

Kapitel 4

Zur Theorie der *ab-initio*-Rechnungen

In diesem Abschnitt soll die Theorie, welche den Berechnungen der Potentialflächen zugrunde liegt, näher vorgestellt werden. Ausgehend von der Born-Oppenheimer-Näherung [75], welche allen sogenannten *ab-initio* (und semiempirischen) Verfahren zugrunde liegt, werden die Hartree-Fock-Theorie [76] und die wichtigsten, für diese Arbeit relevanten Zugänge zum Korrelationsproblem dargestellt, die Störungstheorie in der Aufteilung des Hamiltonoperators nach Møller und Plesset [77] sowie die Grundidee der Multikonfigurationsverfahren mit ihrer praktischen Anwendung in Form des „complete active space self consistent field“ - CASSCF [78]. Außerdem wird ein kurzer Überblick über den konzeptionell einfachsten Zugang zur Berechnung der Korrelationsenergie, das Verfahren der Konfigurationswechselwirkung (CI) [79], vorgestellt. Ein Überblick über die wichtigsten Methoden der Quantenchemie wird z.B. in [80] gegeben.

4.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Für ein isoliertes Molekül, welches keinerlei Wechselwirkung mit der Umgebung zeigt, lautet der Hamiltonoperator in nichtrelativistischer Näherung

$$\hat{H}_{mol} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el,el} + \hat{T}_{nuc} + \hat{V}_{nuc,nuc} + \hat{V}_{el,nuc} \quad (4.1)$$

mit den Anteilen für die kinetische Energie der Kerne (4.3) bzw. Elektronen (4.2),

$$\hat{\mathbf{T}}_{el} = \sum_{\mu=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_{\mu}^2}{2m_e}, \quad (4.2)$$

$$\hat{\mathbf{T}}_{nuc} = \sum_{\nu=1}^{N_A} \frac{\hat{\mathbf{P}}_{\nu}^2}{2M_{\nu}}, \quad (4.3)$$

und den Anteilen für die potentielle Energie, welche aus der Coulomb-Abstoßung der Elektronen (4.4), der Coulomb-Abstoßung der Kerne (4.5) sowie der Coulomb-Anziehung zwischen den negativ geladenen Elektronen und den positiv geladenen Kernen (4.6) besteht.

$$\hat{\mathbf{V}}_{el} = \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_{\mu} - \hat{\mathbf{r}}_{\nu}|} \quad (4.4)$$

$$\hat{\mathbf{V}}_{nuc} = \sum_{\mu < \nu}^{N_A} \frac{Z_{\mu} Z_{\nu}}{|\hat{\mathbf{R}}_{\mu} - \hat{\mathbf{R}}_{\nu}|} \quad (4.5)$$

$$\hat{\mathbf{V}}_{nuc,el} = - \sum_{\mu=1}^{N_A} \sum_{\nu=1}^N \frac{Z_{\mu}}{|\hat{\mathbf{R}}_{\mu} - \hat{\mathbf{R}}_{\nu}|} \quad (4.6)$$

Die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung mit diesem Hamiltonoperator, d.h. die Bestimmung der Eigenwerte und Eigenfunktionen von

$$\hat{\mathbf{H}}_{mol} |\Psi_{mol}\rangle = E_{mol} |\Psi_{mol}\rangle, \quad (4.7)$$

stellt ein kompliziertes Vielteilchenproblem dar, welches in der Praxis nur durch Einführung von Näherungen gelöst werden kann. Die Born-Oppenheimer-Näherung geht nun von der Annahme aus, daß die Kopplung zwischen der Elektronen- und Kernbewegung verhältnismäßig schwach ist, was physikalisch dadurch motiviert ist, daß die Masse der Kerne sehr viel größer als die Masse der Elektronen ist. Man macht also einen Separationsansatz, indem man die Gesamtwellenfunktion $|\Psi_{mol}\rangle$ als ein Produkt schreibt, wobei ein Faktor explizit nur von den Kernkoordinaten abhängt und der andere Faktor eine Funktion der Koordinaten der Elektronen ist, der nur parametrisch von der Position der Kerne abhängt.

$$\begin{aligned} |\Psi_{mol}\rangle &= |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A})\rangle \\ &\approx |\Psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A}\rangle \otimes |\Psi_{nuc}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A})\rangle \end{aligned} \quad (4.8)$$

Setzt man diesen Ansatz nun in (4.7) ein, so ergeben sich nach Umformungen zwei Gleichungen: Die elektronische Schrödingergleichung

$$(\hat{\mathbf{T}}_{el} + \hat{\mathbf{V}}_{el,el} + \hat{\mathbf{V}}_{el,nuc})|\Psi_{el}\rangle = E_{el}|\Psi_{el}\rangle \quad (4.9)$$

enthält die Koordination der Kerne $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A}$ nur noch als Parameter und beschreibt somit die Bewegung der Elektronen im räumlich fixierten Feld der Kerne. Löst man diese Gleichung für beliebige feste Kernanordnungen, so erhält man die sogenannte Potentialenergiehyperfläche $V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A})$, wenn man zu jedem Funktionswert E_{el} noch den Term für die Kern-Kern-Abstoßung addiert.

