Deshalb reduziert man die vierkomponentige Eigenwertgleichung zu einer zweikomponentigen. Auf diese Weise kann man auch die unerwünschten Zustände mit negativer Energie (*positronische Zustände*) abseparieren.

Der Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  lässt sich formal in zwei zweikomponentige Anteile aufteilen:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_2(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_3(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_4(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\phi}(\mathbf{r}, t) \\ \boldsymbol{\chi}(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}. \quad (2.48)$$

Nach Abseparieren der Zeit ergibt sich aus Gleichung (2.44), dass

$$\begin{pmatrix} V(\mathbf{r}) & c\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p} \\ c\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p} & V(\mathbf{r}) - 2m_0 c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{\phi}(\mathbf{r}) \\ \boldsymbol{\chi}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \boldsymbol{\phi}(\mathbf{r}) \\ \boldsymbol{\chi}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (2.49)$$

Aus den zwei Teilgleichungen dieses Eigenwertproblems kann man die *kleine Komponente*  $\boldsymbol{\chi}(\mathbf{r})$ ,

$$\boldsymbol{\chi}(\mathbf{r}) = \left( \frac{1}{1 + \frac{E - V(\mathbf{r})}{2m_0 c^2}} \right) \frac{\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}}{2m_0 c} \boldsymbol{\phi}(\mathbf{r}) = X \boldsymbol{\phi}(\mathbf{r}), \quad (2.50)$$

eliminieren und erhält die gewünschte zweikomponentige Matrixeigenwertgleichung

$$\hat{H}_{2c} \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{r}) \\ \phi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \left[ \frac{1}{2m_0} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{p} \left( \frac{1}{1 + \frac{E-V(\mathbf{r})}{2m_0 c^2}} \right) \boldsymbol{\sigma} \mathbf{p} + V(\mathbf{r}) \right] \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{r}) \\ \phi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{r}) \\ \phi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (2.51)$$

Entwickelt man den Ausdruck innerhalb der Klammer bis zur ersten Ordnung in  $\frac{E}{m_0 c^2}$ , löst iterativ und renormiert, erhält man die Pauligleichung

$$\underbrace{\left[ \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) - \frac{\mathbf{p}^4}{8m_0^3 c^2} + \frac{\boldsymbol{\sigma}}{4m_0^2 c^2} (\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}) + \frac{\Delta V(\mathbf{r})}{8m_0^2 c^2} \right]}_{\hat{H}_P} \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{r}) \\ \phi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{r}) \\ \phi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (2.52)$$

Die beiden ersten Summanden stellen den nichtrelativistischen Hamiltonoperator dar, die restlichen drei die relativistischen Korrekturen.

Dabei ist

$$\hat{H}_{\Delta T} = -\frac{\mathbf{p}^4}{8m_0^3 c^2} \quad (2.53)$$

die *relativistische Massenkorrektur*, also die Differenz zwischen nichtrelativistischer und relativistischer kinetischer Energie, die auch die zunehmende Teilchenmasse mit steigender Geschwindigkeit beinhaltet.

Der zweite Korrekturterm wird als *Spin-Bahn-Kopplung* bezeichnet und beschreibt die Kopplung zwischen Bahndrehimpuls und Spindrehimpuls des Elektrons. Für Zentralpotentiale der Form  $V(\mathbf{r}) = -Z/r$  gilt

$$\hat{H}_{SO} = \frac{\boldsymbol{\sigma}}{4m_0^2 c^2} (\nabla V(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}) = \frac{Z}{2m_0^2 c^2 r^3} (\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}). \quad (2.54)$$

Dabei ist  $\mathbf{S} = 1/2 \boldsymbol{\sigma}$  und  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$

Zuletzt kann der *Darwinterm*

$$\hat{H}_D = \frac{\Delta V(\mathbf{r})}{8m_0^2 c^2} \quad (2.55)$$

mit der Zitterbewegung des Elektrons<sup>[16]</sup> in Verbindung gebracht werden, die aus einer Interferenz von elektronischen und positronischen Zuständen herrührt.

## 2.5 Erfassung der Spin-Bahn-Kopplung in Mehrelektronensystemen

Bisher wurden lediglich Einteilchensysteme betrachtet, die ein Potential von einem oder mehreren Kernen erfuhren. Für chemisch relevante Mehrelektronensysteme müssen zusätzlich die interelektronischen Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Neben den bereits aus der nichtrelativistischen Theorie bekannten Coulomb- und Austauschoperatoren  $\hat{J}$  und  $\hat{K}$  kommt im relativistischen Fall noch die sogenannte Breitwechselwirkung  $\hat{B}$  als Zweielektronenterm hinzu<sup>[17]</sup>:

$$\hat{B} = \sum_{k \neq l} \left( \frac{\boldsymbol{\alpha}_k \boldsymbol{\alpha}_l}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|} - \frac{1}{2} (\boldsymbol{\alpha}_k \nabla_k) (\boldsymbol{\alpha}_l \nabla_l) |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l| \right). \quad (2.56)$$

Nach Reduktion auf zwei Komponenten, wie oben beschrieben, resultiert neben dem Einteilchen-Spin-Bahn-Operator aus Gleichung (2.54) noch der Zweiteilchen-Spin-Bahn-Operator

$$\hat{h}_{\text{SO}}^{(2)} = -\frac{1}{2m_0c^2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{\mathbf{l}_{ij}(\mathbf{s}_i + 2\mathbf{s}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^3}, \quad (2.57)$$

wobei  $\mathbf{l}_{ij} = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \times \mathbf{p}_i$ . Durch eine Foldy-Wouthuysen-Transformation<sup>[18]</sup> für ein freies Teilchen und die Molekularfeldnäherung<sup>[19]</sup> lässt sich ein variationell stabiler und effektiver Einteilchen-Spin-Bahn-Operator erzeugen.

Eine Variante zur Berücksichtigung der relativistischen Effekte, inklusive der Spin-Bahn-Kopplung, sind effektive Kernpotentiale (siehe Kapitel 2.8). Hierbei werden die skalarrelativistischen Effekte auf den Eielektronenteil der Fockmatrix addiert ohne dabei Einfluss auf die Dimensionen der Matrizen zu haben. Für die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung werden die Integrale der Basisfunktionen über die kartesischen Anteile des Drehimpulsoperators  $\mathbf{L}$  berechnet und anschließend mit der zugehörigen Paulimatrix multipliziert. Der daraus resultierende zweikomponentige Fockoperator lautet dann

$$\hat{\mathbf{F}} = \begin{pmatrix} \hat{h}^{(0)} + \hat{h}_{\text{SO}}^{(z)} & \hat{h}_{\text{SO}}^{(x)} - i\hat{h}_{\text{SO}}^{(y)} \\ \hat{h}_{\text{SO}}^{(x)} + i\hat{h}_{\text{SO}}^{(y)} & \hat{h}^{(0)} - \hat{h}_{\text{SO}}^{(z)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \hat{J} - \hat{K}^{(\alpha\alpha)} & -\hat{K}^{(\alpha\beta)} \\ -\hat{K}^{(\beta\alpha)} & \hat{J} - \hat{K}^{(\beta\beta)} \end{pmatrix}, \quad (2.58)$$

wobei sich  $\hat{h}^{(0)}$  aus dem Einteilchen-Hamiltonoperator  $\hat{h}^{(1)}$  und den skalarrelativistischen Korrekturen zusammensetzt.  $\hat{h}_{\text{SO}}^{(i)}$  ( $i = x, y, z$ ) sind die Komponenten des Spin-Bahn-Operators. Die Dichtematrix  $\mathbf{D}$  wird analog zu Gleichung (2.13) berechnet,

$$\mathbf{D} = \mathbf{C}\mathbf{N}\mathbf{C}^\dagger = \begin{pmatrix} \mathbf{D}^{(\alpha\alpha)} & \mathbf{D}^{(\alpha\beta)} \\ \mathbf{D}^{(\beta\alpha)} & \mathbf{D}^{(\beta\beta)} \end{pmatrix}, \quad (2.59)$$

wobei  $\mathbf{C}$  hier die Koeffizientenmatrix der zweikomponentigen Spinoren darstellt und  $\mathbf{N}$  die Besetzungszahlmatrix, d. h. eine Diagonalmatrix mit den Besetzungszahlen der entsprechend in  $\mathbf{C}$  spezifizierten Spinoren.

Die Matrizen  $\mathbf{D}^{(\sigma\sigma')}$  ( $\sigma = \alpha, \beta$ ) lassen sich aus den  $2n_{\text{BF}}$  Spinorkoeffizienten  $c_{\nu i}^\sigma$  gemäß Gleichung (2.59) wie folgt berechnen:

$$\text{Re}(D_{\mu\nu}^{(\sigma\sigma')}) = \sum_{i=1}^{2n_{\text{BF}}} n_i \left[ \text{Re}(c_{\mu i}^\sigma) \text{Re}(c_{\nu i}^{\sigma'}) + \text{Im}(c_{\mu i}^\sigma) \text{Im}(c_{\nu i}^{\sigma'}) \right], \quad (2.60)$$

$$\text{Im}(D_{\mu\nu}^{(\sigma\sigma')}) = \sum_{i=1}^{2n_{\text{BF}}} n_i \left[ \text{Re}(c_{\mu i}^\sigma) \text{Im}(c_{\nu i}^{\sigma'}) + \text{Im}(c_{\mu i}^\sigma) \text{Re}(c_{\nu i}^{\sigma'}) \right]. \quad (2.61)$$

Der Austausch-Korrelations-Anteil  $\mathbf{X}$  der Fockmatrix lautet im Falle eines geschlossenschaligen Moleküls (restricted Kohn Sham, RKS) im einkomponentigen Fall

$$X_{\mu\nu} = \int \chi_\mu(\mathbf{r}) V_{\text{XC}}[\rho_0(\mathbf{r})] \chi_\nu(\mathbf{r}) \mathbf{d}\mathbf{r}, \quad (2.62)$$

wobei  $V_{\text{XC}}[\rho_0(\mathbf{r})]$  das Austauschkorrelationspotential, also die Ableitung des Austauschkorrelationsfunktionals  $F_{\text{XC}}$ , nach der Gesamtdichte  $\rho_0$ , darstellt:

$$V_{\text{XC}}[\rho_0(\mathbf{r})] = \frac{\delta F_{\text{XC}}[\rho_0(\mathbf{r})]}{\delta \rho_0(\mathbf{r})} \quad (2.63)$$

mit

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} \chi_\mu(\mathbf{r}) [\mathbf{m}_0]_{\mu\nu} \chi_\nu(\mathbf{r}) \quad (2.64)$$

und der Gesamtdichtematrix

$$\mathbf{m}_0 = \mathbf{D}^{(\alpha\alpha)} + \mathbf{D}^{(\beta\beta)}. \quad (2.65)$$

Im offenschaligen Fall (unrestricted Kohn Sham, UKS) muss zusätzlich noch die Spindichtematrix

$$\mathbf{m}_z = \mathbf{D}^{(\alpha\alpha)} - \mathbf{D}^{(\beta\beta)} \quad (2.66)$$

berücksichtigt werden, was neben  $\rho_0$  noch zu  $\rho_z$  führt. Gleichung (2.63) muss dadurch sowohl mit  $\rho_+ = \frac{1}{2}(\rho_0 + \rho_z)$ , als auch mit  $\rho_- = \frac{1}{2}(\rho_0 - \rho_z)$  gelöst werden, was  $V_{\text{XC}}[\rho_+(\mathbf{r})]$  und  $V_{\text{XC}}[\rho_-(\mathbf{r})]$  ergibt. Auf Basis von Gesamt- und Spindichte lautet das Ergebnis

$$V_{\text{XC}}[\rho_0(\mathbf{r})] = V_{\text{XC}}[\rho_+(\mathbf{r})] + V_{\text{XC}}[\rho_-(\mathbf{r})], \quad (2.67)$$

$$V_{\text{XC}}[\rho_z(\mathbf{r})] = V_{\text{XC}}[\rho_+(\mathbf{r})] - V_{\text{XC}}[\rho_-(\mathbf{r})]. \quad (2.68)$$

Im zweikomponentigen Fall (generalized Kohn Sham, GKS), unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung, existieren neben der Gesamtdichtematrix  $\mathbf{m}_0$  drei Komponenten der Spindichte  $\mathbf{m}_i$  ( $i = x, y, z$ ).  $\mathbf{m}_0$  wird dabei durch Bilden der Spur der Supermatrix aus Gleichung (2.59) erzeugt, die Spindichtematrizen durch Bilden der Spur des Produkts mit der entsprechenden Paulimatrix:

$$\mathbf{m}_0 = \text{Re}(\mathbf{D}^{\alpha\alpha}) + \text{Re}(\mathbf{D}^{\beta\beta}), \quad (2.69)$$

$$\mathbf{m}_x = \text{Re}(\mathbf{D}^{\beta\alpha}) + \text{Re}(\mathbf{D}^{\alpha\beta}), \quad (2.70)$$

$$\mathbf{m}_y = -\text{Im}(\mathbf{D}^{\beta\alpha}) + \text{Im}(\mathbf{D}^{\alpha\beta}), \quad (2.71)$$

$$\mathbf{m}_z = \text{Re}(\mathbf{D}^{\alpha\alpha}) - \text{Re}(\mathbf{D}^{\beta\beta}). \quad (2.72)$$

Die resultierenden Dichten  $\rho_i$  werden analog zu Gleichung (2.64) erzeugt. Die Erweiterung der Funktionalauswertung auf den zweikomponentigen Formalismus erfolgt, ausgehend vom einkomponentigen UKS, durch den Austausch von  $\rho_z$  durch  $\rho_{\text{abs}}$ :

$$\rho_{\text{abs}} = \sqrt{\rho_x^2 + \rho_y^2 + \rho_z^2}. \quad (2.73)$$

Die entsprechenden  $V_{\text{XC}}[\rho_+(\mathbf{r})]$  und  $V_{\text{XC}}[\rho_-(\mathbf{r})]$  werden mittels

$$V_{\text{XC}}[\rho_0(\mathbf{r})] = V_{\text{XC}}[\rho_+(\mathbf{r})] + V_{\text{XC}}[\rho_-(\mathbf{r})], \quad (2.74)$$

$$V_{\text{XC}}[\rho_i(\mathbf{r})] = \frac{\rho_i}{\rho_{\text{abs}}} (V_{\text{XC}}[\rho_+(\mathbf{r})] - V_{\text{XC}}[\rho_-(\mathbf{r})]) \quad (2.75)$$

wieder in die Basis von Gesamt- und Spindichten umgewandelt.

## 2.6 Reguläre Näherungen

Neben der direkten Lösung der vierkomponentigen Dirac-Gleichung beziehungsweise des zwei-komponentigen Pendants, der Pauli-Gleichung (2.52), gibt es noch weitere Möglichkeiten die Spin-Bahn-Kopplung in quantenchemischen Berechnungen zu berücksichtigen. Einige davon werden in diesem und den folgenden Abschnitten kurz erläutert.

Die Pauli-Gleichung (2.52) wird aus Gleichung (2.51) durch Normierung und Entwicklung des in runden Klammern gesetzten Ausdrucks bis zu ersten Ordnung

$$\frac{1}{1 + \frac{E-V(\mathbf{r})}{2m_0c^2}} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left( \frac{E-V(\mathbf{r})}{2m_0c^2} \right)^n \approx 1 - \left( \frac{E-V(\mathbf{r})}{2m_0c^2} \right) \quad (2.76)$$

erhalten. Eine Renormierung ist aufgrund der Reduktion der vierkomponentigen Diracgleichung auf zwei Komponenten nötig. Während die vierkomponentige Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r})$  normiert ist, ist es die große Komponente  $\phi(\mathbf{r})$  allein nicht. Um dies zu beheben, wird ein Normierungsoperator  $\hat{O}_N$  eingeführt, der aus der Norm der vierkomponentigen Wellenfunktion hergeleitet werden kann:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \phi | \phi \rangle + \langle \chi | \chi \rangle = \int \phi^\dagger \phi + (X\phi)^\dagger X\phi \, d\mathbf{r} = \int \phi^\dagger (1 + X^\dagger X) \phi \, d\mathbf{r} = 1, \quad (2.77)$$

wobei  $X$  aus der Eliminierung der kleinen Komponente  $\chi(\mathbf{r})$  erhalten wurde (siehe Gleichung (2.50)). Den Paulioperator  $\hat{H}_P$  aus Gleichung (2.52) erhält man somit durch

$$\hat{H}_P = \hat{O}_N \hat{H}_{2c} \hat{O}_N^{-1} = \sqrt{1 + X^\dagger X} (c\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p} X + V(\mathbf{r})) \frac{1}{\sqrt{1 + X^\dagger X}}. \quad (2.78)$$

Neben der Entwicklung aus Gleichung (2.76) muss auch der Normierungsoperator

$$\hat{O}_N = \sqrt{1 + X^\dagger X} \quad (2.79)$$

bis zur ersten Ordnung entwickelt werden:

$$\begin{aligned} \hat{O}_N &= \sqrt{1 + \frac{1}{1 + \frac{E-V}{2m_0c^2}} \frac{\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p}}{2m_0c} \frac{\boldsymbol{\sigma} \mathbf{p}}{2m_0c} \frac{1}{1 + \frac{E-V}{2m_0c^2}}} \\ &\approx \sqrt{1 + \left(1 - \frac{E-V(\mathbf{r})}{2m_0c^2}\right) \frac{\mathbf{p}^2}{4m_0^2c^2} \left(1 - \frac{E-V(\mathbf{r})}{2m_0c^2}\right)} \\ &\approx \sqrt{1 + \frac{\mathbf{p}^2}{4m_0^2c^2}} \\ &\approx 1 + \frac{\mathbf{p}^2}{8m_0^2c^2} \end{aligned} \quad (2.80)$$

Diese Entwicklung ist nur gerechtfertigt, wenn  $\frac{|\mathbf{p}|}{m_0c} < 1$ , also der Impuls des Teilchens nicht zu groß ist. Coulombartige Potentiale ( $V(\mathbf{r}) \propto -1/r$ ) sind aber in Kernnähe so stark negativ, dass es immer Bereiche gibt, an denen der Impuls  $\mathbf{p} > m_0c$  ist und die oben gezeigte Entwicklung in diesen Bereichen nicht mehr sinnvoll ist.

Eine mögliche Variante dieses Problem zu umgehen, liegt in einer anderen, physikalisch sinnvolleren Entwicklung. Hierzu wird der Ausdruck aus Gleichung (2.76) umgeschrieben und anschließend nach  $\frac{E}{2m_0c^2 - V(\mathbf{r})}$  entwickelt, was auch für den Coulomb-Operator in Kernnähe gerechtfertigt ist, da

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{E}{2m_0c^2 - V(\mathbf{r})} = \frac{E}{2m_0c - \underbrace{\lim_{r \rightarrow 0} V(\mathbf{r})}_{=-\infty}} = 0. \quad (2.81)$$

Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{1}{1 + \frac{E - V(\mathbf{r})}{2m_0c^2}} &= \frac{2m_0c^2}{2m_0c^2 - V(\mathbf{r})} \cdot \frac{1}{1 + \frac{E}{2m_0c^2 - V(\mathbf{r})}} \\ &\approx \frac{c^2}{2m_0c^2 - V(\mathbf{r})} - \frac{c^2}{2m_0c^2 - V(\mathbf{r})} \cdot \frac{E}{2m_0c^2 - V(\mathbf{r})}. \end{aligned} \quad (2.82)$$

Der Operator nullter Ordnung, der *ZORA-Hamiltonoperator* (ZORA steht für „zeroth order regular approximation“), lautet nach Einsetzen des ersten Summanden aus Gleichung (2.82) in Gleichung (2.51)<sup>[20]</sup>

$$\hat{H}_{\text{ZORA}} = V(\mathbf{r}) + \boldsymbol{\sigma} \mathbf{p} \frac{c^2}{2m_0c^2 - V(\mathbf{r})} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{p}. \quad (2.83)$$

Der Operator nullter Ordnung enthält bereits relativistische Effekte, die mit dem bisherigen Ansatz aus Gleichung (2.76) erst in erster Ordnung beitragen (im Paulioperator). Im Rahmen der Kohn-Sham-DFT besteht  $V(\mathbf{r})$  aus der Summe des attraktiven Kernpotentials  $V_{\text{Ne}}$ , des Coulombpotentials  $J$  und des entsprechenden Austausch-Korrelations-Potentials  $V_{\text{XC}}$ . Analog lässt sich der Ausdruck zu höheren Ordnungen in  $\frac{E}{2m_0c^2 - V(\mathbf{r})}$  entwickeln. Für eine Entwicklung bis zur ersten Ordnung lautet der *FORA-Operator* („first order regular approximation“) nach Normierung:

$$\hat{H}_{\text{FORA}} = \hat{H}_{\text{ZORA}} - \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{p} \frac{c^2}{(2m_0c^2 - V(\mathbf{r}))^2} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{p} \hat{H}_{\text{ZORA}} - \frac{1}{2} \hat{H}_{\text{ZORA}} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{p} \frac{c^2}{(2m_0c^2 - V(\mathbf{r}))^2} \boldsymbol{\sigma} \mathbf{p}. \quad (2.84)$$

Prinzipiell lässt sich jede beliebige Ordnung aus  $\hat{H}_{\text{ZORA}}$  erzeugen, indem man den Normierungsoperator  $\hat{O}_N$  bis zur jeweiligen Ordnung entwickelt. Man spricht, bei einer vollständigen Entwicklung von IORA (infinite order regular approximation)<sup>[21]</sup>, bei welcher alle relativistischen Effekte bis zur Ordnung  $1/c^2$  korrekt beschrieben werden. Allerdings tritt bei Ordnungen größer Null das Problem auf, dass das Eigenwertspektrum, wie beim Paulioperator, nicht nach unten beschränkt ist.

## 2.7 Das Douglas-Kroll-Hess-Verfahren

Im Gegensatz zu den in Abschnitt 2.6 beschriebenen regulären Näherungen, welche die kleine Komponente aufgrund ihrer Größe eliminieren ( $\chi(\mathbf{r}) \propto 1/c$ ), basiert das Douglas-Kroll-Hess-Verfahren (DKH) auf einer Blockdiagonalisierung des Diracoperators  $\hat{H}_{\text{D}}$  aus Gleichung (2.45). Dies erfolgt durch eine unitäre Transformation<sup>[22]</sup>. Dabei entsteht ein kleinerer Block  $\hat{h}_-$ , der die gewünschten elektronischen Zustände repräsentiert, sowie ein größerer Block  $\hat{h}_+$ , der die positronischen Zustände darstellt und somit nicht berechnet werden muss. Der Unterschied in

der Größe der beiden Blöcke entsteht dadurch, dass für eine Beschreibung der positronischen Zustände Gaußfunktionen, wie sie in der Regel zur Beschreibung elektronischer Zustände verwendet werden, wenig geeignet sind. Für eine ausgeglichene Genauigkeit sind daher für die kleine Komponente mehr Basisfunktionen notwendig als für die große.

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\text{bd}} &= \mathbf{U} \hat{H}_{\text{D}} \mathbf{U}^\dagger \\
&= \mathbf{U} \left( \underbrace{\begin{pmatrix} \hat{\mathbf{h}}_{\text{GG}} & \\ & \hat{\mathbf{h}}_{\text{KK}} \end{pmatrix}}_{\mathcal{G}} + \underbrace{\begin{pmatrix} & \hat{\mathbf{h}}_{\text{GK}} \\ \hat{\mathbf{h}}_{\text{KG}} & \end{pmatrix}}_{\mathcal{U}} \right) \mathbf{U}^\dagger \\
&= \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{h}}_- & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \hat{\mathbf{h}}_+ \end{pmatrix}. \tag{2.85}
\end{aligned}$$

Dabei wurde  $\hat{H}_{\text{D}}$  in eine blockdiagonale *gerade* Matrix  $\mathcal{G}$  und eine *ungerade* Matrix  $\mathcal{U}$  zerlegt. Die Indizes G und K stehen jeweils für die große und kleine Komponente. Die Transformationsmatrix  $\mathbf{U}$  kann nicht einfach angegeben werden. Stattdessen erscheint es sinnvoll, mehrere unitäre Transformationen nacheinander durchzuführen, die  $\hat{H}_{\text{D}}$  schrittweise blockdiagonalisieren:

$$\hat{H}_{\text{bd}} = \underbrace{\dots \mathbf{U}_3 \mathbf{U}_2 \mathbf{U}_1 \mathbf{U}_0}_{\mathbf{U}} \hat{H}_{\text{D}} \underbrace{\mathbf{U}_0^\dagger \mathbf{U}_1^\dagger \mathbf{U}_2^\dagger \mathbf{U}_3^\dagger \dots}_{\mathbf{U}^\dagger}. \tag{2.86}$$

Dabei sollte jede unitäre Transformation so gewählt werden, dass die Nichtdiagonalblöcke minimiert werden. Für eine vollständige Blockdiagonalisierung sind im Prinzip unendlich viele unitäre Transformationen notwendig:

$$\hat{H}_{\text{bd}} = \sum_{k=0}^{\infty} \mathcal{G}_k. \tag{2.87}$$

In der Praxis bricht man die Prozedur nach  $n$  unitären Transformationen ab und verwirft die verbleibende ungerade Matrix und  $\hat{\mathbf{h}}_{\text{KK}}$ , um mit  $\hat{\mathbf{h}}_{\text{GG}}$  eine Näherung für  $\hat{\mathbf{h}}_-$  zu erhalten. Man spricht dann von DKH  $n$ -ter Ordnung. Der transformierte Diracoperator  $\hat{h}_{\text{tt}}$  lautet in  $m$ -ter Ordnung:

$$\hat{h}_{\text{tt}} = \sum_{j=0}^{2m+1} \mathcal{G}_j + \sum_{j=2m+2}^{\infty} \mathcal{G}_j^{(m+1)} + \sum_{k=m+1}^{\infty} \mathcal{U}_k^{(m+1)}. \tag{2.88}$$

Zur Bestimmung der Matrix  $\mathbf{U}_i$  setzt man eine Potenzreihenentwicklung an,

$$\mathbf{U}_i = \mathbf{1} + \sum_{j=1}^{\infty} a_{ij} \mathbf{W}_i^j, \tag{2.89}$$

wobei die Matrix  $\mathbf{W}_i^j$  antihermitesch sein muss, um die Unitarität von  $\mathbf{U}$  zu gewährleisten:

$$\mathbf{U}_i^\dagger = \mathbf{1} + \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j a_{ij} \mathbf{W}_i^j, \tag{2.90}$$

Des Weiteren führt die Unitaritätsforderung zu Abhängigkeiten der Koeffizienten  $a_{ij}$  untereinander<sup>[23]</sup>. Ziel ist es, die Matrizen  $\mathbf{W}_i^j$  so zu wählen, dass die ungeraden Summanden bis zur Ordnung  $i$  eliminiert werden. Durch Einsetzen der Entwicklung aus Gleichung (2.89) in Gleichung (2.87) folgen die Bestimmungsgleichungen für die antihermiteschen Matrizen:

$$[\mathbf{W}_i, \mathcal{G}_0] - \frac{a_{i0}}{a_{i1}} \mathcal{U}_i^{(i)} = 0. \quad (2.91)$$

Im ersten Schritt wird eine Foldy-Wouthuysen(FW)-Transformation für ein freies Teilchen durchgeführt, um den Operator  $\hat{H}_1$  zu erhalten. Eine klassische FW-Transformation<sup>[18]</sup> kommt nicht in Frage, da diese wie der störungstheoretische Ansatz zu Singularitäten in Kernnähe führt. Allerdings sorgt die FW-Transformation für ein freies Teilchen nur zu einer Entkopplung der „kinetischen“ relativistischen Effekte und nicht zu einer Blockdiagonalisierung von  $\hat{H}_D$  gemäß Gleichung (2.85):

$$\hat{H}_1 = \mathbf{U}_0 \hat{H}_D \mathbf{U}_0^\dagger = \mathcal{G}_0 + \mathcal{G}_1 + \mathcal{U}_1. \quad (2.92)$$

Dabei gilt

$$\mathbf{U}_0 = A(1 + \beta B), \quad (2.93)$$

$$A = \sqrt{\frac{E_f + m_0 c^2}{2E_f}}, \quad (2.94)$$

$$E_f = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m_0^2 c^4}, \quad (2.95)$$

$$B = \frac{c \boldsymbol{\alpha} \mathbf{p}}{E_f + m_0 c^2}, \quad (2.96)$$

$$\mathcal{G}_0 = \beta E_f - m_0 c^2, \quad (2.97)$$

$$\mathcal{G}_1 = A(V(\mathbf{r}) + BV(\mathbf{r})B)A, \quad (2.98)$$

$$\mathcal{U}_1 = \beta A[B, V(\mathbf{r})]A. \quad (2.99)$$

Nach der FW-Transformation für ein freies Teilchen tauchen keine Terme nullter Ordnung im externen Potential mehr auf, wie es bei  $\hat{H}_D$  noch der Fall war. Alle weiteren unitären Transformationen mit  $\mathbf{U}_{i \geq 1}$  können gemäß Gleichung (2.86) durchgeführt werden.

## 2.8 Effektive Kernpotentiale

Bei der Verwendung von effektiven Kernpotentialen (ECPs) werden die kernnahen Elektronen nicht explizit in die Rechnung miteinbezogen, sondern durch ein Potential modelliert. Auf diese Weise trägt man der Tatsache Rechnung, dass diese Elektronen bei der Bildung von Bindungen oder allgemein an chemischen Reaktionen und Eigenschaften in der Regel nicht beteiligt sind. Der Vorteil dieses Verfahrens ist zum einen die geringere Rechenzeit, da die Elektronen, die im ECP zusammengefasst sind, nicht durch Basisfunktionen beschrieben werden müssen und sich die Dimension des Problems dadurch reduziert. Zum anderen ist auf diese Weise die Berücksichtigung relativistischer Effekte (sowohl skalarrelativistische als auch Spin-Bahn-Kopplung) möglich. Durch den Einfluss des Potentials auf die explizit beschriebenen Elektronen wirken sich die Effekte auf das ganze System aus. Auf diese Art muss „nur“ die Schrödingergleichung herangezogen werden. Für die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung

bleibt dabei aber weiterhin die Notwendigkeit des zweikomponentigen Ansatzes bestehen. Durch das ECP erfahren die explizit beschriebenen Elektronen durch die Kerne nur noch eine effektive Kernladung  $Z^{\text{eff}}$  und die entsprechende Fockgleichung für ein Orbital lautet dann<sup>[24]</sup>

$$\hat{F}_V \chi_l = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z^{\text{eff}}}{r} + V^{\text{Val}} + V_l^{\text{eff}} \right) \chi_l = \varepsilon_l \chi_l. \quad (2.100)$$

Dabei stellt  $V^{\text{Val}}$  das Coulomb- und Austauschpotential durch die anderen explizit behandelten Valenzelektronen dar und  $V_l^{\text{eff}}$  das ECP. Löst man diese Gleichung nach  $V_l^{\text{eff}}$  auf, so erhält man

$$V_l^{\text{eff}} = \varepsilon_l + \frac{Z^{\text{eff}}}{r} + \frac{(\frac{1}{2} \nabla^2 - V^{\text{Val}}) \chi_l}{\chi_l}. \quad (2.101)$$

Die analytische Form von  $V^{\text{eff}}$  wird formal als Projektionsoperator angesetzt

$$V^{\text{eff}} = \sum_{l=0}^{\infty} V_l^{\text{eff}} \sum_m |lm\rangle \langle lm|, \quad (2.102)$$

wodurch sichergestellt wird, dass das  $l$ -abhängige Potential nur auf die korrekten Komponenten der Wellenfunktion wirkt. Da die Potentiale mit  $l > L$  ( $L$  stellt die maximale im Kern auftretende Drehimpulsquantenzahl dar) nahezu identisch sind, kann man obige Gleichung umformen<sup>[25]</sup>,

$$V^{\text{eff}} = V_{L+1}(\mathbf{r}) + \sum_{l=0}^L \sum_{m=-l}^l |lm\rangle [V_l(\mathbf{r}) - V_{L+1}(\mathbf{r})] \langle lm|, \quad (2.103)$$

wobei  $|lm\rangle$  die Kugelflächenfunktionen darstellt.

$V_l(\mathbf{r})$  kann nun näherungsweise durch eine Linearkombination von Gaußfunktionen ausgedrückt werden:

$$V_L(r) = \sum_j d_j [r^{n_j} e^{-\zeta_j r^2}], \quad (2.104)$$

$$V_l(r) - V_L(r) = \sum_k d_k [r^{n_k} e^{-\zeta_k r^2}]. \quad (2.105)$$

Die Koeffizienten  $d_j/d_k$  und die Exponenten  $\zeta_j/\zeta_k$  werden an die Ergebnisse hochgenauer vierkomponentiger Berechnungen angepasst. Dabei können prinzipiell zwei Strategien verfolgt werden. Man kann sie so wählen, dass bestimmte Eigenschaften eines Systems möglichst genau durch das ECP wiedergegeben werden (*energy-consistent*<sup>[26]</sup>, beispielsweise Wood-Boring-ECPs<sup>[27-31]</sup>). Alternativ besteht die Möglichkeit die Form des ECPs so anzupassen, dass es im Bereich  $r \geq r_k$  ( $r_k$  ist der Radius des ECPs) identisch mit dem entsprechenden Referenzorbital ist (*shape-consistent*<sup>[32,33]</sup>, beispielsweise Dirac-Fock-ECPs<sup>[34-40]</sup>).

