Kapitel 2

Anmerkungen zur Theorie der chemischen Bindung

Zu Beginn des Hauptteils der vorliegenden Dissertation erscheint es zweckmäßig, kurz einige wichtige Aspekte der Theorie der chemischen Bindung in Molekülen anzusprechen, auf die später in Kapitel 12 noch zurückzukommen sein wird. Da sich jedoch in den zurückliegenden dreißig Jahren die qualitative Anwendung sowohl des *valence bond* -Modells oder VB-Modells als auch des *molecular orbital* -Modells oder MO-Modells zu einem zentralen Bestandteil der „chemischen Allgemeinbildung" entwickelt hat, soll hierauf an dieser Stelle nicht mehr weiter eingegangen werden.

Auch erscheint es wenig sinnvoll, näher auf die quantitative Formulierung des VB-Modells einzugehen, da diese nie eine nennenswerte praktische Anwendung gefunden hat. Weiterhin soll auch die quantitative Formulierung des MO-Modells nur in Hinblick auf *ab initio* -Verfahren besprochen werden, da die heute gängigen *semiempirische* Verfahren für die in Kapitel 12 zu diskutierenden Fragestellungen völlig ungeeignet sind. Grundlage für die nun folgenden Abschnitte waren im wesentlichen die Bücher von Kutzelnigg [1], Hehre *et al.* [2] sowie Foresman und Frisch [3], daneben auch das Skriptum zur Vorlesung von Jensen [4].

2.1 Verfahren für *ab initio* -Berechnungen

Grundlage der quantitativen Formulierung des MO-Modells wie übrigens auch des VB-Modells ist die Born-Oppenheimer-Separation von Elektronenbewegung und Kernbewegung: Da die Masse eines Elektrons um etwa vier Größenordnungen geringer ist als diejenige eines Atomkerns, da sich in einem Molekül die Elektronen gleichsam sehr viel schneller bewegen als die Atomkerne, kann man im allgemeinen in guter Näherung davon ausgehen, daß die Elektronen nur von den Positionen der Atomkerne beeinflußt werden, nicht aber von deren Geschwindigkeiten. Der quantenmechanische Hamilton-Operator eines Moleküls läßt sich damit in einen Hamilton-Operator der Elektronenbewegung und in einen Hamilton-Operator der Kernbewegung aufspalten, wobei die für verschiedene Kerngeometrien erhaltenen Eigenwerte des Hamilton-Operators der Elektronenbewegung jetzt die Potentialfunktion, die Potentialhyperfläche für den Hamilton-Operator der Kernbewegung definieren.

Wesentlich ist weiterhin, daß quantenmechanische Berechnungen zur Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung in aller Regel in atomaren Einheiten ausgeführt werden. In diesem Einheitensystem wird als Einheit der Masse die durch

$$m_e = 9.109\,389\,7\,(54) \cdot 10^{-31}\,\mathrm{kg} \tag{2.1}$$

gegebene Ruhemasse m_e des Elektrons verwendet, als Einheit der Länge der nach

$$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 5.291\,772\,49\,(24) \cdot 10^{-11}\,\mathrm{m} \tag{2.2}$$

definierte BOHRsche Radius a_0 und als Einheit der Energie die nach

$$E_h = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0} = 4.359\,748\,2\,(26) \cdot 10^{-18}\,\mathrm{J} \tag{2.3}$$

definierte HARTREE-Energie E_h, wobei für die verwendeten Naturkonstanten gilt:

$$\begin{aligned} e &= 1.602\,177\,33\,(49) \cdot 10^{-19}\,\mathrm{C} \\ \varepsilon_0 &= 8.854\,187\,816\ \ldots \cdot 10^{-12}\,\mathrm{F\,m^{-1}} \\ \hbar &= 1.054\,572\,66\,(63) \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}\,. \end{aligned} \tag{2.4}$$

Wichtige Umrechnungsfaktoren für die HARTREE-Energie sind:

$$\begin{aligned} E_h &= 27.211\,4\,\mathrm{eV} \\ &= 2\,625.50\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}\,/N_\mathrm{A} \\ &= 627.510\,\mathrm{kcal\,mol^{-1}}\,/N_\mathrm{A} \\ &= 219\,475\,\mathrm{cm^{-1}} \cdot hc\,. \end{aligned} \tag{2.5}$$

Sämtliche oben genannten Zahlenangaben beziehen sich auf das Buch von MILLS *et al.* [5].

Bezeichnet man in einem molekülfesten Koordinatensystem x, y, z die Positionen der N Kerne mit $\mathbf{R}_{i/j}$ und die Positionen der n Elektronen mit $\mathbf{r}_{i/j}$, so ist nunmehr der Hamilton-Operator der Elektronenbewegung in atomaren Einheiten gegeben durch:

$$\hat{H}_\mathrm{elek} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{N}\frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{i}\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{i}\frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}\,, \tag{2.6}$$

wobei $Z_{i/j}$ jeweils für die Ladungszahl eines Kerns steht. Bezeichnet man ferner die Komponenten der Vektoren $\mathbf{r}_i$ mit x_i, y_i, z_i, so gilt für die Quadrate der Nabla-Operatoren ∇_i:

$$\nabla_i^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right)\,. \tag{2.7}$$

Damit erfaßt der erste Term in Gleichung (2.6) die kinetische Energie der Elektronen, der zweite die COULOMB-Anziehung zwischen Elektronen und Kernen, der dritte die COULOMB-Abstoßung zwischen den Elektronen und der vierte die COULOMB-Abstoßung zwischen den Kernen.

Da Elektronen mit einer Spinquantenzahl von $\frac{1}{2}$ zu den Fermionen zählen, folgt ferner aus dem PAULI-Prinzip, daß jede Eigenfunktion des Hamilton-Operators der Elektronenbewegung, jede elektronische Wellenfunktion Ψ *antisymmetrisch* hinsichtlich der Vertauschung zweier beliebiger Elektronen sein muß, also ihr Vorzeichen ändern muß.

Hiervon ausgehend sollen nun in den folgenden Abschnitten beginnend mit dem HARTREE-FOCK-Verfahren eine Reihe von Verfahren für *ab initio* -Berechnungen vorgestellt werden. Das Schwergewicht wird hierbei weniger auf der expliziten Darstellung der mathematischen Prozeduren liegen; vielmehr soll ein kurzer Überblick über die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren gegeben werden.

2.1.1 Das Hartree-Fock-Verfahren

Anders als im VB-Modell werden im MO-Modell individuelle Molekülorbitale ϕ_k durch Linearkombination von m Atomorbitalen χ_μ gebildet:

$$\phi_k(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu=1}^{m} c_{\mu k}\chi_\mu(\mathbf{r}_i) \; ; \tag{2.8}$$

man spricht daher auch vom LCAO-Modell (von engl. *linear combination of atomic orbitals*). In Hinblick auf die BORNsche Interpretation des Quadrats einer Einelektronen-Wellenfunktion als Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons ist es zweckmäßig, von normalisierten Wellenfunktionen χ_μ auszugehen, und auch die Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu k}$ so zu bestimmen, daß wiederum normalisierte Wellenfunktionen ϕ_k erhalten werden. Ferner sollen sämtliche Wellenfunktionen ϕ_k orthogonal zueinander sein. Der Elektronenspin wird nun in Form zweier Spinfunktionen α und β berücksichtigt, welche den beiden möglichen Spinorientierungen entsprechen und ebenfalls wieder normiert und zueinander orthogonal sein sollen. Durch Multiplikation einer Wellenfunktion ϕ_k mit einer Spinfunktion wird schließlich ein Spinorbital gebildet.

