

# Entwicklung und Anwendung quantenchemischer Methoden mit relativistischen, entkoppelten Operatoren

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

**(Dr. rer. nat.)**

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich  
genehmigte

**Dissertation**

von

Dipl.-Chem. Nils Middendorf

aus Iserlohn

Dekan: Prof. Dr. P. Roesky  
Referent: Prof. Dr. W. Klopper  
Korreferent: PD Dr. F. Weigend

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 2014



*Die Arche Noah wurde von Amateuren gebaut, die Titanic von Experten.*

---

Siegfried Buchholz



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Direkte Relativistische Störungstheorie</b>	<b>5</b>
2.1. Notation . . . . .	5
2.2. Lagrange-Formalismus . . . . .	6
2.3. Dirac-Theorie . . . . .	9
2.4. Grundidee der direkten Störungstheorie . . . . .	12
2.5. Direkte Störungstheorie für Mehrelektronensysteme . . . . .	15
2.5.1. Dirac-Coulomb-Fock-Theorie . . . . .	15
2.5.2. Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung . . . . .	21
2.5.3. Formulierung einer explizit korrelierten, relativistischen Störungstheorie . . . . .	26
<b>3. Theorie der exakten Entkopplung</b>	<b>35</b>
3.1. Effiziente Entkopplung des Dirac-Operators . . . . .	35
3.2. Analytische Kerngradienten mit entkoppeltem Dirac-Operator . . . . .	39
<b>4. Implementierung</b>	<b>43</b>
4.1. Direkte Störungstheorie . . . . .	43
4.1.1. Integrale für die direkte Störungstheorie . . . . .	43
4.1.2. Die RI-Näherung . . . . .	44
4.1.3. Programmstruktur . . . . .	46
4.2. X2C-Theorie . . . . .	47
4.2.1. Integrale für die X2C-Theorie . . . . .	47
4.2.2. Programmstruktur . . . . .	50
<b>5. Anwendungen</b>	<b>55</b>
5.1. Skalarrelativistische Korrekturen bei leichten Molekülen . . . . .	55
5.1.1. Entkopplungs- vs. Zweielektronenfehler . . . . .	55

5.1.2. Relativistische Korrekturen von Atomisierungsenergien . . .	58
5.2. Gleichgewichtsstrukturen im Rahmen der X2C-Theorie . . . . .	72
5.3. Photoelektronenspektroskopie an Übergangsmetallen . . . . .	87
5.3.1. Atomare Bindungs- und Spin-Bahn-Aufspaltungenergien . .	87
5.3.2. Untersuchung von Cu(II)-Bis(oxamato)-Komplexen . . . . .	91
5.3.3. Rechenzeiten der orthogonalen X2C-Implementierung . . . .	96
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>99</b>
<b>A. Verzeichnis der Abkürzungen</b>	<b>101</b>
<b>B. Tabellen und Abbildungen zu Kapitel 5</b>	<b>103</b>
<b>C. Programm zur Herleitung der DPT2-MP2-F12-Gleichungen</b>	<b>115</b>
<b>D. Verwendete Basissätze</b>	<b>119</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>129</b>

# 1. Einleitung

Die Qualität einer Beschreibung von mikroskopischen Vielteilchensystemen wie Atomen und Molekülen wird im Wesentlichen durch die Wahl dreier Parameter bestimmt: Hamilton-Operator, quantenchemische Methode und Basissatz. Der Wahl des Hamilton-Operators kommt dabei eine besonders wichtige Bedeutung zu, da die enthaltenen Terme über den Grad der physikalischen Genauigkeit entscheiden. In der heutigen Praxis der theoretischen Chemie eingesetzte Vielteilchen-Hamilton-Operatoren basieren häufig auf der nichtrelativistischen Quantenmechanik. Da sich jedoch insbesondere die kernnahen Elektronen bei den schweren Elementen mit Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit bewegen, muss in diesem Fall die relativistische Quantenmechanik<sup>[1]</sup> nach P. A. M. Dirac als Grundlage verwendet werden. Die im Vergleich mit einer nichtrelativistischen Beschreibung auftretenden, durch Messungen nicht zugänglichen, Unterschiede bezeichnet man als relativistische Effekte. Verschiebungen innerhalb der elektronischen Struktur wie beispielsweise die Kontraktion kernnaher s-Orbitale und die dadurch aufgrund einer verbesserten Kernabschirmung induzierte Expansion der d-Orbitale bezeichnet man als skalarrelativistische Effekte. Aufgrund der Kopplung des Spins und des Bahndrehimpulses wird darüber hinaus auch die  $(2l + 1)$ -fache Entartung der Schalen mit  $l$ -Quantenzahlen größer als Null aufgehoben. Diese Energieaufspaltungen werden als Spin-Bahn-Effekte bezeichnet. Bekannte relativistische Effekte sind die gelbe Farbe des Goldes, die durch eine skalarrelativistische Verschiebung des Leitungs- und Valenzbandes entsteht oder die oktaedrische Struktur eines  $\text{Pb}_6$ -Clusters, bei dem die aus der nichtrelativistischen Theorie bekannte Jahn-Teller-Verzerrung durch die Spin-Bahn-Aufspaltung verhindert wird<sup>[2]</sup>.

Die quantenchemische Behandlung relativistischer Effekte lässt sich im Wesentlichen in zwei Ansätze unterteilen. Erstens kann ein relativistischer Hamilton-Operator im Rahmen einer selbstkonsistenten Theorie eingesetzt werden, wodurch nach dem Optimierungsverfahren relativistische Wellenfunktionen zur Verfügung stehen. Diese können dann in einer Vielzahl von Post-Hartree-Fock-Verfahren, z. B. Møller-

## 1. Einleitung

Plesset-Störungstheorie  $n$ -ter Ordnung<sup>[3]</sup> (MP $n$ ), verwendet werden. Bei der Wahl des Hamilton-Operators unterscheidet man zwischen vierkomponentigen (relativistischen), zweikomponentigen (quasirelativistischen) und einkomponentigen (skalarrelativistischen) Ansätzen. Im Rahmen vierkomponentiger Ansätze wird der Ein-Elektronenanteil durch Dirac-Operatoren beschrieben. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung umfasst im Rahmen der Dirac-Coulomb-Theorie den klassischen  $1/r_{12}$ -Operator, kann jedoch durch Ergänzen des Breit-Operators<sup>[4]</sup> auch auf die Beschreibung von Quantenelektrodynamik-Korrekturen (QED) der niedrigsten Ordnung erweitert werden. Aufgrund der hohen Rechenzeiten werden in der Praxis jedoch vorrangig quasirelativistische Methoden verwendet. Hierbei unterscheidet man zwischen den Allelektronenmethoden wie z. B. der Theorie der exakten Entkopplung (engl.: *Exact Two-Component Decoupling*, X2C)<sup>[5-7]</sup>, bei denen der zweikomponentige Hamilton-Operator durch eine Entkopplungstransformation aus dem Dirac-Operator erzeugt wird, und den ECP-Ansätzen (engl.: *effective core potential*, effektives Rumpfpotential)<sup>[8]</sup>, die die energetische tiefliegenden und somit in chemischen Reaktionen inerten Elektronen durch ein Modell- oder Pseudopotential beschreiben. Diese Pseudopotentiale stellen im Allgemeinen den effizientesten Weg der Behandlung relativistischer Effekte dar, da ein im Vergleich zur Allelektronenrechnung deutlich reduzierter Basissatz verwendet wird. Sowohl Allelektronen-Hamilton-Operatoren als auch Pseudopotentiale sind unter Vernachlässigung der jeweiligen Spin-Bahn-Beiträge auch in skalarrelativistischen Rechnungen einsetzbar.

Die zweite Möglichkeit zur Behandlung relativistischer Effekte in quantenchemischen Rechnungen ist die Verwendung von Störungstheorie. Beispiele hierfür sind die Breit-Pauli-Theorie oder die im Rahmen dieser Arbeit verwendete direkte Störungstheorie<sup>[9-11]</sup> (engl.: *Direct Perturbation Theory*, DPT), bei denen ausgehend von einer Schrödinger-Referenz die relativistischen Korrekturen als Störungen erster Ordnung in der Feinstrukturkonstante berechnet werden.

Aufgrund der geringen Abhängigkeit relativistischer Effekte von der Valenzelektronenstruktur wird bei der theoretischen Untersuchung chemischer Reaktionen vor allem auf eine möglichst genaue Beschreibung der Elektronenkorrelation geachtet. Diese erfolgt im Rahmen der wellenfunktionsbasierten quantenchemischen Ansätze durch die Verwendung korrelierter Post-Hartree-Fock-Methoden wie Coupled-Cluster-Theorie (CC) und korrelationskonsistenter Basissätze<sup>[12]</sup>. Die unzureichende Beschreibung der elektronischen Koaleszenzregion aufgrund fehlender linearer



$r_{12}$ -Beiträge führt dabei zu einer deutlich verlangsamten Konvergenz des Basissatzfehlers<sup>[13]</sup>. Daher wird im Rahmen explizit korrelierter Methoden die konventionelle Entwicklung in Orbitalpaare durch eine in explizit korrelierte Geminale ergänzt. Die modernen und effizienten F12-Verfahren erlauben die Berechnung molekularer Eigenschaften<sup>[14–16]</sup> wie Grundzustandsgeometrien<sup>[17,18]</sup>, Schwingungsfrequenzen<sup>[19]</sup> oder relativistischen Korrekturen am Basissatzlimit<sup>[20]</sup>.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Erweiterung der im Programmpaket TURBOMOLE<sup>[21]</sup> verfügbaren relativistischen Allelektronen-Ansätze und störungstheoretischen Methoden. Dies umfasst neben der Implementierung der DPT für Hartree-Fock (HF) und konventionelle MP2-Theorie auch die des effizienten X2C-Ansatzes (in Kooperation mit D. Peng, M. Reiher und F. Weigend) sowie der zugehörigen ersten analytischen Kernableitung. Die Arbeit gliedert sich daher wie folgt: In Kapitel zwei wird eine vollständige Herleitung aller zur Implementierung der DPT erster Ordnung für HF und RI-MP2 notwendigen Gleichungen gegeben. Darüber hinaus erfolgt die Herleitung der DPT-Theorie für explizit korrelierte Wellenfunktionen sowie eine Diskussion der dabei auftretenden Implementierungsprobleme.

Das dritte Kapitel umfasst eine Beschreibung der X2C-Theorie basierend auf der effizienten Formulierung von D. Peng und M. Reiher sowie alle Gleichungen zur Berechnung des X2C-Kerngradienten.

Daran anschließend werden in Kapitel vier die DPT- und X2C-Implementierung diskutiert. Dies umfasst neben einer Darstellung des Programmablaufs auch eine Übersicht über die modifizierten und neu erstellten Programmroutinen sowie Erläuterungen zur Integralberechnung und der verwendeten RI-Näherung.

In Kapitel fünf werden die mit Hilfe der implementierten Methoden erhaltenen Ergebnisse vorgestellt. Dies beinhaltet die Diskussion des Zweielektronenfehlers im Rahmen der X2C-Theorie sowie eine Studie der relativistischen Effekte auf die Atomisierungsenergien leichter Verbindungen anhand der bereits verfügbaren, auf der Pauli-Störungstheorie basierenden MVD1-Methode sowie der neu implementierten DPT- und X2C-Ansätze. Darüber hinaus werden für Moleküle mit schweren Elementen spektroskopischen Konstanten (Gleichgewichtsabstand, harmonische Schwingungsfrequenzen) mit Hilfe des X2C-Kerngradienten berechnet und mit den Ergebnissen aus ECP-Rechnungen und, soweit möglich, Experimenten verglichen. Abschließend werden die im Rahmen der X2C-Methode berechneten elektronischen Bindungsenergien und Spin-Bahn-Aufspaltungen bei Übergangsmetallen diskutiert

## 1. Einleitung

und anhand experimenteller Referenzwerte aus der Photoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) bewertet.

# 2. Direkte Relativistische Störungstheorie

Dieses Kapitel behandelt die Herleitung aller zur Implementierung der direkten Störungstheorie notwendigen Gleichungen. Dazu wird zunächst die Grundidee dieser Störungstheorie und ihre Darstellung basierend auf dem Lagrange-Formalismus vorgestellt. Es folgt die Diskussion der Störbeiträge im Rahmen von Vielteilchentheorien wie HF und konventioneller MP2-Theorie. Abschließend werden die Korrekturterme für eine explizit korrelierte Variante der direkten Störungstheorie entwickelt und die Gründe diskutiert, die eine effiziente Implementierung in das TURBOMOLE-Programmpaket<sup>[21]</sup> verhindern.

## 2.1. Notation

Im Rahmen dieser Arbeit werden die auftretenden vierkomponentigen Einteilchenfunktionen mit  $\Psi$ , die zweikomponentigen Einteilchenfunktionen mit  $\Phi$  und ein-komponentige Einteilchenfunktionen mit  $\phi$  bezeichnet

$$|\Psi_p\rangle = \left| \begin{pmatrix} \Phi_p^L \\ \Phi_p^S \end{pmatrix} \right\rangle . \quad (2.1)$$

Ein zweikomponentiger Spinor ist im Allgemeinen kein Eigenzustand zu  $S_z$ . Daher wird er durch das verallgemeinerte Moment  $\tilde{\sigma}$ , den sogenannten Kramersindex gekennzeichnet. Die zweikomponentigen Spinoren werden in Atomorbitale (AO), d. h. atomzentrierte Gaußfunktionen entwickelt

$$|\Phi_p^L\rangle = \sum_{\mu} \begin{pmatrix} C_{\mu\mathbf{p}\tilde{\sigma}}^{\alpha L} \\ C_{\mu\mathbf{p}\tilde{\sigma}}^{\beta L} \end{pmatrix} |\phi_{\mu}\rangle \quad \text{mit} \quad p \equiv \mathbf{p}\tilde{\sigma} . \quad (2.2)$$

## 2. Direkte Relativistische Störungstheorie

$\mathbf{p}$  bezeichnet hierbei den Ortsanteil des Spinorindexes. Ist ein zweikomponentiger Spinor im nichtrelativistischen Grenzfall Eigenfunktion von  $S_z$ , so ist eine einkomponentige Beschreibung ausreichend. In diesem Fall geht der Kramersindex  $\tilde{\sigma}$  in den Spinindex  $\sigma \in \{\alpha, \beta\}$  über. Da in in diesem Fall reine  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Orbitale vorliegen, gilt

$$C_{\mu\mathbf{p}\alpha}^{\beta\mathbf{L}} = C_{\mu\mathbf{p}\beta}^{\alpha\mathbf{L}} = 0 . \quad (2.3)$$

Einfache Produktzustände werden mit  $|\Psi_p\Psi_q\dots\Psi_r\rangle$  und antisymmetrische Produktzustände mit  $|\Psi_p, \Psi_q, \dots, \Psi_r\rangle$  gekennzeichnet. Man beachte, dass sich bei diesen antisymmetrischen Tensorprodukten die Reihenfolge der großen und kleinen Komponenten durch die Antisymmetrie *nicht* ändert. Daher gilt

$$|\Phi_p^{\mathbf{L}}, \Phi_q^{\mathbf{S}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\Phi_p^{\mathbf{L}}\Phi_q^{\mathbf{S}}\rangle - |\Phi_q^{\mathbf{L}}\Phi_p^{\mathbf{S}}\rangle) . \quad (2.4)$$

Die Indizierung der Orbitale ist wie folgt:

$i, j, k, \dots$	Besetzte Orbitale	$v, w, x, \dots$	Orbitale der F12-Geminalbasis
$a, b, c, \dots$	Virtuelle Orbitale	$P, Q, R, \dots$	Auxiliarbasissatz für RI-Näherungen
$p, q, r, \dots$	Generelle Orbitale	$\mu, \nu, \kappa, \dots$	Atomorbitale

Bei der Kurzschreibweise von Integralen wird konsequent die Bra-Ket-Notation nach Dirac verwendet. Auf die gesonderte Kennzeichnung von Operatoren wird aus Gründen der Lesbarkeit verzichtet. Darüber hinaus werden alle Gleichungen in atomaren Einheiten mit

$$\hbar = m_e = e = 1 , \quad (2.5)$$

angegeben

## 2.2. Lagrange-Formalismus

In wellenfunktionsbasierten Methoden ist die Energie  $E$  eine Funktion verschiedener Wellenfunktionsparameter  $P$

$$E \equiv E(P) . \quad (2.6)$$

Wird der zugehörige Energie-Operator  $H$  durch einen *kleinen* Zusatzterm  $\lambda V$  gestört, kann die Energie durch eine Taylor-Reihenentwicklung in dem Störparameter  $\lambda$  dargestellt werden.

$$H \rightarrow H + \lambda V \quad : \quad E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (2.7)$$

Die Störenergie  $n$ -ter Ordnung ist demnach die Ableitung der Gesamtenergie nach dem Störparameter, ausgewertet für  $\lambda = 0$

$$E^{(n)} = \frac{1}{n!} \left( \frac{d^n E}{d\lambda^n} \right)_{\lambda=0} . \quad (2.8)$$

Somit können beispielsweise elektrische Momente als Ableitungen der Energie nach dem elektrischen Feld oder NMR-Intensitäten als Ableitungen nach dem Kernspin und dem externen Magnetfeld berechnet werden. Dazu werden neben der partiellen Ableitung der Energie selbst auch die *Antworten* der Wellenfunktionsparameter auf die externe Störung benötigt

$$\left( \frac{dE}{d\lambda} \right) = \left( \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right) + \left( \frac{\partial E}{\partial P} \right) \left( \frac{\partial P}{\partial \lambda} \right) . \quad (2.9)$$

Für variationelle Parameter fällt dieser Beitrag weg, da nach Konstruktion der Wellenfunktion

$$\left( \frac{\partial E}{\partial P} \right) = 0 , \quad (2.10)$$

gelten muss. Dies entspricht der Gültigkeit des Hellmann-Feynman-Theorems<sup>[22]</sup> für exakte und variationell optimierte Wellenfunktionen, wie z. B. die Hartree-Fock-Lösung in einer vollständigen Basis. Für nichtvariationelle Parameter wie die MP2- oder Coupled-Cluster-Amplituden müssen diese Antwortterme unter nicht unerheblichem Aufwand für die verwendeten Störungen abgeleitet und berechnet werden. Die *Methode der Lagrange'schen Multiplikatoren* stellt eine elegante Alternative zu dieser aufwendigen Formulierung von Energieableitungen dar und kann universell auf variationelle und nichtvariationelle Wellenfunktionen gleichermaßen angewendet werden. Dazu formuliert man das Lagrange-Funktional (engl.: *Lagrangian*) als Summe der Energie  $E$  sowie den mit den Lagrange-Multiplikatoren  $M$  gewichteten,

## 2. Direkte Relativistische Störungstheorie

zu erfüllenden Nebenbedingungen  $\Omega(P)$

$$L \equiv L[P, M] = E(P) + M\Omega(P), \quad \Omega(P) \stackrel{!}{=} 0. \quad (2.11)$$

Da die Nebenbedingung für optimierte Multiplikatoren  $M_{\text{opt}}$  und Parameter  $P_{\text{opt}}$  nach Konstruktion verschwindet, gilt

$$L[P_{\text{opt}}, M_{\text{opt}}] \equiv E(P_{\text{opt}}). \quad (2.12)$$

Daher kann man alternativ zur Energie auch die Ableitung des zugehörigen Lagrangians betrachten

$$\left(\frac{dL}{d\lambda}\right) = \left(\frac{\partial L}{\partial \lambda}\right) + \left(\frac{\partial L}{\partial P}\right) \left(\frac{\partial P}{\partial \lambda}\right) + \left(\frac{\partial L}{\partial M}\right) \left(\frac{\partial M}{\partial \lambda}\right). \quad (2.13)$$

Sind die Stationaritätsbedingungen

$$\left(\frac{\partial L}{\partial P}\right) = 0, \quad (2.14)$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial M}\right) = 0, \quad (2.15)$$

erfüllt, gilt somit

$$\left(\frac{dL}{d\lambda}\right) = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{\lambda=0} \left(P_{\text{opt}}\right) + M_{\text{opt}} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \lambda}\right)_{\lambda=0} \left(P_{\text{opt}}\right). \quad (2.16)$$

Die obigen Bedingungen gehen im Rahmen der unterschiedlichen quantenchemischen Methoden beispielsweise in die bekannten HF-Gleichungen, die Bestimmungsgleichung der MP2-Amplituden oder die CPHF/Z-Vektor-Gleichungen über. Es lässt sich zeigen<sup>[23-25]</sup>, dass für die Wellenfunktionsparameter eine  $(2n+1)$ -, für die Multiplikatoren eine  $(2n+2)$ -Regel gilt. Daher werden zu Berechnung der ersten Ableitung der Energie nach einem beliebigen Störparameter lediglich die Multiplikatoren  $M^{(0)}$  und Parameter  $P^{(0)}$  benötigt

$$E^{(1)} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{\lambda=0} \left(P_{\text{opt}}^{(0)}\right) + M_{\text{opt}}^{(0)} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \lambda}\right)_{\lambda=0} \left(P_{\text{opt}}^{(0)}\right). \quad (2.17)$$

Die Formulierung einer quantenchemischen Methode basierend auf dem Lagrangian ermöglicht eine konsistente Behandlung der Energie als auch der durch Ab-

leitungen zugänglichen molekularen Eigenschaften wie beispielsweise relativistische Grundzustandskorrekturen. Im Gegensatz zur numerischen Berechnung von Energieableitungen, ist die analytische Formulierung stabiler und u. U. auch effizienter durchführbar, da z. B. im Rahmen variationeller Verfahren nur ein Iterationszyklus zur Bestimmung der Multiplikatoren und Parameter nullter Ordnung notwendig ist.

## 2.3. Dirac-Theorie

Zur Beschreibung relativistischer Effekte muss die verwendete Theorie sowohl die Postulate der Quantenmechanik als auch die Postulate der speziellen Relativitätstheorie erfüllen. Diese fordern im Wesentlichen die Konstanz der Lichtgeschwindigkeit in allen Inertialsystemen als auch die Invarianz physikalischer Gesetze bei der Transformation von einem Inertialsystem in ein anderes. Die im klassischen, nichtrelativistischen Grenzfall zur Koordinatentransformation verwendete Galilei-Transformation verletzt dieses Relativitätsprinzip bei der Transformation der Maxwell-Gleichung offensichtlich, da die Lichtgeschwindigkeit nicht konstant bleibt. Daher wird zum Wechsel des Inertialsystems in relativistischen Beschreibungen die Lorentz-Transformation verwendet. Eine lorentzinvariante Quantentheorie, deren charakteristische Eigenschaft die Gleichbehandlung von Raum und Zeit in Form der Einsteinschen Raumzeit ist, wurde 1929 durch P.A.M. Dirac formuliert<sup>[1,26]</sup>. Dieser auf der nach ihm benannten Dirac-Gleichung basierende Ansatz ermöglicht die Beschreibung relativistischer Quanteneffekte wie beispielsweise des ansonsten nur phänomenologisch zugänglichen Elektronspins. Ähnlich wie eine Beschreibung basierend auf der Schrödinger-Gleichung in Geschwindigkeitsbereichen nahe der Lichtgeschwindigkeit  $c$  stark limitiert ist, gilt dies analog für die Dirac-Gleichung in Energiebereichen nahe der Ruhemasse der betrachteten Objekte. Zur vollständigen Beschreibung der in diesem Bereich auftretenden Erzeugungs- und Vernichtungsprozesse wird eine Quantenfeldtheorie wie die Quantenelektrodynamik (QED) benötigt, in der die Teilchenzahl nicht erhalten sein muss. Da diese Energiebereiche im Rahmen der chemischer Fragestellungen jedoch üblicherweise nicht erreicht werden, ist Verwendung der Dirac-Gleichung für eine relativistische Beschreibung von Atomen und Molekülen gerechtfertigt. Für ein Elektron in einem wasserstoffähnlichen System der Kernladungszahl  $Z$  mit dem skalaren elektrischen Potential  $V$

## 2. Direkte Relativistische Störungstheorie

lautet die stationäre Dirac-Gleichung

$$\mathbf{D}|\Psi\rangle = E_{\text{D}}\mathbf{S}|\Psi\rangle, \quad (2.18)$$

mit dem Dirac-Operator  $\mathbf{D}$  und der Überlappungsmatrix  $\mathbf{S}$

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \mathbf{V} & c\vec{\sigma}\vec{p} \\ c\vec{\sigma}\vec{p} & \mathbf{V} - 2c^2\mathbf{1}_{2\times 2} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{V} = \begin{pmatrix} V & 0 \\ 0 & V \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S} = \begin{pmatrix} \mathbf{1}_{2\times 2} & 0 \\ 0 & \mathbf{1}_{2\times 2} \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

sowie den Pauli-Matrizen

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.20)$$

Da im Rahmen dieser Arbeit keine externen magnetischen Felder berücksichtigt werden und aufgrund der Born-Oppenheimer-Näherung<sup>[27]</sup> die magnetische Stromdichte der Kerne verschwindet, tritt in dieser Formulierung kein magnetisches Vektorpotential auf. Der kanonische Impuls geht in den kinetischen Impuls über. Das elektrische Potential ist durch das Coulomb-Potential des punktförmigen, bei  $\vec{R}$  fixierten Kerns gegeben

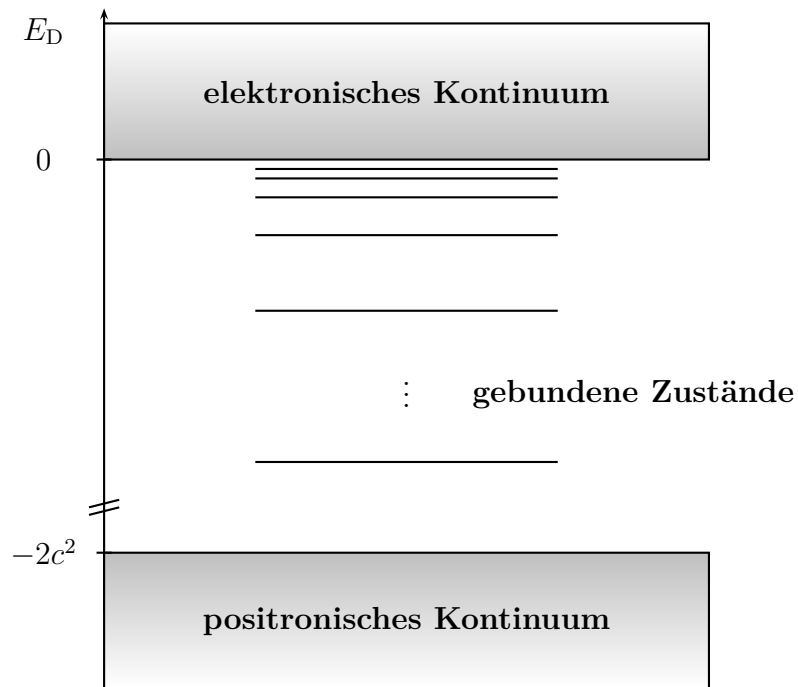
$$V \equiv V(\vec{r}, \vec{R}) = -\frac{Z}{|\vec{r} - \vec{R}|}. \quad (2.21)$$

Analog zur einkomponentigen, nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung, handelt es sich bei der Dirac-Gleichung, um ein gekoppeltes, jedoch vierkomponentiges Differentialgleichungssystem erster Ordnung, dessen Lösungen vierkomponentige, komplexe Funktionen, die sogenannten 4-Spinoren, sind. Die zugehörige Dirac-Energie ist gegeben durch

$$E_{\text{D}} = \langle \Psi | \mathbf{D} | \Psi \rangle, \quad \langle \Psi | \mathbf{S} | \Psi \rangle = 1. \quad (2.22)$$

Im Unterschied zu der üblichen Formulierung der Dirac-Gleichung wird in (2.18) das gesamte Energiespektrum zur besseren Vergleichbarkeit mit der nichtrelativistischen Theorie um die Ruhemasse auf  $-2c^2$  verschoben. Das Eigenwertspektrum (Abb. 2.1) der Dirac-Gleichung für ein wasserstoffähnliches System umfasst sowohl positive als auch negative Energieeigenwerte. Die positiven Energieeigenwerte entsprechen den bereits aus der Schrödinger-Theorie bekannten elektronischen gebun-





**Abbildung 2.1.:** Graphische Darstellung des Dirac-Eigenwertspektrums für ein wasserstoffähnliches System in einem attraktiven Coulomb-Potential eines punktförmigen Kerns

denen bzw. ungebundenen Zuständen, die jedoch im Rahmen der Dirac-Theorie aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung eine aufgespaltene Feinstruktur zeigen. Dass ebenfalls Lösungen negativer Energie auftreten ist durch die lediglich quadratisch definierte Energie im Rahmen der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung

$$E^2 = p^2 + c^2 p^4 \quad (2.23)$$

begründet. Da die Energieeigenwerte grundsätzlich nach unten nicht beschränkt sind, sollten prinzipiell unendlich viele Zustände mit negativer Energie existieren (Dirac-See). Eine Vernachlässigung derartiger Zustände führt zu einer Verletzung der Vollständigkeit des Lösungsraums, eine Berücksichtigung zu einem instabilen niedrigsten elektronischen Zustand, da dieser nicht länger der Grundzustand ist<sup>[28]</sup>. Die Interpretationsprobleme der Dirac-Theorie lassen sich im Rahmen der QED lösen. Zustände negativer Energie entsprechen im Rahmen der Feynman-Stückelberg-Interpretation<sup>[29]</sup> Antiteilchen, die in entgegengesetzte Zeitrichtung propagie-

## 2. Direkte Relativistische Störungstheorie

ren. Das Antiteilchen des Elektrons ist das Positron, der zugehörige Zustand wird als positronischer Zustand bezeichnet. Da für kleine positive Energien (im nicht verschobenen Dirac-Spektrum), d. h. gebundene elektronische Zustände, die oberen zwei Elemente des 4-Spinors etwa um den Faktor der Lichtgeschwindigkeit größer sind als die beiden unteren, spricht man in diesem Fall von der großen bzw. der kleinen Komponente.

Das Dirac-Eigenwertproblem kann entsprechend Abschnitt 2.2 auch mit Hilfe des zugehörigen Lagrange-Funktional beschrieben werden. Die Normierung des 4-Spinors geht dabei als zu erfüllende Nebenbedingung ein

$$L_D[\Psi, \bar{E}] = \langle \Psi | \mathbf{D} | \Psi \rangle - \bar{E} (\langle \Psi | \mathbf{S} | \Psi \rangle - 1) . \quad (2.24)$$

Das Auswerten der Stationaritätsbedingung liefert die bekannte Dirac-Gleichung zurück und bestimmt den zugehörigen Lagrange-Multiplikator

$$\frac{\partial}{\partial \langle \Psi |} L_D \stackrel{!}{=} 0 = \mathbf{D} | \Psi \rangle - \bar{E} \mathbf{S} | \Psi \rangle , \quad (2.25)$$

der in diesem Fall gerade gleich der Dirac-Energie ist.

## 2.4. Grundidee der direkten Störungstheorie

Auch wenn eine relativistische, d. h. eine komplexe vierkomponentige Beschreibung möglich und oftmals sinnvoll ist, so hat eine basierend auf einer nichtrelativistischen Referenz erfolgende störungstheoretische Entwicklung durchaus Vorteile. Zum Einen sind die relativistischen Korrekturen für Systeme mit niedriger Kernladungszahl klein im Vergleich zu anderen Energiebeiträgen (z. B. Elektronenkorrelation). Daher genügt die Berücksichtigung Korrekturen erster Ordnung um eine hinreichend genaue Beschreibung der relativistischen Einflüsse zu erreichen<sup>[30]</sup>. Darüber hinaus erlaubt die Störungstheorie eine konsistentere Berechnung der relativistischen Effekte als dies beispielsweise durch Differenzbildung einer selbstkonsistenten nichtrelativistischen und relativistischen Rechnung möglich ist, bei denen zwingend unterschiedliche Parameter, z. B. der Basissatz, die Interpretation der nichtrelativistischen Rechnung als korrektes nichtrelativistisches Limit verhindert. Des Weiteren kann gezeigt werden, dass die exakten Eigenzustände des Dirac-Operators analytisch in  $c^{-1}$  sind, wodurch für Kernladungszahlen  $Z < 137$  die Kon-

vergenz der Störentwicklung garantiert ist<sup>[31–33]</sup>. Darüber hinaus können durch die störungstheoretische Beschreibung die im aufgrund der unendlichen Zahl negativer Energiezustände auftretenden Instabilitäten umgangen werden, da die notwendige, nichtrelativistische Referenz lediglich im Rahmen der nach unten beschränkten Schrödinger-Theorie erzeugt werden muss.

Um die relativistischen Korrekturen mit Hilfe der Störungstheorie zugänglich zu machen, wird ein entsprechender Störparameter zur Entwicklung benötigt. Da der kontinuierliche Übergang einer relativistischen in eine nichtrelativistische Theorie durch  $c \rightarrow \infty$  erfolgt, wird als Störparameter der meisten relativistischen Störentwicklungen die Feinstrukturkonstante  $\alpha = c^{-1}$  gewählt. Es zeigt sich, dass dabei unter Vernachlässigung von QED-Korrekturen lediglich gerade Ordnungen des Störparameters auftreten. Demnach ist die erste relativistische Störenergie die Korrektur  $E^{(2)}$  in der Ordnung  $c^{-2}$ . Darüber hinaus wird eine wohl definierte, nichtrelativistische Lösung nullter Ordnung benötigt. Im Gegensatz zu den Pauli-artigen Entwicklungen, die üblicherweise auf einer Entkopplungstransformation nach Foldy und Wouthuysen<sup>[34]</sup> beruhen, ist die Grundidee der *direkten* Störungstheorie die Lösung nullter Ordnung durch eine Grenzwertbetrachtung der Dirac-Gleichung selbst zu erhalten. Da dies aufgrund der in unterschiedlichen Ordnungen von  $c$  auftretenden großen und kleinen Komponente nicht ohne weiteres möglich ist, wird ein Metrikwechsel, d. h. eine Skalierung der kleinen Komponente vorgenommen

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \mathbf{M}^{-1} |\Psi\rangle \Leftrightarrow \mathbf{M} |\tilde{\Psi}\rangle = |\Psi\rangle, \quad \mathbf{M}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & c \end{pmatrix}. \quad (2.26)$$

Die Verwendung des 4-Spinors in der neuen Metrik im Lagrange-Funktional (2.24) führt auf

$$\tilde{L}_D [\tilde{\Psi}, \tilde{E}_D] = \langle \tilde{\Psi} | \tilde{\mathbf{D}} | \tilde{\Psi} \rangle - \tilde{E}_D (\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\mathbf{S}} | \tilde{\Psi} \rangle - 1), \quad (2.27)$$

mit

$$\tilde{\mathbf{D}} = \mathbf{M}^\dagger \mathbf{D} \mathbf{M} = \underbrace{\begin{pmatrix} \mathbf{V} & \vec{\sigma} \vec{p} \\ \vec{\sigma} \vec{p} & -2\mathbf{1}_{2 \times 2} \end{pmatrix}}_{\mathbf{D}^{(0)}} + c^{-2} \underbrace{\begin{pmatrix} \mathbf{0}_{2 \times 2} & 0 \\ 0 & \mathbf{V} \end{pmatrix}}_{\mathbf{D}^{(2)}}, \quad (2.28)$$

## 2. Direkte Relativistische Störungstheorie

und

$$\tilde{\mathbf{S}} = \mathbf{M}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{M} = \underbrace{\begin{pmatrix} \mathbf{1}_{2 \times 2} & 0 \\ 0 & \mathbf{0}_{2 \times 2} \end{pmatrix}}_{\mathbf{S}^{(0)}} + c^{-2} \underbrace{\begin{pmatrix} \mathbf{0}_{2 \times 2} & 0 \\ 0 & \mathbf{1}_{2 \times 2} \end{pmatrix}}_{\mathbf{S}^{(2)}}. \quad (2.29)$$

Offensichtlich tragen, wie oben bereits erwähnt, lediglich Terme gerader Ordnung zur Störentwicklung bei. In nullter Ordnung erhält man für das Dirac-Lagrange-Funktional

$$L_D^{(0)} [\Psi^{(0)}, E_D^{(0)}] = \langle \Psi^{(0)} | \mathbf{D}^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle - E_D^{(0)} (\langle \Psi^{(0)} | \mathbf{S}^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle - 1). \quad (2.30)$$

Das Auswerten der zugehörigen Stationaritätsbedingungen führt auf die Lévy-Leblond-Gleichung<sup>[35]</sup>

$$\mathbf{D}^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle = E_D^{(0)} \mathbf{S}^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle. \quad (2.31)$$

Während die Dirac-Gleichung ein Fermion im Rahmen einer Lorentz-invarianten Theorie beschreibt, geschieht dies im Rahmen einer Galilei-invarianten Theorie durch die Lévy-Leblond-Gleichung. Daher ist im Ansatz der direkten Störungstheorie das nichtrelativistische Limit wohl definiert und eine darauf aufbauende Störentwicklung möglich. Das Ausmultiplizieren von (2.31) führt auf

$$(\mathbf{T}^{\text{NR}} + \mathbf{V}) | \Phi^{L,(0)} \rangle = E_D^{(0)} | \Phi^{L,(0)} \rangle, \quad (2.32)$$

$$| \Phi^{S,(0)} \rangle = \frac{1}{2} \vec{\sigma} \vec{p} | \Phi^{L,(0)} \rangle. \quad (2.33)$$

Gleichung (2.32) ist die zweikomponentige, nichtrelativistische Schrödingergleichung, deren spinentartete Lösungen ein Spin-Up- oder ( $\alpha$ )- bzw. ein Spin-Down- oder  $\beta$ -Elektron beschreiben. Da die nichtrelativistische kinetische Energie  $\mathbf{T}^{\text{NR}}$  und das Kern-Elektron-Potential  $\mathbf{V}$  diagonal im Spinraum sind, ist in Abwesenheit einer, die Spinsymmetrie brechenden Wechselwirkung (Spin-Bahn-Kopplung) der Elektronenspin eine gute Quantenzahl und erhalten. Im Gegensatz zur Schrödingergleichung ist die Gleichung (2.32) jedoch wie die Dirac-Gleichung nach unten nicht beschränkt. Die untere Gleichung (2.33) beschreibt das Verhältnis zwischen der großen und der kleinen Komponente in nullter Ordnung und wird als kinetische Balance (engl.: *kinetic balance condition*, KBC) bezeichnet. Die KBC stellt sicher,

dass trotz der Unbeschränktheit von (2.32) die korrekten nichtrelativistischen Lösungen erhalten werden. Aufbauend auf dem nichtrelativistischen Limit erhält man die Korrekturterme erster Ordnung durch Auswertung des Lagrange-Funktional in der Ordnung  $c^{-2}$

$$L_D^{(2)} [\Psi^{(0)}, E_D^{(0)}] = \langle \Psi^{(0)} | \mathbf{D}^{(2)} | \Psi^{(0)} \rangle - E_D^{(0)} \langle \Psi^{(0)} | \mathbf{S}^{(2)} | \Psi^{(0)} \rangle . \quad (2.34)$$

Da nach Lösen von (2.32) alle Funktionen nullter Ordnung bekannt sind, kann dieser Ausdruck direkt ausgewertet und die erste relativistische Störenergie berechnet werden. Im Fall der exakten Lösungen  $|\Psi^{(0)}\rangle$  ist dieser Ausdruck äquivalent zu den Störenergien der Pauli-Theorie.

## 2.5. Direkte Störungstheorie für Mehrelektronensysteme

### 2.5.1. Dirac-Coulomb-Fock-Theorie

Die Verallgemeinerung der Dirac-Theorie für ein  $N$ -Elektronensystem mit  $K$  Kernen ist im Gegensatz zur nichtrelativistischen Fall deutlich komplizierter, da neben einer quantisierten Mechanik auch eine quantisierte Elektrodynamik benötigt wird. Eine derartige Beschreibung ist die QED<sup>[4,36,37]</sup>. Die semiklassische Näherung nichtquantisierter Felder, d. h. eine Kombination der Dirac-Theorie mit nichtrelativistischer Elektrodynamik führt auf den Dirac-Coulomb-Operator, in dem die Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen auf die elektrostatische, nichtretardierte Coulomb-Wechselwirkung reduziert wird

$$\mathbf{H}_{\text{DC}} = \sum_{i=1}^N \mathbf{D}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \mathbf{g}_{ij} + \mathbf{V}_0 . \quad (2.35)$$

Man beachte, dass aufgrund der mehrkomponentigen Struktur der Dirac-Coulomb-Theorie, die Operatoren tensorielle Produkte aller Operatoren der separierten Hil-

## 2. Direkte Relativistische Störungstheorie

bert-Räume sind

$$\mathbf{D}_i = \mathbf{1}_{1,4 \times 4} \otimes \mathbf{1}_{2,4 \times 4} \otimes \mathbf{D}_i \otimes \cdots \otimes \mathbf{1}_{N,4 \times 4} , \quad (2.36)$$

$$\mathbf{g}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} [\mathbf{1}_{1,4 \times 4} \otimes \cdots \otimes \mathbf{1}_{N,4 \times 4}] , \quad (2.37)$$

$$\mathbf{V}_0 = \sum_A^K \sum_{B < A} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} [\mathbf{1}_{1,4 \times 4} \otimes \cdots \otimes \mathbf{1}_{N,4 \times 4}] . \quad (2.38)$$

Brown und Ravenhall<sup>[38]</sup> konnten zeigen, dass der Dirac-Coulomb-Operator in der obigen Darstellung keine gebundenen Zustände besitzt (*Brown-Ravenhall disease*). Sucher<sup>[39]</sup> formulierte dieses Problem anschaulich als *continuum dissolution*, bei dem ein Elektron aufgrund der nach unten ungebundenen Energiezustände stets tiefere Energieniveaus besetzen kann und die frei werdende Energie zur Ionisierung aller anderer Elektronen führt. Derartige vollständig delokalisierte Lösungen können durch die Interpretation des Dirac-Coulomb-Operators im Rahmen der Quantenelektrodynamik oder durch die Projektion des Operators auf die elektronischen Lösungen unter Vernachlässigung der positronischen Zustände (*no-pair approximation*<sup>[40,41]</sup>) verhindert werden. Unter diesen Bedingungen lassen sich relativistische Vielteilchensysteme mit den vierkomponentigen Analoga der aus der nichtrelativistischen Theorie bekannten Methoden beschreiben. Die Verwendung des Operators (2.35) im Rahmen eines relativistischen Hartree-Fock-Ansatzes führt auf das Dirac-Hartree-Fock-Verfahren (DHF)<sup>[42]</sup>. Die DHF-Wellenfunktion wird wie im nichtrelativistischen Fall als antisymmetrisiertes Produkt von Eielektronenwellenfunktionen angesetzt

$$|\text{DHF}\rangle = |\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_N\rangle . \quad (2.39)$$

Die DHF-Grundzustandsenergie erhält man als Erwartungswert dieser (normierten) Slater-Determinante

$$E_{\text{DHF}} = \sum_i^N \langle \Psi_i | \mathbf{D} | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N \langle \Psi_i, \Psi_j | \mathbf{g}_{12} | \Psi_i, \Psi_j \rangle . \quad (2.40)$$

## 2.5. Direkte Störungstheorie für Mehrelektronensysteme

Das DHF-Funktional enthält in diesem Fall analog zu (2.24) die Orthonormalität der Orbitale als Nebenbedingung

$$L_{\text{DHF}} [\{\Psi_i\}, \{\bar{\epsilon}_{ij}\}] = \langle \text{DHF} | \mathbf{H}_{\text{DC}} | \text{DHF} \rangle - \sum_{ij}^N \bar{\epsilon}_{ij} (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}) . \quad (2.41)$$

Die Stationaritätsbedingungen führen (nach unitärer Transformation der Orbitale) auf die vierkomponentigen, kanonischen DHF-Gleichungen

$$\mathbf{F}_1 |\Psi_i(1)\rangle = \epsilon_i |\Psi_i(1)\rangle , \quad (2.42)$$

wobei die Lagrange-Multiplikatoren  $\bar{\epsilon}_{ij}$  als Orbitalenergien  $\epsilon_i$  identifiziert werden können. Die Entwicklung der DHF-Gleichungen (2.42) in die Atomorbitalbasis führt auf die relativistischen Dirac-Fock-Roothaan-Gleichungen und die Dichtematrixdarstellung der DHF-Theorie. Der Dirac-Fock-Operator ist analog zur nichtrelativistischen Theorie ein effektiver Einteilchenoperator

$$\mathbf{F}_1 = \mathbf{D}_1 + \mathbf{J}_1 - \mathbf{K}_1 , \quad (2.43)$$

bei dem die Elektron-Elektron-Wechselwirkung lediglich als gemittelttes Potential aller Elektronen durch den Coulomb-Operator

$$\mathbf{J}_1 |\Psi_i(1)\rangle = \sum_j^N \langle \Psi_j(2) | \mathbf{g}_{12} | \Psi_j(2) \rangle |\Psi_i(1)\rangle , \quad (2.44)$$

und den Austauschoperator

$$\mathbf{K}_1 |\Psi_i(1)\rangle = \sum_j^N \langle \Psi_j(2) | \mathbf{g}_{12} | \Psi_i(2) \rangle |\Psi_j(1)\rangle , \quad (2.45)$$

berücksichtigt wird. Da diese Operatoren über die Einteilchenfunktionen selbst definiert sind, muss das nichtlineare Eigenwertproblem iterativ im Rahmen eines SCF-Zyklus (engl.: *self-consistent field*, selbstkonsistentes Feld) gelöst werden.