$$V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A}) = E_{el} + \sum_{\nu < \mu}^{N_A} \frac{Z_\nu Z_\mu}{|\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu|} \quad (4.10)$$

Diese Funktion taucht in der zweiten Gleichung, welche die stationäre Dynamik der Kerne beschreibt, wieder auf:

$$\hat{\mathbf{H}}_{nuc}|\Psi_{nuc}\rangle = (\hat{\mathbf{T}}_{nuc} + V(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_A}))|\Psi_{nuc}\rangle = E_{nuc}|\Psi_{nuc}\rangle. \quad (4.11)$$

Diese Gleichung beschreibt die stationäre Schwingung, Rotation und Translation des Moleküls auf der entsprechenden Potentialenergiefläche. Im Rahmen dieser Arbeit wird die zeitunabhängige Form zur Berechnung der Schwingungseigenfunktionen verwendet (Kapitel 6), während die zeitabhängige Form die zentrale Gleichung der Quantendynamik (Kapitel 7 bis 8) ist. Die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung ist Gegenstand der Quantenchemie, welche vor allem durch die *ab-initio*-Verfahren leistungsfähige Methoden zur näherungsweise Bestimmung der Eigenfunktionen und Eigenenergien zur Verfügung stellt, wobei der erste Schritt in der Regel in der Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen besteht. Diese grundlegende Theorie soll im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

4.2 Die Hartree-Fock-Näherung

4.2.1 Grundlagen

Da die elektronische Schrödingergleichung trotz der Born-Oppenheimer-Näherung immer noch eine Vielteilchengleichung darstellt, ist man auch hier auf weitere Näherungen bei der Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen angewiesen. Die bekannteste und wohl wichtigste Methode stellt hierbei die Hartree-Fock-Theorie dar

[76], bei der man den exakten Ausdruck für die Coulomb-Abstoßung im Hamiltonoperator, welcher die Bewegung des i -ten Elektrons mit der Bewegung aller anderen Elektronen koppelt, durch ein gemittelttes Potential ersetzt, so daß man mit Hilfe des Separationsansatzes von einer N -Teilchengleichung zu N Einteilchengleichungen kommt, welche naturgemäß viel einfacher zu lösen sind.

Konkret geht man im Rahmen des Hartree-Fock-Verfahrens so vor, daß man die N -Teilchen-Wellenfunktion $|\Psi_{el}\rangle$ durch ein antisymmetrisiertes Produkt aus Einteilchenwellenfunktionen $|\chi_i(\vec{r})\rangle$ ersetzt und mit diesem Produkt den Energieerwartungswert mit dem **exakten** nichtrelativistischen elektronischen Hamiltonoperator

$$\hat{\mathbf{H}}_{el} = \hat{\mathbf{T}}_{el} + \hat{\mathbf{V}}_{el,el} + \hat{\mathbf{V}}_{el,nuc} \quad (4.12)$$

bildet. Das antisymmetrisierte Produkt aus den Einteilchenfunktionen läßt sich am besten in Form einer Slaterdeterminante darstellen:

$$|\Psi_{el}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1) & \chi_2(\vec{r}_1) & \dots & \chi_N(\vec{r}_1) \\ \chi_1(\vec{r}_2) & \chi_2(\vec{r}_2) & \dots & \chi_N(\vec{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(\vec{r}_N) & \chi_2(\vec{r}_N) & \dots & \chi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (4.13)$$

Die Einteilchenfunktionen $|\chi_i(\vec{r})\rangle$ werden dabei mittels Variationsrechnung so bestimmt, daß der Energieerwartungswert der Slaterdeterminante mit dem Hamiltonoperator

$$\langle \Psi_{el} | \hat{\mathbf{H}}_{el} | \Psi_{el} \rangle \quad (4.14)$$

minimal wird, wobei als Nebenbedingung die Orthogonalität der Einteilchenfunktionen gefordert wird.

Führt man nun die Variation unter Berücksichtigung dieser Nebenbedingung durch, so erhält man die Hartree-Fock-Gleichungen

$$\hat{\mathbf{F}}(\vec{r}_i) |\chi_i(\vec{r}_i)\rangle = \epsilon_i |\chi_i(\vec{r}_i)\rangle, \quad i = 1, \dots, N, \quad (4.15)$$

deren Lösungen die Einteilchenenergien ϵ_i und Einteilchenwellenfunktionen $|\chi_i(\vec{r}_i)\rangle$ liefern. Der Fockoperator (der für alle $|\chi_i(\vec{r}_i)\rangle$ gleich ist)

$$\hat{\mathbf{F}}(\vec{r}_i) = \hat{\mathbf{h}}(\vec{r}_i) + \sum_{\mu=1}^N \left(\hat{\mathbf{J}}_{\mu}(\vec{r}_i) - \hat{\mathbf{K}}_{\mu}(\vec{r}_i) \right) \quad (4.16)$$