In seinem Kern ist das HARTREE-FOCK-Verfahren ein Variationsverfahren, bei dem der Erwartungswert einer parametrisierten Modellfunktion durch Optimieren der Parameter minimiert wird und damit einer unteren Grenze möglichst nahe kommt, die durch den Erwartungswert der exakten Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands, den ersten Eigenwert des Hamilton-Operators der Elektronenbewegung gegeben ist. Mit anderen Worten, die Parameter der Modellfunktion werden dergestalt optimiert, daß die Modellfunktion der exakten Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands möglichst ähnlich wird.

Die einfachste Modellfunktion, die den oben aufgestellten formalen Anforderungen genügt, ist eine SLATER-Determinante Ψ^{HF}. Beschränkt man sich auf gepaarte Elektronen, auf abgeschlossene Schalen (engl. *closed shell*), so lautet diese:

$$\Psi^{\mathrm{HF}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(1) & \phi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(\mathbf{r}_1)\beta(1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(2) & \phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(2) & \phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(2) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(\mathbf{r}_2)\beta(2) \\ \phi_1(\mathbf{r}_3)\alpha(3) & \phi_1(\mathbf{r}_3)\beta(3) & \phi_2(\mathbf{r}_3)\alpha(3) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(\mathbf{r}_3)\beta(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_n)\alpha(n) & \phi_1(\mathbf{r}_n)\beta(n) & \phi_2(\mathbf{r}_n)\alpha(n) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(\mathbf{r}_n)\beta(n) \end{vmatrix} . \tag{2.9}$$

Ziel des HARTREE-FOCK-Verfahrens, hier insbesondere einer RHF-Berechnung (von engl. *restricted Hartree-Fock*) ist es damit also, bei einem vorgegebenen Satz von Atomorbitalen χ_μ die Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu k}$ und damit die Molekülorbitale ϕ_k so zu bestimmen, daß der

Erwartungswert der SLATER-Determinante möglichst klein wird.

Mathematisch ist das äquivalent dem Lösen der ROOTHAAN-HALL-Gleichungen:

$$\bigwedge_{\nu=1\ldots m} : \sum_{\mu=1}^{m} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_k S_{\mu\nu})\, c_{\mu k} = 0 \,, \tag{2.10}$$

wobei $S_{\mu\nu}$ als Überlappungsintegral der Atomorbitale definiert ist nach

$$S_{\mu\nu} = \iiint \chi_\mu^*(\mathbf{r}_i)\chi_\nu(\mathbf{r}_i)dx_i dy_i dz_i \tag{2.11}$$

und $F_{\mu\nu}$ die Elemente der FOCKschen Matrix $\mathbf{F}$ bezeichnet:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda=1}^{m}\sum_{\sigma=1}^{m} P_{\lambda\sigma}\left\{(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu)\right\} \,. \tag{2.12}$$

Die Beiträge $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$ beschreiben hierbei die kinetische Energie der Elektronen und ihre Wechselwirkung mit den Kernen, die verbleibenden Beiträge entsprechend die Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Die Ausdrücke $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ und $(\mu\sigma|\lambda\nu)$ bezeichnen Zweielektronen-Integrale, und $P_{\lambda\sigma}$ steht für die Elemente der sogenannten Dichtematrix $\mathbf{P}$, die ihrerseits gemäß

$$P_{\lambda\sigma} = 2\sum_{k=1}^{m} c_{\lambda k}^* c_{\sigma k} \tag{2.13}$$

von den Entwicklungskoeffizienten abhängen. Damit können die ROOTHAAN-HALL-Gleichungen nur iterativ gelöst werden. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einer SCF-Berechnung (von engl. *self consistent field*).

Entsprechend der Anzahl der Atomorbitale liefern die ROOTHAAN-HALL-Gleichungen nun Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu k}$ für insgesamt m Molekülorbitale und damit für $2m$ Spinorbitale. Von diesen Spinorbitalen werden jedoch entsprechend der Anzahl der Elektronen immer nur diejenigen n Spinorbitale mit den niedrigsten Orbitalenergien ε_k zum Aufstellen der SLATER-Determinante Ψ^{HF} benötigt. Der Erwartungswert der SLATER-Determinante läßt sich dann als Obergrenze für den Erwartungswert der exakten Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands, den ersten Eigenwert des Hamilton-Operators der Elektronenbewegung interpretieren.

Im allgemeinen wird der Erwartungswert einer SLATER-Determinanten um so kleiner werden, je größer die Anzahl m der verwendeten Atomorbitale ist. Aber auch am HARTREE-FOCK-Limit bei einer unendlichen Anzahl von Atomorbitalen wird dieser Erwartungswert den Erwartungswert der exakten Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands nicht erreichen, denn es ist prinzipiell nicht möglich, die exakte Wellenfunktion vollständig durch eine SLATER-Determinante zu beschreiben. Anders ausgedrückt, die exakte Wellenfunktion kann grundsätzlich keine SLATER-Determinante sein. So ist für die exakte Wellenfunktion zu fordern, daß die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronen bei den gleichen Raumkoordinaten anzutreffen, gleich Null sein muß. Bei einer SLATER-Determinate ist das als Folge des PAULI-Prinzips zwar für Elektronen mit unterschiedlichem Spin gewährleistet, nicht jedoch für Elektronen mit gleichem Spin.

Diese Unzulänglichkeit des HARTREE-FOCK-Verfahrens liegt letztlich darin begründet, daß die COULOMB-Wechselwirkung eines Elektron mit allen anderen Elektronen nicht als Wechselwirkung mit diskreten Punktladungen beschrieben wird, sondern als Wechselwirkung mit einer diffusen Ladungswolke, die sich aus der mittleren Verteilung der anderen Elektronen ergibt. Auf der Ebene der COULOMB-Wechselwirkung sind die Bewegungen der einzelnen Elektronen damit nicht voneinander abhängig, die Elektronen sind nicht miteinander *korreliert*. In den folgenden Abschnitten sollen nun die wichtigsten Ansätze zur direkten oder nachträglichen Berücksichtigung der Elektronenkorrelation vorgestellt werden.

2.1.2 Die Dichtefunktionaltheorie

Grundlage der Dichtefunktionaltheorie ist das HOHENBERG-KOHN-Theorem, nach welchem die exakte Energie des elektronischen Grundzustands als Funktional der Elektronendichte beschrieben werden kann, ohne daß jedoch eine Aussage über dessen explizite Form getroffen wird. In den für praktische Rechnungen verwendeten Näherungsverfahren wird die elektronische Energie in insgesamt vier Terme zerlegt:

$$E \;=\; E^{\mathrm{T}} + E^{\mathrm{V}} + E^{\mathrm{J}} + E^{\mathrm{XC}}\,, \tag{2.14}$$

wobei E^{T} die kinetische Energie der Elektronen beschreibt, E^{V} die COULOMB-Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Kernen einerseits und zwischen den Elektronen und den Kernen andererseits erfaßt, und in E^{J} die COULOMB-Wechselwirkung eines Elektrons mit allen anderen Elektronen wieder als Wechselwirkung mit einer diffusen Ladungswolke enthalten ist. Damit beschreibt der verbleibende Term E^{XC} die Beiträge durch den Elektronenspin und durch die Elektronenkorrelation. Dieser Term läßt sich weiter in zwei Terme E^{X} und E^{C} zerlegen:

$$E^{\mathrm{XC}} \;=\; E^{\mathrm{X}} + E^{\mathrm{C}}\,, \tag{2.15}$$

von denen der erste als Austauschterm, der zweite als Korrelationsterm klassifiziert wird.