Die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung durch ECPs erfolgt additiv, das heißt, sie wird durch einen zweiten Satz an Koeffizienten/Exponenten beschrieben. Auf diese Weise kann ein und dasselbe ECP sowohl für den einkomponentigen, als auch den zweikomponentigen Ansatz verwendet werden.

Im Programmpaket TURBOMOLE<sup>[8]</sup> hat man sich als Standard zur selbstkonsistenten Einbeziehung der relativistischen Effekte (inklusive Spin-Bahn-Kopplung) für die Methode der zweikomponentigen ECPs entschieden. Die wichtigsten Gründe sind:

- Sowohl die regulären Näherungen als auch die DKH-Methode sind Verfahren, die All-Elektronen-Basen benötigen. Bei schweren Elementen müssen dabei pro Atom bis zu 60 Elektronen mehr in die selbstkonsistente Rechnung einbezogen werden als im Falle der ECP-Methode.
- Für den einkomponentigen Ansatz wurde in TURBOMOLE<sup>[8]</sup> bereits die DKH-Methode zur Berechnung der skalarrelativistischen Effekte implementiert. Schon ab einer Systemgröße von ca. zehn schweren Atomen benötigt die Berechnung des Einelektronenoperators unverhältnismäßig viel Zeit, so dass diese Methode nicht für DFT-typische Systemgrößen anwendbar ist. Eine Erweiterung der bereits vorhandenen DKH-Routinen auf die Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung ist somit nicht sinnvoll, da sie zu ineffizient sind.

Anzumerken ist noch, dass Rechnungen mit ECPs nicht geeignet sind, um Eigenschaften wie beispielsweise Verschiebungen in NMR-Spektren zu berechnen, da hierbei die kernnahen Elektronen wichtig für die elektronische Abschirmung der Kerne sind.



# Kapitel 3

## Technische Grundlagen

Zur Anwendung auf chemisch relevante Systeme und Fragestellungen müssen die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Methoden effizient implementiert werden. Neben der Entwicklung nach Basisfunktionen existieren in TURBOMOLE<sup>[8]</sup> sowie den meisten anderen Programmpaketen Methoden zur Beschleunigung und Stabilisierung von SCF-Verfahren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden unter anderem solche Möglichkeiten auch für den zweikomponentigen Algorithmus implementiert (siehe Kapitel 4) und genutzt (Kapitel 5).

### 3.1 Basissätze

Bis auf wenige Ausnahmen<sup>[41]</sup> werden in nahezu allen Quantenchemieprogrammen atomzentrierte Gaußfunktionen

$$\chi^{\text{GTO}}(r, \vartheta, \phi) = NY_{lm}(\vartheta, \phi)r^{2n-2-l}e^{-\xi r^2}$$

als Basis verwendet. Diese zeichnen sich durch die Möglichkeit effizienter Integralberechnung und Integralabschätzung aus. Letzteres hat seinen Ursprung im schnellen Abfall der Funktion bei steigendem Kernabstand.

Die Slaterfunktionen

$$\chi^{\text{STO}}(r, \vartheta, \phi) = NY_{lm}(\vartheta, \phi)r^{n-1}e^{-\xi r}$$

wären allerdings die physikalisch sinnvollere Wahl, da diese die tatsächlichen Orbitale besser beschreiben als Gaußfunktionen. Zur Kombination beider Vorteile können mehrere Gaußfunktionen mit festen Koeffizienten zu einer slaterartigen Funktion linear kombiniert werden. Man spricht dabei von einer *Kontraktion* der Basisfunktionen. So werden beispielsweise bei den Minimalbasen STOnG<sup>[42]</sup>  $n$  Gaußfunktionen (die *Primitiven*) an eine Slaterfunktion angenähert. Dabei gehen pro Basisfunktion  $n$  Gaußfunktionen in die Integralberechnung ein, während die Anzahl der MOs und somit die Dimension der Fockmatrix gleich der Zahl der kontrahierten Basisfunktionen ist.

Es haben sich zwei Kontraktionsschemata etabliert. Zum einen die generelle, zum anderen die segmentierte Kontraktion. Beim generellen Schema dient derselbe Satz an Gaußfunktionen für jede kontrahierte Basisfunktion. Lediglich die Koeffizienten werden verändert. Die von Dunning et al. entwickelten und weit verbreiteten cc-pVXZ-Basissätze<sup>[43-45]</sup> sind nach diesem Schema konstruiert. Allerdings führt dieses Vorgehen zu sehr großen Kontraktionen und damit zu einer unverhältnismäßig großen Anzahl an zu berechnenden Integralausdrücken. Dies senkt die Effizienz vor allem bei Methoden, bei denen die Integralberechnung die Rechenzeit dominiert.

Die in Karlsruhe entwickelten def2-Basen<sup>[46]</sup> sind Beispiele für segmentiert kontrahierte Basisätze. Hierbei wird der Verlauf eines Atomorbitals in Segmente eingeteilt. Für jede  $l$ -Quantenzahl wird jedes Segment durch eine oder mehrere kontrahierte Basisfunktionen beschrieben. Die Segmente in Kernnähe können durch wenige, in der Regel stärker kontrahierte, Funktionen dargestellt werden. Es ist anzumerken, dass ein bestimmtes Segment zu verschiedenen Orbitalen beiträgt, so wird beispielsweise das 1s-Orbital und der innere Teil des 2s-Orbitals (bis zum radialen Knoten) durch die gleiche kontrahierte Funktion erfasst. Es muss also beim Optimieren ein Kompromiss für beide Zwecke gefunden werden. Dies geschieht durch simultane Optimierung von Exponenten und Koeffizienten. Im Valenzbereich hingegen müssen mehr und eher schwach bis unkontrahierte Basisfunktionen verwendet werden. Das segmentiert kontrahierte Verfahren führt zu wesentlich geringeren Kontraktionslängen als das generell kontrahierte. Es ist somit, wenn man wie beim Programmpaket TURBOMOLE<sup>[8]</sup> die Gleichheit der Exponenten im generell kontrahierten Schema nicht ausnutzt, effizienter in Bezug auf die Anzahl der zu berechnenden Integrale.

Für eine gute Genauigkeit ist es in der Regel nicht ausreichend, jedes Molekülorbital mit nur einer (kontrahierten) Basisfunktion (*Minimalbasis*) zu beschreiben. Stattdessen wird für die kernnahen Orbitale jeweils nur eine, meist kontrahierte Basisfunktion pro Orbital verwendet. Da sich die elektronische Struktur in Kernnähe beim Eingehen von chemischen Bindungen nur wenig ändert, sind mehr Funktionen unnötig. Im Valenzbereich allerdings ändert sich die elektronische Struktur je nach Bindungssituation (Oxidationszahl, Bindungspartner, Ladung, Felder, etc.) erheblich, was eine hohe Flexibilität in diesem Bereich erfordert. Je nach gewünschter Genauigkeit werden für ein Valenz-MO zwei (def2-SVP, SV=split valence), drei (def2-TZVP, TZV=triple zeta valence) oder vier (def2-QZVP, QZV=quadruple zeta valence) Basisfunktionen verwendet.

Meist ist es nicht ausreichend nur die besetzten Schalen durch Basisfunktionen zu beschreiben, sondern auch die Orbitale der energetisch naheliegenden unbesetzten Schalen, da diese für die Beschreibung von Polarisations- und Korrelationseffekten benötigt werden. Dementsprechend werden diese Basisfunktionen höherer  $l$ -Quantenzahl als *Polarisationsfunktionen* bezeichnet. Für höher korrelierte Methoden (z. B. MP2) benötigt man in der Regel mehr Polarisationsfunktionen als beispielsweise für Dichtefunktionalmethoden. Deshalb wurden die def2-Basen mit einem kleinen Satz (SV(P), TZVP, QZVP) an Polarisationsfunktionen für HF- und DFT-Methoden und einem großen (SVP, TZVPP, QZVPP) für MP2 und höher korrelierte Methoden entwickelt. Aufgrund der gewünschten Fehlerbalance sind die Polarisationsätze nicht identisch. Zum Beispiel ist eine Vergrößerung der Basis von TZVP nach QZVP nur dann sinnvoll, wenn der Fehler bei Verbindungen durch einen vergrößerten Polarisationsatz auf dasselbe Niveau reduziert wird wie bei Atomen. An den 2p-Elementen kann dies exemplarisch gezeigt werden: Von SV(P) über TZVP zu QZVP vergrößert sich der Polarisationsatz von 1d über 2d1f zu 3d2f1g.

Durch Einführung von ECPs können, wie bereits beschrieben, sowohl die relativistischen Effekte berücksichtigt werden, als auch Rechenzeit eingespart werden, da nur noch die chemisch relevanten Valenzelektronen explizit zu behandeln sind. Um die Anzahl der zur Beschreibung der Orbitale nötigen Basisfunktionen (und damit die Rechenzeit) zu verringern, muss der Verlauf der Pseudoorbitale möglichst einfach sein, was durch Minimierung der radialen Knotenanzahl erreicht wird. Bei größerem Kernabstand muss das Pseudoorbital für eine akurate Beschreibung möglichst genau mit dem Orbital übereinstimmen (shape-consistent), das durch Berechnung mit einer Basis ohne ECP (*All-Elektronenbasis*) erhalten wird. Der kernnahe Bereich wird durch das

ECP beschrieben. Dies führt in Summe in Kernnähe zu einer Funktion  $f(r) \propto r^2 e^{-r}$  und nicht, wie physikalisch erwartet, zu einer Slaterartigen Funktion<sup>[47]</sup>. Dadurch sind bei einer Optimierung oft nahezu gleiche Exponenten und betragsmäßig ähnliche Koeffizienten unterschiedlichen Vorzeichens in einer Kontraktion zu finden.

## 3.2 Die RI-Näherung

Ein sehr rechenzeitintensiver Schritt ist die Berechnung von Vierzentrenintegralen. Dieser skaliert formell mit einem Faktor von  $n_{\text{BF}}^4$ . Durch die *Resolution-of-the-identity* (RI)-Näherung<sup>[48]</sup> wird das formale Skalierungsverhalten auf  $n_{\text{BF}}^3$  verbessert. Dabei nähert man das Produkt zweier Basisfunktionen durch eine lineare Entwicklung nach der *Auxiliarbasis*  $P(\mathbf{r})$  an:

$$\rho_{\mu\nu}(\mathbf{r}) = \chi_\mu(\mathbf{r})\chi_\nu(\mathbf{r}) \approx \sum_P c_{\mu\nu}^P P(\mathbf{r}). \quad (3.1)$$

Die Koeffizienten  $c_{\mu\nu}^P$  können durch Minimierung des Fehlers im Coulombintegral bestimmt werden:

$$\frac{\partial}{\partial c_{\alpha\beta}^P} (\chi_\mu\chi_\nu - \sum_P c_{\mu\nu}^P P | \chi_\kappa\chi_\lambda - \sum_Q c_{\kappa\lambda}^Q Q) = 0, \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial}{\partial c_{\alpha\beta}^P} \left[ (\rho_{\mu\nu} | \rho_{\kappa\lambda}) - 2 \sum_Q (\rho_{\mu\nu} | c_{\kappa\lambda}^Q Q) + \sum_{PQ} c_{\mu\nu}^P c_{\kappa\lambda}^Q (P | Q) \right] = 0. \quad (3.3)$$

Daraus folgt, dass

$$\sum_Q (\rho_{\mu\nu} | Q) = \sum_{PQ} c_{\mu\nu}^P (P | Q). \quad (3.4)$$

Nach Erweiterung mit  $(Q|R)^{-1}$  erhält man die Bestimmungsgleichungen für die Koeffizienten

$$c_{\mu\nu}^R = \sum_Q (\rho_{\mu\nu} | Q) (Q | R)^{-1} \quad (3.5)$$

und damit schließlich

$$(\chi_\mu\chi_\nu | \chi_\kappa\chi_\lambda) \approx (\chi_\mu\chi_\nu | \underbrace{\sum_{PQ} \frac{|P\rangle\langle Q|}{(P|Q)}}_{\approx 1} | \chi_\kappa\chi_\lambda). \quad (3.6)$$

Die hierfür notwendigen  $n_{\text{aux}}$  Basisfunktionen  $P$  und  $Q$ , die formal einen Projektionsoperator darstellen, werden als *Auxiliarfunktionsfunktionen* bezeichnet. Mit obigem Ausdruck reduziert man den Rechenaufwand von  $n_{\text{BF}}^4$  auf  $2n_{\text{BF}}^2 n_{\text{aux}} + n_{\text{aux}}^2$ . Typischerweise wird durch diese Näherung ungefähr eine Größenordnung in der Rechenzeit eingespart, ohne dass es zu nennenswerten Verlusten in der Genauigkeit kommt<sup>[49]</sup>.

## 3.3 Integralabschätzungen und Dichtedifferenzalgorithmus

Für die Berücksichtigung von Coulomb- und Austauschoperator sind Integrale zu berechnen, die anschließend mit der Dichtematrix kontrahiert werden. In TURBOMOLE<sup>[8]</sup> werden die

entsprechenden Vierzentrenintegrale nur dann berechnet, wenn das Element der Dichtematrix mit dem kontrahiert wird, ausreichend groß ist, so dass der resultierende Term einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur Fockmatrix hat.

Beim *Dichtedifferenzalgorithmus* handelt es sich um eine Methode, bei der die Dichtematrix der aktuellen Iteration  $\mathbf{D}_{\text{cur}}$  durch Linearkombination mit bis zu 20 Dichtematrizen vorhergehender Iterationen  $\mathbf{D}_i$  minimiert wird:

$$\mathbf{D}_{\text{dd}} = \min(\mathbf{D}_{\text{cur}} - \sum_i a_i \mathbf{D}_i). \quad (3.7)$$

Die Minimierung erfolgt bezüglich der Frobeniusnorm  $\text{Tr}(\mathbf{D}_{\text{dd}}\mathbf{D}_{\text{dd}})$ . Daraus ergibt sich das lineare Gleichungssystem

$$\sum_i \text{Tr}(\mathbf{D}_i \mathbf{D}_j) \cdot a_i = \text{Tr}(\mathbf{D}_{\text{cur}} \mathbf{D}_j) \quad (3.8)$$

als Bestimmungsgleichung für die Koeffizienten  $a_i$ . Schreibt man diese als Matrix-Vektor-Gleichung

$$\mathbf{M}\mathbf{a} = \mathbf{v} \quad (3.9)$$

um ( $M_{ij} = \text{Tr}(\mathbf{D}_i \mathbf{D}_j)$  und  $v_j = \text{Tr}(\mathbf{D}_{\text{cur}} \mathbf{D}_j)$ ), kann man gut erkennen, dass zur Bestimmung der Koeffizienten  $a_i$  eine Inversion der Matrix  $\mathbf{M}$  notwendig ist, die maximal eine  $20 \times 20$ -Matrix ist. Diese Methode skaliert mit  $n_{\text{BF}}^2$  und es wird, unabhängig von der Systemgröße und ohne Genauigkeitsverlust, Rechenzeit eingespart. Da mit steigender Anzahl von Dichtematrizen  $\mathbf{D}_i$  die Minimierung der aktuellen Dichtematrix immer besser wird, müssen von Iteration zu Iteration immer weniger Integrale berechnet werden. Sollten die Dichtematrizen im Lauf der Iterationen linear abhängig werden, so muss der Algorithmus neu gestartet werden, das heißt in der betreffenden Iteration die Dichte  $\mathbf{D}_{\text{cur}}$  verwendet werden.

### 3.4 Symmetrienausnutzung in quantenchemischen Berechnungen

Oftmals besitzen Moleküle eine gewisse Symmetrie, das heißt unter Durchführung von Symmetrieoperationen, beispielsweise Drehung oder Spiegelung, bleibt die räumliche Anordnung der Atome des Systems, invariant. Je nach Art und Anzahl von Symmetrieoperationen, die das Molekül unverändert lassen, gehorcht das System einer bestimmten *Punktgruppe*, also einer Gruppe von Symmetrieelementen.

Die Symmetrie des Moleküls lässt sich in einkomponentigen quantenchemischen Rechnungen sehr effizient ausnutzen. In den SCF-Algorithmen (HF, DFT) des Programmpakets TURBO-MOLE<sup>[8]</sup> sind folgende Techniken zur Verkürzung der Rechenzeit aufgrund von Molekülsymmetrie implementiert:

- Für die Berechnung von Coulomb- und HF-Austauschoperator werden nur nicht-redundante Integrale berechnet. Wenn  $\chi_\mu, \chi_\nu, \chi_\kappa$  und  $\chi_\lambda$  durch eine Symmetrieoperation in die entsprechend gestrichenen Basisfunktionen überführbar sind, dann gilt

$$(\chi_\mu \chi_\nu | \chi_\kappa \chi_\lambda) = (\chi'_\mu \chi'_\nu | \chi'_\kappa \chi'_\lambda) \quad (3.10)$$

Die Zeit, die für die Berechnung der Integrale nötig ist, wird so um den Faktor  $|\mathcal{G}|$ , also die Anzahl an Symmetrieelementen innerhalb der entsprechenden Punktgruppe (*Ordnung der Gruppe*), verringert.

- Betrachtet man die Elektronendichte des Moleküls im kartesischen Raum, so zeigt diese dasselbe Transformationsverhalten wie die Kerne. Für die numerische Integration des Austauschkorrelationsfunctionals liegt es deshalb nahe, nur nicht-redundante Gitterpunkte in die Berechnung aufzunehmen. Da die Integration effizient über eine Gaußquadratur gelöst ist, addiert man die Gewichtungsfaktoren aller redundanten Gitterpunkte zusammen und erhält dadurch einen kleineren Satz an Gitterpunkten mit größeren Gewichtungsfaktoren. Die Rechenzeit verringert sich dabei ebenfalls um den Faktor  $|\mathcal{G}|$ .
- Der nichtrelativistische/skalarrelativistische Hamiltonoperator transformiert totalsymmetrisch, das heißt unabhängig von der Punktgruppe vertauscht er mit jeder Symmetrieeoperation. Alle skalaren Operatoren erfüllen diese Eigenschaft. Die Atombasisfunktionen  $\chi_i$  lassen sich so linear kombinieren, dass eine *symmetrieadaptierte Atomorbital-Basis* (SAO-Basis)  $\chi_i^{\text{SAO}}$  entsteht. Diese Basisfunktionen transformieren nun wie die *irreduziblen Darstellungen* (irreps) der Gruppe. Da  $F_{\mu\nu}$  ebenfalls eine skalare Größe ist, verschwinden alle Integrale der Form

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu^{\text{SAO}} | \hat{H} | \chi_\nu^{\text{SAO}} \rangle, \quad (3.11)$$

wenn  $\chi_\mu^{\text{SAO}}$  und  $\chi_\nu^{\text{SAO}}$  nicht nach derselben irrep transformieren. Grund hierfür ist, dass sich das Transformationsverhalten des Ergebnisses des Integrals durch das direkte Produkt der irreps  $\Gamma$  der Basisfunktionen und des Operators berechnet. Da der Operator in diesem Fall skalar ist und somit totalsymmetrisch transformiert, ändert er das Transformationsverhalten von  $F_{\mu\nu}$  nicht:

$$\Gamma(F_{\mu\nu}) = \Gamma(\chi_\mu^{\text{SAO}}) \otimes \Gamma(\chi_\nu^{\text{SAO}}). \quad (3.12)$$

Aufgrund der Orthogonalität der irreps kann  $\Gamma(F_{\mu\nu})$  nur dann der totalsymmetrischen irrep entsprechen, wenn  $\Gamma(\chi_\mu^{\text{SAO}}) = \Gamma(\chi_\nu^{\text{SAO}})$ . Die Fockmatrix hat in der SAO-Basis deshalb eine blockdiagonale Gestalt (siehe Abbildung 3.1). Die einzelnen Diagonalblöcke können nun unabhängig voneinander diagonalisiert werden, was aufgrund des Skalierungsverhaltens von  $n_{\text{BF}}^3$  einen nicht zu unterschätzenden Vorteil darstellt, insbesondere wenn man Rechnungen mit einer großen Anzahl an Basisfunktionen durchführt.

## 3.5 Direct Inversion of Iterative Subspace

Bei einer SCF-Rechnung ist es wünschenswert, dass Konvergenz mit möglichst wenig Iterationen erreicht wird. Ein weit verbreitetes Verfahren zur Reduktion der Zyklen ist die von Pulay entwickelte *Direct Inversion of Iterative Subspace* (DIIS)<sup>[50]</sup>. Hierbei wird in jeder Iteration ein Fehlervektor konstruiert und durch dessen Minimierung das konvergente Ergebnis extrapoliert. Es wird davon ausgegangen, dass die konvergente Lösung der SCF-Rechnung als Linearkombination der Zwischenergebnisse von  $n$  vorhergehenden Iterationen (dem *iterative Subspace*) dargestellt werden kann:

$$\mathbf{X} = \sum_{i=1}^n d_i \mathbf{X}^{(i)}. \quad (3.13)$$

Aus Gründen der numerischen Stabilität werden aber in der Regel nur die letzten vier bis sechs Iterationen als Iterative Subspace verwendet. Die Gewichtungskoeffizienten  $d_i$  müssen sich, um

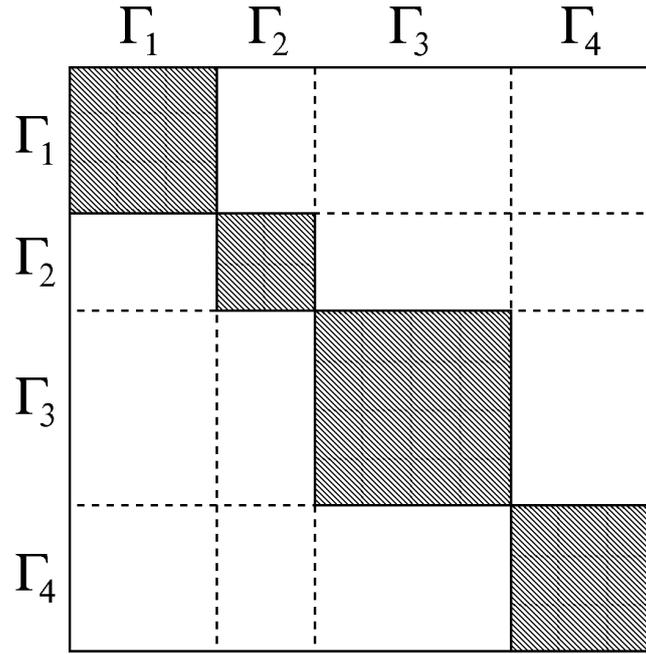


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Fockmatrix in der SAO-Basis. Nur die schraffierten, quadratischen  $|\mathcal{G}|$   $\Gamma_i$ - $\Gamma_i$ -Blöcke sind von Null verschieden und können somit unabhängig voneinander diagonalisiert werden.

die Norm zu erhalten, zu Eins addieren:

$$\sum_{i=1}^n d_i = 1. \quad (3.14)$$

Zur Bestimmung von  $d_i$  definiert man zunächst einen Fehlervektor  $\Delta \mathbf{X}^{(i)}$ ,

$$\Delta \mathbf{X}^{(i)} = \mathbf{X}^{(i)} - \mathbf{X}^{(i-1)}, \quad (3.15)$$

für den mit denselben Koeffizienten  $d_i$  wie in Gleichung (3.13) gilt

$$\Delta \mathbf{X} = \sum_{i=1}^n d_i \Delta \mathbf{X}^{(i)}. \quad (3.16)$$

Da  $\Delta \mathbf{X}$  im Falle einer konvergenten Rechnung Null ergibt, werden die Koeffizienten  $d_i$  so bestimmt, dass  $\Delta \mathbf{X}$  unter der Bedingung aus Gleichung (3.14) minimal wird. Die entsprechende Lagrangefunktion

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n d_i^* d_j \Delta \mathbf{X}^{(i)\dagger} \Delta \mathbf{X}^{(j)} - \lambda \left( 1 - \sum_{i=1}^n d_i \right), \quad (3.17)$$

wird bezüglich der Koeffizienten  $d_k$  minimiert,

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial d_k} = 2 \sum_{i=1}^n d_i \Delta \mathbf{X}^{(i)\dagger} \Delta \mathbf{X}^{(k)} - \lambda = 0, \quad (3.18)$$

und man erhält folgende Bestimmungsgleichung für die Koeffizienten  $d_k$ :

$$\begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} & \cdots & B_{1n} & -1 \\ B_{21} & B_{22} & B_{23} & \cdots & B_{2n} & -1 \\ B_{31} & B_{32} & B_{33} & \cdots & B_{3n} & -1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ B_{n1} & B_{n2} & B_{n3} & \cdots & B_{nn} & -1 \\ -1 & -1 & -1 & \cdots & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ \vdots \\ d_n \\ \lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}. \quad (3.19)$$

Dabei ist

$$B_{ij} = 2\Delta\mathbf{X}^{(i)\dagger}\Delta\mathbf{X}^{(j)}. \quad (3.20)$$

Für den Fehlervektor  $\Delta\mathbf{X}^{(i)}$  gibt es mehrere Möglichkeiten. Da die Energie des Systems invariant unter unitärer Transformation mit den Orbitalkoeffizienten ist, eignen sich Größen, wie die Orbitalkoeffizienten selbst oder davon abhängige Größen, wie die Dichtematrix, nicht als Vektor  $\mathbf{X}$ . Oftmals verwendet man

$$\Delta\mathbf{X} = \mathbf{FDS} - \mathbf{SDF} \quad (3.21)$$

als Fehlervektor, da dieser nur für konvergente Molekülorbitalkoeffizienten verschwindet<sup>[51]</sup>.

## 3.6 Diagonalisierungsfreie Algorithmen

Für große Moleküle gehört in einer DFT-Rechnung die Diagonalisierung der Fockmatrix mit ihrem Skalierungsverhalten von  $n_{\text{BF}}^3$  zu den rechenzeitbestimmenden Schritten. Zusammen mit den Problemen bei der Parallelisierung (schlechtes Skalierungsverhalten bezüglich der Anzahl der genutzten Prozessorkerne) ist es wünschenswert, vor allem für potentiell linear skalierende Methoden, die Diagonalisierung der Fockmatrix zu umgehen und durch andere Operationen zu ersetzen, die selbst ein besseres Skalierungsverhalten zeigen und/oder sich effizienter parallelisieren lassen.

Von J. Noga und J. Šimunek<sup>[52]</sup> wurde eine Methode, basierend auf variationeller Coupled-Cluster Theorie, entwickelt, welche die Diagonalisierung vermeidet und die Dichtematrix für Iteration  $n + 1$  direkt, ohne Umweg über Orbitale/Spinoren, aus der Fockmatrix von Iteration  $n$  erzeugt. Dabei sind die einzigen verfügbaren Orbitale diejenigen, mit denen die Rechnung gestartet wird (die *Referenzorbitale*). Eine gegebene Fockmatrix  $\mathbf{F}_{\text{ref}}$  wird von der MO-Basis (die Transformation in die MO-Basis erfolgt in jeder Iteration mit den Referenzorbitalen) in die Q-Basis transformiert:

$$\tilde{\mathbf{F}} = \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{F}_{\text{ref}} \mathbf{Q}. \quad (3.22)$$

In der ersten Iteration gilt  $\mathbf{Q} = \mathbf{1}$ . Mit der so transformierten Fockmatrix lassen sich die  $T_1$ -Amplituden  $t_i^a$  berechnen:

$$t_i^a = \frac{\tilde{f}_i^a}{f_i^i - f_a^a}, \quad (3.23)$$

wobei  $\tilde{f}_i^a$  ein Matricelement von  $\tilde{\mathbf{F}}$  darstellt und  $f_i^i$  eines der Referenzfockmatrix, also der Fockmatrix, die aus der Dichtematrix der Referenzorbitale berechnet wurde. Der Index  $i$  bezeichnet ein besetztes,  $a$  ein virtuelles Orbital. Nachdem die  $T_1$ -Amplituden aktualisiert wurden (siehe Gleichung (3.27)), wird der besetzt-besetzt Block der Dichtematrix für die folgende Iteration  $\mathbf{D}_{\text{oo}}$  rekursiv durch *Mikroiterationen* erzeugt

$$\mathbf{D}_{\text{oo}}^{(n+1)} = \mathbf{1} - \mathbf{D}_{\text{oo}}^{(n)} \mathbf{t} \mathbf{t}^\dagger, \quad (3.24)$$

bis Konvergenz erreicht ist. Die konvergente Matrix sei nun  $\mathbf{D}'$ . Ausgehend von  $\mathbf{D}'$  lässt sich nun mit Hilfe der  $T_1$ -Amplituden  $\mathbf{t}$  die vollständige Dichtematrix  $\mathbf{D}^{\text{new}}$  ohne den Umweg über Orbitale berechnen:

$$\mathbf{D}^{\text{new}} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}' & \mathbf{D}' \cdot \mathbf{t} \\ \mathbf{t}^\dagger \cdot \mathbf{D} & \mathbf{t}^\dagger \cdot \mathbf{D}' \cdot \mathbf{t} \end{pmatrix}. \quad (3.25)$$

Genauso lässt sich die Matrix  $\mathbf{Q}$  erzeugen, die für die Transformation der Fockmatrix der nächsten *Makroiteration* gemäß Gleichung (3.22) benötigt wird,

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \mathbf{Q}_{\mathbf{o}\mathbf{o}} & \mathbf{Q}_{\mathbf{o}\mathbf{v}} \\ \mathbf{Q}_{\mathbf{v}\mathbf{o}} & \mathbf{Q}_{\mathbf{v}\mathbf{v}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}' & -\mathbf{D}' \cdot \mathbf{t} \\ \mathbf{t}^\dagger \cdot \mathbf{D} & \mathbb{1} - \mathbf{t}^\dagger \cdot \mathbf{D}' \cdot \mathbf{t} \end{pmatrix}, \quad (3.26)$$

wobei der Index  $\mathbf{o}$  bzw.  $\mathbf{v}$  die Untermenge der besetzten bzw. virtuellen Orbitale darstellt. Die  $T_1$ -Amplituden werden in jeder Makroiterationen aktualisiert:

$$t_i^{a(n+1)} = t_i^{a(n)} + \frac{\tilde{f}_i^a}{f_i^i - f_a^a} \text{ mit } t_i^{a(0)} = 0 \quad (3.27)$$

Im Rahmen von SCF-Rechnungen wird in der Regel nur die Dichtematrix benötigt. Dennoch können Orbitale, sollten sie benötigt werden (z. B. zur Visualisierung oder Wellenfunktionsanalysen im Allgemeinen), durch

$$\mathbf{C}_{\mathbf{o}} = \mathbf{C}^{\text{ref}} \begin{pmatrix} \mathbf{Q}_{\mathbf{o}\mathbf{o}} \\ \mathbf{Q}_{\mathbf{v}\mathbf{o}} \end{pmatrix} \mathbf{Q}_{\mathbf{o}\mathbf{o}}^{-1/2} \quad (3.28)$$

$$\mathbf{C}_{\mathbf{v}} = \mathbf{C}^{\text{ref}} \begin{pmatrix} \mathbf{Q}_{\mathbf{o}\mathbf{v}} \\ \mathbf{Q}_{\mathbf{v}\mathbf{v}} \end{pmatrix} \mathbf{Q}_{\mathbf{v}\mathbf{v}}^{-1/2} \quad (3.29)$$

$$(3.30)$$

berechnet werden. Dabei sind  $\mathbf{C}_{\mathbf{o}}/\mathbf{C}_{\mathbf{v}}$  die gewünschten Koeffizienten der besetzten/virtuellen Orbitale und  $\mathbf{C}^{\text{ref}}$  die der Referenzorbitale.

# Kapitel 4

## Implementierung in TURBOMOLE

Bei der Implementierung, das heißt beim Zufügen der neuen Funktionalitäten, in TURBOMOLE<sup>[8]</sup> stand unter anderem auch im Vordergrund, die Änderungen am Quellcode des Programmpakets so gering wie möglich zu halten. Das bedeutet zum einen, dass auf Effizienz optimierte Routinen, beispielsweise zur Integration des Dichtefunktional, möglichst unverändert verwendet werden, zum anderen aber auch, dass zukünftige Änderungen unter geringem oder gar ganz ohne Mehraufwand auch für die zweikomponentigen Routinen umgesetzt werden können.