Ausgehend von dem DHF-Funktional kann die DPT nun analog zur Diskussion im Rahmen der Dirac-Theorie durch Umskalieren der Wellenfunktionen eingeführt

## 2. Direkte Relativistische Störungstheorie

werden. Dies führt auf das DHF-Lagrange-Funktional in der neuen Metrik

$$\begin{aligned} \tilde{L}_{\text{DHF}} [\{\tilde{\Psi}_i\}, \{\tilde{\epsilon}_{ij}\}] &= \sum_i \langle \tilde{\Psi}_i | \tilde{\mathbf{D}} | \tilde{\Psi}_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle \tilde{\Psi}_i, \tilde{\Psi}_j | \tilde{\mathbf{g}}_{12} | \tilde{\Psi}_i, \tilde{\Psi}_j \rangle \\ &\quad - \sum_{ij} \tilde{\epsilon}_{ij} (\langle \tilde{\Psi}_i | \tilde{\mathbf{S}} | \tilde{\Psi}_j \rangle - \delta_{ij}) , \end{aligned} \quad (2.46)$$

mit

$$\tilde{\mathbf{g}}_{12} = \mathbf{M}_{12}^\dagger \mathbf{g}_{12} \mathbf{M}_{12} = \mathbf{g}_{12}^{(0)} + c^{-2} \mathbf{g}_{12}^{(2)} + \mathcal{O}(c^{-4}) , \quad (2.47)$$

und

$$\mathbf{g}_{12}^{(0)} = \text{diag}(r_{12}^{-1}, 0, 0, 0) , \quad \mathbf{g}_{12}^{(2)} = \text{diag}(0, r_{12}^{-1}, r_{12}^{-1}, 0) . \quad (2.48)$$

Die Skalierungsmatrix  $\mathbf{M}_{12}$  ist das Zweiteilchenanalogon der in Gleichung (2.26) auftretenden Matrix

$$\mathbf{M}_{12} = \mathbf{M}_1 \otimes \mathbf{M}_2 = \text{diag}(1, c^{-1}, c^{-1}, c^{-2}) . \quad (2.49)$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird im Folgenden für die Matrixelemente des Dirac-Operators, des Fock-Operators, der Überlappung und des  $\mathbf{g}_{12}$ -Operators eine verkürzte Darstellung verwendet

$$D_{pq}^{(k)} = \langle \Psi_p^{(0)} | \mathbf{D}^{(k)} | \Psi_q^{(0)} \rangle , \quad (2.50)$$

$$F_{pq}^{(k)} = \langle \Psi_p^{(0)} | \mathbf{F}^{(k)} | \Psi_q^{(0)} \rangle , \quad (2.51)$$

$$S_{pq}^{(k)} = \langle \Psi_p^{(0)} | \mathbf{S}^{(k)} | \Psi_q^{(0)} \rangle , \quad (2.52)$$

$$g_{pq}^{rs,(k)} = \langle \Psi_p^{(0)}, \Psi_q^{(0)} | \mathbf{g}_{12}^{(k)} | \Psi_r^{(0)}, \Psi_s^{(0)} \rangle . \quad (2.53)$$

Wird keine Ordnung ( $k$ ) angegeben, so bezieht sich das Matrixelement auf die ursprünglichen, nichtskalierten Wellenfunktionen und Operatoren. Die Ableitung des Funktionals (2.46) führt in nullter und erster Ordnung auf

$$L_{\text{DHF}}^{(0)} [\{\Psi_i^{(0)}\}, \{\tilde{\epsilon}_{ij}^{(0)}\}] = \sum_i D_{ii}^{(0)} + \frac{1}{2} \sum_{ij} g_{ij}^{ij,(0)} - \sum_{ij} \tilde{\epsilon}_{ij}^{(0)} (S_{ij}^{(0)} - \delta_{ij}) , \quad (2.54)$$

$$L_{\text{DHF}}^{(2)} [\{\Psi_i^{(0)}\}, \{\tilde{\epsilon}_{ij}^{(0)}\}] = \sum_i D_{ii}^{(2)} + \frac{1}{2} \sum_{ij} g_{ij}^{ij,(2)} - \sum_{ij} \tilde{\epsilon}_{ij}^{(0)} S_{ij}^{(2)} . \quad (2.55)$$



Die Stationaritätsbedingungen liefern in nullter Ordnung die vierkomponentigen, nichtrelativistischen HF-Gleichungen, d. h. das Vielteilchenanalogon der Lévy-Blond-Gleichung. Daher wird, wie auch im Rahmen der Dirac-Theorie, das korrekte nichtrelativistische Limit für  $c \rightarrow \infty$  erhalten. Die Auswertung des Funktionals zweiter Ordnung verlangt die Berechnung der Matrixelemente  $D_{ii}^{(2)}$  und  $g_{ij}^{ij,(2)}$  sowie  $S_{ij}^{(2)}$ .

Die Verwendung der Dirac-Identität erlaubt eine Zerlegung des Einteilchenbeitrags in einen skalaren und einen spinabhängigen Anteil

$$\vec{\sigma}\vec{p} \mathbf{V}\vec{\sigma}\vec{p} = \vec{p} V \vec{p} \mathbf{1}_{2 \times 2} + i\vec{\sigma} (\vec{p} V \times \vec{p}) . \quad (2.56)$$

Durch die Entwicklung in reelle Atomorbitale erhält man die Darstellung der DPT2-Korrekturen im Dichtematrixformalismus

$$\begin{aligned} \sum_i^N D_{ii}^{(2)} &= \frac{1}{4} \sum_{\mu\nu} \sum_{\vec{\sigma}} \sum_{\mathbf{i}}^{N_{\vec{\sigma}}} \begin{pmatrix} C_{\mu\mathbf{i}\vec{\sigma}}^{\alpha\text{L},(0)} \\ C_{\mu\mathbf{i}\vec{\sigma}}^{\beta\text{L},(0)} \end{pmatrix}^\dagger \mathbf{1}_{2 \times 2} \begin{pmatrix} C_{\nu\mathbf{i}\vec{\sigma}}^{\alpha\text{L},(0)} \\ C_{\nu\mathbf{i}\vec{\sigma}}^{\beta\text{L},(0)} \end{pmatrix} \langle \phi_\mu | \vec{p} V \vec{p} | \phi_\mu \rangle \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{\mu\nu} \sum_{\vec{\sigma}} \sum_{\mathbf{i}}^{N_{\vec{\sigma}}} \sum_{\xi=1}^3 \begin{pmatrix} C_{\mu\mathbf{i}\vec{\sigma}}^{\alpha\text{L},(0)} \\ C_{\mu\mathbf{i}\vec{\sigma}}^{\beta\text{L},(0)} \end{pmatrix}^\dagger i\sigma_\xi \begin{pmatrix} C_{\nu\mathbf{i}\vec{\sigma}}^{\alpha\text{L},(0)} \\ C_{\nu\mathbf{i}\vec{\sigma}}^{\beta\text{L},(0)} \end{pmatrix} \langle \phi_\mu | (\vec{p} V \times \vec{p})_\xi | \phi_\mu \rangle . \end{aligned} \quad (2.57)$$

Sinnvollerweise geht in die Berechnung des skalaren Korrekturterms, analog zu anderen skalaren Eigenschaften wie dem Dipolmoment, die Teilchenzahldichtematrix  $n_{\mu\nu}$  ein, während für die Berechnung der Spin-Bahn-Beiträge die Spindichtematrix  $m_{\mu\nu}$  verwendet werden muss

$$n_{\mu\nu}^{(0)} \equiv n_{\mu\nu}^{\text{LL},(0)} = \sum_{\vec{\sigma}} \sum_{\mathbf{i}}^{N_{\vec{\sigma}}} \begin{pmatrix} C_{\mu\mathbf{i}\vec{\sigma}}^{\alpha\text{L},(0)} \\ C_{\mu\mathbf{i}\vec{\sigma}}^{\beta\text{L},(0)} \end{pmatrix}^\dagger \mathbf{1}_{2 \times 2} \begin{pmatrix} C_{\nu\mathbf{i}\vec{\sigma}}^{\alpha\text{L},(0)} \\ C_{\nu\mathbf{i}\vec{\sigma}}^{\beta\text{L},(0)} \end{pmatrix} , \quad (2.58)$$

$$\vec{m}_{\mu\nu}^{(0)} \equiv \vec{m}_{\mu\nu}^{\text{LL},(0)} = \sum_{\mu\nu} \sum_{\vec{\sigma}} \sum_{\mathbf{i}}^{N_{\vec{\sigma}}} \begin{pmatrix} C_{\mu\mathbf{i}\vec{\sigma}}^{\alpha\text{L},(0)} \\ C_{\mu\mathbf{i}\vec{\sigma}}^{\beta\text{L},(0)} \end{pmatrix}^\dagger i\vec{\sigma} \begin{pmatrix} C_{\nu\mathbf{i}\vec{\sigma}}^{\alpha\text{L},(0)} \\ C_{\nu\mathbf{i}\vec{\sigma}}^{\beta\text{L},(0)} \end{pmatrix} . \quad (2.59)$$

Im nichtrelativistischen Grenzfall gehen die komplexen zweikomponentigen Orbitale in reelle einkomponentige Eigenfunktionen zu  $S_z$  und der Kramersindex in den Spinindex über. Daher wird  $n_{\mu\nu}^{(0)}$  zur bekannten Dichtematrix der nichtrelativisti-

## 2. Direkte Relativistische Störungstheorie

schen UHF- bzw. RHF-Theorie

$$n_{\mu\nu}^{(0)} \stackrel{\text{UHF}}{=} \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{i}}^{N_{\sigma}} \left( C_{\mu\mathbf{i}\sigma}^{\alpha\text{L},(0)} C_{\mu\mathbf{i}\sigma}^{\alpha\text{L},(0)} + C_{\mu\mathbf{i}\sigma}^{\beta\text{L},(0)} C_{\mu\mathbf{i}\sigma}^{\beta\text{L},(0)} \right) = n_{\mu\nu}^{\alpha\alpha,(0)} + n_{\mu\nu}^{\beta\beta,(0)} , \quad (2.60)$$

$$\stackrel{\text{RHF}}{=} 2 \sum_{\mathbf{i}}^{N/2} C_{\mu\mathbf{i}}^{\text{L},(0)} C_{\mu\mathbf{i}}^{\text{L},(0)} . \quad (2.61)$$

Darüber hinaus ist in diesem Fall nur die  $z$ -Komponente der Spindichtematrix (2.59) von Null verschieden. Da diese symmetrisch bezüglich der Vertauschung von  $\phi_{\mu}$  und  $\phi_{\nu}$  ist, die Integralkomponenten  $(\vec{p} V \times \vec{p})_{\xi=1,3}$  jedoch antisymmetrisch sind, verschwindet der gesamte letzte Beitrag in (2.57) sowohl für UHF als auch für RHF. Wie schon im Rahmen der Pauli-Theorie, bei der üblicherweise nur der Masse-Geschwindigkeits- (MV) und Darwinterm (D1) störungstheoretisch ausgewertet werden, ist eine einkomponentige Basis nicht geeignet, um Spin-Bahn-Kopplung mit Hilfe nichtentarteter Störungstheorie erster Ordnung zu beschreiben. Damit verbleibt für den Einteilchenbeitrag nur die skalarrelativistische Korrektur

$$\sum_i D_{ii}^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{\mu\nu} n_{\mu\nu}^{(0)} \langle \phi_{\mu} | \vec{p} V \vec{p} | \phi_{\nu} \rangle . \quad (2.62)$$

Die AO-Entwicklung der Zweiteilchenbeiträge

$$\sum_{ij}^N g_{ij}^{ij,(2)} = \frac{1}{4} \sum_{\mu\nu\kappa\tau} \left( n_{\mu\kappa}^{(0)} n_{\nu\tau}^{(0)} - n_{\mu\tau}^{(0)} n_{\nu\kappa}^{(0)} \right) \langle \phi_{\mu} \phi_{\nu} | \vec{p}_1 \frac{1}{r_{12}} \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \frac{1}{r_{12}} \vec{p}_2 | \phi_{\kappa} \phi_{\tau} \rangle , \quad (2.63)$$

und Reorthonormierungskorrektur

$$\sum_{ij} \epsilon_{ij}^{(0)} S_{ij}^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{\mu\nu} w_{\mu\nu}^{(0)} \langle \phi_{\mu} | p^2 | \phi_{\nu} \rangle , \quad (2.64)$$

erfolgt vollkommen analog. Letztere erfordert die Berechnung der energiegewichteten Dichtematrix

$$w_{\mu\nu}^{(0)} \equiv w_{\mu\nu}^{\text{LL},(0)} = \sum_{\tilde{\sigma}} \sum_{\mathbf{i}}^{N_{\tilde{\sigma}}} \begin{pmatrix} C_{\mu\mathbf{i}\tilde{\sigma}}^{\alpha\text{L},(0)} \\ C_{\mu\mathbf{i}\tilde{\sigma}}^{\beta\text{L},(0)} \end{pmatrix}^{\dagger} \epsilon_{i\tilde{\sigma}} \mathbf{1}_{2 \times 2} \begin{pmatrix} C_{\nu\mathbf{i}\tilde{\sigma}}^{\alpha\text{L},(0)} \\ C_{\nu\mathbf{i}\tilde{\sigma}}^{\beta\text{L},(0)} \end{pmatrix} , \quad (2.65)$$

die sich, analog zu Teilchenzahldichtematrix, für  $\tilde{\sigma} = \sigma$  auf die entsprechende nicht-relativistische Form reduziert. Damit ist die erste relativistische Korrektur zur HF-

Grundzustandsenergie (DPT2-HF) gegeben als

$$E_{\text{HF}}^{(2)} = \frac{1}{4c^2} \left[ \sum_{\mu\nu} n_{\mu\nu}^{(0)} \langle \phi_\mu | \vec{p} V \vec{p} | \phi_\nu \rangle - \sum_{\mu\nu} w_{\mu\nu}^{(0)} \langle \phi_\mu | p^2 | \phi_\nu \rangle \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\kappa\tau} \left( n_{\mu\kappa}^{(0)} n_{\nu\tau}^{(0)} - n_{\mu\tau}^{(0)} n_{\nu\kappa}^{(0)} \right) \langle \phi_\mu \phi_\nu | \vec{p}_1 \frac{1}{r_{12}} \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \frac{1}{r_{12}} \vec{p}_2 | \phi_\kappa \phi_\tau \rangle \right]. \quad (2.66)$$

Wie bereits durch Klopper<sup>[43]</sup> gezeigt, ist dieser Ausdruck nahezu identisch mit dem analytischen Kerngradienten im Rahmen der nichtrelativistischen HF-Theorie. Die entsprechenden Dichtematrizen werden lediglich mit den DPT2-Integralen anstatt der üblichen abgeleiteten Ein- und Zweiteilchenintegrale kontrahiert. Daher kann die Programmstruktur zur Berechnung von Kerngradienten unverändert wiederverwendet werden, was die Implementierung der DPT2-Korrektur stark vereinfacht. Umfangreiche Darstellungen der DPT auf HF-Niveau in vierter und sechster Ordnung finden sich in den Veröffentlichungen von Stopkowitz *et al.*<sup>[44]</sup> und Schwalbach *et al.*<sup>[45]</sup>.

### 2.5.2. Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung

Die Beschreibung der elektronischen Struktur mit Hilfe eines HF-artigen Verfahrens<sup>1</sup> wird üblicherweise als unkorreliert bezeichnet. Dies ist dem effektiven Einteilchencharakter dieser Methoden geschuldet. Die Elektronen *bewegen* sich im gemittelten Potential aller anderen Elektronen, das die eigentlich vorhandene Singularität der Coulomb-Wechselwirkung bei  $r_{12} = 0$  (Coulomb-Loch) unberücksichtigt lässt. Lediglich die Fermi-Korrelation wird durch den Ansatz einer Slater-Determinante korrekt beschrieben. Um diese fehlende dynamische Korrelation zu beschreiben, wird im Rahmen dieser Arbeit der störungstheoretische Ansatz nach Møller und Plesset<sup>[3]</sup> verwendet. Dieser basiert im semiklassischen Fall auf der Partitionierung des Dirac-Coulomb-Operators (2.35)

$$\mathbf{H}_{\text{DC}} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{W}, \quad (2.67)$$

---

<sup>1</sup>nichtrelativistisches HF, Dirac-Coulomb-Fock, Dirac-Fock mit Breit-Operator

## 2. Direkte Relativistische Störungstheorie

in einen Operator nullter Ordnung, der der Summe aller Dirac-Fock-Operatoren entspricht

$$\mathbf{H}_0 = \sum_i^N \mathbf{F}_i , \quad (2.68)$$

und das Fluktuationpotential

$$\mathbf{W} = \sum_{i=2}^N \sum_{j>i} \mathbf{g}_{ij} - \sum_{i=1}^N (\mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i) . \quad (2.69)$$

Die Entwicklung in Ordnung des Störparameters  $\lambda$  sowie die anschließende Projektion auf die Lösung nullter Ordnung liefern die Störenergien

$$E_{\text{MP0}} = \langle \text{DHF} | \mathbf{H}_0 | \text{DHF} \rangle , \quad (2.70)$$

$$E_{\text{MP1}} = \langle \text{DHF} | \mathbf{W} | \text{DHF} \rangle , \quad (2.71)$$

$$E_{\text{MP2}} = \langle \text{DHF} | \mathbf{W} | \text{MP1} \rangle . \quad (2.72)$$

Die Störenergien nullter und erster Ordnung ergeben die Dirac-Hartree-Fock-Energie, sodass erst die Energie zweiter Ordnung einen Korrelationsbeitrag liefert. Dafür wird die Störfunktion erster Ordnung benötigt, dessen Bestimmungsgleichung, die notwendige Nebenbedingung des auch als Hylleraas-Funktional<sup>[46]</sup> bezeichneten MP2-Lagrangian bildet

$$L_{\text{MP2}} = \langle \text{DHF} | \mathbf{W} | \text{MP1} \rangle + \langle \text{MP1} | \mathbf{H}_0 - E_{\text{MP0}} | \text{MP1} \rangle + \langle \text{MP1} | \mathbf{W} | \text{DHF} \rangle . \quad (2.73)$$

Die Störfunktion erster Ordnung, die die erste Korrelationskorrektur der HF-Paarfunktion  $|\Psi_i, \Psi_j\rangle$  darstellt, wird als MP2-Paarfunktion bezeichnet und üblicherweise als Entwicklung in virtuelle Orbitalpaare dargestellt

$$|u_{ij}\rangle = \sum_{a<b} t_{ab}^{ij} |\Psi_a, \Psi_b\rangle . \quad (2.74)$$

Die Entwicklungsparameter  $t_{ab}^{ij}$  werden als MP2-Amplituden bezeichnet und beschreiben physikalisch die Wahrscheinlichkeit für den Prozess einer korrelationsinduzierten Doppelanregung aus den Orbitalen  $i$  und  $j$  in die Orbitale  $a$  und  $b$ , d. h. einem *Ausweichen* zweier Elektronen aufgrund der Coulomb-Singularität. Diese Korrelationsenergie lässt sich gemäß Gleichung (2.72) als Frobenius-Skalarprodukt der

Amplitudenmatrix und der Integralmatrix schreiben

$$E_{\text{MP2}} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ab}^{ij} g_{ij}^{ab} . \quad (2.75)$$

Das MP2-Lagrange-Funktional in der Basis der konventionellen Doppelanregungen lautet damit

$$L_{\text{MP2}} [\{t_{ab}^{ij}\}, \{\bar{t}_{ij}^{ab}\}] = \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ab}^{ij} g_{ij}^{ab} + \frac{1}{4} \sum_{ijab} \bar{t}_{ij}^{ab} R_{ab}^{ij} , \quad (2.76)$$

mit der Amplitudengleichung

$$R_{ab}^{ij} = g_{ab}^{ij} + \sum_c F_{ac} t_{cb}^{ij} + \sum_d F_{bd} t_{ad}^{ij} - \sum_k t_{ab}^{kj} F_{ki} - \sum_l t_{ab}^{il} F_{lj} . \quad (2.77)$$

und den Lagrange-Multiplikatoren  $\bar{t}_{ij}^{ab}$ . Die Bestimmung der MP2-Amplituden erfolgt durch die Minimierung des Funktionals bezüglich der Lagrange-Multiplikatoren, sodass die Nebenbedingung  $R_{ab}^{ij}$  verschwindet. Man erhält für kanonische DHF-Orbitale

$$R_{ab}^{ij} \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow t_{ab}^{ij} = \frac{g_{ab}^{ij}}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} . \quad (2.78)$$

Die Lagrange-Multiplikatoren entsprechen gerade den komplex konjugierten Amplituden

$$\bar{t}_{ij}^{ab} = (t_{ab}^{ij})^* . \quad (2.79)$$

Zur Berechnung der DPT2-Korrektur auf MP2-Niveau muss das obigen Funktional nach der Skalierung und Entwicklung in die Feinstrukturkonstante entsprechend abgeleitet werden. Diese Formulierung ist äquivalent zu einer gemischten Störungstheorie, wobei sowohl die Elektronenkorrelation als auch die relativistischen Effekte jeweils in erster Ordnung behandelt werden. Damit dabei nicht nur die bereits erfüllte MP2-Amplitudengleichung, sondern ebenso die Orthonomierung der Orbitale und die Brillouin-Bedingung erhalten bleiben, werden beide Nebenbedingungen, mit

## 2. Direkte Relativistische Störungstheorie

den Multiplikatoren  $\bar{z}_{pq}$  und  $\bar{\kappa}_{ia}$  gewichtet, dem Funktional (2.76) hinzugefügt

$$\begin{aligned} L_{\text{MP2}} &\equiv L_{\text{MP2}} \left[ \{t_{ab}^{ij}\}, \{\bar{t}_{ij}^{ab}\}, \{\bar{z}_{pq}\}, \{\bar{\kappa}_{ia}\} \right] \\ &= \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ab}^{ij} g_{ij}^{ab} + \frac{1}{4} \sum_{ijab} \bar{t}_{ij}^{ab} R_{ab}^{ij} + \sum_{ia} \bar{\kappa}_{ia} F_{ia} + \sum_{pq} \bar{z}_{pq} (S_{pq} - \delta_{pq}) . \end{aligned} \quad (2.80)$$

Analog zu den Orbitalen im Rahmen von DHF, wird die MP2-Paarfunktion durch die DPT-Skalierung verändert

$$|u_{ij}\rangle = \mathbf{M}_{12} |\tilde{u}_{ij}\rangle . \quad (2.81)$$

Dies führt auf das Lagrange-Funktional in der DPT-Metrik

$$\tilde{L}_{\text{MP2}} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} \tilde{t}_{ij}^{ab} \tilde{g}_{ij}^{ab} + \frac{1}{4} \sum_{ijab} \tilde{\bar{t}}_{ij}^{ab} \tilde{R}_{ab}^{ij} + \sum_{ia} \tilde{\bar{\kappa}}_{ia} \tilde{F}_{ia} + \sum_{pq} \tilde{\bar{z}}_{pq} (\tilde{S}_{pq} - \delta_{pq}) . \quad (2.82)$$

Die Auswertung des Funktionals nullter Ordnung führt auf die nichtrelativistische Amplitudengleichung

$$R_{ab}^{ij,(0)} = 0 \Rightarrow t_{ab}^{ij,(0)} = \frac{g_{ab}^{ij,(0)}}{\epsilon_i^{(0)} + \epsilon_j^{(0)} - \epsilon_a^{(0)} - \epsilon_b^{(0)}} . \quad (2.83)$$

Die Lösungen der DHF-Gleichungen erfüllen nach Konstruktion sowohl die Orthogonalitäts- als auch die Brillouin-Bedingung, wodurch beide Nebenbedingungen  $F_{ia}^{(0)}$  und  $S_{pq}^{(0)} - \delta_{pq}$  verschwinden und das Funktional den Wert der nichtrelativistischen MP2-Energie annimmt. Die Störungstheorie erster Ordnung benötigt sowohl die Amplituden als auch alle Multiplikatoren lediglich in nullter Ordnung und liefert

$$\begin{aligned} L_{\text{MP2}}^{(2)} &\equiv L_{\text{MP2}} \left[ \{t_{ab}^{ij,(0)}\}, \{\bar{t}_{ij}^{ab,(0)}\}, \{\bar{z}_{pq}^{(0)}\}, \{\bar{\kappa}_{ia}^{(0)}\} \right] \\ &= \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ab}^{ij,(0)} g_{ij}^{ab,(2)} + \frac{1}{4} \sum_{ijab} \bar{t}_{ij}^{ab,(0)} R_{ab}^{ij,(2)} + \sum_{ia} \bar{\kappa}_{ia}^{(0)} F_{ia}^{(2)} + \sum_{pq} \bar{z}_{pq}^{(0)} S_{pq}^{(2)} , \end{aligned} \quad (2.84)$$

mit der Amplitudengleichung erster Ordnung

$$R_{ab}^{ij,(2)} = g_{ab}^{ij,(2)} + \sum_c F_{ac}^{(2)} t_{cb}^{ij,(0)} + \sum_d F_{bd}^{(2)} t_{ad}^{ij,(0)} - \sum_k t_{ab}^{kj,(0)} F_{ki}^{(2)} - \sum_l t_{ab}^{il,(0)} F_{lj}^{(2)} . \quad (2.85)$$

## 2.5. Direkte Störungstheorie für Mehrelektronensysteme

Die Fockmatrixelemente erster Ordnung  $F_{pq}^{(2)}$  ergeben sich direkt aus der Definition des Dirac-Fock-Operators

$$F_{pq}^{(2)} = D_{pq}^{(2)} + J_{pq}^{(2)} - K_{pq}^{(2)} . \quad (2.86)$$

Da der Coulomb- und Austauschoperator selbst Funktionen enthalten, die zwar umskaliert werden müssen, jedoch nur in nullter Ordnung benötigt werden, lassen sich die entsprechenden Matrixelemente auf die bekannten Integrale über  $\mathbf{g}_{12}^{(2)}$  zurückführen

$$J_{pq}^{(2)} - K_{pq}^{(2)} = \sum_k g_{pk}^{qk,(2)} . \quad (2.87)$$

Die korrelationsbedingten Veränderungen der Teilchenzahldichtematrix werden in der relaxierten, effektiven MP2-Dichtematrix  $n^{\text{eff}}$  zusammengefasst

$$n_{ij}^{\text{eff},(0)} = -\frac{1}{2} \sum_{abk} \bar{t}_{jk}^{ab,(0)} t_{ab}^{ik,(0)} , \quad n_{ab}^{\text{eff},(0)} = \frac{1}{2} \sum_{ijc} \bar{t}_{ij}^{ac,(0)} t_{bc}^{ij,(0)} , \quad (2.88)$$

$$n_{ia}^{\text{eff},(0)} = \bar{\kappa}_{ia}^{(0)} , \quad n_{bj}^{\text{eff},(0)} = \bar{\kappa}_{bj}^{(0)} . \quad (2.89)$$

Die nicht in Einteilchenintermediate zerlegbaren Größen werden durch den nicht-separierbaren Beitrag

$$\frac{1}{4} \sum_{ijab} \left( t_{ab}^{ij,(0)} g_{ij}^{ab,(2)} + \bar{t}_{ij}^{ab,(0)} g_{ab}^{ij,(2)} \right) = \sum_{pqrs} \Gamma_{pq}^{\text{NS},rs,(0)} g_{pq}^{rs,(2)} , \quad (2.90)$$

mit der entsprechenden Zweiteilchendichtematrix<sup>[47]</sup>

$$\Gamma_{ab}^{\text{NS},ij,(0)} = \frac{1}{4} t_{ab}^{ij,(0)} , \quad \Gamma_{ij}^{\text{NS},ab,(0)} = \frac{1}{4} \bar{t}_{ij}^{ab,(0)} , \quad (2.91)$$

beschrieben. Demgegenüber stehen die separierbaren Beiträge, bei denen die zugehörige Dichtematrix  $\Gamma^{\text{S}}$  in ein Produkt der MP2- und der DHF-Dichtematrix zerlegt werden kann

$$\Gamma_{pq}^{\text{S},rs,(0)} = n_{pr}^{\text{eff}} n_{qs}^{(0)} . \quad (2.92)$$

## 2. Direkte Relativistische Störungstheorie

Die gesamte DPT-Korrektur erster Ordnung auf MP2-Niveau (DPT2-MP2) lautet somit

$$E_{\text{MP2}}^{(2)} = \sum_{pq} n_{pq}^{\text{eff},(0)} D_{pq}^{(2)} + \sum_{pqrs} \Gamma_{pq}^{\text{NS},rs,(0)} g_{pq}^{rs,(2)} + \sum_{pqrs} \Gamma_{pq}^{\text{S},rs,(0)} g_{pq}^{rs,(2)} + \sum_{pq} \bar{z}_{pq}^{(0)} S_{pq}^{(2)}. \quad (2.93)$$

Analog zur Dichtematrixformulierung des HF-Beitrags lässt sich diese Gleichung durch Auswertung der Matrixelemente und Einsetzen der Dichtematrizen auf eine einkomponentige Darstellung in der AO-Basis bringen. Die korrelierte DPT2-Korrektur berechnet sich demnach ebenfalls analog zum analytischen MP2-Kerngradienten<sup>[43]</sup>. Dementsprechend erhält man, wie in der nichtrelativistischen Theorie, die Lagrange-Multiplikatoren  $\bar{\kappa}_{ia}^{(0)}$  und  $\bar{z}_{pq}^{(0)}$  über die Stationaritätsbedingung des Funktionals bezüglich der MO-Koeffizienten, die als CPHF- oder Z-Vektor-Gleichung<sup>[23]</sup> bezeichnet wird. Eine umfangreiche Darstellung der DPT im Rahmen konventioneller Korrelationsmethoden wie MP2 und CC findet sich in den Dissertationen von Berger<sup>[48]</sup> und Stopkowicz<sup>[49]</sup>.

### 2.5.3. Formulierung einer explizit korrelierten, relativistischen Störungstheorie

Die Berechnung der Elektronenkorrelation mit Hilfe konventionell korrelierter Methoden zeigt eine langsame  $(L_{\text{max}} + 1)^{-3}$ -Konvergenz des Basissatzfehlers mit der Drehimpulsquantenzahl  $L$ . Dieses Problem ist in der unzureichenden Beschreibung der elektronischen Koaleszenzstelle  $r_{12} = 0$  begründet, in dessen Umgebung die exakte Zweielektronenwellenfunktion eine lineare  $r_{12}$ -Abhängigkeit aufweist<sup>[50]</sup>. Zur besseren Beschreibung werden daher explizit vom interelektronischen Abstand abhängende Basisfunktionen benötigt. Eine Übersicht über diese auf Hylleraas<sup>[51]</sup> zurückgehenden explizit korrelierten Verfahren findet sich in dem Übersichtsartikel von Hättig *et al.*<sup>[52]</sup>. Im Rahmen der durch Kutzelnigg<sup>[13]</sup> entwickelten R12- und später durch Ten-no<sup>[53]</sup> erweiterten F12-Methoden wird die MP2-Paarfunktion daher nicht nur in konventionelle, sondern zusätzlich dazu in explizit korrelierte Orbitalprodukte, sogenannte Geminale, entwickelt.

Da insbesondere die noch langsamere  $(L_{\text{max}} + 1)^{-1}$ -Basissatzkonvergenz korrelierter, relativistischer Zweiteilchenbeiträge wie dem Zweielektronen-Darwin-Beitrag (D2) aus der Coulomb-Pauli-Theorie von einer genaueren Beschreibung der



## 2.5. Direkte Störungstheorie für Mehrelektronensysteme

Koaleszenzstelle profitiert<sup>[20]</sup>, liegt eine explizit korrelierte Formulierung des MP2-DPT-Ansatzes nahe. Dementsprechend wird das vierkomponentige Analogon der nichtrelativistischen F12-Theorie benötigt. Die Limites  $c \rightarrow \infty$  und  $r_{12} \rightarrow 0$  kommutieren nicht<sup>[54]</sup>, was eine eindeutige Formulierung eines vierkomponentigen F12-Ansatzes verhindert. Um die relativistischen Effekte im Rahmen dieser Arbeit durch eine Störungstheorie einzuführen, wird dem Ansatz von Ten-no<sup>[55]</sup> gefolgt, wobei zuerst  $c \rightarrow \infty$  gebildet wird. Dieser Ansatz sichert das Erreichen der bekannten, nichtrelativistischen Cusp-Bedingungen bei  $r_{12} = 0$  in der nullten Ordnung der Störungstheorie. Die vierkomponentige, explizit korrelierte F12-Paarfunktion lautet daher

$$|v_{ij}\rangle = \sum_{x<y} c_{xy}^{ij} \mathbf{Q}_{12} \mathbf{M}_{12} \vec{K}_{12} f_{12} |\Phi_x^L, \Phi_y^L\rangle, \quad (2.94)$$

wobei die kinetische Balance des Geminals durch

$$\vec{K}_{12} = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{1}{2}(\vec{\sigma}_2 \vec{p}_2) \\ \frac{1}{2}(\vec{\sigma}_1 \vec{p}_1) \\ \frac{1}{4}(\vec{\sigma}_1 \vec{p}_1)(\vec{\sigma}_2 \vec{p}_2) \end{pmatrix}, \quad (2.95)$$

sichergestellt wird. Der exponentielle Korrelationsfaktor  $f_{12}$  sichert die lineare  $r_{12}$ -Abhängigkeit dieser Basis. Die Gesamtpaarfunktion ergibt sich wie im nichtrelativistischen Grenzfall als

$$|w_{ij}\rangle = |u_{ij}\rangle + |v_{ij}\rangle. \quad (2.96)$$

Unter Vernachlässigung aller Kopplungsterme zwischen der konventionellen und explizit-korrelierten Paarfunktion (im F12-Jargon als *\*-Näherung* bezeichnet) erhält man den zusätzlichen F12-Beitrag zur Korrelationsenergie als

$$E_{\text{F12}} = \frac{1}{4} \sum_{ijxy} c_{xy}^{ij} V_{ij}^{xy}, \quad (2.97)$$

mit

$$V_{ij}^{xy} = \langle \Psi_i, \Psi_j | \mathbf{g}_{12} \mathbf{Q}_{12} \mathbf{M}_{12} \vec{K}_{12} f_{12} |\Phi_x^L, \Phi_y^L\rangle. \quad (2.98)$$

## 2. Direkte Relativistische Störungstheorie

Die Lagrange-Formulierung im Rahmen des MP2-F12-Ansatzes erfolgt analog zur konventionellen MP2-Theorie. Daher lautet das zugehörige Hylleraas-Funktional

$$L_{\text{F12}} \left[ \{c_{xy}^{ij}\}, \{\bar{c}_{ij}^{xy}\} \right] = \frac{1}{4} \sum_{ijxy} c_{xy}^{ij} V_{ij}^{xy} + \frac{1}{4} \sum_{ijxy} \bar{c}_{ij}^{xy} R_{xy}^{ij}, \quad (2.99)$$

mit der Amplitudengleichung

$$R_{xy}^{ij} = V_{xy}^{ij} + \sum_{v<w} B_{xy}^{vw} c_{vw}^{ij} - \sum_{v<w} X_{xy}^{vw} \left( \sum_k c_{vw}^{kj} F_{ik} - \sum_l c_{vw}^{il} F_{jl} \right). \quad (2.100)$$

Die  $B$ -Matrixelemente sind gegeben durch

$$B_{xy}^{vw} = \left\langle \Phi_x^L, \Phi_y^L \left| f_{12} \vec{K}_{12}^\dagger \mathbf{M}_{12}^\dagger \mathbf{Q}_{12}^\dagger \mathbf{F}_{12} \mathbf{Q}_{12} \mathbf{M}_{12} \vec{K}_{12} f_{12} \right| \Phi_v^L, \Phi_w^L \right\rangle, \quad (2.101)$$

mit

$$\mathbf{F}_{12} = \mathbf{F}_1 \otimes \mathbf{F}_2. \quad (2.102)$$

Die  $X$ -Matrix entspricht einem Metrikbeitrag, der die Überlappung zweier Geminale beschreibt

$$X_{xy}^{vw} = \left\langle \Phi_x^L, \Phi_y^L \left| f_{12} \vec{K}_{12}^\dagger \mathbf{M}_{12}^\dagger \mathbf{Q}_{12}^\dagger \mathbf{Q}_{12} \mathbf{M}_{12} \vec{K}_{12} f_{12} \right| \Phi_v^L, \Phi_w^L \right\rangle. \quad (2.103)$$

Die F12-Amplituden können entweder variationell durch

$$R_{xy}^{ij} = 0, \quad (2.104)$$

bestimmt werden oder im Rahmen des *Fixed-Amplitudes*-Ansatzes<sup>[50,56]</sup> auf die aus den Cusp-Bedingungen hervorgehenden Werte fixiert werden.