ist dabei definiert über den Eielektronenanteil

$$\hat{\mathbf{h}}(\vec{r}_i) = \frac{\hat{\mathbf{p}}_{\mu}^2}{2m_e} - \sum_{\nu=1}^{N_A} \frac{Z_{\nu}}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \vec{R}_{\nu}|}, \quad (4.17)$$

welcher die kinetische Energie des i -ten Elektrons sowie die Coulomb- Anziehung dieses Elektrons mit den Kernen beinhaltet, sowie über die Zweielektronenanteile

$$\hat{\mathbf{J}}_j \chi_i(\vec{r}_i) = \left[\int dV_j \chi_j^*(\vec{r}_j) \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} \chi_j(\vec{r}_j) \right] \chi_i(\vec{r}_i) \quad (4.18)$$

$$\hat{\mathbf{K}}_j \chi_i(\vec{r}_i) = \left[\int dV_j \chi_j^*(\vec{r}_j) \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} \chi_i(\vec{r}_j) \right] \chi_j(\vec{r}_i). \quad (4.19)$$

Der Coulomboperator $\hat{\mathbf{J}}$ stellt hierbei das quantenmechanische Analogon zur elektrostatischen Wechselwirkung zweier Ladungsdichten dar, während der Austauschoperator $\hat{\mathbf{K}}$ keine klassische Interpretation zuläßt, sondern ein rein quantenmechanischer Term ist, der durch die in Form des Determinatenansatzes geforderte Antisymmetrie der Wellenfunktion entsteht. In diesem antisymmetrischen Verhalten der Wellenfunktion kommt der fermionische Charakter der Elektronen zum Ausdruck, welcher fordert, daß sich das Vorzeichen der Wellenfunktion bei der Vertauschung zweier Teilchen ändert. Vergleicht man den Fockoperator (4.16) mit der elektronischen Schrödingergleichung (4.9) unter Berücksichtigung von (4.2), (4.4) und (4.6), so findet man, daß der Zweielektronenanteil

$$\hat{\mathbf{V}}^{HF}(\vec{r}_i) = \sum_{\mu=1}^N \left(\hat{\mathbf{J}}_{\mu}(\vec{r}_i) - \hat{\mathbf{K}}_{\mu}(\vec{r}_i) \right) \quad (4.20)$$

genau das effektive Potential der übrigen Elektronen darstellt, in dem sich das i -te Elektron bewegt.

Hat man es nur mit geschlossenschaligen Systemen zu tun, bei denen alle Elektronen gepaart sind, so kann man, da der nichtrelativistische Hamiltonoperator der Schrödingergleichung nicht auf den Spin wirkt, den Spinanteil, der in allen Orbitalen vorhanden ist, eliminieren. Dadurch kommt man zu räumlichen Orbitalen, welche entweder mit zwei Elektronen besetzt oder unbesetzt sind. Da das in dieser Arbeit betrachtete Molekül HNO_3 eine gerade Anzahl von Elektronen besitzt und ausschließlich die Singulett-Zustände betrachtet werden, wird im folgenden vorausgesetzt, daß der Spinanteil aus den Gleichungen eliminiert worden ist und somit nur noch räumliche Orbitale betrachtet werden.

4.2.2 Das SCF-Verfahren

Zur praktischen Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen (4.16) ist es günstig, die unbekanntenen Eielektronenfunktionen $\chi_i(\vec{r}_i)$ in einer geeigneten Basis $\phi_k(\vec{r}_k)$ zu entwickeln. Dies führt zu den sogenannten Hartree-Fock-Roothan-Gleichungen [81],

welche ein nichtlineares Gleichungssystem darstellen, was mit Hilfe von iterativen Verfahren gelöst wird.

Ein allgemeiner Ansatz für die Eielektronenfunktionen läßt sich wie folgt schreiben:

$$\chi_i(\vec{r}_i) = \sum_{k=1}^M c_{ik} \phi_k(\vec{r}_k). \quad (4.21)$$

Setzt man diese Gleichung in (4.16) ein und führt ein Ritz'sches Variationsverfahren durch, um die optimalen Koeffizienten im Sinne von Gl. 4.14 zu finden, so ergibt sich ein generalisiertes Eigenwertproblem

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\epsilon. \quad (4.22)$$

Die Matrix \mathbf{C} enthält die Entwicklungskoeffizienten c_{ik} der Basisfunktionen $\phi_k(\vec{r}_k)$, \mathbf{F} steht für die Fockmatrix und \mathbf{S} enthält die Überlappmatrixelemente:

$$\mathbf{F}_{ij} = \int dV \phi_i(\vec{r}) \hat{\mathbf{F}}(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \quad (4.23)$$

$$\mathbf{S}_{ij} = \int dV \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}). \quad (4.24)$$