### 4.1 Gradienten

Die geometrische Struktur eines Moleküls ist die bestimmende Größe für die Eigenschaften des Systems und muss daher zuerst bestimmt werden, bevor andere Aussagen über das Molekül getroffen werden können. Für den Fall eines geschlossenschaligen Systems, lautet die Ableitung der HF-Energie nach den Kernverrückungen  $\xi$ :

$$E_{\text{HF}}^{\xi} = \sum_{\nu\mu} D_{\nu\mu} \hat{h}_{\nu\mu}^{(1)\xi} + \sum_{\nu\mu} D_{\nu\mu}^{(\varepsilon)} S_{\nu\mu}^{\xi} + \sum_{\nu\mu\kappa\lambda} D_{\nu\mu} D_{\kappa\lambda} [(\nu\mu|\kappa\lambda)^{\xi} - \frac{1}{2}(\nu\kappa|\mu\lambda)^{\xi}]. \quad (4.1)$$

Für den zweikomponentigen Ansatz müssen zusätzlich die Spin-Bahn-Integrale nach den Kernkoordinaten abgeleitet werden. Für den Austauschkorrelationsteil müssen die Dichtematrizen  $\mathbf{D}^{(\alpha\alpha)}$ ,  $\mathbf{D}^{(\alpha\beta)}$ ,  $\mathbf{D}^{(\beta\alpha)}$  und  $\mathbf{D}^{(\beta\beta)}$  berücksichtigt werden. Des Weiteren muss der Ausdruck für die energiegewichtete Dichtematrix  $\mathbf{D}^{(\varepsilon)}$  (Gleichung (2.27)) erweitert werden:

$$D_{\nu\mu}^{(\varepsilon)} = \sum_{i,\sigma=\alpha,\beta} [\text{Re}(c_{\nu i}^{\sigma})\varepsilon_i \text{Re}(c_{\mu i}^{\sigma}) + \text{Im}(c_{\nu i}^{\sigma})\varepsilon_i \text{Im}(c_{\mu i}^{\sigma})]. \quad (4.2)$$

Alle anderen Größen (die anderen Einzentrenintegrale, der Coulomboperator) können wie im einkomponentigen Ansatz differenziert werden.

Für den Spin-Bahn-Teil des Einelektronenoperators wurde eine numerische Differenzierung implementiert. Dabei wird das Zentrum  $R$  der Basisfunktion  $\chi_{\nu}^R(\mathbf{r})$  um  $10^{-10} a_0$  in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung verschoben und die Ableitungen als Steigung der Geraden durch beide Punkte berechnet. Es wurde sichergestellt, dass sich deren Wert nicht maßgeblich ändert, wenn die Verschiebung um bis zu zwei Größenordnungen vergrößert oder verkleinert wird. Durch diese Technik ist der Rechenaufwand sieben mal höher als bei den Energieberechnungen (jeweils drei

Verrückungen des Zentrums entlang der kartesischen Raumrichtungen für beide Basisfunktionen und eine Berechnung für die ursprüngliche Geometrie). Da die Berechnung der Spin-Bahn-Integrale in der Regel nicht zeitbestimmend ist, stellt dies eine durchaus praktikable Lösung dar.

Für die Ableitung der HF-Austauschenergie wird der seminumerische Austausch verwendet<sup>[53]</sup>. Dabei wird eine Integration analytisch, die andere numerisch auf einem Gitter durchgeführt<sup>[54]</sup>. Vernachlässigt man die Ableitungen der Gewichtungsfaktoren der Gitterpunkte, wie es in der Literatur vorgeschlagen wird, so lautet der zu berechnende Ausdruck im einkomponentigen Fall

$$E_{X,\text{HF}}^{\xi} = \sum_{\mu\nu\kappa\lambda}^{n_{\text{BF}}} [D_{\mu\nu}D_{\kappa\lambda} + D_{\nu\mu}D_{\lambda\kappa}] \sum_g^{n_{\text{G}}} X_{\mu g}^{(\xi)} X_{\kappa g} A_{\nu\lambda g} \quad (4.3)$$

mit

$$X_{\mu g}^{(\xi)} = w_g^{1/2} \chi_{\mu}^{(\xi)}(\mathbf{r}_g) \quad (4.4)$$

$$A_{\nu\lambda g} = A_{\nu\lambda}(\mathbf{r}_g) = \int \frac{1}{|\mathbf{r}_g - \mathbf{r}|} \chi_{\nu}(\mathbf{r}) \chi_{\lambda}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.5)$$

Dabei besteht das Gitter aus  $n_{\text{G}}$  Gitterpunkten mit den zugehörigen Koordinaten  $\mathbf{r}_g$  und den Gewichtungsfaktoren  $w_g$  für die numerische Integration. Im Falle des zweikomponentigen Ansatzes muss obiger Ausdruck für die sechs  $n_{\text{BF}} \times n_{\text{BF}}$ -Matrizen  $\mathbf{D}^{(\alpha\alpha)}$ ,  $\mathbf{D}^{(\alpha\beta)}$  und  $\mathbf{D}^{(\beta\beta)}$ , jeweils für Real- und Imaginärteil, berechnet werden. Es kann dabei ausgenutzt werden, dass  $\mathbf{D}^{(\beta\alpha)} = \mathbf{D}^{(\alpha\beta)\dagger}$ .

Im Fall einer DFT-Rechnung müssen die Ableitungen der Austauschkorrelationsenergie bezüglich der Kernkoordinaten berechnet werden. Im einkomponentigen Fall wird dies für  $\rho_0$  und  $\rho_z$  durchgeführt. Bei der Verallgemeinerung zum zweikomponentigen Ansatz wird  $\rho_z$  durch  $\rho_{\text{abs}}$  (Gleichung (2.73)) ersetzt, wie es für die Berechnung der Energie der Fall ist.

## 4.2 Basissätze für zweikomponentige Rechnungen

Gemäß Gleichung (2.11) stellen die  $\chi_{\mu}$  einen Satz an Basisfunktionen (kurz: *Basissatz*) dar. Für den einkomponentigen Ansatz wurden diese in der Vergangenheit mit großer Sorgfalt erstellt und optimiert<sup>[55]</sup>. Von besonderem Interesse sind im Zusammenhang mit dieser Arbeit die Basen def2-XVP und def2-XVPP (X=S, TZ, QZ), da diese unter anderem für Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie entwickelt wurden. Für eine routinemäßige Anwendung des zweikomponentigen Algorithmus ist eine Umstellung von den bis dato verwendeten Wood-Boring-ECPs (WB-ECPs) zu den genaueren Dirac-Fock-ECPs (DF-ECPs)<sup>[34-40]</sup>, mit denen auch Spin-Bahn-Effekte selbstkonsistent in Berechnungen aufgenommen werden können, auch für Übergangsmetalle sowie (Erd-)Alkalimetalle naheliegend. Die DF-ECPs wurden aus numerischen Multikonfigurations-HF-Berechnungen unter Benutzung der atomaren Valenzspektren aus einer vierkomponentigen Multikonfigurations-Dirac-HF-Rechnung als Referenz erhalten. Da die DF-ECPs auch für einkomponentige Berechnungen genauer in Bezug auf Energiedifferenzen und Eigenschaften sind, mussten zunächst die bestehenden, auf WB-ECPs optimierten Basissätze mit den DF-ECPs kombiniert und nachoptimiert werden. Die entsprechenden Modifikationen für die p-Elemente wurden bereits 2005 durchgeführt, um eine ausgeglichene Fehlerbalance zu erreichen<sup>[56]</sup>. Diese blieben deshalb mit Ausnahme von Iod, für das mittlerweile ein neues DF-ECP verfügbar ist<sup>[57]</sup>, unberührt.

Diese Basen verfügen allerdings nicht über die nötige Flexibilität in der „Valenz-1“-Schale (also beispielsweise die 4p-Schale bei den 5p-Elementen), um die Aufspaltung der Orbitale durch Spin-Bahn-Wechselwirkung in ausreichend genauem Maße zu beschreiben. Um die benötigte Flexibilität zu gewährleisten, wurden sie in der Vergangenheit um einen kleinen Satz an Funktionen erweitert<sup>[58]</sup>. Diese *2c-Erweiterung* besteht bei den 5p-Elementen aus einer doppelt kontrahierten p-Funktion und einer unkontrahierten d-Funktion, {2/1}, und bei den 6p-Elementen aus zwei doppelt und einer unkontrahierten p-Funktion, sowie einer unkontrahierten d-Funktion, {221/1}. Solche Erweiterungen wurden auch in dieser Arbeit durchgeführt.

### 4.2.1 Vergleich von DF- und WB-ECPs am DFT-Basissatzlimit

Da die DF-ECPs essentiell für die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung sind, soll zunächst untersucht werden, wie groß die Unterschiede in den molekularen Eigenschaften aufgrund der verschiedenen ECPs sind.

Hierzu wurden für alle s- und d-Elemente große Referenzbasen entwickelt (19s16p17d7f6g für s- und d-Elemente bzw. 26s16p17d7f6g für p-Elemente), die Ergebnisse nahe des Basissatzlimits liefern ( $\Delta E < 0.1 \text{ m}E_h$ ). Es handelt sich hierbei um sogenannte *even-tempered-Basen*, das heißt, dass sich die Exponenten  $k_i$  der Basisfunktionen  $\chi_i = a_i \cdot e^{-k_i x^2}$  um einen konstanten Faktor  $f$  unterscheiden. Als kleinster Exponent für die s/p/d/f/g-Funktionen wurde 0.01/0.01/0.01/0.0316/0.0316 gewählt. Der Faktor wurde zu  $f = 10^{1/4} = 1.778$  festgesetzt, was klein genug ist, um eine nahezu vollständige Basis zu gewährleisten und groß genug, um numerische Instabilitäten zu vermeiden. Nach sorgfältigem Testen stellte sich heraus, dass zusätzliche h-Funktionen keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse haben und wurden deshalb nicht in die Referenzbasis aufgenommen. Anschließend wurden sämtliche Exponenten für jedes Element mit einem Faktor multipliziert, der aus der Minimierung der HF-Energie erhalten wurde. Mit diesen Basen wurden für die Moleküle eines bereits mehrfach verwendeten Testsatzes<sup>[46]</sup> Bindungsabstände, Atomisierungsenergien und HOMO-LUMO-Gaps berechnet. Diese dienen im Folgenden als Referenz. Der Satz besteht aus s- p- und d-Elementverbindungen, wobei jedes dieser Elemente in nahezu jeder seiner geläufigen Oxidationsstufen durch mindestens eine Verbindung vertreten ist. Für alle anderen in den Molekülen auftretenden Elemente des Testsatzes (hauptsächlich H, C, O, F, S und Cl) wurden die def2-QZVPP-Basen verwendet, da diese ebenfalls nahe an numerische HF-Ergebnisse heranreichen<sup>[59]</sup>.

### DF- und WB-ECPs in einkomponentigen Berechnungen

Zur Untersuchung der Einflüsse der beiden ECP-Typen auf die Moleküleigenschaften wurden für alle Moleküle des Testsatzes<sup>[46]</sup> Atomisierungsenergien, Gleichgewichtsabstände und HOMO-LUMO-Gaps mit der Referenzbasis und den WB- beziehungsweise den DF-ECPs berechnet. In Abbildung 4.1 sind die Ergebnisse grafisch dargestellt. Die Unterschiede, die aus der Verwendung der verschiedenen ECPs resultieren, sind meist kleiner als die üblichen Fehler der quantenchemischen Methoden, für die diese Basissätze konzipiert wurden (DFT oder HF+MP2). Typischerweise sind die Unterschiede kleiner als 10 kJ/mol für Atomisierungsenergien, kleiner als 2 pm für die Gleichgewichtsabstände und kleiner als 0.1 eV für die HOMO-LUMO-Gaps. Auffällig sind die Rb-Verbindungen, bei denen, sowohl für die Bindungsabstände als auch für die Gaps, abhängig vom ECP, sehr unterschiedliche Werte erhalten werden. Dies ist wahrscheinlich

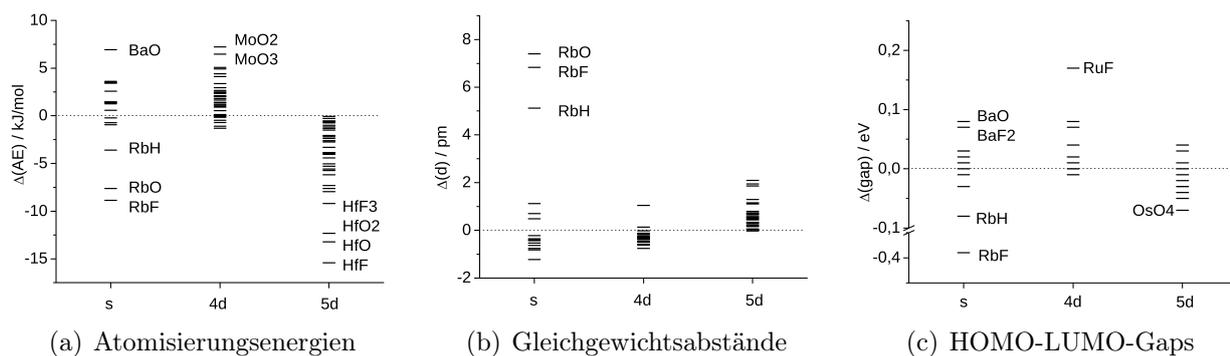


Abbildung 4.1: Unterschiede zwischen DF und WB-ECPs bezüglich Bindungsenergien pro Atom (links), Bindungsabständen (mitte) und HOMO-LUMO-Gaps (rechts) des Testsatzes<sup>[46]</sup> mit der Referenzbasis und dem BP86-Dichtefunktional (einkomponentig berechnet).

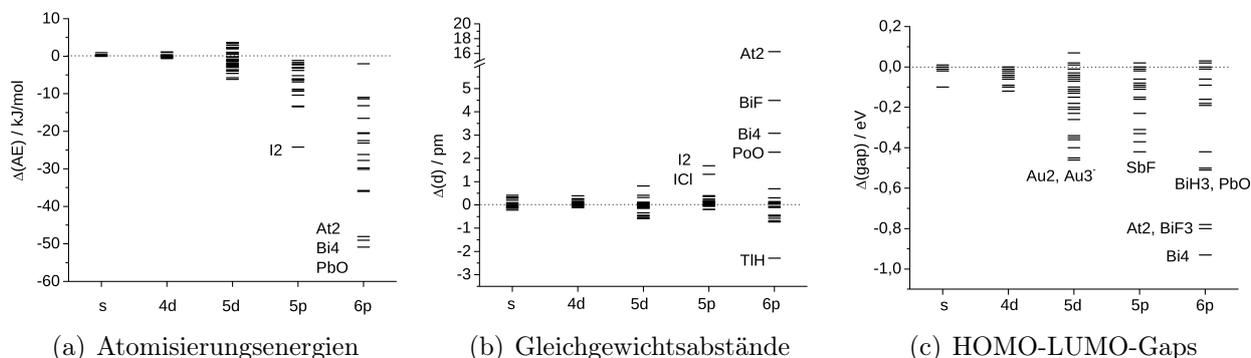


Abbildung 4.2: Unterschiede zwischen ein- und zweikomponentigen Berechnungen mit DF-ECP bezüglich Bindungsenergien pro Atom (links), Bindungsabständen (mitte) und HOMO-LUMO-Gaps (rechts) des Testsatzes<sup>[46]</sup> mit der Referenzbasis und dem BP86-Dichtefunktional.

ein Fehler des WB-ECPs<sup>[60]</sup>. Eine weitere Ausnahme bilden die Hf-Verbindungen, die bezüglich der Atomisierungsenergien um 10-15 kJ/mol tiefer liegen, wenn das DF-ECP anstelle des WB-ECPs verwendet wird. Generell liefern einkomponentige, skalarrelativistische Berechnungen von Grundzustandseigenschaften mit beiden hier untersuchten ECPs gleichwertige Ergebnisse und es gibt keinen offensichtlichen Grund eines der beiden zu bevorzugen.

### DF-ECPs in ein- und zweikomponentigen Rechnungen – Einflüsse von Spin-Bahn-Kopplung

Wie bereits erwähnt, sind die DF-ECPs geeignet, Effekte der Spin-Bahn-Kopplung auch in selbstkonsistenten Rechnungen zu erfassen. Es wurden für jedes Molekül des Testsatzes Berechnungen auf DFT-Niveau mit BP86-Funktional und der Referenzbasis sowie dem DF-ECP durchgeführt. Die Differenzen zwischen den Ergebnissen der einkomponentigen (ohne Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung) und der zweikomponentigen (mit Spin-Bahn-Kopplung) Rechnungen sind in Abbildung 4.2 schematisch zusammengefasst. Es ist offensichtlich, dass die Spin-Bahn-Effekte, verglichen mit der Genauigkeit der DFT beziehungsweise der Störungstheorie, besonders bei den 6p-Elementen sehr ausgeprägt sind. Bei den 5p- und 5d-Elementverbindungen ist der Einfluss abhängig von der betrachteten Eigenschaft des Moleküls. Während Gleichge-

wichtsabstände nur schwach von der Spin-Bahn-Kopplung beeinflusst werden (in der Regel beträgt die Änderung in den Bindungslängen weniger als 1 pm), reduziert sich die Bindungsenergie pro Atom bei den 5p-Elementverbindungen um 5-25 kJ/mol. Für beide Gruppen ist der Effekt auf die HOMO-LUMO-Abstände am größten, die um bis zu 0.5 eV reduziert werden. In allen drei Bereichen ist der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf die 6p-Elemente bei weitem dominant. Die Bindungsenergien werden um 10-50 kJ/mol reduziert, die HOMO-LUMO-Abstände bis zu 1 eV. Für einige Fälle werden auch die Bindungsabstände bedeutend länger. Neben  $\text{At}_2$ , das mit 16 pm den Extremfall darstellt, zeigen auch etwas geläufigere Verbindungen wie  $\text{BiF}$  eine um bis zu 5 pm vergrößerte Bindungslänge.

Ziel war es nun, Basissätze zu entwickeln, die in Kombination mit den DF-ECPs eine ähnliche Genauigkeit und Größe aufweisen wie die etablierten def2-XVY-Basen ( $X=\text{S, TZ, QZ}$ ;  $Y=\text{P, PP}$ ). Wie schon erwähnt, wurden die p-Elemente bereits für die def2-Basen mit DF-ECPs kombiniert und optimiert. Für zweikomponentige Rechnungen müssen diese Basen nur noch um einen kleinen Satz an Funktionen erweitert werden, um dieselbe Genauigkeit wie für einkomponentige Rechnungen zu erzielen.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Basissätze wurden für einkomponentige Anwendungen mit dhf-XVY, für zweikomponentige mit dhf-XVY-2c bezeichnet ( $X=\text{S, TZ, QZ}$ ;  $Y=\text{P, PP}$ )<sup>[61]</sup>.

## 4.2.2 Beschreibung der segmentiert-kontrahierten Basissätze für DF-ECPs

### dhf-XVY-Basen für einkomponentige Berechnungen mit DF-ECPs

Für s- und d-Elemente wurden die def2-Basen ursprünglich für die Verwendung von WB-ECPs erstellt und optimiert. Bezüglich der Gesamtenergie auf HF- oder DFT-Niveau liegt der Fehler der def2-QZVP- und def2-QZVPP-Basen in der Regel unter  $0.001 E_h$ . Benutzt man diese Basen unverändert in Kombination mit den DF-ECPs sind die Fehler weit größer. Für die d-Elemente liegt der durchschnittliche Fehler im Vergleich zur oben erwähnten Referenzbasis bei  $12 mE_h$ , wobei Ru mit  $29 mE_h$  den schlimmsten Fall darstellt. Dies ist im Vergleich zur Größe der Basis und im Sinne einer praktikablen Anwendung nicht tolerierbar. Allerdings konnten die Fehler auf unter  $1 mE_h$  reduziert werden, indem vergleichsweise geringe Änderungen an den def2-Basen vorgenommen wurden und anschließend, wie im Folgenden beschrieben, neu optimiert wurde: Im ersten Schritt wurden die Kontraktionskoeffizienten der *steilsten* (die Basisfunktion mit dem größten Exponenten), kontrahierten s-, p- und d-Funktionen für die DF-ECPs auf ROHF-Niveau (restricted open shell HF) neu optimiert. Für die 4d-Elemente wurden zusätzlich die Exponenten der d-Schalen optimiert. Dies wurde für die SV-, TZV und QZV-Basen durchgeführt. Für die Elemente, die große Fehler zeigten, wurden zusätzliche Erweiterungen vorgenommen. Für Hf ( $2.4 mE_h$ ), Ta ( $1.6 mE_h$ ) und W ( $0.75 mE_h$ ) wurden die jeweils steilsten, kontrahierten s- und p-Schalen um eine Primitive erweitert (5s5p anstatt 4s4p). Analoge Änderungen wurden für die s-Elemente Sr und Ba sowohl für die QZV- als auch für die TZV-Basen durchgeführt. Im Falle der SV-Basen wurden die steilsten, kontrahierten p-Schalen für die Elemente Rh-Cd um eine Primitive erweitert (5p statt 4p). Die bis dahin erzeugten Basissätze weisen dieselbe Anzahl an kontrahierten Funktionen wie die def2-Analoga auf und liefern Ergebnisse ähnlicher Genauigkeit.

Die auf diesem Weg erhaltenen QZV-Basen, wurden anhand des Testsatzes<sup>[46]</sup> gegen die Referenzbasis getestet. Es war offensichtlich, dass geringfügige Änderungen im Kontraktionsmuster

in den p-Schalen der d-Elemente und in den Polarisationsfunktionen der s-Elemente ratsam sind. Für die 4d-, und in kleinerem Ausmaß auch für die 5d- und s-Elemente, stellte sich die Flexibilität des steilsten p-Satzes als zu gering heraus, was zu Fehlern in der Bindungsenergie führt, die besonders für die QZV-Basen größer als angestrebt sind. Beispielsweise zeigt die neu optimierte QZVPP-Basis in Kombination mit dem DF-ECP im Vergleich zur Referenzbasis bei  $\text{RuO}_4$  einen Fehler von 2.98 kJ/mol bezüglich der Bindungsenergie. Allerdings führt die def2-QZVPP-Basis zu einer vergleichbaren Abweichung von 3.43 kJ/mol. Der Fehler von 2.98 kJ/mol lässt sich allerdings auf 0.54 kJ/mol reduzieren, wenn man die *flachste* Basisfunktion (die mit dem kleinsten Exponenten) aus der ersten kontrahierten p-Schale dekontrahiert, das bedeutet, dass das Kontraktionsschema des p-Satzes von  $\{41111\}$  nach  $\{311111\}$  geändert wurde. Diese teilweise Dekontraktion wurde sowohl für die QZV- als auch für die TZV-Basen durchgeführt. Alle weiteren Modifikationen beziehen sich auf die Polarisationsfunktionen der Elemente Sr, Rb, Cs und Ba. Die Wahl der Polarisationsfunktionen für (Erd-)Alkalielemente stellt eine große Herausforderung dar. Für die schwereren s-Elemente sind p- d- und bei Cs und Ba auch die f-Orbitale den s-Orbitalen energetisch nahe. Dies führt zu einer teilweisen Besetzung dieser Orbitale in Verbindungen dieser Elemente, so dass es nicht ausreichend ist, wie im Fall der p-Elemente, einen p-Satz (1p) für die SV-Basen, einen (2p1d)-Satz für TZV-Basen etc. zuzufügen. Zudem ist die Polarisierbarkeit dieser Elemente besonders groß, so dass auch steile Funktionen hoher l-Quantenzahl für eine geeignete Beschreibung notwendig sind. Diese können auch für die Beschreibung der Korrelation von Kern- und Valenzelektronen dienen. Einige dieser Punkte wurden bei der Entwicklung der def2-Basen berücksichtigt. Der Satz der Polarisationsfunktionen stellte sich allerdings als etwas zu klein heraus. Daher wurden neue Sätze von f- und g-Polarisationsfunktionen für die 5s- und 6s-Elemente erstellt. Zunächst wurden die optimalen Werte für eine einzelne f-Funktion für die 5s-Elemente berechnet für

- (a) die Störenergie zweiter Ordnung (MP2) von Rb und Sr (die 4s-, 4p- und 5s-Orbitale wurden als aktiv gewählt.),
- (b) die MP2-Valenz-Korrelationsenergie von Sr (nur die 5s-Orbitale wurden als aktiv ausgewählt),
- (c) die Bindungsenergie von  $\text{Rb}_2$  auf MP2- und DFT-Niveau,
- (d) die Bindungsenergien von  $\text{RbF}$ ,  $\text{SrF}_2$  und  $\text{SrO}$ .

Die QZV-Basen wurden für die s-Elemente benutzt, die def2-QZVPP-Basen für F und O. Die 6s-Elemente wurden auf gleiche Art behandelt.

Es stellte sich heraus, dass für diese s-Elemente f- und g-Polarisationsfunktionen wichtig sind und deren optimale Exponenten sich je nach betrachteter Eigenschaft unterscheiden. Beispielsweise liegt der optimale Exponent für die f-Funktion von Strontium bei 1.0 für die Beschreibung der Rumpf-Valenzkorrelation, bei 1.2 für die Valenzkorrelation und bei etwa 0.5 für die Bindungsenergien von Oxiden und Fluoriden. Letzteres ist nahezu unabhängig von der Wahl der Methode (MP2/DFT). Offensichtlich sind die Exponenten der f- und g- Funktionen, die wie typischerweise über Maximierung einer wie auch immer gearteten Korrelation erhalten werden, nicht die beste Wahl für chemische Anwendungen. Einige Testrechnungen zeigten, dass Erweiterungen des d-Satzes zur Beschreibung von Moleküleigenschaften die Qualität des Ergebnisses sowohl auf DFT- als auch auf MP2-Niveau nicht maßgeblich verbessern.

Selbst für Berechnungen auf DFT-Niveau, die in der Regel keine großen Polarisationsätze

benötigen, sind f- und g-Funktionen für 5s/6s-Elemente wichtig: Eine einzelne optimierte f-Funktion erhöht beispielsweise die Bindungsenergie von BaO um  $9.11 mE_h$ , ein Satz von fünf f-Funktionen (mit Exponenten von 0.1-10.0) um  $19.1 mE_h$ . Kontrahiert man diese Funktionen ist der Verlust an Genauigkeit gering. Bei Sr sind die Effekte kleiner ( $2.7 mE_h$  für die erste f-Funktion), aber noch groß genug, um die Notwendigkeit einer f-Funktion, zumindest für Basen von TZV- und QZV-Qualität offensichtlich zu machen. Auf DFT-Niveau ist der Effekt einer g-Funktion zusätzlich zur Polarisierung mit einer f-Funktion mit typischerweise  $\approx 0.5 mE_h$  nicht sehr groß. Auf MP2-Niveau sind die Einflüsse etwas größer: die erste optimierte f-Funktion erhöht die Bindungsenergie von SrO (BaO) um ungefähr 12 (17)  $mE_h$ , die erste optimierte g-Funktion um weitere 3 (5)  $mE_h$ . Für Cs<sub>2</sub> und Rb<sub>2</sub> liegt der optimale Exponent für eine einzelne f-Funktion bei  $\approx 0.1$ . Der Einfluss dieser Funktion auf die Bindungsenergie ist auf DFT-Niveau vernachlässigbar ( $0.03 mE_h$ ), nicht aber auf MP2-Niveau ( $\approx 0.2 mE_h$ ). Diese Ergebnisse legen nahe, auch für die dhf-Basen einen kleineren (DFT) und einen größeren (korrelierte Methoden) Satz an Polarisationsfunktionen für die jeweiligen Basen zu erstellen. Für 5s-Elemente besteht der große Polarisierungssatz für die QZV-Basen aus drei unkontrahierten f-Funktionen und zwei unkontrahierten g-Funktionen: {111/11}. Der kleine Satz für die QZV-Basen ist identisch dem großen Satz für die TZV-Basen und lautet {11/1}. Der kleine Satz der TZV-Basen (identisch dem großen Satz für SV) lautet {1/-}. Ein kleiner Polarisierungssatz für SV-Basen erschien nicht nötig. Für die 6s-Elemente ist, wie bereits erwähnt, mehr Flexibilität nötig, was zu etwas größeren und kontrahierten Sätzen führt: {311/11} (großer QZV-Satz), {41/1} (kleiner QZV- und großer TZV-Satz) und {4/-} (kleiner TZV, sowie kleiner und großer SV-Satz). Die diffuse f-Funktion mit dem Exponenten von 0.1 wurde nur zu den TZVPP und den größeren Basissätzen hinzugefügt.

### Zusätzliche Sätze für zweikomponentige Berechnungen: die dhf-XVY-2c-Basen

Wie bereits erwähnt<sup>[58]</sup>, führt die vergleichsweise geringe Flexibilität in der Valenz-1-Schale, verglichen mit dem Fehler der Methode selbst, zu unverhältnismäßig großen Fehlern in der selbstkonsistenten Betrachtung von Spin-Bahn-Effekten, nicht nur für die Gesamtenergie der Atome (beispielsweise  $\approx 300 mE_h$  für Tl-At), sondern auch für Bindungsenergien. Für die def2-Basen der 5p- und 6p-Elemente (diese wurden für DF-ECPs optimiert) wurden die Fehler der zweikomponentigen Berechnungen auf das Niveau der einkomponentigen reduziert, indem ein von Hand optimierter (2p1d)/{2/1}-Satz für In-I und ein (5p1d)/{221/1}-Satz für Tl-At hinzugefügt wurde, was mehr Flexibilität in der Beschreibung der inneren p-Schalen ermöglicht. Ähnlich wurde im Rahmen dieser Arbeit für die d-Elemente ein (3p1d)/{21/1}-Satz zugefügt. Für die s-Elemente stellte sich der p-Satz als ausreichend heraus. Die resultierenden dhf-QZVY-2c-Basen (Y=P, PP) zeigen bezüglich der Gesamtenergie einen Fehler (Abweichung von der Referenzbasis) von durchschnittlich  $0.65 mE_h$ . Der größte Fehler tritt für Pt ( $2.18 mE_h$ ), gefolgt von Tc ( $1.22 mE_h$ ), auf. Der identische Satz an zusätzlichen Funktionen wurde auch für die TZV-Basen verwendet (dhf-TZVY-2c). Da Spin-Bahn-Effekte in der Regel kleiner als der Fehler der SV-Basen sind, sind zweikomponentige Berechnungen mit diesen Basen nicht sonderlich naheliegend. Dennoch wurden – aus Gründen der Vollständigkeit – auch dhf-SVP-Basen erzeugt, indem dieselben Funktionen zugefügt wurden.

### 4.2.3 Test der Basissatzqualität

Es wurden Berechnungen für alle Moleküle des Testsatzes<sup>[46]</sup> mit allen dhf-Basen durchgeführt (DFT mit BP86-Dichtefunktional). Für jedes Molekül wurde die Geometrie mit dem jeweiligen Basissatz optimiert. Für die zweikomponentigen Basen wurde dies auf zweikomponentigen Niveau mit der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Implementierung durchgeführt. Unterschiede in der Bindungslänge  $M-X$  ( $M = s/4d/5d/5p/6p$ -Element,  $X =$  Bindungspartner) zwischen der dhf- und der Referenzbasis wurden berechnet. Im Falle mehrerer solcher Bindungen wurde die durchschnittliche Abweichung für jedes Molekül bestimmt. Für die jeweils optimierten Strukturen wurden auch die Atomisierungsenergien pro Atom, sowie HOMO-LUMO-Abstände bestimmt. Dasselbe wurde für die def2-Basen für die s- und d-Elementverbindungen (WB-ECPs) sowie für die p-Elementverbindungen (DF-ECPs) durchgeführt. Letztere sind für die p-Elemente (bis auf Iod, siehe oben) identisch zu den dhf-Basen. Zum Vergleich wurden analoge Berechnungen mit den von Peterson *et. al.* entwickelten cc-pVQZ-PP-Basen<sup>[35,39,40,62]</sup> durchgeführt, allerdings nur für p- und d-Verbindungen, da Basen dieses Typs noch nicht für s-Elemente verfügbar waren. Auf diese Weise wird für jede Verbindung des Testsatzes und für jede Eigenschaft (Bindungslänge, Atomisierungsenergie und HOMO-LUMO-Gap) genau eine Zahl erhalten. Für jede Eigenschaft und jeden Basissatztyp sind die jeweiligen Mittelwerte  $\bar{\phi}$  und Standardabweichungen  $\sigma$  in Tabelle 4.1 mit der mittleren Anzahl an Basisfunktionen pro Element für den jeweiligen Basissatz zusammengefasst. Nach s- p- und d-Elementverbindungen aufgeschlüsselte Ergebnisse zusammen mit den Fällen, die die größte Abweichung von der Referenzbasis zeigten, sind in den Tabellen 4.2 (Atomisierungsenergien), 4.3 (Bindungslängen) und 4.4 (HOMO-LUMO-Gaps) gezeigt. In der folgenden Diskussion bezieht sich das Wort „Fehler“ immer auf die Summe aus dem Betrag des Durchschnittswertes und der Standardabweichung:  $|\bar{\phi}| + \sigma$ .