### Nullte Ordnung

Die Einführung des DPT-Metrikwechsels liefert analog zur konventionellen MP2-Theorie ein skaliertes F12-Lagrange-Funktional

$$\tilde{L}_{\text{F12}} \left[ \{\tilde{c}_{xy}^{ij}\}, \{\tilde{\bar{c}}_{ij}^{xy}\} \right] = \frac{1}{4} \sum_{ijxy} \tilde{c}_{xy}^{ij} \tilde{V}_{ij}^{xy} + \frac{1}{4} \sum_{ijxy} \tilde{\bar{c}}_{ij}^{xy} \tilde{R}_{xy}^{ij}. \quad (2.105)$$

mit

$$\tilde{R}_{xy}^{ij} = \tilde{V}_{xy}^{ij} + \sum_{v<w} \tilde{B}_{xy}^{vw} \tilde{c}_{vw}^{ij} - \sum_{v<w} \tilde{X}_{xy}^{vw} \left( \sum_k \tilde{c}_{vw}^{kj} \tilde{F}_{ik} - \sum_l \tilde{c}_{vw}^{il} \tilde{F}_{jl} \right). \quad (2.106)$$

Da im F12-Lagrange-Funktional Projektionsoperatoren auftreten, die (ähnlich den Coulomb- und Austauschoperatoren) selbst aus Wellenfunktionen aufgebaut sind, muss das Transformationsverhalten dieser Operatoren unter dem Metrikwechsel beachtet werden. Entsprechend einem beliebigen Zweiteilchenprojektor

$$|\Psi_p \Psi_q\rangle \langle \Psi_p \Psi_q| = \mathbf{M}_{12} |\tilde{\Psi}_p \tilde{\Psi}_q\rangle \langle \tilde{\Psi}_p \tilde{\Psi}_q| \mathbf{M}_{12}^\dagger, \quad (2.107)$$

erhält man den Projektionsoperator der F12-Theorie in der neuen Metrik als

$$\mathbf{Q}_{12} = \mathbf{M}_{12} \tilde{\mathbf{Q}}_{12} \mathbf{M}_{12}^\dagger. \quad (2.108)$$

Das skalierte  $V$ -Matrixelement lautet

$$\tilde{V}_{ij}^{xy} = \langle \tilde{\Psi}_i, \tilde{\Psi}_j | \mathbf{M}_{12}^\dagger \mathbf{g}_{12} \mathbf{M}_{12} \tilde{\mathbf{Q}}_{12} \mathbf{M}_{12}^\dagger \mathbf{M}_{12} \vec{K}_{12} f_{12} | \tilde{\Phi}_x^L, \tilde{\Phi}_y^L \rangle. \quad (2.109)$$

Analog zu  $\tilde{\mathbf{g}}_{12}$  erfolgt die Entwicklung von

$$\tilde{\mathbf{S}}_{12} \equiv \mathbf{M}_{12}^\dagger \mathbf{M}_{12} = \mathbf{S}_{12}^{(0)} + c^{-2} \mathbf{S}_{12}^{(2)} + c^{-4} \mathbf{S}_{12}^{(4)}, \quad (2.110)$$

$$\mathbf{S}_{12}^{(0)} = \text{diag}(1, 0, 0, 0) \quad , \quad \mathbf{S}_{12}^{(2)} = \text{diag}(0, 1, 1, 0), \quad (2.111)$$

und man erhält

$$\tilde{\mathbf{g}}_{12} \tilde{\mathbf{Q}}_{12} \tilde{\mathbf{S}}_{12} = \mathbf{g}_{12}^{(0)} \mathbf{Q}_{12}^{(0)} \mathbf{S}_{12}^{(0)} + c^{-2} \left[ \mathbf{g}_{12}^{(0)} \mathbf{Q}_{12}^{(0)} \mathbf{S}_{12}^{(2)} + \mathbf{g}_{12}^{(2)} \mathbf{Q}_{12}^{(0)} \mathbf{S}_{12}^{(0)} \right] + \mathcal{O}(c^{-4}). \quad (2.112)$$

Da der Projektionsoperator ausschließlich aus Wellenfunktionen aufgebaut ist, die in das Lagrange-Funktional erster Ordnung nur in nullter Ordnung eingehen, taucht dabei keine höhere Ordnung als  $\mathbf{Q}_{12}^{(0)}$  auf. Die nullte Ordnung dieser Entwicklung ist äquivalent zur nichtrelativistischen  $\mathbf{V}$ -Matrix.

$$V_{ij}^{xy,(0)} = \langle \tilde{\Psi}_i, \tilde{\Psi}_j | \mathbf{g}_{12}^{(0)} \mathbf{Q}_{12}^{(0)} \mathbf{S}_{12}^{(0)} \vec{K}_{12} f_{12} | \tilde{\Phi}_x^L, \tilde{\Phi}_y^L \rangle, \quad (2.113)$$

$$= \langle \Phi_i^{L,(0)}, \Phi_j^{L,(0)} | \frac{1}{r_{12}} \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL},(0)} f_{12} | \Phi_x^{L,(0)}, \Phi_y^{L,(0)} \rangle. \quad (2.114)$$

## 2. Direkte Relativistische Störungstheorie

Ebenso geht der Kern der  $\mathbf{B}$ -Matrix in

$$\mathbf{M}_{12}^\dagger \mathbf{M}_{12} \tilde{\mathbf{Q}}_{12}^\dagger \mathbf{M}_{12}^\dagger \tilde{\mathbf{F}}_{12} \mathbf{M}_{12} \tilde{\mathbf{Q}}_{12} \mathbf{M}_{12}^\dagger \mathbf{M}_{12} = \tilde{\mathbf{S}}_{12} \tilde{\mathbf{Q}}_{12}^\dagger \tilde{\tilde{\mathbf{F}}}_{12} \tilde{\mathbf{Q}}_{12} \tilde{\mathbf{S}}_{12} , \quad (2.115)$$

mit

$$\tilde{\tilde{\mathbf{F}}}_{12} = \mathbf{M}_{12}^\dagger \tilde{\mathbf{F}}_{12} \mathbf{M}_{12} , \quad (2.116)$$

über. Im Gegensatz zum  $\mathbf{g}_{12}$ -Operator und analog zum Projektionsoperator hängt der Fock-Operator über  $\mathbf{J}$  und  $\mathbf{K}$  selbst von Wellenfunktionen ab. Die gestaffelte Skalierung von zunächst dem Coulomb- und Austauschoperator führt auf

$$\tilde{\mathbf{F}} = \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{J}}^{\text{LL}} + \frac{\tilde{\mathbf{J}}^{\text{SS}}}{c^2} - \tilde{\mathbf{K}}^{\text{LL}} + V \mathbf{1}_{2 \times 2} & c \vec{\sigma} \vec{p} - \frac{\tilde{\mathbf{K}}^{\text{LS}}}{c} \\ c \vec{\sigma} \vec{p} - \frac{\tilde{\mathbf{K}}^{\text{SL}}}{c} & (V - 2c^2) \mathbf{1}_{2 \times 2} + \tilde{\mathbf{J}}^{\text{LL}} + \frac{\tilde{\mathbf{J}}^{\text{SS}} - \tilde{\mathbf{K}}^{\text{SS}}}{c^2} \end{pmatrix} . \quad (2.117)$$

Die Entwicklung des  $\mathbf{B}$ -Matrixelements mit

$$(2.115) = \mathbf{S}_{12}^{(0)} \mathbf{Q}^{(0)} \mathbf{F}_{12}^{(0)} \mathbf{Q}^{(0)} \mathbf{S}_{12}^{(0)} + c^{-2} \left[ \mathbf{S}_{12}^{(2)} \mathbf{Q}^{(0)} \mathbf{F}_{12}^{(0)} \mathbf{Q}^{(0)} \mathbf{S}_{12}^{(0)} + \mathbf{S}_{12}^{(0)} \mathbf{Q}^{(0)} \mathbf{F}_{12}^{(2)} \mathbf{Q}^{(0)} \mathbf{S}_{12}^{(0)} + \mathbf{S}_{12}^{(0)} \mathbf{Q}^{(0)} \mathbf{F}_{12}^{(0)} \mathbf{Q}^{(0)} \mathbf{S}_{12}^{(2)} \right] + \mathcal{O}(c^{-4}) , \quad (2.118)$$

liefert in nullter Ordnung

$$B_{xy}^{vw,(0)} = \left\langle \Phi_x^{L,(0)} , \Phi_y^{L,(0)} \left| f_{12} \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL},(0),\dagger} \mathbf{F}_{12}^{\text{NR}} \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL},(0)} f_{12} \right| \Phi_v^{L,(0)} , \Phi_w^{L,(0)} \right\rangle , \quad (2.119)$$

mit dem nichtrelativistischen Zweielektronen-Fock-Operator

$$\mathbf{F}_{12}^{\text{NR}} = \mathbf{T}_{12}^{\text{NR}} + \mathbf{V}_{12} + \mathbf{J}_{12}^{\text{LL}} - \mathbf{K}_{12}^{\text{LL}} . \quad (2.120)$$

Analog gilt für den Kern der  $X$ -Matrix

$$\mathbf{M}_{12}^\dagger \mathbf{M}_{12} \tilde{\mathbf{Q}}_{12}^\dagger \mathbf{M}_{12}^\dagger \mathbf{M}_{12} \tilde{\mathbf{Q}}_{12} \mathbf{M}_{12}^\dagger \mathbf{M}_{12} = \tilde{\mathbf{S}}_{12} \tilde{\mathbf{Q}}_{12}^\dagger \tilde{\mathbf{S}}_{12} \tilde{\mathbf{Q}}_{12} \tilde{\mathbf{S}}_{12} , \quad (2.121)$$

in nullter Ordnung

$$X_{xy}^{vw,(0)} = \left\langle \Phi_x^{L,(0)} , \Phi_y^{L,(0)} \left| f_{12} \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL},(0),\dagger} \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL},(0)} f_{12} \right| \Phi_v^{L,(0)} , \Phi_w^{L,(0)} \right\rangle . \quad (2.122)$$

Der obig gewählte F12-Ansatz liefert demnach bei der DPT-Entwicklung in nullter Ordnung alle aus der nichtrelativistischen Theorie bekannten Beiträge und ist somit für die störungstheoretische Berechnung explizit korrelierter, relativistischer Korrekturen geeignet.

### Erste Ordnung

Die Herleitung der Beiträge erster Ordnung ist äußerst aufwendig und wurde mit Hilfe des Programmpakets Mathematica<sup>[57]</sup> durchgeführt (s. Anhang C). An dieser Stelle sollen lediglich die Ergebnisse diskutiert werden. Die Gleichungen (2.123), (2.124) und (2.125) zeigen die Matrixelemente erster Ordnung.

$$\begin{aligned}
 V_{ij}^{xy,(2)} = & \frac{1}{4} \left[ \langle \Phi_i^{L,(0)}, \Phi_j^{L,(0)} | \frac{1}{r_{12}} \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL,(0)}} (p_1^2 + p_2^2) f_{12} | \Phi_x^{L,(0)}, \Phi_y^{L,(0)} \rangle \right. \\
 & + \langle \Phi_i^{L,(0)}, \Phi_j^{L,(0)} | \left( \vec{\sigma}_1 \vec{p}_1 \frac{1}{r_{12}} \vec{\sigma}_1 \vec{p}_1 \right) \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL,(0)}} f_{12} | \Phi_x^{L,(0)}, \Phi_y^{L,(0)} \rangle \\
 & \left. + \langle \Phi_i^{L,(0)}, \Phi_j^{L,(0)} | \left( \vec{\sigma}_2 \vec{p}_2 \frac{1}{r_{12}} \vec{\sigma}_2 \vec{p}_2 \right) \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL,(0)}} f_{12} | \Phi_x^{L,(0)}, \Phi_y^{L,(0)} \rangle \right], \quad (2.123)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_{xy}^{vw,(2)} = & \langle \Phi_x^{L,(0)}, \Phi_y^{L,(0)} | f_{12} \left( \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL,(0),\dagger}} \left[ \mathbf{J}_1^{\text{SS}} + \mathbf{J}_2^{\text{SS}} \right] \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL,(0)}} \right. \\
 & - \frac{1}{2} \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL,(0),\dagger}} \left[ \mathbf{K}_1^{\text{LS}} (\vec{\sigma}_1 \vec{p}_1) + \mathbf{K}_2^{\text{LS}} (\vec{\sigma}_2 \vec{p}_2) + (\vec{\sigma}_1 \vec{p}_1) \mathbf{K}_1^{\text{SL}} + (\vec{\sigma}_2 \vec{p}_2) \mathbf{K}_2^{\text{SL}} \right] \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL,(0)}} \\
 & + \frac{1}{4} \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL,(0),\dagger}} \left[ (\vec{\sigma}_1 \vec{p}_1) \left[ \mathbf{F}_{12}^{\text{NR}} + \mathbf{K}_1^{\text{LL}} \right] (\vec{\sigma}_1 \vec{p}_1) + (\vec{\sigma}_2 \vec{p}_2) \left[ \mathbf{F}_{12}^{\text{NR}} + \mathbf{K}_2^{\text{LL}} \right] (\vec{\sigma}_2 \vec{p}_2) \right] \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL,(0)}} \\
 & + \frac{1}{4} \left[ (p_1^2 + p_2^2) \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL,(0),\dagger}} \mathbf{F}_{12}^{\text{NR}} \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL,(0)}} + \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL,(0),\dagger}} \mathbf{F}_{12}^{\text{NR}} \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL,(0)}} (p_1^2 + p_2^2) \right] \\
 & \left. - \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL,(0),\dagger}} T_1 T_2 \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL,(0)}} \right) f_{12} | \Phi_v^{L,(0)}, \Phi_w^{L,(0)} \rangle, \quad (2.124)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 X_{xy}^{vw,(2)} = & \frac{1}{4} \left\{ \langle \Phi_x^{L,(0)}, \Phi_y^{L,(0)} | \left( f_{12} \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL,(0),\dagger}} (p_1^2 + p_2^2) \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL,(0)}} f_{12} \right. \right. \\
 & + f_{12} (p_1^2 + p_2^2) \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL,(0),\dagger}} \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL,(0)}} f_{12} \\
 & \left. \left. + f_{12} \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL,(0),\dagger}} \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL,(0)}} (p_1^2 + p_2^2) f_{12} \right) | \Phi_v^{L,(0)}, \Phi_w^{L,(0)} \rangle \right\}. \quad (2.125)
 \end{aligned}$$

Unabhängig von der Wahl des Projektionsoperators sind diese Integrale analytisch nur sehr aufwendig zu berechnen. Dies liegt zum einen daran, dass sämtliche aus der nichtrelativistischen Theorie bekannten Näherungsansätze zur Berechnung der F12-Matrixelemente versagen. Der Kern der  $\mathbf{B}$ -Matrix wird dabei durch Einführung

## 2. Direkte Relativistische Störungstheorie

von Kommutatoren der Art

$$\begin{aligned}
 f_{12} \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL},(0)} \mathbf{F}_{12}^{\text{NR}} \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL},(0)} f_{12} = & \frac{1}{2} \left( f_{12} \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL},(0)} \left[ \mathbf{F}_{12}^{\text{NR}}, \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL},(0)} f_{12} \right] \right. \\
 & + \left[ f_{12} \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL},(0)}, \mathbf{F}_{12}^{\text{NR}} \right] \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL},(0)} f_{12} \\
 & + f_{12} \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL},(0)} f_{12} \mathbf{F}_{12}^{\text{NR}} \\
 & \left. + \mathbf{F}_{12}^{\text{NR}} f_{12} \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL},(0)} f_{12} \right), \tag{2.126}
 \end{aligned}$$

deutlich vereinfacht<sup>[58]</sup>. Dabei reduziert sich die Komplexität der Kommutatorterme signifikant, da aufgrund der Lokalität von  $\mathbf{V}$  als auch von  $\mathbf{J}$  beide Potentiale sowohl mit dem Projektionsoperator als auch mit Korrelationsfaktor vertauschen und somit die entsprechenden Kommutatorbeiträge verschwinden. Darüber hinaus wirken die Fock-Operatoren in den beiden letzten Beiträgen direkt auf ihre Eigenfunktionen, die HF-Orbitale, und können im Rahmen des verallgemeinerten Brillouin-Theorems direkt ausgewertet werden. Diese Näherungen brechen bei den entsprechenden explizit-korrelierten DPT2-Beiträgen

$$f_{12} \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL},(0)} (\vec{\sigma}_1 \vec{p}_1) \mathbf{F}_{12}^{\text{NR}} (\vec{\sigma}_1 \vec{p}_1) \mathbf{Q}_{12}^{\text{LLLL},(0)} f_{12}, \tag{2.127}$$

zusammen, da sich weder die Kommutatorterme in hilfreicher Form vereinfachen lassen

$$[\vec{p}_1, \mathbf{J}_{12}^{\text{LL}}] \neq 0 \neq [\vec{p}_1, \mathbf{V}_{12}], \tag{2.128}$$

noch der Fock-Operator direkt auf die Orbitale wirkt. Letzteres lässt sich lediglich durch Einführung weiterer, nichtverschwindender Kommutatoren des Types  $[\vec{p}_1, \mathbf{F}_{12}^{\text{NR}}]$  erreichen. Darüber hinaus führt die genauere Auswertung von (2.123), (2.124) und (2.125) im Wesentlichen zu Integralen, bei denen zwischen den Impulsoperatoren (bzw. Operatoren der kinetischen Energie) und den Orbitalen der Korrelationsfaktor auftritt. Bei konventioneller MP2-Theorie konnten die Impulsoperatoren unter Ausnutzen ihrer Hermitezität direkt auf die Wellenfunktionen wirksam werden. Dies ist nun im Rahmen der F12-Theorie nicht mehr möglich, da auch in den Fällen, in denen die Impulsoperatoren rechts und links jeweils auf Orbitale und einen Projektionsoperator wirken, der Einheitsbeitrag des Projektors ausgewertet werden muss. Diese Terme müssen, wie bereits von Bischoff<sup>[58]</sup> gezeigt, mit hoher Genauigkeit ausgewertet werden, weil der Einsatz einer doppelten RI-Näherung die Basissatz-

konvergenz dieser Beiträge nicht verbessern würde. Die Vielzahl neuer, analytisch auszuwertender Integrale lässt sich somit nicht *effizient* in das Programmpaket TURBOMOLE implementieren. Der im Rahmen von HF- und konventionell korrelierter Methoden verwendete Ansatz, der auf der Nutzung einer bestehenden Gradientenstruktur mit veränderten Integralen beruht, kann in diesem Fall nicht auf die F12-Theorie übertragen werden. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit auf eine Implementierung der explizit korrelierten Variante der direkten, relativistischen Störungstheorie verzichtet.





## 3. Theorie der exakten Entkopplung

Im folgenden Kapitel werden die zur Implementierung der X2C-Methode notwendigen Arbeitsgleichungen vorgestellt. Dies umfasst neben einer Herleitung des X2C-Operators ausgehend von der vierkomponentigen Dirac-Gleichung auch die Grundidee der effizienten Implementierung von Peng *et al.*<sup>[59]</sup> sowie die erste analytische Kernableitung der X2C-Energie.

### 3.1. Effiziente Entkopplung des Dirac-Operators

Trotz der hohen Genauigkeit vierkomponentiger Methoden verhindern die deutlich gesteigerten Rechenzeiten und die aufgrund der positronischen Zustände auftretenden Schwierigkeiten (z. B. Brown-Ravenhall-Problem) oftmals die Anwendung dieser Verfahren im Rahmen chemisch relevanter Fragestellungen. Neben den bekannten ECP-Methoden werden daher oftmals effiziente quasirelativistische Verfahren mit rein elektronischen Operatoren verwendet, die durch Entkopplungstransformationen aus den vierkomponentigen Energieoperatoren erhalten werden. Dazu zählt beispielsweise die Douglas-Kroll-Hess-Methode (DKH)<sup>[60–72]</sup>, die basierend auf der Foldy-Wouthuysen-Transformation<sup>[34]</sup> die Blockdiagonalität des Dirac-Operators durch eine Sequenz unitärer Transformationen erreicht. Weitere artverwandte Methoden sind der ZORA-Ansatz<sup>[73–78]</sup> (engl.: *zeroth-order regular approximation*) oder die iterative Konstruktion des exakt entkoppelten Dirac-Operators nach Barysz, Sadlej und Snijders (BSS)<sup>[79–86]</sup>. Die effizienteste Möglichkeit der exakten Entkopplung wird als X2C-Methode bezeichnet und basiert auf dem von Dyllal entwickelten NESC-Verfahren (engl.: *normalized elimination of the small component*)<sup>[87–91]</sup>, bei dem lediglich ein einziger Transformationsschritt benötigt wird. Im Folgenden soll lediglich die theoretische Grundlage der im TURBOMOLE implementierten X2C-Methode vorgestellt werden. Dabei wird auf die Diskussion technischer Aspekte wie der Ausnutzung der Punktgruppensymmetrie oder verschiedene Varianten einer effizienten lokalen Näherung (DLU) an dieser Stelle verzichtet, da diese

### 3. Theorie der exakten Entkopplung

Beiträge nicht im Rahmen dieser Arbeit, sondern ausschließlich von den Kooperationspartnern F. Weigend, D. Peng und M. Reiher geleistet wurden. Details dazu finden sich in der Veröffentlichung von Peng *et al.*<sup>[59]</sup>.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in diesem Kapitel vierkomponentige Matrizen mit  $\mathbb{M}$ , zweikomponentige mit  $\mathbf{M}$  und einkomponentige mit  $M$  gekennzeichnet. Der Ausgangspunkt der Herleitung einer exakt entkoppelten Theorie ist die Dirac-Gleichung in einer kinetisch balancierten Basis

$$\mathbb{D}\mathbb{C} = \mathbb{S}\mathbb{C}\mathbb{E} . \quad (3.1)$$

Dabei lauten der modifizierte Dirac-Operator  $\mathbb{D}$  und die Überlappungsmatrix  $\mathbb{S}$

$$\mathbb{D} = \begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{T} \\ \mathbf{T} & \frac{1}{4c^2}\mathbf{W} - \mathbf{T} \end{pmatrix} , \quad \mathbb{S} = \begin{pmatrix} \mathbf{S} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2c^2}\mathbf{T} \end{pmatrix} , \quad (3.2)$$

mit

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S & 0 \\ 0 & S \end{pmatrix} , \quad \mathbf{T} = \begin{pmatrix} T & 0 \\ 0 & T \end{pmatrix} , \quad (3.3)$$

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} V & 0 \\ 0 & V \end{pmatrix} , \quad \mathbf{W} = \begin{pmatrix} W^0 + iW^z & W^y + iW^x \\ -W^y + iW^x & W^0 - iW^z \end{pmatrix} . \quad (3.4)$$

$S$ ,  $T$  und  $V$  sind die wohl bekannten Matrizen der nichtrelativistischen Überlappung, kinetischen Energie und des Kern-Elektron-Potentials. Demgegenüber beschreibt das relativistisch modifizierte Kern-Elektron-Potential  $\mathbf{W}$

$$W_{\mu\nu}^0 = \langle \phi_\mu | p_x V p_x + p_y V p_y + p_z V p_z | \phi_\nu \rangle , \quad (3.5)$$

$$W_{\mu\nu}^x = \langle \phi_\mu | p_y V p_z - p_z V p_y | \phi_\nu \rangle , \quad (3.6)$$

$$W_{\mu\nu}^y = \langle \phi_\mu | p_z V p_x - p_x V p_z | \phi_\nu \rangle , \quad (3.7)$$

$$W_{\mu\nu}^z = \langle \phi_\mu | p_x V p_y - p_y V p_x | \phi_\nu \rangle , \quad (3.8)$$

sowohl die skalarrelativistischen ( $W^0$ ) als auch die Spin-Bahn-Anteile ( $W^{x,y,z}$ ) des Dirac-Operators. Die strukturelle Ähnlichkeit zur DPT-Formulierung wird dabei bereits durch die ebenfalls auftretenden Integrale über  $\vec{p} V \vec{p}$  und  $\vec{p} V \times \vec{p}$  deutlich.

### 3.1. Effiziente Entkopplung des Dirac-Operators

Der Dirac-Operator weist eine geblockte Struktur auf

$$\mathbb{D} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_{EE} & \mathbf{D}_{EP} \\ \mathbf{D}_{PE} & \mathbf{D}_{PP} \end{pmatrix}, \quad (3.9)$$

wobei die gemischten Elektron-Positron- bzw. Positron-Elektron-Kopplungsanteile ( $\mathbf{D}_{PE}$ ,  $\mathbf{D}_{EP}$ ) durch eine unitäre Transformation auf die Diagonallöcke rotiert werden können

$$\mathbf{U}_{X2C}^\dagger \mathbb{D} \mathbf{U}_{X2C} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}'_{EE} & 0 \\ 0 & \mathbf{D}'_{PP} \end{pmatrix}. \quad (3.10)$$

Die Transformationsmatrix ist gegeben durch

$$\mathbf{U}_{X2C} = \begin{pmatrix} 1 & -\mathbf{X}^\dagger \\ \mathbf{X} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{R} & 0 \\ 0 & \mathbf{R}' \end{pmatrix}. \quad (3.11)$$

Der obere linke Block der transformierten Dirac-Matrix kann somit in quantenchemischen Methoden als elektronischer Allelektronenoperator eingesetzt werden

$$\mathbf{D}_{X2C} = \mathbf{D}'_{EE}. \quad (3.12)$$

Die Transformationsmatrix setzt sich aus einer Entkopplungsmatrix  $\mathbf{X}$  sowie einer Reorthonormierungsmatrix  $\mathbf{R}$  zusammen. Erstere ist nach der Lösung der Dirac-Gleichung in einer kinetisch balancierten Basis über die Koeffizientenmatrizen der großen und kleinen Komponente der elektronischen Zustände definiert

$$\mathbf{X} = \mathbf{C}_S (\mathbf{C}_L)^{-1}. \quad (3.13)$$

Da die Überlappungsmatrix in Gleichung (3.1) keine Einheitsmatrix ist, muss demnach ein vierkomponentiges komplexes Eigenwertproblem mit Metrik gelöst werden. Die Idee von Peng und Reiher besteht im Wesentlichen darin, dieses Eigenwertproblem durch den Wechsel in eine orthogonale Basis in die Form

$$\mathbb{D}^p \mathbf{C}^p = \mathbb{E} \mathbf{C}^p, \quad (3.14)$$

zu überführen, wodurch der X2C-Schritt aufgrund der effizienteren Lösung von

### 3. Theorie der exakten Entkopplung

(3.14) gegenüber (3.1) deutlich beschleunigt wird. Um eine Einheitsmetrik zu erreichen, wird daher als Basis der Eigenraum  $\mathbf{K}$  von  $\mathbf{T}$  bzw.  $\mathbf{S}$  gewählt. Da  $\mathbf{K}$  im Wesentlichen die Eigenbasis des Impulsoperators ist, werden die entsprechenden Größen mit dem hochgestellten Index  $p$  gekennzeichnet. Durch den Wechsel in die Impulseigenbasis müssen auch die in der Dirac-Matrix enthaltenen Integrale entsprechend transformiert werden, sodass man

$$\mathbb{D}^p = \begin{pmatrix} \mathbf{V}^p & c\mathbf{p} \\ c\mathbf{p} & \mathbf{W}^p - 2c^2 \end{pmatrix}, \quad (3.15)$$

mit

$$\mathbf{V}^p = \mathbf{K}^{p\dagger} \mathbf{V} \mathbf{K}^p, \quad (3.16)$$

$$\mathbf{W}^p = \mathbf{p}^{-1} \mathbf{K}^{p\dagger} \mathbf{W} \mathbf{K}^p \mathbf{p}^{-1}, \quad (3.17)$$

erhält. Die Matrixdarstellung der invertierten Impulsoperatoren ist in der zugehörigen Eigenbasis direkt durch die inversen Impulseigenwerte gegeben. Die Diagonalisierung von  $\mathbb{D}^p$  führt somit auf den zweikomponentigen X2C-Operator

$$\mathbf{D}_{\text{X2C}} = \left( \mathbf{R}^p \mathbf{K}^{-1} \right)^\dagger \left[ \mathbf{V}^p + c\mathbf{p} \mathbf{X}^p + c\mathbf{X}^{p\dagger} \mathbf{p} + \mathbf{X}^{p\dagger} \left( \mathbf{W}^p - 2c^2 \right) \mathbf{X}^p \right] \mathbf{R}^p \mathbf{K}^{-1}, \quad (3.18)$$

mit

$$\mathbf{X}^p = \mathbf{C}_S^p \left( \mathbf{C}_L^p \right)^{-1}, \quad (3.19)$$

und der Reorthonormierungsmatrix

$$\mathbf{R}^p = \left( \mathbf{1}_{2 \times 2} - \mathbf{X}^{p\dagger} \mathbf{X}^p \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.20)$$

Nach der Entkopplung muss der erhaltene Operator reorthonormiert und in die ursprüngliche Basis zurücktransformiert werden, was durch die Multiplikation mit  $\mathbf{R}^p$  bzw.  $\mathbf{K}^{-1}$  geschieht. Durch die Vernachlässigung der Matrizen  $\mathbf{W}^{x,y,z}$  erhält man einen blockdiagonalen Operator mit identischem  $\alpha\alpha$ - und  $\beta\beta$ -Block sowie verschwindenden  $\alpha\beta$ - bzw.  $\beta\alpha$ -Beiträgen. Dies entspricht der in einer einkomponentigen Theorie erhaltenen Spinsymmetrie, die erst unter Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung gebrochen wird. Die X2C-Entkopplung ist im Rahmen der verwendeten Basis prinzipiell exakt. Dennoch führt die Verwendung in quantenchemischen Rechnun-

gen, beispielsweise als Eielektronenanteil des Fock-Operators, zu Transformationsfehlern, da nur das Kern-Elektron- und nicht das vollständige HF-Potential zur Konstruktion der Entkopplungsmatrix verwendet wird. Der Vorteil dieses Ansatzes besteht jedoch darin, dass sich der X2C-Operator während des SCF-Zyklus *nicht* ändert und somit lediglich einmal berechnet werden muss.

## 3.2. Analytische Kerngradienten mit entkoppeltem Dirac-Operator

Die Implementierung der analytischen Kernableitungen im Rahmen der X2C-Theorie folgt im Wesentlichen der Veröffentlichung von Cheng *et al.*<sup>[92]</sup>. Im Folgenden werden die wichtigsten Gleichungen und Schritte der Herleitung der X2C-transformierten Energienableitung vorgestellt. Auf die im vorherigen Abschnitt beschriebene Transformation in die Impuls-Eigenbasis wird dabei verzichtet, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Berechnung des Kerngradienten die, für jede der  $3K$  Kernkoordinaten durchzuführende Entkopplung ist. In dieser nichtorthogonalen Formulierung lautet der zweikomponentige X2C-Operator

$$\mathbf{D}_{\text{X2C}} = \mathbf{R}^\dagger \mathbf{L} \mathbf{R} , \quad (3.21)$$

mit

$$\mathbf{L} = \mathbf{V} + \mathbf{T} \mathbf{X} + \mathbf{X}^\dagger \mathbf{T} + \mathbf{X}^\dagger \left( (4c^2)^{-1} \mathbf{W} - \mathbf{T} \right) \mathbf{X} , \quad (3.22)$$

und

$$\mathbf{R} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} (\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \tilde{\mathbf{S}} \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}) \mathbf{S}^{\frac{1}{2}} , \quad (3.23)$$

$$\tilde{\mathbf{S}} = \mathbf{S} + (2c^2)^{-1} \mathbf{X}^\dagger \mathbf{T} \mathbf{X} . \quad (3.24)$$

$\mathbf{L}$  ist der Energieoperator der einleitend erwähnten NESC-Methode von Dyall. Die Ableitung von  $\mathbf{D}_{\text{X2C}}$  nach einer beliebigen Störung  $\lambda$  erfolgt durch Anwendung der Kettenregel der Differentialrechnung

$$\mathbf{D}_{\text{X2C}}^\lambda = \mathbf{R}^{\dagger, \lambda} \mathbf{L} \mathbf{R} + \mathbf{R}^\dagger \mathbf{L}^\lambda \mathbf{R} + \mathbf{R}^\dagger \mathbf{L} \mathbf{R}^\lambda . \quad (3.25)$$

### 3. Theorie der exakten Entkopplung

Die erste Ableitung des NESC-Operators führt auf Produkte gestörter und ungestörter Integral- und Entkopplungsmatrizen

$$\begin{aligned} \mathbf{L}^\lambda &= \mathbf{V}^\lambda + \mathbf{T}^\lambda \mathbf{X} + \mathbf{T} \mathbf{X}^\lambda + \mathbf{X}^{\dagger, \lambda} \mathbf{T} + \mathbf{X}^\dagger \mathbf{T}^\lambda \\ &\quad + (4c^2)^{-1} \left( \mathbf{X}^{\dagger, \lambda} \mathbf{W} \mathbf{X} + \mathbf{X}^\dagger \mathbf{W}^\lambda \mathbf{X} + \mathbf{X}^\dagger \mathbf{W} \mathbf{X}^\lambda \right) \\ &\quad - \mathbf{X}^{\dagger, \lambda} \mathbf{T} \mathbf{X} - \mathbf{X}^\dagger \mathbf{T}^\lambda \mathbf{X} - \mathbf{X}^\dagger \mathbf{T} \mathbf{X}^\lambda . \end{aligned} \quad (3.26)$$

Die gestörte Entkopplungsmatrix ergibt sich durch beidseitiges Ableiten von Gleichung (3.13) und Beachtung der Produktregel als

$$\mathbf{X}^\lambda = (\mathbf{C}_S^\lambda - \mathbf{X} \mathbf{C}_L^\lambda) (\mathbf{C}_L)^{-1} . \quad (3.27)$$

Zur Berechnung der abgeleiteten Koeffizienten der großen und kleinen Komponente, wird die Antwortgleichung erster Ordnung verwendet

$$(\mathbb{D} - \mathbf{S} \mathbf{E}) \mathbf{C}^\lambda = \left( -\mathbb{D}^\lambda + \mathbf{S}^\lambda \mathbf{E} + \mathbf{S} \mathbf{E}^\lambda \right) \mathbf{C} , \quad (3.28)$$

$$0 = \mathbf{C}^{\dagger, \lambda} \mathbf{S} \mathbf{C} + \mathbf{C}^\dagger \mathbf{S}^\lambda \mathbf{C} + \mathbf{C}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{C}^\lambda . \quad (3.29)$$

$\mathbb{D}^\lambda$  und  $\mathbf{S}^\lambda$  bezeichnet die gestörte Dirac- und Überlappungsmatrix in der Basis der *ungestörten* vierkomponentigen Eigenfunktionen. Aufgrund des Einelektronencharakters der Dirac-Theorie taucht hierbei weder der Coulomb- noch der Austauschoperator auf. Dies führt im Gegensatz zu der nichtrelativistischen CPHF-Theorie, auf ein *ungekoppeltes* Gleichungssystem, wobei man unter Ausnutzung der kanonischen Bedingung

$$E_{pq}^\lambda = E_{pp}^\lambda \delta_{pq} , \quad (3.30)$$

für  $p \neq q$

$$(D_{pq} - S_{pq} E_{pq}) C_{pq}^\lambda = \left( -D_{pq}^\lambda + S_{pq}^\lambda E_{pq} \right) C_{pq} , \quad (3.31)$$

erhält. Die Matrix  $\mathbb{Q}^\lambda$  mit

$$Q_{pq}^\lambda = \frac{D_{pq}^\lambda - S_{pq}^\lambda E_{pq}}{E_{qq} - E_{pp}} \quad \forall p \neq q , \quad (3.32)$$

### 3.2. Analytische Kerngradienten mit entkoppeltem Dirac-Operator

überführt somit durch Orbitalrotationen die ungestörten in die gestörten Koeffizienten

$$\mathbb{C}^\lambda = \mathbb{C}Q^\lambda. \quad (3.33)$$

Entsprechend der numerisch stabilen Formulierung der CPHF-Gleichungen sind die Diagonalelemente der Rotationsmatrix durch die skalierten Überlappungsmatrixelemente gegeben

$$Q_{pp}^\lambda = -\frac{1}{2}S_{pp}^\lambda. \quad (3.34)$$

Abschließend wird die erste Ableitung der Reorthonormierungsmatrix benötigt

$$\mathbf{R}^\lambda = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2},\lambda}(\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}\tilde{\mathbf{S}}\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})\mathbf{S}^{\frac{1}{2}} + \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}\tilde{\mathbf{S}}\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})^\lambda\mathbf{S}^{\frac{1}{2}} + \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}\tilde{\mathbf{S}}\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})\mathbf{S}^{\frac{1}{2},\lambda}. \quad (3.35)$$

Zur Berechnung der unterschiedlichen, abgeleiteten Varianten der Überlappungsmatrizen wird zunächst eine vereinfachte Sylvester-Gleichung<sup>[93]</sup> der Form

$$\mathbf{S}^{\frac{1}{2}}\mathbf{S}^{\frac{1}{2},\lambda} + \mathbf{S}^{\frac{1}{2},\lambda}\mathbf{S}^{\frac{1}{2}} = \mathbf{S}^\lambda, \quad (3.36)$$

durch Transformation in die Eigenbasis von  $\mathbf{S}^{\frac{1}{2}}$  gelöst. Innerhalb dieser Basis  $\mathbf{Y}$  mit den Eigenwerten  $y_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}y_{\mu\mu}$  kann die gestörte Wurzel der Überlappungsmatrix durch

$$(\mathbf{Y}^\dagger\mathbf{S}^{\frac{1}{2},\lambda}\mathbf{Y})_{\mu\nu} = \frac{(\mathbf{Y}^\dagger\mathbf{S}^\lambda\mathbf{Y})_{\mu\nu}}{y_{\mu\mu} + y_{\nu\nu}}, \quad (3.37)$$

berechnet werden. Die entsprechend der Produktregel formulierte Ableitung der Einheit führt auf die abgeleitete, inverse Wurzel

$$\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{S}^{\frac{1}{2}} = \mathbf{1} \rightarrow \mathbf{S}^{-\frac{1}{2},\lambda} = -\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{S}^{\frac{1}{2},\lambda}\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.38)$$





## 4. Implementierung

Im Rahmen dieses Kapitels wird ein kurzer Überblick über die erfolgten Implementierungen gegeben. Dies umfasst sowohl eine Diskussion der notwendigen Ein- und Zweiteilchenintegrale als auch eine Beschreibung der im Rahmen von MP2 verwendeten RI-Näherung. Darüber hinaus wird der Programmablauf im Fall von HF (DSCF) und RI-MP2 (RICC2) detailliert erläutert. Im zweiten Teil werden die wichtigsten Routinen zur Berechnung des X2C-transformierten Kerngradienten vorgestellt. Dabei werden sowohl die Programmstruktur (RDGRAD) als auch die Berechnung der abgeleiteten Einteilchenintegrale diskutiert.

### 4.1. Direkte Störungstheorie

#### 4.1.1. Integrale für die direkte Störungstheorie

Sowohl für die DPT2-HF- als auch für die DPT2-MP2-Korrektur werden Integrale kartesischer Gauß-Funktionen über die Operatoren  $p^2$ ,  $\vec{p} V \vec{p}$  und  $\vec{p}_1 \frac{1}{r_{12}} \vec{p}_1 + \vec{p}_2 \frac{1}{r_{12}} \vec{p}_2$  benötigt. Erstere sind, bis auf einen Faktor 0.5, die wohl bekannten Integrale der kinetischen Energie und daher bereits verfügbar. Die Integrale des zweiten Typs sind aufgrund der skalarrelativistischen DKH-Implementierung ebenfalls vorhanden. Da diese Integrale auch im Rahmen der X2C-Theorie benötigt werden, wird im Folgenden kurz die Grundlage ihre Berechnung erläutert.

Die Auswertung erfolgt zunächst in der kartesischen Atomorbitalbasis (engl.: *cartesian atomic orbital*, CAO). Die verwendeten Gauß-Funktionen des Typs

$$\begin{aligned} |\vec{a}\rangle &= |\alpha, a_x, a_y, a_z, A_x, A_y, A_z\rangle \\ &= (x - A_x)^{a_x} (y - A_y)^{a_y} (z - A_z)^{a_z} \exp\left(-\alpha|\vec{r} - \vec{A}|^2\right), \end{aligned} \quad (4.1)$$

erlauben eine Charakterisierung allein über die drei kartesischen Indizes sowie den Exponenten. Die Wirkung des Impulsoperators, der im Wesentlichen der Ableitungsoperator ist, führt zu zwei neuen Gauß-Funktionen mit einem erhöhten bzw.

#### 4. Implementierung

erniedrigten Index

$$\frac{d}{dx} |\vec{a}\rangle = a_x |\vec{a} - \vec{1}_x\rangle - 2\alpha |\vec{a} + \vec{1}_x\rangle . \quad (4.2)$$

wobei  $\vec{1}_x$  einem Einheitsvektor in  $x$ -Richtung entspricht. Diese Eigenschaft erlaubt die Entwicklung der benötigten  $\vec{p} V \vec{p}$ -Integrale in die bereits bekannten  $V$ -Integrale, wobei ein symmetrischer  $xx$ - bzw.  $yy$ - und  $zz$ -Beitrag auftritt.

$$\begin{aligned} \langle \vec{a} | p_x V p_x | \vec{b} \rangle &= a_x b_x \langle \vec{a} - \vec{1}_x | V | \vec{b} - \vec{1}_x \rangle - 2\alpha b_x \langle \vec{a} + \vec{1}_x | V | \vec{b} - \vec{1}_x \rangle \\ &\quad - 2\beta a_x \langle \vec{a} - \vec{1}_x | V | \vec{b} + \vec{1}_x \rangle + 4\alpha\beta \langle \vec{a} + \vec{1}_x | V | \vec{b} + \vec{1}_x \rangle . \end{aligned} \quad (4.3)$$

Die  $V$ -Integrale werden wie fast alle Einteilchenintegrale in TURBOMOLE numerisch durch eine Gauß-Rys-Quadratur<sup>[94]</sup> berechnet. Die Konstruktion der Zweielektronenintegrale erfolgt analog durch eine Linearkombination der konventionellen  $1/r_{12}$ -Integrale

$$\begin{aligned} \langle \vec{a}\vec{b} | p_{1x} \frac{1}{r_{12}} p_{1x} | \vec{c}\vec{d} \rangle &= a_x c_x \langle (\vec{a} - \vec{1}_x) \vec{b} | \frac{1}{r_{12}} | (\vec{c} - \vec{1}_x) \vec{d} \rangle \\ &\quad - 2\alpha c_x \langle (\vec{a} + \vec{1}_x) \vec{b} | \frac{1}{r_{12}} | (\vec{c} - \vec{1}_x) \vec{d} \rangle \\ &\quad - 2\gamma a_x \langle (\vec{a} - \vec{1}_x) \vec{b} | \frac{1}{r_{12}} | (\vec{c} + \vec{1}_x) \vec{d} \rangle \\ &\quad + 4\alpha\gamma \langle (\vec{a} + \vec{1}_x) \vec{b} | \frac{1}{r_{12}} | (\vec{c} + \vec{1}_x) \vec{d} \rangle . \end{aligned} \quad (4.4)$$

Die Grundintegrale mit erhöhten bzw. erniedrigten kartesischen Indizes werden bereits für die Berechnung der zweiten analytischen Kernableitungen benötigt. In den entsprechenden Routinen werden die Zweielektronenintegrale durch ein Obara-Saika-Schema mittels horizontaler und vertikaler Rekursionsbeziehungen berechnet<sup>[95,96]</sup>. Im Rahmen der DPT-Berechnung, werden die so erhaltenen Integrale sortiert und anschließend linear kombiniert. Alle implementierten Integrale wurden unter Verwendung des Programmpakets Mathematica mittels numerischer Integration verifiziert.

#### 4.1.2. Die RI-Näherung

Da innerhalb des Moduls RICC2 eine RI-Näherung (engl.: *Resolution-of-the-Identity*) zur beschleunigten Berechnung der Vierindex-Zweielektronenintegrale des nicht-

separierbaren Beitrags verwendet wird, müssen die Gleichungen des DPT2-MP2-Beitrags entsprechend umformuliert werden. Die Hermitizität der Impulsoperatoren erlaubt die Wirkung sowohl auf die Ket- als auch die Bra-Funktionen im Sinne einer partiellen Integration

$$\langle \phi_\mu \phi_\nu | \vec{p}_1 \frac{1}{r_{12}} \vec{p}_1 | \phi_\kappa \phi_\tau \rangle = \langle (\vec{p}_1 \phi_\mu) \phi_\nu | \frac{1}{r_{12}} | (\vec{p}_1 \phi_\kappa) \phi_\tau \rangle , \quad (4.5)$$

was eine nichtrobuste Näherungsformel nahelegt, bei der immer dasjenige Paar von Funktionen in eine Auxiliärbasis  $\phi_P$  entwickelt wird, auf das die Impulsoperatoren *nicht* wirken

$$\rho_{\nu\tau}(\vec{r}) = \phi_\nu^*(\vec{r}) \phi_\tau(\vec{r}) \approx \widetilde{\rho}_{\nu\tau}(\vec{r}) = \sum_P c_{\nu\tau}^P \phi_P(\vec{r}) . \quad (4.6)$$

Da sich das DPT2-Integral durch das Umwälzen der Impulsoperatoren auf das konventionelle  $1/r_{12}$ -Integral zurückführen lässt, wird zur Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten  $c_{\nu\tau}^P$  das bereits im Rahmen der RI-MP2-Energie und des RI-MP2-Gradienten verwendete Coulomb-Kriterium  $C[\rho_{\nu\tau}, \widetilde{\rho}_{\nu\tau}]$

$$\Delta_{\nu\tau}(\vec{r}) = \rho_{\nu\tau}(\vec{r}) - \widetilde{\rho}_{\nu\tau}(\vec{r}) , \quad (4.7)$$

$$C[\rho_{\nu\tau}, \widetilde{\rho}_{\nu\tau}] = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \Delta_{\nu\tau}(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \Delta_{\nu\tau}(\vec{r}_2) , \quad (4.8)$$

minimiert. Die optimierten Koeffizienten sind gegeben durch

$$c_{\nu\tau}^P = \sum_Q \langle \phi_\nu(1) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_\tau(1) \phi_Q(2) \rangle (\xi^{-1})_{PQ} \quad \text{mit} \quad \xi_{pq} = \langle \phi_P(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_Q(1) \rangle . \quad (4.9)$$

Der gesamte nichtseparierbare Beitrag der korrelierten DPT2-Korrektur lässt sich somit unter Verwendung der RI-Näherung ausschließlich durch Dreiindexintermediate darstellen

$$\sum_{pqrs} \Gamma_{pq}^{\text{NS},rs,(0)} g_{pq}^{rs,(2)} = 2 \sum_{\mu\nu P} \Delta_{\mu\nu}^P \langle (\vec{p}_1 \phi_\mu(1)) \phi_P(2) | \frac{1}{r_{12}} | (\vec{p}_1 \phi_\nu(1)) \rangle . \quad (4.10)$$

Die Ununterscheidbarkeit der Elektronen führt, da die Impulsoperatoren beider Elektronen auftauchen, zu einem zusätzlichen Faktor zwei. Auf die genaue Struktur der Dreiindexdichtematrix  $\Delta_{\mu\nu}^P$  soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden, da diese identisch mit der aus der Berechnung des konventionellen RI-MP2-Gradienten

## 4. Implementierung

ist und der Literatur entnommen werden kann<sup>[97]</sup>. Die notwendigen Dreiindexintegrale werden entsprechend Gleichung (4.4) berechnet, wobei die in diesem Fall nicht benötigte vierte Basisfunktion  $\vec{d}$  durch eine  $s$ -Funktion mit Exponent 0.0 ersetzt wird.

### 4.1.3. Programmstruktur

Im Folgenden wird der Programmablauf bei der Berechnung der DPT2-Korrektur auf HF- und RI-MP2-Niveau kurz erläutert. Die Abbildungen 4.1 und 4.2 geben einen Überblick über alle veränderten bzw. neu erstellten Routinen.

