

# Entwicklung und Implementierung des Hartree-Fock-Wigner-Modells

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von  
Rebecca Fondermann  
aus Mülheim an der Ruhr

Köln 2007



Berichterstatter: Prof. Dr. M. Dolg  
Prof. Dr. U. K. Deiters

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. A. Klein

Tag der mündlichen Prüfung: 19.11.2007

---



# Danksagung

Zunächst einmal möchte ich Herrn Prof. Dr. M. Dolg sehr herzlich für die Betreuung meiner Promotion und die stete Aufmerksamkeit, Diskussionsbereitschaft und die immer garantierte Unterstützung bei fachlichen Problemen danken.

Ein besonderes Dankeschön gilt Herrn Dr. Michael Hanrath, der meine Arbeit stets mit grossem Interesse begleitet hat und in konstruktiven Diskussionen für fruchtbare Denkanstöße sorgte. Ebenso danke ich ihm für die gelungene Einführung in die Programmier Techniken mit C++. Weiterhin sollte nicht unerwähnt bleiben, dass er mir sowohl fachlich als auch menschlich bei allen Problemen zur Seite stand.

Herrn Prof. Dr. U. Deiters möchte ich für die Begutachtung meiner Dissertation meinen Dank aussprechen, ebenso wie Herrn Prof. Dr. A. Klein für die Annahme des Prüfungsvorsitzes zu meiner Disputation.

Allen hier nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern des Arbeitskreises Theoretische Chemie der Universität zu Köln danke ich für die freundliche und kollegiale Atmosphäre, die sie mir entgegen gebracht haben.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich bei allem uneingeschränkt unterstützen und motivieren.

Meiner „kleinen“ Schwester Esther danke ich für die erheitende und dadurch ermutigende Atmosphäre, die sie mit ihrer Anwesenheit zu schaffen vermag.



# Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war, das in der Literatur von Gill *et. al.* vorgeschlagene Hartree-Fock-Wigner (HFW)-Verfahren zur Berücksichtigung von Elektronenkorrelation näher zu untersuchen und für eine größere Zahl von Systemen anwendbar zu machen. Dabei lag der Schwerpunkt zunächst auf technischer Seite wie der Implementierung einer effizienten und robusten Integrationsroutine. Durch Ausnutzung der Symmetrie konnte eine erhebliche Performanceverbesserung erzielt werden. Zur Optimierung des Kernels wurden verschiedene Fits durchgeführt und an He-ähnlichen Ionen sowie an verschiedenen kleinen Molekülen getestet. Weiterhin wurde ein asymmetrischer Kernel durch eine zusätzliche Addition des Orts-Intracules eingeführt und getestet. Die Ergebnisse liefern einen Hinweis darauf, dass der Kernel in seiner jetzigen Form nicht flexibel genug und nicht moleküluniversell ist. Ein Vergleich mit dem LYP-Funktional der DFT zeigte jedoch, dass das HFW-Modell vergleichbare Ergebnisse liefert, obwohl das HFW-Korrelationsfunktional nur halb so viele Parameter und eine viel einfachere Form besitzt.





# Abstract

The intention of this work was the investigation of the Hartree-Fock-Wigner Model for consideration the electron correlation which was in the literature proposed by Gill et al. an to do it applicable for a wide range of systems. Thereby the main focus lay firstly on the technical point of view like the implementation of a efficient and robust integration routine. By utilization of the symmetry one could achieve a considerable advancement of the performance. For optimizing the kernel different fits were accomplished and tested by He like ions and different small molecules. Furthermor a asymmetric kernel was introduced and tested by adding the position intracule. The results provide a hint that the kernel in its present form is not flexibel enough and not molecule universal. But a comparison with the LYP functional from DFT shows that the HFW model provides comparable results, although the HFW correlation functional has only half as much of the parameters and a more simply form.



# Liste der Teilpublikationen

R. Fondermann, M. Hanrath, M. Dolg and D. P. O'Neill,  
*Molecular results for the Hartree-Fock-Wigner model*,  
Chem. Phys. Lett. **413**, 237 (2005).

R. Fondermann, M. Hanrath and M. Dolg,  
*The performance of the Hartree-Fock-Wigner correlation  
model for light diatomic molecules*,  
Theor. Chem. Acc., accepted.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b>	<b>i</b>
<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>Liste der Teilpublikationen</b>	<b>vii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Hintergrund . . . . .	1
1.2 Quantenchemie . . . . .	1
1.3 Hartree-Fock-Theorie . . . . .	3
1.3.1 Das Variationsprinzip . . . . .	3
1.3.2 Hartree-Produkte und Slater-Determinanten . . . . .	4
1.3.3 Die Hartree-Fock-Gleichungen . . . . .	5
1.4 Elektronenkorrelation . . . . .	8
1.4.1 Dynamische Korrelation . . . . .	8
1.4.2 Statische Korrelation . . . . .	9
1.5 Methoden . . . . .	9
1.5.1 Configuration Interaction . . . . .	9
1.5.2 Coupled-Cluster-Theorie . . . . .	10
1.5.3 Störungstheorie . . . . .	12
1.5.4 Dichte-Funktional-Theorie . . . . .	15
1.5.5 Weitere Methoden . . . . .	18
1.6 Gliederung und Ziele . . . . .	19
<b>2 Verteilungen im Orts- und Impulsraum</b>	<b>21</b>
2.1 Ortsraum-Verteilungen . . . . .	21
2.1.1 Die Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ . . . . .	21
2.1.2 Die Ein-Elektronendichte $\rho_1(\mathbf{r})$ . . . . .	21
2.1.3 Die Zwei-Elektronendichte $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ . . . . .	22

2.1.4	Orts-Intracules . . . . .	22
2.2	Impulsraum-Verteilungen . . . . .	24
2.2.1	Impuls-Intracules . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Verteilungen im Phasenraum</b>	<b>27</b>
3.1	Phasenraum-Wahrscheinlichkeits-Verteilungen . . . . .	27
3.2	Das Wigner-Intracule . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Hartree-Fock-Intracules</b>	<b>31</b>
4.1	Orts-Intracules . . . . .	31
4.1.1	Das Be-Intracule . . . . .	32
4.1.2	Implementierung . . . . .	32
4.2	Impuls-Intracules . . . . .	34
4.2.1	Das Be-Intracule . . . . .	34
4.3	Wigner-Intracules . . . . .	35
4.3.1	Das Be-Intracule . . . . .	36
4.3.2	Implementierung . . . . .	37
<b>5</b>	<b>Das Hartree-Fock-Wigner-Modell</b>	<b>41</b>
5.1	Einführung . . . . .	41
5.2	Hartree-Fock-Wigner-Modell . . . . .	41
5.3	Symmetriebetrachtung der HFW-Integrale . . . . .	42
5.4	Berechnung der $(\mu\nu\lambda\sigma)_G$ Integrale . . . . .	46
5.4.1	Approximation des Korrelationskerns $G(u, v) = c j_0(\zeta uv)$ . . . . .	46
5.4.2	Implementierung der Korrelationsintegrale . . . . .	48
<b>6</b>	<b>Fit von <math>G_{HF}(u, v)</math> an der potentiellen Energie individueller Moleküle</b> <sup>3</sup>	<b>59</b>
6.1	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	59
6.2	Zusammenfassung . . . . .	64
<b>7</b>	<b>Die Effizienz des Hartree-Fock-Wigner-Korrelationsmodells für leichte zwei-atomige Moleküle</b> <sup>4</sup>	<b>65</b>
7.1	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	66
7.2	Zusammenfassung . . . . .	74
<b>8</b>	<b>Asymmetrischer Korrelationskernel</b>	<b>77</b>
8.1	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	78
8.2	Zusammenfassung . . . . .	80

---

<b>9 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>83</b>
9.1 Ausgangspunkt . . . . .	83
9.2 Beitrag dieser Arbeit . . . . .	83
9.3 Ausblick . . . . .	84
 <b>Literaturverzeichnis</b>	 <b>87</b>
 <b>Erklärung</b>	 <b>93</b>
 <b>Lebenslauf</b>	 <b>95</b>





# Abbildungsverzeichnis

4.1	Orts-Intracule für das Be-Atom. . . . .	32
4.2	Impuls-Intracule für das Be-Atom. . . . .	35
4.3	Wigner-Intracule für das Be-Atom. . . . .	37
5.1	Source-Code zur Symmetrieverücksichtigung. . . . .	43
5.2	Kanonische Ordnung und Vielfachheit. . . . .	43
5.3	Source-Code für OrderedQuad. . . . .	44
5.4	Source-Code für den QuadSortInitializer. . . . .	44
5.5	Darstellung der Raumsymmetrie und des zugehörigen Keys. . . . .	44
5.6	Source-Code für den ReadOnlyCache. . . . .	45
5.7	Spezialfall der Raumsymmetrie. . . . .	45
5.8	Darstellung der Bessel-Funktion mit 2-, 4-, 8- und 16 Gaussians. . . . .	48
5.9	Auftretendes Numerisches Rauschen bei der Berechnung einzelner Integrale. . . . .	50
5.10	Problem mit der Gauss-Hermite-Quadratur. . . . .	51
5.11	Adaptives Grid. . . . .	57
6.1	Korrelationsenergien entlang der Potentialkurve für He <sub>2</sub> und LiH . . . . .	60
6.2	Korrelationskernel für verschiedene Fits . . . . .	61
6.3	Basisfunktionen, die die korrekte Korrelationsenergie umspannen . . . . .	61
6.4	Wigner-Intracules für Be, He <sub>2</sub> und LiH . . . . .	63
7.1	Hartree-Fock-Wigner-Intracule des Be-Atoms [80]. . . . .	71
7.2	Verschiedene Hartree-Fock-Wigner-Intracules . . . . .	72



# Tabellenverzeichnis

4.1	Konvergenz an vier Punkten des HF/6-311G-Intracules für Ethan mit zunehmender Lebedev-Gitter-Größe. . . . .	38
5.1	Performanceverbesserung durch den implementierten Cache. . . . .	46
5.2	Wurzeln der Hermite-Polynome $H_{n+1}(x)$ und Gewichtungsfaktoren für die Gauss-Hermite-Quadratur . . . . .	53
6.1	Optimierte Entwicklungskoeffizienten für einen pro Molekülfit . . . . .	62
7.1	Verschiedene Korrelationskernel $G_{HF}(u, v)$ . . . . .	66
7.2	Korrelationsenergien (mH) von He-ähnlichen Systemen. . . . .	67
7.3	Spektroskopische Konstanten ausgewählter Moleküle . . . . .	68
7.4	Korrelationsbeiträge zu den spektroskopischen Konstanten, Korrelationsenergien und ihren Ableitungen nach den Bindungslängen . . . . .	70
8.1	Fitparameter für den asymmetrischen Korrelationskernel. . . . .	77
8.2	Korrelationsenergien (mH) der He-ähnlichen Systeme. . . . .	78
8.3	Spektroskopische Konstanten ausgewählter Moleküle . . . . .	79
8.4	Korrelationsenergien (H) der Be-ähnlichen Systeme. . . . .	80



# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Hintergrund

Begründer der Quantenmechanik waren Werner Heisenberg und Erwin Schrödinger, weitere wichtige Beiträge wurden unter anderem von Max Born, Pascual Jordan, Wolfgang Pauli, Niels Bohr, Paul Dirac und John von Neumann geleistet. Diese grundlegenden Konzepte der Quantenmechanik wurden im Zeitraum von 1926 bis 1935 erarbeitet.

Inhaltlicher Kern der Quantenmechanik ist ihr mathematischer Formalismus, der physikalische Systeme abstrakt durch Vektoren und Operatoren eines Hilbertraums beschreibt. Der Formalismus weist Eigenschaften wie z.B. das Superpositionsprinzip oder die Verschränkung auf, die sich nicht in intuitiver Weise physikalisch deuten lassen. Zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen dem mathematischen Formalismus und den beobachtbaren Eigenschaften physikalischer Objekte wurden eine Reihe unterschiedlicher Interpretationen entwickelt, wobei sich insbesondere der Messprozess als zentraler und bis heute kontrovers diskutierter Aspekt herausstellte.

### 1.2 Quantenchemie

Wie im vorherigen Abschnitt schon erwähnt, wurde die Quantenchemie 1926 konzipiert, als Schrödinger seine bekannte Gleichung [1]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

publiziert hat, wobei  $H$  der Hamilton-Operator,  $\Psi$  die Wellenfunktion und  $E$  die Energie ist. Damit lässt sich zum einen die Energie berechnen und zum anderen, wie sie sich in Abhängigkeit von äußeren Parametern ändert, was ein großes Ziel der Quantenchemie ist. Dies würde die Bestimmung von nahezu allen physikalischen Eigenschaften eines Systems erlauben. Unglücklicherweise ist dies jedoch nicht ganz so einfach.

Denn mit der gegebenen Rechenleistung moderner Computer ist die exakte Lösung eines N-Teilchen-Problems, wie es hier vorliegt, außer für kleine Systeme nicht möglich.

Der nichtrelativistische Hamilton-Operator für ein molekulares System ist ein kompliziertes Gebilde, welches alle Elektron- und Kernbewegungen enthält

$$\hat{H} = - \sum_a \frac{\nabla_a^2}{2m_a} + \sum_{a < b} \frac{q_a q_b}{|r_a - r_b|} \quad (1.2)$$

wobei a und b alle Teilchen (Kerne und Elektronen) in dem System kennzeichnet,  $q_a$  ist die Ladung an Teilchen a,  $r_a$  ist die Position des Teilchens a und  $\nabla_a^2$  ist der Laplace-Operator. Im Allgemeinen ist es zu kompliziert,  $\Psi$ , welches solch einem Eigensystem entsprechen würde, herauszufinden, so dass eine Vereinfachung des Problems eingeführt werden muss.

Eine nahezu universell verwendete Näherung in der Quantenchemie ist die Born-Oppenheimer-Näherung. Hier wird die Annahme gemacht, dass die Kerne so massiv sind, dass sie sich im Vergleich zu den Elektronen nur langsam bewegen, so dass sich die Elektronen in einem Feld von festen Kernen bewegen. Damit ist die kinetische Energie der Kerne Null und die Kernabstoßungsenergie einfach eine Konstante. Born und Oppenheimer zeigten dies durch Schreiben einer Entwicklung, in Termen der gesamten molekularen Masse, auf eine eher quantitative Art und waren in der Lage zu zeigen, welche Terme vernachlässigt werden können. Die Born-Oppenheimer-Näherung ermöglicht es, die elektronische Wellenfunktion als eine Funktion der elektronischen Koordinaten mit einer parametrischen Abhängigkeit von der Kerengeometrie

$$\Psi(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_N) \approx \Psi(r_1, \dots, r_n; R_1, \dots, R_N) \quad (1.3)$$

und die Gesamtwellenfunktion als ein Produkt aus den Kern- und elektronischen Komponenten

$$\Psi \approx \Psi_{nuc} \Psi_{elec} \quad (1.4)$$

wobei  $r_i$  die elektronischen Koordinaten und  $R_j$  die Kernkoordinaten sind, zu schreiben. Die Differentialgleichung kann nun separiert werden und so gelangt man zur elektronischen Schrödinger-Gleichung.

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (1.5)$$

Obwohl die Schrödinger-Gleichung meist eine sehr gute Näherung ist, muss hier hinzugefügt werden, dass die Kopplung der elektronischen und der Kernbewegung sehr wichtig sein kann und betrachtet werden muss, wenn spektroskopische Genauigkeit verlangt wird oder im Bereich der Quantendynamik.

Der elektronische Hamiltonian ist gegeben durch

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A}{|r_i - r_A|} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (1.6)$$

wobei  $i$  und  $A$  die Elektronen und Kerne kennzeichnen, und  $n$  und  $N$  sind die Gesamtzahlen der Elektronen und Kerne. Der erste Term entspricht der kinetischen Energie der Elektronen, der zweite der Anziehung zwischen den Elektronen und den Kernen und der letzte der Abstoßung zwischen den Elektronen. Es ist der letzte Zweielektronenterm, der die größte Hürde bei der Lösung dieser Gleichung darstellt, und für jedes System mit mehr als einem Elektron ist die elektronische Schrödinger-Gleichung nicht exakt lösbar. In dem folgenden Abschnitt wird eine erste Näherung zur Lösung im Detail eingeführt, da diese die Grundlage für den größten Teil des Restes der vorliegenden Arbeit bildet. Weiterhin wird eine kurze Zusammenfassung weiterer Methoden zur Lösung der Gleichung gegeben.

## 1.3 Hartree-Fock-Theorie

Im Zentrum zur Lösung des Viel-Elektronen-Problems steht die Hartree-Fock-Näherung. Sie hat eine wichtige Rolle bei der Erklärung der modernen Chemie gespielt und ist gewöhnlich der erste Schritt vor der Anwendung von genaueren Näherungen.

### 1.3.1 Das Variationsprinzip

Bei der Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}|0\rangle = E_0|0\rangle \quad (1.7)$$

sucht man die (Energie-) Eigenwerte zum Hamilton-Operator.

$$E[\tilde{0}] = \frac{\langle \tilde{0} | \hat{H} | \tilde{0} \rangle}{\langle \tilde{0} | \tilde{0} \rangle} \quad (1.8)$$

wobei  $|\tilde{0}\rangle$  eine Näherung des Eigenzustandes in Glg. 1.7 ist. Um die eindeutige Beziehung zwischen den stationären Punkten des Energiefunktionals  $E[\tilde{0}]$  und den Lösungen der Schrödinger-Gleichung zu beweisen, nimmt man zunächst an, dass  $|0\rangle$  eine Lösung der Schrödinger-Gleichung (1.7) darstellt und dass  $|\delta\rangle$  eine Variation ist

$$|\tilde{0}\rangle = |0\rangle + |\delta\rangle \quad (1.9)$$

Wenn man diesen Ausdruck in das Energiefunktional (1.8) einsetzt und in Ordnungen von  $|\delta\rangle$  um  $|0\rangle$  entwickelt, erhält man

$$\begin{aligned} E[0 + \delta] &= \frac{\langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{H} | \delta \rangle + \langle \delta | \hat{H} | 0 \rangle + \langle \delta | \hat{H} | \delta \rangle}{\langle 0 | 0 \rangle + \langle 0 | \delta \rangle + \langle \delta | 0 \rangle + \langle \delta | \delta \rangle} \\ &= E_0 + \langle 0 | \hat{H} - E_0 | \delta \rangle + \langle \delta | \hat{H} - E_0 | 0 \rangle + O(\delta^2) = E_0 + O(\delta^2) \end{aligned} \quad (1.10)$$

wobei folgende Beziehung benutzt wurde

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + O(x^2). \quad (1.11)$$

Die Variation erster Ordnung im Energiefunktional  $E[\tilde{0}]$  verschwindet daher immer dann, wenn  $|\tilde{0}\rangle$  einem der Eigenzustände  $|0\rangle$  entspricht, was folglich beweist, dass die Eigenzustände der Schrödinger-Gleichung stationäre Punkte des Energiefunktionals darstellen.

Um umgekehrt zu zeigen, dass alle stationären Punkte des Energiefunktionals Eigenzustände der Schrödinger-Gleichung darstellen, nimmt man an, dass  $|0\rangle$  ein stationärer Punkt von  $E[\tilde{0}]$  ist. Für die Variation  $|\delta\rangle$  erhält man auf gleiche Weise wie in (1.10) durch Entwicklung des Energiefunktionals um den stationären Punkt

$$\langle 0|\hat{H} - E[0]|\delta\rangle + \langle \delta|\hat{H} - E[0]|0\rangle = 0 \quad (1.12)$$

und für die Variation  $i|\delta\rangle$  erhält man

$$\langle 0|\hat{H} - E[0]|\delta\rangle - \langle \delta|\hat{H} - E[0]|0\rangle = 0 \quad (1.13)$$

Die Differenzbildung dieser zwei Gleichungen ergibt

$$\langle \delta|\hat{H} - E[0]|0\rangle = 0 \quad (1.14)$$

und man erhält, da diese Relation für eine willkürliche Variation  $|\delta\rangle$  gilt, die folgende Eigenwertgleichung

$$\hat{H}|0\rangle = E[0]|0\rangle \quad (1.15)$$

welche zeigt, dass jeder stationärer Punkt  $E[0]$  des Energiefunktionals  $E[\tilde{0}]$  auch eine Lösung  $|0\rangle$  der Schrödinger-Gleichung mit dem Eigenwert  $E[0]$  darstellt. Damit ist das Variationsprinzip bewiesen: Die Lösung der Schrödinger-Gleichung (1.7) ist äquivalent zu einer variationellen Optimierung des Energiefunktionals (Glg. 1.8), wobei  $|\delta\rangle$  hier alle variationellen Freiheiten haben muß.

### 1.3.2 Hartree-Produkte und Slater-Determinanten

Zu Beginn dieses Kapitels 1.2 wurde kurz auf die Born-Oppenheimer-Näherung eingegangen. Eine weitere Näherung besteht darin, jedes Elektron unabhängig zu betrachten und die elektronische Wellenfunktion als ein Produkt von Ein-Elektron-Wellenfunktionen, die Molekülorbitale (MOs) genannt werden, zu schreiben. Diese genäherte Wellenfunktion ist als Hartree-Produkt bekannt [2] und ist gegeben durch

$$\Psi_{\text{Hartree}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\dots\chi_n(\mathbf{x}_n) \quad (1.16)$$

wobei  $\chi_i$  Ein-Elektronen-Spinorbitale und  $\mathbf{x}_i$  die vier-dimensionalen Koordinaten (bestehend aus 3 Raum- und einer Spinkoordinate) sind. Jedes Spinorbital ist das Produkt



aus einem räumlichen Molekülorbital  $\psi_i(\mathbf{r})$  und einer Spinfunktion  $\alpha(\omega)$  oder  $\beta(\omega)$ . Allerdings ist diese besondere Näherung, wie Fock zeigte [3], kein guter Ausgangspunkt, da sie das Pauli-Prinzip nicht beinhaltet, welches besagt, dass eine fermionische Wellenfunktion antisymmetrisch bezüglich des Austausches identischer Teilchen sein sollte

$$\hat{P}_{ab}\Phi = -\Phi \quad (1.17)$$

wobei  $\hat{P}_{ab}$  die Elektronen  $i$  und  $j$  permutiert. Das Hartree-Produkt erfüllt dieses Prinzip nicht. Um die Wellenfunktion zu antisymmetrisieren, wird eine normalisierte Linearkombination aus Hartree-Produkten benutzt, so dass alle Permutationen  $\hat{P}_{ab}\Psi_{\text{Hartree}}$  einbezogen sind. Dies ist äquivalent zu der folgenden Determinanten

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_n(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_n(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_n) & \chi_2(\mathbf{x}_n) & \dots & \chi_n(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix} = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_n\rangle \quad (1.18)$$

welche als Slater-Determinante bezeichnet wird. Man nimmt an, dass die Orbitale orthonormal sind

$$\langle\chi_a|\chi_b\rangle = \delta_{ab} \quad (1.19)$$

wobei  $\delta_{ab}$  das Kronecker-Delta-Symbol ist. Diese Annahme kann ohne Verlust der Allgemeingültigkeit gemacht werden, da die Slater-Determinante invariant unter linearer Transformation der MOs ist.