Bezüglich der Anzahl an Basisfunktionen sind die Basen des Typs dhf-QZVPP, def2-QZVPP und cc-pVQZ-PP sehr ähnlich, die Fehler unterscheiden sich aber stark. Für Atomisierungsenergien betragen sie 0.6, 1.5 und 2.0 kJ/(mol Atom) (siehe Tabelle 4.1). Aus Tabelle 4.2 ist ersichtlich, dass die größeren Fehler der def2-QZVPP-Basen ihren Ursprung in den d-Elementverbindungen (1.81 kJ/(mol Atom), aufgrund der beschriebenen zu starken Kontraktion des p-Satzes) haben, die der cc-pVQZ-PP-Basis von den p-Elementverbindungen (3.03 kJ/mol pro Atom). Der letzte Wert kann teilweise auf den sehr großen Fehler von 8.32 kJ/(mol Atom) bei  $\text{IO}_4^-$  zurückgeführt werden. Aber selbst wenn man diese Verbindung vernachlässigt, liegt dieser noch bei  $\approx 2.5$  kJ/(mol Atom). Für die dhf-QZVPP-Basen sind die Fehler kleiner und liegen eng beieinander (0.79 für s-, 0.58 für p- und 0.57 kJ/(mol Atom) für d-Elemente). Wie beabsichtigt zeigen die dhf-QZVPP-2c Basen in der zweikomponentigen Anwendung sehr ähnliche Fehler wie die dhf-QZVPP-Basen in der einkomponentigen. Die geringer polarisierten dhf-QZVP-Basen sind ca. 10 % kleiner als die dhf-QZVPP-Basen, dafür liegen die Fehler  $\approx 0.2$  kJ/(mol Atom) höher. Allerdings ist ein Fehler von 0.8 kJ/(mol Atom) in den Atomisierungsenergien immer noch sehr klein verglichen mit dem Fehler der DFT-Methode selbst. Die dhf-TZVPP-Basen sind ca. 35 % kleiner als die dhf-QZVPP-Basen, die Fehler der Atomisierungsenergien steigen auf das Dreifache (2.6 kJ/(mol Atom)). Nur etwa halb so groß wie die dhf-QZVPP-Basen sind die dhf-TZVP-Basen, die in den Atomisierungsenergien zu einem Fehler von 4.8 kJ/(mol Atom) führen. Das zweikomponentige Analogon zeigt einen Fehler von 5.0 kJ/(mol Atom). Dies ist eine Verbesserung gegenüber den def2-TZVPP beziehungsweise def2-TZVP-Basen, deren Fehler, hauptsächlich aufgrund der zu wenig polarisierten s-Elemente, höher liegt (4.0 beziehungsweise 6.4 kJ/(mol Atom)).

Für die dhf-SVP/dhf-SV(P)-Basen benötigt man nur ca. 1/3 der Basisfunktionen im Vergleich

Tabelle 4.1: Differenzen in Atomisierungsenergien (E), Bindungslängen (d) und HOMO-LUMO-Abständen (Gap) zwischen dem entsprechenden Basissatz und der Referenzbasis.  $\bar{\phi}$  gibt die durchschnittliche Differenz an,  $\sigma$  deren Standardabweichung. Im Fall der cc-pVQZ-PP Basis wurden die Alkali- und Erdalkali-Verbindungen aus dem Testsatz entfernt, da entsprechende Basen nicht vorhanden sind. In der Spalte  $n_{\text{BF}}$  ist die durchschnittliche Anzahl an Basisfunktionen eines Atoms für die entsprechende Basis gegeben.

Basissatz	$n_{\text{BF}}$	E kJ/(mol Atom)		d pm		Gap eV	
		$\bar{\phi}$	$\sigma$	$\bar{\phi}$	$\sigma$	$\bar{\phi}$	$\sigma$
dhf-QZVPP	86	-0.25	0.36	0.02	0.06	0.00	0.03
dhf-QZVPP-2c	97	-0.25	0.41	0.01	0.06	0.00	0.03
dhf-QZVP	78	-0.38	0.43	0.04	0.10	0.00	0.03
cc-pVQZ-PP	87	-0.91	1.10	0.16	0.26	0.00	0.04
def2-QZVPP	84	-0.76	0.78	0.12	0.16	0.00	0.03
def2-QZVP	76	-1.04	1.05	0.14	0.18	0.00	0.03
dhf-TZVPP	56	-1.23	1.38	0.16	0.24	0.00	0.05
dhf-TZVP	46	-2.92	1.92	0.32	0.34	-0.01	0.07
dhf-TZVP-2c	57	-3.03	2.00	0.26	0.35	-0.02	0.06
def2-TZVPP	54	-2.09	1.89	0.30	0.31	-0.01	0.06
def2-TZVP	44	-3.81	2.61	0.57	0.66	-0.03	0.07
dhf-SVP	29	-4.79	8.74	1.32	1.59	-0.09	0.15
dhf-SVP-2c	40	-4.99	8.95	1.03	1.64	-0.07	0.14
dhf-SV(P)	25	-11.04	9.52	2.27	1.46	-0.12	0.17
def2-SVP	29	-5.76	9.09	1.51	1.49	-0.09	0.16
def2-SV(P)	25	-11.82	9.65	2.38	1.34	-0.13	0.18

zu den dhf-QZVPP-Basen und erhält einen Fehler von etwa 14/20 kJ/(mol Atom) in den Atomisierungsenergien. Dies ist aufgrund der verbesserten Polarisierung für s-Elemente etwas besser als bei den entsprechenden def2-Basen (15/22 kJ/(mol Atom)). In Abbildung 4.3 ist zu erkennen, dass eine schrittweise Vergrößerung der Basis zu einer stetigen und signifikanten Fehlerreduktion führt.

Die Fehler in den Bindungslängen sind weniger ausgeprägt, die Tendenzen sind aber ähnlich wie bei den Atomisierungsenergien. Mit den dhf-QZVPP-Basen liegt der Fehler bei weniger als 0.1 pm. Sowohl die dhf-QZVPP-2c- als auch die dhf-QZVP-Basen zeigen denselben Fehler. Die def2-QZVP/PP-Basen sind mit 0.3 pm nicht wesentlich ungenauer, genauso die cc-pVQZ-PP-Basen (0.4 pm). Die dhf-TZVP/PP-Basen weisen Fehler von 0.7/0.4 pm und sind damit etwas besser als die entsprechenden def2-Analoga (1.2/0.6 pm). Diese Fehler sind allesamt kleiner als die Fehler der DFT-Methode und wohl auch kleiner als die typische Genauigkeit experimenteller Daten. Die dhf-SVP/dhf-SV(P)-Basen liegen mit ihren Fehlern von 3/4 pm (wie die def2-Analoga) immer noch etwas besser als die Genauigkeit der DFT-Methode selbst.

Die energetischen Abstände von HOMO und LUMO sind nicht sonderlich abhängig von der

Tabelle 4.2: Differenzen der Atomisierungsenergien in kJ/mol pro Atom zwischen der Referenzbasis und der in der ersten Spalte gegebenen. Die Ergebnisse beziehen sich immer auf die Geometrie, die mit entsprechendem Basissatz optimiert wurde.  $\emptyset$  gibt die durchschnittliche Abweichung von der Referenzbasis an,  $\sigma$  die Standardabweichung und die Spalte max./bei gibt für jeden Satz (s-, p- und d-Elementverbindungen) an, für welches Molekül der größte Fehler beobachtet wurde und wie groß dieser war.

Basissatz	s-Elementverb. (16)			d-Elementverb. (67)			p-Elementverb. (40)		
	$\emptyset$	$\sigma$	max./bei	$\emptyset$	$\sigma$	max./bei	$\emptyset$	$\sigma$	max./bei
dhf-QZVPP	-0.49	0.30	-1.05/BaO	-0.21	0.36	-0.91/YO	-0.23	0.35	-1.73/ $IO_4^-$
dhf-QZVPP-2c	-0.54	0.31	-1.15/BaO	-0.13	0.43	-1.65/RuF	-0.33	0.34	-1.73/ $IO_4^-$
dhf-QZVP	-0.72	0.44	-1.44/SrO	-0.39	0.42	-1.49/CdF <sub>2</sub>	-0.23	0.35	-1.72/ $IO_4^-$
cc-pVQZ-PP	—	—	—	-0.57	0.42	-1.48/HfF <sub>3</sub>	-1.48	1.55	-8.32/ $IO_4^-$
def2-QZVPP	-1.21	0.63	-2.21/CsF	-0.97	0.84	-3.43/RuO <sub>4</sub>	-0.23	0.33	-1.53/ $IO_4^-$
def2-QZVP	-2.27	1.29	-4.57/SrF <sub>2</sub>	-1.22	0.87	-3.73/RuO <sub>4</sub>	-0.22	0.33	-1.52/ $IO_4^-$
dhf-TZVPP	-1.12	0.61	-2.26/RbO	-0.87	1.03	-4.70/CdF <sub>2</sub>	-1.87	1.83	-8.24/ $IO_4^-$
dhf-TZVP	-2.63	1.16	-4.12/BaF <sub>2</sub>	-3.76	1.98	-8.51/RhF <sub>6</sub>	-1.96	1.76	-8.24/ $IO_4^-$
dhf-TZVP-2c	-2.55	1.15	-4.07/BaF <sub>2</sub>	-3.53	1.90	-7.93/RhF <sub>6</sub>	-2.04	1.81	-8.37/ $IO_4^-$
def2-TZVPP	-4.33	2.03	-7.74/BaO	-1.69	1.50	-6.97/CdF <sub>2</sub>	-1.86	1.80	-7.85/ $IO_4^-$
def2-TZVP	-5.58	2.45	-9.10/CsO	-4.50	2.45	-10.85/RhF <sub>6</sub>	-1.95	1.72	-7.85/ $IO_4^-$
dhf-SVP	-4.18	4.51	-14.10/RbF	-0.85	5.56	-12.50/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-11.61	10.11	-51.78/ $IO_4^-$
dhf-SVP-2c	-8.00	4.98	-16.93/CsF	-1.40	6.32	-15.45/PtO <sub>2</sub>	-9.80	11.00	-51.70/ $IO_4^-$
dhf-SV(P)	-5.87	4.57	-16.84/RbF	-11.55	9.92	-36.10/OsO <sub>4</sub>	-12.24	9.64	-51.78/ $IO_4^-$
def2-SVP	-10.27	7.52	-25.19/CsO	-1.21	2.69	-13.40/ReO <sub>2</sub>	-11.57	10.05	-50.96/ $IO_4^-$
def2-SV(P)	-10.43	7.42	-25.19/CsO	-11.93	10.12	-37.12/OsO <sub>4</sub>	-12.19	9.57	-50.96/ $IO_4^-$

Tabelle 4.3: Differenzen in den Bindungsabständen (pm) zur Referenzbasis. Siehe auch Tabelle 4.2.

Basissatz	s-Elementverb. (16)			d-Elementverb. (67)			p-Elementverb. (40)		
	$\phi$	$\sigma$	max./bei	$\phi$	$\sigma$	max./bei	$\phi$	$\sigma$	max./bei
dhf-QZVPP	-0.01	0.10	0.21/BaH <sub>2</sub>	0.03	0.06	0.23/YO	0.02	0.05	0.14/TeO
dhf-QZVPP-2c	-0.01	0.10	-0.17/BaF	0.01	0.06	0.23/YO	0.02	0.04	0.17/IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
dhf-QZVP	0.03	0.13	0.26/SrO	0.06	0.10	0.47/Au <sub>2</sub>	0.01	0.07	-0.23/ICl
cc-pVQZ-PP	—	—	—	0.03	0.08	0.29/Ag <sub>2</sub>	0.38	0.30	1.30/IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
def2-QZVPP	0.21	0.32	1.24/CsO	0.16	0.11	0.61/Pd(CO) <sub>4</sub>	0.02	0.05	0.16/TeO
def2-QZVP	0.17	0.36	1.29/CsO <sub>2</sub>	0.20	0.14	0.75/Ag <sub>2</sub>	0.02	0.06	0.15/TeO
dhf-TZVPP	0.03	0.25	0.44/RbH	0.12	0.25	0.98/Ag <sub>2</sub>	0.27	0.18	0.68/IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
dhf-TZVP	-0.01	0.31	-0.76/RbF	0.43	0.36	1.82/Ag <sub>2</sub>	0.29	0.18	0.68/IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
dhf-TZVP-2c	-0.11	0.34	-0.84/RbF	0.34	0.37	1.70/Ag <sub>2</sub>	0.27	0.21	0.86/At <sub>2</sub>
def2-TZVPP	0.62	0.50	1.70/CsO	0.24	0.27	1.47/Ag <sub>2</sub>	0.28	0.19	0.64/IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
def2-TZVP	1.40	1.31	5.18/CsO	0.53	0.38	2.30/Ag <sub>2</sub>	0.29	0.18	0.64/IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
dhf-SVP	-0.09	2.19	-5.13/RbF	0.85	0.92	4.04/AuCl	2.67	1.21	5.03/PoO
dhf-SVP-2c	0.17	2.15	-4.47/RbF	0.31	0.68	2.99/AuCl	2.59	1.43	7.24/At <sub>2</sub>
dhf-SV(P)	0.65	2.32	4.75/SrO	2.27	1.08	5.56/AuCl <sub>3</sub>	2.90	1.00	5.03/PoO
def2-SVP	1.37	2.11	4.89/SrO	0.85	0.96	4.04/AuCl	2.66	1.20	5.05/PoO
def2-SV(P)	1.51	2.14	4.89/SrO	2.28	1.12	5.63/AuCl <sub>3</sub>	2.90	0.99	5.05/PoO

Tabelle 4.4: Differenzen in den HOMO-LUMO-Abständen (eV) zur Referenzbasis. Siehe auch Tabelle 4.2.

Basissatz	s-Elementverb. (16)			d-Elementverb. (67)			p-Elementverb. (40)		
	$\phi$	$\sigma$	max./bei	$\phi$	$\sigma$	max./bei	$\phi$	$\sigma$	max./bei
dhf-QZVPP	-0.01	0.01	-0.03/RbF	0.00	0.01	0.06/CdMe <sub>2</sub>	0.01	0.05	0.30/SnH <sub>4</sub>
dhf-QZVPP-2c	-0.01	0.01	-0.03/RbF	0.00	0.02	0.15/RuF	0.01	0.05	0.30/SnH <sub>4</sub>
dhf-QZVP	-0.01	0.01	-0.04/RbF	0.00	0.01	0.05/CdMe <sub>2</sub>	0.01	0.05	0.30/SnH <sub>4</sub>
cc-pVQZ-PP	—	—	—	0.00	0.01	0.04/CdMe <sub>2</sub>	0.00	0.06	0.31/SnH <sub>4</sub>
def2-QZVPP	-0.01	0.02	0.06/BaH <sub>2</sub>	-0.01	0.01	-0.04/CdF <sub>2</sub>	0.01	0.05	0.30/SnH <sub>4</sub>
def2-QZVP	-0.03	0.03	-0.09/CsF	-0.01	0.01	-0.04/CdF <sub>2</sub>	0.01	0.05	0.30/SnH <sub>4</sub>
dhf-TZVPP	-0.03	0.03	-0.10/RbF	-0.01	0.02	0.10/CdMe <sub>2</sub>	0.01	0.08	0.45/SnH <sub>4</sub>
dhf-TZVP	-0.04	0.04	-0.15/RbF	-0.03	0.05	0.26/ZrF	0.02	0.08	0.45/SnH <sub>4</sub>
dhf-TZVP-2c	-0.04	0.05	-0.15/RbF	-0.04	0.04	-0.14/YF <sub>3</sub>	0.01	0.08	0.45/SnH <sub>4</sub>
def2-TZVPP	-0.06	0.07	-0.23/RbF	-0.01	0.03	-0.12/CdF <sub>2</sub>	0.01	0.08	0.45/SnH <sub>4</sub>
def2-TZVP	-0.07	0.08	-0.26/CsF	-0.04	0.04	-0.18/CdF <sub>2</sub>	0.01	0.08	0.45/SnH <sub>4</sub>
dhf-SVP	-0.13	0.19	-0.50/RbF	-0.07	0.10	-0.45/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-0.10	0.18	0.66/SnH <sub>4</sub>
dhf-SVP-2c	-0.13	0.19	-0.52/RbF	-0.04	0.08	-0.30/CdF <sub>2</sub>	-0.09	0.19	0.67/SnH <sub>4</sub>
dhf-SV(P)	-0.14	0.20	-0.54/RbF	-0.13	0.16	-0.57/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-0.10	0.17	0.59/SnH <sub>4</sub>
def2-SVP	-0.17	0.26	-0.74/CsF	-0.07	0.10	-0.45/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-0.10	0.18	0.66/SnH <sub>4</sub>
def2-SV(P)	-0.17	0.26	-0.74/CsF	-0.13	0.16	-0.58/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-0.10	0.17	0.59/SnH <sub>4</sub>

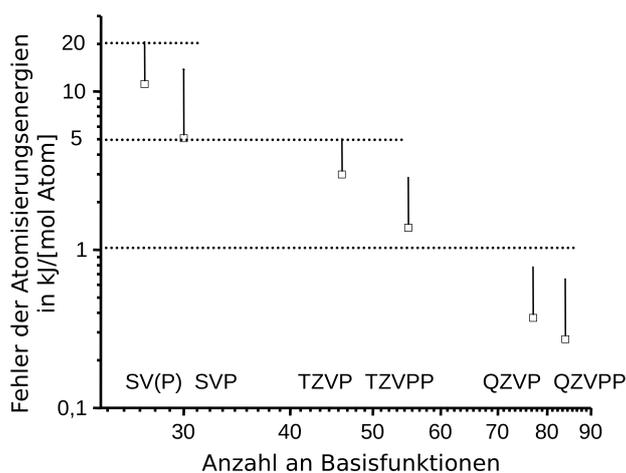


Abbildung 4.3: Fehler in den Atomisierungsenergien der Basen dhf-SV(P) bis dhf-QZVPP aufgetragen gegen die durchschnittliche Anzahl an Basisfunktionen. Die Quadrate sind die Durchschnittswerte, die Linien stecken den Bereich der Standardabweichung ab.

Wahl des Basissatzes. Die Fehler auf QZV/TZV/SV-Niveau liegen unter 0.05/0.10/0.30 eV. Auf der anderen Seite werden die HOMO-LUMO-Gaps stark von den Effekten der Spin-Bahn-Kopplung beeinflusst, so dass für die Berechnung von angeregten Zuständen von schweren d-beziehungsweise p-Elementen im Sinne der Bilanz Hamiltonoperator-Methode-Basis eine zweikomponentige Rechnung mit einer Basis von TZ-Qualität wahrscheinlicher ist als eine einkomponentige Rechnung mit einer QZ-Basis.

Zusammenfassend ist festzuhalten: Die Unterschiede durch DF- beziehungsweise WB-ECPs sind gering. Der Einfluss von Spin-Bahn-Effekten ist hauptsächlich für 6p-Elemente relevant, bei der Untersuchung von HOMO-LUMO-Gaps auch für 5p- und 5d-Elemente. Die neuen segmentiert kontrahierten Basissätze für DF-ECPs für alle 5s-, 6s-, 4d- und 5d-Elemente wurden durch Kombination der def2-Basen<sup>[56]</sup> mit DF-ECPs und anschließender Optimierung erhalten (Basen für die p-Elemente, die bereits innerhalb der def2-Basen mit DF-ECPs optimiert wurden, bekamen aus Konsistenzgründen ebenfalls den Namen der dhf-Basen, blieben aber mit Ausnahme des neuen ECPs für Iod und den darauf neu optimierten Basen unverändert). Die Fehler (Summe aus dem Betrag des Durchschnittswerts und der Standardabweichung) der neu entwickelten dhf-Basen übersteigen auf QZV/TZV/SV-Niveau 1/5/20 kJ/mol nicht. Die Fehlerverteilung ist bei den dhf-Basen ebenfalls besser (homogener), als dies bei den def2-Basen und den cc-pVXZ-Basen der Fall ist. Des Weiteren wurden die Erweiterungen dieser Basissätze, die für zweikomponentige Berechnungen notwendig sind, in ähnlicher Weise wie für die p-Elemente<sup>[58]</sup>, entwickelt und optimiert. Die daraus erhaltenen dhf-XVY-2c-Basen zeigen in der zweikomponentigen Anwendung ähnliche Fehler wie die dhf-XVY-Basen in der einkomponentigen.

## 4.3 Symmetrie

### 4.3.1 Kramers-Symmetrie

Die Symmetrie eines Systems unter Zeitumkehr, die sogenannte Kramers-Symmetrie<sup>[63]</sup>, deren Ausnutzung bereits von M. Armbruster in TURBOMOLE<sup>[8]</sup> implementiert wurde<sup>[7]</sup>, stellt das Analogon zum einkomponentigen RKS-Algorithmus dar.

Bei geschlossenschaligen Systemen, die unter Zeitumkehr invariant sind (das heißt bei Abwesenheit externer Felder), kommt es zu einer geradzahligem Entartung der Spinoren. Man spricht dabei von *Kramers-Partnern*. Ausgehend von einem besetzten Spinor  $\Psi^{(i)}$  kann dann durch Anwendung des Zeitumkehroperators

$$\hat{\theta} = -i\sigma_y \hat{K}, \quad (4.6)$$

wobei  $\hat{K}$  den Operator der komplexen Konjugation darstellt, der ebenfalls besetzte Kramers-Partner  $\Psi^{(j)}$  erhalten werden:

$$\hat{\theta}\Psi^{(i)} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \hat{K} \begin{pmatrix} \Psi_\alpha^{(i)} \\ \Psi_\beta^{(i)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\Psi_\beta^{(i)*} \\ \Psi_\alpha^{(i)*} \end{pmatrix} = \Psi^{(j)}. \quad (4.7)$$

Berechnet man aus zwei Kramers-Partnern die Dichtematrix auf Basis der Entwicklungskoeffizienten  $C_i$  für den ersten Partner, so ergibt sich für die Teilchenzahldichtematrix (siehe Gleichung (2.59)), dass

$$D_{\mu\nu}^{(\alpha\alpha)} = C_{\nu\alpha} C_{\mu\alpha}^* + C_{\mu\beta} C_{\nu\beta}^*, \quad (4.8)$$

$$D_{\mu\nu}^{(\alpha\beta)} = C_{\nu\beta} C_{\mu\alpha}^* + C_{\mu\beta} C_{\nu\alpha}^*, \quad (4.9)$$

$$D_{\mu\nu}^{(\beta\alpha)} = C_{\nu\alpha} C_{\mu\beta}^* + C_{\mu\alpha} C_{\nu\beta}^*, \quad (4.10)$$

$$D_{\mu\nu}^{(\beta\beta)} = C_{\mu\alpha} C_{\nu\alpha}^* + C_{\nu\beta} C_{\mu\beta}^*. \quad (4.11)$$

Die Gesamtdichtematrix  $\mathbf{m}_0$  ist folglich reell, während die Spindichtematrizen  $\mathbf{m}_i$  ( $i = x, y, z$ ) alle rein imaginär sind. Für die Integration des Austauschkorrelationsfunktionals im Rahmen einer Dichtefunktionalrechnung wird die Elektronendichte  $\rho_0(\mathbf{r})$  und die Komponenten der Spindichte  $\rho_i(\mathbf{r})$  an jedem Gitterpunkt  $\mathbf{r}$  benötigt:

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} \chi_\mu(\mathbf{r}) [\mathbf{m}_0]_{\mu\nu} \chi_\nu(\mathbf{r}), \quad (4.12)$$

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} \chi_\mu(\mathbf{r}) [\mathbf{m}_i]_{\mu\nu} \chi_\nu(\mathbf{r}). \quad (4.13)$$

Im Falle von Kramers-Symmetrie gilt  $\rho_i(\mathbf{r}) = 0$ . Das erleichtert die Berechnung des Austauschkorrelationsfunktionals dahingehend, dass bei Systemen, die der Kramers-Symmetrie gehorchen, die bereits vorhandenen einkomponentigen Routinen verwendet werden können.

Für die Berechnung des HF-Austausches werden explizit die Elemente der Dichtematrizen benötigt (auch die der Imaginärteile), so dass die Kramers-Symmetrie nur dahingehend ausgenutzt werden kann, dass  $\mathbf{D}^{(\alpha\alpha)} = \mathbf{D}^{(\beta\beta)*}$ .

	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
A <sub>1</sub>	$\mathbf{h}_{\text{sr}}$	$\mathbf{h}_{\text{SO}}^{(z)}$	$\mathbf{h}_{\text{SO}}^{(y)}$	$\mathbf{h}_{\text{SO}}^{(x)}$
A <sub>2</sub>	$\mathbf{h}_{\text{SO}}^{(z)}$	$\mathbf{h}_{\text{sr}}$	$\mathbf{h}_{\text{SO}}^{(x)}$	$\mathbf{h}_{\text{SO}}^{(y)}$
B <sub>1</sub>	$\mathbf{h}_{\text{SO}}^{(y)}$	$\mathbf{h}_{\text{SO}}^{(x)}$	$\mathbf{h}_{\text{sr}}$	$\mathbf{h}_{\text{SO}}^{(z)}$
B <sub>2</sub>	$\mathbf{h}_{\text{SO}}^{(x)}$	$\mathbf{h}_{\text{SO}}^{(y)}$	$\mathbf{h}_{\text{SO}}^{(z)}$	$\mathbf{h}_{\text{sr}}$

Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Fockmatrix in der SAO-Basis im Falle des zweikomponentigen Fockoperators mit Spin-Bahn-Kopplungsterm und der Punktgruppe  $C_{2v}$ .  $\mathbf{h}_{\text{sr}} \neq 0$  sind Einträge, die vom skalarrelativistischen (einkomponentigen) Fockoperator herrühren,  $\mathbf{h}_{\text{SO}}^{(i)} \neq 0$  vom Spin-Bahn-Operator. Die blockdiagonale Struktur ist nicht länger gegeben.

### 4.3.2 Punktgruppensymmetrie

Bei einer zweikomponentigen Rechnung unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung lässt sich die räumliche Symmetrie des zu untersuchenden Systems nicht so einfach auf die elektronische Struktur übertragen, wie es beim einkomponentigen Formalismus der Fall ist.

Der Spin-Bahn-Operator aus Gleichung (2.54) und somit auch der zweikomponentige Fockoperator als Ganzes ist nicht totalsymmetrisch. Die Komponenten des Bahndrehimpulsoperators  $\hat{\mathbf{L}}$  transformieren nach denselben irreps wie die Erzeugenden der Rotation. Dadurch wird die blockdiagonale Struktur der Fockmatrix in der Regel zerstört und die Spinoren können nur noch durch eine Diagonalisierung der kompletten Matrix erhalten werden (siehe Abbildung 4.4). Dadurch bleibt der Rechenaufwand für die Diagonalisierung selbst bei hoher Symmetrie der Kerne oft unverändert bestehen.

Die Beschreibung ungepaarter Elektronen kann nicht mittels einfacher Punktgruppen erfolgen. Der Grund liegt im Transformationsverhalten der Elektronen im Spinraum. Eigenfunktionen zum Spinoperator werden erst bei einer Drehung um  $720^\circ$  (und nicht wie bei räumlicher Symmetrie um  $360^\circ$ ) wieder auf sich selbst abgebildet (Elektronen sind Spin-1/2-Teilchen). Das Transformationsverhalten von Elektronen lässt sich nur durch Verwendung von Doppelgruppen ohne Einschränkungen beschreiben. Dabei werden Punktgruppen mit den Symmetrieeoperationen  $O_k$  um die Operationen  $R(360^\circ)O_k$  erweitert. Irreduzible Darstellungen, die unter  $R(360^\circ)$  (eine Drehung um  $360^\circ$ ) symmetrisch transformieren, heißen Bosonenirreps und solche, die antisymmetrisch transformieren, Fermionenirreps. Da Doppelgruppen aber meist nur sehr wenige Fermionenirreps aufweisen und bei größeren Systemen die Diagonalisierung wesentlich rechenzeitbestimmend ist, wurde auf die Implementierung der Doppelgruppen verzichtet. Stattdessen wurden die konventionellen Punktgruppen soweit wie möglich ausgenutzt. Bei Systemen, die der Kramers-Symmetrie gehorchen, kann durch Punktgruppen, analog zum einkomponentigen Pendant, bei der Berechnung des Coulomboperators und bei der Auswertung des Austauschkor-

relationspotentials Rechenzeit eingespart werden. Dabei wird diese erwartungsgemäß um den Faktor  $|\mathcal{G}|$  reduziert. Des Weiteren können nur abelsche Punktgruppen verwendet werden, da durch die Spin-Bahn-Kopplung Energieniveaus aufspalten werden, die gemäß der Symmetrie der Kerne, und damit gemäß der Punktgruppe, entartet sein müssten.

## 4.4 Ein Hybridverfahren aus diagonalisierungsfreier Technik und Diagonalisierung

Mit dem Ziel, den dominant zeitbestimmenden Schritt bei einer zweikomponentigen Rechnung, nämlich die Diagonalisierung, zu vermeiden, wurde der in Abschnitt 3.6 beschriebene diagonalisierungsfreie Algorithmus in TURBOMOLE<sup>[8]</sup> implementiert. Dabei wurde das Modul RIDFT, welches HF und DFT-Rechnungen unter Nutzung der RI-Näherungen durchführt, entsprechend erweitert, sowohl ein- als auch zweikomponentig.

Das Konvergenzverhalten der diagonalisierungsfreien Methode ist stark von der Wahl der Referenzorbitale abhängig. Sind diese zu weit von der Selbstkonsistenz entfernt, werden unverhältnismäßig viele Iterationen benötigt, um die Konvergenzkriterien zu erfüllen oder die Rechnung muss aufgrund von Divergenz innerhalb der Mikroiterationen abgebrochen werden. In vielen Fällen trifft das bereits auf die in der Regel verwendeten Hückel-Startorbitale zu.

Um dies zu vermeiden wurde in der ursprünglichen Arbeit<sup>[52]</sup> die Verwendung von *semikanonischen Orbitalen* als Referenzbasis vorgeschlagen. Diese erhält man, indem man  $\mathbf{F}_{\mathbf{o}\mathbf{o}}$  und  $\mathbf{F}_{\mathbf{v}\mathbf{v}}$  ( $\mathbf{o}$ : besetzt;  $\mathbf{v}$ : virtuell) unabhängig voneinander diagonalisiert und  $\mathbf{F}_{\mathbf{o}\mathbf{v}}$  in diese Basis transformiert. Für Basissätze, die ausreichend groß sind, um verlässliche Ergebnisse zu erzielen, sind die meisten Orbitale virtuell, so dass die Diagonalisierung der kompletten Fockmatrix nur unwesentlich mehr Zeit in Anspruch nimmt, die daraus resultierende Referenzbasis aber von höherer Qualität ist. Aus diesem Grund werden keine semikanonischen Orbitale erzeugt, sondern die Fockmatrix in der ersten Iteration konventionell diagonalisiert. Die erhaltenen Orbitale dienen dann als Referenzbasis für den diagonalisierungsfreien Algorithmus, der in den folgenden Iterationen angewendet wird. In vielen Fällen genügt ein solches Vorgehen bereits, um eine ausreichend schnelle und stabile Konvergenz zu erzielen.

Besonders für Übergangsmetallverbindungen, bei denen Hückelorbitale (im Gegensatz zu beispielsweise organischen Systemen) in der Regel nicht so nahe an der Konvergenz sind, kommt es auch bei einer Diagonalisierung in der ersten Iteration häufig zu Divergenz in den Mikroiterationen oder einer großen Zahl an Makroiterationen.

Zwei leicht zu implementierende Schritte zu Verbesserungen des Konvergenzverhaltens sind zum einen die Dämpfung der Fockmatrix und zum anderen eine Verschiebung der virtuellen Orbitale hin zu höherer Energie, um vorübergehend den Abstand zwischen dem höchsten besetzten Orbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten (LUMO) zu vergrößern.

Bei der Dämpfung wird die Fockmatrix der aktuellen Iteration  $\mathbf{F}^i$  mit der der vorhergehenden,  $\mathbf{F}^{i-1}$ , linear kombiniert, um die zu diagonalisierende Fockmatrix  $\mathbf{F}^{\text{fin}}$  (bzw. die Fockmatrix, die in den diagonalisierungsfreien Algorithmus eingeht) zu erhalten:

$$\mathbf{F}^{\text{fin}} = \frac{1}{1+t} (\mathbf{F}^i + t \cdot \mathbf{F}^{i-1}). \quad (4.14)$$

$t$  wird dabei automatisch bestimmt. Je kleiner die Energiedifferenz zwischen Iteration  $i$  und  $i-1$  ist, desto kleiner wird  $t$  gewählt und desto geringer ist die Beimischung der Fockmatrix der vorhergehenden Iteration. Dadurch verhindert man, dass sich die Orbitale oder die Dichtematrizen

sprunghaft ändern. Dieses Verfahren ist essentiell notwendig für eine stabile Konvergenz, sowohl im Fall der Diagonalisierung der Fockmatrix, als auch im Fall der diagonalisierungsfreien Prozedur.