Auch wenn sich der DPT2-Beitrag auf eine zur Berechnung der analytischen Kerngradienten analoge Form bringen lässt, sind im Falle von HF alle notwendigen Größen bereits nach einem konvergierten SCF-Zyklus vorhanden, sodass die Implementierung direkt in das Modul DSCF erfolgte (Keyword `$dpt`). Dabei wird zunächst die Teilchenzahldichtematrix in der kartesischen (CAO) bzw. symmetrieadaptierten Atomorbitalbasis (engl.: *symmetry adapted atomic orbital*, SAO) gemäß Gleichung (2.60) sowie die energiegewichteten Dichtematrix entsprechend Gleichung (2.65) aus den konvergierten MO-Koeffizienten berechnet (`mkdmat.f`, `densao.f`, `demat.f`). Anschließend erfolgt die Berechnung der Integrale der kinetischen Energie und des relativistischen Einteilchenpotentials nach Gleichung (4.3) und die Transformation der Integralmatrizen aus der CAO- in die SAO-Basis (`symoneint.f`, `contr.f`). Für die Berechnung der DPT2-Zweielektronenintegrale (Gleichung (4.4)) wird die bereits vorhandene Treiber-Routine `shloop.f` verwendet. Die neu erstellte Routine `shellsdpt.f` fordert für das aktuelle Quadrupel an Basisfunktionen die abgeleiteten Zweielektronenintegrale an (`hasra.f`) und bildet die entsprechenden Linearkombination (`formpgp.f`). Wie bei den konventionellen Integralen wird in `shloop.f` durch Kontraktion zweier Indizes des Quadrupels mit der Teilchenzahldichtematrix (in CAO-Basis) ein Zweiindexintermediat erstellt, das anschließend durch `symcar.f` in die SAO-Basis transformiert wird. Abschließend wird der gesamte Korrekturbeitrag durch Kontraktion der Einteilchenintegrale sowie des Zweiindexintermediates mit der Teilchenzahldichtematrix und der energiegewichteten Dichtematrix in SAO-Basis erhalten (`dpthf.f`, `dptprt.f`, `esumcl.f`).

Da für die Bestimmung der korrelierten DPT2-Korrektur die Lösung der Z-Vektor-Gleichung notwendig ist, erfolgte die Implementierung in das Modul RICC2, das die gesamte Infrastruktur zur analytischen Berechnung des RI-genäherten Kerngradienten zur Verfügung stellt (Keyword `$dpt` und `$ricc2-Option geoopt model=mp2`).

Alle notwendigen Größen liegen in der Routine `cc_grad.f` vor. Dabei werden die notwendigen DPT2-Dreiindexintegrale aus Gleichung (4.10) in der Routine `lp3dpt.f` berechnet, die die oben erwähnten Routinen `hasra.f` und `formpgp.f` nutzt. Die Kontraktion mit der Dreiindexdichtematrix erfolgt direkt nach Berechnung des Integrals (*on-the-fly*) in `dpt3cc.f`. Der separierbare Beitrag wird aus den nicht genäherten Zweielektronenintegralen in `cc_twogrd.f` analog unter Verwendung von `shellsdpt.f` konstruiert. Abschließend erfolgt die Berechnung und Kontraktion der Einteilchenintegrale mit der effektiven MP2-Dichtematrix (`cc_onegrd.f`) sowie die Ausgabe der Endergebnisse (`cc_fop.f`).

## 4.2. X2C-Theorie

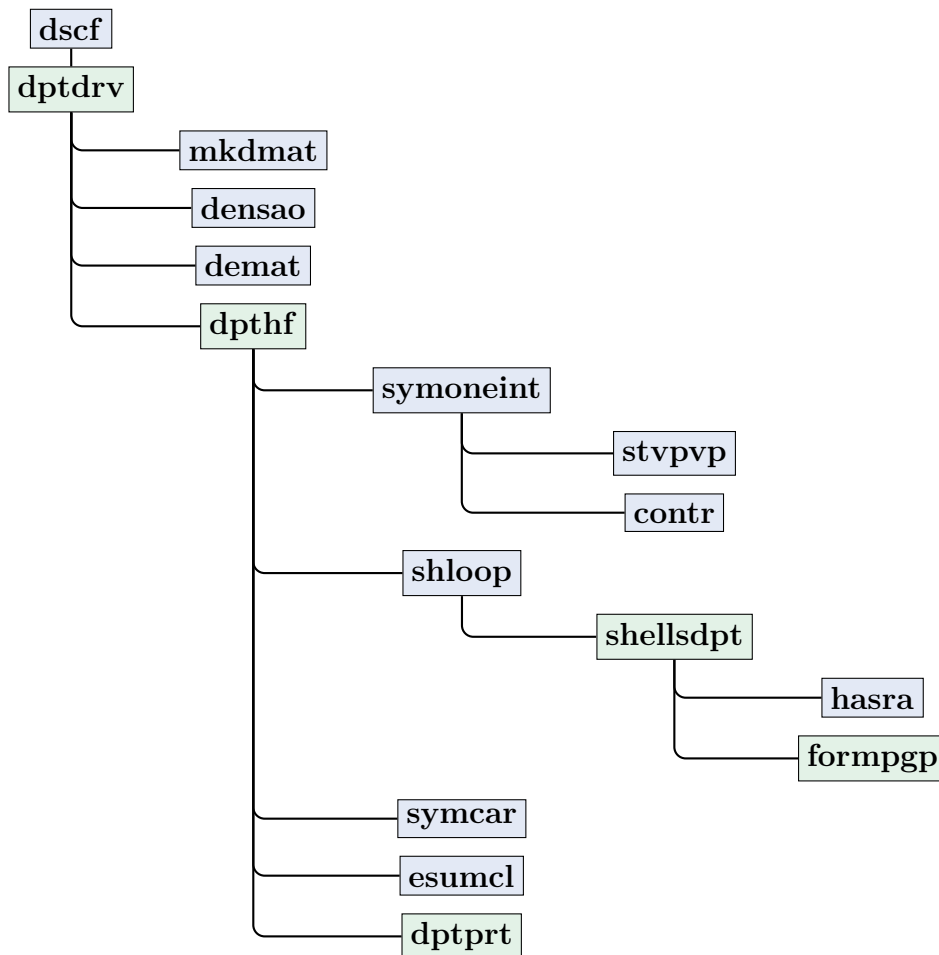
Im folgenden Abschnitt wird ein Überblick über die erfolgte Implementierung des X2C-Gradienten gegeben. Dies umfasst sowohl eine Beschreibung der Integralberechnung als auch eine Diskussion der wichtigsten Routinen und Schritte innerhalb des Programmablaufs.

### 4.2.1. Integrale für die X2C-Theorie

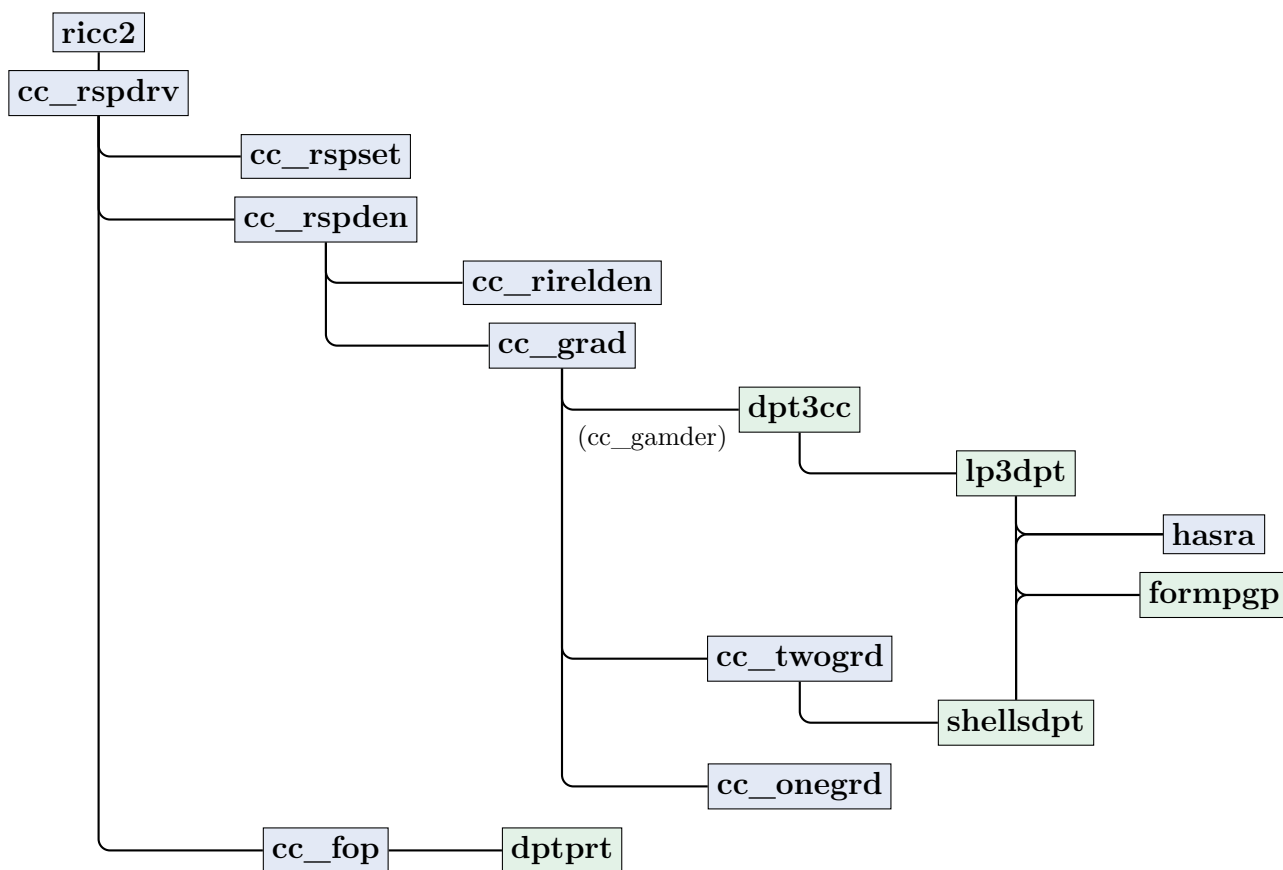
Die symmetrischen Matrixelemente  $W_{\mu\nu}^0$ , die bereits für die DPT2-Implementierung benötigt wurden, berechnen sich entsprechend der in Abschnitt 4.1.1 vorgestellten Gleichungen. Die antisymmetrischen Anteile des Potentials, d. h. die Matrixelemente  $W_{\mu\nu}^{x,y,z}$ , beinhalten Operatoren der Art  $p_x V p_y$  und werden analog dazu durch Erhöhung und Erniedrigung der kartesischen Indizes innerhalb des zugehörigen  $V$ -Integrals konstruiert. Dabei müssen jedoch im Gegensatz zum symmetrischen  $p_x V p_x$ -Integral unterschiedliche Indizes modifiziert werden

$$\begin{aligned} \langle \vec{a} | p_x V p_y | \vec{b} \rangle &= a_x b_y \langle \vec{a} - \vec{1}_x | V | \vec{b} - \vec{1}_y \rangle - 2\alpha b_y \langle \vec{a} + \vec{1}_x | V | \vec{b} - \vec{1}_y \rangle \\ &\quad - 2\beta a_x \langle \vec{a} - \vec{1}_x | V | \vec{b} + \vec{1}_y \rangle + 4\alpha\beta \langle \vec{a} + \vec{1}_x | V | \vec{b} + \vec{1}_y \rangle . \end{aligned} \quad (4.11)$$

Für die Berechnung des analytischen X2C-Kerngradienten werden die gestörten Integrale aus Gleichung (3.26) benötigt. Die Ableitungen des Überlappungsintegrals, des Integrals der kinetischen Energie sowie des Kern-Elektron-Potentials sind hinreichend bekannt und sollen hier nicht näher betrachtet werden. Die nach den unterschiedlichen Kernkoordinaten abgeleiteten Integrale des relativistischen Potentials  $\mathbf{W}$  können analog zu den entsprechenden  $\mathbf{V}$ -Matrixelementen aufgrund der



**Abbildung 4.1.:** Hierarchische Darstellung der verwendeten Routinen zur Berechnung der DPT2-Korrektur auf Hartree-Fock-Niveau. Verwendete und modifizierte Routinen sind in blau, komplett neu erstellte Routinen in grün gekennzeichnet.



**Abbildung 4.2.:** Hierarchische Darstellung der verwendeten Routinen zur Berechnung der DPT2-Korrektur auf RI-MP2-Niveau. Verwendete und modifizierte Routinen sind in blau, komplett neu erstellte Routinen in grün gekennzeichnet.

#### 4. Implementierung

Kernzentrierung der verwendeten Basisfunktionen in Ableitungen nach Elektronenkoordinaten überführt werden.

$$\frac{\partial}{\partial A_x} |\vec{a}\rangle = -\frac{\partial}{\partial x} |\vec{a}\rangle . \quad (4.12)$$

Darüber hinaus hängt jede Basisfunktion nur von einem Satz an Kernkoordinaten ab, sodass sich der entsprechende Ableitungsbeitrag wie folgt ergibt

$$\begin{aligned} \frac{d}{dC_x} \langle \vec{a} | (\vec{p} V \vec{p}) | \vec{b} \rangle &= \delta_{CA} \left( 2\alpha \langle \vec{a} + \vec{1}_x | (\vec{p} V \vec{p}) | \vec{b} \rangle - a_x \langle \vec{a} - \vec{1}_x | (\vec{p} V \vec{p}) | \vec{b} \rangle \right) \\ &+ \delta_{CB} \left( 2\beta \langle \vec{a} | (\vec{p} V \vec{p}) | \vec{b} + \vec{1}_x \rangle - b_x \langle \vec{a} | (\vec{p} V \vec{p}) | \vec{b} - \vec{1}_x \rangle \right) \\ &+ \langle \vec{a} | \frac{d}{dC_x} (\vec{p} V \vec{p}) | \vec{b} \rangle . \end{aligned} \quad (4.13)$$

Dieser Ausdruck führt durch die Wirkung der verschiedenen Impuls- bzw. Ableitungsoperatoren auf die Basisfunktionen zu Grundintegralen mit Kombinationen einfach und zweifach erhöhten bzw. erniedrigten kartesischen Indizes

$$\begin{aligned} \langle \vec{a} + \vec{1}_x | p_x V p_x | \vec{b} \rangle &= 8\alpha^2\beta \langle \vec{a} + \vec{2}_x | V | \vec{b} + \vec{1}_x \rangle \\ &- 4\alpha\beta(2a_x + 1) \langle \vec{a} | V | \vec{b} + \vec{1}_x \rangle \\ &+ 2\beta a_x(a_x - 1) \langle \vec{a} - \vec{2}_x | V | \vec{b} + \vec{1}_x \rangle \\ &- 4\alpha^2 b_x \langle \vec{a} + \vec{2}_x | V | \vec{b} - \vec{1}_x \rangle \\ &+ 2\alpha b_x(2a_x + 1) \langle \vec{a} | V | \vec{b} - \vec{1}_x \rangle \\ &- a_x(a_x - 1)b_x \langle \vec{a} - \vec{2}_x | V | \vec{b} - \vec{1}_x \rangle . \end{aligned} \quad (4.14)$$

Die Berechnung aller anderer kartesischer Kombinationen erfolgt vollständig analog. Auch in diesem Fall wurden alle implementierten Matrixelemente mittels numerischer Integration überprüft.

#### 4.2.2. Programmstruktur

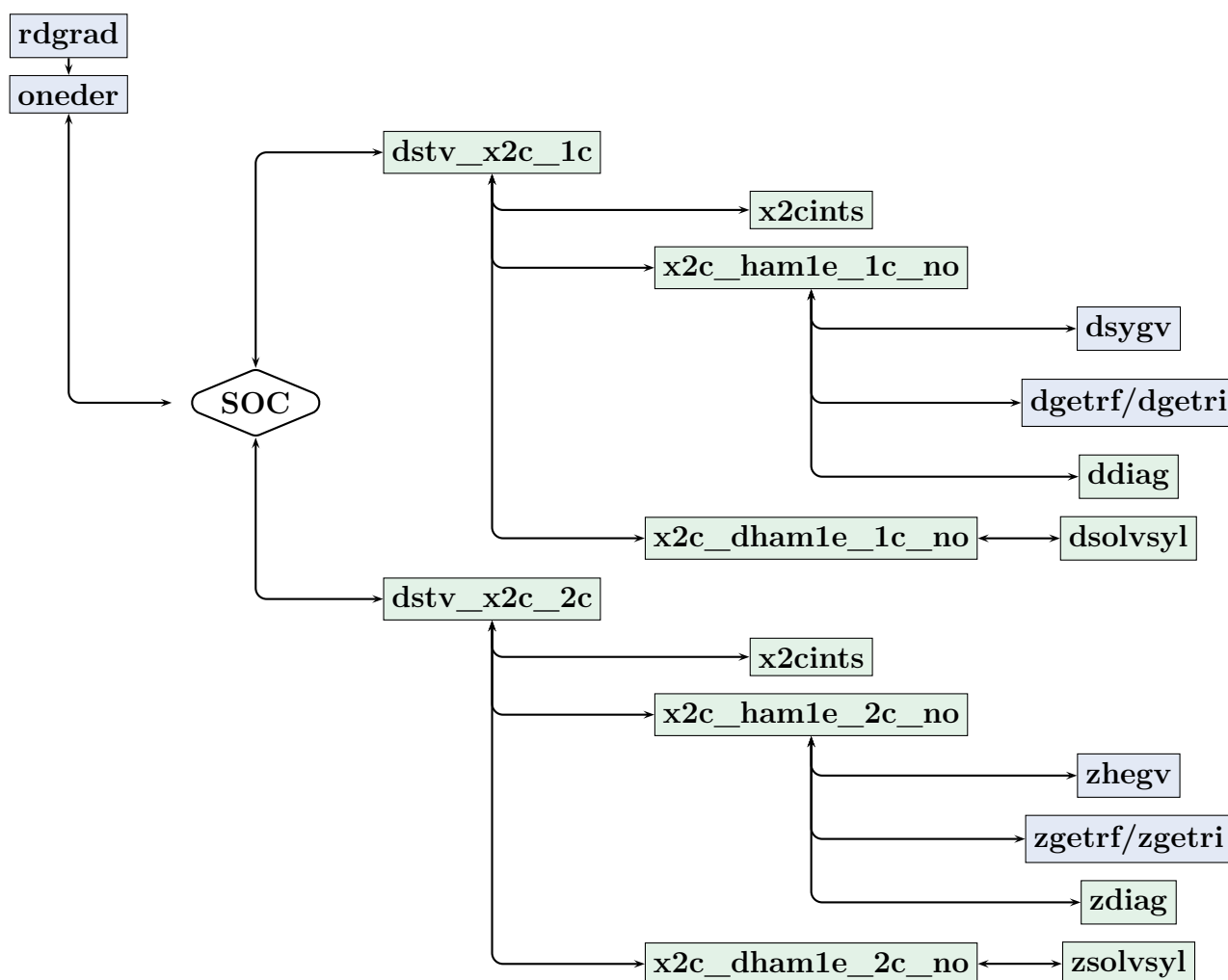
Entsprechend den nichtrelativistischen und Rumpfpotential-basierten ein- und zweikomponentigen ersten analytischen Kernableitungen der HF- und DFT-Energie erfolgte die Implementierung der X2C-transformierten Gradienten in das Modul RD-GRAD. Da die X2C-Entkopplung lediglich den Einelektronenanteil betrifft, kann die Struktur zur Berechnung der abgeleiteten RI-genäherten Zweielektronenbeiträ-



ge unangetastet bleiben. Abbildung 4.3 gibt einen schematischen Überblick über die Programmstruktur und die wichtigsten im Rahmen dieser Arbeit neu erstellten, modifizierten und verwendeten Routinen.

Nachdem zunächst alle notwendigen Informationen bezüglich der verwendeten Orbital- und Auxiliärbasisätze verarbeitet worden sind, dient die Routine `onedr.f` als Treiberoutine zur Berechnung der abgeleiteten Einelektronenbeiträge. Dies umfasst neben der Evaluation der notwendigen Integrale auch die Berechnung der Einteilchendichtematrix sowie der energiegewichteten Dichtematrix. Im nichtrelativistischen und einkomponentigen X2C- und ECP-Fall ist erstere aus der Summe der  $\alpha\alpha$ - und  $\beta\beta$ -Dichtematrizen gegeben, die ihrerseits direkt aus den MO-Koeffizienten der entsprechenden Orbitale gebildet werden. Da die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung zur Brechung der Spinsymmetrie führt, kommen bei einer zweikomponentigen Rechnung die  $\alpha\beta$ - und  $\beta\alpha$ - sowie die Komplexanteile aller vier Dichtematrizen hinzu. Somit müssen im Rahmen der zweikomponentigen X2C-Theorie (analog zur Verwendung zweikomponentiger ECPs) acht Dichtematrizen mit den entsprechenden Operatorkomponenten kontrahiert werden. Die Treiberoutinen `dstv_x2c_1c.f` bzw. `dstv_x2c_2c.f` sind wie folgt aufgebaut:

Da die gesamte Berechnung des abgeleiteten X2C-Operator in der dekontrahierten, symmetrieadaptierte Atomorbitalbasis erfolgt, werden zunächst die notwendigen CAO-SAO-Transformationsmatrizen für die dekontrahierte Basis bereitgestellt. Daran anschließend erfolgt die Berechnung der benötigten, gestörten und ungestörten Integrale in der Routine `x2cints.f`. Dabei kommt, wie bereits im Abschnitt 4.2.1 beschrieben, ein Algorithmus basierend auf der Gauß-Rys-Quadratur zu numerischen Berechnung der Integrale zum Einsatz. Nach der CAO-SAO-Transformation erfolgt in `x2c_ham1e_1c.f` (`x2c_ham1e_2c.f`) die Entkopplung des ungestörten Dirac-Operators. Dabei werden die Größen nullter Ordnung, d.h. die ungestörte Entkopplungs- und Reorthonormierungsmatrix sowie der nichtabgeleitete NESC-Operator berechnet. Darüber hinaus werden, um im späteren Verlauf des Programms sich wiederholende Diagonalisierungen zu vermeiden, die Eigenbasen z.B. der Matrizen  $\mathbf{S}$  oder  $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}\tilde{\mathbf{S}}\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$  berechnet (`ddiag.f` bzw. `zdiag.f`). Innerhalb der Schleife über alle  $3K$  Kernkoordinaten erfolgt nacheinander jeweils die Konstruktion der gestörten vierkomponentigen (zweikomponentigen) Dirac- und Überlappungsmatrix sowie der Rotationsmatrix für die Berechnung der abgeleiteten MO-Koeffizienten. Die weiteren Schritte verlaufen entsprechend Abschnitt 3.2, wobei zunächst die gestörte Entkopplungsmatrix, dann der gestörte NESC-Operator



**Abbildung 4.3.:** Schematische Darstellung der Berechnung der X2C-Kerngradienten. Das Feld **SOC** (engl.: *Spin-orbit coupling*, Spin-Bahn-Kopplung) bezeichnet hierbei die Unterscheidung zwischen einer ein- oder zweikomponentigen Rechnung. Verwendete (und ggf. modifizierte) Routinen sind in blau, komplett neu erstellte Routinen in grün gekennzeichnet.

und abschließend die gestörte Reorthonormierungsmatrix berechnet wird. Letztere erfordert das Lösen einer reellen bzw. komplexen Sylvester-Gleichung, was in den Routinen `dsolvsyl.f` bzw. `zsolvsyl.f` geschieht. Nach der Konstruktion des abgeleiteten X2C-Operators erfolgt die Rücktransformation in die (dekontrahierte) CAO-Basis und die Kontraktion mit den entsprechenden Anteilen der (komplexen) Einteilchendichtematrix. Zur Sicherung eines möglichst effizienten Programmablaufs werden alle Diagonalisierungen und Matrix-Matrix-Multiplikationen mit den optimierten LAPACK-Routinen (`dsygv.f` und `zhegv.f` bzw. `dgemm.f` und `zgemm.f`) durchgeführt.



# 5. Anwendungen

Im folgenden Kapitel werden die zuvor beschriebenen Methoden angewendet und bewertet. Dies umfasst zunächst eine Diskussion des Entkopplungs- und Zweielektronenfehlers im Rahmen der X2C- und DPT2-Theorie. Anschließend wird die bereits verfügbare MVD1-Störungstheorie mit der neu implementierten selbstkonsistenten X2C-Methode sowie der DPT2-Störungstheorie anhand der Atomisierungsenergien leichter Verbindungen verglichen. Dies beinhaltet sowohl die Bewertung der HF- als auch der korrelierten Beiträge sowie eine Diskussion der Rechenzeiten.

Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels erfolgt die Bewertung des implementierten X2C-Kerngradienten anhand der optimierten Grundzustandsstrukturen schwerer Verbindungen. Dabei werden sowohl Bindungsabstände als auch harmonische Schwingungsfrequenzen mit Ergebnissen aus ECP- und vollrelativistisch Rechnungen sowie experimentellen Untersuchungen verglichen. Darüber hinaus wird der rechnerische Aufwand der X2C-Ableitung diskutiert und insbesondere der Mehraufwand im Vergleich zu nichtrelativistischen (korrelierten) Kerngradienten bewertet. Abschließend erfolgt die Anwendung der X2C-Methode zur Berechnung von Bindungsenergien und Spin-Bahn-Aufspaltungen tiefliegender Orbitale in Übergangsmetallatomen und -komplexen. Alle in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse wurden unter Verwendung des TURBOMOLE-Programmpakets berechnet.

## 5.1. Skalarrelativistische Korrekturen bei leichten Molekülen

### 5.1.1. Entkopplungs- vs. Zweielektronenfehler

Obwohl im Rahmen der X2C-Theorie die Entkopplung des Dirac-Operators (in der verwendeten Basis) prinzipiell exakt erfolgt, führt die Verwendung der nichtrelativistischen Zweielektronenwechselwirkung zu einem Transformationsfehler beim Übergang der vollrelativistischen zur quasi- oder skalarrelativistischen Theorie. Die

## 5. Anwendungen

DPT-Entwicklung dagegen führt auf relativistische Operatoren, die zwar nicht exakt, aber konsistent in der Ordnung der Feinstrukturkonstante entkoppelt sind. Dies bedeutet beispielsweise, dass DPT2 Ein- als auch Zweiteilchenoperatoren enthält die korrekt bis zur Ordnung  $c^{-2}$  sind. Um die Fehler der unvollständigen Zweielektronenwechselwirkung bzw. Entkopplung trotz unterschiedlicher Berechnungsansätze (selbstkonsistente SCF-Rechnung vs. Störungstheorie) zu quantifizieren, werden die zugehörigen, relativen Fehler wie folgt definiert

$$\Delta^{2e} = \left| \frac{\text{DPT2} - \text{MVD1}}{\text{DPT2}} \right|, \quad (5.1)$$

$$\Delta^{\infty} = \left| \frac{\text{X2C} - \text{DKH2}}{\text{X2C}} \right|. \quad (5.2)$$

Der relative Zweielektronenfehler  $\Delta^{2e}$  wird demnach als normierte Differenz zwischen einer DPT2- und der skalarrelativistischen Pauli-Korrektur MVD1 festgelegt. Demgegenüber steht der zugehörige Entkopplungsfehler, der sich aus dem Unterschied der exakten Entkopplung (X2C) und einer DKH-Näherung zweiter Ordnung (DKH2) ergibt.

Die Untersuchung erfolgt anhand der Halogendimere  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  und  $\text{At}_2$ . Die Geometrien wurden der NIST-Datenbank<sup>[98]</sup> entnommen. Die  $\text{At}_2$ -Geometrie wurde durch eine skalarrelativistische DFT-Geometrieoptimierung (PBE<sup>[1,99-101]</sup>, Gridsize m4, dhf-QZVP-2c<sup>[102]</sup> mit einkomponentigem Dirac-Fock-ECP (DF-ECP)<sup>[103]</sup> und zugehöriger RI- $J$ -Basis<sup>[104]</sup>) erhalten. Zur Berechnung der selbstkonsistenten, relativistischen Grundzustandsenergien und störungstheoretischen Korrekturtermen wurden in allen Fällen die dekontrahierten ANO-RCC-Basissätze<sup>[105]</sup> verwendet. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.1 und Abb. 5.1 dargestellt.

Man erkennt deutlich, dass bei den leichteren Elementen  $\text{F}_2$  und  $\text{Cl}_2$  der Zweielektronenfehler um ca. zwei Zehnerpotenzen größer ist als der Entkopplungsfehler. Die Ursache dafür ist die  $Z^4$ - bzw.  $Z^3$ -Abhängigkeit der relativistischen Ein- und Zweielektronenbeiträge. Bei kleinen Kernladungszahlen können daher beide Korrekturen in derselben Größenordnung liegen. Darüber hinaus findet man aufgrund unterschiedlicher Vorzeichen einen kompensierenden Effekt zwischen Ein- und Zweiteilchenbeiträgen, sodass die partielle Berücksichtigung zu größeren Fehlern als die komplette Vernachlässigung beider Terme führen kann. Demgegenüber sind die Vorfaktoren der höheren Entkopplungsbeiträge in der Ordnung  $(Z/c)^4$ ,  $(Z/c)^6$  und kleiner, sodass diese bei leichten Elementen nahezu vernachlässigbar sind. In den

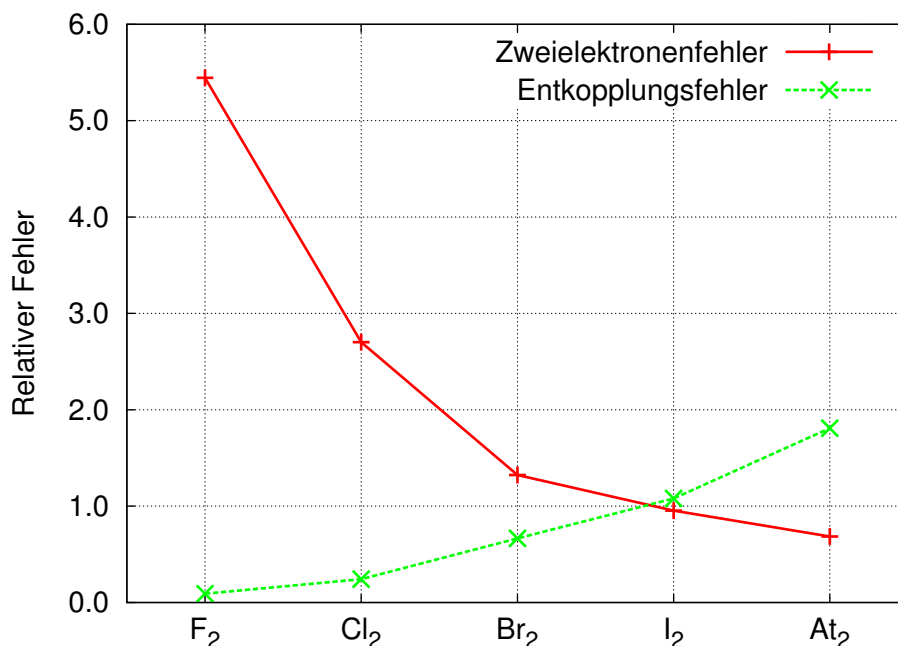


Abbildung 5.1.: Zweielektronen- und Entkopplungsfehler bei Halogendimeren (HF)

höheren Perioden nimmt die Bedeutung der relativistischen Einelektronenbeiträge aufgrund der  $Z^4$ -Abhängigkeit deutlich zu. Dementsprechend wichtiger wird die genauere Behandlung dieser Terme, sodass der Entkopplungsfehler den Zweielektronenfehler im Falle von I<sub>2</sub> und At<sub>2</sub> übersteigt. Bis zur dritten Periode ist es daher offensichtlich sinnvoller unvollständig, aber gleichwertig entkoppelte Ein- und Zweielektronenoperatoren entsprechend DPT2 zu verwenden, während bei den schwereren Elementen die möglichst exakte Beschreibung der Einteilchenrelativistik im Rahmen von X2C wichtig ist.

Tabelle 5.1.: Skalarrelativistische Korrekturen der HF-Grundzustandsenergie bei Halogendimeren

Molekül	DPT2	MVD1	1c-X2C	1c-DKH2	$\Delta^{2e}/10^{-2}$	$\Delta^{\infty}/10^{-2}$
F <sub>2</sub>	-0.184	-0.174	-0.174	-0.174	5.45	0.09
Cl <sub>2</sub>	-2.890	-2.812	-2.827	-2.820	2.70	0.24
Br <sub>2</sub>	-63.151	-62.316	-64.147	-63.720	1.32	0.67
I <sub>2</sub>	-367.691	-364.184	-389.973	-385.762	0.95	1.08
At <sub>2</sub>	-2676.380	-2658.039	-3215.497	-3157.334	0.69	1.81

### 5.1.2. Relativistische Korrekturen von Atomisierungsenergien

Im Folgenden wird der Einfluss relativistischer Korrekturen auf die Atomisierungsenergien leichter Verbindungen untersucht. Alle 106 behandelten Moleküle sind dem Testsatz von Bakowies<sup>[106]</sup> entnommen. Dabei handelt es sich um Systeme die ausschließlich leichte Elemente der ersten beiden Perioden (H, C, N, O, F) enthalten. Die notwendigen Grundzustandsstrukturen wurden von Klopper *et al.*<sup>[107,108]</sup> durch Geometrieoptimierungen auf CCSD(T)-Niveau (Allelektronenrechnung, cc-pCVTZ) erhalten. Der gesamte Testsatz wurde in einer kürzlich erschienenen Dissertation<sup>[109]</sup> ebenfalls zur Berechnung von Atomisierungsenergien im Rahmen der INT-MP2-F12-Methode (Interferenzkorrigierte explizit-korrelierte Störungstheorie zweiter Ordnung) verwendet<sup>[110]</sup> und eignet sich insbesondere zur Untersuchung kleiner Energiekorrekturen im Rahmen hochgenauer Rechnungen und Additionsschemata.

Die folgenden Atomisierungsenergien wurde mit Hilfe der CV-Basissätze (engl.: *core-valence*) cc-pCVnZ von Dunning<sup>[12]</sup> berechnet. Als Auxiliärbasen wurden in den RI-geprägten MP2-Rechnungen die von Hättig optimierten aug-cc-pwCVnZ-Basissätze<sup>[111]</sup> verwendet. Da es sich lediglich um leichte Elemente der ersten beiden Perioden handelt, bei denen die skalarrelativistischen Effekte (Orbitalkontraktion und -expansion) die elektronische Struktur nur minimal ändern, wurde auch in den selbstkonsistenten X2C-Rechnungen auf eine Dekontraktion und Modifizierung der Basissätze verzichtet. Als Grundlage für die korrelierten Rechnungen wurde in den geschlossen- bzw. offenschaligen Fällen eine RHF- bzw. UHF-Referenz verwendet. Die Ergebnisse sind nach HF- und Korrelationsbeitrag getrennt in Tab. 5.11 (am Ende dieses Abschnitts) dargestellt.

Bei allen betrachteten Molekülen sind die relativistischen Beiträge zur Atomisierungsenergie negativ. Diese Reduktion findet man unabhängig von der verwendeten Methode (MVD1, 1c-X2C, DPT2) sowie auch im Rahmen vierkomponentiger Studien an anderen Molekülen<sup>[112]</sup>. Die Ursache dafür liegt in der unterschiedlich starken relativistischen Energieabsenkung des Moleküls und der einzelnen Atome. Ein Vergleich der Absolutenergien am Beispiel des F<sub>2</sub> zeigt, dass die Absenkung des Dimers um den Faktor 1.9 grösser ist als die des F-Atoms. Somit ist der relativistische Einfluss pro Atom im Molekül kleiner als bei zwei ungebundenen F-Atomen.

Für alle Systeme liegt die relativistische Korrektur der Atomisierungsenergie (ohne Berücksichtigung des Vorzeichens) zwischen  $10^{-4}$  und  $1.7 mE_h$  und damit unterhalb von 1 kJ/mol. Die Partitionierung dieser Gesamtkorrektur in einen HF- und



einen RI-MP2-Beitrag erlaubt die genauere Betrachtung der Kreuzbeiträge der Relativistik und der Elektronenkorrelation. In dieser Darstellung erkennt man, dass (mit Ausnahme von  $\text{H}_2$ ) HF den relativistischen Einfluss auf die Atomisierungsenergie bei allen Molekülen überschätzt. Die zugehörigen Korrelationsbeiträge liegen im Bereich mehrerer Zehntel  $mE_h$  und sind durchgehend positiv. Dieses Ergebnis ist unabhängig von der gewählten Methode, wobei der Korrelationsbeitrag im Fall von MVD1 und einkomponentigem X2C (1c-X2C) nahezu identisch und im Vergleich zu DPT2 um bis zu  $0.03 mE_h$  zu groß ist. Dies liegt daran, dass beide Theorien ohne einen expliziten, relativistischen Zweielektronenbeitrag auskommen. Alle Änderungen im Vergleich zur unkorrelierten Beschreibung sind daher ausschließlich auf eine korrelierte Einteilchendichtematrix zurückzuführen, wobei die stark veränderte Zweiteilchendichtematrix unberücksichtigt bleibt. Diese wird jedoch im Rahmen der DPT2-Theorie explizit miteinbezogen, was zu den signifikanten Unterschieden in den Korrelationsbeiträgen führt. Dieser Unterschied in der Qualität der Beschreibung manifestiert sich erwartungsgemäß besonders stark beim  $\text{H}_2$ . Ein Vergleich der Absolutenergien zeigt, dass auf HF-Niveau MVD1 und 1c-X2C mit ca.  $-0.0068 mE_h$  lediglich 50% der Gesamtkorrektur liefern (ca.  $-0.0143 mE_h$ ). Im korrelierten Fall wird die Notwendigkeit der Zweielektronenbeiträge noch deutlicher. Im Rahmen von MVD1 und 1c-X2C wird durch deren Vernachlässigung die relativistische Korrektur mit  $-0.0036 mE_h$  gegenüber  $0.0012 mE_h$  (DPT2) derart stark unterschätzt, dass sogar ein falsches Vorzeichen entsteht. Da für das H-Atom aufgrund verschwindender Zweielektronen- bzw. Korrelationsbeiträge alle drei Methoden nahezu identische Ergebnisse liefern, zeigt sich bei der Berechnung der relativistischen Korrektur der Atomisierungsenergie, d. h. einer Energiedifferenz, dass MVD1 und 1c-X2C diese ca. um  $0.0030 mE_h$  unterschätzen. Diese, absolut betrachtet, kleine Abweichung ist damit jedoch ca. 17 Mal größer als das DPT2-Ergebnis. Grundsätzlich zeigt sich bei nahezu allen 106 Molekülen, dass die Zweielektronenterme einen signifikanten Beitrag zur korrelierten relativistischen Beschreibung der Atomisierungsenergien liefern und im Rahmen genauer quantenchemischer Untersuchungen keinesfalls vernachlässigt werden sollten (siehe Abb. 5.2).

### Qualität der DPT2-Beiträge auf HF-Niveau

Auch im Rahmen der Pauli-Theorie ist es möglich relativistische Zweiteilchenoperatoren durch eine FW-Entkopplung (Foldy-Wouthuysen) des Breit-Operators zu erhalten. Dieser Ansatz führt auf die MVD2-Theorie, die zusätzlich zum Masse-

**Tabelle 5.2.:** MVD2- und DPT2-HF-Korrekturen der Absolutenergien in  $E_h$ . Als Basis wurde cc-pCV5Z verwendet.

Molekül	MVD2			DPT2		
	MV	D1	D2	Reo.	1e	2e
5.CF <sub>4</sub>	-1.756 253	1.394 656	-0.021 384	0.222 065	-0.865 032	0.260 165
21.CH <sub>2</sub> O	-0.334 666	0.268 066	-0.004 731	0.042 264	-0.152 582	0.038 968
24.CH <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.849 175	0.678 875	-0.011 531	0.107 332	-0.410 841	0.121 574
47.C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	-0.302 411	0.243 909	-0.004 849	0.038 065	-0.145 014	0.043 629
60.C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	-0.379 767	0.306 512	-0.006 171	0.047 828	-0.187 801	0.060 604
67.C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	-0.746 511	0.598 552	-0.010 769	0.094 533	-0.364 944	0.111 668
89.HNO <sub>3</sub>	-0.919 177	0.734 726	-0.012 396	0.116 638	-0.448 436	0.134 807
103.N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1.068 162	0.854 352	-0.014 602	0.135 564	-0.528 727	0.164 592

Geschwindigkeits- und dem Einelektronen-Darwin-Term noch den Zweielektronen-Darwin-Operator enthält. Zum direkten Vergleich mit DPT2 wurden die in Tabelle 5.2 dargestellten MVD2-Korrekturen zur HF-Gesamtenergie mit Hilfe einer lokalen Implementierung für acht Moleküle des Testsatzes auf 5Z-Niveau berechnet. Die Partitionierung in die einzelnen Korrekturterme zeigt, dass im Rahmen der DPT2 Ein- und Zweiteilchenbeiträge mit identischen Vorzeichen in derselben Größenordnung auftreten. Demgegenüber ist der Reorthonormierungsbeitrag durchgehend negativ und kompensiert somit teilweise die beiden zuvor genannten Korrekturen. Bei der MVD2-Störungstheorie zeigt sich ein deutlicher Größenunterschied zwischen den Ein- und Zweiteilchenbeiträgen. Der Zweielektronen-Darwin-Term ist (ohne Berücksichtigung des Vorzeichens) in allen Fällen um zwei Zehnerpotenzen kleiner als die MV- und D1-Korrekturen. Hierbei findet man sowohl einen Kompensationseffekt zwischen den verschiedenen Einteilchen- als auch insgesamt zwischen Ein- und Zweiteilchenbeiträgen. Die relativistischen Gesamtkorrekturen sind für MVD2 und DPT2 nahezu identisch. Dies ist auf die schnelle Basissatzkonvergenz von HF und auf die Äquivalenz beider Theorien im Fall einer vollständigen Basis zurückzuführen. Trotz dieser geringen Unterschiede sei angemerkt, dass in einer unvollständigen Basis, DPT2 stets die bessere Näherung der exakten relativistischen Korrektur ist<sup>[113,114]</sup>.

**Tabelle 5.3.:** Inkrementelle Beiträge unterschiedlicher  $l$ -Quantenzahlen zur DPT2-Korrektur sowie die zugehörigen extrapolierten BSL des He-Grundzustandes in  $nE_h$ .

$(L_{\max})$ Basis	DPT2
(0) s	-134763
(1) p	2095
(2) d	1002
(3) f	520
(4) g	307
(5) h	197
HF	-133332
$\Delta$ MP2 (5)	2690
$\Delta$ MP2 ((4, 5) extrap.)	3478
$\Delta$ CI-SD <sup>[115]</sup>	1223
$\Delta$ CCSD <sup>[43]</sup>	-230
Exakt <sup>[116]</sup>	-132109

### Qualität der korrelierten DPT2-Beiträge

Ottshofski *et al.* konnten mit Hilfe der Partialwellenzerlegung zeigen, dass eine bei  $l = L_{\max}$  abgebrochene Basissatzentwicklung zu einem Fehler der Größenordnung  $(L_{\max} + 1)^{-1}$  in der ersten relativistischen DPT-Korrektur führt. Eine Zweipunktextrapolation entsprechend

$$E_{\Delta\text{MP2}}^{(2)}(X, Y \rightarrow \infty) = Y E_{\Delta\text{MP2}}^{(2)}(Y) - X E_{\Delta\text{MP2}}^{(2)}(X) \quad , \quad Y - X = 1 \quad , \quad (5.3)$$

ermöglicht somit die Abschätzung der DPT2-Beiträge am Basissatzlimit (BSL). Zur Untersuchung der Konvergenz dieses Basissatzfehlers im Rahmen von MP2 wurden am kleinsten Zweielektronensystem, dem Heliumatom, Rechnungen mit einer, jeweils um einen gesättigten Block an 20 Funktionen gleicher  $l$ -Quantenzahl vergrößerten *even-tempered*-Basis (ET) durchgeführt (Tab. 5.3). Auch wenn der größte Anteil der DPT2-Korrektur durch die Berücksichtigung der s- bzw. sp-Beiträge erreicht wird, so bewirkt die langsame Konvergenz des Basissatzfehlers, dass die Vernachlässigung hoher  $l$ -Quantenzahlen zu signifikanten Abweichungen führen kann. Im Rahmen von MP2 erkennt man, dass selbst bei Verwendung der größ-

**Tabelle 5.4.:** Basissatzkonvergenz der korrelierten DPT2-Korrektur des He-Atoms in  $nE_h$ . Als Basissätze wurden die cc-pVnZ-Basen von Dunning (mit den zugehörigen RI-Basen) verwendet.