### 1.3.3 Die Hartree-Fock-Gleichungen

Ist eine einfache Determinante  $|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle$  gegeben, so ist die Energie  $E_0 = \langle\Psi_0|H|\Psi_0\rangle$  ein Funktional der Spinorbitale  $\{\chi_a\}$ . Um die Hartree-Fock-Gleichungen abzuleiten, muss  $E_0[\{\chi_a\}]$  hinsichtlich der Spinorbitale minimiert werden, und zwar unter der Nebenbedingung, dass diese orthonormal bleiben. Diese Nebenbedingung ist nicht zwingend, jedoch ist  $E_0[\{\chi_a\}]$  „einfach“, falls 1.19 gilt.

$$\int \chi_a^*(1)\chi_b(1) = [a|b] = \delta_{ab} \quad (1.20)$$

d.h., die Bedingungen sind von folgender Form

$$[a|b] - \delta_{ab} = 0 \quad (1.21)$$

Es wird daher das Funktional  $L[\{\chi_a\}]$  der Spinorbitale betrachtet

$$L[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \varepsilon_{ba}([a|b] - \delta_{ab}) \quad (1.22)$$

wobei  $E_0$  der Erwartungswert der einfachen Determinanten  $|\Psi_0\rangle$  ist

$$E_0[\{\chi_a\}] = \sum_{a=1}^n [a|h|b] + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n [aa|bb] - [ab|ba] \quad (1.23)$$

und  $\varepsilon_{ba}$  ein Satz von Lagrange-Multiplikatoren darstellt. Da  $L$  reell und  $[a|b] = [b|a]^*$  ist, müssen die Lagrange-Multiplikatoren Elemente einer Hermiteschen Matrix sein.

$$\varepsilon_{ba} = \varepsilon_{ab}^* \quad (1.24)$$

Die Minimierung von  $E_0$ , in Abhängigkeit von den erwähnten Nebenbedingungen, wird daher über die Minimierung von  $L$  erreicht. Dazu werden die Spinorbitale um einen infinitesimalen Betrag variiert, d.h.

$$\chi_a \rightarrow \chi_a + \delta\chi_a \quad (1.25)$$

und die erste Variation in  $L$  gleich Null gesetzt (dies folgt aus Glg. 1.22, da die Variation in einer Konstanten Null ist).

$$\delta L = \delta E_0 - \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \varepsilon_{ba} \delta[a|b] = 0 \quad (1.26)$$

Für die einzelnen Terme der obigen Gleichung erhält man:

$$\delta[a|b] = [\delta\chi_a|\chi_b] + [\chi_a|\delta\chi_b] \quad (1.27)$$

$$\begin{aligned} \delta E_0 &= \sum_{a=1}^n [\delta\chi_a|\hat{h}|\chi_b] + [\chi_a|\hat{h}|\delta\chi_b] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n [\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] + [\chi_a\delta\chi_a|\chi_b\chi_b] + [\chi_a\chi_a|\delta\chi_b\chi_b] + [\chi_a\chi_a|\chi_b\delta\chi_b] \\ &- \frac{1}{2} \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n [\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a] + [\chi_a\delta\chi_b|\chi_b\chi_a] + [\chi_a\chi_b|\delta\chi_b\chi_a] + [\chi_a\chi_b|\chi_b\delta\chi_a] \\ &= \sum_{a=1}^n [\delta\chi_a|\hat{h}|\chi_b] + \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n [\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] - [\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a] + \text{komplex konjugiert} \end{aligned} \quad (1.28)$$

$$\begin{aligned} \sum_{ab} \varepsilon_{ba}([\delta\chi_a|\chi_b] + [\chi_a|\delta\chi_b]) &= \sum_{ab} \varepsilon_{ba}[\delta\chi_a|\chi_b] + \sum_{ab} \varepsilon_{ab}[\chi_b|\delta\chi_a] \\ &= \sum_{ab} \varepsilon_{ba}[\delta\chi_a|\chi_b] + \sum_{ab} \varepsilon_{ba}^*[\delta\chi_a|\delta\chi_b]^* \\ &= \sum_{ab} \varepsilon_{ba}[\delta\chi_a|\chi_b] + \text{komplex konjugiert} \end{aligned} \quad (1.29)$$

Glg. 1.28 und 1.29 in 1.26 eingesetzt, ergibt

$$\begin{aligned}\delta L &= \sum_{a=1}^n [\delta\chi_a|\hat{h}|\chi_a] + \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n [\delta\chi_a\chi_a|\chi_b\chi_b] - [\delta\chi_a\chi_b|\chi_b\chi_a] \\ &\quad - \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \varepsilon_{ba}[\delta\chi_a|\chi_b] + \text{komplex konjugiert} \\ &= 0\end{aligned}\quad (1.30)$$

Wendet man nun die Definitionen für den Coulomb-Operator

$$\hat{J}_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) \quad (1.31)$$

und den Austauschoperator

$$\hat{K}_b(1)\chi_a(1) = \left[ \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) \quad (1.32)$$

an, so erhält man für die erste Variation in L

$$\begin{aligned}\delta L &= \sum_{a=1}^n \int d\mathbf{x}_1 \delta\chi_a^*(1) [\hat{h}(1)\chi_a(1) + \sum_{b=1}^n (\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1))\chi_a(1) \\ &\quad - \sum_{b=1}^n \varepsilon_{ba}\chi_b(1)] + \text{komplex konjugiert} = 0\end{aligned}\quad (1.33)$$

Da  $\delta\chi_a^*(1)$  willkürlich ist, muss der Inhalt der eckigen Klammer für alle a Null sein

$$[\hat{h}(1) + \sum_{b=1}^n \hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1)]\chi_a(1) = \sum_{b=1}^n \varepsilon_{ba}\chi_b(1) \quad a = 1, 2, \dots, n \quad (1.34)$$

Definiert man die eckige Klammer nun als den Fock-Operator  $\hat{f}(1)$ , so erhält die Gleichung für die Spinorbitale folgende Form

$$\hat{f}|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^n \varepsilon_{ba}|\chi_b\rangle \quad (1.35)$$

Wenn der Fock-Operator und die Erwartungswerte einer Slater-Determinanten invariant gegenüber unitären Transformationen sind, die die Orthonormalität erhalten, kann eine solche Transformation so angewendet werden, dass die Lagrange-Multiplikatoren diagonalisiert werden, d.h.  $\varepsilon_{ab} = \varepsilon_a \delta_{ab}$ . Dies führt zur folgenden Gleichung

$$\hat{f}|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle \quad (1.36)$$

Dieser Satz von Eigenwertgleichungen sind die kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen. Diese werden zur Bestimmung der Spinorbitale, die die niedrigste Energie liefern, genutzt.

## 1.4 Elektronenkorrelation

Elektronenkorrelation wird durch die individuelle Abstoßung der Elektronen verursacht, welche nicht im effektiven HF-Potential enthalten ist. Dies bedeutet, dass sich die Elektronen im Hartree-Fock-Schema zu nahe kommen, da die elektronische Wechselwirkung nur in gemittelter Art und Weise berücksichtigt wird. Insbesondere wird dabei die Abstoßung der Elektronen mit entgegengesetztem Spin, die Coulomb-Korrelation, nicht korrekt beschrieben. Elektronen mit gleichem Spin werden bereits durch die Berücksichtigung des Pauli-Prinzips auseinander gehalten - dies ist als Fermi-Korrelation bekannt. Aufgrund der nicht korrekten Beschreibung der Coulomb-Korrelation ist der Elektron-Elektron-Abstoßungsterm zu groß, wodurch die Hartree-Fock-Energie ( $E_{HF}$ ) über der exakten Energie ( $E_{exact}$ ) liegt. Für einen gegebenen elektronischen Zustand ist die Korrelationsenergie daher die Differenz zwischen der exakten nichtrelativistischen Energie (d.h. der FCI-Energie) und der Hartree-Fock-Energie des elektronischen Systems (beide in einer vollständigen Basis berechnet)

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (1.37)$$

Die Korrelationsenergie wird normalerweise relativ zur Energie der HF-Wellenfunktion definiert. Diese Definition beinhaltet sowohl die dynamische als auch die nichtdynamische bzw. statische Korrelation (s. u.), jedoch nicht die Fermi-Korrelation.

Die Korrelationsenergie in Glg 1.37 ist definiert in Termen einer vollständigen Ein-Elektronen-Basis. In der Anwendung jedoch wird eine unvollständige Basis zur Berechnung der Korrelationsenergie verwendet. Der Begriff Korrelationsenergie wird dann freier zur Beschreibung der Energie benutzt, die man aus Glg 1.37 in einer gegebenen Ein-Elektronen-Basis erhält. Die Korrelationsenergie nimmt daher normalerweise mit der Größe der Orbitalbasis zu, da eine kleine Basis nicht die Flexibilität besitzt, die für eine exakte Darstellung der Korrelationseffekte verlangt wird.

Manchmal ist es nützlich, die Elektronenkorrelation aus zwei verschiedenen physikalischen Gegebenheiten auftretend zu betrachten. Diese werden in den folgenden zwei Abschnitten erläutert.

### 1.4.1 Dynamische Korrelation

Die erste entsteht infolge des Elektron-Elektron-Cusps, d.h. aufgrund der Bewegung der Elektronen, die sehr nahe beieinander sind. Dieser Teil der Korrelation hängt daher direkt mit dem  $1/r_{12}$  Term zusammen, der die Elektron-Elektron-Abstoßung im Hamiltonian kontrolliert, und ist um so größer, je kleiner der Abstand  $r_{12}$  zwischen den Elektronen 1 und 2 ist. Er wird üblicherweise als *dynamische* Elektronenkorrelation bezeichnet, da er sich auf die aktuelle Bewegung der individuellen Elektronen bezieht, und ist ein kurzreichweitiger Effekt.

## 1.4.2 Statische Korrelation

Die zweite bezieht sich auf die Tatsache, dass in gewissen Umständen die Grundzustands-Slaterdeterminante keine gute Näherung für den wahren Grundzustand darstellt, da es andere Slaterdeterminanten mit vergleichbaren Energien gibt. Dies fordert Multireferenz-Ansätze. In vielen Systemen, insbesondere in solchen, die entfernt sind von der Gleichgewichtsgeometrie, bei Übergangszuständen oder in Systemen mit angeregten Zuständen, kann die Addition von wenigen angeregten Determinanten zur Wellenfunktion die Ergebnisse erheblich verbessern. Dies wird als *statische* Korrelation bezeichnet.

## 1.5 Methoden

Die Entwicklung von Methoden zur genauen und effizienten Bestimmung des Korrelationsbeitrages ist ein großer Forschungsbereich der Quantenchemie. In den folgenden Abschnitten wird daher kurz auf die gängigen Methoden eingegangen.

### 1.5.1 Configuration Interaction

In der Configuration-Interaction (CI)-Methode (für einen Überblick siehe [5]) wird die Wellenfunktion durch eine Linearkombination aus Determinanten oder Konfigurations-Zustands-Funktionen (Configuration state functions - CSFs) konstruiert

$$|\mathbf{C}\rangle = \sum_i C_i |i\rangle \quad (1.38)$$

wobei die Koeffizienten durch variationelle Optimierung der Erwartungswerte der elektronischen Energie bestimmt werden, d.h. durch Minimierung des Grundzustandes:

$$E_{CI} = \min_{\mathbf{C}} \frac{\langle \mathbf{C} | \hat{H} | \mathbf{C} \rangle}{\langle \mathbf{C} | \mathbf{C} \rangle} \quad (1.39)$$

Diese Bedingung ist equivalent zu einem Satz von Eigenwertgleichungen für die Energie und die Entwicklungskoeffizienten

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = E_{CI}\mathbf{C} \quad (1.40)$$

wobei  $\mathbf{H}$  die Hamiltonmatrix mit den Elementen

$$H_{ij} = \langle i | \hat{H} | j \rangle \quad (1.41)$$

und  $\mathbf{C}$  der Vektor, der die Expansionskoeffizienten  $C_i$  enthält, ist. Gleichung 1.40 ist ein hermitesches Standard-Eigenwertproblem der linearen Algebra. D.h. die Konstruktion der CI-Wellenfunktionen kann durch Diagonalisierung der Hamiltonmatrix ausgeführt werden. Meist werden iterative Techniken benutzt, um definierte Eigenwerte und Eigenvektoren zu erhalten.

### 1.5.1.1 Singlereferenz CI-Wellenfunktionen

Die Full-CI (FCI)-Wellenfunktion wird häufig durch eine einzelne Konfiguration, gewöhnlich dem Hartree-Fock-Zustand, dominiert. Daher ist es üblich, die FCI-Wellenfunktion von dieser Referenzkonfiguration aus durch Anwendung von Linearkombinationen aus Spin-Orbital Anregungsoperatoren zu konstruieren

$$|FCI\rangle = (1 + \sum_{AI} \hat{X}_I^A + \sum_{A>B, I>J} \hat{X}_{IJ}^{AB} + \dots) |HF\rangle \quad (1.42)$$

wobei, z.B.

$$\hat{X}_I^A = C_I^A a_A^\dagger a_I |HF\rangle \quad (1.43)$$

$$\hat{X}_{IJ}^{AB} = C_{IJ}^{AB} a_A^\dagger a_B^\dagger a_I a_J |HF\rangle \quad (1.44)$$

ist. Damit lassen sich die Determinanten in der FCI-Entwicklung als Einfach-, Doppel- und höhere Anregungen relativ zum Hartree-Fock-Zustand charakterisieren.

### 1.5.1.2 Multireferenz CI-Wellenfunktionen

Bei diesem Verfahren werden CI-Wellenfunktionen eingeführt, die auf der Idee eines Referenzraumes basieren, der mehr als eine Konfiguration einschließt, z.B. alle Konfigurationen, die entlang der Potentialfläche wichtig werden, die zur Beschreibung einer bestimmten Reaktion gebraucht wird. Die Multireferenz-CI-Wellenfunktion wird dann durch Einbinden sowohl aller Konfigurationen, die zu diesem Referenzraum gehören, als auch aller Anregungen bis zu einem gegebenen Level von jeder dieser Referenzkonfigurationen in die Wellenfunktion generiert. Gewöhnlich werden alle Einfach- und Doppelanregungen vom Referenzraum einbezogen, woraus die Multireferenz-Einfach- und -Doppel-CI Wellenfunktion resultiert.

## 1.5.2 Coupled-Cluster-Theorie

Ein großer Nachteil der CI-Methode ist, dass sie nicht *size-consistent* ist. Dieses Problem kann durch Einführung des Coupled-Cluster-Modells behoben werden.

### 1.5.2.1 Das Coupled-Cluster-Modell

Um *size-consistency* zu erreichen, wird die lineare FCI-Entwicklung (1.42) in einen Produktansatz umgeformt

$$|CC\rangle = \left[ \prod_{AI} (1 + \hat{X}_I^A) \right] \left[ \prod_{A>B, I>J} (1 + \hat{X}_{IJ}^{AB}) \right] \dots |HF\rangle \quad (1.45)$$

Die Coupled-Cluster-Wellenfunktion ist produkt-separabel und unterscheidet sich von der CI-Wellenfunktion (1.42) durch Terme, die nichtlinear in den Anregungsoperatoren sind. Da die Anregungsoperatoren, wie z.B. in (1.43), miteinander kommutieren, ist die Reihenfolge der Operatoren in der Produkt-Wellenfunktion (1.45) egal.

Der Übergang von einem linearen Ansatz für die Wellenfunktion zu einem Produkt-Ansatz verschiebt die Gewichtung von Anregungsniveaus und angeregten Determinanten auf Anregungen und Anregungsprozesse. So produziert jeder Operator in (1.45), angewendet auf den Raumteil einer Konfiguration  $|0\rangle$ , eine Überlagerung des Ausgangszustandes und eines Korrekturterms, was eine Anregung vom Ausgangszustand darstellt.

$$(1 + \hat{X}_{IJ}^{AB})|0\rangle = |0\rangle + C_{IJ}^{AB} a_A^\dagger a_B^\dagger a_I a_J |0\rangle \quad (1.46)$$

Das Gewicht der Korrektur ist unabhängig vom Ausgangszustand und hängt nur vom Anregungsprozess selbst ab.

### 1.5.2.2 Der Exponentialansatz der Coupled-Cluster-Theorie

Wegen

$$\hat{X}_{IJ}^{AB} \hat{X}_{IJ}^{AB} = 0 \quad (1.47)$$

ist

$$1 + \hat{X}_{IJ}^{AB} = 1 + \hat{X}_{IJ}^{AB} + \frac{1}{2} \hat{X}_{IJ}^{AB} \hat{X}_{IJ}^{AB} + \dots = \exp(\hat{X}_{IJ}^{AB}) \quad (1.48)$$

und entsprechend für die anderen Anregungen. Setzt man (1.48) in (1.45) ein, erhält man die folgende Gleichung für die Coupled-Cluster-Wellenfunktion

$$|CC\rangle = \exp\left(\sum_{AI} t_I^A a_A^\dagger a_I + \sum_{A>B, I>J} t_{IJ}^{AB} a_A^\dagger a_B^\dagger a_I a_J + \dots\right) |HF\rangle \quad (1.49)$$

wobei hier konventionsgemäß die Notation für die Anregungs- bzw Coupled-Cluster-Amplituden  $t_I^A$  und  $t_{IJ}^{AB}$  geändert wurde. Das Coupled-Cluster-Modell (1.45) entspricht daher einer nichtlinearen exponentiellen Parametrisierung der Wellenfunktion

$$|CC\rangle = \exp(\hat{T}) |HF\rangle \quad (1.50)$$

wobei der nicht-hermitesche Cluster-Operator

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots \quad (1.51)$$

Einfach- und Doppelanregungen enthält

$$\hat{T}_1 = \sum_{AI} t_I^A a_A^\dagger a_I \quad (1.52)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{ABIJ} t_{IJ}^{AB} a_A^\dagger a_B^\dagger a_I a_J \quad (1.53)$$

ebenso wie Operatoren höherer Ordnung. Die Ausdrücke (1.50)-(1.53) stellen den Standard-Exponentialansatz der Coupled-Cluster-Theorie dar.

Ebenso wie in der CI-Theorie lässt sich eine Hierarchie der Coupled-Cluster-Wellenfunktionen durch Abbrechen des Cluster-Operators (1.51) auf verschiedenen Anregungsniveaus einführen. Auf dem gebräuchlichsten Niveau erhält man das Coupled-Cluster Singles-and-Doubles (CCSD)-Modell durch Weglassen aller Terme, die höhere als Einfach- und Doppelanregungen beinhalten. Auf dem nächsten Niveau hält man auch die Dreifachanregungen bei und gelangt so zur CCSDT-Wellenfunktion, usw.

### 1.5.3 Störungstheorie

Nach einer kurzen allgemeinen Einleitung zur Störungstheorie wird insbesondere auf die Møller-Plesset-Störungstheorie eingegangen.

#### 1.5.3.1 Der Formalismus der Störungstheorie

Da eine Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.54)$$

für ein n-Elektronensystem mit  $n > 1$  nicht möglich ist, muss mit Näherungen, wie z.B.

$$\hat{H}_0\Phi^{(0)} = E^{(0)}\Phi^{(0)} \quad (1.55)$$

gearbeitet werden. Die Differenz zwischen dem exakten Hamilton-Operator und dieser Näherung ist die Störung  $\hat{V}$ :  $\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0$  und  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ . Das bedeutet, dass die unbekanntes Eigenwerte und Eigenfunktionen des gestörten Systems mit den bekannten Eigenwerten und Eigenfunktionen des ungestörten Systems verknüpft werden. Durch die Einführung eines Parameters  $\lambda$  kann man kontinuierlich vom ungestörten zum gestörten System übergehen.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} \quad (1.56)$$

$\lambda = 0$  entspricht dem ungestörten System und für  $\lambda = 1$  erhält man:

$$\begin{aligned} E^{(0)} &\longrightarrow E \\ \Phi^{(0)} &\longrightarrow \Psi \end{aligned}$$

Die Entwicklung von E und  $\Phi$  in Form einer Taylorreihe in  $\lambda$  liefert:

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots + \lambda^p E^{(p)} + \dots \quad (1.57)$$

$$\Psi = \Phi^{(0)} + \lambda\Phi^{(1)} + \lambda^2\Phi^{(2)} + \dots + \lambda^p\Phi^{(p)} + \dots \quad (1.58)$$



wobei  $E^{(p)}$  und  $\Phi^{(p)}$  die Korrektur p-ter Ordnung zur Referenzenergie  $E^{(0)}$  und zur Referenzwellenfunktion  $\Phi^{(0)}$  des ungestörten Systems sind. Durch Einsetzen des Hamilton-Operators 1.56 und der Gleichungen 1.57 und 1.58 in die Schrödinger-Gleichung erhält man

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \lambda\hat{V})(\Phi^{(0)} + \lambda\Phi^{(1)} + \dots) \\ = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots)(\Phi^{(0)} + \lambda\Phi^{(1)} + \dots) \end{aligned} \quad (1.59)$$

Da alle Terme  $\Phi^{(n)}$  in der Entwicklung 1.59 orthogonal sind, muss die Gleichung für jede Ordnung p erfüllt sein.

$$0. \text{ Ordnung:} \quad (E^{(0)} - \hat{H}_0)\Phi^{(0)} = 0 \quad (1.60)$$

$$1. \text{ Ordnung:} \quad (E^{(0)} - \hat{H}_0)\Phi^{(1)} = (\hat{V} - E^{(1)})\Phi^{(0)} \quad (1.61)$$

$$2. \text{ Ordnung:} \quad (E^{(0)} - \hat{H}_0)\Phi^{(2)} = (\hat{V} - E^{(1)})\Phi^{(1)} - E^{(2)}\Phi^{(0)} \quad (1.62)$$

⋮

Nimmt man an, dass die Wellenfunktion von  $H_0$  normiert ist ( $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$ ), und wählt die Normierungsbedingung von  $\Phi^{(0)}$ , so dass  $\langle\Phi^{(0)}|\Psi\rangle = 1$  erfüllt ist (was äquivalent zu  $\langle\Phi^{(0)}|\Phi^{(0)}\rangle = 1$  und  $\langle\Phi^{(0)}|\Phi^{(p)}\rangle = 0$ , für alle  $p > 0$  ist), erhält man aus den Gleichungen 1.60 - 1.62 folgende Energieausdrücke [4]:

$$0. \text{ Ordnung:} \quad E^{(0)} = \langle\Phi^{(0)}|\hat{H}_0|\Phi^{(0)}\rangle \quad (1.63)$$

$$1. \text{ Ordnung:} \quad E^{(1)} = \langle\Phi^{(0)}|\hat{V}|\Phi^{(0)}\rangle \quad (1.64)$$

$$2. \text{ Ordnung:} \quad E^{(2)} = \langle\Phi^{(0)}|\hat{V}|\Phi^{(1)}\rangle \quad (1.65)$$

⋮

wobei die Energie für  $p = 0$  aus dem ungestörten System bekannt ist. Die Berechnungen der Energiekorrekturen bis zur  $(2p+1)$ . Ordnung erfordert die Kenntnis der Korrektur p-ter Ordnung der Wellenfunktion (dies ist das *Wigner-Theorem*).