Der heute vielleicht gängigste Ansatz für den Austauschterm wurde 1988 von BECKE vorgeschlagen [6]:

$$E^{\mathrm{X}} \;=\; -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\int \rho^{4/3}\,d\mathbf{r} - \gamma\int \frac{\rho^{4/3}x^2}{(1+6\gamma\sinh^{-1}x)}\,d\mathbf{r}\,, \tag{2.16}$$

wobei der erste Summand die lokale Wechselwirkung beschreibt und der zweite eine Gradientenkorrektur erfaßt. Mit ρ ist in obiger Formel die Elektronendichte bezeichnet, und x ist als Abkürzung definiert nach:

$$x \;=\; \rho^{-4/3}\,|\nabla\rho|\;. \tag{2.17}$$

Der Parameter γ wurde anhand der bekannten Austauschenergien der Edelgase zu $0.0042\,E_h$ bestimmt.

Ein weitverbreiteter Ansatz für den Korrelationsterm wurde kurz davor von LEE, YANG und PARR ausgearbeitet [7]:

$$E^{\mathrm{C}} \;=\; -a\int \frac{\rho + b\rho^{-2/3}\,(t_{\mathrm{HF}} - 2t_{\mathrm{W}})\,e^{-c\rho^{-1/3}}}{1 + d\rho^{-1/3}}\,d\mathbf{r}\,. \tag{2.18}$$

Auch hier steht ρ wieder für die Elektronendichte, t_{W} steht als Abkürzung für die lokale WEIZSÄCKER-Dichte der kinetischen Energie:

$$t_{\mathrm{W}} \;=\; \frac{1}{8}\frac{|\nabla\rho|^2}{\rho} - \frac{1}{8}\nabla^2\rho\,, \tag{2.19}$$

und t_{HF} als Abkürzung für die lokale HARTREE-FOCK-Dichte der kinetischen Energie:

$$t_{\mathrm{HF}} \;=\; \frac{1}{8}\sum_i \frac{|\nabla\rho_i|^2}{\rho_i} - \frac{1}{8}\nabla^2\rho \,. \tag{2.20}$$

Die Parameter a, b, c und d wurden wieder empirisch bestimmt.

Durch die Verwendung empirischer Parameter stellt die Dichtefunktionaltheorie in ihrer üblichen Umsetzung kein echtes *ab initio* -Verfahren dar, hat andererseits jedoch den Vorteil, daß sie sich etwa als BLYP-Berechnung mit dem Austauschterm von BECKE und dem Korrelationsterm von LEE, YANG und PARR auch auf relativ große Moleküle mit noch vertretbarem Aufwand anwenden läßt.

2.1.3 Møller-Plesset-Störungsrechnungen

Da das 1934 von MØLLER und PLESSET zur Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung eingeführte Näherungsverfahren [8] von einem störungstheoretischen Ansatz ausgeht, sollen hier zunächst kurz einige allgemeine Aspekte von Störungsrechnungen dargestellt werden. Grundidee jeder Störungsrechnung ist, daß der zu analysierende Hamilton-Operator $\hat{H}$ in einen vereinfachten Hamilton-Operator $\hat{H}^{(0)}$ und in einen Störoperator $\hat{V}$ zerlegt wird:

$$\hat{H} \;=\; \hat{H}^{(0)} + \hat{V} \,. \tag{2.21}$$

Nach RAYLEIGH und SCHRÖDINGER führt man nun einen Störungsparameter λ ein, indem man für $0 \leq \lambda \leq 1$ schreibt:

$$\hat{\mathcal{H}}(\lambda) \;=\; \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{V} \,, \tag{2.22}$$

wobei die Eigenfunktionen $\Psi_p(\lambda)$ des gestörten Hamilton-Operators $\hat{\mathcal{H}}(\lambda)$ in jedem Fall durch Linearkombinationen der bereits bekannten Eigenfunktionen $\Psi_q^{(0)}$ des ungestörten Hamilton-Operators $\hat{H}^{(0)}$ beschrieben werden können:

$$\Psi_p(\lambda) \;=\; \sum_q c_{qp}(\lambda)\Psi_q^{(0)} \,. \tag{2.23}$$

Nunmehr lassen sich die Entwicklungskoeffizienten $c_{qp}(\lambda)$ sowie auch die Eigenwerte $E_p(\lambda)$ des Hamilton-Operators $\hat{\mathcal{H}}(\lambda)$ in eine TAYLOR-Reihe entwickeln:

$$\begin{aligned} c_{qp}(\lambda) &= c_{qp}^{(0)} + c_{qp}^{(1)}\lambda + c_{qp}^{(2)}\lambda^2 + \ldots \\ E_p(\lambda) &= E_q^{(0)} + E_q^{(1)}\lambda + E_q^{(2)}\lambda^2 + \ldots \,, \end{aligned} \tag{2.24}$$

wobei $c_{qp}^{(0)}$ durch das KRONECKER-Delta δ_{qp} gegeben ist und $E_q^{(0)}$ die Eigenwerte des ungestörten Hamilton-Operators $\hat{H}^{(0)}$ bezeichnet. In rekursiver Formulierung kann man damit für die Korrekturen der Ordnung l zu den Eigenwerten ableiten:

$$E_p^{(l>0)} \;=\; \sum_q \langle\Psi_o^{(0)}|\hat{V}|\Psi_q^{(0)}\rangle c_{qp}^{(l-1)} \tag{2.25}$$

und weiter für die Korrekturen zu den Wellenfunktionen:

$$c_{op}^{(l>0)} \;=\; \frac{1-\delta_{op}}{E_p^{(0)} - E_o^{(0)} + \delta_{op}}\Big\{\sum_q \langle\Psi_o^{(0)}|\hat{V}|\Psi_q^{(0)}\rangle c_{qp}^{(l-1)} - \sum_{j=0}^{l-1} c_{op}^{(j)}E_p^{(l-j)}\Big\} \,. \tag{2.26}$$

Konkret erhält man für die Korrekturen 1. Ordnung zu den Eigenwerten:

$$E_p^{(1)} = \left\langle \Psi_p^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \Psi_p^{(0)} \right\rangle , \tag{2.27}$$

weiter für die Korrekturen 2. Ordnung zu den Eigenwerten:

$$E_p^{(2)} = \sum_{q \neq p} \frac{\left\langle \Psi_p^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \Psi_q^{(0)} \right\rangle \left\langle \Psi_q^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \Psi_p^{(0)} \right\rangle}{E_p^{(0)} - E_q^{(0)}} \tag{2.28}$$

und für die Korrekturen 3. Ordnung zu den Eigenwerten:

$$E_p^{(3)} = \sum_{o \neq p} \sum_{q \neq p} \frac{\left\langle \Psi_p^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \Psi_o^{(0)} \right\rangle \left\{ \left\langle \Psi_o^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \Psi_q^{(0)} \right\rangle - \delta_{qo} \left\langle \Psi_p^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \Psi_p^{(0)} \right\rangle \right\} \left\langle \Psi_q^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \Psi_p^{(0)} \right\rangle}{\left(E_p^{(0)} - E_q^{(0)} \right) \left(E_p^{(0)} - E_o^{(0)} \right)} . \tag{2.29}$$

Bevor aber die Anwendung des eben skizzierten Formalismus auf den Hamilton-Operator der Elektronenbewegung behandelt werden kann, ist noch auf folgendes hinzuweisen: Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 dargelegt, erhält man durch Lösen der Roothaan-Hall-Gleichungen entsprechend der Anzahl m der Atomorbitale einen Satz von Molekülorbitalen, und aus jedem dieser Molekülorbitale lassen sich zwei Spinorbitale bilden. Wählt man weiterhin entsprechend der Anzahl n der Elektronen diejenigen Spinorbitale mit den niedrigsten Orbitalenergien ε_k aus und fügt diese zu einer Slater-Determinante Ψ^{HF} zusammen, so erhält man eine Approximation der exakten Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands. Ersetzt man nun in dieser Slater-Determinante ein Spinorbital durch eines der Spinorbitale höherer Energie, so erhält man eine einfach substituierte Determinante $\Psi_{s'}^{\mathrm{HF}}$, die sich jetzt als Approximation der exakten Wellenfunktion des entsprechenden elektronisch angeregten Zustands auffassen läßt. Gleiches gilt auch für zweifach substituierte Determinanten $\Psi_{s''}^{\mathrm{HF}}$, für dreifach substituierte Determinanten $\Psi_{s'''}^{\mathrm{HF}}$ und ebenso für alle höher substituierten Determinanten.