Um Gl. (4.22) in ein eigentliches Eigenwertproblem zu überführen, muß man zusätzlich eine geeignete Orthogonalisierung durchführen. Das bekannteste Verfahren hierzu stammt von Löwdin und verwendet $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ als Transformationsmatrix [82]. Es ergibt sich:

$$\mathbf{F}'\mathbf{D} = \mathbf{D}\epsilon \quad (4.25)$$

mit

$$\mathbf{F}' = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{F} \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \quad (4.26)$$

und

$$\mathbf{D} = \mathbf{S}^{\frac{1}{2}} \mathbf{C}. \quad (4.27)$$

Abbildung (4.1) zeigt ein Flußdiagramm für eine typische SCF-Rechnung. Da die Fock-Matrix \mathbf{F} selbst von den Lösungen \mathbf{D} abhängt, muß man diese Gleichung iterativ lösen. Man startet mit einer Annahme für die Koeffizienten \mathbf{D}^0 und baut damit die erste Fockmatrix \mathbf{F}^0 auf. Durch Lösen des Eigenwertproblems (4.25) bzw.

(4.22) bekommt man eine neue Koeffizientenmatrix \mathbf{D}^1 , mit der man die neue Fockmatrix \mathbf{F}^1 aufbaut. Diese wird wiederum diagonalisiert, um \mathbf{D}^2 zu berechnen, usw. Man iteriert nun so lange, bis ein geeignetes Konvergenzkriterium erfüllt ist. Die so erhaltenen Koeffizienten \vec{d}_i , eingesetzt in (4.21), ergeben die optimalen Einelektronenfunktionen (in der vorgegebenen Basis) sowie die zugehörigen Eigenenergien ϵ_i . Die elektronische Gesamtenergie erhält man, indem man den Erwartungswert von $\hat{\mathbf{H}}$ mit der Determinante, welche aus diesen Funktionen gebildet wird, berechnet.

4.2.3 Basissätze

In der Praxis verwendet man heutzutage meistens kartesische Gaußfunktionen als Basisfunktionen. Diese bieten, im Gegensatz zu den sogenannten Slaterfunktionen, welche eine einfache exponentielle Abhängigkeit im Radialteil haben, den Vorteil, daß sich die Zweielektronenintegrale (Coulomb und Austausch) sehr viel schneller berechnen lassen als mit Slaterfunktionen. Um das eigentlich falsche Verhalten der Gaußfunktionen bezüglich des Radialteils $\exp(-\alpha r^2)$ statt $\exp(-\alpha r)$ etwas auszugleichen, verwendet man eine Linearkombination (Kontraktion) von Gaußfunktionen (primitive Gaußfunktionen genannt), wobei man die Entwicklungskoeffizienten so wählt, daß die Superposition dieser Funktionen eine Slaterfunktion so gut wie möglich approximiert. Die allgemeine Form einer primitiven Gaußfunktion $g(x, y, z)$ lautet:

$$g(x, y, z) = N x^{n_x} y^{n_y} z^{n_z} \exp(-\alpha(x^2 + y^2 + z^2)), \quad (4.28)$$

wobei N ein geeigneter Normierungsfaktor ist und n_x, n_y, n_z ganze Zahlen sind, welche die Winkelabhängigkeit und damit den Drehimpuls der jeweiligen Funktion bestimmen. Diese n_x, n_y, n_z lassen sich in Beziehung setzen mit den l- und m-Drehimpulsquantenzahlen, welche aus der Theorie der Atome bekannt sind und dort die Winkelabhängigkeit beschreiben.

Die Qualität eines Basissatzes hängt zum einen von der Anzahl der verwendeten primitiven Gaußfunktionen pro kontrahierter Funktion ab, zum anderen von der Anzahl der Kontraktionen pro Hauptquantenzahl. Ein sogenannter Minimalbasissatz zeichnet sich dadurch aus, daß man für jede Schale nur eine kontrahierte Basisfunktion verwendet, welche ihrerseits aus einer oder mehreren primitiven Gaußfunktionen besteht. Verwendet man mehr als eine Kontraktion zur Darstellung einer Schale, so spricht man von sogenannten double-zeta, triple-zeta usw. Basissätzen. Hierbei unterscheidet man noch zwischen den Valence-split- Basissätzen, bei denen nur die Valenzschale durch mehrere Kontraktionen beschrieben wird, während man für die