Der Hamilton-Operator  $\hat{H}_0$  ist ein hermitescher Operator mit einem kompletten Satz von Eigenfunktionen  $\Phi_l^{(0)}$  ( $l=0, 1, 2, \dots$ ) entsprechend der Grundzustandswellenfunktion  $\Phi_0^{(0)}$  des ungestörten Systems und den Wellenfunktionen  $\Phi_1^{(0)}, \Phi_2^{(0)}, \Phi_3^{(0)}$  usw. der angeregten Zustände. Mit Hilfe der letzteren lassen sich die Korrekturterme  $\Phi_0^{(p)}$  für  $\Phi_0^{(0)}$  bestimmen, um die exakte Grundzustandswellenfunktion  $\Psi_0$  des gestörten Systems zu erhalten. Durch das Lösen der entsprechenden Gleichungen erhält man schließlich [6]:

$$E_0^{(1)} = \langle\Phi_0^{(0)}|\hat{V}|\Phi_0^{(0)}\rangle = \langle 0|\hat{V}|0\rangle = V_{00} \quad (1.66)$$

$$E_0^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{V_{0n}V_{n0}}{E_0 - E_n} \quad (1.67)$$

### 1.5.3.2 Møller-Plesset-Störungstheorie

In der Møller-Plesset-Störungstheorie ist der elektronische Hamiltonian  $\hat{H}$  folgendermaßen gesplittet

$$\hat{H} = \hat{F} + \hat{V} \quad (1.68)$$

wobei  $\hat{F}$  die Summe der Fock-Operatoren für alle Elektronen und  $\hat{V}$  das Fluktuationpotential ist. Das Fluktuationpotential ist die Differenz zwischen dem wahren Zweielektron-Coulomb-Potential  $\hat{g}$  des Hamilton-Operators und des effektiven Ein-elektron-Fock-Potentials  $\hat{V}$  des Fock-Operators:

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{F} \quad (1.69)$$

In der Møller-Plesset-Störungstheorie stellt der Fock-Operator den Operator 0. Ordnung und das Fluktuationpotential die Störung dar. Der elektronische Zustand 0. Ordnung wird durch die Hartree-Fock-Wellenfunktion in der kanonischen Darstellung repräsentiert

$$\hat{F}|HF\rangle = \sum_I \epsilon_I |HF\rangle \quad (1.70)$$

wobei die Summation über die besetzten Spinorbitale läuft.

Wendet man das Standardverfahren der Störungstheorie an, erhält man alle Störungen bis zur 2. Ordnung in der Spin-Orbital Basis.

$$E_{MP}^{(0)} = \langle HF | \hat{F} | HF \rangle = \sum_I \epsilon_I \quad (1.71)$$

$$E_{MP}^{(1)} = \langle HF | \hat{V} | HF \rangle \quad (1.72)$$

$$E_{MP}^{(2)} = - \sum_{A>B, I>J} \frac{|g_{AIBJ} - g_{AJBI}|^2}{\epsilon_A + \epsilon_B - \epsilon_I - \epsilon_J} \quad (1.73)$$

Die Hartree-Fock-Energie ist somit gleich der Summe der Korrekturen 0. und 1. Ordnung

$$E_{HF} = E_{MP}^{(0)} + E_{MP}^{(1)} = \langle HF | \hat{H} | HF \rangle \quad (1.74)$$

und durch Addition der Korrektur 2. Ordnung erhält man die Møller-Plesset-Energie 2. Ordnung

$$E_{MP2} = E_{MP}^{(0)} + E_{MP}^{(1)} + E_{MP}^{(2)} = E_{HF} - \sum_{A>B, I>J} \frac{|g_{AIBJ} - g_{AJBI}|^2}{\epsilon_A + \epsilon_B - \epsilon_I - \epsilon_J} \quad (1.75)$$

Korrekturen höherer Ordnungen können ebenso abgeleitet werden. Die MP3- und MP4-Korrekturen haben verbreitet Anwendung gefunden, stellen jedoch einen weniger erfolgreichen Kompromiss zwischen Kosten und Genauigkeit als die MP2-Korrektur dar.

## 1.5.4 Dichte-Funktional-Theorie

Die Dichte-Funktional-Theorie basiert auf zwei, von Hohenberg und Kohn 1964 bewiesenen, Theoremen [7].

Das erste Theorem sagt aus, dass eine gegebene Grundzustandselektronendichte  $\rho_0(\mathbf{r})$  nicht durch zwei verschiedene externe Potentiale hervorgerufen werden kann, außer sie unterscheiden sich durch eine Konstante. Das bedeutet, dass die elektronische Grundzustandsstruktur ( $\Psi_0$  und alle abgeleiteten Grundzustandsobservablen, insbesondere  $E_0$ ) durch  $\rho_0(\mathbf{r})$  eindeutig bestimmt ist.

Das zweite Theorem setzt ein Variationskriterium fest, um  $\rho_0(\mathbf{r})$  und  $E_0$  für ein kreierendes externes Potential zusammen bestimmen zu können.

### 1.5.4.1 Die Kohn-Sham-SCF(Self-Consistent Field)-Methode

Es ist hilfreich, die elektronische Gesamtenergie  $E$  eines chemischen Systems aufzuteilen in a) die kinetische Energie der Elektronen  $E_T$ , b) die Coulomb-Energie der Elektronen in einem externen Potential<sup>1</sup>  $E_V$ , c) die Coulomb-Energie  $E_J$ , die die Elektronen in ihrem eigenen Feld haben würden, wenn sie sich unabhängig voneinander bewegen würden und wenn jedes Elektron sich selbst abstoßen würde, sowie d) in einen Korrekturterm  $E_{XC} \equiv E_X + E_C$ , der die beiden zuvor gemachten falschen Annahmen korrigiert und auch „Korrelationskorrekturen“ zu  $E_T$  enthält (s. unten).

$$E = E_T + E_V + E_J + E_X + E_C \quad (1.76)$$

Wie oben schon erwähnt, zeigten Hohenberg und Kohn, dass jeder dieser Beiträge als ein Funktional der Gesamtelektronendichte ausgedrückt werden kann und dass so alle molekularen Eigenschaften des Grundzustandes berechnet werden können, sofern die Grundzustandselektronendichte bekannt ist.

$$E|\rho(\mathbf{r})| = E_T|\rho(\mathbf{r})| + E_V|\rho(\mathbf{r})| + E_J|\rho(\mathbf{r})| + E_X|\rho(\mathbf{r})| + E_C|\rho(\mathbf{r})| \quad (1.77)$$

Dies ist einleuchtend für  $E_V$  und  $E_J$ , jedoch ist überraschend, dass es auch für  $E_T$  und  $E_{XC}$  gilt. So ist das größte Problem der Dichte-Funktional-Theorie, genäherte, aber dennoch genaue Funktionale für  $E_T$  und  $E_{XC}$  in atomaren und molekularen Systemen zu konstruieren.

Ein Schritt zur Lösung dieses Problems wurde durch Kohn und Sham 1965 [8] möglich. Die Kohn-Sham-Methode basiert auf den beiden oben angesprochenen Theoremen, ermöglicht aber die explizite Berechnung des wichtigsten Anteils der kinetischen Energie. Der theoretische Ansatz dieser Methode besteht darin, ein fiktionales System mit nicht-wechselwirkenden Elektronen zu betrachten, welches dieselbe Grundzustandsdichte wie das reale System hat, in dem die Elektronen wechselwirken. Aufgrund dieses Postulates erhält man die Berechtigung, den ersten Term auf der rechten

<sup>1</sup> z.B. der Atomkerne

Seite der folgenden Gleichung 1.78 zu benutzen, um die kinetische Energie des nicht-wechselwirkenden Systems zu berechnen, welche ein großer Anteil der kinetischen Energie des realen Systems ist. Für dieses fiktionale System kann die kinetische Energie explizit berechnet werden, denn für ein nicht-wechselwirkendes System von Elektronen ist diese die Summe der kinetischen Energien jedes einzelnen Elektrons. In einem Orbitalausdruck für die Dichte kann die Gleichung 1.77 folgendermaßen geschrieben werden:

$$E|\rho(\mathbf{r})| = \sum_i^n (\langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | \sum_k^{\text{Kerne}} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} | \chi_i \rangle) + \sum_i^n \langle \chi_i | \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' | \chi_i \rangle + E_{XC}|\rho(\mathbf{r})| \quad (1.78)$$

wobei  $n$  die Anzahl der Elektronen ist und

$$\rho = \sum_{i=1}^n \langle \chi_i | \chi_i \rangle \quad (1.79)$$

Die Anwendung des Variationsverfahren, um die Orbitale  $\chi$  zu finden, die die Energie in der Gleichung 1.78 minimieren, zeigt, dass diese Orbitale die Eigenwertgleichung

$$h_i^{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (1.80)$$

erfüllen, wobei der Kohn-Sham(KS)-Einelektronenoperator folgendermaßen definiert ist:

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k^{\text{Kerne}} \frac{Z_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC} \quad (1.81)$$

und

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (1.82)$$

$V_{XC}$  ist eine sogenannte Funktionalableitung, wobei eine Funktionalableitung zu den meisten typischen Ableitungen analog ist.  $V_{XC}$  lässt sich am besten als ein Einelektronen-Operator beschreiben, für den der Erwartungswert der KS-Slaterdeterminanten gleich  $E_{XC}$  ist. Da  $E_{XC}$  unbekannt ist, muss hierfür eine bestimmte Näherung gemacht werden, mit der sich Gleichung 1.80 analog zur Hartree-Fock-Gleichung in einem iterativen SCF-Prozess lösen lässt [4].

#### 1.5.4.2 Austausch-Korrelations-Funktionale

Der obige Abschnitt hat gezeigt, dass es möglich ist, die Energiebeiträge  $E_V$ ,  $E_J$  und durch den Kohn-Sham-Ansatz indirekt auch  $E_T$  als ein Funktional der Gesamtelektronendichte auszudrücken. Was verbleibt, ist eine Definition des Austausch-Korrelationsfunktionals. Dieses beinhaltet zum einen die Differenz zwischen der klassischen und

der quantenmechanischen Elektron-Elektron-Abstoßung. Zum anderen berücksichtigt es auch die Differenz in der kinetischen Energie zwischen dem fiktiven nicht-wechselwirkendem und dem realen System. Diese Definition ist die größte Schwierigkeit in der Kohn-Sham-Methode. Zur Lösung dieses Problems existieren zwei Näherungen. Dies sind die LDA (Local Density Approximation)- und die GGA (Generalized Gradient Approximation)-Näherung [9]. An dieser Stelle sollte auch die „adiabatische Verbindungsformel“ (Adiabatic Connection Method) genannt werden, die sowohl die LDA als auch die GGA benutzt und die Zumischung des exakten Austausches in sogenannten Hybridfunktionalen motiviert [10].

**Die Local-Density-Approximation (LDA)** Die Bezeichnung LDA resultiert aus der Vorstellung, dass der Wert der Energiedichte,  $\epsilon_{XC}$ , an einem Ort  $\mathbf{r}$  aus dem Wert von  $\rho$  an diesem Ort, d.h. aus dem „lokalen“ Wert von  $\rho$  berechnet werden kann. Dies bedeutet, dass  $\epsilon$  an jedem Ort denselben Wert haben muss. Die einzigen Funktionale, die diese Definition erfüllen, sind die, die aus der Analyse des homogenen Elektronengases<sup>2</sup> (in dem die Dichte an jeder Position den selben Wert hat) abgeleitet wurden [8].

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (1.83)$$

Die Betrachtung der Energiedichte  $\epsilon_{XC}$  als ein Funktional der lokalen Elektronenspin-dichte führt zu der LSDA (Local Spin Density Approximation)-Näherung [8] mit

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (1.84)$$

als Funktional.

**Die General-Gradient-Approximation (GGA)** Die LDA- Näherung hat ihre Grenzen schon aufgrund dessen, dass die Elektronendichte in einem molekularen System nicht räumlich homogen ist. Der nahe liegendste Weg zur Verbesserung des Funktionals besteht also darin, es nicht nur von dem lokalen Wert der Dichte, sondern auch von dem Ausmaß der lokalen Änderung der Dichte, d.h. von dem Gradienten der Dichte, abhängig zu machen.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \nabla\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (1.85)$$

Die GGA wird von der Mehrzahl der modernen Dichtefunktionale benutzt.

<sup>2</sup> Hierfür wird in der Literatur oft die Bezeichnung „Jellium“ verwendet. Eine detaillierte Beschreibung der Eigenschaften von „Jellium“ ist im Anhang E des Buches [9] zu finden.

**Die Adiabatic-Connection-Methode (ACM)** In dieser von Becke und anderen eingeführten Methode wird ein Teil des Hartree-Fock-Austausch [3] dem DFT-Austausch beigemischt. Dabei werden beim DFT-Austausch sowohl die LDA als auch die GGA benutzt. Die „adiabatische Verbindungsformel“ liefert daher das sogenannte Becke-„half-and-half“-Funktional (BHH).

Eine semiempirische Variante dieser Methoden ist die bekannte B3LYP-Methode. Obwohl diese Methoden nicht streng abgeleitet werden können und einen entscheidenden empirischen Einfluss besitzen, sind sie weit verbreitet und ihre Popularität resultiert aus der Tatsache, dass sie mit die genauesten Ergebnisse liefern.

### 1.5.5 Weitere Methoden

In den vorangegangenen Abschnitten wurden nur die gängigsten Verfahren zur Bestimmung der Elektronenkorrelationsenergie beschrieben. Daneben gibt es eine große Anzahl weiterer Methoden, die zur Zeit entwickelt werden, welche z.B. die Genauigkeit erhöhen oder die Kosten reduzieren. Im Folgenden wird auf drei dieser Methoden eingegangen.

#### 1.5.5.1 Quanten-Monte-Carlo

Es gibt verschiedene Ansätze der Quanten-Monte-Carlo-Methode (für einen Überblick siehe [11]), hier wird jedoch nur auf Diffusions Quanten-Monte-Carlo eingegangen (DQMC). Dieser Formalismus nutzt den Isomorphismus der Schrödinger-Gleichung in imaginärer Zeit und die Ficksche-Diffusionsgleichung aus. Die Diffusionsgleichung ist über einen Zufallsbewegungs-Verfahren lösbar. Dieses Verfahren nähert mit steigender Anzahl von Zeitabschnitten eine stationäre Verteilung an, welche der Wellenfunktion mit der niedrigsten Energie entspricht. Obwohl DQMC im Prinzip das exakte Ergebnis liefern kann, ist die Knotenstruktur der Wellenfunktion darauf festgelegt, die gleiche wie eine genährte Wellenfunktion (meistens HF) zu sein, um die fermionische Lösung zu liefern. Dies ist unter dem Begriff „fixed-node“-Näherung bekannt. Diese Näherung führt, obwohl sie im Allgemeinen sehr gut ist, zu kleinen Fehlern in der resultierenden Energie. Berechnungen, in denen die Knotenpositionen optimiert werden, sind schwierig und rechenmethodisch aufwendig.

#### 1.5.5.2 $r_{12}$ -Methoden

Diese Methoden [12] entstammen einer Idee von Hylleraas [13], bei der er eine Wellenfunktion für He aufstellt, die explizit einen Term beinhaltet, der linear im interelektronischen Abstand ist. Andere erweiterten diese Arbeit für He<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, diese Berechnungen liefern die genauesten Ergebnisse für diese kleinen Systeme. Der Grund für die Genauigkeit dieser Methoden ist, dass sie den Elektron-Elektron-Cusp explizit berücksichtigen, was MO basierte Methoden nicht können. Dies führt jedoch zu

einem großen rechnerischen Aufwand, da sehr schwierige Drei- und Vier-Elektronen-Integrale berechnet werden müssen. Es gibt Näherungen, wie z.B. von Kutzelnigg, welche benutzt werden können, um diese schwierigen Integrale zu vereinfachen. Diese Methoden wurden für größere Systeme verwendet.

### 1.5.5.3 Reduzierte-Dichte-Matrix-Methoden

Diese Methoden [14] basieren auf einer Umformulierung der Schrödinger-Gleichung, in welcher gezeigt wird, dass diese nicht auf der Wellenfunktion, sondern auf der reduzierten Dichte-Matrix 2. Ordnung (2RDM) beruht. Das Problem ist daher die 2RDM zu bestimmen. Dies muss jedoch unter der Bedingung der N-Darstellbarkeit geschehen, d.h. die 2RDM muss ein realistisches N-Teilchen-System darstellen. Es gibt eine Hierarchie von Bedingungen, welche bei steigendem Rechenaufwand dieses umsetzen können. Die Entwicklung der 2RDM-Methoden in der Quantenchemie ist relativ modern und aufgrund des sehr hohen rechnerischen Aufwandes noch nicht im weitläufigen Gebrauch.

## 1.6 Gliederung und Ziele

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines neuen theoretischen Modells zur Berechnung der Korrelationsenergie. Das ideale Ergebnis wäre der Aufbau einer stabilen Methode, welche zuverlässig, ohne einen größeren Rechenaufwand, die Korrelationsenergie mit besserer Genauigkeit bestimmen kann als dies mit Standard-Dichtefunktionalen möglich ist. Weiterhin sollen die bei Dichtefunktional-Theorie auftretenden prinzipiellen Probleme mit dieser Methode lösbar sein. Dazu gehören die Erfassung der van-der-Waals-Wechselwirkungen, die Berechnung von Systemen mit offenen d- und f-Schalen, die Berechnung von Anionen (bei DFT ist  $\epsilon_{HOMO}$  oft  $> 0$ ), die korrekte Wiedergabe von unphysikalischen Aufspaltungen ( $2p_x^1$  und  $2p_{\pm 1}^1$  geben in DFT nicht die gleiche Energie) usw.

Die gängigen *ab initio* Verfahren haben dagegen den großen Nachteil, dass sie mit  $N^x$  skalieren, wobei N die Teilchenzahl ist ( $CCSD \sim N^6$ ,  $CCSD(T) \sim N^7$ ).

Innerhalb dieser Arbeit soll daher eine auf Phasen-Raum-Intracules basierende Methode entwickelt und getestet werden, die zwischen den beiden Extremen (zum einen der Dichtefunktional-Theorie und zum anderen den *ab initio* Verfahren) liegt, d.h. wie Hartree-Fock skaliert und gleichzeitig eine höhere Genauigkeit als DFT hat. Weiterhin sollen die bei der Dichtefunktional-Theorie auftretenden Probleme mit dieser Methode behandelbar sein.

In Kapitel 2 werden die Konzepte der Orts- und Impuls-Intracules eingeführt. Dies sind Zweielektronen-Wahrscheinlichkeitsverteilungen. Es werden die Literatur bezüg-

lich dieser Konzepte und einige einfache Beispiele behandelt.

In Kapitel 3 werden Phasenraum-Intracules diskutiert. Auch hier werden einige einfache Beispiele demonstriert.

Kapitel 4 konzentriert sich auf die HF-Intracules und deren Berechnung.

Kapitel 5 führt die innerhalb dieser Arbeit behandelte Näherung zur Berechnung der Korrelationsenergie über Phasenraum-Intracules ein. Weiterhin wird auf einige technische Details der Implementierung eingegangen, insbesondere bezüglich der Integralberechnung. Es werden verschiedene Versuche zur Implementierung der Integrale dargestellt.

In Kapitel 6, 7 und 8 werden Ergebnisse aufgezeigt, die mit der eingeführten Methode erzielt wurden. Es werden verschiedenartige Fits und deren Beeinflussung auf das Ergebnis betrachtet.

Kapitel 9 wird mögliche zukünftige Richtungen für diese Arbeit andeuten und die wichtigsten Schlüsse, sowohl negative als auch positive, dieses Forschungsprojektes herausstellen.



# Kapitel 2

## Verteilungen im Orts- und Impulsraum

### 2.1 Ortsraum-Verteilungen

#### 2.1.1 Die Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$

Eine der fundamentalsten Quantitäten in der Quantenchemie ist die Wellenfunktion  $\Psi$ . Unter Vernachlässigung der Spinkoordinaten hat die Wellenfunktion  $3n$  Dimensionen, wobei  $n$  die Anzahl der Elektronen ist. Eine Funktion mit solch hoher Dimensionalität ist zum einen schwer interpretierbar und zum anderen führt die Behandlung einer solchen Funktion zu langen Rechenzeiten. So liefern die auf Wellenfunktionen basierenden quantenchemischen Verfahren zwar sehr genaue Ergebnisse, sind jedoch sehr aufwendig und teuer.