Bei einer Møller-Plesset-Störungsrechnung wird nun der vereinfachte elektronische Hamilton-Operator $\hat{H}_{\mathrm{elek}}^{(0)}$ so gewählt, daß die Slater-Determinante Ψ^{HF} und alle substituierten Determinanten Eigenfunktionen dieses Operators sind. Der Störoperator $\hat{V}_{\mathrm{elek}}$ beschreibt folglich die Elektronenkorrelation. Im elektronischen Grundzustand ist der Eigenwert $E_0^{(0)}$ des ungestörten Hamilton-Operators $\hat{H}_{\mathrm{elek}}^{(0)}$ einfach durch die Summe der Orbitalenergien ε_k aller besetzten Spinorbitale gegeben:

$$E_0^{(0)} = \sum_{k=1}^{n/2} 2\varepsilon_k , \tag{2.30}$$

und zuzüglich der Korrekturen 1. Ordnung erhält man den Erwartungswert der Slater-Determinanten Ψ^{HF}, die Hartree-Fock-Energie:

$$\begin{aligned} E_0^{(0)} + E_0^{(1)} &= \left\langle \Psi^{\mathrm{HF}} \middle| \hat{H}_{\mathrm{elek}}^{(0)} \middle| \Psi^{\mathrm{HF}} \right\rangle + \left\langle \Psi^{\mathrm{HF}} \middle| \hat{V}_{\mathrm{elek}} \middle| \Psi^{\mathrm{HF}} \right\rangle \\ &= \left\langle \Psi^{\mathrm{HF}} \middle| \hat{H}_{\mathrm{elek}}^{(0)} + \hat{V}_{\mathrm{elek}} \middle| \Psi^{\mathrm{HF}} \right\rangle \\ &= \left\langle \Psi^{\mathrm{HF}} \middle| \hat{H}_{\mathrm{elek}} \middle| \Psi^{\mathrm{HF}} \right\rangle . \end{aligned} \tag{2.31}$$

Die Korrekturen 2. Ordnung sind gemäß Gleichung (2.28) gegeben durch:

$$E_0^{(2)} = \sum_{s''} \frac{\left\langle \Psi^{\mathrm{HF}} \middle| \hat{V}_{\mathrm{elek}} \middle| \Psi_{s''}^{\mathrm{HF}} \right\rangle \left\langle \Psi_{s''}^{\mathrm{HF}} \middle| \hat{V}_{\mathrm{elek}} \middle| \Psi^{\mathrm{HF}} \right\rangle}{E_0^{(0)} - E_{s''}^{(0)}} , \tag{2.32}$$

wobei der Index s'' alle möglichen Zweifachsubstitutionen erfaßt. Einfache Substitutionen sowie höhere Substitutionen sind in diesem speziellen Fall nicht zu berücksichtigen, da Matrixelemente der Form $\langle \Psi_s^{\mathrm{HF}} | \hat{H}_{\mathrm{elek}} | \Psi^{\mathrm{HF}} \rangle$ und damit auch der Form $\langle \Psi_s^{\mathrm{HF}} | \hat{V}_{\mathrm{elek}} | \Psi^{\mathrm{HF}} \rangle$ nach dem Theorem von BRILLOUIN nur für Zweifachsubstitutionen von Null verschieden sein können. Entsprechend sind auch für die Korrekturen 3. Ordnung nur Zweifachsubstitutionen zu berücksichtigen:

$$E_0^{(3)} = \sum_{\sigma''} \sum_{s''} \frac{\langle \Psi^{\mathrm{HF}} | \hat{V}_{\mathrm{elek}} | \Psi_{s''}^{\mathrm{HF}} \rangle \left\{ \langle \Psi_{s''}^{\mathrm{HF}} | \hat{V}_{\mathrm{elek}} | \Psi_{\sigma''}^{\mathrm{HF}} \rangle - \delta_{\sigma'' s''} \langle \Psi^{\mathrm{HF}} | \hat{V}_{\mathrm{elek}} | \Psi^{\mathrm{HF}} \rangle \right\} \langle \Psi_{\sigma''}^{\mathrm{HF}} | \hat{V}_{\mathrm{elek}} | \Psi^{\mathrm{HF}} \rangle}{\left(E_0^{(0)} - E_{\sigma''}^{(0)} \right) \left(E_0^{(0)} - E_{s''}^{(0)} \right)} , \qquad (2.33)$$

jetzt allerdings auch in Matrixelementen der Form $\langle \Psi_{s''}^{\mathrm{HF}} | \hat{V}_{\mathrm{elek}} | \Psi_{\sigma''}^{\mathrm{HF}} \rangle$, in denen zwei Zweifachsubstitutionen verknüpft sind. In den Korrekturen 3. Ordnung ist damit in gewisser Hinsicht eine Kopplung von Zweifachsubstitutionen erfaßt.

In den Korrekturen 4. Ordnung treten demhingegen neben zweifach substituierten Determinanten auch einfach, dreifach und vierfach substituierte Determinanten auf, so daß MØLLER-PLESSET-Störungsrechnungen 4. Ordnung, kurz MP4-Berechnungen, bereits sehr komplex sind. Am aufwendigsten ist hierbei die Behandlung derjenigen Matrixelemente, an denen dreifach substituierte Determinanten beteiligt sind, weswegen diese in MP4SDQ-Berechnungen (von engl. *singles, doubles, quadruples*) vernachlässigt werden. Auch werden in MØLLER-PLESSET-Störungsrechnungen mitunter nur die Valenzelektronen berücksichtigt, wohingegen die Rumpfelektronen gleichsam auf der HARTREE-FOCK-Ebene eingefroren werden. Man spricht dann von *frozen core* -Rechnungen im Gegensatz zu *full* -Rechnungen.

Anders als bei Variationsverfahren können bei MØLLER-PLESSET-Störungsrechnungen auch zu niedrige Energien resultieren, also Energien, die unter dem Erwartungswert der exakten Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands, unter dem ersten Eigenwert der Hamilton-Operators der Elektronenbewegung liegen. Auch konvergieren MPn-Berechnungen in vielen Fällen nur relativ langsam gegen den Grenzwert bei vollständiger Erfassung der Elektronenkorrelation [9]. Dieser Grenzwert ist grundsätzlich immer größer als der Erwartungswert der exakten Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands und nähert sich letzterem mit zunehmender Anzahl von Atomorbitalen asymptotisch an.