Für die Verschiebung der virtuellen Orbitale hin zu höheren Energien, wurde Gleichung (3.27) folgendermaßen modifiziert:

$$t_i^{a(n+1)} = t_i^{a(n)} + \frac{\tilde{f}_i^a}{\tilde{f}_i^i - (\tilde{f}_a^a + v)}, \quad (4.15)$$

wobei  $v > 0$  die Verschiebung darstellt. Im Allgemeinen gilt, dass je größer  $v$  gewählt wird, desto stabiler, aber auch langsamer, ist die Konvergenz der Makroiterationen. Als Standard wurde  $v = 0.05 E_h$  gewählt, was für eine ausreichend hohe Stabilität sorgt und dadurch die Anzahl der benötigten Iterationen im Allgemeinen reduziert. Außerdem verhindert  $v$  eine Division durch Null, wenn besetzte und virtuelle Orbitale entartet sind, wie es bei Hückelorbitalen der Fall sein kann. Im Gegensatz zu Gleichung (3.27) werden auch im Nenner die Elemente der aktuellen Fockmatrix verwendet und nicht die der Referenzfockmatrix. Diese Änderung hat hauptsächlich Konsistenzgründe und wird durch ein leicht verbessertes Konvergenzverhalten gerechtfertigt.

Mit den bis dahin durchgeführten Modifikationen (Diagonalisierung der Fockmatrix in der ersten Iteration, Dämpfung und geändertem Update der  $T_1$ -Amplituden) wurde das Verfahren auf eine Vielzahl kleiner Moleküle<sup>[46]</sup> angewendet. Der Testsatz wurde so zusammengestellt, dass jedes Element bis Astat (ohne Lanthanoide) in nahezu jeder geläufigen Oxidationsstufe durch mindestens eine Verbindung vertreten ist. Die Berechnungen wurden mit dem BP86-Funktional und der def2-TZVP-Basis mit entsprechendem ECP durchgeführt. In ca. 80% der Fälle konnte Konvergenz erreicht werden, auch wenn häufig mehr Iterationen als mit dem konventionellen Algorithmus benötigt wurden. Wie erwartet gab es Konvergenzprobleme hauptsächlich bei d-Elementverbindungen.

Konvergenz für die restlichen 20% der Fälle konnte durch ein Hybridverfahren erzielt werden, indem Diagonalisierungen an kritischen Stellen in der SCF-Prozedur eingeschoben wurden, um verbesserte Referenzorbitale zu erzeugen und den diagonalisierungsfreien Algorithmus an dieser Stelle neu zu starten. Um die entsprechenden kritischen Iterationen zu finden, hat sich die Betrachtung der  $T_1$ -Amplituden als hilfreich erwiesen. Wenn das größte Element der Matrix  $\mathbf{t}$  größer als ein Schwellwert  $t_{i,\max}^a$  ist, wird die Fockmatrix diagonalisiert, ansonsten der diagonalisierungsfreie Algorithmus verwendet.  $t_{i,\max}^a = 0.1$  ist voreingestellt und wurde durch ausführliches Testen bestimmt. Vergrößert man diesen Wert (siehe Tabelle 4.5), werden meist mehr Makroiterationen benötigt und die Gefahr divergierender Mikroiterationen steigt. Der Grund dafür liegt in Gleichung (3.27), die eine Näherung erster Ordnung darstellt<sup>[52]</sup> und somit nur für Orbitale nahe der Konvergenz, also mit kleinen  $T_1$ -Amplituden, einen sinnvollen Ansatz darstellt. Verkleinert man den Wert für  $t_{i,\max}^a$ , wird häufiger diagonalisiert, was die Effizienz der Methode verringert.

Das Konvergenzverhalten innerhalb einer SCF-Rechnung ist besonders für d-Elementverbindungen nicht monoton. Dadurch können die  $T_1$ -Amplituden auch im Laufe der Iterationen größer als  $t_{i,\max}^a$  werden. Der Hybridalgorithmus ist aber in der Lage im Laufe der Rechnung mehrfach zwischen diagonalisierungsfreiem und konventionellem Algorithmus hin und her zu schalten und somit stabile Konvergenz für nahezu jedes System zu sichern.

Im Normalfall werden für die Erzeugung der Fockmatrix keine Orbitale benötigt, so dass diese nicht in jeder Iteration berechnet werden. Sobald aber eine Iteration, in der die Fockmatrix

Tabelle 4.5: Steuerungsoptionen für den Hybridalgorithmus. Dieser ist mittels `$hybrid` [Optionen] verwendbar.

Option	Beschreibung	Standard
<code>diag=int</code>	<i>int</i> legt die Zahl der Iterationen fest in denen die Fockmatrix diagonalisiert werden soll, bevor der Hybridalgorithmus startet.	1
<code>maxiter=int</code>	Falls Konvergenz binnen <i>int</i> Mikroiterationen nicht erreicht wurde, wird das Programm beendet.	200
<code>tiamax=real</code>	Wenn das größte Element der $T_1$ -Amplituden größer als <i>real</i> ist, wird der diagonalisierungsfreie Algorithmus abgebrochen und die Fockmatrix stattdessen diagonalisiert.	0.1
<code>shift=real</code>	Die virtuellen Orbitale werden um <i>real</i> zu höheren Energien hin verschoben, das entspricht $v$ in Gleichung (4.15).	0.05
<code>conv=real</code>	Konvergenz in den Mikroiterationen ist erreicht, wenn die Frobeniusnorm der Differenz zweier aufeinander folgender $\mathbf{D}_{\text{oo}}^{(n)} < \text{real}$ ist.	$10^{-10}$

diagonalisiert werden soll, auf eine Iteration folgt, in welcher der diagonalisierungsfreie Algorithmus verwendet wurde, werden die Orbitale gemäß Gleichungen (3.28) und (3.29) erzeugt und die Fockmatrix in die MO-Basis transformiert. Des Weiteren werden die Orbitale in jeder Iteration benötigt, in welcher der HF-Austausch mittels RI-Näherung (RI-K) berechnet wird. Da in einer HF-Rechnung aber die Berechnung des Austausches die Rechenzeit dominiert, sind die zusätzlichen Kosten zur Berechnung der Orbitale vernachlässigbar verglichen mit der Zeit, die aufgrund weniger benötigter Iterationen eingespart werden kann.

Ein Nachteil des diagonalisierungsfreien Algorithmus und somit auch des Hybridverfahrens ist die Unzulänglichkeit teilbesetzte Orbitale zu behandeln, da zur Berechnung der  $T_1$ -Amplituden eine klare Trennung von besetzten und virtuellen Orbitalen notwendig ist. Als Folge kann der Hybridalgorithmus nicht mit *Fermi-Smearing*<sup>[64]</sup>, kombiniert werden.

Testet man den Hybridalgorithmus an bereits erwähntem Testsatz<sup>[46]</sup>, so beobachtet man generell, dass im Rahmen des Hybridalgorithmus weniger Iterationen zur Erfüllung der Konvergenzkriterien benötigt werden. Innerhalb der einkomponentigen Rechnungen (def2-TZVP/def2-ecp Basis mit BP86-Funktional) werden ca. 8% und innerhalb der zweikomponentigen (dhf-TZVP-2c/dhf-ecp-2c mit BP86-Funktional) ca. 12% der Iterationen eingespart. Für die Berechnungen unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung wurde der Testsatz auf die Verbindungen reduziert, die mindestens ein Element beinhalten, das ein zweikomponentiges ECP trägt. Die größte Einsparung wurde bei Systemen beobachtet, die nicht der Kramers-Symmetrie gehorchen. Die Verringerung der Spinmultiplizität benötigt in solchen Fällen häufig, besonders in Dichtefunktionalrechnungen ohne HF-Austausch, eine große Anzahl an Iterationen, wobei die Reduktion der Multiplizität nur zu einer sehr geringen Energieänderung führt. Als Startorbitale wurden im einkomponentigen Fall die Orbitale einer Hückelrechnung verwendet, im zweikomponentigen die konvergenten Orbitale einer vorgeschalteten einkomponentigen Rechnung, was in beiden Fällen, gemessen an der Rechenzeit, den schnellsten Weg zur Konvergenz darstellt. In Abbildung 4.5 ist aufgezeigt, wie sich der konventionelle und der Hybridalgorithmus dahin-

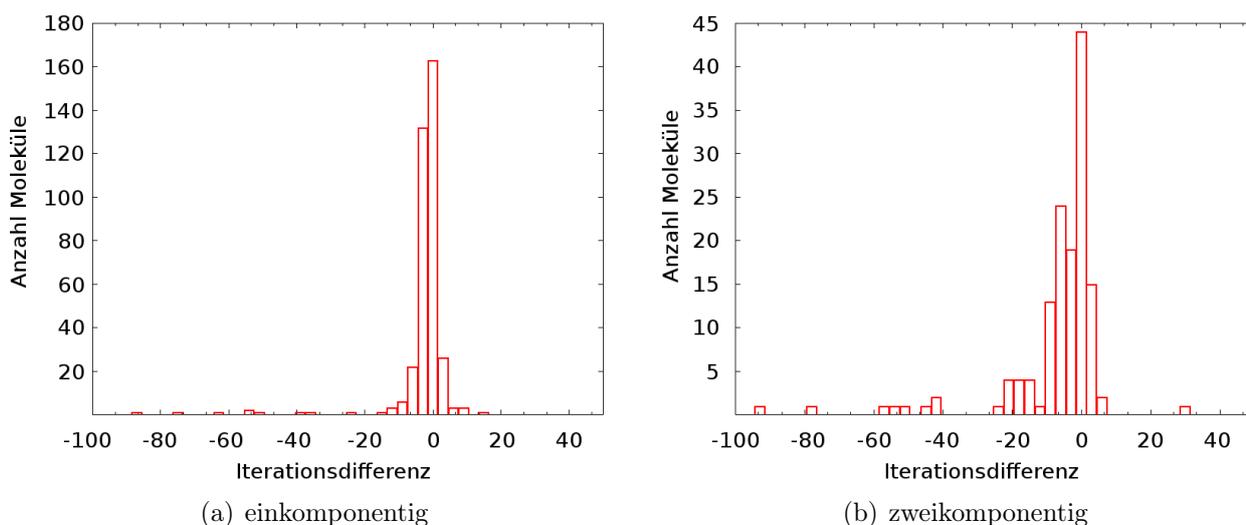


Abbildung 4.5: Aufgetragen ist die Differenz der benötigten Iterationen zwischen Hybridalgorithmus und konventionellem Diagonalisieren gegen die Anzahl der Moleküle in diesem Bereich. Negative Zahlen bedeuten demzufolge, dass mittels Nutzen der diagonalisierungsfreien Prozedur Iterationen eingespart werden können. Zur besseren Übersicht erstreckt sich ein Balken immer über einen Bereich von drei Iterationen.

gehend im Detail unterscheiden. Man kann erkennen, dass bei Annahme einer Gaußverteilung das Maximum des Balkendiagramms leicht nach links verschoben ist, was die erwähnten Einsparungen deutlich macht. In der Abbildung nicht zu sehen sind die Verbindungen, bei denen mehr als 100 Iterationen eingespart werden konnten oder mehr als 50 zusätzlich aufgewendet werden mussten. Diese sollen nun kurz diskutiert werden.

Im einkomponentigen Fall sind dies  $\text{CoF}_2$  (Diagonalisierung: 18 Iterationen / Hybridalgorithmus: 147 Iterationen),  $\text{PtO}_2$  (22/92),  $\text{MnF}_3$  (529/402) und  $\text{FeO}$  (447/236). In den ersten beiden Fällen, bei denen unter Benutzung des Hybridalgorithmus mehr Iterationen benötigt werden, konvergieren die Rechnungen jeweils in unterschiedliche Zustände. Während der Hybridalgorithmus den Grundzustand erreicht, konvergiert der konventionelle Algorithmus in einen Zustand, der energetisch 0.1 eV ( $\text{CoF}_2$ ) bzw. 3.3 eV ( $\text{PtO}_2$ ) höher liegt. Grund hierfür ist eine vollständige Umbesetzung der Orbitale. Die anfänglichen Diagonalisierungsschritte konvergieren auch im Hybridalgorithmus in Richtung des energetisch höher gelegenen Zustands. Dadurch entsteht nach einigen Iterationen eine Lücke in der Besetzung der Orbitale, was das Aufbauprinzip verletzt. Sobald die  $T_1$ -Amplituden ausreichend klein sind, wird der diagonalisierungsfreie Algorithmus genutzt. Dieser besetzt automatisch die energetisch am tiefsten liegenden Orbitale, so dass das Aufbauprinzip wieder erfüllt ist. Große  $T_1$ -Amplituden sind die Folge, was zu einem erneuten Umschalten in den Diagonalisierungsalgorithmus führt. Dieser kann wieder in Richtung des höher gelegenen Zustands konvergieren. Dieses Verhalten tritt je nach System mehrfach hintereinander auf, bis die Besetzung korrekt ist und somit die  $T_1$ -Amplituden irgendwann ausreichend klein sind, um die Rechnung ohne weitere Diagonalisierungsschritte abzuschließen. Dementsprechend wird, wenn man  $t_{i,\max}^a$  erhöht, Konvergenz bei  $\text{CoF}_2$  bereits nach 14 Iterationen erreicht, dann aber ebenfalls in den energetisch höher gelegenen Zustand. Da früher zum diagonalisierungsfreien Algorithmus geschaltet wird und größere  $T_1$ -Amplituden toleriert werden, wird nicht zwischen den beiden Algorithmen hin und her geschaltet und die Lücke somit

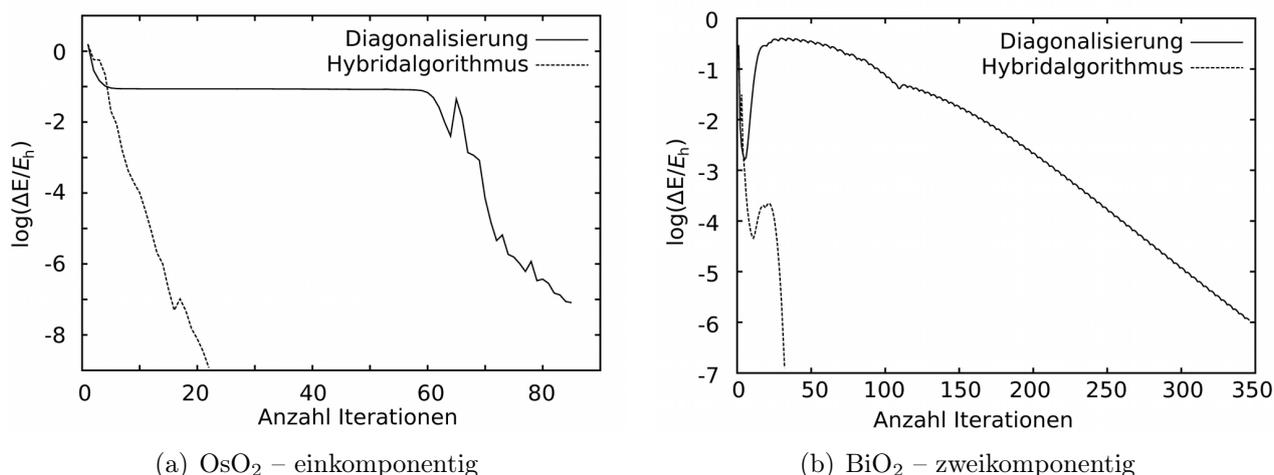


Abbildung 4.6: Konvergenzverhalten für den konventionellen (durchgezogene Linie) und den Hybridalgorithmus (gestrichelte Linie).  $\Delta E$  bezieht sich auf die Differenz aus der Energie der aktuellen Iterationen und der auf  $10^{-12} E_h$  konvergierten.

nicht geschlossen. Das beschleunigt die Konvergenz zwar stark, da die beiden Verfahren nicht konkurrieren, führt aber auch nicht zum Grundzustand.

In den beiden anderen Fällen konvergieren alle Rechnungen in den Grundzustand, so dass man hier wirklich von einer Ersparnis aufgrund des Hybridalgorithmus sprechen kann.

Im zweikomponentigen Fall sind die Systeme außerhalb des gezeigten Bereichs  $\text{BiO}_2$  (348/34),  $\text{HfF}$  (230/112),  $\text{PdF}$  (164/58),  $\text{PoO}_2$  (379/15),  $\text{RuF}_3$  (274/114),  $\text{RuF}_6$  (420/244) und  $\text{TlO}$  (267/102). Allerdings konvergieren alle diese Systeme sowohl mit Hybrid- als auch konventionellem Algorithmus immer in den Grundzustand. Mit Ausnahme von  $\text{PoO}_2$  sind dies alle Fälle mit mindestens einem ungepaarten Elektron. In Abbildung 4.6 sind die Unterschiede im Konvergenzverhalten exemplarisch an  $\text{OsO}_2$  (einkomponentig) und  $\text{BiO}_2$  (zweikomponentig) gezeigt.

Um die Anwendbarkeit des Hybridalgorithmus im Falle größerer Systeme auch unter Ausnutzung von Symmetrie zu testen, wurden Rechnungen an einem zweiten Testsatz durchgeführt, der wie der erste einen möglichst repräsentativen Satz an Haupt- und Nebengruppenelementverbindungen darstellen sollte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.6 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Trends, die bereits mit dem größeren Testsatz mit kleinen Molekülen beobachtet wurden, fortsetzen. Für gutmütige Fälle, die in der konventionellen Rechnung innerhalb von ca. 20 Iterationen konvergieren, werden lediglich 1-2 Iterationen durch Anwenden des Hybridalgorithmus eingespart. Für die problematischeren Fälle  $\text{Al}_{10}$  (83 Iterationen) und  $\text{Sn}_{20}$  (44 Iterationen) sind die Einsparungen mit ca. 20% weit ausgeprägter.

Für die Stabilität der Iterationen und damit für die praktische Anwendung des diagonalisierungsfreien Algorithmus sind gelegentliche Diagonalisierungen somit zwingend notwendig. Für eine Parallelisierung sollte deren Anzahl aber so gering wie möglich gehalten werden, da das Skalierungsverhalten einer Diagonalisierung auf mehreren Prozessoren/Knoten schlechter ist als das von Matrix-Matrix-Multiplikationen. Es ist selten notwendig, zusätzlich zu den beiden voreingestellten Diagonalisierungen in der ersten und letzten Iteration, mehr als zwei weitere durchzuführen. Die Anzahl der notwendigen Diagonalisierungen steigt mit der Komplexität der elektronischen Struktur und verringert sich mit steigender Qualität der Start-/Referenzorbitale.

Tabelle 4.6: Anzahl der benötigten Iterationen, um Konvergenz in der Energie ( $10^{-8} E_h$ ), einmal unter Nutzung des konventionellen Algorithmus (Spalte Diag.) und einmal mit dem Hybridalgorithmus (Spalte Hyb.), zu erreichen.

Für die einkomponentigen (1c) Rechnungen wurden die Startorbitale aus einer Hückelrechnung erhalten, für die zweikomponentigen (2c) wurden die einkomponentig konvergierten Orbitale als Startspinoren verwendet. Die Anzahl der konventionellen Diagonalisierungen während des Hybridalgorithmus ist in Klammern angegeben. Diese Zahl ist aufgrund der Diagonalisierungen in der ersten und letzten Iteration mindestens Zwei. Alle Berechnungen wurden auf DFT-Niveau (BP86/dhf-QZVP-2c) in  $C_1$ -Symmetrie (wenn nicht anders angegeben) durchgeführt.

System	$n_{BF}$	Diag. (1c)	Hyb. (1c)	Diag. (2c)	Hyb. (2c)
Bi	96	11	9 (2)	35	25 (2)
P <sub>4</sub>	280	14	9 (3)	–	–
Diboran	294	12	10 (3)	–	–
DMSO	421	17	15 (4)	–	–
Borazin	522	14	13 (3)	–	–
Uracil	576	18	17 (2)	–	–
TMS	658	12	11 (2)	–	–
Al <sub>10</sub>	700	83	66 (27)	–	–
Re <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub>	732	22	20 (2)	31	16 (2)
Pb <sub>2</sub> Me <sub>4</sub>	780	13	12 (3)	113	16 (2)
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ( $T_d$ )	850	19	15 (3)	–	–
Si <sub>2</sub> Me <sub>6</sub>	1022	13	12 (2)	–	–
Anthracen	1098	16	14 (2)	–	–
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	1230	15	14 (2)	–	–
Au <sub>20</sub> ( $D_2$ )	1720	23	23 (4)	49	24 (2)
Sn <sub>20</sub>	1800	44	35 (6)	169	23 (2)
C <sub>60</sub> ( $I_h$ )	3420	16	14 (3)	–	–

Letzteres führt gegebenenfalls zu einer größeren Zahl an Diagonalisierungen zu Beginn der SCF-Rechnung. Hat das Molekül aber eine komplexe elektronische Struktur, sind die Diagonalisierungen über die Iterationen verteilt und die Orbitale müssen öfter nach den Gleichungen (3.28) und (3.29) berechnet werden, was die Rechenzeit erhöht. Im Allgemeinen wird dies aber durch die Zahl an eingesparten Iterationen überkompensiert, wie es beispielsweise bei Al<sub>10</sub> (Tabelle 4.6) der Fall ist.

Im zweikomponentigen Fall ist die Anzahl der Diagonalisierungen sehr klein verglichen mit der einkomponentigen Rechnung. Die Gründe hierfür sind die sehr guten Startorbitale (einkomponentig konvergiert) und die Tatsache, dass der größte Teil der Spin-Bahn-Effekte bereits in der ersten Iteration in die Rechnung einfließt, bei der gemäß den Voreinstellungen sowieso diagonalisiert wird.

Im Allgemeinen wird die Fockmatrix nur in der ersten und der letzten Iteration und im Falle zu großer T<sub>1</sub>-Amplituden diagonalisiert. Der Hauptvorteil des Hybridverfahrens ist die geringere Anzahl an Iterationen, die zur Erfüllung der Konvergenzkriterien benötigt wird. Der Vorteil

der geringeren Rechenzeit pro Iteration ist jedoch vernachlässigbar. So benötigt die Diagonalisierung der Fockmatrix von  $\text{Au}_{20}$  (Tabelle 4.6) im zweikomponentigen 359 s, der diagonalisierungsfreie Algorithmus 344 s. Besonders für Systeme, die im zweikomponentigen Ansatz keine Kramers-Symmetrie aufweisen und somit oftmals eine große Anzahl an Iterationen zur Reduktion der Spinmultiplizität benötigen, kann mittels Hybridalgorithmus Konvergenz oft viel schneller erreicht werden.

## 4.5 Rechenzeiten

Für den zweikomponentigen Algorithmus ist im Vergleich zum einkomponentigen ein wesentlich höherer Rechenaufwand für ein gegebenes System zu betreiben. Während der Zeitaufwand für die Berechnung der Coulombintegrale identisch ist (hierfür wird nur die Gesamtdichtematrix gemäß Gleichung (2.65) benötigt, so dass die Dimension des Problems gleich bleibt), steigt der Aufwand für die anderen Rechenoperationen teils drastisch. Für den Austauschkorrelationsteil ist in etwa ein Faktor Zwei (gegenüber UKS) bzw. Vier (gegenüber RKS) zu erwarten, da neben der Gesamtdichte  $m_0$  und (gegebenenfalls) der Spindichte in z-Richtung  $m_z$  im zweikomponentigen Formalismus noch die Komponenten  $m_x$  und  $m_y$  der Spindichte zu berücksichtigen sind. Für den HF-Austausch in der RI-Näherung ist ebenfalls ein vier mal größerer Aufwand als im skalarrelativistischen Fall zu betreiben. Die kubisch skalierenden Schritte, also die Transformation von der AO- in die MO-Basis und zurück, sowie die Diagonalisierung, zeigen den größten Mehraufwand. Zum einen sind die Dimensionen der Matrizen mit  $2n_{\text{BF}}$  doppelt so groß wie im einkomponentigen Fall und zum anderen komplex. Durch das Skalierungsverhalten der Operationen ergibt sich dann ein Faktor  $(2 \cdot 2)^3 = 64$  (gegenüber einer UKS-Rechnung ein Faktor 32). In diesem Abschnitt soll der ungefähre Zeitaufwand einer zweikomponentigen Rechnung im Vergleich zu einer einkomponentigen gezeigt werden und welchen Einfluss die in den Kapiteln 3 und 4 gezeigten Modifikationen haben.

In Tabelle 4.7 sind für einen (tetraedrischen)  $\text{Au}_{20}$ -Cluster (siehe Abbildung 4.7) die Rechenzeiten und der Einfluss der implementierten Techniken zur Verkürzung der Rechenzeit gegeben. In allen Fällen wurde der Coulombteil unter Zuhilfenahme der RI-Näherung berechnet. Es wurde die dhf-QZVP-2c-Basis (1720 Basisfunktionen) und das TPSS-Funktional mit einem m4-Gitter verwendet.

Vergleicht man die Rechenzeiten des einkomponentigen (1c) mit denen des zweikomponentigen (2c) Algorithmus, bestätigen sich die Erwartungen: Die Berechnung des Coulomboperators benötigt in beiden Fällen eine ähnliche Zeit ( $C_1$ : 1c: 936 s/2c: 888 s;  $D_2$ : 227 s/232 s). Aufgrund des Singulettzustands (RKS beziehungsweise Kramers-Symmetrie) zeigt auch die Integration des Austauschkorrelationsfunktionals nahezu denselben Aufwand ( $C_1$ : 1888 s/1405 s;  $D_2$ : 534 s/419 s).

Im Folgenden wird nur noch auf die Effekte der implementierten Beschleunigungsverfahren auf die Rechenzeiten des zweikomponentigen Ansatzes eingegangen. Für die Verwendung des Dichtedifferenzalgorithmus (DDA) ergibt sich in den Funktionalroutinen eine Ersparnis von rund 40 %. Die Einsparungen sind allerdings von mehreren Einflüssen abhängig, so dass dies nur als exemplarisches Beispiel gesehen werden kann. Zum einen hängen sie von der Anzahl der Iterationen ab, die durchgeführt werden können, ohne dass lineare Abhängigkeiten in den Dichtematrizen auftreten. Da der DDA von Iteration zu Iteration an Effizienz gewinnt, verringern ein oder mehrere Initialisierungen die Ersparnisse bezüglich der Rechenzeit teils erheblich. Zum anderen haben die gewählten Konvergenzkriterien Einfluss auf die Einsparungen. Nahe

Tabelle 4.7: Einfluss von Symmetrie und Dichtedifferenzalgorithmus (DDA) auf die Rechenzeit[s] für den  $\text{Au}_{20}$ -Cluster. Die gegebenen Zeiten beziehen sich auf die 14 Iterationen, die zum Erreichen der Konvergenz benötigt wurden. Im Falle der einkomponentigen Berechnungen wurden die Rechenzeiten auf 14 Iterationen umgerechnet. Neben der Gesamtrechenzeit (Spalte Gesamt) sind noch die Zeiten, die für das Lösen der Coulombintegrale (J), für die Berücksichtigung des Dichtefunktional (XC), die Transformation der Fockmatrix von der AO- in die MO-Basis (AO $\rightarrow$ MO), die Diagonalisierung derselben (DIAG) und die Rücktransformation der neuen Spinoren in die AO-Basis (MO $\rightarrow$ AO) angegeben (im einkomponentigen Fall ist die Summe aus Diagonalisierung und Rücktransformation gegeben). Die Berechnungen wurden auf einem einzelnen Intel Xeon-Kern (3.16 GHz) durchgeführt.

Optionen	$\mathcal{G}$	J	XC	AO $\rightarrow$ MO	DIAG	MO $\rightarrow$ AO	Gesamt
2c	$C_1$	1048	6287	640	1491	376	10689
DDA, 2c	$C_1$	885	3837	636	1501	377	8125
kramers, 2c	$C_1$	1048	2374	636	1489	375	6760
DDA, kramers, 2c	$C_1$	888	1405	637	1489	376	5630
kramers, 2c	$D_2$	269	680	643	1374	376	4308
DDA, kramers, 2c	$D_2$	227	419	636	1390	377	4010
DDA, RKS, 1c	$C_1$	936	1888	30		92	3124
DDA, RKS, 1c	$D_2$	232	534	2		7	815

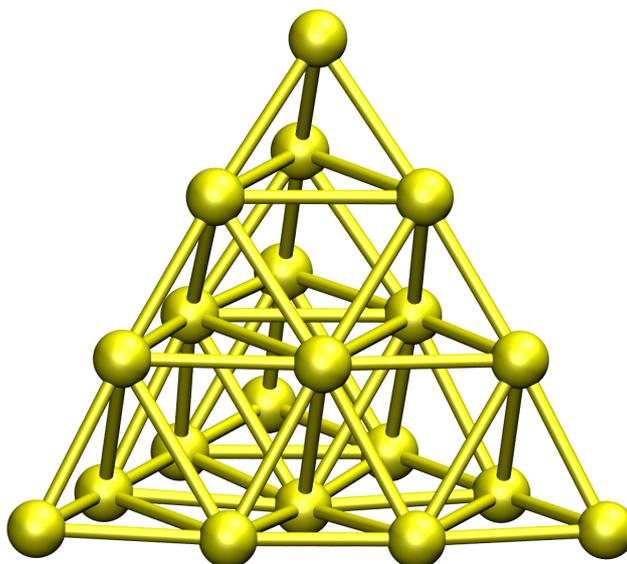


Abbildung 4.7: Der tetraedrische, neutrale  $\text{Au}_{20}$ -Cluster, der aufgrund seiner hohen Symmetrie einen guten Fall zur Veranschaulichung der möglichen Wege der Rechenzeitverkürzung darstellt.

der Konvergenz ändern sich die Dichtematrizen nicht mehr sehr stark. Dadurch können teils erheblich mehr Integrale vernachlässigt werden als bei Orbitalen, die das System noch nicht so gut beschreiben. Bei strengeren Konvergenzkriterien (beispielsweise  $10^{-8} E_h$ ) und nicht zu vielen Neustarts des DDA sind Einsparungen  $> 60\%$  nicht ungewöhnlich. Analoges gilt für die Lösung des Coulomboperators, allerdings weniger ausgeprägt (die Rechenzeiterparnisse liegen hier selten bei über  $30\%$ ). Da der DDA die Rechenzeit teils stark reduziert ohne das Ergebnis zu verfälschen oder nur eingeschränkt verwendbar zu sein, wird er nun standardmäßig, analog zum einkomponentigen Pendant, bei jeder zweikomponentigen DFT-Berechnung verwendet.

Im Rahmen der Kramers-Symmetrie ist eine Einsparung nur im Bereich des Austauschkorrelationsteils möglich. Der hypothetische Faktor Vier wird hier nur zu  $\approx 2/3$  erreicht. Durch Abschätzungen, beispielsweise bei der Berechnung der Dichte und des Magnetisierungsvektors an den Gitterpunkten, werden die numerischen Nullen bei den Komponenten des Spinmagnetisierungsvektors oftmals nicht explizit ausgerechnet, sondern direkt als Null abgeschätzt. Dies reduziert den Quotienten aus den Rechenzeiten ohne und mit Ausnutzung der Kramers-Symmetrie. Bei einer HF-Rechnung oder bei Verwendung eines Hybridfunktionals benötigt man den exakten Austausch. Durch Ausnutzung der Kramers-Symmetrie kann man hierbei nur ein Drittel der Rechenzeit einsparen, da nur ausgenutzt werden kann, dass (siehe Gleichung (2.59))  $\mathbf{D}^{(\alpha\alpha)} \equiv \mathbf{D}^{(\beta\beta)*}$ .

Für die Reduktion der Rechenzeit aufgrund von Punktgruppensymmetrie erwartet man für die Gruppe  $D_2$  einen Faktor  $|\mathcal{G}| = 4$ , sowohl bei der Lösung der Coulomb-Integrale, als auch im Austauschkorrelationsterm. Mit 3.9 bzw. 3.5 liegt man nur leicht unter dem optimalen Wert. Wie bereits erwähnt kann man durch Einführung einer symmetrieadaptierten Basis aufgrund des nicht-totalsymmetrisch transformierenden Energieoperators, keine blockdiagonale Gestalt der Fockmatrix erreichen und somit bleibt, wie hier zu sehen, der Zeitaufwand für die Basistransformationen und die Diagonalisierung unverändert.