#### 2.1.2 Die Ein-Elektronendichte $\rho_1(\mathbf{r})$

Daher stellt sich die Frage nach einer Alternative zur Wellenfunktion. Die vermutlich einfachste Wahl ist die Ein-Elektronendichte, bei der anstatt der Koordinaten aller Elektronen nur die Koordinaten eines Elektrons, durch Integration über alle anderen Elektronen, betrachtet werden.

$$\rho_1(\mathbf{r}_1) = n \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n \quad (2.1)$$

Im Gegensatz zu  $\Psi$  ist  $\rho_1$  wesentlich einfacher zu interpretieren:  $\rho_1(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Elektron in dem Volumenelement  $d\mathbf{r}$  zu finden. Weiterhin ist die Ein-Elektronendichte leichter vorstellbar, da sie nur drei Dimensionen hat.

Durch diese Reduktion der Dimensionalität können Methoden entwickelt werden, die effizienter in der Rechenzeit sind, insbesondere die Dichte-Funktional-Theorie.

### 2.1.3 Die Zwei-Elektronendichte $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$

Will man jedoch die Korrelation der Elektronen untersuchen, legt die Betrachtung nur eines Elektrons, wie es bei  $\rho(\mathbf{r}_1)$  der Fall ist, die Vermutung nahe, dass zu viele Informationen verloren gehen. Hier scheint es natürlicher zu sein, Elektronenpaare zu betrachten, um die korrelierte Bewegung von  $n$  Elektronen in Termen von  $\frac{1}{2}n(n-1)$  Paaren zu erklären, als einfach die Wahrscheinlichkeit ein Elektron an einem Punkt im Raum zu finden. Dazu wird die letzte Integration in Glg. (2.1) ausgelassen und so die Zwei-Elektronendichte erhalten

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{n(n-1)}{2} \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_n \quad (2.2)$$

$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$  lässt sich als die Wahrscheinlichkeit interpretieren, ein Elektron in dem Volumenelement  $d\mathbf{r}_1$  und ein anderes in  $d\mathbf{r}_2$  zu finden. Diese sechsdimensionale Quantität ist nicht so leicht vorstellbar wie die Ein-Elektronendichte, jedoch noch immer leichter fassbar als die Wellenfunktion.

$\rho_1$  und  $\rho_2$  sind die Diagonalelemente der entsprechenden Dichtematrizen  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$ . Für die exakte Energie benötigt man nur  $\gamma_1$  und  $\rho_2$ , nicht  $\Psi$ .

### 2.1.4 Orts-Intracules

Das Orts-Intracule wurde weitgehend in der Literatur diskutiert. Es erschien in der Arbeit von Eddington [15] über die von ihm sogenannte fundamentale Theorie, die für die Vereinigung der Quantentheorie, Relativität und Gravitation gedacht war, wurde von Coulson und Neilson [16] in die Chemie eingeführt und von Coleman [17] verfochten. Thakkar und Mitarbeiter leiteten dann Elektron-Cusp-Bedingungen für  $P(u)$  ab [18] und betrachteten Intracules für Zwei-Elektronen-Ionen [19] und ein paar zweiatomige Moleküle [20]. Ein Vergleich von  $I(\mathbf{u})$ , abgeleitet von korrelierten und unkorrelierten Wellenfunktionen, durch [21–30] zeigt visuell und quantitativ die Effekte der Korrelation. Andere haben sich anstatt auf den Vergleich eher auf eine Analyse des entweder unkorrelierten oder korrelierten Intracules konzentriert, um die Qualität der Wellenfunktion abschätzen zu können und einen Einblick in die chemische Bindung zu bekommen [25, 27, 31–34]. Sarasola, Ugalde *et al.* [35–37] und Wang und Smith [38] präsentierten Formeln zur Berechnung der Intracules, ihrer Momente und Laplacians. Cioslowski und Liu entwickelten einen sehr effizienten Algorithmus, um  $I(\mathbf{u})$  zu berechnen, der er auch die effiziente Berechnung der Gradienten des Intracules erleichtert [39]. Lee und Gill zeigten dann, dass  $P(u)$  für HF Wellenfunktionen

und dessen Momente und Ableitungen auf einem ähnlichen Weg wie die Elektron-Abstoßungs-Integrale berechnet werden können [40]. Dadurch konnten sie Intracules für große Molekülsysteme berechnen. Weiterhin veröffentlichten Koga *et. al.* viele Daten bezüglich der Intracules und ihrer Momente, hauptsächlich für atomare Systeme [41–52].

Das Orts-Intracule berücksichtigt die Tatsache, dass man gewöhnlich, wenn man Paare von Elektronen betrachtet, nicht an ihrer absoluten Position, sondern viel mehr an ihrer relativen Position interessiert ist. Dieses Interesse basiert darauf, dass in dem elektronischen Hamiltonian der Zwei-Elektronen-Teil nur die relativen Positionen der Elektronen beinhaltet und dass in explizit korrelierten Wellenfunktionen die Zwei-Elektronen-Terme ebenfalls auf der relativen Position der beiden Elektronen basieren. Das Orts-Intracule gibt also die Wahrscheinlichkeit an, zwei Elektronen mit dem Abstand  $u$  zu finden. Es ist also eine eindimensionale Quantität, welche die Zwei-Elektronen-Information bewahrt.

$$P(u) = \frac{n(n-1)}{2} \langle \Psi | \delta(r_{12} - u) | \Psi \rangle = \int \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}_{12} - \mathbf{u}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\Omega_{\mathbf{u}} \quad (2.3)$$

wobei  $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ ,  $\Omega_{\mathbf{u}}$  ist der Winkelteil von  $\mathbf{u}$  und  $\delta(x)$  die Dirac-Delta-Funktion. Das Orts-Intracule ist der generierende Kernel für die Erwartungswerte von Funktionen von  $r_{12}$ , d.h.

$$\int_0^\infty f(u) P(u) du = \frac{n(n-1)}{2} \langle f(r_{12}) \rangle \quad (2.4)$$

Insbesondere die Momente des Orts-Intracules ergeben einige physikalisch signifikante Quantitäten.

$$\begin{aligned} \int_0^\infty u^{-1} P(u) du &= E_J + E_K \\ \int_0^\infty u^0 P(u) du &= \frac{n(n-1)}{2} \end{aligned} \quad (2.5)$$

wobei  $E_J$  und  $E_K$  die Coulomb- und Austauschenergien des Systems sind.

Hier ist das Orts-Intracule als sphärisch gemittelte Quantität definiert, in der Literatur finden sich jedoch, wie oben schon erwähnt, viele Arbeiten bzgl. des nicht-sphärisch gemittelten Orts-Intracules

$$I(\mathbf{u}) = \int \rho_2(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}_{12} - \mathbf{u}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.6)$$

welches die Wahrscheinlichkeit angibt, zwei Elektronen mit einem bestimmten Abstand und einer bestimmten Orientierung zu finden.

## 2.2 Impulsraum-Verteilungen

Alle bisher diskutierten Quantitäten (die Wellenfunktion, die Ein-Elektronen-Dichte und die Zwei-Elektronen-Dichten) sind Funktionen der Raumkoordinaten der Elektronen. Ebenso gut lässt sich die Quantenmechanik auch in Abhängigkeit vom Impuls der Teilchen formulieren und jede in den vorangegangenen Abschnitten diskutierte Verteilung hat ein Impuls- Raum-Analogon. Die Wellenfunktionen im Orts- und Impulsraum sind durch eine Fourier-Transformation miteinander verknüpft

$$\Phi(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{\frac{3n}{2}} \int \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \exp(i\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}_1 + \dots + i\mathbf{p}_n \cdot \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \quad (2.7)$$

$\mathbf{p}_i$  sind die Koordinaten der Elektronen im Impulsraum. Die Ein- und Zwei-Elektronen-Dichten können somit auf demselben Weg wie ihre Ortsraum-Analoga definiert werden

$$\begin{aligned} \pi(\mathbf{p}_1) &= n \int |\Phi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_n)|^2 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_n \\ \pi_2(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) &= \frac{n(n-1)}{2} \int |\Psi(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_n)|^2 d\mathbf{p}_3 \dots d\mathbf{p}_n \end{aligned} \quad (2.8)$$

wobei  $\pi(\mathbf{p})$  die Wahrscheinlichkeit angibt, ein Elektron mit dem Impuls  $\mathbf{p}$  zu finden, und  $\pi_2(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Elektron mit dem Impuls  $\mathbf{p}_1$  und ein anderes mit dem Impuls  $\mathbf{p}_2$  zu finden.

### 2.2.1 Impuls-Intracules

Das Impuls-Intracule hat weniger Aufmerksamkeit erlangt als das Orts-Intracule. Dennoch wurde es von einigen Autoren untersucht, angeführt von Banyard und Mitarbeitern im Zusammenhang mit Compton-Streuungs-Experimenten [53]. Danach haben sie die Effekte der Korrelation und das Coulomb-Loch im Impulsraum für kleine Atome in Grund- und angeregten Zuständen untersucht [54–61]. Den Effekt der Korrelation auf Impulsraum-Verteilungen von zweiatomigen Molekülen untersuchten Ugalde [62] und andere [24, 63]. Auch hier veröffentlichten Koga *et al.* genaue Werte der Intracules und ihrer Momente für korrelierte und unkorrelierte Wellenfunktionen [43, 44, 49–51, 64–73].

Das Impuls-Intracule ist gegeben als

$$M(v) = \frac{n(n-1)}{2} \langle \Phi | \delta(p_{12} - v) | \Phi \rangle = \int \pi_2(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \delta(\mathbf{p}_{12} - \mathbf{v}) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\Omega_{\mathbf{v}} \quad (2.9)$$

$\mathbf{p}_{12} = \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2$  und  $\Omega_{\mathbf{v}}$  ist der Winkelteil von  $\mathbf{v}$ , dem relativen Impuls der beiden Elektronen. Es gibt die Wahrscheinlichkeit an, zwei Elektronen mit einem gegebenen, relativen Impuls zu finden, und ist der generierende Kernel für Erwartungswerte von

Funktionen von  $p_{12}$

$$\int_0^\infty f(v)M(v)dv = \frac{n(n-1)}{2}\langle f(p_{12})\rangle \quad (2.10)$$

Auch hier ergeben insbesondere die Momente des Impuls-Intracules einige nützliche Quantitäten.

$$\begin{aligned} \int_0^\infty v^2 M(v)dv &= 2(n-1)E_T^{rel} \\ \int_0^\infty v^0 M(v)dv &= \frac{n(n-1)}{2} \end{aligned} \quad (2.11)$$

wobei  $E_T^{rel}$  die Komponente der relativen Bewegung der kinetische Energie des Systems ist.



# Kapitel 3

## Verteilungen im Phasenraum

### 3.1 Phasenraum-Wahrscheinlichkeits-Verteilungen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde auf Orts- und Impulswellenfunktionen und Dichten eingegangen und sie wurden benutzt, um Intracules in diesen beiden Räumen zu definieren. Beide Typen von Intracules beinhalten verschiedene Informationen, daher stellt sich die Frage, ob es möglich ist, eine Quantität zu definieren, die sowohl Informationen über den Ort als auch über den Impuls der Elektronen beinhaltet und durch Integration entweder das Orts- oder das Impuls-Intracule alleine ergibt.

Möchte man eine gemeinsame Orts- und Impulsverteilung untersuchen, muss man zunächst eine Phasen-Raum-Wellenfunktion definieren. Dies ist aufgrund der Heisenbergschen-Unschärferelation nicht möglich. Danach können Ort und Impuls eines Elektrons nicht gleichzeitig angegeben werden. Es ist jedoch möglich, eine Verteilung zu definieren, die viele Eigenschaften besitzt, die man von einer Phasen-Raum-Wellenfunktion erwarten würde. Zum Beispiel würde sie die korrekten Eigenwerte bezüglich jeglicher Orts- und Impulsoperatoren liefern und durch jeweilige Integration können die Orts- und Impuls-Wahrscheinlichkeits-Verteilungen erhalten werden. Weiterhin sollte es, angewendet auf die klassische Mechanik, die exakte Phasen-Raum-Verteilung sein. Es gibt eine große Zahl solcher Verteilungen, die bekannteste ist jedoch die Wigner-Verteilung, die Wigner 1932 für die Anwendung auf ein Problem in der statistischen Mechanik formuliert hat [75]

$$W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n) = \frac{1}{\pi^{3n}} \int \Psi(\mathbf{r}_1 + \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{r}_n + \mathbf{q}_n; \sigma_1, \dots, \sigma_n) \times \Psi^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{r}_n - \mathbf{q}_n; \sigma_1, \dots, \sigma_n) e^{-2i(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{q}_1 + \dots + \mathbf{p}_n \cdot \mathbf{q}_n)} \times d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_n d\sigma_1 \dots d\sigma_n \quad (3.1)$$

Dieser Ausdruck kann als „halbe“ Fourier-Transformation betrachtet werden, denn anstatt, wie bei einer normalen Fourier-Transformation, eine Ortsraum-Funktion in eine Impulsraum-Funktion zu überführen, erhält man hier eine Funktion, die sich über

beide Räume erstreckt. Springborg und Dahl haben Wigner-Verteilungen für atomare und kleine molekulare Systeme (H, He, Be, Ne, Ar, Zn und LiH) untersucht [76–78]. Diese zeigen, dass die Wigner-Verteilungen typischerweise kompliziert mit sowohl positiven als auch negativen Regionen sind. Da die Wigner-Verteilung nicht überall positiv ist, wird sie oft als „Quasi-Wahrscheinlichkeits“-Verteilungs-Funktion bezeichnet. Dies bedeutet jedoch keine Einschränkung bezüglich ihrer Zweckmäßigkeit, denn, wie oben bereits erwähnt, hat sie viele der Eigenschaften, die man von einer wahren Phasenraum-Verteilung erwarten würde.

Betrachtet man die Wigner-Verteilung als Ausgangspunkt, lässt sich ebenso wie im Orts- und Impulsraum vorgehen. Zunächst definiert man die reduzierte Wigner-Dichte [76, 79]

$$W_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{r}_k, \mathbf{p}_k) = \int W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n) d\mathbf{r}_{k+1} \dots d\mathbf{r}_n d\mathbf{p}_{k+1} \dots d\mathbf{p}_n \quad (3.2)$$

Reduziert man diese Funktion weiter auf eine Funktion von  $r$ ,  $p$  und den Winkel zwischen  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{p}$ , dann kann die Funktion an verschiedenen Winkeln visualisiert werden. Dabei erhält man große positive Regionen in der Nähe des Ursprungs und gedämpfte Oszillationen, wenn  $r$  und  $p$  ansteigen.

Die in der vorliegenden Arbeit betrachtete Verteilung ist die reduzierte Wigner-Funktion zweiter Ordnung, die in Ausdrücken der reduzierten Dichtematrix 2. Ordnung geschrieben werden kann

$$W_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) = \frac{1}{\pi^6} \int \rho_2(\mathbf{r}_1 + \mathbf{q}_1, \mathbf{r}_1 - \mathbf{q}_1, \mathbf{r}_2 + \mathbf{q}_2, \mathbf{r}_2 - \mathbf{q}_2) \cdot e^{-2i(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{q}_1 + \mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{q}_2)} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \quad (3.3)$$

### 3.2 Das Wigner-Intracule

Die Zwei-Elektron-Phasen-Raum-Verteilung ermöglicht nun die Definition eines Phasenraum-Intracules. Besley et al. [80] definierten das Wigner-Intracule folgendermaßen

$$W(u, v) = \int W_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) \delta(\mathbf{r}_{12} - \mathbf{u}) \delta(\mathbf{p}_{12} - \mathbf{v}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\Omega_u d\Omega_v \quad (3.4)$$

Wie seine Ausgangsverteilung ist das Wigner-Intracule nicht überall positiv und kann daher nicht streng als Wahrscheinlichkeit interpretiert werden. Stattdessen gibt diese Funktion die „Quasi-Wahrscheinlichkeit“ an, zwei Elektronen im relativen Abstand  $u$  und mit dem relativen Impuls  $v$  zu finden. Obwohl das Wigner-Intracule daher nicht eine strikte gemeinsame Wahrscheinlichkeitsverteilung für  $u$  und  $v$  ist, ergibt es, entsprechend integriert, das Orts- und Impuls-Intracule, d.h.:

$$P(u) = \int W(u, v) dv \quad (3.5)$$

$$M(v) = \int W(u, v) du \quad (3.6)$$



Es kann so auch dazu benutzt werden, die  $u^n$  und  $v^n$  Momente des Orts- und Impuls-Intracules zu erhalten. Weiterhin ist es der generierende Kernel für Erwartungswerte von Funktionen von  $(r_{12}, p_{12})$

$$\int_0^\infty f(u, v)W(u, v)dv = \frac{n(n-1)}{2} \langle f(r_{12}, p_{12}) \rangle \quad (3.7)$$



# Kapitel 4

## Hartree-Fock-Intracules

Bisher wurde auf Intracules eingegangen, die von beliebigen Wellenfunktionen abgeleitet wurden. Im folgenden Kapitel wird nun auf die Intracules eingegangen, die innerhalb dieser Arbeit im Vordergrund standen. Diese basieren auf der Hartree-Fock-Wellenfunktion. Die Hartree-Fock-Zweielektronen-Energie lässt sich schreiben als

$$E_J + E_K = \frac{1}{2} \left( \sum_a^n \sum_b^n (\psi_a \psi_a | \psi_b \psi_b) - \sum_a^{n^\alpha} \sum_b^{n^\alpha} (\psi_a^\alpha \psi_b^\alpha | \psi_b^\alpha \psi_a^\alpha) - \sum_a^{n^\beta} \sum_b^{n^\beta} (\psi_a^\beta \psi_b^\beta | \psi_b^\beta \psi_a^\beta) \right) \quad (4.1)$$

$\psi_i^\sigma$  sind die MOs vom Spin  $\sigma$ ,  $n^\sigma$  ist die Anzahl der Elektronen vom Spin  $\sigma$ ,  $n$  ist die gesamte Anzahl an Elektronen und  $(\psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l)$  sind die Elektronenabstoßungsintegrale. Das Hartree-Fock-Intracule lässt sich auf analoge Weise definieren

$$Z(u, v) = \frac{1}{2} \left( \sum_a^n \sum_b^n (\psi_a \psi_a \psi_b \psi_b)_Z - \sum_a^{n^\alpha} \sum_b^{n^\alpha} (\psi_a^\alpha \psi_b^\alpha \psi_b^\alpha \psi_a^\alpha)_Z - \sum_a^{n^\beta} \sum_b^{n^\beta} (\psi_a^\beta \psi_b^\beta \psi_b^\beta \psi_a^\beta)_Z \right) \quad (4.2)$$

wobei  $Z$  das betrachtete Intracule und  $(\psi_i \psi_j \psi_k \psi_l)_Z$  das zugehörige MO Integral ist. Wie gewohnt werden die MOs in einer Basis von AOs entwickelt

$$\psi_a(\mathbf{r}) = \sum_\mu C_{\mu a} \phi_\mu(\mathbf{r}) \quad (4.3)$$

Im Folgenden werden insbesondere das Orts- und das Wigner-Intracule näher betrachtet, da diese innerhalb der vorliegenden Arbeit genauer untersucht wurden (siehe Kapitel 6, 7 und 8).

### 4.1 Orts-Intracules

Das Orts-Intracule über atomare Basisfunktionen ist folgendermaßen gegeben

$$Z(u) = (\mu\nu\lambda\sigma)_P = \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r}) \phi_\lambda(\mathbf{r} + \mathbf{u}) \phi_\sigma(\mathbf{r} + \mathbf{u}) d\mathbf{r} d\Omega_{\mathbf{u}} \quad (4.4)$$

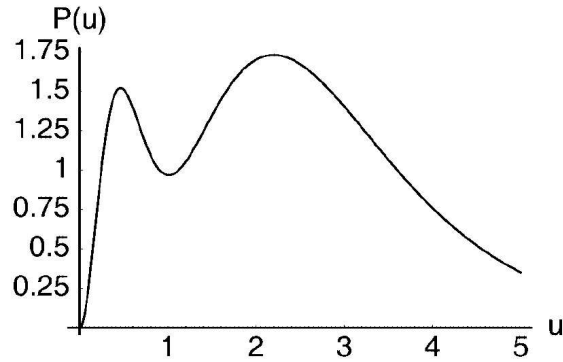


Abbildung 4.1: Orts-Intracule für das Be-Atom [a.u.].

Für vier Gauss-s-Orbitale kann dieses Orbital auf direktem Weg in geschlossener Form gelöst werden, Integrale mit höherem Drehmoment werden rekursiv generiert. Wie die üblichen Elektronenabstoßungs-Integrale weisen die Orts-Intracules auch eine achtfache Symmetrie auf

$$\begin{aligned} (\mu\nu\lambda\sigma)_P &= (\mu\nu\sigma\lambda)_P = (\nu\mu\lambda\sigma)_P = (\nu\mu\sigma\lambda)_P \\ &= (\lambda\sigma\mu\nu)_P = (\lambda\sigma\nu\mu)_P = (\sigma\lambda\mu\nu)_P = (\sigma\lambda\nu\mu)_P \end{aligned} \quad (4.5)$$

### 4.1.1 Das Be-Intracule

Als Beispiel ist in Abb. 4.1 das Orts-Intracule für das Be-Atom im Grundzustand dargestellt. Der innere Peak wird von dem 1s/1s-Paar hervorgerufen und der äußere von einer Kombination des 1s/2s und des 2s/2s-Paares.