2.1.4 Die Theorie der Konfigurationswechselwirkung

Wie in Abschnitt 2.1.1 gezeigt, stellt das HARTREE-FOCK-Verfahren ein Variationsverfahren dar, bei dem individuelle Molekülorbitale ϕ_k durch Linearkombination aus Atomorbitalen χ_μ zusammengesetzt werden und die jeweiligen Entwicklungskoeffizienten durch Lösen der ROOTHAAN-HALL-Gleichungen so optimiert werden, daß der Erwartungswert der SLATER-Determinante Ψ^{HF} für den elektronischen Grundzustand minimal wird. Anstelle einer einzelnen Determinante kann man nun auf der nächsten Stufe eine Linearkombination der SLATER-Determinate Ψ^{HF} und substituierter Determinanten Ψ_s^{HF} als Modellfunktion wählen:

$$\Psi^{\mathrm{CI}} = c_0 \Psi^{\mathrm{HF}} + \sum_{s'} c_{s'} \Psi_{s'}^{\mathrm{HF}} + \sum_{s''} c_{s''} \Psi_{s''}^{\mathrm{HF}} + \sum_{s'''} c_{s'''} \Psi_{s'''}^{\mathrm{HF}} + \dots , \qquad (2.34)$$

wobei die Koeffizienten c wiederum so zu optimieren sind, daß der Erwartungswert der Modellfunktion Ψ^{CI} für den elektronischen Grundzustand möglichst klein wird.

Mathematisch ist das gleichbedeutend mit dem Diagonalisieren folgender Hamilton-Matrix:

$$\begin{pmatrix} \langle \Psi^{\mathrm{HF}} | \hat{H}_{\mathrm{elek}} | \Psi^{\mathrm{HF}} \rangle & \langle \Psi^{\mathrm{HF}} | \hat{H}_{\mathrm{elek}} | \Psi^{\mathrm{HF}}_{1'} \rangle & \dots & \langle \Psi^{\mathrm{HF}} | \hat{H}_{\mathrm{elek}} | \Psi^{\mathrm{HF}}_{1''} \rangle & \dots \\ \langle \Psi^{\mathrm{HF}}_{1'} | \hat{H}_{\mathrm{elek}} | \Psi^{\mathrm{HF}} \rangle & \langle \Psi^{\mathrm{HF}}_{1'} | \hat{H}_{\mathrm{elek}} | \Psi^{\mathrm{HF}}_{1'} \rangle & \dots & \langle \Psi^{\mathrm{HF}}_{1'} | \hat{H}_{\mathrm{elek}} | \Psi^{\mathrm{HF}}_{1''} \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \\ \langle \Psi^{\mathrm{HF}}_{1''} | \hat{H}_{\mathrm{elek}} | \Psi^{\mathrm{HF}} \rangle & \langle \Psi^{\mathrm{HF}}_{1''} | \hat{H}_{\mathrm{elek}} | \Psi^{\mathrm{HF}}_{1'} \rangle & \dots & \langle \Psi^{\mathrm{HF}}_{1''} | \hat{H}_{\mathrm{elek}} | \Psi^{\mathrm{HF}}_{1''} \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \qquad (2.35)$$

wobei die gesuchten Koeffizienten c als Eigenvektor und der zugehörige Erwartungswert als Eigenwert der Matrix erhalten werden. Da die außerdiagonalen Matrixelemente Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Determinanten, zwischen verschiedenen Konfigurationen beschreiben, spricht man in diesem Zusammenhang von der Methode der Konfigurationswechselwirkung, kurz CI (von engl. *configuration interaction*). Etwas vereinfacht formuliert läßt sich dieser Ansatz physikalisch so deuten, daß die Elektronen einander durch das Mischen des Grundzustands mit angeregten Zuständen ausweichen können.

Eine CI-Berechnung nur unter Berücksichtigung einfacher Substitutionen, eine CIS-Berechnung erbringt gegenüber dem Hartree-Fock-Verfahren keinerlei Veränderung, da sämtliche Matrixelemente der Form $\langle \Psi^{\mathrm{HF}}_{s'} | \hat{H}_{\mathrm{elek}} | \Psi^{\mathrm{HF}} \rangle$ wie bereits im vorangegangenen Abschnitt angesprochen nach dem Theorem von Brillouin grundsätzlich gleich Null sind. Mit anderen Worten, der elektronische Grundzustand wechselwirkt nicht mit einfach angeregten Zuständen. Mithin ist die einfachste Variante einer CI-Berechnung eine CID-Berechnung, bei der ausschließlich Zweifachsubstitutionen berücksichtigt werden:

$$\Psi^{\mathrm{CID}} = c_0 \Psi^{\mathrm{HF}} + \sum_{s''} c_{s''} \Psi^{\mathrm{HF}}_{s''} , \qquad (2.36)$$

oder in expliziter Indizierung:

$$\Psi^{\mathrm{CID}} = c_0 \Psi^{\mathrm{HF}} + \sum_{ij,ab} c^{ab}_{ij} \Psi^{ab}_{ij} . \qquad (2.37)$$

Hierin bezeichnen die Indices i und j die ehemals besetzten Spinorbitale, die Indices a und b die ehemals virtuellen Spinorbitale, die gegeneinander ausgetauscht worden sind. Von Null verschieden sind ferner die Matrixelemente der Form $\langle \Psi^{\mathrm{HF}}_{s'} | \hat{H}_{\mathrm{elek}} | \Psi^{\mathrm{HF}}_{s''} \rangle$, anders als der Grundzustand wechselwirken also die zweifach angeregten Zustände mit einfach angeregten Zuständen, und die nächste Variante einer CI-Berechnung ist eine CISD-Berechnung, bei der sowohl einfache Substitutionen als auch Zweifachsubstitutionen berücksichtigt werden:

$$\Psi^{\mathrm{CISD}} = c_0 \Psi^{\mathrm{HF}} + \sum_{s'} c_{s'} \Psi^{\mathrm{HF}}_{s'} + \sum_{s''} c_{s''} \Psi^{\mathrm{HF}}_{s''} , \qquad (2.38)$$

oder wieder in expliziter Indizierung:

$$\Psi^{\mathrm{CISD}} = c_0 \Psi^{\mathrm{HF}} + \sum_{i,a} c^{a}_{i} \Psi^{a}_{i} + \sum_{ij,ab} c^{ab}_{ij} \Psi^{ab}_{ij} . \qquad (2.39)$$

Bedingt durch diese nur indirekte Wechselwirkung mit dem Grundzustand ist allerdings die mit einer CISD-Berechnung gegenüber einer CID-Berechnung zu erzielende Verbesserung in aller Regel deutlich kleiner als diejenige Verbesserung, die eine CID-Berechnung gegenüber dem

HARTREE-FOCK-Verfahren bringt.

Typischerweise erfaßt eine CISD-Berechnung für kleine Moleküle rund 95 % der Korrelationsenergie. Berücksichtigt man in einer CISDTQ-Berechnung auch dreifache und vierfache Substitutionen, so läßt sich dieser Wert auf über 99 % verbessern, allerdings werden derartige Rechnungen in der Praxis extrem komplex. Daher wurde 1982 von SAXE, FOX und SCHAEFER eine alternative Methode vorgeschlagen [10], die 1995 von SHERILL und SCHAEFER nochmals modifiziert wurde [11]. Im Prinzip läßt sich eine solche CISD[TQ]-Berechnung als vereinfachte CISDTQ-Berechnung auffassen, bei der dreifache und vierfache Substitutionen nur mit Einschränkungen berücksichtigt werden, um einen möglichst guten Kompromiß zwischen Genauigkeit und numerischem Aufwand zu finden. Allen diesen Verfahren gemeinsam ist jedoch der Nachteil, daß sie nicht größenkonsistent sind, daß also die für zwei unendlich weit voneinander entfernte Fragmente erhaltene Energie im allgemeinen verschieden ist von der Summe der separat berechneten Energien beider Fragmente.