Basis	$\Delta$ RI-MP2	Extrapoliertes BSL
cc-pVDZ	1709	—
cc-pVTZ	523	−663
cc-pVQZ	1054	2646
cc-pV5Z	1770	4636
cc-pV6Z	2146	4026

ten Basis nur etwa 77% des Basissatzlimits erreicht wird. Ebenso führte im Fall der zitierten CCSD-Energie die Verwendung der  $6s4p3d$ -Basis aufgrund fehlender Funktionen mit größeren Drehimpulsquantenzahlen zu einem falschen Vorzeichen des DPT2-Korrelationsbeitrags<sup>[43]</sup>.

Insgesamt zeigt sich, dass die MP2-Methode die DPT2-Korrektur deutlich überschätzt. Dies gilt ebenso für das Basissatzlimit, wobei der Fehler im Vergleich zum exakten Ergebnis<sup>[116]</sup> durch die Extrapolation von 1467 auf 2255  $nE_h$  um ca. 45% anwächst. Es ist daher offensichtlich *nicht zu empfehlen* die berechneten DPT2-Korrekturen am Basissatzlimit auszuwerten. Das Heliumatom stellt somit ein gutes Beispiel für die zu deutlichen Fehlern führende Kombination von Parametern unterschiedlichster Genauigkeit dar. Bei der Auswertung der DPT2-MP2-Beiträge, die einer sehr genauen physikalischen Beschreibung der Relativistik entsprechen, wird daher sowohl eine möglichst exakte Berücksichtigung der Elektronenkorrelation (z. B. durch CISD) als auch eine ausreichend große Basis benötigt, um sinnvolle Resultate zu erhalten.

Ein vergleichbares Ergebnis erhält man auch bei der Verwendung der korrelationskonsistenten Basissätze, die zur Berechnung der zuvor diskutierten relativistischen Korrekturen der Atomisierungsenergien eingesetzt wurden. Die in Tab. 5.4 dargestellten korrelierten DPT2-Beiträge offenbaren eine vergleichbar langsame Basissatzkonvergenz wie bei Verwendung der ET-Basen. Im Fall der DZ-Basis erhält man, u U. aufgrund einer zufälligen Fehlerkompensation bereits nahezu das 5Z-Ergebnis. Insgesamt zeigt sich auch hier, dass MP2 die korrelierten DPT2-Beiträge stark überschätzt. Ähnlich wie bei den nichtrelativistischen Korrelationsenergien erhält man die genauesten Ergebnisse (im Vergleich mit dem exakten Korrelations-

beitrag aus Tab. 5.3) unter Verwendung einer TZ- bzw. QZ-Basis. Darüber hinaus zeigen die berechneten DPT2-Korrekturen am Basissatzlimit kein eindeutiges Konvergenzverhalten. Aufgrund des guten DZ-Ergebnisses besitzt die (DZ,TZ)-Extrapolation sogar ein falsches Vorzeichen. Ausgehend von dem Basissatzlimit, das mit den beiden größten ET-Basen berechnet wurde, liegt die (TZ,QZ)-Extrapolation näher am exakten MP2-Basissatzlimit als die (5Z,6Z)-Extrapolation. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten könnte die Optimierung der Dunningsschen Basissätze hinsichtlich einer möglichst genauen Beschreibung der Elektronenkorrelation und nicht der relativistischen Effekte sein.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es nicht sinnvoll ist, die im Rahmen dieser Arbeit berechneten relativistischen Korrekturen durch eine Extrapolation zum Basissatzlimit zu *korrigieren*, da die Kombination der relativistischen Operatoren (DPT2), der verwendete Korrelationsmethode (MP2) und der Dunningsschen Basissätze sich als ungeeignet für eine derartige Extrapolation erwiesen haben.

#### Rechenzeiten

Im Folgenden werden die Rechenzeiten und die Programmstabilität der durchgeführten DPT2-Implementierung bewertet. Dazu werden in den Tabellen 5.5, 5.6, 5.7 und 5.8 exemplarisch die Gesamtzeiten der relativistischen Korrekturen für acht Moleküle des Testsatzes bei unterschiedlichen Basissätzen angegeben.

Man erkennt, dass die DPT2-Rechenzeiten deutlich höher sind als die für MVD1. Im Rahmen von HF ergibt sich im direkten Vergleich ein Faktor zwischen zwei und vier in den Gesamtzeiten. Dabei ist zu beachten, dass diese im Fall von HF die Laufzeiten der SCF-Iterationen beinhalten. Eine genauere Analyse der Rechenzeitanteile von MVD1 und DPT2 zeigt, dass aufgrund der effizienten Berechnung von Einteilchenintegralen die Laufzeit des MVD1-Schritts relativ zur Gesamtzeit für alle acht betrachteten Moleküle (und mit allen Basissätzen) unterhalb von 0.01% liegt und somit praktisch vernachlässigbar ist. Demgegenüber findet man für die DPT2-Schritte einen durchschnittlichen Rechenzeitanteil von ca. 40% für die DZ- und TZ- bzw. 50 bis 55% für die QZ- und 5Z-Basissätze. Darüber hinaus nimmt dieser Rechenzeitanteil von DZ- zur QZ-Basis deutlich zu. Demnach wird bei Vergrößerung der Basis die Berechnung der DPT2-Korrektur nicht nur absolut, sondern auch relativ zu allen anderen Programmschritten aufwendiger. Erst unter Verwendung der 5Z-Basen zeigt sich eine Abnahme des relativen Rechenaufwands (52%), der jedoch immer noch oberhalb dessen der DZ- und TZ-Basen liegt. Es kann

**Tabelle 5.5.:** MVD1-HF-Gesamtrechenzeiten in s. Als Basis wurde cc-pCV5Z verwendet. Auf die Angabe des MVD1-Rechenzeitanteils wird verzichtet, da dieser in allen Fällen unterhalb von 0.01% liegt.

Molekül	MVD1			
	DZ	TZ	QZ	5Z
5.CF <sub>4</sub>	9.6	100.9	1090.7	11627.8
21.CH <sub>2</sub> O	2.0	18.8	224.2	2546.3
24.CH <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.2	135.8	1644.6	18188.3
47.C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	6.7	69.4	843.7	9962.3
60.C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	18.2	494.3	2267.3	25780.3
67.C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	14.6	149.9	1714.1	16806.7
89.HNO <sub>3</sub>	10.7	104.5	1273.8	12914.8
103.N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.0	183.2	2057.3	21005.7

daher bei der Verwendung großer Basissätze durchaus vorkommen, dass die Berechnung der relativistischen Korrektur mit DPT2 zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird. Dieser, im direkten Vergleich mit MVD1 drastisch erhöhte Aufwand ist auf die benötigten Zweielektronenintegrale zurückzuführen. Um DPT2 hinsichtlich des Rechenaufwands mit einer Methode ähnlicher Genauigkeit zu vergleichen, sind für die acht Systeme zusätzlich die Rechenzeiten der MVD2-Korrekturen (HF, 5Z) in Tab. 5.9 dargestellt. Man erkennt, dass auch bei MVD2 die Gesamtrechenzeit erwartungsgemäß deutlich größer ist als bei MVD1, da auch hier Zweielektronenintegrale berechnet werden müssen. Dennoch findet man im Vergleich mit DPT2 sowohl signifikant erniedrigte Rechenzeitanteile als auch kleinere Gesamtrechenzeiten. Im Mittel liegt ersterer bei 16.3% und damit deutlich unterhalb der bei DPT2 beobachteten 50 bis 55%. Die Gesamtrechenzeit ist in fast allen Fällen um einen Faktor zwei bis drei geringer. Dies liegt vor allem daran, dass sich die benötigten Integrale über den Zweielektronen-Darwin-Operator direkt durch Änderung des Integralkerns darstellen lassen. Damit entsteht im Vergleich zu den konventionellen  $1/r_{12}$ -Integralen kein Mehraufwand. Demgegenüber werden die DPT2-Integrale durch eine Linearkombination aus *zweifach abgeleiteten*  $1/r_{12}$ -Integralen gebildet (vgl. Kapitel 4). Diese stärkere strukturelle Ähnlichkeit zu den Integralen, die zur Bestimmung der elektronischen Hessematrix im Rahmen des AOFORCE-Moduls benötigt werden, findet sich ebenso in den Rechenzeiten wieder. Exemplarisch sei dies

**Tabelle 5.6.:** DPT2-HF-Gesamtrechenzeiten in s. Der Anteil des DPT2-Schritts ist in Klammern und Prozent angegeben. Als Basis wurde cc-pCV5Z verwendet.

Molekül	DPT2			
	DZ	TZ	QZ	5Z
5.CF <sub>4</sub>	21.0 (51.5)	208.5 (51.8)	2992.1 (63.4)	29519.7 (60.5)
21.CH <sub>2</sub> O	3.0 (37.2)	31.3 (40.9)	505.1 (56.0)	5512.8 (53.8)
24.CH <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.1 (39.1)	223.3 (39.2)	3459.0 (52.3)	35878.6 (49.3)
47.C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	11.6 (41.1)	125.1 (43.9)	2038.2 (58.7)	22299.9 (55.7)
60.C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	28.9 (36.6)	615.2 (19.6)	4833.8 (52.7)	49715.7 (48.1)
67.C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	24.3 (42.5)	253.6 (40.6)	3608.7 (52.5)	35615.3 (52.9)
89.HNO <sub>3</sub>	17.5 (38.6)	174.8 (40.3)	2659.0 (52.7)	26095.9 (50.5)
103.N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.5 (25.3)	288.8 (36.7)	3883.4 (48.4)	38886.0 (46.0)

**Tabelle 5.7.:** MVD1-RI-MP2-Gesamtrechenzeiten in s. Als Basiskombination wurde cc-pCV5Z/aug-cc-pwCV5Z verwendet. Auf die Angabe des MVD1-Rechenzeitanteils wird verzichtet, da dieser in allen Fällen unterhalb von 0.01% liegt.

Molekül	MVD1			
	DZ	TZ	QZ	5Z
5.CF <sub>4</sub>	9.8	87.8	755.6	5971.1
21.CH <sub>2</sub> O	1.6	11.7	126.3	1393.8
24.CH <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0	95.0	1052.5	10244.9
47.C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	4.9	44.6	502.4	5446.9
60.C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	11.5	118.5	1333.0	12456.0
67.C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11.6	105.6	1119.3	10035.2
89.HNO <sub>3</sub>	8.7	75.9	794.8	7957.5
103.N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.2	131.2	1358.3	10921.6

**Tabelle 5.8.:** DPT2-RI-MP2-Gesamtrechenzeiten in s. Der Anteil des DPT2-Schritts ist in Klammern und Prozent angegeben. Als Basiskombination wurde cc-pCV5Z/aug-cc-pwCV5Z verwendet.

Molekül	DPT2			
	DZ	TZ	QZ	5Z
5.CF <sub>4</sub>	24.2 (50.4)	218.3 (50.7)	2148.1 (57.7)	18186.9 (62.6)
21.CH <sub>2</sub> O	3.4 (52.9)	38.7 (62.0)	494.7 (67.5)	3876.7 (58.0)
24.CH <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.4 (45.8)	273.2 (58.1)	2238.9 (45.1)	25041.9 (56.4)
47.C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	12.4 (50.8)	163.7 (64.5)	1438.1 (55.2)	14991.0 (57.4)
60.C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	27.2 (48.5)	273.6 (46.5)	3180.6 (50.0)	33805.8 (56.8)
67.C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	26.2 (47.0)	244.4 (46.4)	2617.0 (49.1)	24080.0 (50.6)
89.HNO <sub>3</sub>	18.5 (43.2)	218.9 (57.8)	1875.5 (49.7)	19829.9 (55.4)
103.N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.1 (37.0)	265.4 (42.4)	2704.3 (43.0)	23071.5 (47.0)

am Beispiel des CF<sub>4</sub> (5Z) gezeigt. Während die Berechnung der MVD2-Integrale lediglich 108.4 s benötigt, liegen die Laufzeiten der entsprechenden Schritte für DPT2 und AOFORCE bei 1090.3 und 2698.4 s.

Der bei HF auftretende signifikante Unterschied in den Rechenzeiten zwischen MVD1 und DPT2 findet sich ebenso auf korreliertem RI-MP2-Niveau (Faktor zwei bis drei in den Gesamtrechenzeiten). Auch wenn in beiden Ansätzen die zugehörigen CPHF-Gleichungen gelöst werden müssen, so ist im weiteren Programmablauf für MVD1 erneut lediglich die Evaluation von Einteilchenintegralen sowie eine Matrix-Matrix-Kontraktion zur Auswertung nötig. Zusätzlich dazu müssen bei DPT2 auch auf korreliertem Niveau die aufwendigen Zweielektroneintegrale ausgewertet werden. Es wird deutlich, dass deren Berechnung selbst im direkten Vergleich mit der Lösung der Z-Vektor-Gleichung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Dadurch wird die Berechnung der korrelierten DPT2-Korrektur zeitaufwendiger als die des nichtrelativistischen RI-MP2-Gradienten. Exemplarisch sei dies erneut am Beispiel des CF<sub>4</sub> (5Z-Basis) gezeigt. Die Lösung der CPHF-Gleichungen benötigt sowohl für MVD1 als auch DPT2 und den analytischen Kerngradienten ca. 5000 s. Im Falle von MVD1 ist die Rechenzeit der Einteilchenintegrale auch im korrelierten Fall vernachlässigbar, sodass der Z-Vektor-Schritt den größten Teil der Gesamtrechenzeit ausmacht. Bei DPT2 werden darüber hinaus jeweils 662.0 und 10689.8 s für die Konstruktion der Drei- und Vierindexintermediate (vgl. Kapitel 4)



**Tabelle 5.9.:** MVD2-HF-Gesamtrechenzeiten in s. Der Anteil des MVD2-Schritts ist in Klammern und Prozent angegeben. Als Basissatz wurde cc-pCV5Z verwendet.

Molekül	MVD2
5.CF <sub>4</sub>	7206.3 (17.1)
21.CH <sub>2</sub> O	1552.7 (10.2)
24.CH <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11299.8 (9.3)
47.C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	6098.7 (10.7)
60.C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	15701.0 (20.7)
67.C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	13042.3 (23.1)
89.HNO <sub>3</sub>	9892.7 (19.6)
103.N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13561.6 (19.5)

benötigt. Damit ist die Berechnung des nichtseparierbaren Beitrags eindeutig der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Im Rahmen des RI-MP2-Gradienten sind die entsprechenden Laufzeiten um einen Faktor zwischen sechs und zehn kleiner (109.5 und 908.4 s). Derartige Rechenzeitverhältnisse finden sich auch für die anderen sieben Testsysteme (Tab. 5.10).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Verwendung von DPT2 aufgrund der aufwendig zu berechnenden relativistischen Zweielektronenbeiträge zu deutlich erhöhten Rechenzeiten im Vergleich zur Pauli- bzw. Breit-Pauli-Störungstheorie (MVD1 bzw. MVD2) führt. Im korrelierten Fall ist die Rechenzeit der DPT2-Korrektur sogar größer als die des analytischen Kerngradienten. Da die korrelierten MVD2-Beiträge maximal den gleichen Rechenaufwand wie der Kerngradient erfordern, kann man auch auf korreliertem Niveau von deutlich niedrigeren MVD2-Rechenzeiten ausgehen. Darüber hinaus wurde bereits gezeigt, dass sich auch die explizit-korrelierten, relativistischen Beiträge im Rahmen der Breit-Pauli-Störungstheorie problemlos implementieren und berechnen lassen<sup>[20]</sup>. Eine derartige Erweiterung der DPT-Theorie führt, wie in Kapitel 2 beschrieben, auf komplizierte Arbeitsgleichungen, die nur sehr aufwendig in eine bestehende F12-Programmstruktur einzubauen sind. Bei der Verwendung von QZ- und 5Z-Basissätzen ist der Qualitätsunterschied zwischen MVD2 und DPT2 praktisch vernachlässigbar und in den meisten Fällen unterhalb des Methodenfehlers, womit MVD2 insgesamt als der effizientere und z. T. sogar einfacher zu implementierende Ansatz zu bewerten ist.

Dennoch stellt die DPT2-Methode momentan die einzige Möglichkeit zur Be-

## 5. Anwendungen

**Tabelle 5.10.:** Laufzeiten der Berechnung der Drei- und Vierindexintermediate bei DPT2-RI-MP2 und dem nichtrelativistischen RI-MP2-Kerngradienten für acht Moleküle des Testsatzes (5Z-Basis).

Molekül	3-Index		4-Index	
	Gradient	DPT2	Gradient	DPT2
5.CF <sub>4</sub>	109.5	662.0	908.4	10689.8
21.CH <sub>2</sub> O	21.9	171.0	243.6	2107.4
24.CH <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101.1	665.3	1104.9	13396.3
47.C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	66.5	544.3	910.8	7835.6
60.C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	126.0	869.0	1757.8	18768.3
67.C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	116.2	697.3	1551.1	12061.9
89.HNO <sub>3</sub>	77.1	537.2	896.3	10407.9
103.N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	107.9	652.9	1145.4	10473.0

rechnung korrelierter, relativistischer Zweiteilchenkorrekturen innerhalb von TURBOMOLE dar, was ihre Anwendung im Fall hochgenauer quantenchemischer Untersuchungen, insbesondere an leichten Verbindungen, trotz des hohen rechnerischen Aufwands durchaus rechtfertigt. Auch ist im Gegensatz zur Breit-Pauli-Störungstheorie eine systematische Erweiterung der DPT zur Berechnung Korrekturen höherer Ordnungen als  $c^{-2}$  möglich.

## 5.1. Skalarrelativistische Korrekturen bei leichten Molekülen

**Tabelle 5.11.:** MVD1-, DPT2- und 1c-X2C-Korrekturen der Atomisierungsenergien für 106 leichte Moleküle in  $mE_h$ . Als Orbital- bzw. Auxiliärbasisätze wurden die cc-pCV5Z/aug-cc-pwCV5Z-Basen von Dunning/Hättig verwendet.

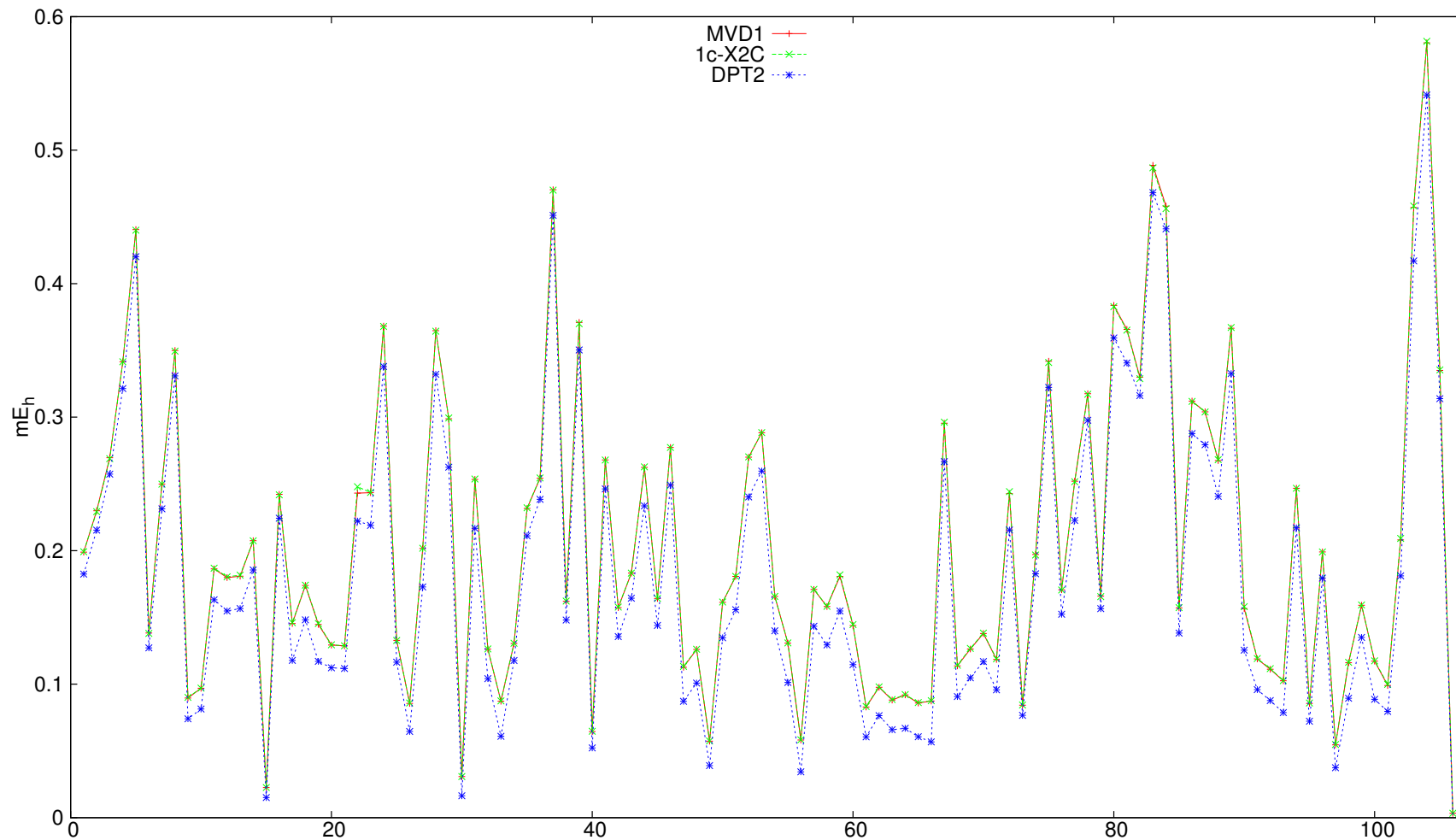
Molekül	MVD1		1c-X2C		DPT2	
	HF	$\Delta$ RI-MP2	HF	$\Delta$ RI-MP2	HF	$\Delta$ RI-MP2
1.CFN (Fluorcyan)	-0.844 506	0.198 887	-0.833 625	0.199 216	-0.831 748	0.182 433
2.CFN (Isofluorcyan)	-0.799 798	0.229 956	-0.787 870	0.229 240	-0.787 453	0.215 431
3.CF <sub>2</sub> (Difluormethyl)	-0.742 049	0.269 614	-0.733 287	0.268 960	-0.729 489	0.257 357
4.CF <sub>2</sub> O (Carbonylfluorid)	-1.378 980	0.341 511	-1.362 841	0.341 486	-1.369 383	0.321 415
5.CF <sub>4</sub> (Tetrafluormethan)	-1.755 180	0.440 490	-1.734 328	0.440 047	-1.751 228	0.420 202
6.CHF (Fluormethyl)	-0.474 805	0.138 347	-0.469 247	0.138 041	-0.466 202	0.127 175
7.CHFO (Formylfluorid)	-1.003 147	0.249 897	-0.991 734	0.249 840	-0.991 293	0.231 381
8.CHF <sub>3</sub> (Trifluormethan)	-1.408 069	0.349 911	-1.391 358	0.349 479	-1.403 471	0.330 927
9.CHN (Hydrogencyanid)	-0.446 451	0.089 607	-0.440 507	0.090 100	-0.428 163	0.074 100
10.CHN (Hydrogenisocyanid)	-0.512 005	0.096 985	-0.503 899	0.097 007	-0.494 552	0.081 372
11.CHNO (Cyansäure)	-1.012 029	0.186 318	-0.999 352	0.186 872	-0.993 970	0.163 197
12.CHNO (Isocyansäure)	-1.029 092	0.179 895	-1.015 170	0.180 450	-1.008 987	0.154 798
13.CHNO (Fulminsäure)	-1.067 728	0.180 917	-1.053 648	0.181 643	-1.055 053	0.156 619
14.CHNO (Isofulminsäure)	-0.997 374	0.207 537	-0.983 450	0.207 386	-0.979 606	0.185 577
15.CH <sub>2</sub> (Methyl)	-0.328 103	0.022 555	-0.324 496	0.022 562	-0.334 819	0.015 118
16.CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (Difluormethan)	-1.075 921	0.242 136	-1.063 254	0.241 885	-1.071 857	0.224 314
17.CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (Cyanamid)	-1.003 222	0.145 442	-0.988 179	0.146 054	-0.979 440	0.117 768
18.CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (3H-Diazirin)	-0.804 421	0.173 949	-0.794 305	0.174 191	-0.776 672	0.148 216
19.CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (Diazomethan)	-0.925 356	0.144 758	-0.912 636	0.145 429	-0.900 960	0.117 106
20.CH <sub>2</sub> O (Formaldehyd)	-0.662 132	0.129 300	-0.654 969	0.129 485	-0.650 624	0.112 276
21.CH <sub>2</sub> O Hydroxymethyl)	-0.651 875	0.128 739	-0.644 631	0.128 753	-0.639 534	0.111 723
22.CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Dioxiran)	-0.858 324	0.243 111	-0.866 580	0.247 931	-0.830 649	0.222 183
23.CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Methansäure)	-1.171 844	0.243 458	-1.158 732	0.243 594	-1.155 683	0.218 969
24.CH <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Perameisensäure)	-1.407 374	0.368 163	-1.392 034	0.367 949	-1.381 085	0.337 907
25.CH <sub>3</sub> F (Fluormethan)	-0.729 671	0.132 782	-0.721 257	0.132 731	-0.725 146	0.116 473
26.CH <sub>3</sub> N (Methanimin)	-0.647 325	0.085 580	-0.638 613	0.085 888	-0.630 854	0.064 577
27.CH <sub>3</sub> NO (Formamid)	-1.225 516	0.201 639	-1.209 182	0.201 784	-1.207 345	0.172 835
28.CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (Methylnitrit)	-1.273 962	0.364 815	-1.259 790	0.364 356	-1.238 858	0.332 110
29.CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> (Nitromethan)	-1.445 566	0.298 808	-1.428 023	0.299 376	-1.416 962	0.262 549
30.CH <sub>4</sub> (Methan)	-0.350 101	0.030 761	-0.346 376	0.030 830	-0.342 716	0.016 405
31.CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O (Urea)	-1.728 055	0.253 403	-1.703 551	0.253 707	-1.701 037	0.212 248
32.CH <sub>4</sub> O (Methanol)	-0.866 254	0.126 224	-0.856 650	0.126 396	-0.856 745	0.104 115
33.CH <sub>5</sub> N (Methylamin)	-0.833 205	0.087 245	-0.821 788	0.087 481	-0.817 454	0.060 925
34.CO (Kohlenstoffmonoxid)	-0.366 974	0.130 471	-0.362 979	0.130 637	-0.345 504	0.117 763
35.CO <sub>2</sub> (Kohlenstoffdioxid)	-0.972 227	0.231 664	-0.961 284	0.232 125	-0.953 377	0.211 108
36.C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (Difluorethin)	-1.405 650	0.254 269	-1.388 920	0.254 478	-1.423 335	0.238 473
37.C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> (Tetrafluorethen)	-2.129 365	0.470 390	-2.104 034	0.470 059	-2.139 634	0.445 589
38.C <sub>2</sub> HF (Fluorethin)	-0.955 886	0.162 052	-0.944 638	0.162 268	-0.964 600	0.148 033
39.C <sub>2</sub> HF <sub>3</sub> (Trifluorethen)	-1.758 366	0.370 946	-1.727 756	0.369 997	-1.752 952	0.345 780
40.C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (Ethin)	-0.524 136	0.064 518	-0.518 226	0.064 774	-0.525 652	0.052 248
41.C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (1,1-Difluorethen)	-1.354 811	0.267 964	-1.338 937	0.267 872	-1.356 688	0.246 286
42.C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (Keten)	-0.917 215	0.157 346	-0.907 062	0.157 726	-0.909 086	0.135 662
43.C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O (Oxiren)	-0.921 700	0.183 216	-0.911 871	0.183 198	-0.920 052	0.164 360
44.C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Glyoxal)	-1.288 428	0.262 356	-1.274 502	0.262 737	-1.271 995	0.233 569
45.C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> F (Fluorethen)	-0.981 661	0.164 214	-0.970 430	0.164 256	-0.981 163	0.144 050
46.C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> FO (Acetylfluorid)	-1.354 863	0.277 320	-1.339 618	0.277 339	-1.343 745	0.249 130
47.C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N (Acetonitril)	-0.809 797	0.112 680	-0.799 860	0.113 284	-0.792 842	0.087 164
48.C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N (Methylisocyanid)	-0.876 953	0.125 994	-0.865 078	0.126 141	-0.861 751	0.100 860
49.C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (Ethen)	-0.606 456	0.057 295	-0.599 943	0.057 502	-0.603 444	0.038 995
50.C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (Acetaldehyd)	-1.008 039	0.161 288	-0.997 124	0.161 518	-0.996 901	0.134 799
51.C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (Oxiran)	-1.080 050	0.180 756	-1.068 504	0.180 729	-1.075 401	0.155 767
52.C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (Ethansäure)	-1.523 250	0.270 046	-1.506 335	0.270 257	-1.494 647	0.235 919

## 5. Anwendungen

Tabelle 5.11.: (Fortsetzung)

Molekül	MVD1		1c-X2C		DPT2	
	HF	$\Delta$ RI-MP2	HF	$\Delta$ RI-MP2	HF	$\Delta$ RI-MP2
53.C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (Methylformiat)	-1.531 055	0.288 389	-1.514 137	0.288 417	-1.503 780	0.255 107
54.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F (Fluorethan)	-1.067 620	0.165 731	-1.055 626	0.165 722	-1.063 397	0.139 977
55.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N (Aziridin)	-1.102 907	0.130 740	-1.089 124	0.130 900	-1.094 465	0.101 288
56.C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (Ethan)	-0.703 774	0.058 206	-0.696 330	0.058 372	-0.697 836	0.034 333
57.C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (Dimethylether)	-1.217 774	0.170 909	-1.204 467	0.170 984	-1.209 889	0.140 181
58.C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (Ethanol)	-1.203 030	0.158 123	-1.189 863	0.158 343	-1.193 764	0.126 578
59.C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (Cyanogen)	-0.915 373	0.180 744	-0.903 631	0.181 888	-0.889 744	0.154 853
60.C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N (Acrylonitril)	-1.068 688	0.143 925	-1.055 961	0.144 629	-1.056 308	0.114 639
61.C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (Allen)	-0.871 864	0.082 921	-0.862 370	0.083 292	-0.873 988	0.060 522
62.C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (Cyclopropen)	-0.976 964	0.097 690	-0.966 434	0.097 963	-0.986 901	0.076 468
63.C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (Propyne)	-0.884 244	0.088 112	-0.874 495	0.088 500	-0.887 256	0.065 954
64.C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (Cyclopropan)	-1.055 306	0.091 950	-1.044 041	0.092 189	-1.060 180	0.064 503
65.C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (Propen)	-0.955 868	0.085 915	-0.945 636	0.086 211	-0.953 903	0.058 115
66.C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (Propan)	-1.048 952	0.087 402	-1.037 842	0.087 649	-1.043 860	0.054 073
67.C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (Kohlenstoffsuboxid)	-1.529 929	0.295 472	-1.512 896	0.296 262	-1.523 323	0.266 750
68.C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (Butatrien)	-1.155 432	0.113 672	-1.142 857	0.114 190	-1.163 865	0.087 609
69.C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (Cyclobutadien)	-1.205 221	0.126 334	-1.192 352	0.126 768	-1.218 776	0.101 137
70.C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (Tetraeder)	-1.422 614	0.137 949	-1.407 270	0.138 284	-1.450 761	0.113 858
71.C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> (Vinylacetylen)	-1.142 358	0.118 486	-1.129 784	0.118 990	-1.149 710	0.092 575
72.C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (Dicyanoacetylen)	-1.488 756	0.242 768	-1.470 514	0.244 234	-1.475 389	0.209 189
73.FH (Hydrogenfluorid)	-0.389 002	0.084 242	-0.384 178	0.084 403	-0.382 934	0.076 693
74.FHO (Hyperfluorige Säure)	-0.510 682	0.197 160	-0.505 451	0.196 794	-0.491 943	0.182 722
75.FHO <sub>2</sub> (Fluorperoxid)	-0.740 971	0.341 857	-0.733 843	0.340 910	-0.711 503	0.322 288
76.FH <sub>2</sub> N (Fluoramin)	-0.675 095	0.170 732	-0.665 705	0.170 518	-0.655 498	0.152 356
77.FH <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (Fluorhydrazin)	-1.161 328	0.251 998	-1.144 101	0.251 617	-1.134 124	0.222 622
78.FNO (Nitrosylfluorid)	-0.631 001	0.317 574	-0.624 777	0.317 209	-0.592 988	0.297 706
79.F <sub>2</sub> (Difluorid)	-0.179 110	0.165 934	-0.178 754	0.165 580	-0.162 883	0.156 577
80.F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (cis-Difluordiazin)	-0.919 150	0.383 696	-0.907 697	0.382 787	-0.879 325	0.359 357
81.F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (trans-Difluordiazin)	-0.937 750	0.365 740	-0.926 006	0.365 195	-0.898 493	0.340 612
82.F <sub>2</sub> O (Difluormonoxid)	-0.447 682	0.329 957	-0.444 521	0.328 829	-0.420 373	0.316 113
83.F <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Perfluorperoxid)	-0.663 026	0.488 602	-0.658 227	0.486 782	-0.623 752	0.468 216
84.F <sub>3</sub> N (Trifluoramin)	-0.940 303	0.458 005	-0.929 540	0.456 233	-0.911 377	0.441 072
85.HNO (Nitrosylhydrid)	-0.562 176	0.157 107	-0.555 286	0.157 378	-0.534 957	0.138 285
86.HNO <sub>2</sub> (Salpeterige Säure (cis))	-0.924 053	0.312 027	-0.913 599	0.311 773	-0.887 276	0.287 734
87.HNO <sub>2</sub> (Salpeterige Säure (trans))	-0.913 373	0.304 016	-0.903 121	0.303 887	-0.876 077	0.279 323
88.HNO <sub>2</sub> (Salpeterige Säure (N))	-1.105 100	0.267 529	-1.091 197	0.268 103	-1.076 141	0.240 672
89.HNO <sub>3</sub> (Salpetersäure)	-1.507 492	0.366 615	-1.489 058	0.367 168	-1.471 786	0.332 649
90.HN <sub>3</sub> (Hydrogenazid)	-0.942 606	0.156 668	-0.927 714	0.158 037	-0.903 062	0.125 439
91.H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (cis-Diazin)	-0.614 216	0.118 920	-0.604 854	0.119 234	-0.582 957	0.095 910
92.H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (trans-Diazin)	-0.625 140	0.111 187	-0.615 622	0.111 643	-0.594 098	0.087 726
93.H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> (iso-Diazin)	-0.708 495	0.102 597	-0.697 185	0.102 678	-0.680 797	0.078 685
94.H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O (Nitrosamid)	-1.104 507	0.246 735	-1.088 766	0.246 762	-1.070 314	0.217 134
95.H <sub>2</sub> O (Wasser)	-0.504 122	0.085 625	-0.498 309	0.085 868	-0.492 006	0.072 279
96.H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Wasserstoffperoxid)	-0.769 576	0.199 079	-0.761 169	0.199 074	-0.748 542	0.179 481
97.NH <sub>3</sub> (Ammoniak)	-0.462 906	0.054 558	-0.455 416	0.054 790	-0.444 397	0.037 398
98.H <sub>3</sub> NO (Ammoniakoxid)	-0.843 651	0.116 082	-0.831 896	0.116 363	-0.818 823	0.089 460
99.H <sub>3</sub> NO (Hydroxylamin)	-0.885 055	0.159 138	-0.873 177	0.159 298	-0.862 449	0.134 984
100.N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (Hydrazin)	-0.941 323	0.117 232	-0.926 268	0.117 499	-0.915 611	0.088 690
101.N <sub>2</sub> (Distickstoff)	-0.298 738	0.099 047	-0.294 446	0.099 902	-0.257 538	0.079 586
102.N <sub>2</sub> O (Stickoxid)	-0.905 662	0.208 030	-0.893 034	0.209 153	-0.869 509	0.181 101
103.N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Distickstofftrioxid)	-1.410 809	0.457 112	-1.394 631	0.458 188	-1.351 915	0.417 066
104.N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Distickstofftetroxid)	-2.063 269	0.580 420	-2.037 640	0.581 514	-2.009 574	0.534 236
105.O <sub>3</sub> (Ozon)	-0.653 987	0.335 011	-0.649 169	0.335 419	-0.620 762	0.313 847
106.H <sub>2</sub> (Dihydrogen)	-0.006 456	0.003 355	-0.006 451	0.003 321	0.000 994	-0.001 180

Abbildung 5.2.: Relativistische Korrelationsbeiträge zu den Atomisierungsenergien von 106 leichten Verbindungen in  $mE_h$ .



## 5.2. Gleichgewichtsstrukturen im Rahmen der X2C-Theorie

Neben der genauen Berechnung relativistischer Energiekorrekturen wie im vorherigen Kapitel gezeigt, sind insbesondere relativistische Effekte auf molekulare Eigenschaften von Interesse. Die im Folgenden diskutierten Grundzustandsstrukturen wurden mit Hilfe des im Rahmen dieser Arbeit implementierten analytischen ein- und zweikomponentigen X2C-Kerngradienten erhalten. Dabei wurden in den nichtrelativistischen, ein- und zweikomponentigen Allelektronenrechnungen für die Elemente Br, I, Tl, Pb, Bi, At und Pu dekontrahierte Dyall-Basissätze<sup>[117–120]</sup> der Qualität DZ, TZ und QZ verwendet. Den TZ- und QZ-Basen von Br und I wurden zur besseren Beschreibung der Valenzschale die Polarisationsfunktionen der entsprechenden dhf-TZVP-2c- und dhf-QZVP-2c-Basen hinzugefügt (Br: Dyall-TZ+1*f*, Dyall-QZ+4*f*1*g*, I: Dyall-TZ+2*f*, Dyall-QZ+4*f*1*g*). In allen Rechnungen wurde eine RI-Näherung für die Coulomb-Integrale verwendet (RI-*J*)<sup>[121,122]</sup>. Als notwendige Auxiliärbasis kam eine *even-tempered*-Basis ( $\xi_0 = 0.02a_0^{-2}$ ,  $\xi_l = \xi_l(2l + 3)/3$ ) aus 1872 Funktionen (56*s*50*p*44*d*38*f*32*g*26*h*20*i*14*k*8*l*)<sup>[123]</sup> zum Einsatz. Für alle leichteren Elemente wie H, F und O wurden die dhf-SVP(-1c/2c)-, dhf-TZVP(-1c/2c)- und dhf-QZVP(-1c/2c)-Basen verwendet. In Vergleichsrechnungen mit effektiven Rumpfpotentialen wurden die dhf-Basen mit den entsprechenden ein- und zweikomponentigen DF-ECPs<sup>[103]</sup> und RI-Basen<sup>[104]</sup> eingesetzt. Alle Geometrieoptimierungen wurden mit Skript JOBEX unter Verwendung von RIDFT und RDGRAD auf HF- und DFT-Niveau (PBE, Gridsize m3) durchgeführt. Die Schwingungsfrequenzen wurden numerisch mit NUMFORCE berechnet.

Die Tabellen 5.12 und 5.13 zeigen die Ergebnisse für die Dihalogene I<sub>2</sub> und At<sub>2</sub>. Für das Iodmolekül zeigen sowohl die X2C-HF- als auch X2C-PBE-Resultate die erwartete skalarrelativistische Verkürzung der Bindungslänge um 1.1 bzw. 0.7 pm. Diese geht im Wesentlichen auf die relativistische Kontraktion der an der Bindung beteiligten p-Orbitale zurück. Die einkomponentigen ECP-Bindungslängen zeigen (ebenfalls unabhängig von der Basissatzqualität) einen ähnlichen Trend. Die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung führt demgegenüber zu einer nahezu äquivalenten Aufweitung der Bindung um 1.4 pm (X2C) und 1.2 pm (ECP) im Rahmen von HF bzw. um 2.4 pm und 2.1 pm bei Verwendung von PBE. Der Unterschied der X2C- und ECP-Bindungslängen liegt unterhalb von 0.5 pm, was hinsichtlich der Unterschiedlichkeit dieser Verfahren einer sehr guten Übereinstimmung ent-

spricht. Die zweikomponentigen HF-Ergebnisse zeigen darüber hinaus eine Abweichung von lediglich 0.6 pm (X2C) bzw. 0.7 pm (ECP) von der vollrelativistischen DC-HF-Geometrie<sup>[124]</sup>. Auch dies entspricht, vor allem unter Berücksichtigung des rechnerischen Aufwands der vierkomponentigen Methoden, einer sehr guten Übereinstimmung. Im Vergleich mit den experimentellen Werten überschätzt PBE die Bindungslänge um ca. 4 pm, während HF diese um nur ca. 0.8 pm unterschätzt. Die zweikomponentigen Ansätze (X2C und ECP) zeigen damit insgesamt eine vergleichbare Genauigkeit mit den vierkomponentigen DC-HF- bzw. DC-CCSD(T)-Referenzen. Die Schwingungsfrequenzen werden mit HF grundsätzlich überschätzt, wobei auch hier vierkomponentige und zweikomponentige Ansätze eine sehr gute Übereinstimmung mit Abweichungen im Bereich weniger Wellenzahlen zeigen. Grundsätzlich gilt auch hier, dass ECP- und X2C-Rechnungen sowohl im einkomponentigen als auch im zweikomponentigen Fall nahezu identische Ergebnisse liefern. Die Basissatzkonvergenz zeigt, dass die DZ-Basissätze zur Untersuchung relativistischer Einflüsse auf Gleichgewichtsgeometrien nicht geeignet sind, da ihr Basissatzfehler in derselben Größenordnung wie der untersuchte Effekt liegt. Im Folgenden werden daher nur noch die QZ-Strukturen der untersuchten Moleküle diskutiert.