### 4.1.2 Implementierung

Zu Beginn des Kapitels wurde gezeigt, dass das Hartree-Fock-Orts-Intracule  $P(u)$  in einen Coulomb- und einen Austausch-Teil zerlegt werden kann.

$$P(u) = J(u) + K(u) \quad (4.6)$$

$J(u)$  und  $K(u)$  können als Integrale über den Zwei-Elektronen-Operator [19]

$$\frac{f_u(r_{12})}{r_{12}} = \delta(u - r_{12}), \quad u > 0 \quad (4.7)$$

( $r_{12} = |r_1 - r_2|$ ) geschrieben werden, was zur Berechnung der Orts-Intracules ausgenutzt wird [40]. Folglich können die Intracules aus den Zwei-Elektronen-Integralen

$$(\mathbf{ab}|\mathbf{cd})_u = \int \int \phi_a(\mathbf{r}_1)\phi_b(\mathbf{r}_1)\frac{f_u(r_{12})}{r_{12}}\phi_c(\mathbf{r}_2)\phi_d(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2 \quad (4.8)$$

wobei  $\phi_a(\mathbf{r})$  ein kontrahiertes Gauss-Orbital ist, durch Kontraktion mit der Dichtematrix, analog zur Bildung der Coulomb- und Austauschenergien, entwickelt werden. Innerhalb der in dieser Arbeit erfolgten Implementation werden die Zwei-Elektronen-Integrale  $(\mathbf{ab}|\mathbf{cd})_u$  aus den fundamentalen Integralen  $[m]_u$  konstruiert. Im Folgenden wird die Bildung der  $[m]_u$  Integrale des radialen Intracule-Operators (4.7) beschrieben.

Für einen allgemeinen, multiplikativen Zwei-Elektronen-Operator eines skalaren Argumentes,  $f(r_{12})/r_{12}$ , können die [0] Integrale im realen Raum unter Verwendung des Ausdruckes [81]

$$[0] = U_P U_Q \frac{2\theta \exp(-T)}{\sqrt{\pi T}} \int_0^\infty f\left(\frac{s}{\theta}\right) \exp(-s^2) \sinh(2s\sqrt{T}) ds \quad (4.9)$$

berechnet werden.  $T$ ,  $\theta$ ,  $U_P$  und  $U_Q$  sind folgendermaßen gegeben:

$$\begin{aligned} U_P &= D_A D_B G_{AB} \left(\frac{\pi}{\zeta}\right)^2 \left[\frac{1}{2\zeta}\right]^{a+b} & \zeta &= \alpha + \beta \\ U_Q &= D_C D_D G_{CD} \left(\frac{\pi}{\eta}\right)^2 \left[\frac{1}{2\eta}\right]^{c+d} & \eta &= \gamma + \delta \\ G_{AB} &= \exp\left[\frac{-\alpha\beta}{\alpha+\beta}|A-B|^2\right] & G_{CD} &= \exp\left[\frac{-\gamma\delta}{\gamma+\delta}|C-D|^2\right] \\ 2T &= 2\theta^2 R^2 & R^2 &= R_x^2 + R_y^2 + R_z^2 & 2\theta^2 &= \frac{1}{\left[\frac{1}{2\zeta} + \frac{1}{2\eta}\right]} \end{aligned}$$

Durch Ableiten von [0] erhält man algebraische Formen für die [m] Integrale [82]

$$[m] = (-2)^m \theta^{2m} \left(\frac{\partial^m [0]}{\partial T^m}\right)_\theta$$

Für die Integrale über den radialen Intracule-Operator (4.7) erhält man

$$[0]_u = U_P U_Q \frac{2u\theta^2 \exp(-T)}{\sqrt{\pi T}} \exp(-u^2\theta^2) \sinh(2u\theta\sqrt{T}), \quad u > 0 \quad (4.10)$$

Die fundamentalen Integrale  $[m]_u$  höherer Ordnung lassen sich kompakter in Termen der Funktionen  $q_n(x)$  schreiben

$$q_n(x) = \frac{\exp(-x)}{x^n} i_n(x) \quad (4.11)$$

$i_n(x)$  sind dabei die modifizierten, sphärischen Besselfunktionen der ersten Art [83]

$$i_n(x) = x^n \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx}\right)^n \frac{\sinh(x)}{x} \quad (4.12)$$

Die Funktionen  $q_n(x)$  sind sowohl für kleine als auch für große  $x$  und fallen monoton vom Ursprung aus ab. Die Funktionen haben die Grenzen

$$\lim_{x \rightarrow 0} q_n(x) = \frac{1}{(2n+1)!!} \quad (4.13)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} q_n(x) = 0 \quad (4.14)$$

Unter Verwendung von  $q_n(x)$  erhält man für  $u > 0$  schließlich

$$[m]_u = U_P U_Q \frac{2u^2 \theta (2\theta^2)^{m+1}}{\sqrt{\pi}} \exp[-(u\theta - \sqrt{T})^2] \sum_{k=0}^m \binom{m}{k} (-2)^k (u\theta)^{2k} q_k(2u\theta\sqrt{T}) \quad (4.15)$$

## 4.2 Impuls-Intracules

Die Impuls-Integrale über atomare Basisfunktionen sind folgendermaßen gegeben

$$(\mu\nu\lambda\sigma)_M = \frac{v^2}{2\pi^2} \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r} + \mathbf{q}) \phi_\lambda(\mathbf{u} + \mathbf{q}) \phi_\sigma(\mathbf{u}) j_0(qv) d\mathbf{r} d\mathbf{q} d\mathbf{u} \quad (4.16)$$

$j_0(z)$  ist die Besselfunktion 2. Ordnung. Für vier Gauss-s-Orbitale kann dieses Orbital auf direktem Weg in geschlossener Form gelöst werden, Integrale mit höherem Drehmoment werden rekursiv generiert. Im Gegensatz zu den Orts-Intracules haben die Impuls-Intracules nur eine vierfache Symmetrie

$$\begin{aligned} (\mu\nu\lambda\sigma)_M &= (\mu\nu\sigma\lambda)_M = (\nu\mu\lambda\sigma)_M = (\nu\mu\sigma\lambda)_M \\ (\lambda\sigma\mu\nu)_M &= (\lambda\sigma\nu\mu)_M = (\sigma\lambda\mu\nu)_M = (\sigma\lambda\nu\mu)_M \end{aligned} \quad (4.17)$$

Dies bedeutet, dass die Berechnung des Impuls-Intracules ungefähr doppelt so lange dauert wie die Berechnung des Orts-Intracules.

### 4.2.1 Das Be-Intracule

Als Beispiel ist in Abb. 4.2 das Impuls-Intracule für das Be-Atom im Grundzustand dargestellt. Der innere Peak wird von dem 2s/2s-Paar hervorgerufen und der äußere von einer Kombination des 1s/1s und des 1s/2s-Paares.

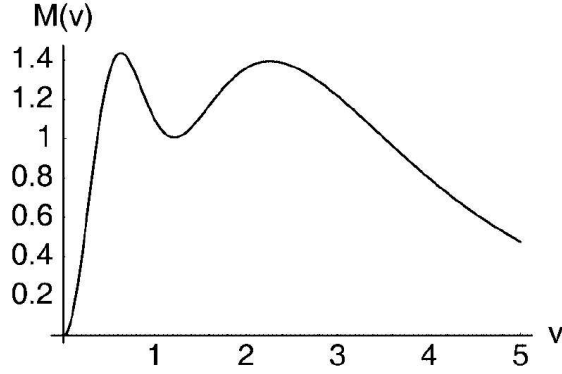


Abbildung 4.2: Impuls-Intracule für das Be-Atom [a.u.].

### 4.3 Wigner-Intracules

Wie in Abschnitt 3.2 gezeigt, ist das Wigner-Intracule folgendermaßen gegeben

$$\begin{aligned}
 W(u, v) &= \int W_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) \delta(\mathbf{r}_{12} - \mathbf{u}) \delta(\mathbf{p}_{12} - \mathbf{v}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\Omega_u d\Omega_v \quad (4.18) \\
 &= \frac{1}{\pi^6} \int \rho_2(\mathbf{r}_1 + \mathbf{q}_1, \mathbf{r}_1 - \mathbf{q}_1, \mathbf{r}_2 + \mathbf{q}_2, \mathbf{r}_2 - \mathbf{q}_2) e^{-2i(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{q}_1 + \mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{q}_2)} \\
 &\quad \times \delta(\mathbf{r}_{12} - \mathbf{u}) \delta(\mathbf{p}_{12} - \mathbf{v}) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\Omega_u d\Omega_v.
 \end{aligned}$$

Durch Einsetzen des Integrals

$$\begin{aligned}
 &\int e^{-2i(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{q}_1 + \mathbf{p}_2 \cdot \mathbf{q}_2)} \delta(\mathbf{p}_{12} - \mathbf{v}) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\Omega_v \quad (4.19) \\
 &= \left( \int e^{-2i\mathbf{p}_1 \cdot (\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2)} d\mathbf{p}_1 \right) \left( \int e^{-2i\mathbf{v} \cdot \mathbf{q}_2} d\Omega_v \right) \\
 &= 4\pi^4 v^2 j_0(2q_1 v) \delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2)
 \end{aligned}$$

in Glg. (4.19) erhält man für das Wigner-Intracule

$$W(u, v) = \frac{v^2}{2\pi^2} \int \rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{q}, \mathbf{r} + \mathbf{q} + \mathbf{u}, \mathbf{r} + \mathbf{u}) j_0(qv) d\mathbf{r} d\mathbf{q} d\Omega_u \quad (4.20)$$

Das Wigner-Integral für vier atomare Basisfunktionen ist gegeben durch

$$(\mu\nu\lambda\sigma)_W = \frac{v^2}{2\pi^2} \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu^*(\mathbf{r} + \mathbf{q}) \phi_\lambda(\mathbf{r} + \mathbf{q} + \mathbf{u}) \phi_\sigma(\mathbf{r} + \mathbf{u}) j_0(qv) d\mathbf{r} d\mathbf{q} d\Omega_u \quad (4.21)$$

Im Falle von 4 nicht normierten s-Funktionen an den Zentren **A**, **B**, **C** und **D** mit den Exponenten  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  erhält man [88]

$$\begin{aligned}
 [ssss]_W &= \frac{v^2}{2\pi^2} \int \int \int \exp \left( -\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{A}|^2 - \beta|\mathbf{r} + \mathbf{q} - \mathbf{A}|^2 \right. \\
 &\quad \left. - \gamma|\mathbf{r} + \mathbf{q} + \mathbf{u} - \mathbf{C}|^2 - \delta|\mathbf{r} + \mathbf{u} - \mathbf{D}|^2 \right) j_0(qv) d\mathbf{r} d\mathbf{q} d\Omega_u \quad (4.22)
 \end{aligned}$$

Einsetzen von

$$\lambda^2 = \frac{\alpha\delta}{\alpha+\delta} + \frac{\beta\gamma}{\beta+\gamma} \quad (4.23)$$

$$\mu^2 = \frac{1}{4} \left( \frac{1}{\alpha+\delta} + \frac{1}{\beta+\gamma} \right) \quad (4.24)$$

$$\eta = \frac{\alpha}{\alpha+\delta} - \frac{\beta}{\beta+\gamma} \quad (4.25)$$

$$\mathbf{P} = \frac{2\alpha\delta}{\alpha+\delta}(\mathbf{A}-\mathbf{D}) + \frac{2\beta\gamma}{\beta+\gamma}(\mathbf{B}-\mathbf{C}) \quad (4.26)$$

$$\mathbf{Q} = \frac{\alpha\mathbf{A} + \delta\mathbf{D}}{\alpha+\delta} - \frac{\beta\mathbf{B} + \gamma\mathbf{C}}{\beta+\gamma} \quad (4.27)$$

$$R = \frac{\alpha\delta}{\alpha+\delta}|\mathbf{A}-\mathbf{D}|^2 + \frac{\beta\gamma}{\beta+\gamma}|\mathbf{B}-\mathbf{C}|^2 \quad (4.28)$$

$$\mathbf{V} = \frac{(\alpha+\delta)\mathbf{u} + (\beta+\gamma)\mathbf{q} - (\alpha\mathbf{A} + \beta\mathbf{B} + \gamma\mathbf{C} + \delta\mathbf{D})}{\alpha + \beta + \gamma + \delta} \quad (4.29)$$

führt zu

$$[ssss]_W = \frac{v^2 e^{-(R+\lambda^2 u^2)}}{2\pi^2} \int e^{-\mathbf{P}\cdot\mathbf{u}} \quad (4.30)$$

$$\times \exp\left(-\frac{|\mathbf{q} - (\mathbf{Q} + \eta\mathbf{u})|^2}{4\mu^2} - (\alpha + \beta + \gamma + \delta)|\mathbf{r} + \mathbf{V}|^2\right) j_0(qv) d\mathbf{r} d\mathbf{q} d\Omega_{\mathbf{u}}$$

Die Integration über  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{q}$  ergibt [88]

$$[ssss]_W = \frac{\pi v^2 e^{-(R+\lambda^2 u^2 + \mu^2 v^2)}}{2(\alpha + \delta)^{3/2} (\beta + \gamma)^{3/2}} \int e^{-\mathbf{P}\cdot\mathbf{u}} j_0(|\mathbf{Q} + \eta\mathbf{u}|v) d\Omega_{\mathbf{u}} \quad (4.31)$$

Diese Integrale können mit Hilfe der Quadratur berechnet werden, worauf im folgenden Kapitel eingegangen wird.

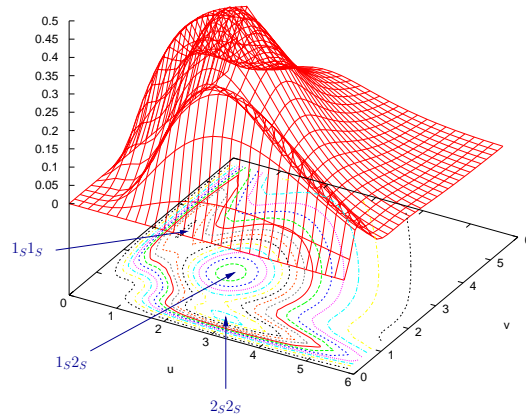
Wigner-Integrale haben, ebenso wie die Impulsintegrale, nur eine vierfache Symmetrie

$$\begin{aligned} (\mu\nu\lambda\sigma)_W &= (\mu\nu\sigma\lambda)_W = (\nu\mu\lambda\sigma)_W = (\nu\mu\sigma\lambda)_W \\ (\lambda\sigma\mu\nu)_W &= (\lambda\sigma\nu\mu)_W = (\sigma\lambda\mu\nu)_W = (\sigma\lambda\nu\mu)_W \end{aligned} \quad (4.32)$$

### 4.3.1 Das Be-Intracule

Als Beispiel ist in Abb. 4.3 das Wigner-Intracule für das Be-Atom im Grundzustand dargestellt. Hier sind sowohl das kleinere 1s-Orbital als auch das größere 2s-Orbital jeweils doppelt besetzt. Angenommen zwei dieser Elektronen werden betrachtet: Befinden sich beide im 1s-Orbital, werden sie relativ nahe beieinander sein und sich schnell





**Abbildung 4.3:** Wigner-Intracule für das Be-Atom [a.u.].

bewegen, was den Peak bei kleinem  $u$  und großem  $v$  ergibt. Wenn beide im 2s-Orbital sind, sind sie weiter voneinander entfernt und bewegen sich relativ langsam, was den Peak bei großem  $u$  und kleinem  $v$  ergibt. Ist ein Elektron im 1s-Orbital und das andere im 2s-Orbital, erhält man mittlere  $u$ - und  $v$ -Werte, was den Peak bei  $(u, v) \approx (2, 2)$  ergibt.

### 4.3.2 Implementierung

Im Folgenden wird auf die Implementierung der in Glg. 4.31 übrig gebliebenen Integration über den Winkel eingegangen.

Um ein Integral der Form

$$I = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta f(\theta, \phi) \sin\theta \quad (4.33)$$

wobei  $\theta$  der Polar- und  $\pi$  der Scheitelwinkel in Kugelkoordinaten ist, zu entwickeln, wird eine Winkel-Quadratur-Regel benutzt. Auf ähnliche Weise wie die eindimensionale Gauss-Quadratur, die durch den höchsten Grad eines bestimmten orthogonalen Polynoms, welches exakt integriert werden kann, charakterisiert ist, ist die Winkel-Quadratur durch den höchsten Grad  $L$  der Kugelflächenfunktion  $Y_l^m(\theta, \psi)$  charakterisiert. Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurde das Lebedev-Gitter [84–86] zur Berechnung der Wigner Integrale implementiert. Die Lebedev-Gitter, die von der Gauss-Quadratur-Regel unter Benutzung von Legendre-Polynomen abgeleitet wurden, wurden speziell für diesen Quadratur-Typ, unter Verwendung der oktaedrischen Gruppe, entwickelt. Sie wurden bis zu einem Grad von  $L=125$  (5294 Punkte) berechnet. Der

Vorteil der Lebedev-Quadratur ist, dass sie, bei gleicher Genauigkeit, näherungsweise nur zwei Drittel so viele Punkte benötigt wie die Gauss-Legendre-Quadratur.

Obwohl die Quadratur meist eine sehr praktische und einfache Methode zur Berechnung schwieriger Integrale ist, hat sie jedoch zwei wesentliche Nachteile.

Dies ist zum einen die Genauigkeit. In Tabelle 4.1 ist gezeigt, wie vier  $(u, v)$  Punkte des HF/6-311G-Intracules für Ethan mit zunehmender Gitter-Größe konvergieren.

**Tabelle 4.1:** Konvergenz an vier Punkten des HF/6-311G-Intracules für Ethan mit zunehmender Lebedev-Gitter-Größe [88].

Grid	W(1,1)	W(1,4)	W(4,1)	W(4,4)
6	1.428210792	2.315903870	12.050144049	3.330809610
74	1.415070359	2.644503481	7.940815642	2.024274600
194	1.415070336	2.264503426	7.952388673	1.847231337
302	1.415070336	2.264503426	7.951761663	1.839467059
590	1.415070336	2.264503426	7.952573144	1.849946553
974	1.415070336	2.264503426	7.952532473	1.849439804
1454	1.415070336	2.264503426	7.952521929	1.849294392
2030	1.415070336	2.264503426	7.952529619	1.849395320
5294	1.415070336	2.264503426	7.952527680	1.849370626
Exact	1.415070336	2.264503426	7.952527682	1.849370666

An den Punkten (1,1) und (1,4) ist unter Verwendung des 194-Punkte-Gitters eine Konvergenz auf 10 signifikante Stellen erreicht. An den Punkten (4,1) und (4,4) erreicht man jedoch nur eine Genauigkeit von neun bzw. acht signifikanten Stellen. Die Ursache hierfür kann auf die steigenden Werte für  $u$  zurückgeführt werden. Der Term  $e^{\mathbf{P}\cdot\mathbf{u}} = e^{P u \cos\theta}$  ist nicht einfach durch Kugelflächenfunktionen von kleinem Grad darstellbar, wenn  $P$  und/oder  $u$  gross wird. Dies bedeutet, dass große Gitter erforderlich sind, um akurate Ergebnisse zu erhalten.

Ein weiterer Nachteil der Quadratur ist die Effizienz. Der Integrand muss an jedem Punkt des Gitters entwickelt werden. Im einfachsten Fall, einem [ssss]-Integral, verlangt dies die Entwicklung von mehreren trigonometrischen Funktionen wie der Exponential- und der Wurzelfunktion, mehreren arithmetischen Operationen und, die rechenintensivste, die sphärische Besselfunktion. Werden Ergebnisse mit hoher Genauigkeit verlangt, wird die Zeit zur Entwicklung des Wigner-Intracules bei Verwendung großer Grids und Basissätze unverhältnismäßig groß. Innerhalb dieser Arbeit

---

wurde das 302 Punkte Gitter verwendet. Die Fehler im resultierenden Wigner-Intracule sind bei graphischer Darstellung nicht sichtbar, eine numerische Analyse sollte jedoch mit dem hier erläuterten Hintergrund behandelt werden.



# Kapitel 5

## Das Hartree-Fock-Wigner-Modell

### 5.1 Einführung

Das Hartree-Fock Selbst-Konsistentes-Feld (SCF)-Verfahren bildet den Grundstein der meisten quantenchemischen Berechnungen [4]. Dieses Modell unabhängiger Teilchen ist die erste Näherung zur Lösung der Schrödinger-Gleichung und bildet die Grundlage für differenziertere Behandlungen. Auch das im Folgenden eingeführte Hartree-Fock-Wigner-Modell nutzt dieses Verfahren als Ausgangspunkt.

### 5.2 Hartree-Fock-Wigner-Modell

O'Neill et al. [87] haben angenommen, dass die Korrelationsenergie durch Gleichungen der folgenden Form

$$E_C = \int_0^\infty \int W_{HF}(u, v) G_{HF}(u, v) du dv \quad (5.1)$$

gegeben ist, wobei  $W_{HF}(u, v)$  das Wigner-Intracule abgeleitet von einer HF-Wellenfunktion und  $G_{HF}(u, v)$  ein Korrelationskernel ist. Entwickelt man die MOs innerhalb eines Basissatzes, ist die Korrelationsenergie gegeben durch

$$E_C = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} - P_{\mu\sigma}^\alpha P_{\nu\lambda}^\alpha - P_{\mu\sigma}^\beta P_{\nu\lambda}^\beta] (\mu\nu\lambda\sigma)_G \quad (5.2)$$

$P_{\mu\nu}^\alpha$  und  $P_{\mu\nu}^\beta$  sind Elemente der  $\alpha$  und  $\beta$  HF Dichtematrizen,  $P_{\mu\nu}$  ist ein Element der Gesamt-HF-Dichtematrix ( $P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^\alpha + P_{\mu\nu}^\beta$ ) und  $(\mu\nu\lambda\sigma)_G$  ist das 10-dimensionale Kor-

relationsintegral.

$$(\mu\nu\lambda\sigma)_G = \frac{1}{2\pi^2} \int \phi_\mu(\mathbf{r})\phi_\nu(\mathbf{r} + \mathbf{q})\phi_\lambda(\mathbf{r} + \mathbf{q} + \mathbf{u})\phi_\sigma(\mathbf{r} + \mathbf{u})v^2 j_0(qv)G(u, v) d\mathbf{r}d\mathbf{q}d\mathbf{u}dv \quad (5.3)$$

$\phi_i(\mathbf{r})$  ist eine Basisfunktion und  $j_0(x)$  ist die Besselfunktion 0. Ordnung.