Die nach Maßgabe der vorgegebenen Atomorbitale bestmögliche Annäherung an die exakte Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands liefert eine vollständige CI-Berechnung, bei der alle möglichen Substitutionen berücksichtigt werden, mithin also die Elektronenkorrelation umfassend beschrieben wird. Hierbei wird man der exakten Wellenfunktion in der Regel um so näher kommen, je größer die Anzahl der vorgegebenen Atomorbitale ist. Bezeichnet man wieder die Anzahl der Atomorbitale mit m und die Anzahl der Elektronen mit n, so ist die Anzahl N_{det} zu berücksichtigender Determinanten allerdings gegeben durch:

$$N_{\text{det}} = \frac{(2m)!}{n!\,(2m-n)!}\,, \tag{2.40}$$

so daß sich vollständige CI-Berechnungen mit einer akzeptablen Anzahl von Atomorbitalen nur für sehr kleine Moleküle realisieren lassen. Bei einer unendlichen Anzahl von Atomorbitalen liefert eine vollständige CI-Berechnung schließlich die exakte Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands (und entsprechend auch die exakten Wellenfunktionen aller denkbaren elektronisch angeregten Zustände).

2.1.5 Der *coupled cluster* -Ansatz

Der *coupled cluster* -Ansatz, im folgenden kurz als CC-Verfahren bezeichnet, läßt sich am einfachsten ausgehend vom CI-Verfahren verstehen. Grundgedanke des CC-Verfahrens ist, daß sich Vierfachanregungen näherungsweise durch zwei unabhängige Zweifachanregungen beschreiben lassen, Sechsfachanregungen durch drei unabhängige Zweifachanregungen und so fort. Verglichen etwa mit einer CIDQ-Berechnung

$$\Psi^{\text{CIDQ}} = c_0 \Psi^{\text{HF}} + \sum_{ij,ab} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \sum_{ijkl,abcd} c_{ijkl}^{abcd} \Psi_{ijkl}^{abcd} \tag{2.41}$$

ist damit für eine CCD-Berechnung zu formulieren:

$$\Psi^{\text{CCD}} = t_0 \Psi^{\text{HF}} + \sum_{ij,ab} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \tfrac{1}{2} \sum_{ij,ab} \sum_{kl,cd} t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} \Psi_{ijkl}^{abcd} + \dots\,. \tag{2.42}$$

Führt man Anregungs-Operatoren ein, so kann man für die erste Gleichung auch schreiben:

$$\Psi^{\text{CIDQ}} = \left(1 + \hat{C}_2 + \hat{C}_4\right) \left|\Psi^{\text{HF}}\right\rangle \tag{2.43}$$

und entsprechend für die zweite Gleichung unter Verwendung von Cluster-Operatoren:

$$\Psi^{\mathrm{CCD}} = \left(1 + \hat{T}_2 + \tfrac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \ldots\right) \left|\Psi^{\mathrm{HF}}\right\rangle . \tag{2.44}$$

Die Operatoren $\hat{C}_2$ und $\hat{T}_2$ sind hierbei ganz analog definiert, unterscheiden sich jedoch in ihren Amplituden, also in den Koeffizienten.

Formal ist Gleichung (2.44) nichts anderes als die Reihenentwicklung einer Exponentialfunktion:

$$\Psi^{\mathrm{CCD}} = e^{\hat{T}_2} \left|\Psi^{\mathrm{HF}}\right\rangle , \tag{2.45}$$

wohingegen für eine CID-Berechnung gilt:

$$\Psi^{\mathrm{CID}} = \left(1 + \hat{C}_2\right) \left|\Psi^{\mathrm{HF}}\right\rangle . \tag{2.46}$$

Mathematisch beruht das CI-Verfahren also auf einem linearen, das CC-Verfahren hingegen auf einem exponentiellen Ansatz. Speziell das CCD-Verfahren wurde unter der Bezeichnung CPMET-Verfahren (von engl. *coupled pair many-electron theory*) erstmals 1966 von ČÍŽEK vorgeschlagen [12] und später von POPLE *et al.* sowie von BARLETT und PURVIS umgesetzt und eingehend analysiert [13, 14].

Ein erweitertes CC-Verfahren, das außer von Zweifachanregungen auch von Einfachanregungen ausgeht, wurde 1981 von PURVIS und BARTLETT ausgearbeitet [15] und 1988 von SCUSERIA, JANSSEN und SCHAEFER nochmals überarbeitet [16]. In exponentieller Darstellung gilt für eine solche CCSD-Berechnung:

$$\Psi^{\mathrm{CCSD}} = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} \left|\Psi^{\mathrm{HF}}\right\rangle , \tag{2.47}$$

und in Form einer Reihenentwicklung erhält man:

$$\Psi^{\mathrm{CCSD}} = \left(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \tfrac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \tfrac{1}{6}\hat{T}_1^3 + \tfrac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \tfrac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_2 + \tfrac{1}{24}\hat{T}_1^4 + \ldots\right) \left|\Psi^{\mathrm{HF}}\right\rangle . \tag{2.48}$$

Insbesondere werden jetzt durch die Terme $\hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3$ partiell auch Dreifachanregungen erfaßt. Zu einer umfassenden Beschreibung der Dreifachanregungen fehlt jedoch der Term $\hat{T}_3$, der im allgemeinen den überwiegenden Beitrag liefert. Üblicherweise werden die erstgenannten Terme als *disconnected* angesprochen, der letztgenannte entsprechend als *connected*. Ganz allgemein kann durch einen Vergleich der Terme einer vollständigen CC-Berechnung mit einer vollständigen CI-Berechnung folgende Relation zwischen den Anregungs-Operatoren des CI-Verfahrens und den Cluster-Operatoren des CC-Verfahrens abgeleitet werden:

$$\begin{aligned}
\hat{C}_1 &= \hat{T}_1 \\
\hat{C}_2 &= \hat{T}_2 + \tfrac{1}{2}\hat{T}_1^2 \\
\hat{C}_3 &= \hat{T}_3 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \tfrac{1}{6}\hat{T}_1^3 \\
\hat{C}_4 &= \hat{T}_4 + \tfrac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \tfrac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_2 + \hat{T}_1\hat{T}_3 + \tfrac{1}{24}\hat{T}_1^4 \\
\hat{C}_5 &= \hat{T}_5 + \hat{T}_1\hat{T}_4 + \hat{T}_2\hat{T}_3 + \tfrac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_3 + \tfrac{1}{2}\hat{T}_1^3\hat{T}_2 + \tfrac{1}{6}\hat{T}_1\hat{T}_2^2 + \tfrac{1}{120}\hat{T}_1^5 \\
\hat{C}_6 &= \ldots ,
\end{aligned} \tag{2.49}$$

wie sie etwa auch in dem Übersichtsartikel von BARTLETT [17] angegeben ist.

Bereits echte CCSDT-Berechnungen, die auch von Dreifachanregungen ausgehen, sind allerdings wieder so komplex, daß sie sich in der Praxis nur noch für kleine Moleküle realisieren lassen. Daher sind eine Reihe von iterativen und nicht-iterativen Näherungsverfahren entwickelt worden, bei denen eine CCSD-Berechnung nachträglich um den Beitrag der Dreifachanregungen korrigiert wird. Von diesen Methoden hat sich die störungstheoretische CCSD(T)-Methode, die 1989 von RAGHAVACHARI *et al.* vorgeschlagen wurde [18], als die bisher effektivste erwiesen [19].

Analog den MØLLER-PLESSET-Störungsrechnungen und im Gegensatz zum CI-Verfahren ist das CC-Verfahren einerseits größenkonsistent, andererseits jedoch kein Variationsverfahren. Der wesentliche Unterschied zwischen MØLLER-PLESSET-Störungsrechnungen und dem CC-Verfahren besteht darin, daß bei ersteren bis zu einer vorgegebenen Ordnung alle Wechselwirkungen berücksichtigt werden, wohingegen bei letzterem nur ausgewählte Wechselwirkungen berücksichtigt werden, dafür jedoch in allen Ordnungen.