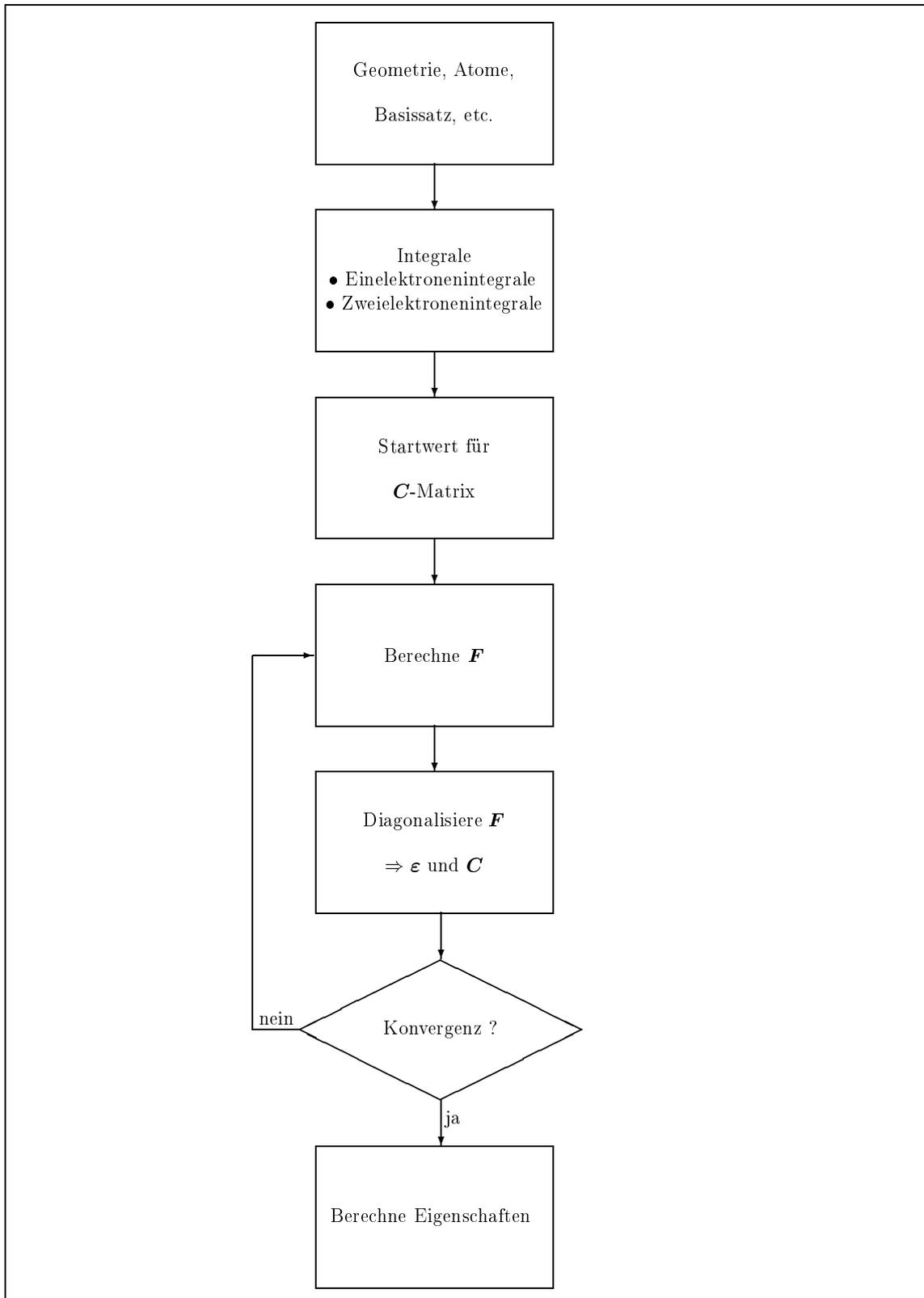


Abbildung 4.1: Flußdiagramm einer typischen SCF-Rechnung.

kernnahen Elektronen („core“) nur eine kontrahierte Funktion verwendet, und den „richtigen“ double- bzw. triple-zeta Basissätzen, bei denen alle Schalen des Atoms durch mehrere Kontraktionen dargestellt werden.

Um größere Abweichungen von der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung der Atome beschreiben zu können, fügt man oftmals noch sogenannte „Polarisationsfunktionen“ zum Basissatz hinzu. Dabei handelt es sich um Funktionen mit größeren Nebenquantenzahlen, als die Valenzschale des Atoms eigentlich besitzt. Die Verwendung dieser Polarisationsfunktionen erlaubt eine bessere Beschreibung anisotroper Eigenschaften des Moleküls, wie z.B. H-Brücken.

Bei der Berechnung angeregter Zustände im Molekül ist es oft wichtig, diffuse Funktionen zu verwenden, welche eine relativ große räumliche Ausdehnung haben und somit „locker“ gebundene Elektronen, wie sie in angeregten Zuständen (oder auch in Anionen) auftauchen, relativ gut beschreiben.