Die HF-Energie ist gegeben durch

$$E_{HF} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} - P_{\mu\sigma}^\alpha P_{\nu\lambda}^\alpha - P_{\mu\sigma}^\beta P_{\nu\lambda}^\beta] (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (5.4)$$

$(\mu\nu|\lambda\sigma)$  sind die gewöhnlichen Coulomb-Integrale und  $h_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{T}_e + \hat{V}_{en} | \nu \rangle$ . Dieser Ausdruck lässt sich mit Glg. (5.2) kombinieren und ergibt so die Hartree-Fock-Wigner (HFW)-Energie

$$E_{HFW} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} [P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} - P_{\mu\sigma}^\alpha P_{\nu\lambda}^\alpha - P_{\mu\sigma}^\beta P_{\nu\lambda}^\beta] (\mu\nu\lambda\sigma)_{HFW} \quad (5.5)$$

wobei  $(\mu\nu\lambda\sigma)_{HFW} = (\mu\nu|\lambda\sigma) + (\mu\nu\lambda\sigma)_G$ .

### 5.3 Symmetriebetrachtung der HFW-Integrale

Natürlich lässt sich die Korrelation nicht ohne Preis in die HF-Methode einführen. Obwohl das Skalierungsverhalten von HFW und HF gleich ist, ist die Berechnung der HFW-Integrale wesentlich teurer. Die HFW-Integrale, die zur Berechnung der Impuls- und Wigner-Intracules benötigt werden, haben im Gegensatz zu den Ortsintegralen, die eine achtfache Symmetrie aufweisen, nur eine vierfache Symmetrie [88]

$$\begin{aligned} (\mu\nu\lambda\sigma)_G &= (\nu\mu\sigma\lambda)_G = (\sigma\lambda\nu\mu)_G = (\lambda\sigma\mu\nu)_G \\ (\mu\nu\sigma\lambda)_G &= (\nu\mu\lambda\sigma)_G = (\sigma\lambda\mu\nu)_G = (\lambda\sigma\nu\mu)_G \end{aligned} \quad (5.6)$$

Diese Reduktion in der Symmetrie bedeutet, dass darauf geachtet werden muss, dass alle verlangten HFW-Integrale ohne Berechnung von zusätzlichen Coulomb-Integralen berücksichtigt werden. Da es außerordentlich schwierig ist, diese Symmetrie in eine gewöhnliche Schleifenstruktur zu bringen, wurde sie innerhalb dieser Arbeit über einen Iterator (QuadIndex) implementiert. Dieser Teil des Codes ist in Abb 5.1 dargestellt:

Mit OrderedQuad wird dann eine Tabelle initialisiert (mit Hilfe des QuadSortInitializers), die alle möglichen  $<$  und  $=$  Beziehungen zwischen den einzelnen Indizes zur Herstellung der kanonischen Ordnung enthält. Anhand dieser Tabelle lässt sich zum einen die kanonische Ordnung jedes Index (ein Index besteht aus vier Indizes) und zum anderen auch wie oft ein Index vorkommt, die Vielfachheit, sehr schnell ermitteln (Zur Erläuterung der kanonischen Ordnung und der Vielfachheit siehe Abb 5.2). In

```

1  for ( QuadIndex<Index1> qidx1(idx1) ; qidx1.valid() ; ++qidx1 )
2  {
3      for ( QuadIndex<Index2> qidx2(*qidx1) ; qidx2.valid() ; ++qidx2 )
4      {
5          OrderedQuad<Index2> oqidx2(qidx2);
6          int _count = oqidx2.count();
7          if ( static_cast<QuadIndex<Index2> const &>(oqidx2)==qidx2 )
8              {
9              }
10     }
11 }

```

Zentrum (pink arrow to line 1)  
 Funktion am Zentrum (blue arrow to line 1)  
 Vielfachheit (red arrow to line 6)  
 macht kanonische Ordnung (green arrow to line 5)  
 selektiert jeweils kanonische = abcd Kombination (blue arrow to line 7)

**Abbildung 5.1:** Source-Code zur Symmetriberücksichtigung.

abcd	kanonisch
1234	1234
1235	1235
1243	1234
1253	1235
1244	1244

2x (red arrow pointing to the two '1234' entries)  
 Vielfachheit (red arrow pointing to the '1234' entries)

**Abbildung 5.2:** Kanonische Ordnung und Vielfachheit.

der if-Abfrage innerhalb des gezeigten Codeausschnittes wird nun geprüft, ob der Index bereits in der kanonischen Ordnung ist. D.h. die jeweils kanonische Kombination wird selektiert und die zugehörige Korrelationsenergie berechnet. Der implementierte Code für OrderedQuad und den QuadSortInitializer sind in den Abbildungen 5.3 und 5.4 dargestellt. Neben der oben beschriebenen Indexsymmetrie wurde festgestellt, dass auch eine Raumsymmetrie vorhanden ist, die bei der Implementierung ebenfalls berücksichtigt wurde. Diese kommt dadurch zustande, dass es durch die Verwendung von Lobes zu vielen gleichen Konstellationen (siehe Abb 5.5) kommt, die alle die gleichen Integralwerte besitzen. Dies wurde mit der in der C++ Standardlibrary vorhandenen Map realisiert. Als Key wurde hier ein Vektor gewählt, der wiederum 2 Vektoren enthält, zum einen den distanceVector, der alle Abstände zwischen den Lobes beinhaltet, und zum anderen einen exponentVector, in dem die Exponenten der vier Lobes stehen (siehe Abb 5.5). In Abbildung 5.6 wird ein Ausschnitt des Codes dargestellt. Hier wird zunächst geprüft, ob der Key nach allen aufgrund der Symmetrie erlaubten Permutationen des Distanz- und des Exponentenvektors in der Map enthalten ist. Wenn ja, wird der vorhandene Value der Map zur weiteren Berechnung verwendet, was in diesem Fall der Wert des Integrals ist. Wenn nicht, muss der Integralwert berechnet werden. Im zweiten Abschnitt wird ein Sonderfall berücksichtigt, der sich dadurch auszeichnet, dass beispielsweise zwei Lobes zusammenfallen und somit übereinstimmende Distanzmuster vorhanden sind (siehe Abb 5.7). In diesem Fall ist der

```

1  template <class _Index_>
2  class OrderedQuad : public QuadIndex<_Index_>
3  {
4  public:
5
6
7      OrderedQuad(QuadIndex<_Index_> const & quadIndex);
8
9      int count() const
10     { return _count; }
11
12
13 private:
14
15     static int getLess(QuadIndex<_Index_> const & quadIndex);
16     static int getEq(QuadIndex<_Index_> const & quadIndex);
17
18     int _count;
19 };

```

Abbildung 5.3: Source-Code für OrderedQuad.

```

1  class QuadSortInitializer
2  {
3  public:
4      QuadSortInitializer();
5      ~QuadSortInitializer();
6
7      template <class _Index_>
8      int getLess(QuadIndex<_Index_> const & quadIndex);
9      template <class _Index_>
10     int getEq(QuadIndex<_Index_> const & quadIndex);
11
12     static int table[2][2][2][2][2][2];
13     int mapping[64][64][4];
14     int countTab[64];
15 };

```

Abbildung 5.4: Source-Code für den QuadSortInitializer.

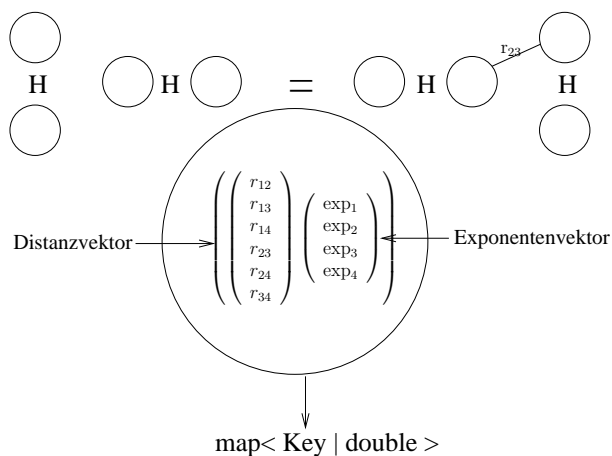


Abbildung 5.5: Darstellung der Raumsymmetrie und des zugehörigen Keys.



```

1  template <class Key, class Value, class FunctionObject, class Function>
2  Value ReadOnlyCache<Key, Value, FunctionObject, Function>::operator () (Key const & k)
3  {
4      typename CacheMap::const_iterator cacheMap_Iter;
5
6
7      // try permutations on coordinates and exponents first
8      for ( int i=0 ; i<4 ; ++i )
9      {
10         DistanceVector dv(k.distanceVector(), k.exponentVector());
11         dv.permutation(i);
12         cacheMap_Iter = cacheMap.find(dv);
13         if (cacheMap_Iter != cacheMap.end()) // cache entry found
14         {
15             return cacheMap_Iter -> second;
16         }
17     }
18
19     // check for coinciding distance patterns
20     for ( int i=1 ; i<4 ; ++i )
21     {
22         DistanceVector dv(k.distanceVector(), k.exponentVector());
23         DistanceVector dv2(dv);
24         dv2.permutation(i);
25         if ( dv.distanceVector()==dv2.distanceVector() )
26         {
27             dv.exponentVector = dv2.exponentVector;
28             cacheMap_Iter = cacheMap.find(dv);
29             if (cacheMap_Iter != cacheMap.end()) // cache entry found
30             {
31                 return cacheMap_Iter -> second;
32             }
33         }
34     }
35 }
36
37 //integral value has to be calculated
38 DistanceVector dv(k.distanceVector(), k.exponentVector());
39 Value v = _fo(_ff(k.idx0, k.idx1, k.idx2, k.idx3));
40 cacheMap.insert(typename CacheMap::value_type(dv, v));
41 return v;
42 return 0;
43 }

```

Abbildung 5.6: Source-Code für den ReadOnlyCache.

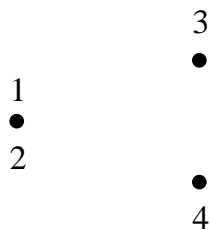


Abbildung 5.7: Spezialfall der Raumsymmetrie.

	# ints <sup>Ges</sup>	#ints <sup>Calc</sup>
H <sub>2</sub>	83376	24157
LiH	2806284	524641
He <sub>2</sub>	58927	16917

**Tabelle 5.1:** Performanceverbesserung durch den implementierten Cache.

Distanzvektor invariant gegenüber den angewendeten Permutationen, was bedeutet, dass auch die Exponenten vertauschbar sind. Nach erfolgter Vertauschung (unter Berücksichtigung der erlaubten Symmetrie) der Exponenten wird der Value aus der Map genommen, wenn der erhaltene Key vorhanden ist, ansonsten wird das Integral neu berechnet. Der letzte Abschnitt des gezeigten Codes bezieht sich auf den Fall, dass der Key noch nicht in der Map enthalten ist, d.h. das Integral wird berechnet und dann in die Map eingetragen.

Da durch dieses Verfahren verhindert wird, dass gleiche Integrale mehrfach berechnet werden, konnte eine erhebliche Performanceverbesserung erzielt werden. Dies ist in Tabelle 5.1 verdeutlicht, in der #ints<sup>Ges</sup> die Anzahl aller Integrale angibt und #ints<sup>Calc</sup> die Anzahl der Integrale, die aufgrund der beschriebenen Ausnutzung der Raumsymmetrie tatsächlich nur berechnet werden. D.h. man erhält eine um einen Faktor  $\approx 5$  verbesserte Performance.

## 5.4 Berechnung der $(\mu\nu\lambda\sigma)_G$ Integrale

Die Korrelationsintegrale  $(\mu\nu\lambda\sigma)_G$  wurden in Glg. (5.3) definiert. Offensichtlich hängt die Form dieser Integrale von der Wahl des Korrelationskerns ab. Im Folgenden wird auf die Näherung und Implementierung eingegangen, die zur Berechnung dieser Integrale verwendet wurde, wobei hier ausschließlich auf den Korrelationskern  $G(u, v) = c j_0(\zeta uv)$  eingegangen wird, der durch eine Linearkombination von Gaußfunktionen dargestellt wird. Wie schon in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, ist die Berechnung dieser Integrale wesentlich aufwendiger als für die meisten anderen Integrale in der Quantenchemie.

### 5.4.1 Approximation des Korrelationskerns $G(u, v) = c j_0(\zeta uv)$

Eine gängige Methode zur Entwicklung von schwierigen Integralen in der Quantenchemie ist, diese durch eine Summe von einfacheren Integralen anzunähern. Das bekannteste Beispiel hierfür ist die Näherung eines Slater-Orbitals durch eine Linearkombination von Gauss-Orbitalen, was zu einer wesentlichen Vereinfachung der Molekülintegrale führt. Diese Näherung soll auch hier angewendet werden, so dass die

Korrelationskernel durch eine Linearkombination von Gauss-Funktionen dargestellt werden. Ausgehend von Glg. (4.31) und  $G(u, v) = e^{-\zeta u^2 v^2}$  einfügend gibt [89]

$$[ssss]_G = \frac{\pi e^{-R}}{2(\alpha + \delta)^{3/2}(\beta + \gamma)^{3/2}} \int v^2 e^{-\lambda^2 u^2 - \mu^2 v^2 - \mathbf{P} \cdot \mathbf{u}} j_0(|\mathbf{Q} + \eta \mathbf{u}|v) e^{-\zeta u^2 v^2} dv d\mathbf{u} \quad (5.7)$$

Das Integral über  $v$  ist unkompliziert und einige Umformungen ergeben

$$[ssss]_G = \frac{\pi^{5/2} e^{-R}}{4(\alpha + \delta)^{3/2}(\beta + \gamma)^{3/2}} \quad (5.8)$$

$$x \int \frac{u^2}{(u^2 \zeta + \mu^2)^{3/2}} e^{-\lambda^2 u^2 - \frac{\rho^2 + \eta^2 u^2}{4(u^2 \zeta + \mu^2)} - |\mathbf{P} + \frac{2\eta \mathbf{Q}}{2(u^2 \zeta + \mu^2)}| u \cos \theta} \sin \theta d\theta du$$

Die Integration über  $\theta$  liefert das eindimensionale Integral [89]

$$[ssss]_G = \frac{\pi^{5/2} e^{-R}}{4(\alpha + \delta)^{3/2}(\beta + \gamma)^{3/2}} \quad (5.9)$$

$$x \int \frac{u^2}{(u^2 \zeta + \mu^2)^{3/2}} e^{-\lambda^2 u^2 - \frac{\rho^2 + \eta^2 u^2}{4(u^2 \zeta + \mu^2)}} i_0 \left( \left| \mathbf{P} + \frac{2\eta \mathbf{Q}}{2(u^2 \zeta + \mu^2)} \right| u \right) du$$

Dies ist eine allgemeingültige Formulierung, um jede Linearkombination von Gauss-Funktionen zu berechnen, zur Berechnung der Korrelationsintegrale wird jedoch eine Kombination benötigt, die eine gute Näherung für die Besselfunktion 0. Ordnung liefert

$$j_0(z) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \exp(-\alpha_i z^2) \quad (5.10)$$

Um die Koeffizienten  $c_i$  und Exponenten  $\alpha_i$  solch einer Entwicklung zu bestimmen, werden zunächst die Taylor-Reihen für die Besselfunktion und auch für die Gaussfunktion substituiert.

$$j_0(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{-z^2}{(2k+1)!} = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\alpha_i z)^2}{k!} \quad (5.11)$$

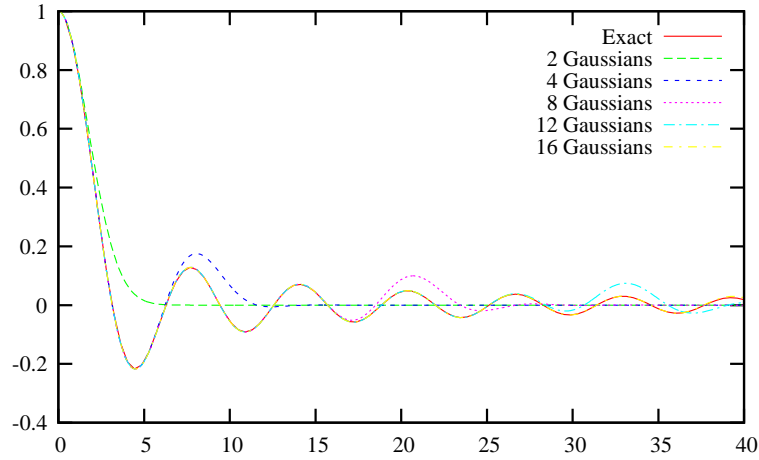
$$= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{i=1}^{\infty} c_i \frac{(-\alpha_i z)^2}{k!}$$

Die Entwicklung der Potenzen von  $z^2$  ergibt die Momentengleichung

$$\sum_{i=1}^{\infty} c_i \alpha_i^k = \frac{k!}{(2k+1)!} \quad (5.12)$$

Die Exponenten sind die Wurzeln der orthogonalen Polynome bei  $[0,1]$  mit der Gewichtsfunktion  $w(z)$

$$\sum_{i=1}^{\infty} c_i \alpha_i^k = \frac{k!}{(2k+1)!} \quad (5.13)$$



**Abbildung 5.8:** Darstellung der Bessel-Funktion mit 2-, 4-, 8- und 16 Gaussians.

Zur Bestimmung der Exponenten und Koeffizienten wurde die von Szego beschriebene Methode [90], die effizient Entwicklungen hoher Ordnungen produziert, benutzt. Diese Entwicklung basiert auf komplex-konjugierten Paaren von Exponenten und Koeffizienten. Abbildung (5.8) zeigt eine Auswahl dieser Entwicklungen.

Großer Nachteil ist, dass Entwicklungen hoher Ordnungen eine sehr hohe Genauigkeit verlangen, und über circa 20 Gaussians hinaus genügt double precision Genauigkeit nicht mehr aus und die Entwicklung wird ungenau. Dies hat im Wesentlichen zwei Gründe. Dies sind zum einen numerische, da man große Zahlen erhält, die subtrahiert werden, und zum anderen sind Gaussfunktionen für die Entwicklung der Besselfunktion nicht gut geeignet.

Im Folgenden wird auf verschiedene Implementierungen dieser Korrelationsintegrale

$$[ssss]_G = \frac{\pi^{5/2} e^{-R}}{4(\alpha + \delta)^{3/2} (\beta + \gamma)^{3/2}} \quad (5.14)$$

$$x \int \frac{u^2}{(u^2 \zeta + \mu^2)^{3/2}} \cdot \sum c_i e^{\alpha_i (-\lambda^2 u^2 - \frac{\rho^2 + \eta^2 u^2}{4(u^2 \zeta + \mu^2)})} i_0 \left( \left| \mathbf{P} + \frac{2\eta \mathbf{Q}}{2(u^2 \zeta + \mu^2)} \right| u \right) du$$

wobei  $c_i$  und  $\alpha_i$  über die oben beschriebene Methode bestimmt wurden, eingegangen.

## 5.4.2 Implementierung der Korrelationsintegrale

Die Entwicklung eines bestimmten Integrals

$$\int_a^b f(x) dx \quad (5.15)$$

mit formalen Methoden ist manchmal schwierig bzw. unmöglich, auch wenn  $f(x)$  von relativ einfacher analytischer Form ist. Für diese Fälle sind Näherungen notwendig.

Eine naheliegende Alternative ist, eine Funktion  $g(x)$  zu finden, die sowohl eine angemessene Näherung für  $f(x)$  als auch einfach zu integrieren ist. Glg. (5.15) kann so über

$$\int_a^b g(x) dx \quad (5.16)$$

bestimmt werden. Die Synthese einer neuen analytischen Funktion  $g(x)$ , die die Originalfunktion  $f(x)$  gut beschreibt und leicht integrierbar ist, hängt von mehreren Faktoren ab. Hierzu gehören die Kenntnis über die Funktion, den Ursprung und die Genauigkeit der (tabellierten) Funktionswerte, den Bestimmungszweck der genäherten Funktion  $g(x)$  und die verlangte Genauigkeit für die Näherung. Je mehr man über die Funktion  $f(x)$  weiß, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, eine geeignete Funktion  $g(x)$  zu finden.