Ein alternatives Schema zur Behandlung der Elektronenkorrelation ist der 1987 von POPLE, HEAD-GORDON und RAGHAVACHARI ausgearbeitete *quadratic configuration interaction* -Ansatz [20], nachfolgend einfach als QCI-Verfahren bezeichnet. Am besten läßt sich das QCI-Verfahren als ein vereinfachtes CC-Verfahren charakterisieren, bei dem einige Terme höherer Ordnung vernachlässigt werden [21]. Speziell QCISD-Berechnungen stellen in dieser Hinsicht einen Mittelweg zwischen CISD-Berechnungen und CCSD-Berechnungen dar [22]. Demhingegen sind QCISD(T)-Berechnungen, die eine störungstheoretische Korrektur der Dreifachanregungen einschließen [20], gegenüber den analogen CCSD(T)-Berechnungen nur noch geringfügig vereinfacht [23].

2.2 Basissätze für *ab initio* -Berechnungen

Wie bei der Vorstellung der verschiedenen *ab initio* -Verfahren mehrmals angesprochen, hängen sowohl die Genauigkeit als auch die Komplexität einer *ab initio* -Berechnung entscheidend von der Wahl der Atomorbitale ab, aus denen die einzelnen Molekülorbitale durch Linearkombination gebildet werden. Diesen vordefinierten Satz von Atomorbitalen bezeichnet man üblicherweise als Basissatz, und entsprechend werden die Atomorbitale zumeist als Basisfunktionen bezeichnet.

Die physikalisch sinnvollste Wahl für die Basisfunktionen wären sicherlich die Eigenfunktionen des Wasserstoff-Atoms, also Orbitale vom SLATER-Typ. Da Berechnungen mit Orbitalen vom SLATER-Typ jedoch sehr aufwendig sind, werden diese in der Praxis immer durch unkontrahierte oder kontrahierte Orbitale vom GAUSS-Typ angenähert. Erstere bestehen lediglich aus einem primitiven GAUSS-Orbital, wohingegen letztere durch Linearkombination aus mehreren primitiven GAUSS-Orbitalen zusammengesetzt sind.

2.2.1 Die Basissätze von Pople und Mitarbeitern

Eine einfache Definition für einen minimalen Basissatz könnte so aussehen, daß man kontrahierte Orbitale vom GAUSS-Typ für jede ganz oder teilweise besetzte Unterschale eines Atoms vorgibt. Nach HEHRE *et al.* sollte aber zu jeder s-Unterschale grundsätzlich immer auch die zugehörige p-Unterschale berücksichtigt werden, auch wenn diese gänzlich unbesetzt ist [2]. Für ein Lithium-Atom etwa wären also außer einem kontrahierten $1s$-Orbital und einem kontrahierten $2s$-Orbital zusätzlich auch drei kontrahierte $2p$-Orbitale vorzugeben. Werden diese kontrahierten Orbitale aus zwei primitiven Gauss-Orbitalen zusammengesetzt, so resultiert der Basissatz STO-2G, und entsprechend werden im Basissatz STO-3G kontrahierte Orbitale aus drei primitiven Gauss-Orbitalen gebildet. Erfahrungsgemäß kommen diese den Orbitalen vom Slater-Typ schon sehr nahe, so daß der Basissatz STO-4G gegenüber dem Basissatz STO-3G keine erhebliche Verbesserung mehr bringt.

Minimale Basissätze haben den Nachteil, daß die Anzahl der Basisfunktionen zumeist nur unwesentlich größer ist als die Anzahl der Elektronen. Auch sind sie für eine adäquate Beschreibung insbesondere der äußeren Molekülorbitale zu unflexibel. Um dieses Problem zu umgehen, werden in den sogenannten *split valence* -Basissätzen für die Valenzschale mehrere unabhängige Sätze von Orbitalen definiert, die sich in ihrer räumlichen Ausdehnung unterscheiden, also mehr oder weniger stark lokalisiert sind. So werden im Basissatz 3-21G für die Kernschalen wie im Basissatz STO-3G kontrahierte Orbitale aus drei primitiven Orbitalen verwendet, für die Valenzschale hingegen ein lokalisierter Satz von kontrahierten Orbitalen aus zwei primitiven Orbitalen und ein delokalisierter Satz von unkontrahierten Orbitalen.

Eine Schwäche der *split valence* -Basissätze besteht noch in der Beschreibung einer stark anisotropen Ladungsverteilung. Daher werden in den Polarisations-Basissätzen in der Valenzschale zusätzliche primitive Orbitale mit höherer l-Quantenzahl berücksichtigt. So sind im Basissatz 6-31G* für die Valenzschalen aller Atome ab der zweiten Periode immer auch sechs d-artige Orbitale enthalten, im Basissatz 6-31G** zusätzlich drei p-artige Orbitale für die Valenzschale des Wasserstoff-Atoms.

2.2.2 Die Basissätze von Dunning und Mitarbeitern

Alternativ zu dem oben beschriebenen segmentierten Kontraktionsschema, in dem jedes primitive Gauss-Orbital immer nur zu einem kontrahierten Orbital beiträgt, wurde bereits 1972 von Raffenetti ein allgemeines Kontraktionsschema vorgeschlagen, in dem primitive Gauss-Orbitale auch zu verschiedenen kontrahierten Orbitalen beitragen können [24]. Durch die größere Flexibilität erbringt dieses allgemeine Kontraktionsschema bei einer vergleichbaren Anzahl primitiver Gauss-Orbitale deutlich bessere Resultate als das segmentierte Kontraktionsschema.

Indem die Orbitalkoeffizienten sowohl in den Basissätzen von Pople und Mitarbeitern als auch in den Basissätzen von Raffenetti jeweils anhand von Hartree-Fock-Berechnungen der elektronischen Grundzustände der isolierten Atome optimiert wurden[1], stellen diese nicht unbedingt die allerbesten Basissätze für eine anschließende Berücksichtigung der Elektronenkorrelation dar. Daher wurden von Dunning und Mitarbeitern ab Ende der achziger Jahre eine Reihe von korrelationskonsistenten Basissätzen entwickelt [25–30]. Diese Basissätze sind so aufgebaut, daß zunächst hinreichend große Sätze von primitiven s- und p-Orbitalen vorgegeben und die Orbitalkoeffizienten wieder anhand von Hartree-Fock-Berechnungen optimiert werden. Zur Berücksichtigung der Elektronenkorrelation wird dieser Basissatz dann um weitere primitive Gauss-Orbitale ergänzt und die Orbitalkoeffizienten nunmehr anhand einer CI-Berechnung optimiert. Um die Elektronenkorrelation möglichst konsistent zu beschreiben, werden hierzu etwa für die Elemente der zweiten Periode n 1s-Orbitale, n 2p-Orbitale, n 3d-Orbitale sowie jeweils $(n-1)$ 4f-Orbitale, $(n-2)$ 5g-Orbitale und $(n-3)$ 6h-Orbitale verwendet. Für $n=1$ spricht man hierbei von einem *double zeta* -Basissatz, für $n=2$ von einem *triple zeta* -Basissatz und

[1] Eine Ausnahme bildet lediglich der Basissatz 6-311G**, der für MP2-Berechnungen optimiert wurde.

so weiter. Abschließend werden dann sämtliche primitiven s- und p-Orbitale dergestalt nach Raffenetti kontrahiert, daß sowohl Hartree-Fock-Berechnungen als auch CI-Berechnungen möglichst gute Resultate liefern. In Tabelle 2.2 sind die primitiven und kontrahierten Orbitale für eine Reihe von Basissätzen der cc-pVXZ -Familie (von engl. *correlation consistent polarized valence Xple zeta*) zusammengefaßt. Demnach umfaßt also etwa der Basissatz cc-pVTZ für die

Tabelle 2.1 Orbitale für einige Basissätze der cc-pVXZ -Familie.