Im Gegensatz zum Iodmolekül zeigt sich beim Astatdimer ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Qualität des verwendeten Hamilton-Operators und der Genauigkeit des Gleichgewichtsabstands. Die bereits oben erwähnte skalarrelativistische Kontraktion der At-At-Bindung ist für die X2C- und ECP-Ansätze nahezu identisch (max. Abweichung 0.1 pm). Die einkomponentigen Rechnungen ergeben dabei eine um ca. 5 pm (HF) und 4 pm (PBE) kürzere Bindungslänge als im nichtrelativistischen Fall. Demgegenüber führt die Spin-Bahn-Kopplung wie schon beim Ioddimer zu einer Aufweitung der Bindung, die im Fall von Astat jedoch ca. 13 pm (HF-X2C) bzw. 18 pm (PBE-X2C) beträgt. Sowohl im Rahmen von HF als auch von PBE weichen die zweikomponentigen X2C- und ECP-Ergebnisse mit 1.1 und 1.7 pm deutlicher voneinander ab. X2C zeigt eine bessere Übereinstimmung mit den vierkomponentigen DC-HF- und DC-CCSD(T)-Resultaten (Abweichung 0.3 pm), wobei die, aufgrund fehlender experimenteller Daten nicht einzuschätzende Qualität dieser vollrelativistischen Ergebnisse keine Bewertung von X2C gegenüber den ECP-Methoden zulässt. Trotz der Unterschiede bei der Bindungslänge weisen die zweikomponentig berechneten Wellenzahlen lediglich eine Differenz von max. 5  $\text{cm}^{-1}$  auf.

Neben den homoatomaren Dihalogenen zeigen auch die Interhalogene des Astats

**Tabelle 5.12.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von  $\text{I}_2$ .

Methode	$r_e$			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF	271.3	267.4	267.1	225	238	238
1c-X2C-HF	269.8	266.2	266.0	226	236	237
2c-X2C-HF	271.6	267.7	267.4	216	227	228
1c-ECP-HF	269.7	266.9	266.1	226	233	236
2c-ECP-HF	271.2	268.2	267.3	217	225	229
NRL-PBE	273.6	269.5	269.2	204	213	214
1c-X2C-PBE	272.4	268.8	268.5	204	211	212
2c-X2C-PBE	275.4	271.2	270.9	189	199	200
1c-ECP-PBE	272.2	269.3	268.7	205	210	212
2c-ECP-PBE	274.5	271.5	270.8	192	199	201
4c-DC-HF <sup>[124]</sup>		268.2			228	
4c-DC-CCSD(T) <sup>[124]</sup>		271.7			206	
Exp. <sup>[125]</sup>		266.6			215	

**Tabelle 5.13.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von  $\text{At}_2$ .

Methode	$r_e$			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF	294.4	289.1	288.6	159	169	170
1c-X2C-HF	287.9	284.2	283.8	162	168	169
2c-X2C-HF	302.9	297.6	297.0	123	81	136
1c-ECP-HF	288.4	284.4	283.7	163	168	169
2c-ECP-HF	302.1	296.7	295.9	125	131	132
NRL-PBE	296.3	290.6	290.0	146	151	152
1c-X2C-PBE	290.7	286.7	286.3	144	151	152
2c-X2C-PBE	311.6	304.9	304.2	95	106	107
1c-ECP-PBE	290.6	284.4	286.3	148	160	153
2c-ECP-PBE	309.6	303.4	302.5	100	108	110
4c-DC-HF <sup>[124]</sup>		297.3			131	
4c-DC-CCSD(T) <sup>[124]</sup>		304.6			108	



(Tab. 5.14) eine starke Veränderung der Bindungsgeometrie bei Berücksichtigung relativistischer Effekte. Während die schwereren Homologen AtCl, AtBr und AtI entsprechend der zuvor diskutierten Erklärung verkürzte Bindungen in den skalarrelativistischen Rechnungen zeigen, wird die Bindung beim AtF unabhängig von der quantenchemischen Methode (HF, PBE) und dem relativistischen Ansatz (X2C, ECP) um ca. 1 pm länger. Eine mögliche Ursache könnte ein, durch die Kontraktion der p-Orbitale verursachter, elektrostatischer Abstoßungseffekt der freien Elektronenpaare sein, der schlußendlich zu einer Aufweitung der Bindung führt. Ein ähnlicher Effekt ist bei den Dihalogenen bekannt, bei denen derartige Coulomb-Wechselwirkungen die Ursache für eine signifikant erniedrigte Bindungsenergie des  $F_2$  im Vergleich zum  $Cl_2$  darstellen. Insgesamt sind in allen vier Molekülen die skalarrelativistischen Effekte jedoch vernachlässigbar klein im Vergleich zu den Spin-Bahn-Beiträgen, die in allen Fällen zu einer deutlichen Verlängerung der Bindung führen. Diese Aufweitung liegt bei 4–5 pm für AtF und bei ca. 7 pm für die schwereren Verbindungen AtCl, AtBr und AtI. Die Übereinstimmung der ECP- und X2C-Ergebnisse ist in allen Fällen zufriedenstellend. Die Abweichungen der skalarrelativistischen Bindungslängen liegt durchschnittlich unterhalb von 0.5 pm, die der zweikomponentigen Rechnungen unterhalb von 0.8 pm. Wie schon bei den Dihalogenen zeigt sich somit eine kleine, jedoch deutliche Diskrepanz in der Beschreibung der Spin-Bahn-Effekte. Eine mögliche Ursache könnte die Vernachlässigung der Zweielektronen-Spin-Bahn-Kopplung im Rahmen der X2C-Theorie sein, die bei der Verwendung von ECPs durch deren Anpassung an vierkomponentige Rechnungen zumindest indirekt, wenn auch unsystematisch berücksichtigt wird. Ebenfalls analog zu den Dihalogenen zeigen die berechneten Wellenzahlen eine gute Übereinstimmung mit Abweichungen im Bereich von ca.  $10\text{ cm}^{-1}$ . Die einzige, deutlichere Abweichung vom ECP-Ergebnis ( $50\text{ cm}^{-1}$ ) findet man bei  $At_2$  unter Verwendung der TZ-Basis (2c, HF). Die zweikomponentigen HF-Rechnungen, die zur Bestimmung der numerischen zweiten Ableitungen notwendig sind, werden im TURBOMOLE grundsätzlich ohne Kramers-Symmetrie durchgeführt. Beim  $At_2$  zeigt sich sowohl mit ECP- als auch X2C-Methoden, dass minimale Abweichungen von der Gleichgewichtsgeometrie zur Instabilität des elektronischen Grundzustandes und einer sehr schwach gebundenen *Kramers-Unrestricted-Lösung* führen können. Die für diesen Zustand deutlich verlängerte Bindung kann somit die zugehörige Wellenzahl der harmonischen Grundschiwingung signifikant reduzieren. Im Rahmen von DFT tritt dieses Problem, u. U. aufgrund der berücksichtigten Elektronenkorrelation, nicht

**Tabelle 5.14.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  der Interhalogene AtX (QZ-Basis). Die vollständigen Ergebnisse für alle Basissätze sind im Anhang B zu finden.

Methode	$r_e$				$\omega_e$			
	AtF	AtCl	AtBr	AtI	AtF	AtCl	AtBr	AtI
NRL-HF	195.0	240.8	256.5	277.7	665	388	261	205
1c-X2C-HF	196.3	240.3	255.1	275.0	644	382	258	203
2c-X2C-HF	201.6	247.4	262.3	282.5	563	329	224	174
1c-ECP-HF	196.2	240.2	255.4	275.1	645	382	257	202
2c-ECP-HF	201.0	246.8	262.1	281.9	568	331	225	176
NRL-PBE	201.5	243.5	259.2	279.4	567	348	261	186
1c-X2C-PBE	202.7	243.3	258.2	277.5	555	344	232	185
2c-X2C-PBE	208.7	251.0	265.8	286.6	481	294	202	151
1c-ECP-PBE	202.5	243.2	258.3	277.6	556	345	232	184
2c-ECP-PBE	208.2	250.4	265.6	285.8	484	296	204	154

auf.

Alle bisher diskutierten Systeme weisen eine geschlossenschalige (engl.: *closed shell*) Elektronenkonfiguration auf. Zusätzlich dazu wurden die offenschaligen Bismuthalogenide BiX, X = F, Cl, Br, I und At untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.15 zusammengefasst. Der beim AtF gefundene Effekt der skalarrelativistischen Aufweitung der Bindung, findet sich ebenso beim BiF sowie teilweise beim BiCl und BiBr. BiF weist dabei sowohl für den ECP- als auch den X2C-Ansatz eine um ca. 1.7 pm (HF, 1.1 pm für PBE) längere Bindung auf als in der nicht-relativistischen Behandlung. Beim BiCl findet sich im Falle von HF eine kleine Verlängerung der Bindung um etwa 0.6 pm, bei PBE eine Bindungsverkürzung um 0.5 pm, wobei X2C und ECP in beiden Fällen nahezu identische Bindungslängen liefern. Beim BiBr findet man für HF mit ECPs eine minimal verlängerte Bindung (0.2 pm), mit X2C eine geringfügig verkürzte Bindung (0.4 pm). PBE zeigt sowohl für ECPs als auch X2C eine, wenn auch unterschiedlich stark, verkürzte Bindungslänge (1.0 und 0.4 pm). Die höheren Homologe dieser Reihe (BiI und BiAt) weisen analog zu AtI und At<sub>2</sub> deutlichere skalarrelativistische Effekte auf, die zu signifikanten Bindungsverkürzungen zwischen 2 – 8 pm führen. Ebenso stark ist die für alle betrachteten Systeme vorzufindende, durch die Spin-Bahn-Kopplung bedingte,

**Tabelle 5.15.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  der Bismuthalogene BiX (QZ-Niveau). Die vollständigen Ergebnisse für alle Basissätze sind im Anhang B zu finden.

Methode	$r_e$					$\omega_e$				
	BiF	BiCl	BiBr	BiI	BiAt	BiF	BiCl	BiBr	BiI	BiAt
NRL-HF	198.6	244.9	260.8	283.1	294.5	616	346	231	178	147
1c-X2C-HF	200.3	245.5	260.4	281.6	290.2	578	329	221	170	139
2c-X2C-HF	203.3	250.0	264.9	285.8	297.4	530	296	200	155	114
1c-ECP-HF	200.2	245.6	261.0	281.7	290.2	577	329	221	170	139
2c-ECP-HF	202.8	249.5	265.1	285.3	296.4	535	300	202	156	111
NRL-PBE	203.7	246.0	261.1	281.6	292.2	546	326	222	174	142
1c-X2C-PBE	204.8	245.5	259.7	279.2	287.1	526	320	218	172	142
2c-X2C-PBE	209.8	251.8	265.8	285.2	295.2	469	282	194	150	121
1c-ECP-PBE	204.8	245.5	260.1	279.2	287.3	527	321	218	171	143
2c-ECP-PBE	209.0	251.1	265.8	284.5	293.8	473	284	196	152	123

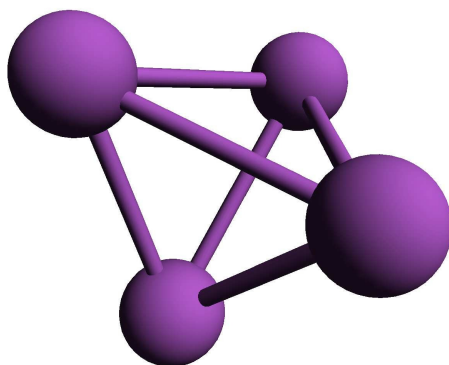
Aufweitung der Bi-X-Bindung. Die berechneten X2C- und ECP-Schwingungsfrequenzen zeigen durchgehend eine gute Übereinstimmung, die lediglich in einigen Fällen (z. B. BiAt, 2c-PBE) um bis zu  $20 \text{ cm}^{-1}$  voneinander abweichen.

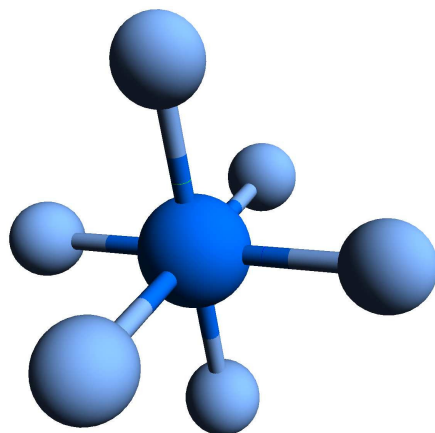
Abschließend sollen kurz die mehratomigen System  $\text{Bi}_4^+$  und  $\text{PuF}_6$  diskutiert werden. Der Bismut-Cluster weist bereits nach der nichtrelativistischen Geometrieoptimierung eine (leicht verzerrte) tetraedrische Struktur auf (Abb. 5.3, Tab. 5.16). Analog zu den bisher diskutierten Molekülen, die ausschließlich schwere Elemente der fünften oder sechsten Periode enthielten, führt die relativistische Verschiebung der p-Orbitale in diesem Fall zu einer Kontraktion des gesamten Clusters. Die Bindungsverkürzung beträgt dabei nahezu 7 pm. Demgegenüber deutlich geringer fällt die Expansion des Clusters aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung aus (ca. 3 pm). Die bereits in einer früheren Dissertation<sup>[126]</sup> gefundene und experimentell bestätigte<sup>[127]</sup> ECP-Struktur und die X2C-Geometrie zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit einer maximalen Abweichung der Bindungslänge von 0.5 pm.

Die Plutoniumverbindung  $\text{PuF}_6$  ist vor allem interessant, da sie einerseits experimentell gut untersucht ist, andererseits jedoch z. Z. keine zweikomponentigen ECPs für Plutonium verfügbar sind. Eine quasirelativistische Geometrieoptimierung mit TURBOMOLE ist somit nur mit Hilfe des im Rahmen dieser Arbeit implementierten X2C-Kerngradienten möglich. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.17 zusammengefasst.

**Tabelle 5.16.:** Gleichgewichtsabstände  $r_e$  (Bi-Bi) in pm von  $\text{Bi}_4^+$ 

Methode	DZ	TZ	QZ
NRL	305.8	303.1	303.0
1c-X2C	298.7	296.6	296.5
2c-X2C	302.7	300.6	300.2
1c-ECP	298.9	296.5	296.5
2c-ECP	302.1	299.8	299.7

**Abbildung 5.3.:** Optimierte  $\text{Bi}_4^+$ -Grundzustandsgeometrie (2c-PBE-X2C, QZ)



**Abbildung 5.4.:** Optimierte  $\text{PuF}_6$ -Grundzustandsgeometrie (2c-PBE-X2C, QZ)

**Tabelle 5.17.:** Gleichgewichtsabstände  $r_e$  (Pu-F) in pm von  $\text{PuF}_6$ .

Method	DZ	TZ	QZ
NRL-HF	193.8	192.0	192.1
1c-X2C-HF	194.8	193.6	193.7
2c-X2C-HF	195.1	194.0	193.9
NRL-PBE	204.7	203.4	203.4
1c-X2C-PBE	199.4	199.0	198.9
2c-X2C-PBE	199.5	199.1	199.0
Exp. <sup>[129]</sup>	197.1		

In Übereinstimmung mit dem Experiment findet man in den X2C-Geometrieoptimierungen eine oktaedrische Struktur (Abb. 5.4). Dabei überschätzen die zweikomponentigen X2C-PBE-Rechnungen die Pu-F-Bindungslänge um ca. 2 pm, während 2c-X2C-HF diese um ca. 4 pm unterschätzt. Dabei findet man unabhängig vom verwendeten Basissatz und der quantenchemischen Methode nahezu keinen Spin-Bahn-Effekt auf die Gleichgewichtsgeometrie. Die berechneten Wellenzahlen weisen eine mittlere Abweichung von  $12 \text{ cm}^{-1}$  auf und zeigen damit eine bessere Genauigkeit als die einkomponentigen HF- und DFT-Rechnungen der Referenz [128]. Eine mögliche Ursache für die im Vergleich z. B. zu  $\text{I}_2$  deutlichere Abweichung der Bindungslängen vom Experiment kann in der im Rahmen der X2C-Theorie vernachlässigten relativistischen Zweielektronenwechselwirkung, insbesondere der Zweielektronen-Spin-Bahn-Kopplung, liegen.

**Tabelle 5.18.:** Schwingungsfrequenzen von  $\text{PuF}_6$  in  $\text{cm}^{-1}$ . Die zu Grunde liegende Geometrie und die berechneten Wellenzahlen entstammen einer zweikomponentigen X2C-PBE-Rechnung auf QZ-Niveau.

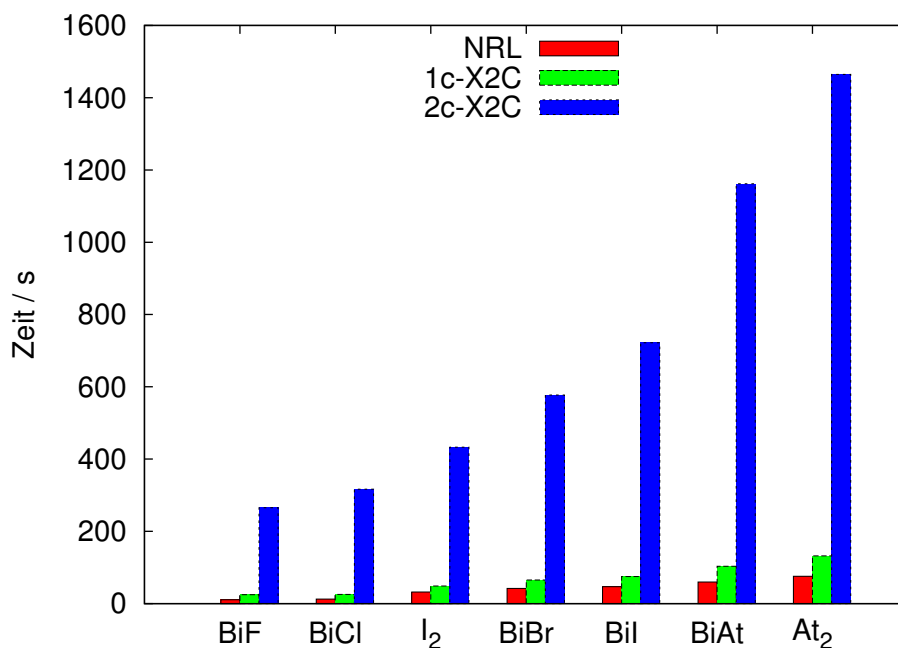
Mode	2c-X2C-PBE	Exp. <sup>[130]</sup>
$\nu_1 (a_{1g})$	605	628
$\nu_2 (e_g)$	510	523
$\nu_3 (t_{1u})$	591	616
$\nu_4 (t_{1u})$	198	203
$\nu_5 (t_{2g})$	203	211
$\nu_6 (t_{2u})$	170	173

Die Ergebnisse der weiteren Testsysteme  $\text{I}_3^+$ ,  $\text{TlH}$ ,  $\text{PbH}_4$ ,  $\text{Pb}_2$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{IBr}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HAt}$  und  $\text{BiH}_3$  finden sich im Anhang B. Bei allen zeigt sich eine gute Übereinstimmung der ECP- und X2C-Resultate. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Geometrieoptimierung mit X2C nahezu identische Strukturen liefert wie eine Geometrieoptimierung basierend auf dem ECP-Gradienten.

### Rechenzeiten

Abschließend wird der rechnerische Aufwand der analytischen Kernableitungen im Rahmen der X2C-Theorie diskutiert. Dazu werden die Laufzeiten einer Single-Point-Gradientenberechnung (PBE, QZ) bei den zweiatomigen Molekülen  $\text{BiF}$ ,  $\text{BiCl}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{BiBr}$ ,  $\text{BiI}$ ,  $\text{BiAt}$  und  $\text{At}_2$  betrachtet. Alle Berechnungen wurden auf einem Intel-Prozessor (Xeon X5650) mit 2.67 GHz und 48 GB Ram durchgeführt. Als Betriebssystem wurde SUSE Linux in der Version 11.4 verwendet. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.19 und Abb. 5.5 dargestellt.

Man erkennt die im Vergleich zum nichtrelativistischen Gradienten deutlich erhöhte Rechenzeit der X2C-transformierten Kernableitungen. Die gesamte CPU-Zeit der skalarrelativistischen Rechnung ist dabei um einen Faktor zwischen eins und drei größer, während bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung ein weiterer Faktor zwischen acht und zwölf hinzukommt. Die Ursache dieser, insbesondere im zweikomponentigen Fall, drastisch erhöhten Rechenzeit liegt in der unterschiedlichen Berechnung der abgeleiteten Einelektronenbeiträge. Während im nichtrelativistischen Fall lediglich abgeleitete Integrale der Überlappung bzw. der kinetischen und potentiellen Energie berechnet und direkt mit Dichtematrixelementen



**Abbildung 5.5.:** CPU-Zeiten in s für die Berechnung des Kerngradienten bei zweiatomigen Molekülen (PBE, QZ)

**Tabelle 5.19.:** CPU-Zeiten in s für die Berechnung des Kerngradienten bei zweiatomigen Molekülen (PBE, QZ).  $N_{\text{BF}}$  bezeichnet die Anzahl der primitiven Basisfunktionen.

Mol.	$N_{\text{BF}}$	NRL			1c-X2C			2c-X2C		
		1e	2e	Total	1e	2e	Total	1e	2e	Total
BiF	416	0.1	8.5	10.6	12.3	10.2	24.9	254.2	8.2	265.3
BiCl	444	0.1	10.3	12.5	12.7	10.7	25.5	303.0	10.4	316.5
I <sub>2</sub>	482	0.1	27.5	32.1	15.5	28.8	48.8	399.3	28.5	433.0
BiBr	534	0.1	36.8	42.2	21.6	38.0	65.2	533.4	37.4	577.4
BiI	580	0.2	40.8	46.7	26.9	42.4	75.1	674.7	40.1	722.1
BiAt	678	0.2	53.2	59.7	41.2	55.4	103.3	1100.0	54.1	1162.0
At <sub>2</sub>	734	0.2	69.6	75.6	54.7	71.5	132.0	1390.2	66.7	1464.7

**Tabelle 5.20.:** Rechenzeiten in s der einzelnen X2C-Teilschritte (PBE, QZ)

Mol.	$\mathbf{D}_{\text{X2C}}$		$\mathbf{X}^\lambda$		$\mathbf{L}^\lambda$		$\mathbf{R}^\lambda$		$\mathbf{D}_{\text{X2C}}^\lambda$	
	1c	2c	1c	2c	1c	2c	1c	2c	1c	2c
BiF	2.0	39.7	4.0	99.4	1.0	29.9	2.6	68.0	0.5	12.4
BiCl	2.1	48.0	4.2	118.4	1.0	35.9	2.7	80.4	0.5	15.0
I <sub>2</sub>	2.6	63.0	5.1	155.3	1.2	47.0	3.2	106.7	0.6	19.6
BiBr	3.6	84.6	7.1	208.0	1.7	63.1	4.7	141.2	0.8	26.1
BiI	4.4	107.3	9.1	264.5	2.2	79.1	5.9	177.7	1.1	32.8
BiAt	6.9	174.9	13.9	431.1	3.3	129.5	9.0	288.6	1.7	53.4
At <sub>2</sub>	9.6	231.4	18.3	536.0	4.4	161.4	11.9	363.7	2.2	67.1

kontrahiert werden, müssen bei Verwendung des X2C-Ansatzes zunächst die ungestörten Entkopplungs-, Reorthonormierungs- und NESC-Operatormatrizen konstruiert werden. Anschließend erfolgt die Berechnung der abgeleiteten Größen für die  $3K$  Verrückungen entlang der atomaren Kernkoordinaten. Beide Schritte sind im Vergleich zum nichtrelativistischen Gradienten sehr aufwendig, da hierbei neben einer kubisch skalierenden Diagonalisierung des Dirac-Operators auch eine große Anzahl an ebenfalls  $N^3$ -skalierenden Matrix-Matrix-Multiplikationen (in der *primitiven* Atomorbitalbasis) durchgeführt werden muss. Im einkomponentigen Fall erlaubt die Abwesenheit der Spin-Bahn-Kopplung die Reduktion des komplexen vierkomponentigen Problems auf eine reelle zweikomponentige Formulierung

$$\mathbb{D}^{\text{skalar}} = \begin{pmatrix} \mathbf{V} & 0 & \mathbf{T} & 0 \\ 0 & \mathbf{V} & 0 & \mathbf{T} \\ \mathbf{T} & 0 & \mathbf{W} & 0 \\ 0 & \mathbf{T} & 0 & \mathbf{W} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{V} & \mathbf{T} \\ \mathbf{T} & \mathbf{W} \end{pmatrix} \otimes \mathbf{1}_{2 \times 2}, \quad (5.4)$$

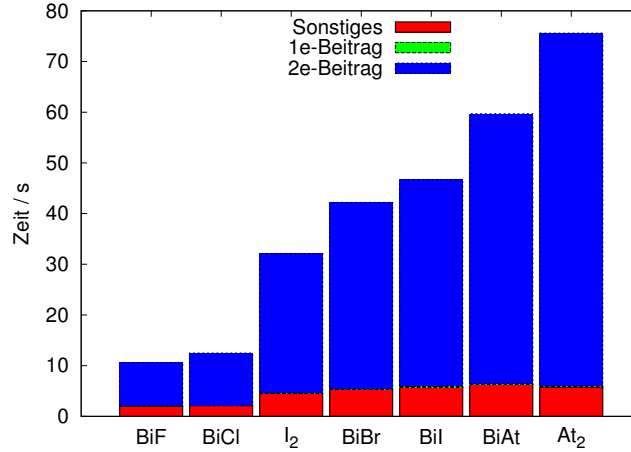
was insgesamt zu deutlich niedrigeren Rechenzeiten führt. Zur genaueren Analyse werden die Laufzeiten des X2C-Schritts wie folgt unterteilt: Berechnung der ungestörten Größen ( $\mathbf{D}_{\text{X2C}}$ ), Lösung des *ungekoppelten* CPHF-Problems zur Berechnung von  $\mathbf{X}^\lambda$ , Berechnung des abgeleiteten NESC-Operators  $\mathbf{L}^\lambda$ , Berechnung der abgeleiteten Reorthonormierungsmatrix  $\mathbf{R}^\lambda$  und Berechnung des abgeleiteten X2C-Operators  $\mathbf{D}_{\text{X2C}}^\lambda$ . Die Ergebnisse sind, erneut nach der Anzahl der Basisfunktionen sortiert, in Tab. 5.20 dargestellt.



Man erkennt deutlich, dass die Laufzeiten der Berechnung der ungestörten X2C-Größen ( $\mathbf{D}_{\text{X2C}}$ ) beim Übergang von 1c- zu 2c-X2C für die betrachteten Systeme ca. um den Faktor 25 zunehmen. Aufgrund der Verdoppelung der Dimension sowie des komplexen anstatt reellen Charakters der Dirac-Matrix im 2c-X2C wird, analog zum Übergang von RHF zu 2c-GHF, theoretisch ein Faktor von  $4 * 2^3 = 32$  in den Rechenzeiten erwartet. Eine mögliche Ursache für dieses, im Vergleich zur Theorie verbesserte Skalierungsverhalten könnten die besonders optimierten Diagonalisierungsroutinen der LAPACK-Bibliothek sein. Eine analoge Analyse der Rechenzeiten im Fall des deutlich größeren  $\text{Bi}_4^+$ -Kations führt auf Laufzeiten von 49.8 s (1c) und 1375.6 s (2c) bei insgesamt 1356 primitiven Basisfunktionen. Dies entspricht einer Zunahme um den Faktor 27 und könnte darauf hindeuten, dass der theoretische Faktor von 32 u. U. erst bei größeren Systemen erreicht wird. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits im Rahmen des zweikomponentigen SCF-Verfahrens gefunden, bei dem die Diagonalisierung der Fock-Matrix oftmals schneller als theoretisch erwartet ablief<sup>[2]</sup>.

Darüber hinaus wird deutlich, dass die Berechnung der ungestörten Größen trotz der Diagonalisierung der Dirac-Matrix nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Berechnung des X2C-Kerngradienten ist. Dabei ist unbedingt zu beachten, dass die abgeleiteten Größen *für jeden atomaren Freiheitsgrad separat* berechnet werden müssen. Die Spalten drei bis zehn der Tab. 5.20 sind daher im Fall der zweiatomigen Moleküle die Gesamtrechnenzeiten für alle sechs Translationsfreiheitsgrade der beteiligten Atome. Anhand der Beispiele  $\text{At}_2$  und  $\text{BiAt}$  erkennt man, dass sich die Berechnungszeit der abgeleiteten Größen beim Übergang von der skalarrelativistischen zur zweikomponentigen Theorie ca. um den Faktor 32 erhöht. Für  $\text{At}_2$  liegt die Gesamtlaufzeit der Ableitungsschritte bei 36.8 s (1c) bzw. 1128.2 s (2c), bei  $\text{BiAt}$  zeigen sich Rechenzeiten von 27.9 (1c) und 902.6 s (2c). Diese Rechenzeitzunahme findet man ebenfalls für das größere  $\text{Bi}_4^+$ -Kation (12 Freiheitsgrade), beim dem die Ableitungsschritte insgesamt 457.6 s (1c) bzw. 14248.6 s (2c) benötigen und damit die Berechnung der ungestörten Intermediate (Rechenzeiten im vorherigen Abschnitt) deutlich überwiegen. Dies entspricht den Erwartungen, da der Ableitungsschritt im Wesentlichen Matrix-Matrix-Multiplikationen enthält, die, ebenso wie die Diagonalisierung, ein  $N^3$ -Skalierungsverhalten aufweisen. Der theoretische Faktor 32 ergibt sich daher analog aufgrund der Verdopplung der Dimension bzw. dem komplexen Charakter der auftretenden Matrizen. Diese, nach der Diagonalisierung erfolgenden, Rechenschritte bieten damit optimale Voraussetzung für eine

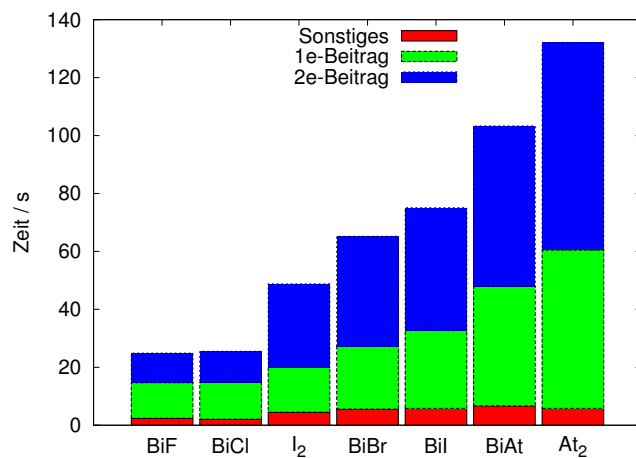
## 5. Anwendungen



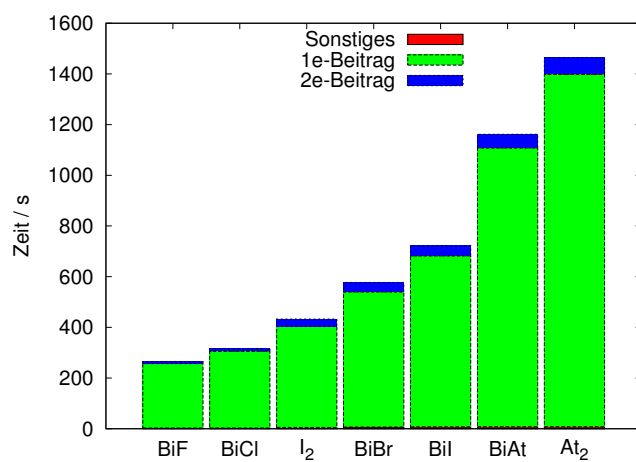
**Abbildung 5.6.:** Anteile der Ein- und Zweielektronenbeiträge an der Gesamtrechenzeit des nichtrelativistischen Kerngradienten (PBE, QZ)

Parallelisierung, da (ohne Beachtung von zusätzlichem Rechenaufwand aufgrund der Parallelisierung selbst) die Gesamtlaufzeit der Berechnung *aller*  $3K \mathbf{X}^\lambda$ ,  $\mathbf{L}^\lambda$ ,  $\mathbf{R}^\lambda$  und  $\mathbf{D}_{X2C}^\lambda$  aufgrund der Unabhängigkeit der Entkopplungen umgekehrt proportional zur Anzahl der verwendeten Prozessoren sein sollte. Somit ließe sich theoretisch beispielsweise die Gesamtrechenzeit für die Eielektronenbeiträge beim  $\text{At}_2$  unter Verwendung von sechs Prozessoren nahezu halbieren. Darüber hinaus ist es möglich durch die Verwendung interner Koordinaten die geringere Anzahl der unabhängigen Freiheitsgrade auszunutzen. Im Fall der hier diskutierten zweiatomigen Moleküle müsste dann lediglich eine Entkopplungstransformation (anstatt sechs) für die Verrückung entlang der Bindungsachse durchgeführt werden.

Im direkten Vergleich mit den Zweielektronenbeiträgen zeigt sich, dass durch die aufwendige X2C-Entkopplung auch der relative Anteil der Einteilchenbeiträge an der Rechenzeit drastisch zunimmt. In Abb. 5.6 erkennt man, dass im nichtrelativistischen Fall die Berechnung der Zweielektronenintegrale der zeitbestimmende Schritt ist. Beim Übergang zur skalarrelativistischen Theorie (Abb. 5.7) nimmt die Rechenzeit der Eielektronenanteile bereits deutlich zu, liegt jedoch bei den betrachteten Beispielen, mit Ausnahme der kleinsten Systeme  $\text{BiF}$  und  $\text{BiCl}$ , immer unterhalb der Laufzeit der Zweielektronenbeiträge. Im Fall von größeren Systemen wie  $\text{Bi}_4^+$  überwiegt jedoch bereits im einkomponentigen Fall die Berechnungszeit der Einteilchenbeiträge die der Zweielektronenbeiträge (PBE, QZ, 1320 Basisfunktionen, 522 zu 341 s). Bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung (Abb. 5.8) ist die Gesamtrechenzeit mit einem Anteil von über 95% eindeutig durch die X2C-



**Abbildung 5.7.:** Anteile der Ein- und Zweielektronenbeiträge an der Gesamtrechnzeit des skalarrelativistischen Kerngradienten (PBE, QZ)



**Abbildung 5.8.:** Anteile der Ein- und Zweielektronenbeiträge an der Gesamtrechnzeit des zweikomponentigen Kerngradienten (PBE, QZ)

**Tabelle 5.21.:** Abgeschätzte Rechenzeiten in s eines 1c-X2C-RI-MP2-Kerngradienten. In Klammern ist der X2C-Anteil an der Gesamtrechenzeit in % angegeben.

Molekül	NRL	$\Delta$ X2C	Total
BiF	1352	12	1364 (0.8)
BiCl	1577	13	1590 (0.8)
I <sub>2</sub>	1100	16	1116 (1.4)
BiBr	3951	22	3973 (0.6)
BiI	5965	27	5992 (0.5)
BiAt	10422	41	10463 (0.4)
At <sub>2</sub>	6585	55	6640 (0.8)

Entkopplung bestimmt.

Alle hier gezeigten Rechenzeiten sind im Rahmen von PBE ermittelt worden, gelten aber durch den Einelektronencharakter von X2C ebenso auch für HF — einzig das relative Verhältnis zu den Zweielektronenbeiträgen (bzw. zur Gesamtrechenzeit) verändert sich. Der durch die X2C-Transformation verursachte Rechenaufwand bei der Berechnung der ersten analytischen Ableitungen wird im Rahmen variationeller Methoden damit offensichtlich zu einer, die Geschwindigkeit stark beeinflussenden (1c-X2C) bzw. dominierenden (2c-X2C) Größe.

Zur weiteren Einordnung der Rechenzeiten sind für die hier diskutierten zweiatomigen Moleküle die Laufzeiten des nichtrelativistischen RI-MP2-Kerngradienten in Tab. 5.21 gezeigt. Dieser nichtvariationelle Ansatz führt bei der Berechnung der Kernableitungen auf einen  $N^5$  skalierenden Integralschritt sowie auf die zu lösenden Z-Vektor-Gleichungen, was im direkten Vergleich mit HF und DFT bereits im nichtrelativistischen Fall zu deutlich erhöhten Rechenzeiten führt. Da die Berechnung der X2C-transformierten Einteilchenintegrale für HF und MP2 identisch ist (lediglich die Konstruktion der Dichtematrizen ist unterschiedlich), kann als grobe Abschätzung für die Rechenzeit eines skalarrelativistischen X2C-MP2-Kerngradienten einfach die Summe der Laufzeiten des nichtrelativistischen RI-MP2-Gradienten und des X2C-Schritts bei HF gebildet werden. Als Auxiliärbasisätze wurden die von Hättig optimierten aug-cc-pwCV5Z(-PP)-Basen<sup>[111]</sup> verwendet.

Für alle betrachteten Moleküle liegt der X2C-Anteil an der Rechenzeit unterhalb von 1.5%. Damit hat die Berechnung der X2C-transformierten Einteilchenbeiträ-

ge im Falle des korrelierten, wellenfunktionsbasierten Gradienten einen ähnlichen Anteil an der Gesamtrechnzeit wie die nichtrelativistischen Einteilchenbeiträge im Rahmen einer variationellen Methode wie HF oder DFT und führt somit zu keiner signifikanten Laufzeitverlängerung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der X2C-transformierte Kerngradient eine sinnvolle Ergänzung zu den bisher verfügbaren ECP-Methoden darstellt. Bei allen im Rahmen dieser Arbeit behandelten Molekülen zeigt sich eine gute Übereinstimmung von ECP- und X2C-Ergebnissen. Darüber hinaus wurde am Beispiel des  $\text{PuF}_6$  gezeigt, dass unter Verwendung des X2C-Gradienten Geometrieoptimierungen von Verbindungen durchgeführt werden können, für deren Atome bisher keine oder nur teilweise ECPs verfügbar sind. Die Berechnungszeiten im Rahmen von HF und DFT sind im Vergleich mit den nichtrelativistischen Methoden deutlich größer. Beim Übergang zu korrelierten Methoden führt der X2C-Schritt bei der Gradientenberechnung zu kaum veränderten Laufzeiten. Dennoch ist festzuhalten, dass, sofern ECPs verfügbar sind und eine Allelektronenbehandlung nicht explizit notwendig ist, die Verwendung von Rumpfpotentialen immernoch den effizienteste Weg zur Berücksichtigung relativistischer Effekte auf die Gleichgewichtsgeometrie darstellt ( $\text{At}_2$ , 2c, QZ, PBE, Gradientenschritt: 5.6 s (ECP) vs. 27 min (X2C)).

## 5.3. Photoelektronenspektroskopie an Übergangsmetallen

### 5.3.1. Atomare Bindungs- und Spin-Bahn-Aufspaltungenergien

Die einzige im TURBOMOLE-Programmpaket verfügbare Methode zur Beschreibung der Spin-Bahn-Kopplung war bisher der ECP-Ansatz. Dieser ist lediglich für Elemente jenseits der vierten Periode mit Einschränkungen (z. T. nur einkomponentige ECPs, s. Plutonium) verfügbar, was eine Untersuchung der Spin-Bahn-Effekte, wie z. B. der Aufspaltung von Energieniveaus, bei leichteren Elementen verhindert. Darüber hinaus werden für schwere Elemente die energetisch tiefliegenden Orbitale nur durch das ECP beschrieben, was auch hier eine explizite Untersuchung dieser Energieniveaus verhindert. Im Folgenden wird die implementierte X2C-Methode zur Berechnung von Photoelektronenspektren eingesetzt. Dazu wurden erneut die dekontrahierten ANO-RCC-Basissätze mit der bereits im Rahmen der X2C-Kerngradienten beschriebenen Auxiliärbasis (1872 Funktionen) verwendet. Die angegebenen

## 5. Anwendungen

Bindungs- und Aufspaltungsenergien wurden dabei direkt über Orbitalenergien der HF- und PBE-Rechnungen erhalten. Aufgrund der Austauschwechselwirkung sind die zu einem  $2J + 1$ -fach entarteten Zustand gehörenden Einteilchenenergien bei offenschaligen Systemen jedoch nichtentartet. Dies gilt auch für die vollständig besetzten Energieniveaus wie beispielsweise die gefüllte 2p-Schale im Kupferatom. Um trotzdem *eine* Aufspaltungs- bzw. Bindungsenergie zu erhalten, wurde über alle, zu einem solchen  $J$ -Zustand gehörenden Orbitalenergien gemittelt

$$E \approx \frac{1}{2J + 1} \sum_k^{2J+1} \epsilon_k . \quad (5.5)$$

Tab. 5.22 gibt einen Überblick über die Ergebnisse der 3d-Elemente.

Man erkennt, dass HF die 2s-Bindungsenergien konstant um ca. 25 – 40 eV überschätzt. Dies entspricht einer relativen Abweichung von 3 – 6%. Die Spin-Bahn-Aufspaltungsenergien der  $2p_{1/2}$ - und  $2p_{3/2}$ -Orbitale werden gut reproduziert, wobei grundsätzlich eine Überschätzung vorliegt. Der HF-Fehler liegt im Mittel bei 1.5 eV (12%), was einer minimal schlechteren Genauigkeit als bei den 2s-Bindungsenergien entspricht. Auch wenn der absolute Fehler der Aufspaltung zwangsläufig innerhalb der Periode von Sc zum Zn zunimmt, zeigt der aussagekräftigere relative Fehler keine systematische Entwicklung. Der Trend der Aufspaltungsgröße wird im Vergleich mit dem Experiment korrekt wiedergegeben. Diese nimmt aufgrund zunehmender Kernladungszahl von ca. 5 eV (Sc) auf ca. 23 eV (Zn) zu. Demgegenüber weichen die 3s-Bindungsenergien mit im Mittel 19.4 eV (24%) bereits deutlicher vom Experiment ab.

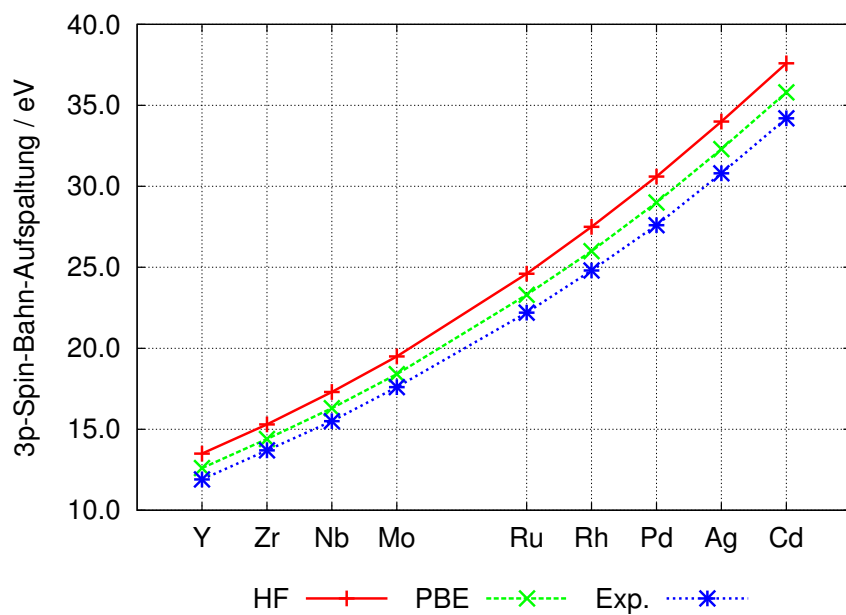
Da für DFT kein Koopmans-Theorem gilt, kann den Orbitalenergien streng genommen keine physikalische Bedeutung zugeordnet werden. Dennoch ist auch im Rahmen von DFT eine Interpretation der Orbitalenergien als vertikale Ionisierungspotentiale möglich<sup>[131]</sup>. Die PBE-Orbitalenergien und Spin-Bahn-Aufspaltungen zeigen eine sehr gute und z. T. deutlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment als die HF-Ergebnisse. Die 2s-Orbitalenergien werden im direkten Vergleich mit HF um nahezu dieselbe Abweichung unterschätzt. Demgegenüber weicht die 2p-Spin-Bahn-Aufspaltung im Mittel lediglich um 0.8 eV (5%) vom Experiment ab. Der quantitative Unterschied in der Genauigkeit wird bei den Bindungsenergien der 3s-Orbitale noch deutlicher. PBE zeigt hierbei lediglich einen mittleren Fehler von 3.2 eV (3%), was einer im Vergleich zu HF fünffach kleineren Abweichung vom Experiment entspricht. Die Interpretation der DFT-Orbitalenergien als genäherte

**Tabelle 5.22.:** Zweikomponentige HF- und PBE-X2C-Bindungs- und Aufspaltungsenergien in eV der 3d-Übergangselemente. Als Basis wurden die dekontrahierten ANO-RCC-Basissätze verwendet. Die experimentellen Ergebnisse sind den Referenzen [132, 133] entnommen.