# Kapitel 5

## Anwendungen

### 5.1 Konkurrenz zwischen Jahn-Teller-Verzerrung und Spin-Bahn-Kopplung

Sowohl der Jahn-Teller(JT)-Effekt als auch die Spin-Bahn-Kopplung können eine Aufspaltung von entarteten Orbitalenergien, die in nicht-abelschen Punktgruppen wie  $O_h$ ,  $I_h$ ,  $D_{3d}$  und so weiter auftreten, bewirken. Das Zusammenspiel dieser beiden Effekte kann in Situationen wie der folgenden interessant sein<sup>[65]</sup>: Für einen Cluster von hoher Symmetrie, beispielsweise  $O_h$ , kann das HOMO einer skalarrelativistischen Rechnung (also ohne Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung) ein teilbesetztes, entartetes Orbital sein, beispielsweise  $t_{2g}^2$ . Die JT-Verzerrung würde dann eine Streckung des Systems entlang einer der vierzähligen Achsen bewirken, was zu  $D_{4h}$ -Symmetrie führt. Dabei spaltet das  $t_{2g}$ -Niveau ( $O_h$ ) in ein halb besetztes  $e_g$ - ( $D_{4h}$ ) und ein virtuelles  $b_{2g}$ -Orbital ( $D_{4h}$ ) auf. Auf der anderen Seite kann es auch sein, dass die dreifache Entartung des  $t_{2g}$ -Niveaus durch die Einbeziehung von Spin-Bahn-Kopplung aufgehoben wird. Dabei würde eine Aufspaltung in ein energetisch tiefer und ein energetisch höher liegendes Niveau erfolgen. Das tiefer liegende Niveau wäre dann entweder voll (nicht entartet) oder halb (doppelt entartet) besetzt. In beiden Fällen besteht dann kein Anlass mehr für eine Jahn-Teller-Verzerrung, wenn die Spin-Bahn-Aufspaltung ausreichend groß ist. Der Cluster sollte dann in der höheren Symmetrie ( $O_h$ ) vorliegen. In Abschnitt 5.1.1 wird anhand von kleinen  $M_n^q$ -Clustern ( $M = W, Re, Tl, Pb$ ;  $n = 4, 5, 6$  und  $q = 0, \pm 1$ ) gezeigt, wie systematisch Systeme gefunden werden können, die im skalarrelativistischen Fall eine durch Jahn-Teller-Verzerrung niedrigere Symmetrie zeigen als unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung. Solche Systeme werden im Folgenden als *JT-SO-Fälle*<sup>[65]</sup> bezeichnet. In Abschnitt 5.1.2 werden die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.

#### 5.1.1 Strategie zum Auffinden von JT-SO-Fällen

Zum Auffinden der entsprechenden Strukturen wurde ein vierstufiges Verfahren angewendet. Zunächst wurde unter Zuhilfenahme eines genetischen Algorithmus<sup>[66]</sup> die Potentialhyperfläche der neutralen Cluster auf skalarrelativistischem Niveau abgetastet. Dabei flossen noch keine Einschränkungen bezüglich der Symmetrie ein. Die Rechnungen wurden auf DFT / BP86<sup>[67-69]</sup> / dhf-SVP<sup>[61]</sup> / RI-Niveau<sup>[48,49]</sup> mit TURBOMOLE<sup>[8]</sup> durchgeführt. Die gefundenen Minimumstrukturen der zwölf Systeme wurden anschließend mit dem dhf-TZVP-2c Basissatz, der in der Lage ist, auch Spin-Bahn-Effekte zu beschreiben, wiederum auf einkomponentigem Niveau

nachoptimiert. Diese Basis wurde auch für alle folgenden Rechnungen genutzt. Für den zweiten Schritt waren alle Fälle von Interesse, die eine Symmetrie zeigen, die *nahezu* (aber nicht exakt) einer nicht-abelschen Punktgruppe gehorcht, da die Verzerrung ihren Ursprung im JT-Effekt haben könnte. Die Geometrien dieser Systeme wurden dann so modifiziert, dass sie der nicht-abelschen Punktgruppe gehorchen, also die Verzerrung aufgehoben („symmetrisiert“). Die folgende einkomponentige Geometrieoptimierung führte dann zur Gesamtenergie  $E_{\text{HS}}^{\text{sr}}$  (HS: hohe Symmetrie; sr: skalarrelativistisch) und eventuell zu einem teilbesetzten HOMO. Im dritten Schritt wurde die Struktur manuell verzerrt, so dass die neue Geometrie einer Untergruppe (möglichst hoher Ordnung) gehorcht, um die Entartung und somit die energetisch ungünstige Teilbesetzung aufzuheben. Anschließend wurde die Geometrie erneut optimiert und  $E_{\text{NS}}^{\text{sr}}$  (NS: niedrige Symmetrie) erhalten.  $E_{\text{NS}}^{\text{sr}}$  liegt dabei maximal  $0.1 mE_{\text{H}}$  über der Energie der Geometrie, die mit  $C_1$ -Symmetrie erhalten wurde. Der Energiegewinn, der durch JT-Verzerrung hervorgerufen wird, ist somit  $E_{\text{JT}} = E_{\text{NS}}^{\text{sr}} - E_{\text{HS}}^{\text{sr}}$ . Im letzten Schritt wurde ausgehend von der verzerrten Struktur niederer Symmetrie eine Geometrieoptimierung unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung durchgeführt. Im Fall, dass die resultierende Struktur der Symmetrie der Punktgruppe höherer Ordnung entspricht, wurde ein JT-SO-Fall gefunden, da hier die Spin-Bahn-Kopplung den JT-Effekt überkompensiert. Für die auf diese Weise gefundenen Systeme wurden die Schwingungsfrequenzen berechnet (numerisch mittels der analytischen Gradienten), ebenso für die einkomponentigen Strukturen niedriger Symmetrie, die im zweiten Schritt erhalten wurden. Auf diese Weise konnte sicher gestellt werden, dass es sich bei den gefundenen Strukturen um energetische Minima handelt und Entartungen der Schwingungsfrequenzen, die aus der Spin-Bahn-Kopplung resultieren, untersucht werden.

Ionische JT-SO-Fälle wurden aus den neutralen Systemen erhalten, die im skalarrelativistischen Fall einer nicht-abelschen Punktgruppe gehorchen. Wenn bei einem System das HOMO/LUMO entartet ist, kann man durch Entfernen/Zugeben eines Elektrons ein System erhalten, das eventuell eine JT-Verzerrung zeigt.

### 5.1.2 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 5.1 sind die energetisch günstigsten Strukturen gezeigt, die mittels genetischem Algorithmus erhalten wurden (der erste Schritt des vierstufigen Vorgehens). In der Regel ist die energetisch günstigste Struktur deutlich (mehr als 10 kJ/mol) von der zweitgünstigsten getrennt. Die einzige Ausnahme bildet  $\text{Re}_5$ , wo die trigonale Bipyramide nur 5 kJ/mol günstiger als die verzerrt quadratische Pyramide ist. Die Symmetrien der meisten stabilen Isomere sind entweder nicht-abelsch oder nur leicht verzerrt. Nur  $\text{W}_4$  (Schmetterling),  $\text{Pb}_4$  (Rhombus) und  $\text{Tl}_5$  zeigen keine Verwandtschaft zu einer Struktur, die einer nicht-abelschen Punktgruppe gehorcht und wurden deshalb nicht weiter untersucht. Die anderen Systeme wurden, wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben, symmetrisiert und unter Sicherstellung der korrekten Multiplizität durch Fermi-Smearing<sup>[64]</sup> geometrieoptimiert (Schritt 2). In Tabelle 5.1 sind die resultierenden Symmetrien, irreduziblen Darstellungen und Spin von HOMO und LUMO sowie die Besetzung des HOMOs aufgelistet.

Die Ergebnisse lassen sich in vier Kategorien unterteilen:

- a) Sowohl HOMO als auch LUMO transformieren wie nicht-entartete irreps ( $\text{Tl}_4$ ,  $\text{Re}_5$ ,  $\text{Pb}_6$ ). Diese Fälle sind nicht von Interesse, da hier keine JT-Verzerrung zu beobachten sein wird.
- b) Das HOMO ist entartet und teilweise besetzt ( $\text{Re}_6$ ). In diesen Fällen tritt JT-Verzerrung

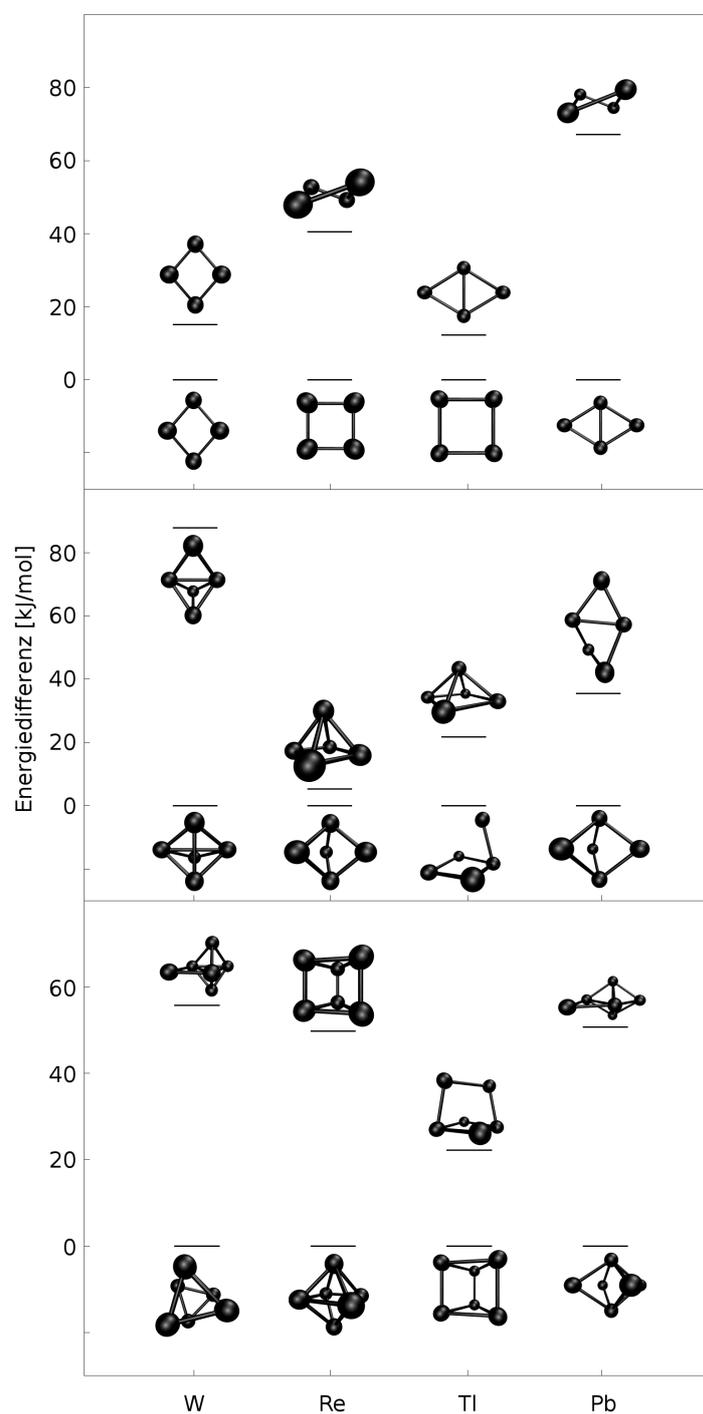


Abbildung 5.1: Die energetisch günstigsten Strukturen der  $M_n$ -Cluster ( $M = W, Re, Tl, Pb$ ) für  $n = 4-6$ , wie sie aus dem genetischen Algorithmus erhalten wurden. Für  $W_4$  ist die untere Struktur ein Singulett, die obere ein Triplett.

Tabelle 5.1: Satz aller neutralen Cluster, die Symmetrien nahe nicht-abelscher Gruppen (Spalte HS) zeigen, dahin symmetrisiert und anschließend geometrieoptimiert wurden. Die Spalten HOMO und LUMO zeigen nach welcher irrep diese transformieren und wie diese besetzt sind. Im UKS-Fall ist zusätzlich angegeben, ob es sich dabei um ein  $\alpha$ - ( $\uparrow$ ) oder um ein  $\beta$ -Orbital ( $\downarrow$ ) handelt.

Cluster	HS	HOMO (Spin)	LUMO (Spin)
Re <sub>4</sub>	D <sub>4h</sub>	$e_u^4$	$e_g$
Tl <sub>4</sub>	D <sub>4h</sub>	$a_{1g}^2$	$a_{2u}$
W <sub>5</sub>	D <sub>3h</sub>	$e'^2(\uparrow)$	$e'(\downarrow)$
Re <sub>5</sub>	D <sub>3h</sub>	$a_2''^1(\uparrow)$	$a_1''(\uparrow)$
Pb <sub>5</sub>	D <sub>3h</sub>	$e'^4$	$a_2''$
W <sub>6</sub>	D <sub>3</sub>	$e^2(\uparrow)$	$a_2(\uparrow)$
Re <sub>6</sub>	O <sub>h</sub>	$t_{1u}^2(\uparrow)$	$e_g(\uparrow)$
Tl <sub>6</sub>	D <sub>3h</sub>	$e'^2(\uparrow)$	$e'(\downarrow)$
Pb <sub>6</sub>	D <sub>4h</sub>	$b_{1g}^2$	$a_{2u}$

auf und sind daher interessant für die gegebene Fragestellung.

- c) Systeme mit halb oder vollständig besetztem, entartetem HOMO (Re<sub>4</sub>, W<sub>5</sub>, Pb<sub>5</sub>, W<sub>6</sub>, Tl<sub>6</sub>). Durch Entfernen eines Elektrons könnte eine JT-Verzerrung auftreten. Diese Systeme sind potentielle kationische JT-SO-Fälle.
- d) Systeme mit voll-/halb besetztem HOMO und entartetem LUMO (Re<sub>4</sub>, W<sub>5</sub>, Tl<sub>6</sub>). Dies sind mögliche anionische JT-SO-Fälle.

Die entsprechenden neutralen und ionischen Spezies von Interesse sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Die jeweils hohe Symmetrie wurde manuell in Richtung der Untergruppe größtmöglicher Ordnung verzerrt, so dass die Entartung des teilgefüllten HOMOs aufgehoben wurde. Für beide möglichen Besetzungen wurden Geometrieoptimierungen durchgeführt. Wenn man die Symmetrie beispielsweise von D<sub>3h</sub> auf C<sub>2v</sub> reduziert, dann spaltet die irrep  $e'$  in die irreps  $b_1$  und  $b_2$  auf. Die Struktur wurde dann sowohl für  $b_1/b_2$ , als auch für  $b_2/b_1$  besetzt/virtuell optimiert. Die Differenz zwischen dem hochsymmetrischen und dem günstigeren Zustand geringerer Symmetrie stellt den Energiegewinn  $E_{JT}$  durch die JT-Verzerrung dar, der, wie in Tabelle 5.2 gezeigt, im Bereich von 1-10  $mE_h$  liegt. Die Cluster Re<sub>4</sub><sup>-</sup> und W<sub>5</sub><sup>-</sup>, die ebenfalls von Interesse waren, sind nicht aufgelistet, da hier das stabilste Isomer jeweils durch Besetzung des nicht entarteten LUMO + 1 des neutralen Systems erhalten wird und sie somit keine JT-SO-Fälle darstellen. Der letzte Schritt besteht darin herauszufinden, ob der Energiegewinn, der durch Aufspaltung der Energieniveaus durch Spin-Bahn-Kopplung resultiert, größer als der ist, der aufgrund von JT-Verzerrung auftritt. Für solche Fälle würde man erwarten, dass die hohe Symmetrie erhalten bleibt oder, wenn man Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt und ausgehend von der niedrigeren Symmetrie, die man mit skalarrelativistischen Mitteln erhalten hat, eine Geometrieoptimierung durchführt, diese in die höhere Symmetrie konvergiert. Nach Durchführung der Geometrieoptimierungen auf zweikomponentigem Niveau unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung wurde für Re<sub>6</sub>, Re<sub>6</sub><sup>+</sup> und Tl<sub>6</sub><sup>-</sup> die hohe Symmetrie erhalten. Die JT-Verzerrung, die in diesen

Tabelle 5.2: Punktgruppen der symmetrisierten Cluster mit teilbesetzten, entarteten HOMOs (Spalte HS (sr)), der Untergruppen mit entsprechend voll, halb oder nicht besetzten irreps (Spalte NS (sr)), die Energiedifferenz dieser beiden Zustände in  $mE_h$  ( $E_{JT}$ ) und die resultierende Symmetrie, wenn Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt wird.

Cluster	HS (sr)	NS (sr)	$E_{JT}$	SYM (SO)
$Re_4^+$	$D_{4h}$	$C_{2v}$	7.22	$C_{2v}$
$W_5^+$	$D_{3h}$	$C_{2v}$	9.04	$C_{2v}$
$Pb_5^+$	$D_{3h}$	$C_{2v}$	8.01	$C_{2v}$
$W_6^+$	$D_3$	$C_1$	3.72	$C_1$
$Re_6$	$O_h$	$D_{3d}$	1.61	$O_h$
$Re_6^+$	$O_h$	$D_{3d}$	2.03	$O_h$
$Tl_6^+$	$D_{3h}$	$C_{2v}$	4.94	$C_{2v}$
$Tl_6^-$	$D_{3h}$	$C_{2v}$	2.10	$D_{3h}$

Fällen kleiner ( $< 3 mE_h$ ) als für die anderen (4-10  $mE_h$ ) ist, wird offensichtlich von der Spin-Bahn-Kopplung überkompensiert. Die anderen Cluster verbleiben in der niedrigeren Symmetrie. Vergleicht man die energetische Aufspaltung der Orbitale durch JT-Verzerrung und Spin-Bahn-Kopplung unabhängig voneinander, erkennt man leicht die Systematik. Bei  $Tl_6^-$  beträgt die energetische Aufspaltung des HOMOs ( $e'$ ) durch den JT-Effekt  $7.8 mE_h$ , durch die Spin-Bahn-Kopplung (an der hochsymmetrischen Struktur berechnet)  $9.4 mE_h$ . Folglich wird die hohe Symmetrie bewahrt, wenn man Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt. Für das kationische Pendant ( $Tl_6^+$ ) ist das Gegenteil der Fall. Der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung ist mit  $9.7 mE_h$  nahezu genauso groß wie bei  $Tl_6^-$ , aber der JT-Effekt ist weit ausgeprägter ( $15.1 mE_h$ ). Hier ist also auch unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung eine Verzerrung zu beobachten, wenn auch weniger stark als bei deren Vernachlässigung.

Zuletzt sollen die Grundzustandseigenschaften der gefundenen JT-SO-Fälle  $Re_6$ ,  $Re_6^+$  und  $Tl_6^-$  untersucht werden. Wie in Abbildung 5.2 zu sehen ist, verursacht der JT-Effekt eine Aufspaltung der Bindungslängen um etwa 3 pm, die bei Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung nicht auftritt. Diese Aufspaltung ist beispielsweise größer als die Differenz der Abstände zwischen der anionischen und der neutralen Spezies (0.6 pm). Für das Frontdreieck des prismatischen  $Tl_6^-$  beträgt die Aufspaltung gar 18.4 pm. Die Verzerrung durch den Jahn-Teller-Effekt und deren Aufhebung durch Spin-Bahn-Kopplung spiegelt sich auch in den Schwingungsfrequenzen wider, die durch numerische Ableitung der analytisch berechneten Gradienten erhalten wurden. Diese sind exemplarisch für  $Tl_6^-$  in Abbildung 5.3 gezeigt. Auf der linken Seite sind die Schwingungsniveaus unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung, die zu einer  $D_{3d}$ -Symmetrie führt, zu sehen, auf der rechten Seite diejenigen, die unter Vernachlässigung von Spin-Bahn-Effekten ( $C_{2v}$ -Symmetrie) erhalten werden. Bezieht man die Spin-Bahn-Kopplung nicht in die Rechnung mit ein, spalten die beiden  $e''$ -Darstellungen jeweils in eine  $b_1$  und eine  $a_2$ -irrep auf. Die Aufspaltung beträgt etwa  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Das entspricht ca. 20% des ursprünglichen Wertes. Die leichten Abweichungen von der Entartung im zweikomponentigen Fall resultieren aus kleinen numerischen Fehlern bei der Berechnung der zweiten Ableitungen. Da die Schwingungsmoden sehr weich sind (die Kraftkonstanten der entsprechenden Bindungen sind klein), sind die Effekte von JT-Verzerrung und Spin-Bahn-Kopplung darauf, verglichen mit deren Einfluss auf die

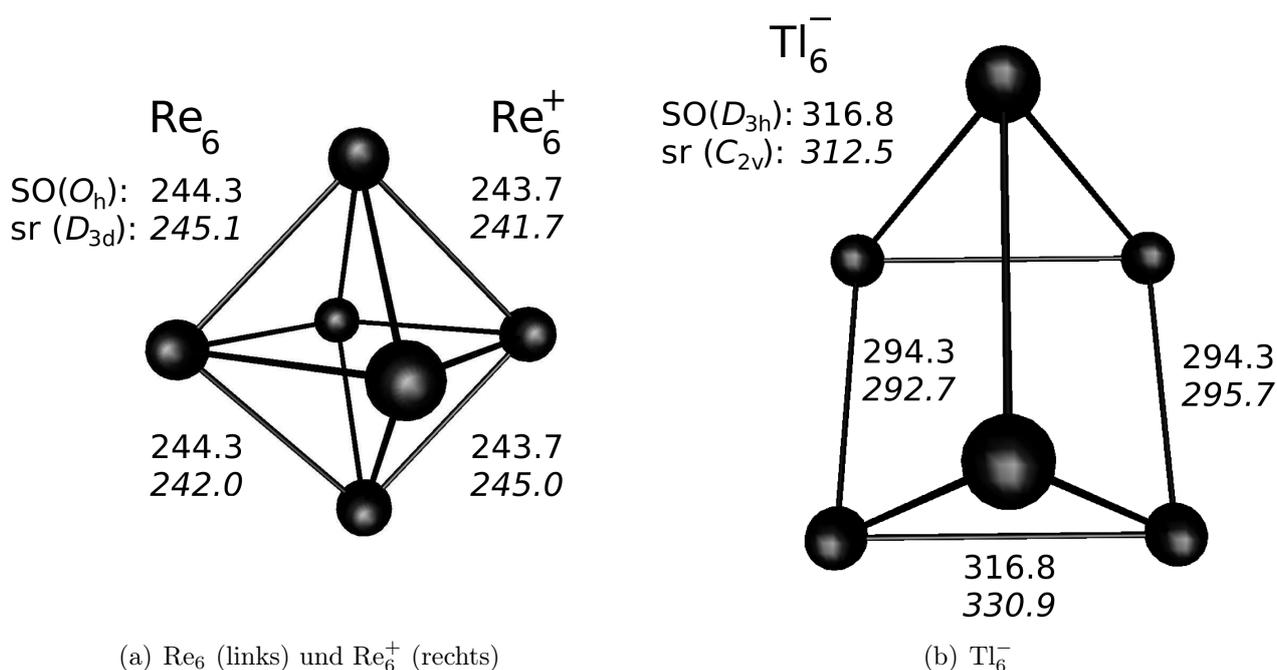


Abbildung 5.2: Gleichgewichtsgeometrien von  $\text{Re}_6$ ,  $\text{Re}_6^+$  und  $\text{Tl}_6^-$  für die hochsymmetrische Geometrie ( $O_h/D_{3h}$ ) unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung (jeweils oberer Eintrag; gerade), sowie für die durch den JT-Effekt verzerrte Geometrie ( $D_{3d}/C_{2v}$ ), wenn Spin-Bahn-Kopplung nicht berücksichtigt wird (jeweils unterer Eintrag; kursiv).

Bindungslängen und -winkel, ziemlich groß. Eine weitere hilfreiche Größe, um zwischen hochsymmetrischer und verzerrter Geometrie zu unterscheiden, ist das Dipolmoment. Im ersten Fall verschwindet es vollständig, im anderen nicht. Bei  $\text{Tl}_6^-$  hat die  $C_{2v}$ -Struktur, die aus einer Rechnung ohne Spin-Bahn-Kopplung erhalten wurde, ein Dipolmoment von 0.25 Debye, während die  $D_{3h}$ -Struktur unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Effekten ein Dipolmoment von 0 Debye aufweist. Für die anderen Systeme, die in Tabelle 5.2 enthalten sind, ist das Dipolmoment mit/ohne Spin-Bahn-Kopplung entweder in beiden Fällen Null oder davon verschieden. Im Fall des nicht verschwindenden Moments sorgen die Spin-Bahn-Effekte für eine signifikante Reduktion der Werte, was mit der bereits erwähnten Verringerung der geometrischen Aufspaltung durch den JT-Effekt unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung, zu erklären ist.

Das Ergebnis dieser systematischen Studie über das Zusammenspiel von JT-Verzerrung und Spin-Bahn-Kopplung ist also Folgendes: Vernachlässigt man die Spin-Bahn-Kopplung, führen JT-Effekte zu einem Bruch in der Symmetrie des Systems. Deren Einbeziehung hingegen führt zu einem qualitativ anderen Ergebnis. Es kommt zu einer Aufspaltung der bis dato entarteten Energieniveaus, was den Grund für eine JT-Verzerrung neutralisieren kann. Wenn der Energiegewinn durch den JT-Effekt nicht zu groß ist ( $< 3 mE_h$  für die hier untersuchten Systeme), ist die Spin-Bahn-Kopplung in der Lage diesen zu überkompensieren und die hohe Symmetrie bleibt erhalten. Es konnte festgestellt werden, dass  $\text{Re}_6$ ,  $\text{Re}_6^+$  und  $\text{Tl}_6^-$  Moleküle sind, die in dieses Muster passen, während andere Kandidaten, wie  $\text{Tl}_6^+$ ,  $\text{W}_6^+$  oder  $\text{Pb}_5^+$  nicht in Frage kommen, da bei ihnen der JT-Effekt zu ausgeprägt ist ( $4-10 mE_h$ ). Die entsprechenden Energiedifferenzen sind nicht sehr groß, führen aber zu großen Änderungen in der Geometrie und besonders,

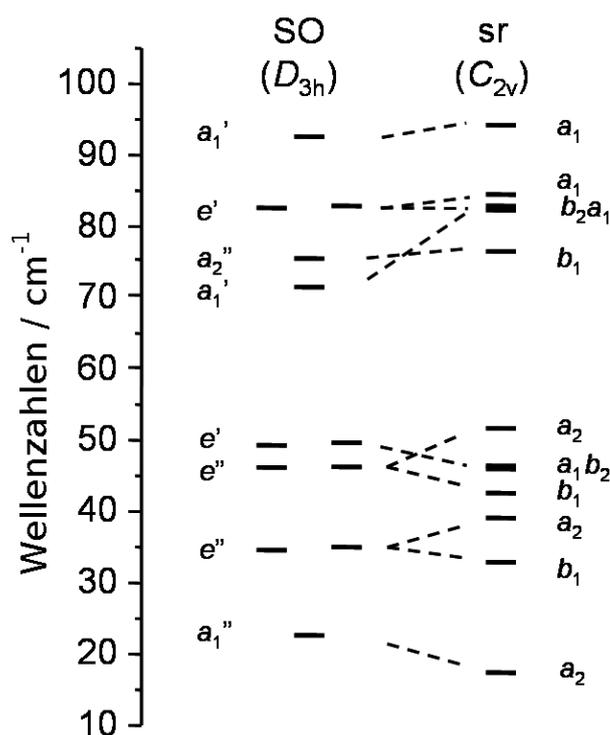


Abbildung 5.3: Berechnete Schwingungsfrequenzen für  $\text{Tl}_6^-$ , einmal unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung (linke Seite) und einmal ohne (rechts). Die Kernanordnungen entsprechen jeweils der optimierten Grundzustandsgeometrien. Entsprechend der Ausrichtung des Moleküls im Raum gelten folgende Beziehungen für den Übergang  $D_{3h} \rightarrow C_{2v}$ :  $a_1' \rightarrow a_1$ ,  $a_1'' \rightarrow a_2$ ,  $a_2' \rightarrow b_1$ ,  $e' \rightarrow a_1 \oplus b_2$  und  $e'' \rightarrow a_2 \oplus b_1$ .

aufgrund weicher Schwingungsmoden, im Schwingungsspektrum, wie es für  $\text{Tl}_6^-$  gezeigt wurde.

## 5.2 Kationische Bi-Cluster

Als weitere Anwendung und auch als Test des zweikomponentigen Formalismus für die „Alltags-situationen“ der Chemie wurden Berechnungen an kationischen Bismutclustern  $\text{Bi}_n^+$  ( $n = 4-14$ ) durchgeführt. Dies geschah in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Kappes am KIT<sup>[70]</sup>. Dort wurden über Flugzeitmessungen experimentell die effektiven Querschnitte der Cluster bestimmt. Mittels Dichtefunktionalrechnungen wurden in dieser Arbeit mögliche Strukturen und deren relativen Energien berechnet. Anhand der Elektronendichte dieser Cluster konnten deren effektive Querschnitte abgeschätzt werden. Durch Kombination der experimentellen und berechneten Querschnitte sowie der relativen Energien konnte unter Berücksichtigung des methodischen Fehlers sowie der Messungenauigkeit Strukturaufklärung betrieben werden.

### 5.2.1 Experimenteller Aufbau und Messverfahren

In Abbildung 5.4 ist der schematische Aufbau der Messapparatur gezeigt<sup>[71]</sup>. Die folgende Beschreibung beschränkt sich, obgleich die Apparatur weit mehr Möglichkeiten bietet, auf die

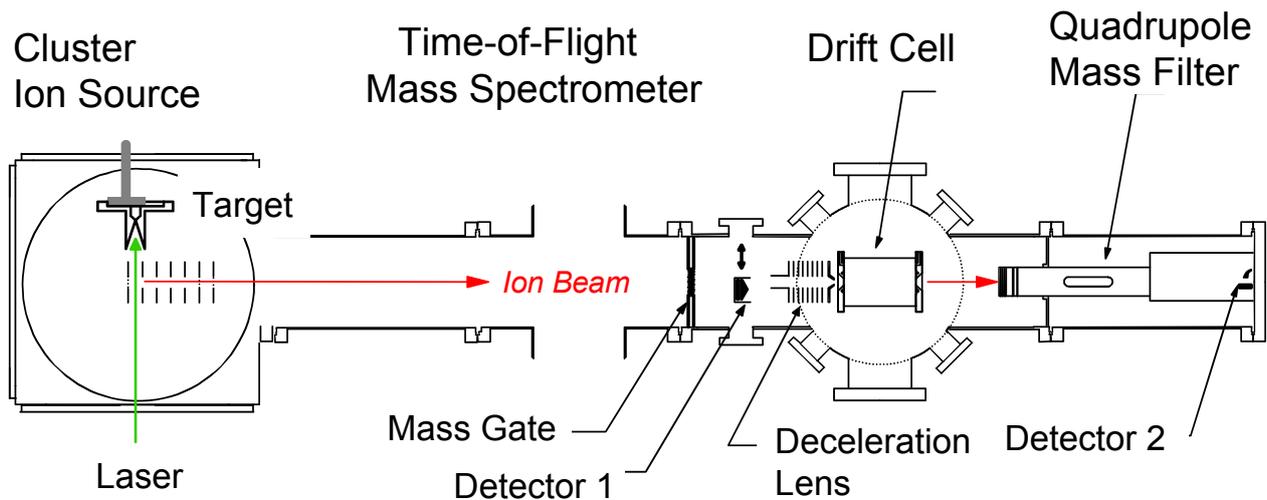


Abbildung 5.4: Schematischer Aufbau der Messapparatur<sup>[71]</sup>.

Einstellungen und Varianten, die für die Messung der  $\text{Bi}_n^+$ -Cluster notwendig waren.

Zunächst wurde ein Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm bei Raumtemperatur auf die Probe gestrahlt, die aus gepresstem Bi-Pulver (99.9 % Chempur) bestand und in einer 5 bar He-Atmosphäre gehalten wurde. Die dabei entstehenden Cluster wurden in einem Feld mit 4500 V beschleunigt. Die Kationen ungewünschter Größe wurden nach Zurücklegen der Flugstrecke am Massenfilter elektrostatisch aussortiert. Um Fragmentierungen zu minimieren wurden die Cluster anschließend auf eine kinetische Energie von ca. 300 eV abgebremst. Innerhalb der Driftzelle, in der ein He-Druck von 5 mbar herrschte, wurden die Cluster von einem schwachen elektrischen Feld in Richtung des Quadrupol-Massenfilters geleitet, durch den die entstandenen Fragmente herausgefiltert wurden. Von der Verweildauer der Kationen in der Driftzelle kann auf deren effektiven Querschnitt geschlossen werden, der auch über quantenchemische Berechnungen zugänglich ist.