Die gewöhnlichsten Näherungsfunktionen  $g(x)$  sind solche, die Linearkombinationen von einfachen Funktionen beinhalten, entwickelt aus einer Klasse von Funktionen  $g_i(x)$  der Form

$$g(x) = a_0 g_0(x) + a_1 g_1(x) + \cdots + a_n g_n(x) \quad (5.17)$$

Die am häufigsten auftretende Klasse von Funktionen sind die Monome  $x^i, i = 0, 1, \dots, n$ . Linearkombinationen aus Monomen führen zu Polynomen des Grades  $n, p_n(x)$ :

$$f(x) \doteq g(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \cdots + a_n x^n \quad (5.18)$$

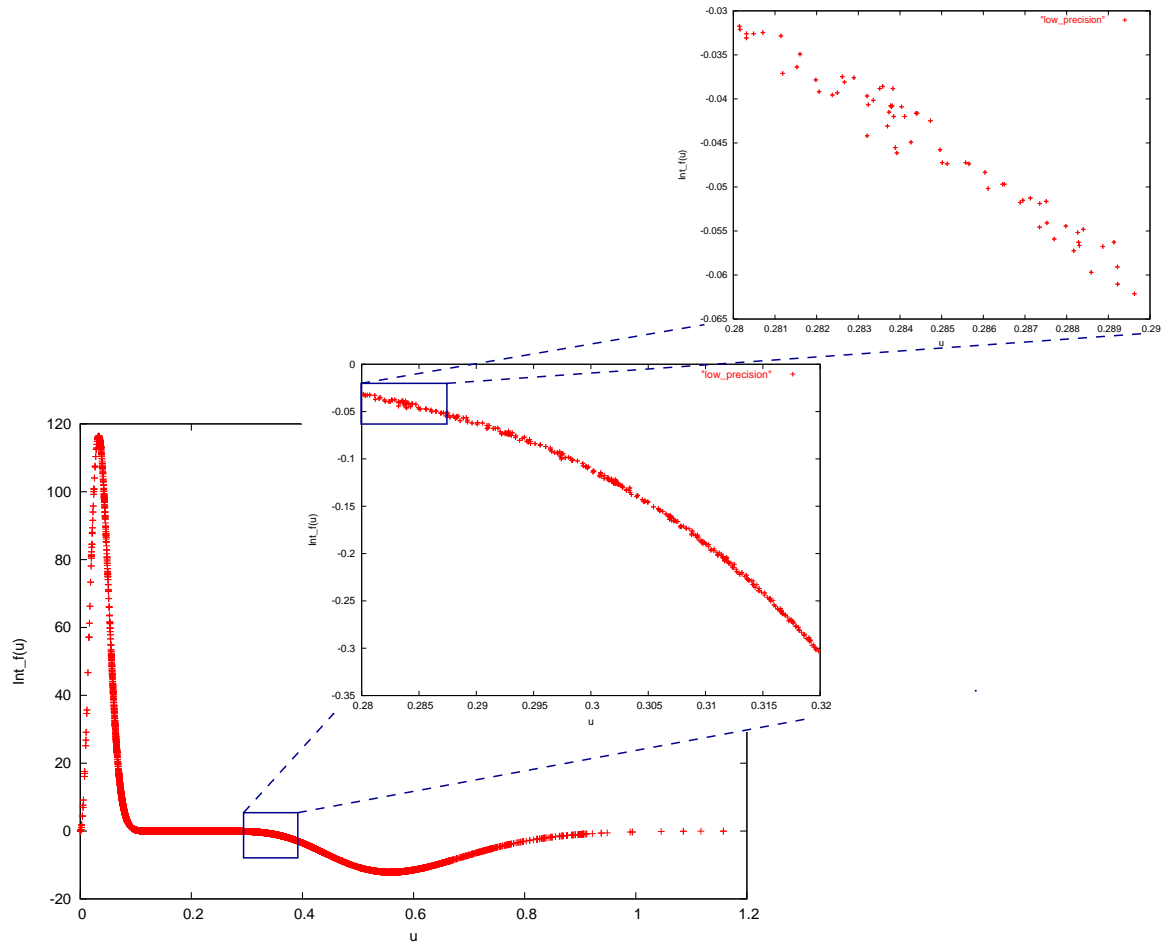
oder

$$g(x) = p_n(x) = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x^i = \sum_{i=0}^n a_i x^i \quad (5.19)$$

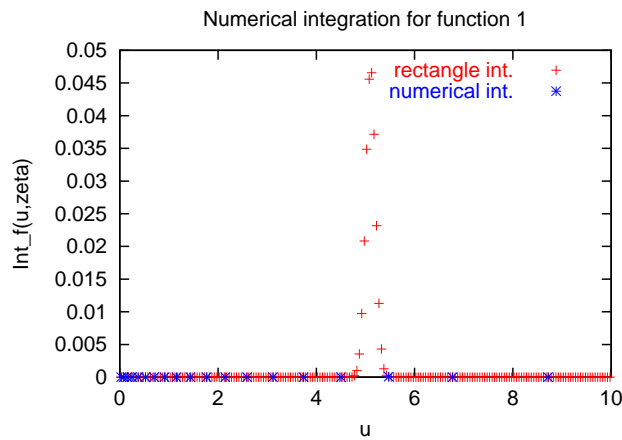
Die algebraischen Polynome  $p_n(x)$  sind bei weitem die wichtigsten und bekanntesten Näherungsfunktionen. Der Grund hierfür liegt darin, dass Polynome einfach zu entwickeln sind und ihre Summen, Produkte und Differenzen wiederum Polynome ergeben. Polynome können ohne größere Schwierigkeiten abgeleitet und integriert werden, wobei in beiden Fällen wiederum Polynome erhalten werden. Hinzu kommt, dass, wenn der Ursprung des Koordinatensystems verschoben wird oder wenn die Größenordnung der unabhängigen Variable geändert wird, die transformierten Polynome ebenfalls Polynome bleiben, d.h. wenn  $p_n(x)$  ein Polynom ist, so sind es  $p_n(x+a)$  und  $p_n(ax)$  auch.

Die gewöhnlich verwendeten Integrationsmethoden können in zwei Gruppen klassifiziert werden: Die Newton-Cotes-Formeln, die Funktionswerte an Punkten mit jeweils gleichem Abstand enthalten, und die Gauss-Quadratur-Formeln, die Punkte mit unregelmäßigen Abständen beinhalten, die durch gewisse Eigenschaften von orthogonalen Polynomen bestimmt werden.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit wurden die Integralroutinen von D. O'Neill und P.M.W. Gill verwendet. Diese verwenden numerische Integrationsmethoden. Bei der



**Abbildung 5.9:** Auftretendes Numerisches Rauschen bei der Berechnung einzelner Integrale.



**Abbildung 5.10:** Problem mit der Gauss-Hermite-Quadratur.

Berechnung einzelner Integrale fiel jedoch auf, dass ein starkes numerisches Rauschen vorhanden ist (siehe Abb 5.9), was zu sehr ungenauen Ergebnissen führte. Wie in Kapitel 5.4.1 schon erwähnt, wird hier eine sehr hohe Genauigkeit verlangt, um akzeptable Ergebnisse zu erzielen. Daher war der erste Schritt zur Verhinderung dieses Rauschens, Quadruple-Precision zu verwenden. Dies führte weiterhin zu erheblichen Fehlern, die nach sehr zeitintensiven Untersuchungen auf einen Bug im Compiler zurück geführt werden konnten. Aus diesem Grund wurden die Integralroutinen dann innerhalb dieser Arbeit in die Sprache C++ übersetzt, bei der es möglich ist, eine doubledouble-Precision zu verwenden. Dies führte jedoch zu erheblichen Performance-Einbußen. Ein nächster Test bestand darin, eine Integrationsroutine aus einer Library zu verwenden. Es wurde eine auf der Gauss-Hermite-Quadratur (siehe Abschnitt 5.4.2.1) basierende Routine ausgewählt (DQAGI [91]). Hierbei trat allerdings das Problem auf, dass die Routine die Funktion nur an in dem Bereich bei  $u=0$  -  $u=1$  präzise abtastet, jedoch nicht in dem Bereich, in dem die Funktion tatsächlich Funktionswerte ungleich null aufweist. Zur Verdeutlichung dieses Verhaltens der Routine wurde eine einfache Rechteck-Integration implementiert, die die Funktion in allen Bereichen mit dem gleichen Intervall abtastet, und ihr zum Vergleich gegenübergelegt. In Abb 5.10 wird das geschilderte Problem deutlich. Die einfache Rechteckintegration erfasst alle notwendigen Funktionswerte, die Integration aus der Standardlibrary jedoch nicht, da sie die Funktion im falschen Bereich abtastet. Um dieses Problem in den Griff zu bekommen, wurde eine grobe Abschätzung, wo das Maximum der zu integrierenden Funktion liegt, implementiert. Diese Abschätzung wurde folgendermaßen durchgeführt: Wie schon in Kapitel 4.3 gesehen, ist die zu integrierende Funktion

$$h = \frac{\sinh(x)}{x} \cdot e^y \cdot u^2 \quad (5.20)$$

wobei

$$x = |\vec{P}u + \eta\vec{Q} \cdot \frac{1}{2}u\chi| \quad (5.21)$$

$$y = -R - \lambda^2 u^2 - (\eta^2 u^2 + |\vec{Q}|^2) \cdot \frac{1}{4} \cdot \chi \quad (5.22)$$

$$\chi = \frac{1}{\xi u^2 + \mu^2} \quad (5.23)$$

Für  $u \rightarrow \infty$  erhält man

$$\lim_{u \rightarrow \infty} y_{u \rightarrow \infty} = -R - \lambda^2 u^2 - \frac{\eta^2}{4\xi} \quad (5.24)$$

$$\lim_{u \rightarrow \infty} x_{u \rightarrow \infty} = |\vec{P}| |u| \quad (5.25)$$

Durch einsetzen von 5.24 und 5.25 in 5.20 und ableiten nach  $u$  lässt sich das Maximum bestimmen, man erhält

$$u = \frac{|\vec{P}|}{2\lambda^2} + \frac{1}{\sqrt{2}\lambda} \quad (5.26)$$

Es stellte sich jedoch heraus, dass auch damit nicht immer gewährleistet ist, dass akkurate Ergebnisse erzielt werden. Aus diesen und auch aus Performancegründen wurde letztendlich innerhalb dieser Arbeit eine Spline-Interpolation implementiert, auf die im Kapitel 5.4.2.2 detailliert eingegangen wird. Auch hier wird zunächst abgeschätzt, wo das Maximum liegt, um zu vermeiden, dass unnötig viele Punkte berechnet werden.

#### 5.4.2.1 Gauss-Hermite-Quadratur

Die Hermite-Polynome  $H_n(x)$  sind bezüglich der Gewichtsfunktion  $e^{-x^2}$  orthogonal im Intervall  $[-\infty, \infty]$ , d.h.

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) dx &= 0, \quad m \neq n, \\ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} [H_n(x)]^2 dx &= c(n) \neq 0. \end{aligned} \quad (5.27)$$

Die ersten Hermite-Polynome sind:

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1, \\ H_1(x) &= 2x, \\ H_2(x) &= 4x^2 - 2, \\ H_3(x) &= 8x^3 - 12x. \end{aligned} \quad (5.28)$$

Die allgemeine Rekursionsbeziehung ist

$$H_n(x) = 2xH_{n-1}(x) - 2(n-1)H_{n-2}(x) \quad (5.29)$$

Basierend auf der Orthogonalitätseigenschaft der Hermite-Polynome (5.28) lässt sich eine nützliche Gaussformel entwickeln

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} f(x) dx \doteq \sum_{i=0}^n w_i f(x_i) \quad (5.30)$$



die als Gauss-Hermite-Quadratur bekannt ist, wobei die Gleichheit nur gilt, wenn  $f$  Hermite-Polynome sind.  $x_i$  sind die Wurzeln des Hermite-Polynoms vom Grad  $n+1$ . Die Gewichtungsfaktoren und die dazugehörigen Wurzeln sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Der entsprechende Fehlerterm ist [92]

$$E_n = \frac{(n+1)! \sqrt{\pi}}{2^{n+1} (2n+2)!} f^{(2n+2)}(\xi) \quad (5.31)$$

**Tabelle 5.2:** Wurzeln der Hermite-Polynome  $H_{n+1}(x)$  und Gewichtungsfaktoren für die Gauss-Hermite-Quadratur

$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} f(x) dx \doteq \sum_{i=0}^n w_i f(x_i)$	
Wurzeln( $x_i$ )	Gewichtungsfaktoren( $w_i$ )
<i>Zwei-Punkt-Formel</i>	
$n = 1$	
$\pm 0.70710\ 67811$	0.88622 69255
<i>Drei-Punkt-Formel</i>	
$n = 2$	
$\pm 1.22474\ 48714$	0.29540 89752
0.00000 00000	1.18163 59006
<i>Vier-Punkt-Formel</i>	
$n = 3$	
$\pm 1.65068\ 01239$	0.08131 28354
$\pm 0.52464\ 76233$	0.80491 40900
<i>Fünf-Punkt-Formel</i>	
$n = 4$	
$\pm 2.02018\ 28705$	0.01995 32421
$\pm 0.95857\ 24646$	0.39361 93232
0.00000 00000	0.94530 87205

#### 5.4.2.2 Spline-Interpolation

In Abschnitt (5.4.2) wurde erwähnt, dass die Polynome die wichtigsten und bekanntesten Näherungsfunktionen sind. Wenn man jedoch das Verhalten dieser Polynome zwischen den Interpolationspunkten untersucht, stellt man fest, dass die Polynome in

vielen Fällen sehr stark oszillieren während sich die Funktion glatt verhält. Je höher der Grad der Polynome ist, desto schlimmer wird diese Situation. Ein Weg, diesem Problem entgegen zu wirken, ist die Verwendung von stückweisen Interpolationspolynomen niedriger Ordnung in Teilintervallen des gegebenen Intervalls. Mit diesen ist die Oszillation zwischen den Punkten nicht signifikant, so dass sie das Verhalten der Funktion wiedergeben können. Solche Funktionen werden Splines genannt und formell folgendermaßen beschrieben:

Das Intervall  $I = [a, b]$  wird in  $n - 1$  Teilintervalle  $a = a_1 < a_2 < \dots < a_{n-1} < a_n = b$  von nicht notwendiger Weise gleicher Länge unterteilt. Eine Spline  $S(x)$  vom Grad  $m$  ist eine Funktion definiert in  $I$ , welche

- sich in jedem Teilintervall  $I_i = [a_{i-1}, a_i]$ ,  $i = 2, \dots, n$  mit einem Polynom vom Grad  $m$  deckt.
- kontinuierliche Ableitungen bis zur Ordnung  $m - 1$  hat.

Die  $a_i$  sind die Stützstellen der Splines. Eine Spline  $S(x)$  interpoliert die Datenpunkte  $(a_i, y_i)$  wenn  $S(a_i) = y_i$ ,  $i = 1, \dots, n$ .

Die gängigsten Splines sind die kubischen Splines, die auch innerhalb dieser Arbeit zur Berechnung der Korrelationsintegrale implementiert wurden. Diese beinhalten vier Parameter, die so gewählt werden, dass sie das Verhalten an den Rändern des Intervalls korrekt beschreiben. Ein mögliches Kriterium für die äußersten Ränder der Funktion ist  $S''(a) = S''(b) = 0$ . Die kubische Spline, die dieses Kriterium erfüllt, wird als natürliche kubische Spline bezeichnet. Ein weiteres mögliches Kriterium für die Ränder ist

$$S'(a) = f'(a) \quad S'(b) = f'(b)$$

Hinzu kommen zwei weitere Bedingungen für die inneren Intervallgrenzen

$$S(a) = f(a) \quad S(b) = f(b)$$

Eine von vielen Vertretungen der Splines kann wie folgt abgeleitet werden.  $h_i$  ist der Abstand zweier aufeinander folgender Stützstellen

$$h_i = a_i - a_{i-1} \quad i = 2, 3, \dots, n \quad (5.32)$$

Da  $S(x)$  stückweise kubisch ist, ist  $S'(x)$  stückweise quadratisch und  $S''(x)$  stückweise linear und kontinuierlich. Daraus ergibt sich für das Moment  $M_i$  am Stützpunkt  $a_i$

$$S''(x) = M_{i-1} \frac{a_i - x}{h_i} + M_i \frac{x - a_{i-1}}{h_i} \quad \text{in } I_i \quad (5.33)$$

bzw.

$$S''(a_i) = M_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (5.34)$$

Zweimalige Integration von (5.33) liefert

$$S(x) = M_{i-1} \frac{(a_i - x)^3}{6h_i} + M_i \frac{(x - a_{i-1})^3}{6h_i} + c_i(a_i - x) + d_i(x - a_{i-1}) \quad (5.35)$$

in  $I_i$ . Da die Splines an den Stützstellen interpolieren sollen, sind die Gleichungen  $S(a_{i-1}) = y_{i-1}$  und  $S(a_i) = y_i$  gegeben. Dies bestimmt die  $c_i$  und  $d_i$ , was

$$\begin{aligned} S(x) &= M_{i-1} \frac{(a_i - x)^3}{6h_i} + M_i \frac{(x - a_{i-1})^3}{6h_i} \\ &+ \left( y_{i-1} - \frac{M_{i-1}h_i^2}{6} \right) \frac{a_i - x}{h_i} \\ &+ \left( y_i - \frac{M_i h_i^2}{6} \right) \frac{x - a_{i-1}}{h_i} \end{aligned} \quad (5.36)$$

in  $I_i$  ergibt. Durch Ableiten von (5.36) erhält man

$$S'(x) = -M_{i-1} \frac{(a_i - x)^2}{2h_i} + M_i \frac{(x - a_{i-1})^2}{2h_i} + \frac{y_i - y_{i-1}}{h_i} - \frac{M_i - M_{i-1}}{6} h_i \quad (5.37)$$

in  $I_i$ .

Unter der Bedingung, dass  $S'(x)$  kontinuierlich sein soll, müssen die beiden Werte

$$\begin{aligned} S'(a_i^-) &= \frac{h_i}{6} M_{i-1} + \frac{h_i}{3} M_i + \frac{y_i - y_{i-1}}{h_i} \\ S'(a_i^+) &= -\frac{h_{i+1}}{3} M_i - \frac{h_{i+1}}{6} M_{i+1} + \frac{y_{i+1} - y_i}{h_{i+1}} \end{aligned} \quad (5.38)$$

gleich sein, dies führt zu folgenden Gleichungen

$$\frac{h_i}{6} M_{i-1} + \frac{h_i + h_{i+1}}{3} M_i + \frac{h_{i+1}}{6} M_{i+1} = \frac{y_{i+1} - y_i}{h_{i+1}} - \frac{y_i - y_{i-1}}{h_i} \quad (5.39)$$

$i = 2, 3, \dots, n-1$

Das sind  $n-2$  linearen Gleichungen für  $n$  Lösungskomponenten  $M_1, \dots, M_n$ . Dies reicht nicht zu einer eindeutigen Bestimmung der  $M_i$ , so dass eine Zusatzbedingung, auf die weiter unten eingegangen wird, hinzugefügt werden muss. Sobald die  $M$ 's bestimmt sind, ist die Interpolationsspline über 5.36 vollständig bestimmt. Durch Einsetzen von

$$\begin{aligned} \sigma_i &= \frac{y_i - y_{i-1}}{h_i} & i &= 2, 3, \dots, n \\ \lambda_i &= \frac{h_{i+1}}{h_i + h_{i+1}} & \mu_i &= 1 - \lambda_i & d_i &= \frac{6(\sigma_{i+1} - \sigma_i)}{h_i + h_{i+1}} \\ & & i &= 2, 3, \dots, n-1 \end{aligned} \quad (5.40)$$

in Glg. (5.39) erhält man folgendes Gleichungssystem

$$\mu_i M_{i-1} + 2M_i + \lambda_i M_{i+1} = d_i \quad i = 2, 3, \dots, n-1 \quad (5.41)$$

das sich auch als Matrix darstellen lässt.

$$\begin{bmatrix} 2 & \lambda_1 & 0 & \cdots & & 0 \\ \mu_2 & 2 & \lambda_2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \mu_3 & 2 & \lambda_3 & \cdots & 0 \\ & & & \ddots & & \\ & & & & 2 & \lambda_{n-2} & 0 \\ 0 & \cdots & & 0 & \mu_{n-1} & 2 & \lambda_{n-1} \\ 0 & \cdots & & 0 & \mu_n & 2 & \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} M_1 \\ M_2 \\ M_3 \\ \vdots \\ M_{n-2} \\ M_{n-1} \\ M_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ \vdots \\ d_{n-2} \\ d_{n-1} \\ d_n \end{bmatrix} \quad (5.42)$$

Nun zu der bereits erwähnten Zusatzbedingung. Die Literatur unterscheidet im Wesentlichen drei Arten von Splines. Diese heißen natürlich, periodisch oder vollständig, je nach Randkriterium.

1. Wenn man  $\lambda_1 = d_1 = \mu_n = d_n = 0$  wählt, dann ist  $M_1 = M_n = 0$ . Dies ergibt die natürliche Spline, wie oben definiert.
2. Nutzt man das zweite oben aufgestellte Randkriterium

$$S'(a) = y'_1 \quad S'(b) = y'_n \quad (5.43)$$

erhält man

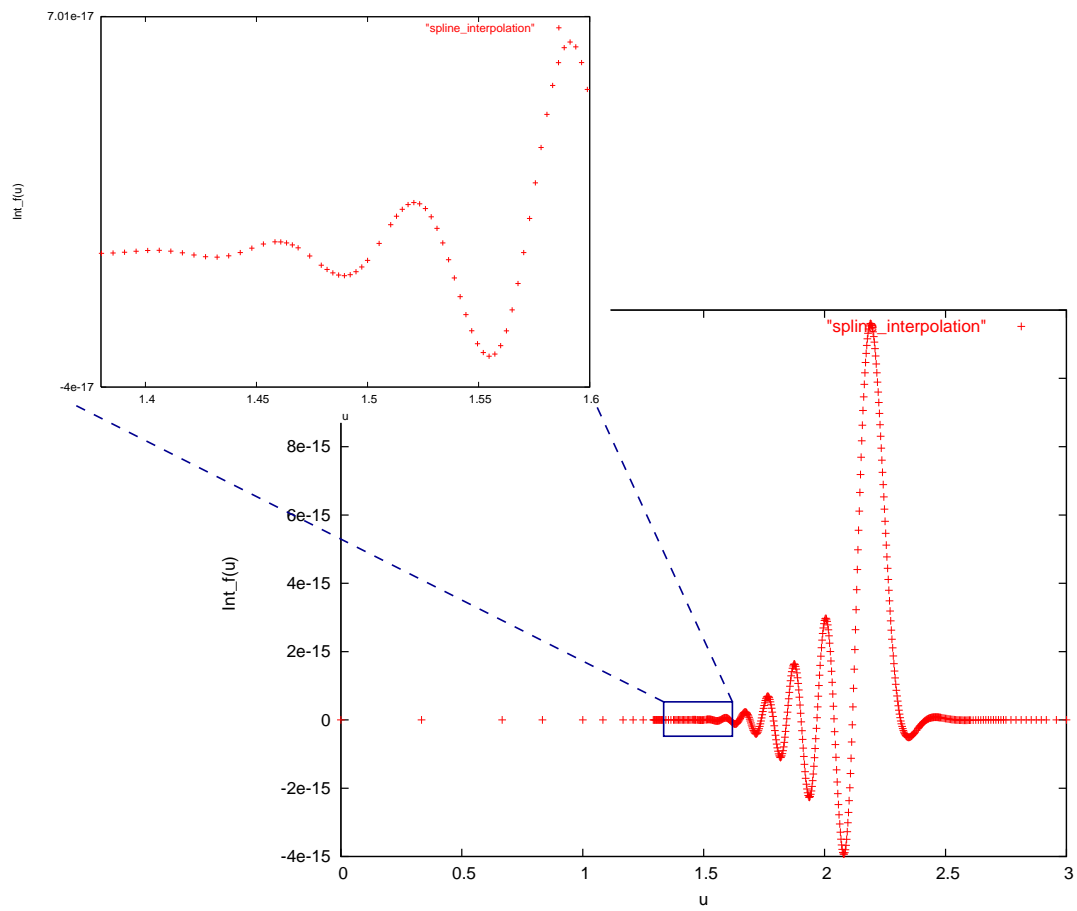
$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 1 = \mu_n & d_1 &= \frac{6}{h_2} \left( \frac{y_2 - y_1}{h_2} - y'_1 \right) \\ d_n &= \frac{6}{h_n} \left( y'_n - \frac{y_n - y_{n-1}}{h_n} \right) \end{aligned} \quad (5.44)$$

3. Eine dritte Möglichkeit ist die  $a_i$ ,  $i = 2, \dots, n-1$ , als Stützstellen zu wählen, d.h. nicht zu verlangen, dass die Endpunkte Stützstellen sind, und die Bedingungen  $S(a_1) = y_1$  und  $S(a_n) = y_n$  einzuführen.