4.3 Das Problem der Elektronenkorrelation

4.3.1 Allgemeines zur Elektronenkorrelation

Wie im letzten Abschnitt dargestellt wurde, besteht die Näherung im Rahmen des Hartree-Fock-Verfahrens darin, daß man den exakten Ausdruck für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch ein gemittelttes Potential ersetzt, indem man für die Wellenfunktion eine Determinante, welche aus Einteilchenwellenfunktionen aufgebaut ist, ansetzt. Selbst bei unendlich großer Basis vernachlässigt man aufgrund des Einteilchenansatzes die korrelierte Bewegung der Elektronen. Deshalb wird man bei Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen, bedingt durch den Variationsansatz, immer eine obere Schranke zur exakten Lösung der nichtrelativistischen Schrödingergleichung für die Grundzustandsenergie bekommen. Die Differenz zwischen der Hartree-Fock-Energie E_{HF} und der exakten Energie E_{exakt} bezeichnet man als Korrelationsenergie E_{korr} .

$$E_{korr} = E_{exakt} - E_{HF} \quad (4.29)$$

Ziel der sogenannten „Post-Hartree-Fock“ Verfahren ist es, wenigstens Teile dieser Korrelationsenergie zu berechnen, zusammen mit einer Korrektur der Wellenfunktion.

Physikalisch betrachtet, kann man die Korrelation grob in zwei Klassen unterteilen: Als **dynamische** Korrelation bezeichnet man die Wechselwirkung zweier räumlich benachbarter Elektronen; diese Korrelation findet sich in allen Systemen. Die **statische** Korrelation bewirkt eine relativ große räumliche Trennung eines Elektronenpaares und tritt hauptsächlich bei Systemen auf, bei denen zwei elektronische Zustände eng zusammenliegen. Diese sogenannte Quasientartung tritt besonders bei angeregten Zuständen auf. Zur Behandlung der dynamischen Korrelation wird neben dem Konfigurationswechselwirkungszugang hauptsächlich die störungstheoretische Behandlung verwendet, während bei der Berücksichtigung der statischen Korrelation die sogenannten Multikonfigurationsansätze eine große Rolle spielen.

Im den nachfolgenden Abschnitten soll, nach einem Überblick über die Methode der Konfigurationswechselwirkung, speziell die CASSCF-Methode als ein Vertreter der Multikonfigurationsverfahren sowie der störungstheoretische Ansatz nach Møller und Plesset beschrieben werden. Während die ersten beiden Methoden auf dem Variationsprinzip beruhen und damit immer eine obere Schranke zur exakten Energie $E_{\text{exakt,nichtrel.}}$ liefern, gilt dies für den störungstheoretischen Zugang nicht; d.h., hier kann es vorkommen, daß die exakte Energie *unterschritten* wird. Auf der anderen Seite erfüllt gerade das nichtvariationelle störungstheoretische Verfahren das Kriterium der Teilchenzahlkonsistenz. Darunter versteht man, daß die Energie eines Systems, bestehend aus N , nicht miteinander wechselwirkenden Teilchen gleich N -mal der Energie eines einzelnen Teilchens ist:

$$E(N \text{ Teilchen}) = N \cdot E(1 \text{ Teilchen}). \quad (4.30)$$

Leider erfüllen die auf dem Variationsprinzip beruhenden Verfahren dieses Kriterium nicht (außer full-CI, was aber in der Praxis von keiner Relevanz ist, siehe unten). Auf die Bedeutung der Teilchenzahlkonsistenz wird im Abschnitt über die Møller-Plesset-Störungstheorie nochmal eingegangen.

4.3.2 Die Konfigurationswechselwirkung (CI)

Die Grundidee der Konfigurationswechselwirkungsmethode (Configuration Interaction - CI) besteht darin, daß man die Wellenfunktion des zu betrachtenden N -Elektronensystems als eine Linearkombination aus geeignet gewählten N -Teilchen-Wellenfunktionen darstellt und die Entwicklungskoeffizienten variationell bestimmt. Bei der einfachsten Methode zur Konstruktion der N -Teilchen-Basis startet man mit der Hartree-Fock-Determinante und konstruiert mögliche Anregungen innerhalb

dieser Determinante, indem man im Grundzustand besetzte Orbitale durch virtuelle, also im Rahmen der HF-Theorie unbesetzte, ersetzt. Verwendet man in der Linearkombination der CI-Wellenfunktion alle Anregungen, die sich aus der Hartree-Fock-Determinante erzeugen lassen, so spricht man von *full CI*. Da aber die Anzahl der möglichen Konfigurationen sehr schnell anwächst, nämlich wie $\binom{K}{N}$ bei K Spin-orbitalen und N Elektronen, wird man sich in der Praxis auf wenige Anregungen beschränken, zum Beispiel nur Einfachanregungen (singles), nur Zweifachanregungen (doubles) oder Einfach- und Zweifachanregungen. Man spricht daher von CIS (CI-singles), CID (CI-doubles) bzw. CISD (CI-singles and doubles).