Hierzu wird die Gesamtdichte eines Clusters berechnet und über ein Abschnittskriterium dessen Volumen und damit auch dessen effektiver Querschnitt abgeschätzt. Das Abschnittskriterium muss an einer experimentellen Messung kalibriert werden. Im vorliegenden Fall diente  $\text{Bi}_5^+$  als Referenz, da es bei diesem Cluster keinen Zweifel über die Struktur des globalen Minimums gibt. Generell wird bei den gemessenen effektiven Querschnitten ein Fehler von 1.5 % angesetzt.

Zur Betrachtung der kollisionsinduzierten Dissoziationen sind nur kleine Änderungen an der experimentellen Vorgehensweise notwendig. Zum einen wurden die Cluster vor Eintritt in die Driftzelle nur noch auf 400 eV abgebremst, um die Fragmentierung zu begünstigen, zum anderen wurde der nachgeschaltete Quadrupol-Massenfilter so eingestellt, dass er den Massenbereich der möglichen Fragmente abtastete. Auf diese Art kann ein Fragmentierungsspektrum erhalten werden.

## 5.2.2 Strategie zum Auffinden der Grundzustandsstrukturen

Zur Bestimmung der Strukturen und Eigenschaften der  $\text{Bi}_n^+$ -Cluster wurden DFT-Berechnungen mit dem TPSS-Funktional<sup>[72]</sup> durchgeführt. In Hinblick auf die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung wurden die in Kapitel 4.2 vorgestellten dhf-Basen<sup>[61]</sup> mit dem zugehörigen

DF-ECP<sup>[34]</sup> verwendet.

Zum systematischen Auffinden der Grundzustandsstrukturen wurde ein dreistufiges Verfahren angewendet.

- a) Im ersten Schritt wurde ein genetischer Algorithmus (GA) verwendet, um die energetisch günstigsten Strukturen jedes Isomers zu bestimmen. Um den Rechenaufwand überschaubar zu halten, wurden diese Berechnungen auf einkomponentigem, skalarrelativistischem Niveau mit der dhf-SVP-Basis durchgeführt.
- b) Anschließend wurden die Punktgruppen der letzten Population des GA festgestellt und die Geometrie auf einkomponentigem Niveau mit der dhf-TZVPP-2c-Basis nachoptimiert. Zur Sicherstellung, dass es sich bei den gefundenen Strukturen nicht um unerwünschte Sattelpunkte handelt, wurden die Schwingungsfrequenzen dieser Moleküle berechnet.
- c) Im letzten Schritt wurde die Geometrie erneut optimiert, indem zweikomponentige Berechnungen mit derselben Basis (dhf-TZVPP-2c) unter Einbeziehung von Spin-Bahn-Effekten durchgeführt wurden.

Bereits im Vorfeld ist festzuhalten, dass die Spin-Bahn-Kopplung signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse hat. Die energetische Reihenfolge der Isomere wird häufig beeinflusst, oftmals ändert sich gar das globale Minimum. Die Ergebnisse der zweikomponentigen Rechnungen stimmen dabei besser mit dem Experiment überein als die einkomponentigen. Wie in Abschnitt 5.1 bereits erläutert wurde, kann die Spin-Bahn-Kopplung eine Jahn-Teller-Verzerrung aufheben, was zu Minimumsstrukturen von höherer Symmetrie führt. Somit führen zweikomponentige Optimierungen, die von verschiedenen einkomponentig berechneten Minima gestartet werden, oftmals zur gleichen Minimumsgeometrie.

Der Fehler der DFT ist erfahrungsgemäß kleiner als 0.2 eV<sup>[73,74]</sup>. Alle Strukturen, die in diesem Bereich liegen, wurden als mögliche günstigste Struktur in Betracht gezogen. Erst in Verbindung mit dem Experiment können spezifischere Aussagen getroffen werden beziehungsweise bestimmte Strukturen ausgeschlossen werden.

### 5.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Die relativen Energien der Strukturen, die durch das oben beschriebene dreistufige Verfahren erhalten wurden, sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Es sind alle gefundenen Strukturen im Fehlerintervall von 0.2 eV und das darauf folgende Isomer gezeigt. Nur falls für die Diskussion notwendig, wurde die Tabelle um Verbindungen erweitert. Die Strukturen der Cluster sind in den Abbildungen 5.5 und 5.6 zu sehen.

Wie oben beschrieben, wurden die effektiven Querschnitte der kationischen Bismutcluster  $\text{Bi}_n^+$  im Bereich von  $n = 4$  bis  $n = 14$  berechnet und gemessen. Durch Vergleich der beiden Datensätze konnten zuverlässige Aussagen über die Struktur der jeweiligen Systeme getroffen werden. Da es bei  $\text{Bi}_5^+$  keinen Zweifel über die Grundzustandsstruktur gibt, wurde Struktur 5-I zur Eichung der effektiven Querschnitte herangezogen. Es handelt sich dabei um eine quadratisch pyramidale Struktur, wie sie bereits von Yuan et al.<sup>[75]</sup> vorhergesagt wurde. Die trigonal bipyramidale Struktur liegt energetisch mehr als 0.5 eV höher und kann somit sicher ausgeschlossen werden. Bei  $\text{Bi}_7^+$  ist Ähnliches zu beobachten: Die Grundzustandsstruktur 7-I liegt 0.54 eV tiefer als das zweitgünstigste Isomer und eignet sich daher ebenfalls zur Eichung. Erfreulicherweise

Tabelle 5.3: Relative Energien und effektive Querschnitte für die entsprechenden Cluster

Cluster	Isomer	Punktgruppe	$\Delta E$ (eV)	$\Omega_{\text{calc}}$ ( $\text{\AA}^2$ )	$\Omega_{\text{exp}}$ ( $\text{\AA}^2$ )
$\text{Bi}_4^+$	4-I	$D_{2d}$	0.00	59.6	59.1
$\text{Bi}_5^+$	5-I	$C_{4v}$	0.00	67.4	67.4
	5-II	$D_{3h}$	0.51	67.3	
$\text{Bi}_6^+$	6-I	$C_2$	0.00	75.0	75.7
	6-II	$C_s$	0.02	75.9	
	6-III	$C_{2v}$	0.04	77.4	
	6-IV	$C_2$	0.09	77.8	
	6-V	$C_s$	0.11	75.0	
	6-VI	$C_{2v}$	0.23	74.5	
$\text{Bi}_7^+$	7-I	$C_s$	0.00	82.0	82.0
	7-II	$C_{3v}$	0.54	80.9	
$\text{Bi}_8^+$	8-I	$D_{4d}$	0.00	86.1	86.8
	8-II	$C_s$	0.14	89.0	
	8-III	$C_{2v}$	0.26	87.2	
$\text{Bi}_9^+$	9-I	$C_{3v}$	0.00	95.5	97.8
	9-II	$C_s$	0.18	94.4	
	9-III	$C_{3h}$	0.23	96.7	
	9-IV	$C_s$	0.27	100.6	
$\text{Bi}_{10}^+$	10-I	$C_{2v}$	0.00	99.7	101.4
	10-II	$C_s$	0.16	101.9	
	10-III	$C_2$	0.20	103.0	
	10-IV	$C_1$	0.22	101.7	
$\text{Bi}_{11}^+$	11-I	$C_2$	0.00	107.5	108.5
	11-II	$C_s$	0.12	117.8	
	11-III	$C_1$	0.14	117.7	
	11-IV	$C_s$	0.20	109.0	
	11-V	$C_s$	0.30	107.2	
$\text{Bi}_{12}^+$	12-I	$C_s$	0.00	115.8	116.6
	12-II	$C_s$	0.03	115.2	
	12-III	$C_1$	0.07	114.7	
	12-IV	$C_1$	0.08	114.3	
	12-V	$C_1$	0.14	118.7	
	12-VI	$C_1$	0.17	116.3	
	12-VII	$C_1$	0.25	115.4	
$\text{Bi}_{13}^+$	13-I	$C_s$	0.00	119.3	121.6
	13-II	$C_1$	0.04	120.8	
	13-III	$C_1$	0.07	119.2	
	13-IV	$C_1$	0.08	120.9	
	13-V	$C_1$	0.10	120.3	
	13-VI	$C_{2v}$	0.13	122.4	
	13-VII	$C_1$	0.15	117.7	
	13-VIII	$C_1$	0.16	120.1	
	13-IX	$C_1$	0.22	120.3	
	13-X	$C_1$	0.22	121.3	
$\text{Bi}_{14}^+$	14-I	$C_1$	0.00	126.8	128.7
	14-II	$C_s$	0.00	129.6	
	14-III	$C_s$	0.25	125.7	

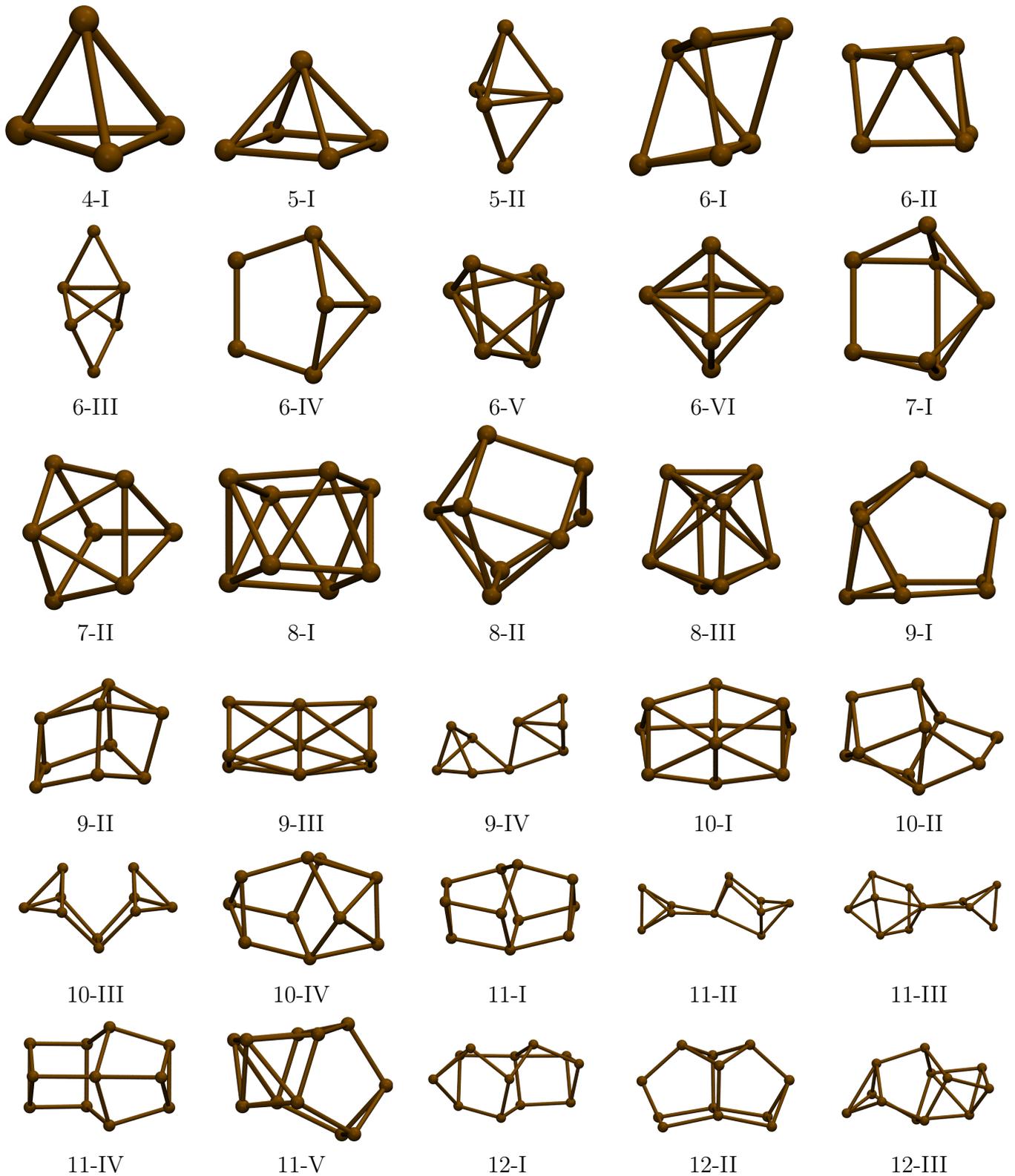


Abbildung 5.5: Berechnete (lokale) Minimumstrukturen für  $\text{Bi}_4^+$  bis  $\text{Bi}_{14}^+$ . Struktur  $n$ -I ist das globale Minimum von  $\text{Bi}_n^+$ .

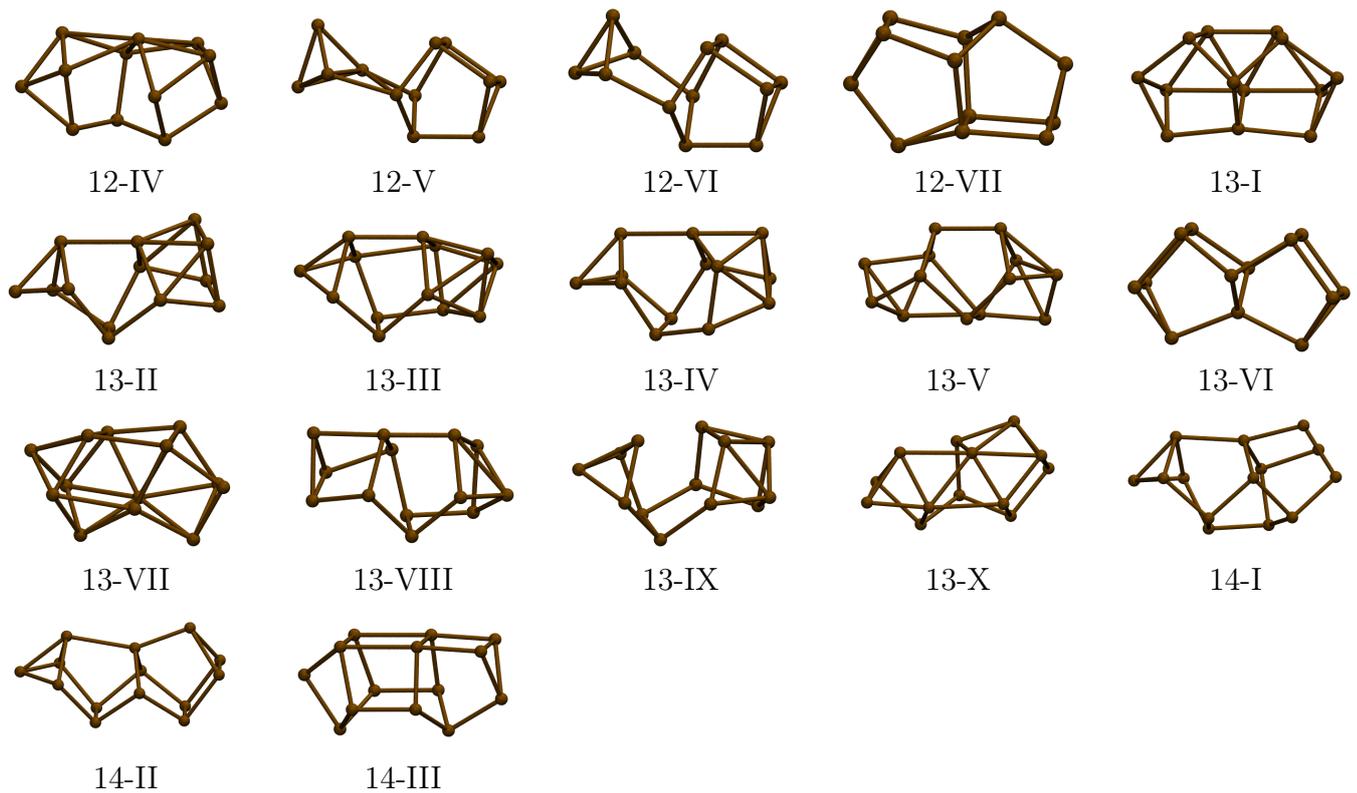


Abbildung 5.6: Fortsetzung von Abbildung 5.5.

liefert die Eichung, die an  $\text{Bi}_5^+$  durchgeführt wurde, bereits volle Übereinstimmung mit dem Experiment, so dass beide Systeme dasselbe Abschnittskriterium ( $0.002546$ ) der Elektronendichte zur Abschätzung des effektiven Querschnitts liefern.

### $\text{Bi}_4^+$

Für  $\text{Bi}_4^+$  wurde im Rahmen der zweikomponentigen Geometrieoptimierungen nur eine verzerrt tetraedrische ( $D_{2d}$ ) Struktur gefunden, die mit dem Experiment übereinstimmt.

### $\text{Bi}_5^+$

Siehe oben.

### $\text{Bi}_6^+$

Bei  $\text{Bi}_6^+$  wurde ein Spektrum von fünf Strukturen gefunden, die energetisch im Fehlerintervall von  $0.2$  eV liegen (Strukturen 6-I bis 6-V). Durch das Experiment lassen sich die Strukturen 6-III und 6-IV aufgrund ihres zu großen Querschnitts ausschließen (6-III:  $77.4 \text{ \AA}^2$ ; 6-IV:  $77.8 \text{ \AA}^2$ ; Experiment:  $75.7 \text{ \AA}^2$ ). Die Strukturen 6-I, ein verzerrtes trigonales Antiprisma ( $C_2$ ), 6-II, eine kantenüberkappte quadratische Pyramide ( $C_s$ ) und 6-V, eine kantenüberkappte trigonale Pyramide, kommen alle in Frage, so dass im Falle von  $\text{Bi}_6^+$  keine eindeutige Aussage bezüglich dessen Struktur gemacht werden kann.

**Bi<sub>7</sub><sup>+</sup>**

Bi<sub>7</sub><sup>+</sup> hat eindeutig die Struktur eines seitenflächenüberkappten Prismas (Struktur 7-I). Die nächstgünstigere Struktur, ein dreiecksflächenüberkapptes Antiprisma (7-II,  $C_{3v}$ ) kann sowohl aufgrund ihrer relativen Energie (+0.54 eV) als auch wegen des zu kleinen Querschnitts (80.9 Å<sup>2</sup>; Experiment: 82.0 Å<sup>2</sup>) ausgeschlossen werden. In diesem Fall zeigt sich die Wichtigkeit der Spin-Bahn-Kopplung besonders. Ohne deren Berücksichtigung stellt sich Isomer 7-II um 0.11 eV günstiger heraus als 7-I. Folglich hat die Spin-Bahn-Wechselwirkung einen Einfluss von 0.65 eV auf die relative Energie dieser beiden Isomere.

**Bi<sub>8</sub><sup>+</sup>**

Energetisch in Frage kommen bei Bi<sub>8</sub><sup>+</sup> die Strukturen 8-I und 8-II, wobei letztere aufgrund des großen Querschnitts von 89.0 Å<sup>2</sup> (Experiment: 86.8 Å<sup>2</sup>) ausgeschlossen werden kann. Somit ist die Struktur eindeutig als quadratisches Antiprisma identifiziert. Auch hier spielt sowohl das Experiment als auch die Spin-Bahn-Kopplung eine wichtige Rolle. Führt man einkomponentige Berechnungen durch, so ist Struktur 8-II um 0.03 eV günstiger als 8-I. Aus diesem Grund wurde Struktur 8-II von Yuan et al.<sup>[75]</sup> als globales Minimum gefunden. Dennoch würde dieses Isomer aufgrund seines Querschnitts ausgeschlossen werden. Des Weiteren zeigt Struktur 8-II ein interessantes, korbähnliches Motiv, welches bei den größeren Kationen immer wieder auftritt und anscheinend ausschlaggebend für deren Stabilität ist.

**Bi<sub>9</sub><sup>+</sup>**

Bi<sub>9</sub><sup>+</sup> stellt die größte Herausforderung innerhalb des hier betrachteten Bereichs von Bismutclusterkationen dar. Bei der Messung können mindestens zwei überlappende Banden beobachtet werden (97.8 Å<sup>2</sup> und 100.8 Å<sup>2</sup>). Da die genauen Flugzeiten nur sehr schwer bestimmt werden können (siehe Abbildung 5.7), musste hier ein Messfehler von 2.5 % eingeräumt werden, anstatt 1.5 %, wie bei den anderen Clustergrößen. Das berechnete globale Minimum, Struktur 9-I, die aus einer etwas symmetrischeren Variante von Struktur 8-II hergeleitet werden kann, indem eine der viereckigen Seitenflächen mit dem neunten Bi-Atom überkappt wird, hat einen effektiven Querschnitt von 95.5 Å<sup>2</sup> und kann somit dem ersten Peak zugeordnet werden. Die Struktur, welche zum zweiten Peak gehört, bleibt ungewiss. Während Struktur 9-II einen zu kleinen Querschnitt hat (94.4 Å<sup>2</sup>), muss Struktur 9-IV, die als einzige vom effektiven Querschnitt (100.6 Å<sup>2</sup>) her passt, aufgrund der hohen relativen Energie von +0.27 eV ausgeschlossen werden. Es ist anzumerken, dass ein effektiver Querschnitt > 100 Å<sup>2</sup> bei dieser Clustergröße nur durch eine lose Verbindung zweier kleinerer Cluster zu erreichen ist (siehe Struktur 9-IV). Allerdings zeigen sowohl Berechnungen als auch Messungen bei allen anderen Clustern als globales Minimum eine kompakte Struktur. Dies ist auch in Abbildung 5.8 zu erkennen. Es ist eine nahezu lineare Abhängigkeit der Clustergröße in Atomen vom effektiven Querschnitt zu beobachten. Im Fall von Bi<sub>9</sub><sup>+</sup> zeigt sich der Sonderfall des großen Querschnitts im Ausreißen von diesem Verlauf. Interpoliert man eine Gerade zwischen den Messwerten, so erkennt man, dass die berechneten Daten sehr nahe an dieser Geraden liegen und somit vernünftig und zuverlässig erscheinen. Aufgrund der Messanordnung und der besonderen Sorgfalt, die in diesem Fall beim Erfassen der experimentellen Werte aufgewendet wurde (die Messung wurde mehrfach mit unterschiedlichen Parametern durchgeführt), ist aber auch ein Fehler bei der Durchführung der Messung nahezu auszuschließen.

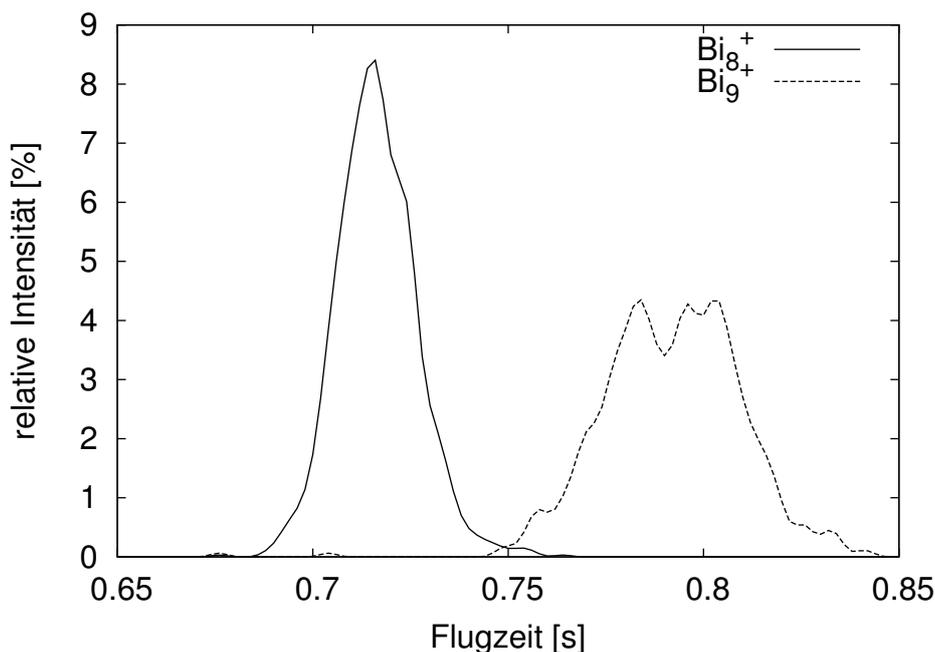


Abbildung 5.7: Flugzeitverteilung für  $\text{Bi}_8^+$  und  $\text{Bi}_9^+$ . Während die Halbwertsbreite von  $\text{Bi}_8^+$  dem Auflösungsvermögen der Messapparatur entspricht, zeigt  $\text{Bi}_9^+$  ein wesentlich breiteres Signal. Das Vorhandensein zweier Spitzen weist auf das Vorhandensein von (mindestens) zwei Isomeren hin.

### $\text{Bi}_{10}^+$

Bei  $\text{Bi}_{10}^+$  kommen aus energetischer Sicht drei Strukturen in Frage (10-I, 10-II und 10-III). Die energetisch günstigste Struktur wurde auch von Yuan et al.<sup>[75]</sup> als solche gefunden, kann aber aufgrund des zu kleinen Querschnitts ( $99.7 \text{ \AA}^2$ ; Experiment:  $101.8 \text{ \AA}^2$ ) ausgeschlossen werden. Struktur 10-III liegt sowohl im Rahmen der relativen Energie ( $0.2 \text{ eV}$ ) als auch des effektiven Querschnitts ( $103.0 \text{ \AA}^2$ , entspricht  $+1.2 \%$ ) sehr nahe an den Fehlergrenzen beider Merkmale und ist somit zumindest unwahrscheinlich. 10-II ( $0.16 \text{ eV}$ ;  $102.0 \text{ \AA}^2$ ) kommt daher am ehesten als Struktur von  $\text{Bi}_{10}^+$  in Frage. Des Weiteren zeigt sie das Strukturmotiv des Isomers 8-II, welches an einer viereckigen Seitenfläche von zwei Bismutatomen überbrückt wird.

### $\text{Bi}_{11}^+$

Ebenfalls drei Strukturen kommen energetisch bei  $\text{Bi}_{11}^+$  in Frage (11-I, 11-II und 11-III), wobei Struktur 11-II klar aufgrund des um  $8 \%$  zu großen Querschnitts ausgeschlossen werden kann. Die anderen beiden Strukturen zeigen gute Übereinstimmung mit dem Experiment, wobei 11-III mit einer relativen Energie von  $0.2 \text{ eV}$  eher unwahrscheinlich erscheint. Des Weiteren lässt sich Struktur 11-I auf Basis von zwei korbähnlichen Strukturen 8-II beschreiben, die um  $180^\circ$  gegeneinander verdreht sind und sich eine quadratische Seitenfläche teilen.

### $\text{Bi}_{12}^+$

Für  $\text{Bi}_{12}^+$  existieren im Bereich bis  $0.2 \text{ eV}$  sechs Strukturen, von denen drei aufgrund des effektiven Querschnitts ausgeschlossen werden können. Es kommen demnach die ausgehend von 11-I

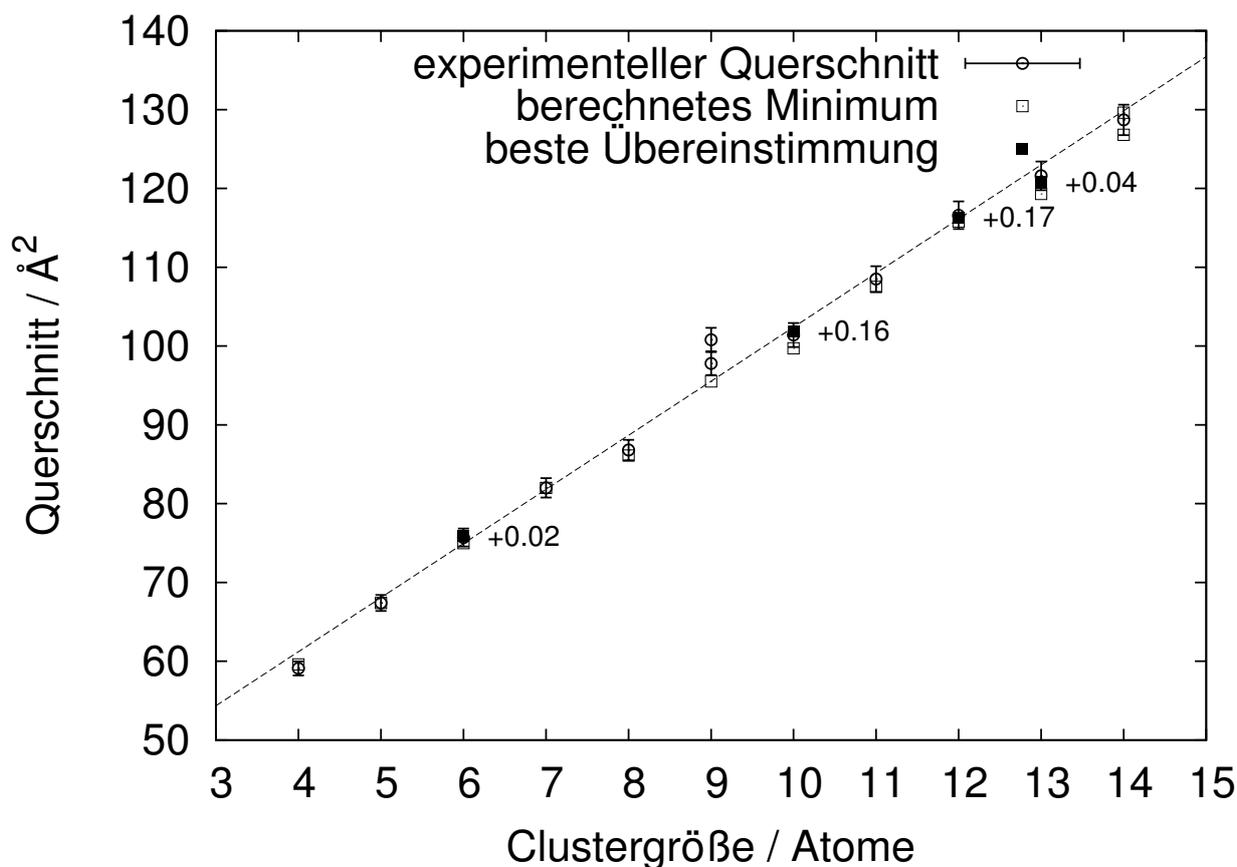


Abbildung 5.8: Der effektive Querschnitt der Bismutclusterkationen  $\text{Bi}_n^+$  in Abhängigkeit von ihrer Größe. Die experimentellen Werte sind mit ihren Fehlerbalken ( $\pm 1.5\%$ ) gezeigt. Die jeweiligen berechneten Werte wurden anhand des energetisch günstigsten Isomers erhalten. Die Gerade wurde durch lineare Regression nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die experimentellen Daten angepasst.

um ein Atom erweiterte Struktur 12-I, die dazu nahezu isoenergetische Struktur 12-II sowie 12-VI in Frage. Eine eindeutige Zuordnung ist in diesem Fall aber nicht möglich. In allen drei Isomeren ist das Strukturmotiv 8-II zu erkennen.

### $\text{Bi}_{13}^+$

Bei  $\text{Bi}_{13}^+$  kommen insgesamt acht Isomere in Frage von denen nur drei (13-I, 13-III und 13-VII) aufgrund des Querschnitts ausgeschlossen werden können. Auch hier enthalten alle Strukturen, die in Frage kommen, das bisher häufig zu beobachtende Strukturmotiv. Die entsprechenden Verbrückungen durch zusätzliche Atome sind oftmals sehr ähnlich, so dass der Einfluss auf den Querschnitt oft zu gering ist, um anhand der experimentellen Daten viele Strukturen ausschließen zu können. Es ist aber noch anzumerken, dass Struktur 13-VI als einzige vom Querschnitt her in Frage kommende Struktur zweimal das Motiv 8-II zeigt (an einer Dreiecksfläche kondensiert) und daher stabiler sein sollte.