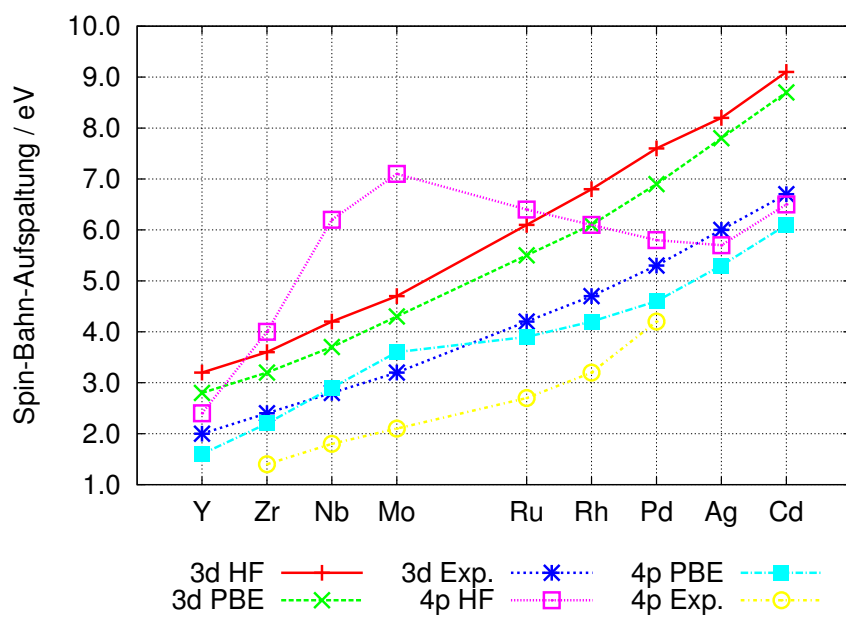
Element	2s			$\Delta_{2p}^{\text{SO}}$			3s		
	HF	PBE	Exp.	HF	PBE	Exp.	HF	PBE	Exp.
Sc	524.1	473.4	498.5	5.5	5.1	4.8	70.5	54.4	52.4
Ti	589.1	532.1	561.0	6.7	6.3	6.1	79.0	58.4	58.6
V	657.6	597.0	626.8	8.4	7.7	7.5	88.0	65.5	66.2
Cr	728.8	665.2	696.3	10.1	9.4	9.2	96.7	72.6	74.3
Mn	803.5	742.2	769.4	12.1	11.3	11.0	105.6	84.7	82.4
Fe	876.8	816.0	—	14.2	13.4	13.0	110.0	91.1	91.3
Co	958.9	894.2	925.1	16.8	15.8	15.0	119.8	98.5	101.0
Ni	1039.9	976.5	1008.8	19.4	18.6	17.2	125.3	106.9	110.7
Cu	1133.6	1061.6	1097.1	22.6	21.8	19.8	140.3	114.6	122.5
Zn	1233.5	1157.3	1196.3	26.2	25.3	23.0	157.8	129.1	139.8

elektronische Bindungsenergien erweist sich damit in den vorliegenden Fällen als durchaus gerechtfertigt.

Eine analoge Untersuchung wurde für die 4d-Elemente durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.23 zusammengefasst. Da für Tc keine experimentellen Daten zur Verfügung stehen, wurde auf die theoretische Untersuchung dieses Elements verzichtet. Die 3p-Aufspaltung wird sowohl in den HF- als auch in den PBE-Rechnungen gut wiedergegeben. Der mittlere, überschätzende HF-Fehler liegt bei 2.4 eV (11%) und somit in derselben Größenordnung wie der 2p-Aufspaltungsfehler bei den 3d-Elementen. Analog dazu überschätzt PBE die Aufspaltung lediglich um 1 eV (5%) und zeigt wie schon bei den 3d-Elementen eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentellen Aufspaltungsenergien. Demgegenüber ist die Abweichung vom Experiment im Fall der 3d- und 4p-Orbitale signifikant größer. Bei ersteren wird die Aufspaltung durch HF um eine mittlere Abweichung von 1.8 eV (46%) überschätzt. PBE zeigt eine minimal bessere Übereinstimmung mit dem Experiment und einen Fehler von 1.3 eV (33%). Der Trend der Aufspaltung wird jedoch auch hier korrekt wiedergegeben. Noch deutlichere Defizite werden bei der Berechnung der 4p-Aufspaltungsenergien mit HF sichtbar. Diese weisen neben der großen relativen Abweichung von 3.6 eV (155%) beim Übergang von Y zu Cd ein



(a) 3p



(b) 3d und 4p

**Abbildung 5.9.:** Experimentelle Spin-Bahn-Aufspaltungsenergien im Vergleich mit zweikomponentigen HF- und PBE-X2C-Ergebnissen



**Tabelle 5.23.:** Zweikomponentige HF- und PBE-X2C-Aufspaltungsenergien in eV der 4d-Übergangselemente (ohne Tc). Als Basis wurden die dekontrahierten ANO-RCC-Basissätze verwendet. Die experimentellen Ergebnisse sind den Referenzen [134, 135] entnommen.

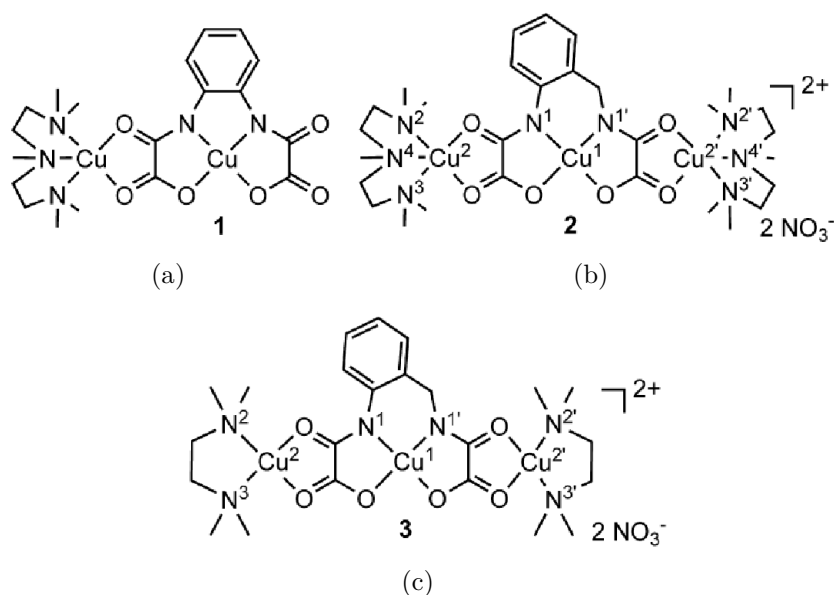
Elem.	$\Delta_{3p}^{\text{SO}}$			$\Delta_{3d}^{\text{SO}}$			$\Delta_{4p}^{\text{SO}}$		
	HF	PBE	Exp.	HF	PBE	Exp.	HF	PBE	Exp.
Y	13.5	12.6	11.9	3.2	2.8	2.0	2.4	1.6	—
Zr	15.3	14.4	13.7	3.6	3.2	2.4	4.0	2.2	1.4
Nb	17.3	16.3	15.5	4.2	3.7	2.8	6.2	2.9	1.8
Mo	19.5	18.4	17.6	4.7	4.3	3.2	7.1	3.6	2.1
Ru	24.6	23.3	22.2	6.1	5.5	4.2	6.4	3.9	2.7
Rh	27.5	26.0	24.8	6.8	6.1	4.7	6.1	4.2	3.2
Pd	30.6	29.0	27.6	7.6	6.9	5.3	5.8	4.6	4.2
Ag	34.0	32.3	30.8	8.2	7.8	6.0	5.7	5.3	—
Cd	37.6	35.8	34.2	9.1	8.7	6.7	6.5	6.1	—

oszillierendes Verhalten auf, was sich gar nicht in den experimentellen bzw. sehr schwach in den PBE-Ergebnisse findet (vgl. Abb. 5.9). Die mittlere Abweichung der mit PBE berechneten 4p-Aufspaltungsenergien liegt bei 1 eV (45%) und ist somit nur geringfügig größer als bei den berechneten 3d-Aufspaltungen. Die starken Abweichungen im Falle von HF können u. U. auf Probleme bei der Beschreibung der offenen d-Schalen und evtl. vorliegenden Multideterminantencharakter zurückgeführt werden. Dennoch zeigt sich, dass die relative Abweichung der Bindungs- und Aufspaltungsenergien mit größer werdener Hauptquantenzahl der betrachteten Orbitale zunimmt. Eine mögliche Ursache hierfür ist das Fehlen der im Rahmen der X2C-Methode vernachlässigten entkoppelten Zweielektronenwechselwirkung, insbesondere der Zweielektronen-Spin-Bahn-Kopplung. Im Fall von kernnahen Orbitalen wie beispielsweise den 2p- oder 3p-Zuständen, erweist sich die X2C-Methode sowohl in Kombination mit HF als auch mit DFT als verlässliches Werkzeug zur Untersuchung von Bindungs- und Aufspaltungsenergien.

### 5.3.2. Untersuchung von Cu(II)-Bis(oxamato)-Komplexen

Basierend auf den zuvor diskutierten Ergebnissen, wird die X2C-Methode nun zur Untersuchung der Spin-Bahn-Aufspaltung der folgende Cu(II)-Komplexe verwendet und somit im molekularen Rahmen getestet:

## 5. Anwendungen



**Abbildung 5.10.:** Lewis-Formeln<sup>[143]</sup> der Cu-Komplexe **1**, **2** und **3** (Reproduziert mit Zustimmung von Referenz [143]. Copyright (2009) American Chemical Society.)



Aufgrund ihrer, durch die Verwendung organischer Liganden bedingten, strukturellen Vielfalt, finden Cu(II)-Bis(oxamato)-Komplexe sowohl als Präkursor<sup>[136,137]</sup> bei der Synthese weiterer Metallcluster<sup>[138–140]</sup> als auch bei der Darstellung von SMMs (engl. *single molecular magnet*, Molekülmagnet) Anwendung<sup>[141,142]</sup>.

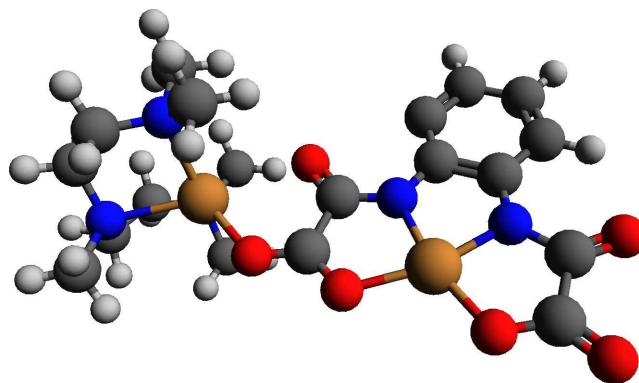
Die Geometrieoptimierung der Komplexe erfolgte auf nichtrelativistischem DFT-Niveau (B3-LYP<sup>[1,99,144–147]</sup>, Gridsize m3) unter Verwendung der Karlsruher dhf-TZVP-Basissätze mit den entsprechenden RI-*J*-Auxiliarbasen. In allen Rechnungen wurden die  $\text{NO}_3^-$ -Gegenionen vernachlässigt und stattdessen die Ladung der Kationen im Rahmen des COSMO-Ansatzes (engl.: *conductor-like screening model*,  $\epsilon_r = \infty$ ) durch eine Modellpotential ausgeglichen<sup>4</sup>. Dabei ist zu beachten,

<sup>1</sup>opba = *o*-Phenylen-Bis(oxamato), pmdta = *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylentriamin

<sup>2</sup>obbo = *N,N'*-*o*-Benzyl-Bis(oxamato)

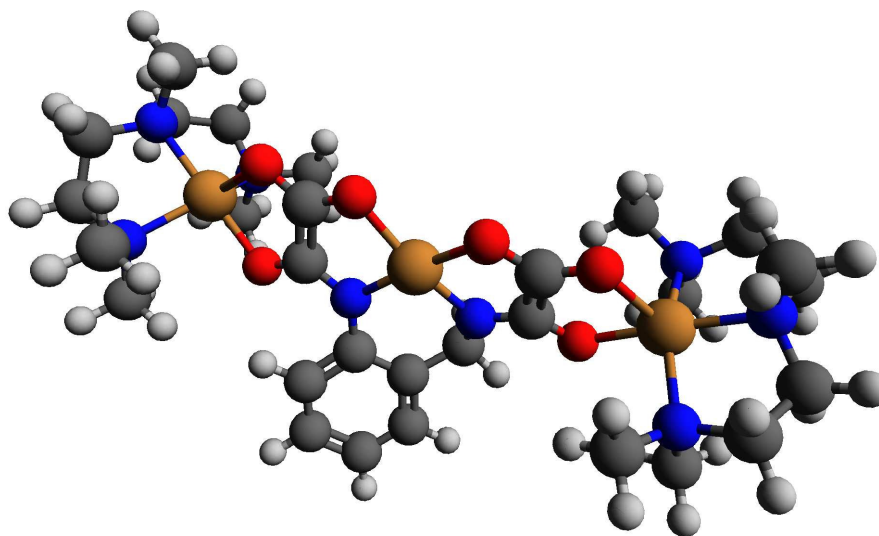
<sup>3</sup>tmeda = *N,N,N',N''*-Tetramethyldiethylentriamin

<sup>4</sup>Ein solcher Ladungsausgleich wäre bei den betrachteten Systemen prinzipiell nicht notwendig gewesen, wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit mit Ref. [143] jedoch trotzdem verwendet.

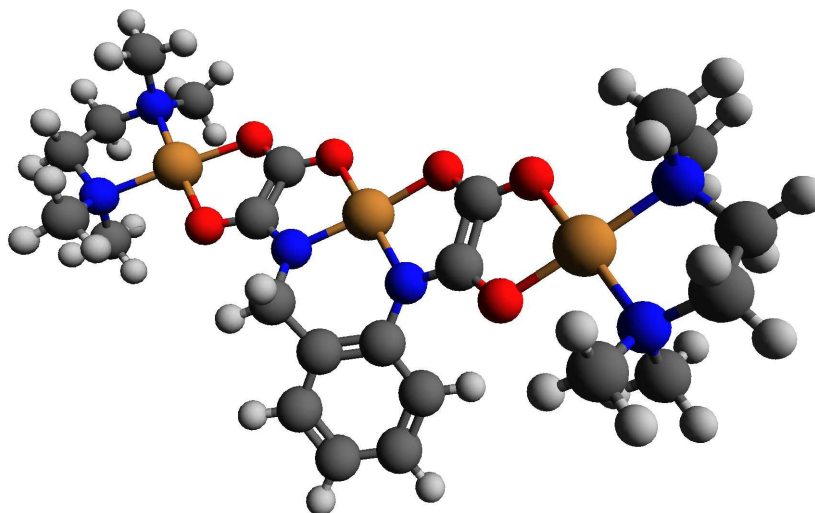


**Abbildung 5.11.:** Optimierte Struktur des Cu-Komplexes **1**. Kohlenstoffatome sind dunkelgrau, Kupferatome braun, Sauerstoffatome rot und Stickstoffatome blau dargestellt.

dass die X2C-Entkopplung *ohne* Berücksichtigung des COSMO-Potentials durchgeführt wird. Die optimierten Strukturen sind in Abb. 5.11, Abb. 5.12 und Abb. 5.13 dargestellt. In den relativistischen X2C-HF- und PBE-Rechnungen wurden für Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff durchgehend die dhf-Basen verwendet. Für die Kupferatome kam eine, um vier p-Funktionen zur Beschreibung der Spin-Bahn-Aufspaltung erweiterte, noch nicht veröffentlichte Allelektronenbasis ( $11s6p5d3f1g$ ) zum Einsatz. Als Auxiliarbasis wurde die entsprechende dekontrahierte dhf-QZVP-RI-Basis verwendet, wobei zusätzliche steile s-Funktionen hinzugefügt wurden. Der größte Exponent entsprach dabei dem doppelten maximalen s-Exponent der Orbitalbasis. Wie schon im vorherigen Kapitel wurden auch hier die Bindungsenergien durch Mittelung über die zugehörigen Orbitalenergien erhalten. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.24 dargestellt. Für alle drei untersuchten Moleküle zeigen die PBE-Orbitalenergien eine nahezu konstante Verschiebung der beiden Spin-Bahn-Komponenten von ca. 20–22 eV. Im direkten Vergleich ist die experimentelle Bindungsenergie der  $2p_{1/2}$ -Orbitale in Komplex **3** höher als in **1** bzw. niedriger als in **2**. Dieser *intermolekulare* Trend wird nicht durch die Rechnungen gestützt, da hierbei die Bindungsenergie sowohl in **2** als auch in **3** größer ist. Dennoch können alle, im Wesentlichen aus dem Verhältnis der Bindungsenergien abgeleiteten, *intramolekularen* Trends korrekt reproduziert werden. In Komplex **1** zeigen die experimentellen Energien sowohl bei der Quartett- als auch bei der Dublett-Komponente einen Unterschied von 2 eV. Im Rahmen von PBE wird dieser Unterschied mit 2.4 eV (Quartett) und 2.3 eV (Dublett) leicht überschätzt. Demgegenüber liefert HF mit ca. 5 eV eine



**Abbildung 5.12.:** Optimierte Struktur des Cu-Komplexes **2**. Kohlenstoffatome sind dunkelgrau, Kupferatome braun, Sauerstoffatome rot und Stickstoffatome blau dargestellt.



**Abbildung 5.13.:** Optimierte Struktur des Cu-Komplexes **3**. Kohlenstoffatome sind dunkelgrau, Kupferatome braun, Sauerstoffatome rot und Stickstoffatome blau dargestellt.

**Tabelle 5.24.:** Berechnete und experimentelle<sup>[143]</sup> Bindungsenergien der  $J = 1/2$ - und  $J = 3/2$ -Zustände in eV.

Komplex	Cu-Atom	$J = 1/2$ (Dublett)			$J = 3/2$ (Quartett)		
		HF	PBE	Exp.	HF	PBE	Exp.
<b>1</b>	1	988.4	931.3	953.4	965.9	909.5	933.5
	2	995.4	933.7	955.4	972.7	911.8	935.5
<b>2</b>	1	995.3	933.7	952.7	972.3	911.9	932.8
	2	996.0	934.3	955.5	973.6	912.5	935.6
	2'	995.6	933.9	954.0	972.9	912.1	934.1
<b>3</b>	1	995.7	934.3	953.9	972.8	912.5	934.0
	2	996.3	934.5	956.2	974.0	912.8	936.3
	2'	996.1	934.4	955.2	973.3	912.6	935.3

deutlich zu große Differenz in den Bindungsenergien. Der Energieunterschied ist im Wesentlichen durch die unterschiedliche Koordinationssphäre der Kupferatome, quadratisch planar und trigonal bipyramidal, erklärbar. Erstere Geometrie weist im direkten Vergleich eine durch die größere Anzahl an Bindungspartnern erniedrigte Elektronendichte am Metallzentrum auf. Dies führt zwangsläufig aufgrund einer geringere Abschirmung der Kernladung zu abgesenkten Orbitalenergien, d. h. einer größeren Bindungsenergie. Dieser Effekt ist ebenfalls im Komplex **2** zu finden. Die stärkere relative Absenkung der Orbitalenergien der trigonal bipyramidal koordinierten Kupferatome führt im Falle von Komplex **2** zu stärker unterschiedlichen Bindungsenergien als in Komplex **3**, bei dem alle Kupferatome (verzerrt) quadratisch planar koordiniert vorliegen. Der mittlere Unterschied in den experimentellen Bindungsenergien des zentralen Kupferatoms zu den terminalen Metallzentren beträgt für Komplex **2** 2.1 eV (für beide Spin-Bahn-Komponenten), in Komplex **3** 1.8 eV. Dieser Trend wird in den Rechnungen mit 0.4 (**2**) bzw. 0.2 (**3**) eV für PBE und 0.5 bzw. 0.4 eV für HF korrekt reproduziert (Dublett-Komponente). Die Unterschiede in den Bindungsenergien der Cu-Atome 2 und 2' sind durch die Asymmetrie der zentralen N,N'-Brücke begründet. Dies ist sowohl für die Dublett- als auch die Quartett-Komponente gültig. Trotz der deutlichen, aber konstanten Verschiebung der Orbitalenergien, die bereits bei der Untersuchung der freien Atome aufgetreten ist, wird die Spin-Bahn-Aufspaltung mit durchschnittlich 21.8 eV (PBE) und 22.7 eV (HF) im Vergleich mit den experimentellen Werten von  $19.9 \pm 0.3$  eV für

## 5. Anwendungen

**1** und **2** bzw.  $\pm 0.6$  eV für **3** in guter Übereinstimmung reproduziert. Es zeigt sich somit eine erwartungsgemäß kleine Abhängigkeit der Aufspaltungsgröße von den, das Metallzentrum umgebenden, Liganden. Die energetisch tiefliegende 2p-Orbitale werden durch die Komplexbindung praktisch nicht beeinflusst.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die X2C-Methode sowohl im Rahmen von HF als auch von PBE gut geeignet ist zur Vorhersage von Photoelektronenspektren und Trends der Bindungsenergien und Aufspaltungsmuster sowohl in Metallatomen als auch Komplexverbindungen. Die Einführung weiterer Korrekturen zur Beschreibung von Zweielektronenbeiträgen, insbesondere der Zweielektronen-Spin-Bahn-Kopplung, könnte die berechneten Aufspaltungs- und Bindungsenergien der höher liegenden Orbitale weiter verbessern.

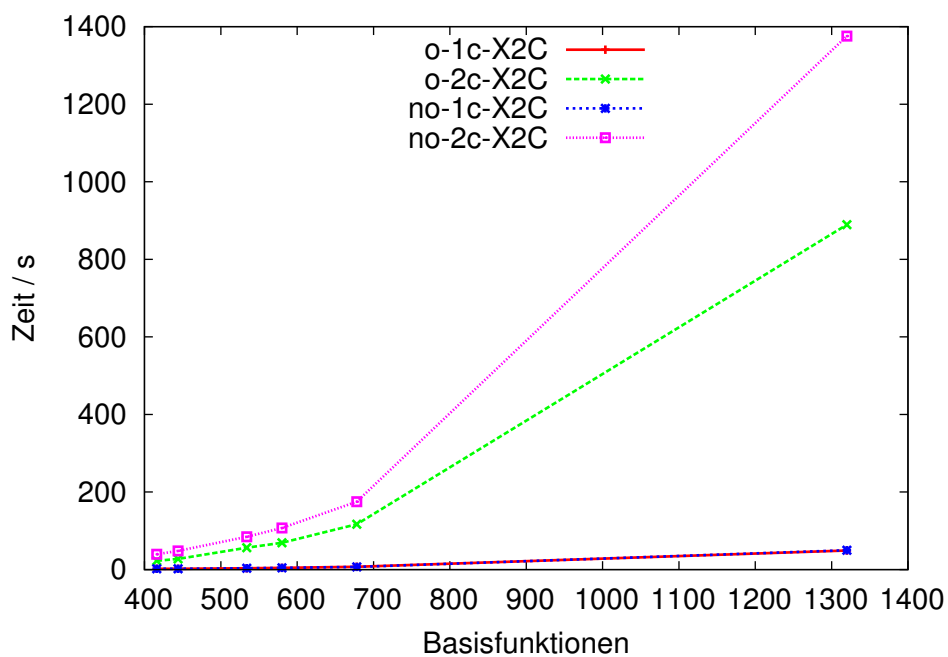
### 5.3.3. Rechenzeiten der orthogonalen X2C-Implementierung

Neben der Einführung einer lokalen Näherung (DLU) und, sofern möglich, dem Ausnutzen der molekularen Punktgruppensymmetrie ist der Kernbestandteil der effizienten X2C-Energieimplementierung vor allem die orthogonale Formulierung nach Peng und Reiher, die die komplexe vierkomponentige Gleichung (3.1) in ein Eigenwertproblem mit der Einheitsmatrix als Metrik überführt. Der Effizienzvorsprung beruht dabei vor allem auf der Verwendung effizienter arbeitender Diagonalisierungsalgorithmen in Form der entsprechenden LAPACK-Routinen. Um diese Zeitersparnis zu quantifizieren, sind in Tab. 5.25 und Abb. 5.14 die CPU-Zeiten des X2C-Schritts für sechs verschiedene, im Rahmen dieser Arbeit behandelte Moleküle aufgelistet. Die Laufzeiten der orthogonalen X2C-Implementierung sind dabei direkt den RIDFT-Rechnungen entnommen. Die Rechenzeiten der entsprechenden nichtorthogonalen Entkopplungstransformationen entstammen den zugehörigen X2C-transformierten Gradientenrechnungen, bei denen, wie in Kapitel 3 beschrieben, auf einen derartigen Basiswechsel verzichtet wurde.

Man erkennt deutlich, dass für alle betrachteten Moleküle die Rechenzeiterparnis durch den Basiswechsel im Rahmen der skalarrelativistischen X2C-Theorie minimal ist. Selbst im Fall des größten untersuchten Systems  $\text{Bi}_4^+$  reduziert sich die Laufzeit des X2C-Schritts lediglich um 0.7 s. Dies ist offensichtlich dadurch begründet, dass der eingesparte Rechenaufwand im Vergleich zur nichtorthogonalen Implementierung gerade für die Transformation in die Impulseigenbasis bzw. die ursprüngliche SAO-Basis benötigt wird. Die zweikomponentige, aber reelle Diagonalisierung ist demnach auch in einer nichtorthogonalen Basis mit Hilfe der LAPACK-Routinen

**Tabelle 5.25.:** Rechenzeiten des orthogonalen (o) und nichtorthogonalen (no) X2C-Schritts (PBE) in s. In allen Rechnung wurde die Dyall-QZ-Basis verwendet.

Molekül	$N_{\text{BF}}$	o-X2C		no-X2C	
		1c	2c	1c	2c
BiF	416	2.0	22.6	2.0	39.7
BiCl	444	2.0	27.6	2.1	48.0
BiBr	534	3.6	56.3	3.6	84.6
BiI	580	4.5	69.0	4.4	107.3
BiAt	678	7.1	117.0	6.9	174.9
Bi <sub>4</sub> <sup>†</sup>	1320	49.1	889.3	49.8	1375.6



**Abbildung 5.14.:** CPU-Zeiten für den orthogonalen (o) und nichtorthogonalen (no) X2C-Schritt (1c und 2c, Dyall-QZ, PBE)

## 5. Anwendungen

derart effizient durchführbar, dass sich ein Basiswechsel kaum lohnt. Demgegenüber zeigt sich im zweikomponentigen Fall eine deutliche Zeitersparnis von durchschnittlich 37%. Die vierkomponentige, komplexe Diagonalisierung in einer nichtorthogonalen Basis ist somit offensichtlich selbst unter Verwendung hochoptimierter Routinen ein derartiger Mehraufwand, dass die zusätzlich notwendigen Transformationen der Matrizen  $W^{x,y,z}$  nicht ins Gewicht fällt.

Aufgrund dieser Ergebnisse liegt es nahe diesen Basiswechsel auch im Rahmen der X2C-Kerngradienten einzusetzen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass dies lediglich für die Berechnung der ungestörten Größen zu empfehlen ist. Die Rechenzeiterparnis, die man durch eine Diagonalisierung in einer orthogonalen Basis gewinnt, ist unabhängig von der Anzahl der Kernkoordinaten. Demgegenüber skaliert der Mehraufwand durch die Transformation der abgeleiteten Größen in diese Basis linear mit der Anzahl der unabhängigen atomaren Freiheitsgrade. Da diese Entkopplungstransformationen entlang der verschiedenen Kernkoordinaten bereits im Rahmen der bestehenden Gradientenimplementierung die Gesamtrechenzeit dominieren (siehe vorheriges Kapitel), ist bei Verwendung der orthogonalen Formulierung und den damit zusätzlich auftretenden Matrix-Matrix-Multiplikationen kein Geschwindigkeitsgewinn zu erwarten.



## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der störungstheoretische DPT-Ansatz erster Ordnung für unkorrelierte (HF) und korrelierte (MP2) quantenchemische Methoden hergeleitet und in das TURBOMOLE-Programmpaket implementiert. Darüber hinaus wurden die theoretischen Grundlagen für eine explizit korrelierte DPT-Variante basierend auf dem MP2-F12-Ansatz entwickelt und diskutiert. Die Anwendung dieser Störungstheorie zur Berechnung relativistischer Korrekturen von Atomisierungsenergien zeigt im direkten Vergleich mit der MVD1- und der selbstkonsistenten einkomponentigen X2C-Methode, dass eine konsistente Behandlung von Ein- und Zweielektronenkorrekturen insbesondere auf korreliertem Niveau bei leichten Elementen notwendig ist. Die nun erfolgte Implementierung kann zukünftig problemlos um höhere Ordnungen der DPT oder magnetische Wechselwirkungen wie Gaunt- und Retardierungskorrekturen ergänzt werden. Eine Erweiterung auf explizit oder höher korrelierte Methoden ist (innerhalb von TURBOMOLE) aufgrund schwierig auszuwertender Integrale, dem Versagen der aus der nichtrelativistischen Theorie bekannten Näherungen und dem Fehlen analytischer Kerngradienten auf CC-Niveau nicht effizient durchführbar. Daher stellt die im Rahmen dieser Arbeit erfolgte Implementierung für HF und MP2 einen sinnvollen Kompromiss zwischen Genauigkeit und Aufwand dar. Darüber hinaus ist sie innerhalb von TURBOMOLE die einzige Möglichkeit zur Berechnung relativistischer Korrekturen der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, wodurch ihr insbesondere bei zukünftigen Implementierungen eine Benchmark-Funktion zukommen könnte.

Jenseits dieser störungstheoretischen Ansätze wurde in einem Kooperationsprojekt mit D. Peng, M. Reiher und F. Weigend die selbstkonsistente X2C-Methode zur effizienten Durchführung von ein- und zweikomponentigen relativistischen Allelektronenrechnungen auf HF- und DFT-Niveau eingebaut. Diese ergänzt die bisher verfügbaren skalarrelativistischen DKH- und ECP-Methoden und ermöglicht eine Untersuchung tiefliegender Energieniveaus und Orbitale. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die X2C-Methode daher zur Berechnung von elektronischen Bindungs- und

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Spin-Bahn-Aufspaltungsenergien in Übergangsmetallatomen und -komplexen eingesetzt, wobei in vielen Fällen eine gute Übereinstimmung mit den aus experimentellen XPS-Spektren erhaltenen Ergebnissen erreicht werden konnte. Demgegenüber zeigt sich, dass die Verwendung einer untransformierten Zweielektronenwechselwirkung beim Übergang zu den valenzartigen Orbitalen zu deutlichen Fehlern führen kann. Neben der korrekten Entkopplung dieser Beiträge stellen die Berücksichtigung endlicher Kernradien sowie die korrelierte Behandlung jenseits von MP2 sinnvolle Fortsetzungen dieser Arbeit dar.

Neben der Berechnung von Grundzustandsenergien ist besonders die Gleichgewichtsstruktur von Molekülen interessant. Um diese ebenfalls unter Berücksichtigung relativistischer Effekte berechnen zu können, wurde abschließend der X2C-transformierte Kerngradient in das Modul RDGRAD implementiert. Dieser ermöglicht die Durchführung von Geometrieoptimierungen im Rahmen von Allelektronenrechnungen an Systemen für die keine oder nur teilweise ECPs verfügbar sind. Die Methode wurde anhand verschiedener Verbindungen mit schweren Elementen wie Astat oder Bismut getestet und die erhaltenen Strukturen und Schwingungsfrequenzen mit vollrelativistisch berechneten und experimentellen Ergebnissen verglichen. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung sowohl mit den vierkomponentigen als auch den ECP-Strukturen, was die X2C-Methode insgesamt (Energie und erste analytische Ableitung) zu einem verlässlichen quantenchemischen Werkzeug für die Untersuchung schwerer, stark relativistischer Systeme macht. Die nun verfügbaren Entkopplungs- und Transformationsroutinen können zukünftig bei der Implementierung X2C-transformierter Eigenschaften wie den relativistisch korrigierten NMR-Abschirmungskonstanten (engl.: *nuclear magnetic resonance*, Kernmagnetresonanz) oder dem elektrischen Feldgradienten eingesetzt werden.

# A. Verzeichnis der Abkürzungen

<b>MP<math>n</math></b>	Møller-Plesset Störungstheorie $n$ -ter Ordnung
<b>DC</b>	Dirac-Coulomb
<b>QED</b>	Quantenelektrodynamik
<b>X2C</b>	Exact Two-Component Decoupling
<b>ECP</b>	Effective Core Potential
<b>DPT</b>	Direct Perturbation Theory
<b>CC</b>	Coupled-Cluster
<b>MVD1</b>	Mass-Velocity-Darwin
<b>XPS</b>	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>DHF</b>	Dirac-Hartree-Fock
<b>SCF</b>	Self-Consistent Field
<b>RHF</b>	Restricted Hartree-Fock
<b>UHF</b>	Unrestricted Hartree-Fock
<b>MP2-F12</b>	Explizit-korrelierte Variante von MP2
<b>DKH</b>	Douglas-Kroll-Hess
<b>BSS</b>	Barysz-Sadlej-Schneider
<b>ZORA</b>	Zeroth Order Regular Approximation
<b>NESC</b>	Normalized Elimination of the Small Component
<b>RI</b>	Resolution-of-the-Identity
<b>CAO</b>	Atomorbital in kartesischer Basis
<b>AO</b>	Atomorbital in sphärischer Basis
<b>SAO</b>	Atomorbital in symmetrieadaptierter Basis
<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie



## **B. Tabellen und Abbildungen zu Kapitel 5**

**Tabelle B.1.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von BiF.

Methode	$r_e$			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF	200.9	198.9	198.6	618	611	616
1c-X2C-HF	202.1	200.5	200.3	587	574	578
2c-X2C-HF	204.8	203.6	203.3	549	527	530
1c-ECP-HF	203.4	200.4	200.2	588	577	577
2c-ECP-HF	205.6	203.1	202.8	551	535	535
NRL-PBE	204.8	203.9	203.7	557	543	546
1c-X2C-PBE	205.6	205.0	204.8	542	525	526
2c-X2C-PBE	209.8	209.9	209.8	492	469	469
1c-ECP-PBE	206.8	205.0	204.8	544	527	527
2c-ECP-PBE	210.3	209.2	209.0	497	474	473

**Tabelle B.2.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von BiCl.

Methode	$r_e$			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF	248.5	245.1	244.9	338	346	346
1c-X2C-HF	248.2	245.5	245.5	329	331	329
2c-X2C-HF	253.6	251.5	250.0	295	288	296
1c-ECP-HF	249.2	245.7	245.6	332	329	329
2c-ECP-HF	252.6	249.5	249.5	308	300	300
NRL-PBE	249.0	246.0	246.0	325	327	326
1c-X2C-PBE	247.9	245.4	245.5	322	322	320
2c-X2C-PBE	253.7	251.6	251.8	291	285	282
1c-ECP-PBE	248.8	245.5	245.5	327	323	321
2c-ECP-PBE	253.8	251.0	251.1	295	286	284

**Tabelle B.3.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von BiBr.

Methode	$r_e$			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF	263.9	261.0	260.8	222	231	231
1c-X2C-HF	263.1	260.7	260.4	215	221	221
2c-X2C-HF	267.4	265.1	264.9	197	200	200
1c-ECP-HF	264.2	261.3	261.0	218	220	221
2c-ECP-HF	268.1	265.4	265.1	202	201	202
NRL-PBE	263.9	261.4	261.1	218	222	222
1c-X2C-PBE	262.1	259.9	259.7	217	218	218
2c-X2C-PBE	268.1	266.0	265.8	192	194	194
1c-ECP-PBE	262.7	260.2	260.1	220	218	218
2c-ECP-PBE	268.1	266.1	265.8	196	195	196

**Tabelle B.4.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von BiI.

Methode	$r_e$			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF	286.7	283.4	283.1	171	178	178
1c-X2C-HF	284.5	281.8	281.6	164	169	170
2c-X2C-HF	288.7	286.1	285.8	151	155	155
1c-ECP-HF	285.2	282.3	281.7	164	168	170
2c-ECP-HF	288.8	285.9	285.3	153	155	156
NRL-PBE	284.8	281.9	281.6	168	174	174
1c-X2C-PBE	281.5	279.2	279.2	170	173	172
2c-X2C-PBE	288.1	285.5	285.2	147	150	150
1c-ECP-PBE	282.0	279.4	279.2	170	171	171
2c-ECP-PBE	287.4	285.0	284.5	151	152	152

**Tabelle B.5.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von BiAt.

Methode	$r_e$			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF	298.8	294.8	294.5	140	147	147
1c-X2C-HF	293.6	290.5	290.2	133	139	139
2c-X2C-HF	302.7	297.7	297.4	89	113	114
1c-ECP-HF	294.2	290.8	290.2	134	140	139
2c-ECP-HF	302.0	297.1	296.4	93	109	111
NRL-PBE	296.2	292.5	292.2	141	142	142
1c-X2C-PBE	290.0	287.4	287.1	138	142	142
2c-X2C-PBE	298.4	295.5	295.2	120	121	121
1c-ECP-PBE	290.3	287.5	287.3	143	144	143
2c-ECP-PBE	297.3	294.3	293.8	122	123	123

**Tabelle B.6.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von AtF.

Methode	$r_e$			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF	199.2	195.3	195.0	643	660	665
1c-X2C-HF	199.8	196.6	196.3	631	639	644
2c-X2C-HF	204.8	201.9	201.6	562	560	563
1c-ECP-HF	201.0	196.7	196.2	636	640	645
2c-ECP-HF	205.6	201.7	201.0	569	564	568
NRL-PBE	205.0	201.8	201.5	549	563	567
1c-X2C-PBE	205.6	202.9	202.7	543	552	555
2c-X2C-PBE	211.2	208.9	208.7	481	481	481
1c-ECP-PBE	206.5	203.1	202.5	551	552	556
2c-ECP-PBE	211.6	208.8	208.2	490	482	484



**Tabelle B.7.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von AtCl.

Methode	$r_e$			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF	247.8	241.0	240.8	357	387	388
1c-X2C-HF	246.5	240.4	240.3	356	382	382
2c-X2C-HF	254.0	247.4	247.4	310	329	329
1c-ECP-HF	245.8	240.7	240.2	368	380	382
2c-ECP-HF	252.3	247.3	246.8	326	330	331
NRL-PBE	249.5	243.6	243.5	326	348	348
1c-X2C-PBE	248.2	243.3	243.3	327	344	344
2c-X2C-PBE	255.9	250.9	251.0	287	295	294
1c-ECP-PBE	248.6	243.5	243.2	331	344	345
2c-ECP-PBE	255.8	250.8	250.4	290	295	296

**Tabelle B.8.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von AtBr.

Methode	$r_e$			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF	261.3	256.9	256.5	244	259	261
1c-X2C-HF	258.9	255.4	255.1	246	257	258
2c-X2C-HF	266.6	262.5	262.3	213	222	224
1c-ECP-HF	259.7	256.0	255.4	248	256	257
2c-ECP-HF	266.8	262.7	262.1	218	223	225
NRL-PBE	264.1	259.6	259.2	222	233	261
1c-X2C-PBE	262.1	258.4	258.2	223	231	232
2c-X2C-PBE	270.4	266.1	265.8	188	201	202
1c-ECP-PBE	262.2	256.0	258.3	227	243	232
2c-ECP-PBE	269.8	262.7	265.6	194	217	204

**Tabelle B.9.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von AtI.

Methode	$r_e$			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF	282.8	278.1	277.7	192	203	205
1c-X2C-HF	279.1	275.4	275.0	194	202	203
2c-X2C-HF	287.5	282.9	282.5	165	176	174
1c-ECP-HF	279.4	275.8	275.1	194	201	202
2c-ECP-HF	287.1	282.8	281.9	167	174	176
NRL-PBE	284.7	279.9	279.4	172	185	186
1c-X2C-PBE	281.6	277.9	277.5	175	184	185
2c-X2C-PBE	292.2	287.1	286.6	143	150	151
1c-ECP-PBE	281.6	278.1	277.6	176	183	184
2c-ECP-PBE	290.9	286.6	285.8	146	152	154

**Tabelle B.10.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von HBr.

Methode	$r$			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF <sup>a</sup>	140.7	140.8	140.7	2830	2797	2801
NRL-HF	140.9	140.8	140.7	2799	2786	2785
1c-X2C-HF	140.7	140.5	140.4	2791	2778	2778
2c-X2C-HF	140.8	140.6	140.5	2786	2774	2773
NRL-PBE <sup>a</sup>	143.5	143.3	143.2	2596	2577	2575
NRL-PBE	143.6	143.4	143.3	2565	2559	2559
1c-X2C-PBE	143.5	143.2	143.1	2554	2548	2548
2c-X2C-PBE	143.5	143.3	143.2	2547	2542	2542
Exp. <sup>[98]</sup>		141.4			2649	

<sup>a</sup>Vergleichsrechnungen mit den nichtrelativistischen def2-Basissätzen

**Tabelle B.11.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von HI.

Methode	$r_e$			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF	161.0	160.8	160.7	2465	2456	2455
1c-X2C-HF	160.2	160.0	159.8	2450	2443	2441
2c-X2C-HF	160.5	160.3	160.1	2428	2422	2421
1c-ECP-HF	160.4	160.0	159.9	2447	2442	2439
2c-ECP-HF	160.7	160.2	160.1	2431	2423	2421
NRL-PBE	163.5	163.2	163.0	2263	2263	2264
1c-X2C-PBE	163.1	162.6	162.5	2243	2243	2244
2c-X2C-PBE	163.5	163.0	162.8	2213	2215	2216
1c-ECP-PBE	163.5	162.7	162.5	2237	2242	2239
2c-ECP-PBE	163.9	163.0	162.9	2215	2217	2215
Exp. <sup>[98]</sup>		160.9			2309	

**Tabelle B.12.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von HAt.

Methode	$r_e$			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF	172.9	171.1	173.2	2223	2307	2305
1c-X2C-HF	168.6	168.4	168.3	2280	2277	2276
2c-X2C-HF	171.6	171.3	171.2	2106	2108	2107
1c-ECP-HF	169.0	168.6	168.3	2267	2274	2275
2c-ECP-HF	171.6	171.2	170.9	2101	2120	2121
NRL-PBE	173.7	173.4	173.3	2120	2126	2126
1c-X2C-PBE	171.8	171.4	171.4	2087	2089	2089
2c-X2C-PBE	175.6	175.1	175.0	1889	1897	1899
1c-ECP-PBE	172.4	171.6	171.3	2078	2090	2090
2c-ECP-PBE	175.6	174.8	174.5	1894	1914	1917
4c-DC-HF <sup>[124]</sup>		171.6			2111	

**Tabelle B.13.:** Gleichgewichtsabstände (zum zentralen Iodatome) in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen (antisymmetrische Streckerschwingung) in  $\text{cm}^{-1}$  von  $\text{I}_3^+$ .