Die CI-Wellenfunktion läßt sich also wie folgt schreiben:

$$|\Psi^{CI}\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{a,r} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a,b,r,s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots, \quad (4.31)$$

wobei $|\Psi_0\rangle$ die Hartree-Fock-Determinante ist und $|\Psi_a^r\rangle$ die Determinanten bezeichnet, bei denen das a-te besetzte Orbital durch das r-te virtuelle ersetzt wird. Entsprechendes gilt für $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$, d.h., hier werden die besetzten Orbitale a und b durch die virtuellen r und s ersetzt. Stellt man nun den Hamiltonoperator in dieser Basis auf, erhält man eine Matrix, deren Eigenwerte die (CI-)Energien und Eigenfunktionen die (CI-)Wellenfunktionen des Moleküls sind. Auch bei relativ kleinen Basissätzen und wenigen Anregungen wird die CI-Matrix schnell sehr groß, weswegen man auf geschickte Verfahren zur Lösung dieser Gleichungen angewiesen ist. Für näheres sei auf die zahlreich vorhandene Literatur verwiesen [80, 79, 83, 84, 85]. Es soll an dieser Stelle noch darauf hingewiesen werden, daß eine *full-CI* Rechnung die **exakte** Lösung der nichtrelativistischen Schrödingergleichung *in der vorgegebenen Basis* liefert. Würde man also eine unendlich große Basis verwenden, in dieser Basis alle Anregungen konstruieren und damit die CI-Matrix diagonalisieren, so würde man die **exakte Lösung** der nichtrelativistischen elektronischen Schrödingergleichung für das Molekül erhalten.

4.3.3 Der Multikonfigurationsansatz

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß selbst bei kleinen Basen die Anzahl der Determinanten in der Linearkombination für die CI-Wellenfunktion sehr schnell sehr groß wird, je nachdem, wieviele Anregungen man berücksichtigt. Nun hat Löwdin gezeigt [86], daß die HF-Molekülorbitale, aus denen die Determinanten in (4.31) aufgebaut sind, nicht die optimalen Einteilchenfunktionen sind, welche bei vorgegebener Anzahl der Determinanten den größten Beitrag zur exakten Energie

liefern. Die Grundidee der Multikonfigurationsverfahren ist es nun, diese im Sinne einer CI-Entwicklung der Wellenfunktion besten MO-Koeffizienten mit Hilfe eines Variationsverfahrens zu bestimmen. Man setzt also, ähnlich wie bei CI, eine Linearkombination aus Determinanten an:

$$|\Psi_{MCSCF}\rangle = \sum_I c_I |\Psi_I\rangle. \quad (4.32)$$

Im Unterschied zu CI werden bei den MCSCF-Verfahren sowohl die Entwicklungskoeffizienten c_I als auch die MO-Koeffizienten der die Determinanten $|\Psi_I\rangle$ aufbauenden Orbitale optimiert. Der Vorteil dieses Verfahrens ist also, daß man weniger Summanden in der Linearkombination (4.32) als in (4.31) braucht. Außerdem wird bei diesem Verfahren, im Unterschied zu CI, hauptsächlich der Beitrag der statischen Korrelation (siehe oben) berücksichtigt, so daß MCSCF-Verfahren vor allem bei der Berechnung angeregter Zustände Anwendung finden. Die meisten MCSCF-Rechnungen basieren auf dem „**C**omplete **A**ctive **S**pace **S**elf **C**onsistent **F**ield“ (CASSCF) Verfahren, bei dem man die Molekülorbitale der Referenzdeterminante (in der Regel aus einer Hartree-Fock-Rechnung) in drei Klassen einteilt:

- Inaktive Orbitale
- Aktive Orbitale
- Externe Orbitale

Die externen Orbitale bleiben in jeder Konfiguration, welche zum Aufbau der CASSCF-Wellenfunktion verwendet wird, unbesetzt und die inaktiven immer doppelt besetzt. Der Rest der Elektronen (oft als aktive Elektronen bezeichnet) wird in allen möglichen Konfigurationen auf die aktiven Orbitale verteilt (wie bei full-CI). Mit diesem Ansatz für $|\Psi_{CASSCF}\rangle$ bildet man nun den Erwartungswert mit dem Hamiltonoperator und variiert sowohl die CI-Koeffizienten als auch die MO-Koeffizienten der inaktiven und aktiven Orbitale, bis $\langle \Psi_{CASSCF} | \hat{H}_{el} | \Psi_{CASSCF} \rangle$ minimal wird.

Obwohl bei dieser Methode nur die Besetzung der Orbitale des aktiven Raumes permutiert wird, um die verschiedenen Konfigurationen zu erzeugen, führt selbst eine moderate Anzahl von aktiven Elektronen und Orbitalen zu sehr vielen Konfigurationen. Die Anzahl der linear unabhängigen Determinanten für eine gegebene Spinmultiplizität $2S + 1$ läßt sich durch folgende Formel berechnen [87]:

$$N(S, n, m) = \frac{2S + 1}{n + 1} \binom{n + 1}{m/2 - 1} \binom{n + 1}{m/2 + S + 1}, \quad (4.33)$$

wobei n die Anzahl der aktiven Orbitale und m die Anzahl der aktiven Elektronen ist.