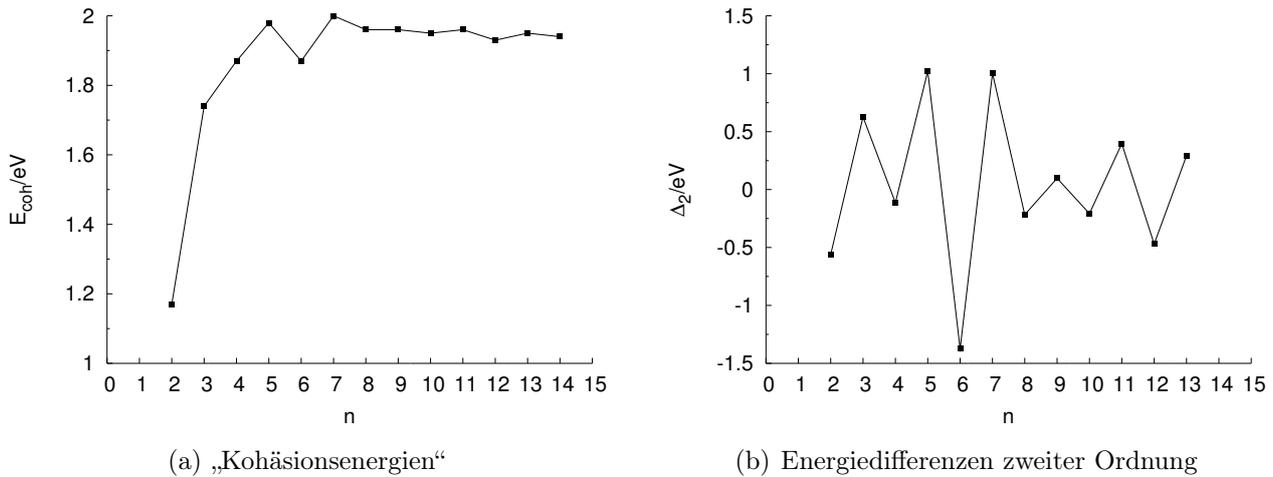


Abbildung 5.9: Berechnete Stabilitäten  $E_{\text{coh}}$  und Energiedifferenzen zweiter Ordnung  $\Delta_2$  aufgetragen gegen die Clustergröße  $n$  von  $\text{Bi}_n^+$ .

### $\text{Bi}_{14}^+$

Bei  $\text{Bi}_{14}^+$  kommen energetisch nur zwei Strukturen in Betracht, 14-I und 14-II, die zudem isoenergetisch sind. Beide kommen aufgrund ihres effektiven Querschnitts in Betracht. Allerdings ist der Fehler für Isomer 14-I ( $126.8 \text{ \AA}^2$ ; 1.5 % unterhalb des experimentellen Werts von  $128.7 \text{ \AA}^2$ ) sehr groß und nahe am Ausschlusskriterium, so dass Struktur 14-II (0.7 % über dem experimentellen Wert), die aus Struktur 13-VI durch Überbrückung einer der dreieckigen Seitenflächen mit einem weiteren Atom erhalten werden kann, wahrscheinlicher ist.

### Resumee

Die als globale Minimumsstrukturen in Frage kommenden Cluster  $\text{Bi}_n^+$  zeigen ausnahmslos für  $n > 8$  ein korbähnliches Motiv (Struktur 8-II). Die Strukturen zeigen daher für alle hier betrachteten Isomere eine niedrigere Koordinationszahl, während analoge Sn- und Pb-Cluster<sup>[73,74]</sup> ab einer gewissen Größe ( $n \approx 10$ ) zu kompakten Strukturen neigen, was dann auch zu einer maßgeblich erhöhten Koordinationszahl führt.

### 5.2.4 Stabilitäten

In Abbildung 5.9 sind die Energien

$$E_{\text{coh}}(\text{Bi}_n^+) = \frac{E(\text{Bi}^+) + (n-1) \cdot E(\text{Bi}) - E(\text{Bi}_n^+)}{n} \quad (5.1)$$

gezeigt. Diese Energien sind aufgrund der Ladung der Cluster nicht mit den Kohäsionsenergien zu vergleichen, die für neutrale Spezies berechnet werden können. Allerdings sind sie nützlich, um Abhängigkeiten der Stabilität von der Clustergröße zu untersuchen.  $E_{\text{coh}}$  erreicht bei  $\text{Bi}_7^+$  ein Maximum von 2.00 eV, das bis  $\text{Bi}_{14}^+$  nicht mehr erreicht wird. Auch für das größere System  $\text{Bi}_{24}^+$ , dessen Struktur aus der Arbeit von Yuan et al.<sup>[75]</sup> entnommen und auf zweikomponentigem Niveau nachoptimiert wurde, ergibt sich nur eine Energie von 1.92 eV. Höhere Stabilitäten

sind erst nach einer Veränderung des hier beobachteten Strukturmotivs zu erwarten. Die Energiedifferenzen zweiter Ordnung

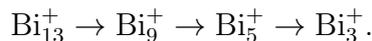
$$\Delta_2(\text{Bi}_n^+) = E(\text{Bi}_{n-1}^+) + E(\text{Bi}_{n+1}^+) - 2E(\text{Bi}_n^+) \quad (5.2)$$

sind ebenfalls in Abbildung 5.9 gezeigt und zeigen ausgeprägte Oszillationen entsprechend der stabileren geschlossenschaligen Strukturen (ungerade Anzahl an Bi-Atomen) und den weniger stabilen offenschaligen Systemen (Dubletts, gerade Anzahl an Bi-Atomen).

### 5.2.5 Fragmentierungswege und -energien

Die experimentelle Vorgehensweise wurde, wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben, modifiziert. Die experimentell gemessenen Fragmentierungspfade von  $\text{Bi}_n^+$  sind von  $n = 14$  bis  $n = 8$  vom Verlust eines neutralen  $\text{Bi}_4$ -Moleküls dominiert, während bei kleineren Clustern bevorzugt Monomer- und Dimerverlust auftritt (siehe Tabelle 5.4 und Abbildung 5.10). Zwischen den experimentellen Daten und den berechneten Fragmentierungsenergien ist eine sehr gute Übereinstimmung zu erkennen. Besonders für  $\text{Bi}_{10}^+$  zeigt sich die Qualität der Ergebnisse. Bei diesem Cluster beobachtet man bei der Messung drei dominante Zerfälle (Dimer-/Trimer und Tetramerverlust mit 11/13 und 54 % relativer Intensität). Die Reihenfolge und die relativen Intensitäten werden sehr gut von den eng beieinander liegenden berechneten Energiedifferenzen (1.57/1.52 und 1.41 eV) widergespiegelt. Auch in diesem Fall ist die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung ausschlaggebend für die guten Übereinstimmungen mit dem Experiment. Zwar ist im einkomponentigen Fall der Tetramerverlust ebenfalls bevorzugt, allerdings sind Trimer- und Dimerverlust 0.68 beziehungsweise 1.03 eV ungünstiger und ihre hohe relative Intensität im Experiment kann auf diese Weise nicht erklärt werden. Für den Zerfall von  $\text{Bi}_5^+$  ist die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung sogar noch wichtiger. Vernachlässigt man sie, so wird der Verlust eines Atoms bevorzugt und der experimentell beobachtete Dimerverlust liegt 0.26 eV höher. Unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung zeigen Monomer- und Dimerverlust nahezu dieselbe Energie, was besser mit dem Experiment übereinstimmt. In den Fragmentierungsspektren bei 400 eV kann man erkennen, dass ein erheblicher Anteil von  $\text{Bi}_k^+$  ( $k = 4, 5, 6, 7, 8, 10$ ) nicht zerfällt, während für  $\text{Bi}_j^+$  ( $j = 9, 11, 12, 13, 14$ ) ein nahezu vollständiger Zerfall beobachtet werden kann. Die berechneten Zerfallsenergien für die letzteren liegen bei 0.92 eV ( $\text{Bi}_9^+$ ) oder darunter, was gering genug ist, um einen vollständigen Zerfall unter den gegebenen Bedingungen sicherzustellen. Für  $\text{Bi}_k^+$  liegen die Energien bei 1.36 eV ( $\text{Bi}_8^+$ ) oder darüber. Die Stabilität dieser Kationen ist zu groß, um einen vollständigen Zerfall zu erreichen.

Von besonderem Interesse sind die Cluster  $\text{Bi}_{13}^+$  und  $\text{Bi}_{14}^+$  aufgrund der hohen Intensität der kleineren Kationen in den jeweiligen Massenspektren. Es wird angenommen, dass es sich dabei um Folgefragmentierungen entlang der höchsten Zerfallswahrscheinlichkeit handelt:



Der erste Zerfall zu  $\text{Bi}_9^+$  ist ein Tetramerverlust, wie er für alle größeren Cluster beobachtet wurde. Die Fragmentierung ist nahezu vollständig und benötigt eine Energie von 0.83 eV. Im zweiten Schritt geht ein weiteres  $\text{Bi}_4$  verloren, was energetisch vernünftig erscheint (0.91 eV). Der weitere Zerfall von  $\text{Bi}_5^+$  zu  $\text{Bi}_3^+$  wird kaum beobachtet, da die hierfür benötigte Energie sehr hoch liegt (2.4 eV).

Tabelle 5.4: Fragmentierungspfade der Bismutclusterkationen. In der ersten Spalte ist der Cluster gegeben, der in die Kationen in der ersten Zeile der Tabelle und ein neutrales Fragment zerfällt. In jeder Zelle gibt der obere Wert die Fragmentierungsenergie (eV) an, die als Differenz der Energien des Clusters und der Fragmente berechnet wurde. Der untere Wert entspricht den experimentell gemessenen relativen Intensitäten (%). Relative Intensitäten über 10 %, sowie Fragmentierungsenergien im Bereich bis 0.2 eV über dem jeweils günstigsten Zerfallsweg sind hervorgehoben.

Cluster	Fragment											
	Bi <sub>13</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>12</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>11</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>10</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>9</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>8</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>7</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>6</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Bi <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Bi <sub>14</sub> <sup>+</sup>	1.84 (<2)	1.74 (<2)	1.63 (<2)	<b>0.83</b> ( <b>37</b> )	1.63 (<2)	(2)	(2)	( <b>33</b> )	(7)	(8)	( <b>11</b> )	(<2)
Bi <sub>13</sub> <sup>+</sup>	—	2.13 (<2)	1.57 (<2)	1.85 (<2)	<b>0.85</b> ( <b>47</b> )	1.74 (<2)	(5)	(<2)	( <b>34</b> )	(4)	(8)	(<2)
Bi <sub>12</sub> <sup>+</sup>	—	—	1.66 (<2)	1.49 (<2)	1.57 (<2)	<b>0.66</b> ( <b>74</b> )	1.34 (4)	(2)	(5)	(8)	(6)	(<2)
Bi <sub>11</sub> <sup>+</sup>	—	—	—	2.06 (<2)	1.68 (<2)	1.85 (<2)	<b>0.73</b> ( <b>83</b> )	2.41 (<2)	(6)	(4)	(7)	(<2)
Bi <sub>10</sub> <sup>+</sup>	—	—	—	—	1.85 (<2)	<b>1.57</b> ( <b>11</b> )	<b>1.52</b> ( <b>13</b> )	<b>1.41</b> ( <b>54</b> )	1.72 (6)	(8)	(8)	(<2)
Bi <sub>9</sub> <sup>+</sup>	—	—	—	—	—	1.95 (<2)	1.45 (<2)	2.41 (<2)	<b>0.92</b> ( <b>90</b> )	2.25 (4)	(6)	(<2)
Bi <sub>8</sub> <sup>+</sup>	—	—	—	—	—	—	1.73 (5)	2.24 (<2)	1.82 (4)	<b>1.36</b> ( <b>86</b> )	2.57 (6)	(<2)
Bi <sub>7</sub> <sup>+</sup>	—	—	—	—	—	—	—	2.73 (<2)	<b>1.87</b> ( <b>89</b> )	2.48 (4)	<b>1.89</b> (6)	3.74 (<2)
Bi <sub>6</sub> <sup>+</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	<b>1.36</b> ( <b>78</b> )	<b>1.52</b> ( <b>18</b> )	2.01 (4)	2.06 (<2)
Bi <sub>5</sub> <sup>+</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<b>2.38</b> (3)	<b>2.43</b> ( <b>96</b> )	3.55 (<2)
Bi <sub>4</sub> <sup>+</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<b>2.27</b> ( <b>99</b> )	2.94 (<2)

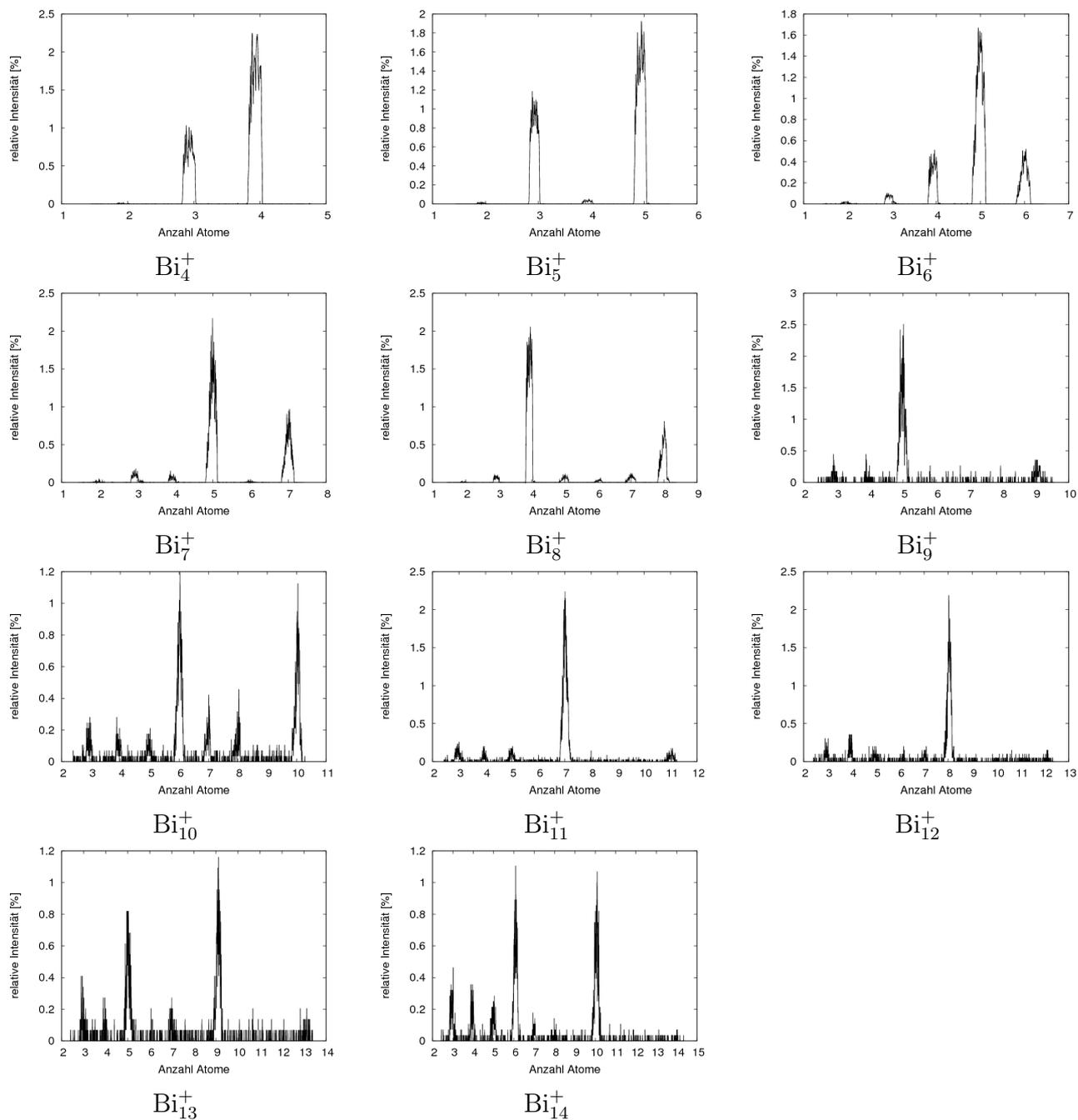
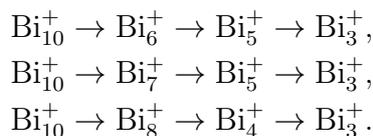


Abbildung 5.10: Massenspektren der kollisionsinduzierten Fragmentierungen der  $\text{Bi}_n^+$ -Cluster bei einer kinetischen Energie von 400 eV.

Auch für den Zerfall von  $\text{Bi}_{14}^+$  stellt der erste Schritt einen Tetramerverlust zum relativ stabilen  $\text{Bi}_{10}^+$  dar. Für die folgenden Fragmentierungen sind mehrere Wege möglich:



Selbstverständlich können diese Zerfallswege auch unvollständig ablaufen und die entsprechenden Intermediate im Experiment detektiert werden. Die vergleichsweise hohe Intensität von  $\text{Bi}_3^+$  (> 10 %) kann dadurch begründet werden, dass alle Fragmentierungspfade mit diesem Cluster enden. Die Kombination von Flugzeitmessungen und zweikomponentigen DFT-Berechnungen unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung erlaubt für die Strukturen von kationischen Bismutclustern  $\text{Bi}_n^+$  folgende zusammenfassende Aussagen: Es konnte für die größeren Systeme ( $n \geq 8$ ) ein Strukturmotiv erkannt werden (Struktur 8-II), das maßgeblich für die Stabilität der jeweiligen Isomere verantwortlich ist. Aufgrund der daraus resultierenden kleinen Koordinationszahlen sind eher prolate Strukturen bevorzugt. Dies kann dahingehend interpretiert werden, dass kleinere Bismutcluster sich zumindest strukturell eher wie Halbleiter als Metalle verhalten. Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass für eine genaue Beschreibung der in diesem Kapitel vorgestellten Systeme die Spin-Bahn-Wechselwirkung unbedingt berücksichtigt werden muss.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das zweikomponentige Verfahren zur Behandlung von Spin-Bahn-Effekten für Grundzustands-Dichtefunktionalrechnungen im Programmpaket TURBO-MOLE<sup>[8]</sup> zu einem routinemäßig anwendbaren Werkzeug zu machen und diese Anwendbarkeit an ausgewählten Beispielen - auch in Zusammenarbeit mit experimentell arbeitenden Gruppen - zu demonstrieren. Hierzu wurde zum einen das bereits bestehende Modul<sup>[7]</sup> zur selbstkonsistenten Berechnung der Energie inklusive Spin-Bahn-Kopplung durch zahlreiche technische Neuerungen hinsichtlich seiner Effizienz und Stabilität deutlich verbessert, zum anderen wurden analytische erste Ableitungen bezüglich der Kernkoordinaten implementiert, welche die Optimierung der Strukturparameter erlauben. Des Weiteren wurden fehlerbalancierte Basisätze (bis quadruple zeta valence Qualität für die Elemente Rb-Rn) für zweikomponentige effektive Kernpotentiale optimiert. Die wichtigsten technischen Neuerungen und Resultate der Anwendungen werden kurz zusammengefasst.

Es wurde eine Möglichkeit der Ausnutzung von Punktgruppensymmetrie von Molekülen zur Verkürzung der Rechenzeit implementiert. Aufgrund der Symmetrie wurde, unter Modifikation der bereits bestehenden einkomponentigen Routinen, die Rechenzeit bei der Lösung des Coulomboperators und bei der Berechnung des Austauschkorrelationspotentials um den Faktor  $|\mathcal{G}|$  (die Ordnung der Punktgruppe) reduziert. Aufgrund des Transformationsverhaltens der Elektronen im Spinraum ist dies auf Systeme mit Kramers-Symmetrie beschränkt. Des Weiteren kommt es durch die Spin-Bahn-Kopplung zu einer Aufspaltung von Energieniveaus, die aufgrund der räumlichen Symmetrie des Systems entartet sein müssten. Die Symmetrienausnutzung ist daher auf abelsche Gruppen beschränkt. Die Implementierung von Doppelgruppen erschien, vergleicht man den Implementierungsaufwand mit dem zu erwartenden Nutzen, wenig sinnvoll.

Der Dichtedifferenzalgorithmus, eine Methode zur Minimierung der Dichtematrix der aktuellen Iteration durch Linearkombination mit denen vorhergehender Iterationen und somit effizienten Ausnutzung von Integralabschätzungen, zeigte in den zweikomponentigen Routinen einen vergleichbaren Nutzen wie in den einkomponentigen. Ohne Genauigkeitseinbußen führt er zu deutlichen Einsparungen und wird nun analog dem einkomponentigen Pendant, standardmäßig bei jeder zweikomponentigen Rechnung verwendet.

Durch Entwicklung und Implementierung einer Kombination aus Diagonalisierung der Fockmatrix und Iterationen, bei denen ein diagonalisierungsfreier Algorithmus verwendet wird<sup>[52]</sup>, konnte eine Alternative zur konventionellen Diagonalisierung der Fockmatrix in jeder Iteration geschaffen werden. In der Regel werden dabei weniger Iterationen zur Erfüllung der Konvergenz-

kriterien benötigt als bei konventionellem Vorgehen. Die durchschnittlichen Ersparnisse sind bei zweikomponentigen Rechnungen etwas höher als bei einkomponentigen. Bei Systemen, die keine Kramers-Symmetrie zeigen und somit viele Iterationen bis zum Erreichen der Konvergenz benötigen, erwies sich der Hybridalgorithmus als besonders effektiv (beispielsweise  $\text{BiO}_2$ : 348→34 Iterationen). Da das diagonalisierungsfreie Verfahren nur auf Matrix-Matrix-Multiplikationen basiert, ist bei einer Parallelisierung des zweikomponentigen Algorithmus ein besseres Skalierungsverhalten bezüglich der Prozessorkerne zu erwarten.

Das technisch verbesserte und um die Möglichkeit der Gradientenberechnung erweiterte zweikomponentige Verfahren wurde angewendet, um die Effekte von Spin-Bahn-Kopplung auf die Eigenschaften von Schwermetallclustern zu untersuchen. Dabei wurde unter anderem festgestellt, dass die Spin-Bahn-Kopplung, falls ausreichend stark ausgeprägt, einen Jahn-Teller-Effekt überkompensieren kann. Aus diesem Grund konvergieren zweikomponentige Geometrieoptimierungen unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung eher in Geometrien höherer Symmetrie als einkomponentige. In einer weiteren Anwendung konnte für kationische Bismutcluster  $\text{Bi}_n^+$  ( $n = 4-14$ ) dargelegt werden, wie wichtig die Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung für die relative energetische Lage der verschiedenen Isomere, sowie auf deren Eigenschaften ist.

Es konnte gezeigt werden, dass das zweikomponentige DFT-Verfahren nun routinemäßig zur Strukturoptimierung unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkungen angewendet werden kann und dass diese auf Bindungen schwerer Elemente untereinander häufig signifikanten Einfluss hat.

Wünschenswert für die Zukunft wäre die Berechnung von angeregten Zuständen auf zweikomponentigem Niveau. Da der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf die HOMO-LUMO-Gaps vergleichsweise groß ist (siehe Kapitel 4.2), könnte es viele Systeme geben, bei denen sich Anregungen unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung signifikant ändern. Weiterhin ist der Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf chemische Verschiebungen in NMR-Spektren sehr groß<sup>[76]</sup>. Allerdings können die Verschiebungen der Schwermetallatome aufgrund des ECPs nicht direkt untersucht werden sondern lediglich ihr Einfluss auf die Verschiebungen der nahegelegenen leichteren Atome. Dennoch ist eine Erweiterung der entsprechenden Routinen auf das zweikomponentige Niveau möglicherweise sinnvoll.

Zur Berechnung von Schwingungsspektren muss zur Zeit noch auf numerische zweite Ableitungen zurückgegriffen werden. Für größere Systeme ist dies aber nicht möglich, so dass eine Implementierung von analytischen zweiten Ableitungen als zukünftiges Projekt in Betracht käme.

# Lebenslauf

## **Persönliche Daten**

Name : Alexander Baldes  
Anschrift : Struvestr. 41 A, 76187 Karlsruhe  
Telefon : 0721-3848205  
E-Mail : alexander.baldes@kit.edu  
Geburtsdatum und -ort : 20.10.1982 in Karlsruhe  
Familienstand : ledig

## **Schulische Ausbildung**

1989-1993 : Drais-Schule Karlsruhe  
1993-2002 : Goethe Gymnasium Gaggenau, Abschluss: Abitur (2.1)

## **Grundwehrdienst/Zivildienst**

07/02-03/03 : Wehrpflicht, Tätigkeit in der Materialbuchhaltung

## **Hochschulausbildung**

04/03-04/08 : Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH)  
Studienfach: Chemie  
Vertiefungsrichtung: Organische Chemie  
Wahlpflichtfach: Theoretische Chemie  
Abschluss: Diplom (1.5)

seit 05/08 : Wissenschaftlicher Angestellter am Karlsruher Institut für  
Technologie (Abteilung für Theoretische Chemie an der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften)



# Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. Willem Klopper für die Möglichkeit diese Arbeit in seinem Arbeitskreis mit seinen Ressourcen und Gerätschaften durchzuführen, für den stets freundlichen und netten Umgang, sowie die Vermittlung des interessanten Themas.

Mein besonderer Dank gehört PD Dr. Florian Weigend für die sehr gute und nette Betreuung, in die er Unmengen Zeit und Mühe investiert hat. Aus den Diskussionen mit ihm entstanden meist neue Ideen, die die Qualität der vorliegenden Arbeit maßgeblich positiv beeinflusst haben.

Weiterhin möchte ich Stephan Bernadotte danken, mit dem es eine Freude war das Büro zu teilen und der mir mit seinen zahlreichen Erklärungen häufig weiterhelfen konnte.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Stephan Bernadotte, Angela Bihlmeier, Anna Hehn und Michael Kühn.

Ich danke unseren Administratoren für die professionelle, schnelle und freundliche Lösung sämtlicher technischer Probleme. In diesem Zusammenhang möchte ich vor allem Robert Barthel danken, dessen Einsatz und Kompetenz weit über den Rahmen des Normalen hinaus ging.

Prof. Dr. Frank Breher, Istemi Kuzu und Felix Armbruster danke ich für die interessanten Kooperationsprojekte mit der experimentellen Anorganischen Chemie und die gute Zusammenarbeit.

Ich danke PD Dr. Patrick Weis und Rebecca Kelting für die sehr motivierende Kooperation mit der experimentellen Physikalischen Chemie.

Der Vertiefungspraktikantin Rebecca Gulde möchte ich für ihre kompetente und sehr sorgfältige Arbeit danken. Sie hat damit einen wertvollen Beitrag zu meiner Dissertation geleistet.

Meiner Freundin Verena möchte ich für ihre Liebe und Unterstützung in allen erdenklichen Belangen danken.



# Publikationsliste

- 1) F. Weigend and A. Baldes, „Segmented contracted basis sets for one- and two-component Dirac-Fock effective core potentials“, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 174102.
- 2) F. Armbruster, J. Meyer, A. Baldes, P. O. Burgos, I. Fernandez, and F. Breher, „A triangular palladium cluster consisting of  $\mu^3$ -capping silyl ligands“, *Chem. Comm.*, 2011, **47**, 221.
- 3) A. Baldes, R. Gulde, and F. Weigend, „Jahn-Teller Distortion Versus Spin-Orbit Splitting: Symmetry of Small Heavy-Metal Atom Clusters“, *J. Clust. Sci.*, 2011, **22**, 355.
- 4) A. Baldes, W. Klopper, J. Šimunek, J. Noga, and F. Weigend, „Acceleration of Self-consistent-Field Convergence by Combining Conventional Diagonalization and a Diagonalization-Free Procedure“, *J. Comp. Chem.*, 2011, **32**, 3129.



# Literaturverzeichnis

- [1] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2009.
- [2] X. Cao and M. Dolg, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 900.
- [3] L. J. Norrby, *J. Chem. Educ.*, 1991, **68**, 110.
- [4] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 4412.
- [5] K. P. Huber and G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, 1979, **4**.
- [6] E. van Lenthe, J. G. Snijders, and E. J. Barends, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 6505.
- [7] M. K. Armbruster, F. Weigend, C. van Wüllen, and W. Klopper, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 1748.
- [8] TURBOMOLE V6.3 2011, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; Available at: <http://www.turbomole.com>.
- [9] V. Fock, *Z. Phys.*, 1930, **61**, 126.
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 1965, **140**, A1133.
- [11] R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, 1989.
- [12] P. A. M. Dirac, *Proc. Royal Soc. (London) A*, 1929, **123**, 714.
- [13] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 385.
- [14] F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 6982.
- [15] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- [16] E. Schrödinger, *Sitzber. Preuß. Akad. Wiss. Phys. Math.*, 1930, **24**, 418.
- [17] G. Breit, *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 553.
- [18] L. L. Foldy and S. A. Wouthuysen, *Phys. Rev.*, 1950, **78**, 29.
- [19] B. A. Hess, C. M. Marian, U. Wahlgren, and O. Gropen, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **251**, 365.

- [20] E. van Lenthe, E. J. Baerends, and J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 4597.
- [21] K. G. Dyall and E. van Lenthe, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 1366.
- [22] M. Reiher, *Theor. Chem. Acc.*, 2006, **116**, 241.
- [23] A. Wolf, M. Reiher, and B. A. Hess, *J. Chem. Phys.*, 2002, **20**, 9215.
- [24] M. Krauss and W. J. Stevens, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1984, **35**, 357.
- [25] L. E. McMurchie and E. R. Davidson, *J. Comp. Phys.*, 1981, **44**, 289.
- [26] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, and R. M. Pfitzer, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 5852.
- [27] D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, 1990, **77**, 123.
- [28] T. Leininger, A. Nicklass, W. Küchle, H. Stoll, M. Dolg, and A. Bergner, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **255**, 274.
- [29] M. Kaupp, P. R. Schleyer, H. Stoll, and H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**, 1360.
- [30] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, and H. Preuss, *Mol. Phys.*, 1993, **80**, 1431.
- [31] W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss, *Mol. Phys.*, 1991, **74**, 1245.
- [32] P. Durand and J. C. Barthelat, *Theor. Chim. Acta*, 1975, **38**, 283.
- [33] P. A. Christiansen, Y. S. Lee, and K. S. Pfitzer, *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**, 4445.
- [34] B. Metz, H. Stoll, and M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 2563.
- [35] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, and M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 11113.
- [36] D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg, and H. Stoll, *Chem. Phys.*, 2005, **311**, 227.
- [37] I. S. Lim, P. Schwerdtfeger, B. Metz, and H. Stoll, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 104103.
- [38] I. S. Lim, H. Stoll, and P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 034107.
- [39] K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg, and H. Stoll, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 124101.
- [40] D. Figgen, K. A. Peterson, M. Dolg, and H. Stoll, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 164108.
- [41] *Amsterdam Density Functional, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands*, <http://www.scm.com>.
- [42] W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 2657.
- [43] T. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007.
- [44] D. Woon and T. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1358.
- [45] A. K. Wilson, D. Woon, K. Peterson, and T. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 7667.

- [46] F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297.
- [47] J. Blaudeau, S. Brozell, S. Matsika, Z. Zhang, and R. Pitzer, *Int. J. Quantum Chem.*, 2000, **77**, 516.
- [48] O. Vahtras, J. Almlöf, and M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **213**, 514.
- [49] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, and R. Ahlrichs, *Chem Phys Lett.*, 1995, **240**, 283.
- [50] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **73**, 393.
- [51] P. Pulay, *J. Comp. Chem.*, 1982, **3**, 556.
- [52] J. Noga and J. Šimunek, *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, **6**, 2706.
- [53] Diplomarbeit von P. N. Pleßow, *Seminumerische Berechnung des Hartree-Fock-Austausches*, 2010.
- [54] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, and U. Becker, *Chem. Phys.*, 2009, **356**, 98.
- [55] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, and R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.*, 1997, **97**, 119.
- [56] F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297.
- [57] K. A. Peterson, B. C. Shepler, D. Figgen, and H. Stoll, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 13877.
- [58] M. K. Armbruster, W. Klopper, and F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 4862.
- [59] F. Weigend, F. Furche, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 12753.
- [60] H. Stoll and P. Schwerdtfeger, *persönliche Mitteilung*.
- [61] F. Weigend and A. Baldes, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 174102.
- [62] K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 11099.
- [63] H. A. Kramers, *Proc. Acad. Amsterdam*, 1930, **33**, 959.
- [64] P. Nava, M. Sierka, and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 3372.
- [65] A. Baldes, R. Gulde, and F. Weigend, *J. Clust. Sci.*, 2011, **22**, 355.
- [66] M. Sierka, J. Döbler, J. Sauer, G. Santambrogio, M. Brümmer, L. Wöste, E. Janssens, G. Meijer, and K. R. Asmis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 3372.
- [67] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nursair, *Can. J. Chem.*, 1980, **58**, 1200.
- [68] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098.
- [69] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**, 8822.

- 
- [70] R. Kelting, A. Baldes, U. Schwarz, P. Weis, C. Neiss, F. Weigend, and M. M. Kappes, *in Vorbereitung*.
- [71] P. Weis, S. Gilb, P. Gerhardt, and M. M. Kappes, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2002, **216**, 59.
- [72] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**, 146401.
- [73] R. Kelting, R. Otterstätter, P. Weis, N. Drebov, R. Ahlrichs, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 024311.
- [74] N. Drebov, E. Oger, T. Rapps, R. Kelting, D. Schooss, P. Weis, M. M. Kappes, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 224302.
- [75] H. K. Yuan, H. Chen, A. L. Kuang, Y. Miao, and Z. H. Xiong, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 094305.
- [76] O. L. Malkina, B. Schimmelpfennig, M. Kaupp, B. Hess, P. Chandra, U. Wahlgren, and V. G. Malkin, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **296**, 93.