Methode	$r_e$			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF	272.8	268.0	267.7	210	228	229
1c-X2C-HF	271.3	267.1	266.8	214	225	224
2c-X2C-HF	274.8	269.5	269.2	187	209	214
1c-ECP-HF	271.3	267.7	266.8	211	223	226
2c-ECP-HF	274.3	269.9	268.9	189	207	212
NRL-PBE	274.4	269.5	269.1	205	193	196
1c-X2C-PBE	273.0	268.8	268.4	190	197	190
2c-X2C-PBE	277.9	272.4	272.0	166	182	187
1c-ECP-PBE	272.7	269.2	268.6	193	195	197
2c-ECP-PBE	276.8	272.4	271.5	173	182	182

**Tabelle B.14.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von  $\text{ICl}$ .

Methode	$r$			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF	237.1	231.1	230.8	389	422	422
1c-X2C-HF	236.8	230.9	230.8	388	420	419
2c-X2C-HF	236.6	231.9	231.7	387	409	408
1c-ECP-HF	235.8	231.3	230.8	401	416	419
2c-ECP-HF	236.7	232.1	231.7	391	406	410
NRL-PBE	239.0	234.0	233.8	355	374	374
1c-X2C-PBE	238.8	234.0	233.9	355	372	371
2c-X2C-PBE	240.4	235.5	235.4	340	358	357
1c-ECP-PBE	238.9	234.4	234.0	358	370	371
2c-ECP-PBE	240.4	235.7	235.3	344	356	358
4c-DC-HF <sup>[28]</sup>		232.6			411	
4c-DC-CCSD(T) <sup>[28]</sup>		235.9			372	
Exp. <sup>[125]</sup>		232.1			384	

**Tabelle B.15.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von IBr.

Methode	r			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF	250.2	246.7	246.4	279	294	295
1c-X2C-HF	249.4	246.2	245.9	279	293	293
2c-X2C-HF	250.5	247.1	246.8	271	285	286
1c-ECP-HF	249.7	246.8	246.3	282	290	292
2c-ECP-HF	250.7	247.7	247.2	274	283	286
NRL-PBE	253.2	249.6	249.3	249	264	265
1c-X2C-PBE	252.5	249.3	249.0	250	263	263
2c-X2C-PBE	254.4	250.8	250.5	237	251	252
1c-ECP-PBE	252.4	249.8	249.3	254	261	263
2c-ECP-PBE	253.9	251.2	250.7	242	251	253
4c-DC-HF <sup>[28]</sup>		247.5			287	
4c-DC-CCSD(T) <sup>[28]</sup>		251.1			258	
Exp. <sup>[125]</sup>		246.9			269	

**Tabelle B.16.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von Br<sub>2</sub>.

Methode	r			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF <sup>a</sup>	229.9	227.8	227.3	337	351	353
NRL-HF	229.9	227.5	227.2	337	353	354
1c-X2C-HF	229.1	227.1	226.9	339	352	353
2c-X2C-HF	229.7	227.4	227.2	334	350	350
NRL-PBE <sup>a</sup>	232.6	231.1	230.8	302	313	315
NRL-PBE	233.3	231.0	230.7	297	314	316
1c-X2C-PBE	232.5	230.8	230.5	301	314	315
2c-X2C-PBE	233.4	231.2	231.0	292	309	310
4c-DC-HF <sup>[124]</sup>		2.277			351	
4c-DC-CCSD(T) <sup>[124]</sup>		2.315			312	
Experiment <sup>[125]</sup>		2.281			325	

<sup>a</sup>Vergleichsrechnungen mit den nichtrelativistischen def2-Basissätzen

**Tabelle B.17.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von  $\text{BiH}_3$ . Exemplarisch wurde die Schwingung mit der größten Intensität ausgewählt. Die relativistische Veränderung der Intensitäten wird hierbei vernachlässigt.

Methode	$r_{\text{Bi-H}}$			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF	180.2	180.5	180.4	1998	1986	1986
1c-X2C-HF	177.2	177.2	177.3	1941	1928	1930
2c-X2C-HF	173.9	177.2	180.5	1931	1918	1918
1c-ECP-HF	177.9	177.4	177.3	1926	1925	1924
2c-ECP-HF	177.5	177.2	177.1	1917	1925	1920
NRL-PBE	182.8	182.6	182.6	1822	1818	1817
1c-X2C-PBE	180.8	180.5	180.5	1771	1766	1764
2c-X2C-PBE	181.0	180.6	180.6	1742	1736	1734
1c-ECP-PBE	181.6	180.6	180.5	1761	1767	1762
2c-ECP-PBE	181.3	180.6	180.5	1737	1741	1737

**Tabelle B.18.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von  $\text{TiH}$ .

Methode	$r$			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF	193.8	193.7	193.8	1498	1491	1488
1c-X2C-HF	189.8	189.7	189.8	1432	1416	1411
2c-X2C-HF	186.9	186.7	186.8	1460	1447	1443
1c-ECP-HF	190.7	189.5	189.5	1414	1423	1416
2c-ECP-HF	187.7	186.8	186.8	1438	1452	1445
NRL-PBE	196.1	195.9	195.9	1374	1366	1363
1c-X2C-PBE	192.9	192.7	192.7	1327	1313	1310
2c-X2C-PBE	190.2	190.0	190.0	1337	1323	1320
1c-ECP-PBE	194.3	192.6	192.4	1312	1321	1314
2c-ECP-PBE	191.7	190.2	190.1	1317	1329	1323

**Tabelle B.19.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von  $\text{Pb}_2$ .

Methode	$\mathbf{r}$			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF	294.4	292.6	292.5	152	154	154
1c-X2C-HF	285.1	283.6	283.5	153	153	153
2c-X2C-HF	318.8	314.2	313.8	60	65	65
1c-ECP-HF	286.1	284.6	284.2	153	151	151
2c-ECP-HF	316.1	314.6	311.0	66	65	70
NRL-PBE	302.0	299.9	299.7	130	132	132
1c-X2C-PBE	293.7	291.9	291.8	129	127	126
2c-X2C-PBE	299.5	297.9	297.7	111	110	110
1c-ECP-PBE	294.4	292.8	292.2	130	128	128
2c-ECP-PBE	299.0	297.5	297.1	112	110	110

**Tabelle B.20.:** Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  von  $\text{PbH}_4$ . Exemplarisch wurde die Schwingung mit der größten Intensität ausgewählt. Die relativistische Veränderung der Intensitäten wird hierbei vernachlässigt.

Methode	$\mathbf{r}_{\text{Pb-H}}$			$\omega_e$		
	DZ	TZ	QZ	DZ	TZ	QZ
NRL-HF	181.4	181.7	181.7	1926	1911	1910
1c-X2C-HF	174.5	174.5	174.4	1968	1958	1959
2c-X2C-HF	174.1	174.1	174.1	1965	1955	1955
1c-ECP-HF	175.0	174.7	174.6	1954	1958	1955
2c-ECP-HF	174.3	174.2	174.1	1957	1960	1956
NRL-PBE	182.2	182.2	182.1	1809	1801	1802
1c-X2C-PBE	176.8	176.5	176.4	1810	1803	1802
2c-X2C-PBE	176.5	176.2	176.1	1803	1799	1801
1c-ECP-PBE	177.7	176.7	176.6	1794	1805	1803
2c-ECP-PBE	176.9	176.3	176.2	1796	1803	1800





# C. Programm zur Herleitung der DPT2-MP2-F12-Gleichungen

(\*Nichtkommutative Algebra\*)

Unprotect[NonCommutativeMultiply];

NonCommutativeMultiply[a\_\_\_\_, 1, b\_\_\_\_]:=a\*\*b;

NonCommutativeMultiply[\_\_\_\_, 0, \_\_\_\_]:=0;

Protect[NonCommutativeMultiply];

(\*Generalized expand\*)

GExpand[a\_, patt\_\_\_\_]:=

Expand[a/./{x\_NonCommutativeMultiply -> Distribute[x]}, patt];

(\*DPT-Metrik\*)

$$M12 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c^{\wedge} - 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c^{\wedge} - 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c^{\wedge} - 2 \end{pmatrix};$$

(\*g12-Operator\*)

$$G12 = \begin{pmatrix} g & 0 & 0 & 0 \\ 0 & g & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g & 0 \\ 0 & 0 & 0 & g \end{pmatrix};$$

(\*Dirac-Operator für Elektron 1 und 2\*)

$$D1 = \begin{pmatrix} V1 & c(o1p1) \\ c(o1p1) & V1 - 2c^{\wedge}2 \end{pmatrix};$$

$$D2 = \begin{pmatrix} V2 & c(o2p2) \\ c(o2p2) & V2 - 2c^{\wedge}2 \end{pmatrix};$$

(\*HF-Potential für Elektron 1 und 2\*)

$$VHF1 = \begin{pmatrix} JLL1 + JSS1/c^{\wedge}2 - KLL1 & -KLS1/c \\ -KSL1/c & JLL1 + (JSS1 - KSS1)/c^{\wedge}2 \end{pmatrix};$$

$$VHF2 = \begin{pmatrix} JLL2 + JSS2/c^{\wedge}2 - KLL2 & -KLS2/c \\ -KSL2/c & JLL2 + (JSS2 - KSS2)/c^{\wedge}2 \end{pmatrix};$$

(\*Fock-Operatoren\*)

F1 = D1 + VHF1;

F2 = D2 + VHF2;

$$F12 = \text{KroneckerProduct} \left[ F1, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] + \text{KroneckerProduct} \left[ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, F2 \right];$$

(\*Projektionsoperatoren in der LS-Basis\*)

$$Q_{mn} = \begin{pmatrix} mnLLLL & mnLLLS & mnLLSL & mnLLSS \\ mnLSLL & mnLSLS & mnLSSL & mnLSSS \\ mnSLLL & mnSLLS & mnSLSL & mnSLSS \\ mnSSLL & mnSSLS & mnSSSL & mnSSSS \end{pmatrix};$$

$$Q_{pq} = \begin{pmatrix} pqLLLL & pqLLLS & pqLLSL & pqLLSS \\ pqLSLL & pqLSLS & pqLSSL & pqLSSS \\ pqSLLL & pqSLLS & pqSLSL & pqSLSS \\ pqSSLL & pqSSLS & pqSSSL & pqSSSS \end{pmatrix};$$

(\* HF und F12-Paarfunktionen\*)

$$ij = \begin{pmatrix} ijLL \\ ijLS \\ ijSL \\ ijSS \end{pmatrix}; vw = \begin{pmatrix} vwLL^{**f} \\ vwLL^{**f}((o2p2)/2) \\ vwLL^{**f}((o1p1)/2) \\ vwLL^{**f}((o1p1^{**}o2p2)/4) \end{pmatrix};$$

$$xy = \begin{pmatrix} f^{**xyLL} \\ ((o2p2)/2)^{**}f^{**xyLL} \\ ((o1p1)/2)^{**}f^{**xyLL} \\ ((o1p1^{**}o2p2)/4)^{**}f^{**xyLL} \end{pmatrix};$$

(\*V-Matrix\*)

$$G0 = \text{Coefficient}[\text{Transpose}[M12].G12.M12, c, 0];$$

$$G2 = \text{Coefficient}[\text{Transpose}[M12].G12.M12, c, -2];$$

$$L0 = \text{Coefficient}[\text{Transpose}[M12].M12, c, 0];$$

$$L2 = \text{Coefficient}[\text{Transpose}[M12].M12, c, -2];$$

$$\text{DPT0V} = \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, \text{Transpose}[ij], \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, G0, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, Qmn, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, L0, xy, \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}];$$

$$\text{DPT2V} = \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, \text{Transpose}[ij], \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, G0, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, Qmn, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, L2, xy, \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}];$$

$$\text{Plus} + \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, \text{Transpose}[ij], \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, G2, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, Qmn, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, L0, xy, \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}];$$

$$\text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, Qmn, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, L0, xy, \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}];$$

(\*B-Matrix\*)

$$F120 = \text{Coefficient}[\text{Transpose}[M12].F12.M12, c, 0];$$

$$F122 = \text{Coefficient}[\text{Transpose}[M12].F12.M12, c, -2];$$

$$\text{DPT0B} = \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, \text{Transpose}[vw], \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, L0, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, Qmn, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, F120, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, Qpq, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, L0, xy, \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}];$$

$$\text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, Qmn, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, F120, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, Qpq, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, L0, xy, \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}];$$

$$\text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, Qpq, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, L0, xy, \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}];$$

$$\text{DPT2B} = \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, \text{Transpose}[vw], \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, L2, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, Qmn, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, F120, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, Qpq, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, L0, xy, \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}];$$

$$\text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, Qmn, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, F120, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, Qpq, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, L0, xy, \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}];$$

$$\text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, Qpq, \text{Inner}[\text{NonCommutativeMultiply}, L0, xy, \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}], \text{Plus}];$$

```

Plus], Plus], Plus]+ Inner[NonCommutativeMultiply, Transpose[vw],
Inner[NonCommutativeMultiply, L0, Inner[NonCommutativeMultiply, Qmn,
Inner[NonCommutativeMultiply, F122, Inner[NonCommutativeMultiply, Qpq,
Inner[NonCommutativeMultiply, L0, xy, Plus], Plus], Plus], Plus], Plus], Plus]+
Inner[NonCommutativeMultiply, Transpose[vw], Inner[NonCommutativeMultiply, L0,
Inner[NonCommutativeMultiply, Qmn, Inner[NonCommutativeMultiply, F120,
Inner[NonCommutativeMultiply, Qpq, Inner[NonCommutativeMultiply, L2, xy, Plus], Plus], Plus], Plus], Plus], Plus];
(*X-Matrix*)
DPT0X = Inner[NonCommutativeMultiply, Transpose[vw], Inner[NonCommutativeMultiply, L0,
Inner[NonCommutativeMultiply, Qmn, Inner[NonCommutativeMultiply, L0,
Inner[NonCommutativeMultiply, Qpq, Inner[NonCommutativeMultiply, L0, xy, Plus], Plus], Plus], Plus], Plus], Plus];
DPT2X = Inner[NonCommutativeMultiply, Transpose[vw], Inner[NonCommutativeMultiply, L2,
Inner[NonCommutativeMultiply, Qmn, Inner[NonCommutativeMultiply, L0,
Inner[NonCommutativeMultiply, Qpq, Inner[NonCommutativeMultiply, L0, xy, Plus], Plus], Plus],
Plus], Plus], Plus]+ Inner[NonCommutativeMultiply, Transpose[vw],
Inner[NonCommutativeMultiply, L0, Inner[NonCommutativeMultiply, Qmn,
Inner[NonCommutativeMultiply, L2, Inner[NonCommutativeMultiply, Qpq,
Inner[NonCommutativeMultiply, L0, xy, Plus], Plus], Plus], Plus], Plus], Plus]+
Inner[NonCommutativeMultiply, Transpose[vw], Inner[NonCommutativeMultiply, L0,
Inner[NonCommutativeMultiply, Qmn, Inner[NonCommutativeMultiply, L0,
Inner[NonCommutativeMultiply, Qpq, Inner[NonCommutativeMultiply, L2, xy, Plus], Plus], Plus], Plus], Plus], Plus];

```



## D. Verwendete Basissätze

cu x2c-QZVP

\*

12 s

39245433.176	0.50731303028E-04
3935247.3607	0.14879112495E-03
773976.11795	0.43201650065E-03
188258.80271	0.12175699013E-02
54074.529402	0.32832678016E-02
17680.322909	0.88075732397E-02
6384.9915502	0.23224680246E-01
2485.2993534	0.58250887003E-01
1029.4023855	0.13391210700
447.98507649	0.25415021735
203.03394122	0.33484522996
93.048921232	0.22452379700

4 s

1779.3077714	-0.19146596000E-02
546.64601773	-0.16235117070E-01
209.46332793	-0.69313737222E-01
91.869250818	-0.11498358000

1 s

39.412064921	1.0000000000
--------------	--------------

1 s

19.307335813	1.0000000000
--------------	--------------

1 s

9.2612562497	1.0000000000
--------------	--------------

1 s

3.9553796812	1.0000000000
--------------	--------------

*D. Verwendete Basissätze*

1 s	
1.9163831323	1.0000000000
1 s	
0.84905306144	1.0000000000
1 s	
0.17422093974	1.0000000000
1 s	
0.72196866088E-01	1.0000000000
1 s	
0.31140458917E-01	1.0000000000
10 p	
47574.811505	0.67551024006E-04
8251.8450936	0.37652658764E-03
2249.1123777	0.20960038178E-02
744.74973040	0.99695401785E-02
284.70455706	0.38370669038E-01
120.22015855	0.11605668753
54.130946621	0.25933960027
25.407258140	0.38436678303
12.237064831	0.29933732214
5.7801642138	0.79613267503E-01
5 p	
79.850143641	-0.55353607266E-02
29.585061918	-0.23251459218E-01
5.9362416382	0.24526468424
2.7397942397	0.49373932310
1.2778231452	0.38660197383
1 p	
0.59172334805	1.0000000000
1 p	
0.18700000000	1.0000000000
1 p	
0.76200000000E-01	1.0000000000
1 p	
0.31000000000E-01	1.0000000000

6 d		
254.10429278		0.13761205963E-02
75.841165338		0.11068628047E-01
28.901709598		0.48507819000E-01
12.207010205		0.14108200968
5.4717196928		0.26929396115
2.4744344960		0.34511815897
1 d		
1.0984413356		1.0000000000
1 d		
0.47341008847		1.0000000000
1 d		
0.19403425742		1.0000000000
1 d		
0.71000000000E-01		1.0000000000
1 f		
6.9620000000		1.0000000000
1 f		
2.2330000000		1.0000000000
1 f		
0.70400000000		1.0000000000
1 g		
3.2450000000		1.0000000000
1 p		
6000.0	1.0	
1 p		
1000.0	1.0	
1 p		
200.0	1.0	
1 p		
50.0	1.0	





# Abbildungsverzeichnis

2.1. Graphische Darstellung des Dirac-Eigenwertspektrum für ein wasserstoffähnliches System in einem attraktiven Coulomb-Potential eines punktförmigen Kerns . . . . .	11
4.1. Hierarchische Darstellung der verwendeten Routinen zur Berechnung der DPT2-Korrektur auf Hartree-Fock-Niveau. Verwendete und modifizierte Routinen sind in blau, komplett neu erstellte Routinen in grün gekennzeichnet. . . . .	48
4.2. Hierarchische Darstellung der verwendeten Routinen zur Berechnung der DPT2-Korrektur auf RI-MP2-Niveau. Verwendete und modifizierte Routinen sind in blau, komplett neu erstellte Routinen in grün gekennzeichnet. . . . .	49
4.3. Schematische Darstellung der Berechnung der X2C-Kerngradienten. Das Feld <b>SO</b> C (engl.: <i>Spin-orbit coupling</i> , Spin-Bahn-Kopplung) bezeichnet hierbei die Unterscheidung zwischen einer ein- oder zweikomponentigen Rechnung. Verwendete (und ggf. modifizierte) Routinen sind in blau, komplett neu erstellte Routinen in grün gekennzeichnet. . . . .	52
5.1. Zweielektronen- und Entkopplungsfehler bei Halogendimeren (HF) .	57
5.2. Relativistische Korrelationsbeiträge zu den Atomisierungsenergien von 106 leichten Verbindungen in $mE_h$ . . . . .	71
5.3. Optimierte $\text{Bi}_4^+$ -Grundzustandsgeometrie (2c-PBE-X2C, QZ) . . . .	78
5.4. Optimierte $\text{PuF}_6$ -Grundzustandsgeometrie (2c-PBE-X2C, QZ) . . .	79
5.5. CPU-Zeiten in s für die Berechnung des Kerngradienten bei zweiatomigen Molekülen (PBE, QZ) . . . . .	81
5.6. Anteile der Ein- und Zweielektronenbeiträge an der Gesamtrechnungszeit des nichtrelativistischen Kerngradienten (PBE, QZ) . . . . .	84

5.7. Anteile der Ein- und Zweielektronenbeiträge an der Gesamtrechnenzeit des skalarrelativistischen Kerngradienten (PBE, QZ) . . . . .	85
5.8. Anteile der Ein- und Zweielektronenbeiträge an der Gesamtrechnenzeit des zweikomponentigen Kerngradienten (PBE, QZ) . . . . .	85
5.9. Experimentelle Spin-Bahn-Aufspaltungsenergien im Vergleich mit zweikomponentigen HF- und PBE-X2C-Ergebnissen . . . . .	90
5.10. Lewis-Formeln <sup>[143]</sup> der Cu-Komplexe <b>1</b> , <b>2</b> und <b>3</b> (Reproduziert mit Zustimmung von Referenz [143]. Copyright (2009) American Chemical Society.) . . . . .	92
5.11. Optimierte Struktur des Cu-Komplexes <b>1</b> . Kohlenstoffatome sind dunkelgrau, Kupferatome braun, Sauerstoffatome rot und Stickstoffatome blau dargestellt. . . . .	93
5.12. Optimierte Struktur des Cu-Komplexes <b>2</b> . Kohlenstoffatome sind dunkelgrau, Kupferatome braun, Sauerstoffatome rot und Stickstoffatome blau dargestellt. . . . .	94
5.13. Optimierte Struktur des Cu-Komplexes <b>3</b> . Kohlenstoffatome sind dunkelgrau, Kupferatome braun, Sauerstoffatome rot und Stickstoffatome blau dargestellt. . . . .	94
5.14. CPU-Zeiten für den orthogonalen (o) und nichtorthogonalen (no) X2C-Schritt (1c und 2c, Dyall-QZ, PBE) . . . . .	97

# Tabellenverzeichnis

5.1. Skalarrelativistische Korrekturen der HF-Grundzustandsenergie bei Halogendimeren . . . . .	57
5.2. MVD2- und DPT2-HF-Korrekturen der Absolutenergien in $E_h$ . Als Basis wurde cc-pCV5Z verwendet. . . . .	60
5.3. Inkrementelle Beiträge unterschiedlicher $l$ -Quantenzahlen zur DPT2-Korrektur sowie die zugehörigen extrapolierten BSL des He-Grundzustandes in $nE_h$ . . . . .	61
5.4. Basissatzkonvergenz der korrelierten DPT2-Korrektur des He-Atoms in $nE_h$ . Als Basissätze wurden die cc-pVnZ-Basen von Dunning (mit den zugehörigen RI-Basen) verwendet. . . . .	62
5.5. MVD1-HF-Gesamtrechenzeiten in s. Als Basis wurde cc-pCV5Z verwendet. Auf die Angabe des MVD1-Rechenzeitanteils wird verzichtet, da dieser in allen Fällen unterhalb von 0.01% liegt. . . . .	64
5.6. DPT2-HF-Gesamtrechenzeiten in s. Der Anteil des DPT2-Schritts ist in Klammern und Prozent angegeben. Als Basis wurde cc-pCV5Z verwendet. . . . .	65
5.7. MVD1-RI-MP2-Gesamtrechenzeiten in s. Als Basiskombination wurde cc-pCV5Z/aug-cc-pwCV5Z verwendet. Auf die Angabe des MVD1-Rechenzeitanteils wird verzichtet, da dieser in allen Fällen unterhalb von 0.01% liegt. . . . .	65
5.8. DPT2-RI-MP2-Gesamtrechenzeiten in s. Der Anteil des DPT2-Schritts ist in Klammern und Prozent angegeben. Als Basiskombination wurde cc-pCV5Z/aug-cc-pwCV5Z verwendet. . . . .	66
5.9. MVD2-HF-Gesamtrechenzeiten in s. Der Anteil des MVD2-Schritts ist in Klammern und Prozent angegeben. Als Basissatz wurde cc-pCV5Z verwendet. . . . .	67

5.10. Laufzeiten der Berechnung der Drei- und Vierindexintermediate bei DPT2-RI-MP2 und dem nichtrelativistischen RI-MP2-Kerngradienten für acht Moleküle des Testsatzes (5Z-Basis). . . . .	68
5.11. MVD1-, DPT2- und 1c-X2C-Korrekturen der Atomisierungsenergien für 106 leichte Moleküle in $mE_h$ . Als Orbital- bzw. Auxiliarbasissätze wurden die cc-pCV5Z/aug-cc-pwCV5Z-Basen von Dunning/Hättig verwendet. . . . .	69
5.11. ( <i>Fortsetzung</i> ) . . . . .	70
5.12. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ von $\text{I}_2$ . . . . .	74
5.13. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ von $\text{At}_2$ . . . . .	74
5.14. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ der Interhalogene $\text{AtX}$ (QZ-Basis). Die vollständigen Ergebnisse für alle Basissätze sind im Anhang B zu finden. . . . .	76
5.15. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ der Bismuthalogene $\text{BiX}$ (QZ-Niveau). Die vollständigen Ergebnisse für alle Basissätze sind im Anhang B zu finden. . . . .	77
5.16. Gleichgewichtsabstände $r_e$ (Bi-Bi) in pm von $\text{Bi}_4^+$ . . . . .	78
5.17. Gleichgewichtsabstände $r_e$ (Pu-F) in pm von $\text{PuF}_6$ . . . . .	79
5.18. Schwingungsfrequenzen von $\text{PuF}_6$ in $\text{cm}^{-1}$ . Die zu Grunde liegende Geometrie und die berechneten Wellenzahlen entstammen einer zweikomponentigen X2C-PBE-Rechnung auf QZ-Niveau. . . . .	80
5.19. CPU-Zeiten in s für die Berechnung des Kerngradienten bei zweiatomigen Molekülen (PBE, QZ). $N_{\text{BF}}$ bezeichnet die Anzahl der primitiven Basisfunktionen. . . . .	81
5.20. Rechenzeiten in s der einzelnen X2C-Teilschritte (PBE, QZ) . . . . .	82
5.21. Abgeschätzte Rechenzeiten in s eines 1c-X2C-RI-MP2-Kerngradienten. In Klammern ist der X2C-Anteil an der Gesamtrechenzeit in % angegeben. . . . .	86
5.22. Zweikomponentige HF- und PBE-X2C-Bindungs- und Aufspaltungsenergien in eV der 3d-Übergangselemente. Als Basis wurden die dekontrahierten ANO-RCC-Basissätze verwendet. Die experimentellen Ergebnisse sind den Referenzen [132, 133] entnommen. . . . .	89

5.23. Zweikomponentige HF- und PBE-X2C-Aufspaltungsenergien in eV der 4d-Übergangselemente (ohne Tc). Als Basis wurden die dekontrahierten ANO-RCC-Basissätze verwendet. Die experimentellen Ergebnisse sind den Referenzen [134, 135] entnommen. . . . .	91
5.24. Berechnete und experimentelle <sup>[143]</sup> Bindungsenergien der $J = 1/2$ - und $J = 3/2$ -Zustände in eV. . . . .	95
5.25. Rechenzeiten des orthogonalen (o) und nichtorthogonalen (no) X2C-Schritts (PBE) in s. In allen Rechnung wurde die Dyall-QZ-Basis verwendet. . . . .	97
B.1. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ von BiF. . . . .	104
B.2. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ von BiCl. . . . .	104
B.3. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ von BiBr. . . . .	105
B.4. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ von BiI. . . . .	105
B.5. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ von BiAt. . . . .	106
B.6. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ von AtF. . . . .	106
B.7. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ von AtCl. . . . .	107
B.8. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ von AtBr. . . . .	107
B.9. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ von AtI. . . . .	108
B.10. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ von HBr. . . . .	108
B.11. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ von HI. . . . .	109
B.12. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ von HAt. . . . .	109

B.13. Gleichgewichtsabstände (zum zentralen Iodatomb) in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen (antisymmetrische Streckerschwingung) in $\text{cm}^{-1}$ von $\text{I}_3^+$ . . . . .	110
B.14. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ von $\text{ICl}$ . . . . .	110
B.15. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ von $\text{IBr}$ . . . . .	111
B.16. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ von $\text{Br}_2$ . . . . .	111
B.17. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ von $\text{BiH}_3$ . Exemplarisch wurde die Schwingung mit der größten Intensität ausgewählt. Die relativistische Veränderung der Intensitäten wird hierbei vernachlässigt. . . . .	112
B.18. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ von $\text{TlH}$ . . . . .	112
B.19. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ von $\text{Pb}_2$ . . . . .	113
B.20. Gleichgewichtsabstände in pm und harmonische Schwingungsfrequenzen in $\text{cm}^{-1}$ von $\text{PbH}_4$ . Exemplarisch wurde die Schwingung mit der größten Intensität ausgewählt. Die relativistische Veränderung der Intensitäten wird hierbei vernachlässigt. . . . .	113

# Literaturverzeichnis

- [1] Dirac, P. A. M. *Proc. Roy. Soc.* **1929**, *A123*, 714.
- [2] Armbruster, M. K. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **2007**.
- [3] Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [4] Breit, G. *Phys. Rev.* **1929**, *34*, 553.
- [5] Liu, W. *Mol. Phys.* **2010**, *108*, 1679.
- [6] Saue, T. *Chem. Phys. Chem.* **2011**, *12*, 3077.
- [7] Peng, D.; Reiher, M. *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1081.
- [8] Krauss, M.; Stevens, W. J. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1984**, *35*, 357.
- [9] Kutzelnigg, W. *Z. Phys.* **1989**, *11*, 15.
- [10] Kutzelnigg, W. *Z. Phys.* **1990**, *15*, 27.
- [11] Rutkowski, A. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1986**, *19*, 149,3419,3434.
- [12] Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [13] Kutzelnigg, W. *Theor. Chim. Acta* **1985**, *68*, 445.
- [14] Werner, H.-J.; Adler, T. B.; Manby, F. R. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 164102.
- [15] Werner, H.-J.; Manby, F. R. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 054114.
- [16] Manby, F. R.; Werner, H.-J.; Adler, T. B.; May, A. J. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 094103.
- [17] Höfener, S. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, **2010**.

- [18] Höfener, S.; Bischoff, F. A.; Glöß, A.; Klopper, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3390.
- [19] Rauhut, G.; Knizia, G.; Werner, H.-J. *J. Chem. Phys.* **2009**, *120*, 054105.
- [20] Middendorff, N.; Höfener, S.; Klopper, W.; Helgaker, T. *Chem. Phys.* **2012**, *401*, 146.
- [21] Turbomole V6.5 2013, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, Turbomole GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [22] Feynman, R. P. *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 340.
- [23] Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Handy, N. C. *Theor. Chim. Acta* **1989**, *76*, 227.
- [24] Helgaker, T.; Jørgensen, P. *Theor. Chim. Acta* **1989**, *75*, 111.
- [25] Jørgensen, P.; Helgaker, T. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 1560.
- [26] Dirac, P. A. M. *Proc. Roy. Soc.* **1928**, *A118*, 351.
- [27] Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Phys.* **1927**, *84*, 457.
- [28] de Jong, W. A. Dissertation, Rijksuniversiteit Groningen, **1998**.
- [29] Stückelberg, E. *Helvetica Physica Acta* **1941**, *14*, 51.
- [30] Cencek, W.; Kutzelnigg, W. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 5878.
- [31] Veselic, K. *Commun. Math. Phys.* **1971**, *22*, 27.
- [32] Gesztesy, F.; Grosse, H.; Thaller, B. *Phys. Lett.* **1982**, *116B*, 155.
- [33] Thaller, B. *The Dirac equation*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1992**.
- [34] Foldy, L. L.; Wouthuysen, S. A. *Phys. Rev.* **1950**, *78*, 29.
- [35] Lévy-Leblond, J. M. *Commun. Math. Phys.* **1967**, *6*, 286.
- [36] Grant, I. P.; Quinley, H. M. *Adv. At. Mol. Phys.* **1988**, *23*, 37.
- [37] Buchmüller, W. *Phys. Rev. A* **1978**, *18*, 1784.
- [38] Brown, G. E.; Ravenhall, D. G. *Proc. Roy. Soc.* **1951**, *A208*, 552.



- [39] Sucher, J. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 1033.
- [40] Sucher, J. *Int. J. Quant. Chem.* **1984**, *25*, 3.
- [41] Mittleman, M. H. *Phys. Rev. A* **1981**, *24*, 1167.
- [42] Malli, G.; Oreg, J. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 830.
- [43] Klopper, W. *J. Comp. Chem.* **1997**, *18*, 20.
- [44] Stopkowicz, S.; Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 064114.
- [45] Schwalbach, W.; Stopkowicz, S.; Cheng, L.; Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 1941114.
- [46] Hylleraas, E. A. *Z. Phys.* **1930**, *65*, 209.
- [47] Watts, J. D.; Gauss, J.; Bartlett, R. J. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *200*, 1.
- [48] Berger, C. *Störungstheoretische Behandlung relativistischer Korrekturen zu Gleichgewichtsstrukturen im Rahmen der Coupled-Cluster-Theorie* Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, **2008**.
- [49] Stopkowicz, S. *Higher-order perturbative relativistic corrections to energies and properties* Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, **2011**.
- [50] Kato, T. *Pure Appl. Math.* **1957**, *10*, 151.
- [51] Hylleraas, E. A. *Z. Phys.* **1929**, *54*, 347.
- [52] Hättig, C.; Klopper, W.; Köhn, A.; Tew, D. P. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4.
- [53] Yamaki, D.; Koch, H.; Ten-no, S. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 144104.
- [54] Liu, W. *Phys. Rep.* **2014**, *537*, 59.
- [55] Ten-no, S.; Yamaki, D. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 131101.
- [56] Ten-no, S. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 117.
- [57] Mathematica. Wolfram Research, I. **2008**.
- [58] Bischoff, F. A. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), **2009**.

- [59] Peng, D.; Middendorf, N.; Weigend, F.; Reiher, M. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 184105.
- [60] Hess, B. A. *Phys. Rev. A* **1986**, *33*, 3742.
- [61] Jansen, G.; Hess, B. A. *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 6016.
- [62] Douglas, M.; Kroll, N. M. *Ann. Phys.* **1974**, *82*, 89.
- [63] Nakajima, T.; Hirao, K. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *329*, 511.
- [64] Nakajima, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7786.
- [65] Wolf, A.; Reiher, M.; Hess, B. A. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9215.
- [66] van Wüllen, C. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 7307.
- [67] Reiher, M.; Wolf, A. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 2037.
- [68] Reiher, M.; Wolf, A. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 10945.
- [69] Wolf, A.; Reiher, M. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 064102.
- [70] Wolf, A.; Reiher, M. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 064103.
- [71] Reiher, M.; Wolf, A. *Phys. Lett. A* **2007**, *360*, 603.
- [72] Peng, D.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 044102.
- [73] Chang, C.; Pelissier, M.; Durand, P. *Phys. Scr.* **1986**, *34*, 394.
- [74] van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597.
- [75] van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783.
- [76] Autschbach, J.; Patchkovskii, S.; Pritchard, B. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 2175.
- [77] Aquino, F.; Govind, N.; Autschbach, J. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3278.
- [78] Autschbach, J. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1796.

- [79] Barysz, M.; Sadlej, A. J.; Snijders, J. G. *Int. J. Quant. Chem.* **1997**, *65*, 225.
- [80] Barysz, M.; Sadlej, A. J. *J. Mol. Struct.* **2001**, *573*, 181.
- [81] Barysz, M.; Sadlej, A. J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2696.
- [82] Kędziera, D.; Barysz, M. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *446*, 176.
- [83] Heully, J.-L.; Lindgren, I.; Lindroth, E.; Lundqvist, S.; Mårtensson-Pendrill, A.-M. *J. Phys. B* **1986**, *19*, 2799.
- [84] Seino, J.; Hada, M. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *461*, 327.
- [85] Seino, J.; Hada, M. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 174105.
- [86] Seino, J.; Uesugi, W.; Hada, M. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 164108.
- [87] Dyall, K. G. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9618.
- [88] Dyall, K. G. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 4201.
- [89] Dyall, K. G.; Enevoldsen, T. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 10000.
- [90] Dyall, K. G. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9136.
- [91] Dyall, K. G. *J. Comp. Chem.* **2002**, *23*, 786.
- [92] Cheng, L.; Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 084114.
- [93] Sylvester, J. *C. R. Acad. Sc. Paris* **1884**, *99*, 67.
- [94] Dupuis, M.; Rys, J.; King, H. F. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 111.
- [95] Obara, S.; Saika, A. *J. Chem. Phys.* **1985**, *84*, 3963.
- [96] Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3072.
- [97] Hättig, C.; Hellweg, A.; Köhn, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1159.
- [98] Linstrom, P. J., Mallard, W. G., Eds. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD, 20899, **2005**.
- [99] Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385.

- [100] Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [101] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [102] Weigend, F.; Baldes, A. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 174102.
- [103] Metz, B.; Stoll, H.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563.
- [104] Weigend, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [105] Roos, B. O.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-A.; Veryazov, V.; P.-O. Widmark. *J. Chem. Phys.* **2005**, *108*, 2851.
- [106] Bakowies, D. J. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 84105.
- [107] Klopper, W.; Ruscic, B.; Tew, D. P.; Bischoff, F. A.; Wolfsegger, S. *Chem. Phys.* **2009**, *356*, 14.
- [108] Klopper, W.; Bachorz, R. A.; Hättig, C.; Tew, D. P. *Theor. Chim. Acta* **2010**, *126*, 289.
- [109] Vogiatzis, K. D. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, **2012**.
- [110] Vogiatzis, K. D.; Haunschild, R.; Klopper, W. *Theor. Chem. Acc.* **2014**, *133*, 1446.
- [111] Hättig, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 59.
- [112] Kedziora, G. S.; Pople, J. A.; Rassolov, V. A.; Ratner, M. A.; Redfern, P. C.; Curtiss, L. A. *jcp* **1999**, *110*, 7123.
- [113] Rychlewski, J., Ed. *Explicitly Correlated Wave Functions in Chemistry and Physics*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, NL, **2003**.
- [114] Kutzelnigg, W. In Rychlewski<sup>[113]</sup>, 275.
- [115] Ottschowski, E.; Kutzelnigg, W. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 6634.
- [116] Drake, G. W. *Nucl. Instrum. Math. Phys. Res. B* **1988**, *31*, 7.
- [117] Dyall, K. G. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 366.
- [118] Dyall, K. G. *Theor. Chem. Acc.* **2002**, *108*, 335.

- [119] Dyall, K. G. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *115*, 441.
- [120] Dyall, K. G. *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 491.
- [121] Vahtras, O.; Almlöf, J.; Feyereisen, M. W. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 514.
- [122] Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283.
- [123] Klopper, W.; Kutzelnigg, W. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2020.
- [124] Visscher, L.; Dyall, K. G. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9040.
- [125] Huber, K. P.; Herzberg, G. *Constants of diatomic molecules*; **1979**.
- [126] Baldes, A. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, **2011**.
- [127] Kelting, R.; Baldes, A.; Schwarz, U.; Rapps, T.; Schoos, D.; Weis, P.; Neiss, C.; Weigend, F.; Kappes, M. M. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 154309.
- [128] Hay, P. J.; Martin, R. L. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 3875.
- [129] Weinstock, B.; Goodman, G. L. *Adv. Chem. Phys.* **1965**, *9*, 169.
- [130] Person, W. B.; Kim, K. C.; Campbell, G. M.; Dewey, H. J. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 5524.
- [131] Chong, D. P.; Gritsenko, O. V.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1760.
- [132] Lebugle, A.; Axelsson, U.; Nyholm, R.; Martensson, N. *Phys. Scripta* **1981**, *23*, 825.
- [133] Gimzewski, J. K.; Fabian, D. J.; Watson, L. M.; Affrossman, S. J. *J. Phys. F.* **1977**, *7*, 305.
- [134] Fujimori, A.; Schlapbach, L. *J. Phys. C.* **1984**, *17*, 341.
- [135] Nyholm, R.; Martensson, N. *J. Phys. C.* **1980**, *13*, 279.
- [136] Bräuer, B.; Weigend, F.; Totti, F.; Zahn, D. R. T.; Ruffer, T.; Salvan, G. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 5585.

- [137] Rüffer, T.; Bräuer, B.; Meva, F. E.; Walfort, B. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2008**, *37*, 5089.
- [138] Costa, R.; Garcia, A.; Ribas, J.; Mallah, T.; Journaux, Y. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3733.
- [139] Bräuer, B.; Vaynzof, Y.; Zhao, W.; Kahn, A.; Li, W.; Zahn, D. R. T.; Fernández, C. J.; Sangregorio, C.; Salvan, G. *J. Chem. Phys. B* **2009**, *113*, 4565.
- [140] Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH-Verlag, Weinheim, New York, **1993**.
- [141] Dias, A. C.; Knobel, M.; Stumpf, H. O. *J. Magn. Magn. Mater* **2001**, *226*, 1961.
- [142] Pereira, C. L. M.; Pedroso, E. F.; Novak, M. A.; Brandl, A. L.; Knobel, M.; Stumpf, H. O. *Polyhedron* **2003**, *22*, 2387.
- [143] Bräuer, B.; Grobosch, M.; Knupfer, M.; Weigend, F.; Vaynzof, Y.; Kahn, A.; Rüffer, T.; Salvan, G. *J. Phys. Chem B* **2009**, *113*, 10051.
- [144] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [145] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [146] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [147] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

# Liste der Veröffentlichungen

- I** N. Middendorf, S. Höfener, W. Klopper, T. Helgaker,  
*Calculation of the two-electron Darwin term using explicitly  
correlated wave functions,*  
*Chem. Phys.* **401**, 146-151 (2012)
- II** S. Wolf, F. Winter, R. Pöttgen, N. Middendorf, W. Klopper, C. Feldmann,  
*[XIm][FeI(CO)<sub>3</sub>(SnI<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (XIm: EMIm, EHIm, PMIm)  
containing a barbell-shaped FeSn<sub>2</sub>-carbonyl complex,*  
*Dalton Trans.* *41*, **41**, 10605-10611 (2012)
- III** S. Wolf, F. Winter, R. Pöttgen, N. Middendorf, W. Klopper, C. Feldmann,  
*[{Fe(CO)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>{SnI<sub>6</sub>I<sub>4</sub>}<sup>2-</sup>: The first bimetallic adamantane-like cluster,*  
*Chem. Eur. J.* **18**, 13600-13604 (2012)
- IV** D. Peng, N. Middendorf, F. Weigend, M. Reiher,  
*An efficient implementation of two-component relativistic  
exact-decoupling methods for large molecules,*  
*J. Chem. Phys.* **138**, 184105 (2013)





# Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Wim Klopper für die spannende und interessante Themenstellung, die vielen Ratschläge sowie die stetige Bereitschaft zur Diskussion während der vergangenen Jahre ganz herzlich danken.

Darüber hinaus gilt mein besonderer Dank PD Dr. Florian Weigend für die Übernahme des Korreferats, die gelungene Kooperation im Rahmen des X2C-Projekts sowie unzählige Tipps und Anregungen ohne die diese Arbeit nicht zu Stande gekommen wäre.

Besonders herzlich möchte ich mich bei meinem Bürokollegen Michael Kühn für die kritische Durchsicht der Dissertation bedanken. Die unzähligen Gespräche haben die letzten drei Jahre sehr bereichert.

Ebenso gilt mein Dank Markus Armbruster für die unermüdliche Bereitschaft zur Diskussion und die hilfreichen konstruktiven Anmerkungen zu dieser Arbeit.

Abschließend geht ein großes Dankeschön an meine Familie und Freunde, die mich während des Studiums und der Promotion begleitet, unterstützt und falls nötig aufgebaut und ermuntert haben.

**Danke!**