4.3.4 Die Møller-Plesset-Störungstheorie

Ein alternativer Zugang zur Berechnung der Korrelationsenergie basiert auf einem störungstheoretischen Ansatz. Charakteristisch für störungstheoretische Methoden ist die Aufteilung des gesamten Hamiltonoperators in einen sogenannten ungestörten Anteil $\hat{\mathbf{H}}^{(0)}$ und eine Störung $\hat{\mathbf{V}}$

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}^{(0)} + \hat{\mathbf{V}}, \quad (4.34)$$

wobei die Lösung des ungestörten Problems als bekannt vorausgesetzt wird:

$$\hat{\mathbf{H}}^{(0)} |\Psi^{(0)}\rangle = E^{(0)} |\Psi^{(0)}\rangle. \quad (4.35)$$

Geht man von der Annahme aus, daß der Beitrag der Störung $\hat{\mathbf{V}}$ zur Gesamtenergie klein gegenüber dem ungestörten Operator $\hat{\mathbf{H}}^{(0)}$ ist, so kann man die Eigenenergie E und die Eigenfunktionen $|\Psi\rangle$ von $\hat{\mathbf{H}}$ in der Gleichung

$$\hat{\mathbf{H}} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (4.36)$$

in eine Reihe entwickeln:

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (4.37)$$

$$|\Psi\rangle = |\Psi^{(0)}\rangle + |\Psi^{(1)}\rangle + |\Psi^{(2)}\rangle + \dots \quad (4.38)$$

Setzt man (4.38) in (4.36) ein und berücksichtigt Gl. (4.34), so erhält man als Ausdruck für die Energien $E^{(i)}$

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mathbf{V}} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (4.39)$$

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mathbf{V}} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (4.40)$$

$$E^{(3)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mathbf{V}} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (4.41)$$

⋮

Entsprechende Ausdrücke kann man für die Korrekturen zur Wellenfunktion ableiten. Beim störungstheoretischen Zugang zur Korrelationsenergie im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie nimmt man als ungestörten Operator den Fock-Operator, d.h.

$$\hat{\mathbf{F}}(\vec{r}_i) = \hat{\mathbf{h}}(\vec{r}_i) + \hat{\mathbf{V}}^{HF}(\vec{r}_i). \quad (4.42)$$

Damit ergibt sich der Störoperator als die Differenz zwischen dem exakten Hamiltonoperator $\hat{\mathbf{H}}$ und dem Fockoperator $\hat{\mathbf{F}}(\vec{r}_i)$

$$\hat{\mathbf{V}}(\vec{r}_i) = \hat{\mathbf{H}}(\vec{r}_i) - \hat{\mathbf{F}}(\vec{r}_i) = \sum_{i < j}^N \frac{1}{\hat{r}_{ij}} - \sum_i^N (\hat{\mathbf{J}}_i - \hat{\mathbf{K}}_i). \quad (4.43)$$

Man beachte, daß im Rahmen dieser Aufteilung erst $E^{(2)}$ die erste Korrektur zur Hartree-Fock-Energie liefert, da E_{HF} die Korrektur erster Ordnung schon enthält.

$$E_{HF} = E^{(0)} + E^{(1)}. \quad (4.44)$$

Bricht man die Reihe (4.37) nach dem Term zweiter Ordnung ab, so spricht man von der Møller-Plesset-Theorie zweiter Ordnung (MP2). Entsprechend heißt die Berechnung der Energie einschließlich der dritten Ordnung MP3-Näherung usw. In der Regel begnügt man sich mit MP2, ja es zeigt sich sogar, daß die Beiträge der dritten Ordnung die Gesamtkorrektur wieder kleiner machen, während MP4 normalerweise wieder bessere Ergebnisse liefert.

Eine wichtige Eigenschaft der Störungstheorie nach Møller und Plesset ist, wie schon in der Einführung zur Korrelationsenergie erwähnt, daß dieses Verfahren das Kriterium der Teilchenzahlkonsistenz erfüllt, weswegen es sich hervorragend zur Berechnung von Potentialflächen eignet, bei denen Bindungsbrüche beschrieben werden. Auf der anderen Seite wird durch diesen störungstheoretischen Zugang meistens nur die dynamische Korrelation gut beschrieben, während die statische Korrelation, welche vor allem bei der Beschreibung von angeregten Zuständen wichtig ist, kaum berücksichtigt wird.

An dieser Stelle sei noch angemerkt: Immer weitere Verbreitung findet seit einiger Zeit eine Kombination von Multireferenzverfahren in Form von CASSCF und störungstheoretischen Zugängen, bedingt durch die Leistungsfähigkeit moderner Rechner und die Verfügbarkeit moderner Programme [88]. Diese unter dem Namen CASPT2 (bzw. CASPT3) bekannten Methoden [89] liefern sehr genaue Ergebnisse, und zwar aufgrund der Tatsache, daß hier geschickt Verfahren, welche die statische Korrelationsenergie gut beschreiben, mit Methoden zur Berechnung von dynamischen Korrelationseffekten vereinigt werden. Allerdings wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die Anwendung dieser Methoden verzichtet, da dies einen ungleich höheren Rechenaufwand erfordert hätte.