Elemente	Basissatz	primitive Orbitale	kontrahierte Orbitale
H, He	cc-pVDZ	$(4s1p)$	$[2s1p]$
	cc-pVTZ	$(6s2p1d)$	$[3s2p1d]$
	cc-pVQZ	$(7s3p2d1f)$	$[4s3p2d1f]$
	cc-pV5Z	$(8s4p3d2f1g)$	$[5s4p3d2f1g]$
Li - Ne	cc-pVDZ	$(9s4p1d)$	$[3s2p1d]$
	cc-pVTZ	$(10s5p2d1f)$	$[4s3p2d1f]$
	cc-pVQZ	$(12s6p3d2f1g)$	$[5s4p3d2f1g]$
	cc-pV5Z	$(14s8p4d3f2g1h)$	$[6s5p4d3f2g1h]$
Na - Ar	cc-pVDZ	$(12s8p1d)$	$[4s3p1d]$
	cc-pVTZ	$(15s9p2d1f)$	$[5s4p2d1f]$
	cc-pVQZ	$(16s11p3d2f1g)$	$[6s5p3d2f1g]$
	cc-pV5Z	$(20s12p4d3f2g1h)$	$[7s6p4d3f2g1h]$

Elemente der zweiten Periode 18 primitive Gauss-Orbitale, aus denen 10 kontrahierte Orbitale gebildet werden, für die Elemente der dritten Periode hingegen bereits 27 primitive Gauss-Orbitale, aus denen insgesamt 12 kontrahierte Orbitale zusammengesetzt werden.

2.3 Literaturverzeichnis

[1] W. Kutzelnigg, **Einführung in die Theoretische Chemie, 2. Auflage**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1994).

[2] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, and J. A. Pople, **Ab Initio Molecular Orbital Theory**, John Wiley & Sons, New York (1986).

[3] J. B. Foresman and Æ. Frisch, **Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 2nd edition**, Gaussian Inc., Pittsburgh (1996).

[4] P. Jensen, **Ab Initio Molekülorbitaltheorie, 5. Auflage**, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1993).

[5] I. Mills, T. Cvitaš, K. Homann, N. Kallay, and K. Kuchitsu, **Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, 2nd edition**, Blackwell Scientific, Oxford (1993).

[6] A. D. Becke, **Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behaviour**, *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988).

[7] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, **Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density**, *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988).

[8] C. Møller and M. S. Plesset, **Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems**, *Phys. Rev.* **46**, 618–622 (1934).

[9] J. A. Pople, M. Head-Gordon, and K. Raghavachari, **Corrections to Correlation Energies Beyond Fourth Order Møller-Plesset (MP4) Perturbation Theory.**

Contributions of Single, Double, and Triple Substitutions, *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symp.* **22**, 377–382 (1988).

[10] P. SAXE, D. J. FOX, AND H. F. SCHAEFER III, **The Shape-Driven Graphical Unitary Group Approach to the Electron Correlation Problem. Application to the Ethylene Molecule**, *J. Chem. Phys.* **77**, 5584–5592 (1982).

[11] C. D. SHERILL AND H. F. SCHAEFER III, **Compact Variational Wave Functions Incorporating Limited Triple and Quadruple Subtitutions**, *J. Phys. Chem.* **100**, 6069–6075 (1996).

[12] J. ČÍŽEK, **On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods**, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256–4266 (1966).

[13] J. A. POPLE, R. KRISHNAN, H. B. SCHLEGEL, AND J. S. BINKLEY, **Electron Correlation Theories and Their Application to the Study of Simple Reaction Potential Surfaces**, *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 545–560 (1978).

[14] R. J. BARTLETT AND G. D. PURVIS, **Many-Body Perturbation Theory, Coupled-Pair Many-Electron Theory, and the Importance of Quadrupole Excitations for the Correlation Problem**, *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 561–581 (1978).

[15] G. D. PURVIS AND R. J. BARTLETT, **A Full Coupled-Cluster Singles and Doubles Model: The Inclusion of Disconnected Triples**, *J. Chem. Phys.* **76**, 1910–1918 (1982).

[16] G. E. SCUSERIA, C. L. JANSSEN, AND H. F. SCHAEFER, **An Efficient Reformulation of the Closed-Shell Coupled Cluster Single and Double Excitation (CCSD) Equations**, *J. Chem. Phys.* **89**, 7382–7387 (1988).

[17] R. J. BARTLETT, **Coupled-Cluster Approach to Molecular Structure and Spectra: A Step toward Predictive Quantum Chemistry**, *J. Phys. Chem.* **93**, 1697–1708 (1989).

[18] K. RAGHAVACHARI, G. W. TRUCKS, J. A. POPLE, AND M. HEAD-GORDON, **A Fifth-Order Perturbation Comparison of Electron Correlation Theories**, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479–483 (1989).

[19] G. E. SCUSERIA AND T. J. LEE, **Comparison of Coupled-Cluster Methods which include the Effects of Connected Triple Excitations**, *J. Chem. Phys.* **93**, 5851–5855 (1990).

[20] J. A. POPLE, M. HEAD-GORDON, AND K. RAGHAVACHARI, **Quadratic Configuration Interaction. A General Technique for Determining Electron Correlation Energies**, *J. Chem. Phys.* **87**, 5968–5975 (1987).

[21] J. PALDUS, J. ČÍŽEK, AND B. JEZIORSKI, **Coupled Cluster Approach or Quadratic Configuration Interaction?**, *J. Chem. Phys.* **90**, 4356–4362 (1989).

[22] G. E. SCUSERIA AND H. F. SCHAEFER III, **Is Coupled Cluster Singles and Doubles (CCSD) more Computationally Intensive than Quadratic Configuration Interaction (QCISD)?**, *J. Chem. Phys.* **90**, 3700–3703 (1989).

[23] K. RAGHAVACHARI, J. A. POPLE, E. S. REPLOGLE, AND M. HEAD-GORDON, **Fifth-Order Møller-Plesset Perturbation Theory: Comparison of Existing Correlation Methods and Implementation of New Methods Correct to Fifth Order**, *J. Phys. Chem.* **94**, 5579–5586 (1990).

[24] R. C. RAFFENETTI, **General Contraction of Gaussian Atomic Orbitals: Core, Valence, Polarization, and Diffuse Basis Sets; Molecular Integral Evaluation**, *J. Chem. Phys.* **58**, 4452–4458 (1973).

[25] T. H. DUNNING, **Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations**

I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007–1023 (1989).

[26] R. A. KENDALL, T. H. DUNNING, AND R. J. HARRISON, **Electron Affinities for the First-Row Atoms Revisited. Systematic Basis Sets and Wave Functions**, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796–6806 (1992).

[27] D. E. WOON AND T. H. DUNNING, **Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations III. The Atoms Aluminum through Argon**, *J. Chem. Phys.* **98**, 1358–1371 (1993).

[28] D. E. WOON AND T. H. DUNNING, **Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations IV. Calculation of Static Electrical Response Energies**, *J. Chem. Phys.* **100**, 2975–2988 (1994).

[29] D. E. WOON AND T. H. DUNNING, **Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations V. Core-Valence Basis Sets for Boron Through Neon**, *J. Chem. Phys.* **103**, 4572–4585 (1995).

[30] A. K. WILSON, T. VAN MOURIK, AND T. H. DUNNING, **Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations VI. Sextuple Zeta Correlation Consistent Basis Sets for Boron through Neon**, *J. Mol. Struct.* **388**, 339–349 (1996).