Aufsetzend auf der Spline-Interpolation folgt eine Gauss-Quadratur zur Berechnung der Integrale.

### Implementierung eines anpassungsfähigen Grids

Aus Performancegründen wurde ein adaptives Grid implementiert, wodurch vermieden wird, dass unnötig viele Punkte berechnet werden. Hierbei wird die Krümmung der Kurve bestimmt und an den Punkten, an denen eine starke Krümmung vorliegt, werden dementsprechend mehr Punkte berechnet. Dies wird in Abbildung 5.11 veranschaulicht.

**Abbildung 5.11:** Adaptives Grid.



# Kapitel 6

## Fit von $G_{HF}(u, v)$ an der potentiellen Energie individueller Moleküle <sup>3</sup>

In dem folgenden Kapitel wird gezeigt, dass der Ansatz

$$G_{HF}(u, v) = a j_0(\omega uv) \quad (6.1)$$

mit  $a$  und  $\omega$  optimiert auf 0.10093 und 0.90447, welcher auf atomaren Fits basiert, unbefriedigende Ergebnisse für molekulare Anwendungen liefert. Aus diesem Grund wurde zwar der Ansatz  $G_{HF}(u, v)$  beibehalten, jedoch nun an der Kurve für die potentielle Energie individueller Moleküle gefittet. Dies liefert Informationen über die Eignung des Ansatzes  $G_{HF}(u, v)$  und ein tieferes Verständnis über dessen Mängel.

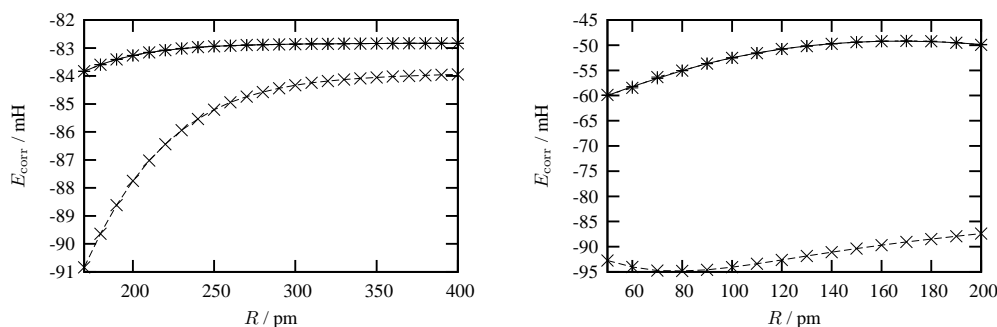
Die FCI-Referenzberechnungen wurden mit dem MOLPRO-ab-initio-Programm-paket [94] unter Verwendung von Dunning's korrelationskonsistenten, polarisierten, Valenzquintupel-Zeta-Basissätzen (cc-pV5Z) für He und Dunning's korrelationskonsistenten, polarisierten, Valenztripel-Zeta-Basissätzen (cc-pVTZ) für Li und H durchgeführt [95]. Die entsprechenden Hartree-Fock-Wigner (HFW)-Berechnungen wurden unter Verwendung von der HF-Wellenfunktion abgeleiteten Wigner-Intracules entwickelt in Gaussian-Lobe-Basissätzen, d.h. 6-311++G für He und 6-311++G\*\* und 6-31++G\* für H und Li, durchgeführt. Die HF-Berechnungen wurden mit dem Bochumer Gaussian-Lobe-ab-initio-Programm [96] durchgeführt und die HFW-Korrelationsberechnungen mit dem innerhalb dieser Arbeit entwickelten C++-Code.

### 6.1 Ergebnisse und Diskussion

Für erste Tests wurden die zwei isoelektronischen Moleküle He<sub>2</sub> und LiH untersucht, womit man sowohl ein Beispiel für eine van der Waals-Wechselwirkung als auch ein

---

<sup>3</sup>R. Fondermann, M. Hanrath, M. Dolg and D. P. O'Neill, Chem. Phys. Lett. **413**, 237 (2005).



**Abbildung 6.1:** Korrelationsenergien entlang der Potentialkurve (links: He<sub>2</sub>, rechts: LiH) (+: E(FCI), Basis: kartesische Gauss-Funktionen, Basissatz Superpositionsfehler korrigiert, He<sub>2</sub>:cc-pV5Z, LiH:cc-pVTZ; ×: E(HFW) Kernel  $G_{HF}^B$ , Basis: Gaussian Lobes, He:6-311++G, H:6-311++G\*\*, Li:6-31++G\*\*); \*: E(HFW) pro Molekül gefittet, Basis: Gaussian Lobes, He:6-311++G, H:6-311++G\*\*, Li:6-31++G\*\*)

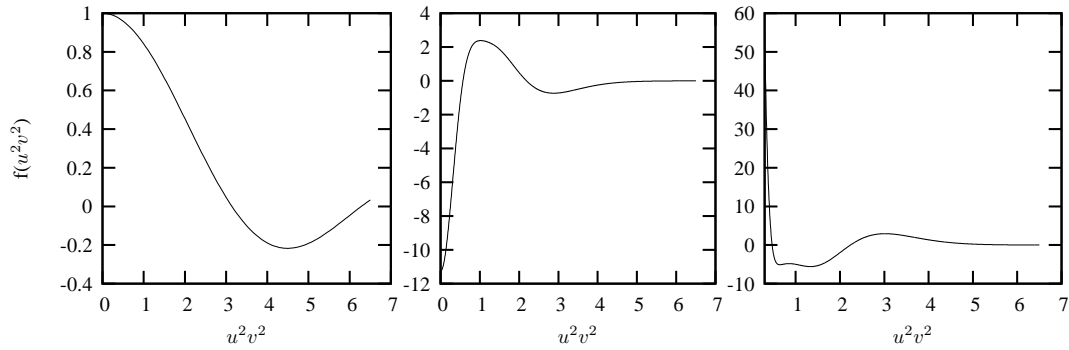
für eine ionische/polare Bindung hat. Abbildung 6.1 zeigt die mit verschiedenen Methoden erhaltenen Korrelationsenergien für He<sub>2</sub> und LiH.

Die Analyse des Verlaufs der FCI-Kurven zeigt, dass die Korrelationsenergien für He<sub>2</sub> und LiH einen verschiedenen Charakter aufweisen. Bei beiden Molekülen steigt die Korrelationsenergie für  $R \rightarrow 0$ , was mit der Ansammlung von Elektronen in einem begrenzten Raum erklärt werden kann. Bei LiH gibt es einen weiteren Anstieg der Korrelationsenergie für  $R \rightarrow \infty$ , was auf statische Korrelationseffekte einer multi-konfigurrellen Dissoziation innerhalb einer geschlossenschaligen Einteilchenbasis zurückzuführen ist. Da mit dem Ansatz (5.2) nicht-dynamische Korrelationseffekte nicht erfasst werden können, wurde die Grundzustands-Potentialkurve nur bis  $R$  kleiner als der genäherte Kreuzungspunkt der ionischen und neutralen asymptotischen Grenzen betrachtet.

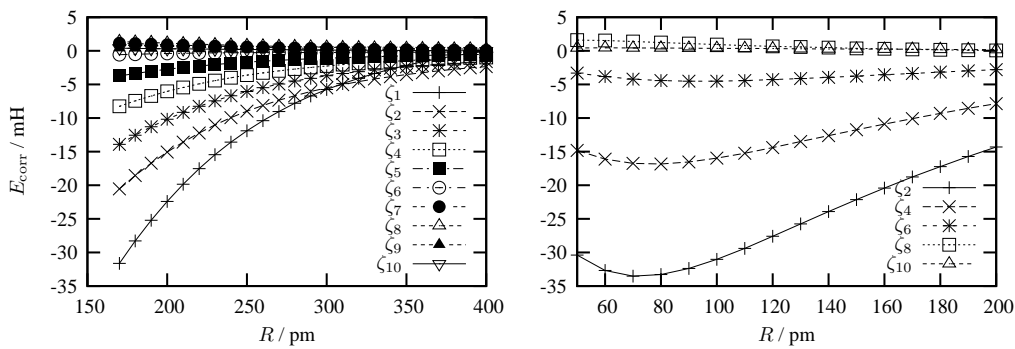
Die HFW Energien, die auf dem an Atomen gefitteten Kernel  $G_{HF}(u, v)$  basieren, zeigen eine signifikante Überbewertung der Korrelation für beide Moleküle. Obwohl es für He<sub>2</sub> qualitativ korrekt zu sein scheint, versagt es bei LiH, wo es ein Maximum der Korrelationsenergie beim Gleichgewichtsabstand vorhersagt. Dies wird durch den *non-parallelity error* (NPE) widerspiegelt, d.h. die Differenz zwischen der maximalen und der minimalen Abweichung von den FCI-Ergebnissen, welcher für He<sub>2</sub> 0.0059 und für LiH 0.0091 beträgt.

Die an die individuellen Moleküle gefittete Korrelationsenergie liefert hingegen in beiden Fällen sehr gute Ergebnisse. Dies ist nicht überraschend, da die Korrelationsfunktionale für diesen speziellen Fall optimiert wurden und somit nicht mehr universell sind. In diesem Fall beträgt der NPE 0.00001 für He<sub>2</sub> und 0.00052 für LiH. Insbesondere in Bezug auf Universalität ist es aufschlussreich, die Form der zwei an Molekülen





**Abbildung 6.2:** Der Korrelationskern  $G_{HF}(u, v)$  der Form  $G_{HF}^G(u, v)$ . (links: Kern 6.1 an Atomen gefittet, mitte: an  $\text{He}_2$  gefitteter Kern, rechts: an  $\text{LiH}$  gefitteter Kern)



**Abbildung 6.3:** Basisfunktionen, die die korrekte Korrelationsenergie umspannen. (Links:  $\text{He}_2$ , rechts:  $\text{LiH}$ , für  $\zeta_i$  siehe Tabelle 6.1)

gefitteten Korrelationskerns zu betrachten. Diese sind in Abb. 6.2 dargestellt.

Für  $u^2v^2 \rightarrow \infty$  konvergieren alle drei Kerns gegen 0. Ansonsten sind das Oszillationsverhalten sowie der Grad der Oszillation sehr verschieden. Hier ist hinzuzufügen, dass das Auftreten der Oszillation ein wenig sonderbar ist und eine Andeutung darauf sein könnte, dass der Korrelationskern in seiner jetzigen Form nicht optimal ist.

Um ein tieferes Verständnis dieses Problems zu bekommen, wurden die linearen Fits betrachtet, die von  $G_{HF}^G(u, v)$  als eine Basissatz-Entwicklung der exakten Korrelationsenergie entlang der Potentialkurve resultieren. Berechnet man die Korrelationsenergien für jeden Exponenten in  $G_{HF}^G(u, v)$  individuell, erhält man eine Korrelationsenergiekurve in  $R$  pro Exponent. Dies ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Wenn jede Funktion zur Basis beiträgt, um näherungsweise die Korrelationsenergiekurve entlang  $R$  zu umfassen, wird sie Basisfunktion genannt. Der Fit versucht, die Basisfunktionen so zu kombinieren, dass sie der exakten Korrelationsenergie, erhalten durch

$i$	$\zeta_i$	$c_i(\text{He}_2)$	$c_i(\text{LiH})$
1	0.173 287	-3.527 903	—
2	0.213 934	8.813 418	54.630 656
3	0.270 761	-36.733 798	—
4	0.353 647	46.741 100	-125.447 836
5	0.481 352	2.145 166	—
6	0.693 147	-8.042 320	84.849 500
7	1.083 042	-17.897 183	—
8	1.925 409	16.732 270	-23.634 035
9	4.332 170	-19.223 525	—
10	17.328 680	-0.262 351	298.128 268

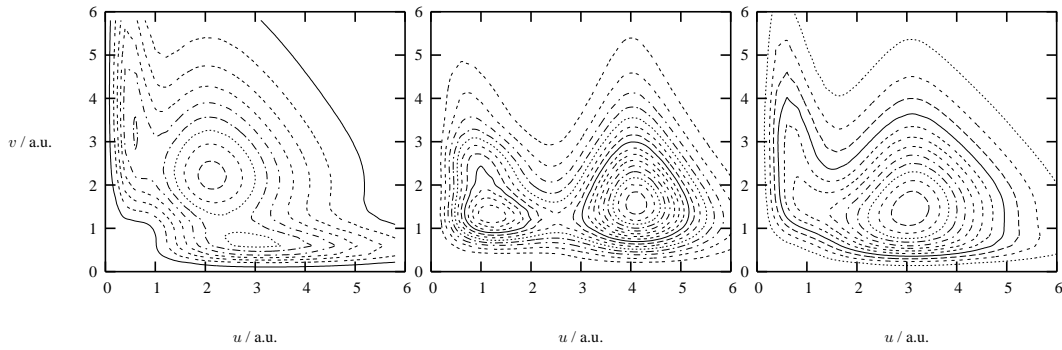
**Tabelle 6.1:** Optimierte Entwicklungskoeffizienten für einen pro Molekülfit für  $\text{He}_2$  and  $\text{LiH}$ .

FCI-Berechnungen, ähneln. Die Analyse von Abbildung 6.3 macht zwei verschiedene Situationen deutlich: Bei  $\text{He}_2$  auf der linken Seite spiegeln die 10 Basisfunktionen den Verlauf der exakten Korrelationsenergie relativ genau wider. Dies wird durch die Struktur der Fitkoeffizienten, die von moderater Größe sind, bestätigt. Im Gegensatz dazu geben die Basisfunktionen für  $\text{LiH}$  auf der rechten Seite den Verlauf der exakten Korrelationsenergie nicht qualitativ wieder. Folglich werden die Fitkoeffizienten groß und ihr Vorzeichen wechselt alternierend (siehe Tabelle 6.1). Aus diesem Grund wurde die Basis für  $\text{LiH}$  auf fünf Basisfunktionen begrenzt, da die Fitkoeffizienten ansonsten die Fitgenauigkeit von 80 bit floating point Genauigkeit für mehr Basisfunktionen beeinträchtigen würden.

Letztendlich kann man an dem größeren NPE sehen, dass die allgemeine Qualität des  $\text{LiH}$ -Fits schlechter ist als für  $\text{He}_2$ . Dies ist auch dann noch qualitativ der Fall, wenn der  $\text{He}_2$ -Fit auf fünf Basisfunktionen angepasst wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Basisfunktionen, die aus dem Ansatz  $G_{HF}^G(u, v)$  resultieren, die exakte Korrelationsenergie entlang der potentiellen Energiekurve nicht geeignet beschreiben. Eine Erhöhung der Anzahl der Entwicklungskoeffizienten könnte natürlich die allgemeine Genauigkeit des Fits verbessern. Dies allerdings wäre nicht moleküluniversell und würde nur verbergen, dass ein allgemeines Defizit im Ansatz  $G_{HF}^G(u, v)$  vorhanden ist.

Offensichtlich fehlt Ansatz dem  $G_{HF}^G(u, v)$  ein gewisser Freiheitsgrad, um zwischen den beiden Molekülen unterscheiden zu können. Um diesen Mangel an Flexibilität zu analysieren, wurden die Wigner-Intracules für  $\text{He}_2$ ,  $\text{LiH}$  und zusätzlich  $\text{Be}$  in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Abbildungen für die Moleküle beziehen sich auf



**Abbildung 6.4:** Wigner-Intracules für Be, He<sub>2</sub> und LiH (von links nach rechts, am Gleichgewichtsabstand der Moleküle)

den HFW-Gleichgewichtsabstand. Obwohl diese Systeme völlig verschieden sind, haben alle drei zwei Elektronenpaare. Das Wigner-Intracule für Be wurde bereits von Gill et al. diskutiert [80] und wird hier der Einfachheit und der Vollständigkeit halber nochmals aufgenommen. Die drei Maxima, die in dem Höhenliniendiagramm für Be erkennbar sind, entsprechen Intraschalen-Beiträgen von 1s-1s (kleines  $u$ , großes  $v$ ) und 2s-2s (großes  $u$ , kleines  $v$ ) sowie einem größeren 1s-2s Interschalen-Beitrag (mittleres  $u \approx v$ ). Bei He<sub>2</sub> sind eindeutig zwei Maxima erkennbar, das größere von dem 1s<sub>He</sub>-1s'<sub>He</sub> Interschalen-Beitrag und das kleinere von der Überlagerung des 1s<sub>He</sub>-1s<sub>He</sub> und des 1s'<sub>He</sub>-1s'<sub>He</sub> Intraschalen-Beitrag. Das letztere erscheint näherungsweise an der selben Position wie das Maximum des He-Wigner-Intracules [80]. Das Wigner-Intracule von LiH besitzt nur ein Maximum mit etwa der gleichen Höhe wie der 1s-2s Interschalen Beitrag von Be. Dieses Maximum kann hauptsächlich dem 1s<sub>Li</sub>-1s<sub>H</sub> Interschalen-Beitrag zugeordnet werden, während der 1s<sub>Li</sub>-1s<sub>Li</sub> und der 1s<sub>H</sub>-1s<sub>H</sub> Intraschalen-Beitrag lediglich eine Schulter verursachen, die sich zu kleineren  $u$  und größeren  $v$  Werten erstreckt. Die Position der Schulter entspricht dem 1s<sub>Li</sub>-1s<sub>Li</sub> Intraschalen-Maximum im Li-Wigner-Intracule [80].

Die Analyse der Struktur des Ansatzes  $G_{HF}^G(u, v)$  liefert trivialer Weise

$$G_{HF}^G(u, v) = G_{HF}^G(v, u) \quad (6.2)$$

Dieser ignoriert jede asymmetrische Information in  $u$  und  $v$ . Abbildung 6.4 lässt sich entnehmen, dass diese Asymmetrie von steigender Bedeutung sein sollte, wenn man die Korrelationsenergie entlang der Sequenz Be-He<sub>2</sub>-LiH berechnet.

Die Asymmetrie in  $u$  und  $v$  kann zusätzlich durch folgenden Gedankengang nachvollzogen werden: Bei der Dissoziation von He<sub>2</sub> wird das Inter-Schalen-Maximum zu größeren  $u$ -Werten verschoben, was näherungsweise dem interatomaren Abstand  $R$  entspricht, während die Intraschalen-Beiträge näherungsweise an ihren Positionen bleiben. Letzteres sollte die atomare Korrelationsenergie von He zweimal ergeben, während Ersteres überhaupt nicht beitragen sollte, d. h. nur Terme, die alleine von  $u$

abhängen, sind möglich, aber Terme, die nur von  $v$  abhängen, sollten vermieden werden.

Diese Ergebnisse weisen auf die Konstruktion eines neuen Korrelations-Funktional hin  $G_{HF}(u, v)$ , das  $u$  und  $v$  nicht symmetrisch behandelt.

## 6.2 Zusammenfassung

Im vorangegangenen Abschnitt wurden die ersten molekularen Ergebnisse für korrelierte Rechnungen im Rahmen des Hartree-Fock-Wigner-Modells präsentiert. Während ein an atomaren Daten gefitteter Korrelationskernel nur Ergebnisse mit begrenzter Genauigkeit für  $\text{He}_2$  und  $\text{LiH}$  ergibt, liefert ein pro Molekül durchgeführter Fit bessere Ergebnisse. Eine Analyse des Wigner-Intracules von einfachen Systemen regt dazu an, die symmetrische Funktion des relativen Ortes  $u$  und des relativen Impulses  $v$  aufzugeben, um zu einem genaueren Korrelationskernel zu gelangen. Aufgrund der momentan vorhandenen Grenzen in der Flexibilität in  $G_{HF}$  sollten die Ergebnisse als Zwischenergebnisse betrachtet werden und sollten für einen allgemeineren Kernel signifikant besser sein.

## Kapitel 7

# Die Effizienz des Hartree-Fock-Wigner-Korrelationsmodells für leichte zweiatomige Moleküle <sup>4</sup>

In dem Ansatz  $G_{HF}(u, v)$ , auf den in Kapitel 5.4.1 näher eingegangen wurde, wurden von Gill und Mitarbeitern die Parameter  $a$  und  $\omega$  so angepasst, dass sie die Paarenergien des Ne-Atoms in einem 6-311G-Basisatz (Fit A) wiedergeben. In einem zweiten (Fit B) wurden die Parameter über einen Least-Squares-Fit an den Korrelationsenergien von allen Atomen von H bis Ar basierend auf einer UHF/6-311G Wellenfunktion gefittet [97]. Atomare Fits liefern jedoch nicht genügend Informationen über intermolekulare Wechselwirkungen oder große Bindungslängen. D.h. der für die Bindung wichtige Bereich bei relativ großen  $u$ -Werten (hier ist  $W(u, v) \neq 0$ ), wird durch atomare  $W(u, v)$  nicht abgetastet. Daher wird in diesem Kapitel neben den beiden atomaren Parametrisierungen ein kombinierter Fit an Molekülen und Atomen diskutiert (Fit C). In diesem Fall wurde gleichzeitig an die spektroskopischen Konstanten von  $H_2$ , LiH,  $Li_2$  und  $F_2$  und an die Korrelationsenergien der He ähnlichen Ionen  $He - Ne^{8+}$  gefittet. Zu diesem Zweck wurden die Summen der absoluten Werte der relativen Fehler bei den Bindungslängen, Bindungsenergien und Schwingungsfrequenzen von  $H_2$ , LiH,  $Li_2$  und  $F_2$  sowie die Gesamtkorrelationsenergie der He ähnlichen Ionen mit gleichem Gewicht in jeder Gruppe minimiert. Hier ist hinzuzufügen, dass  $\omega$  nur relativ wenig variiert werden konnte, insbesondere unterhalb von 0.88, da man hier einen nichtgebundenen Zustand der Moleküle erhält. Alle Fitparameter sind in Tabelle 7.1 aufgelistet.

Die hier erhaltenen HF-Ergebnisse wurden unter Verwendung von Gaussian-Lobe-Basisfunktionen [98, 99] erhalten und die Korrelationsbeiträge wurden unter Verwendung der HF-Dichtematrix entwickelt. Der hier verwendete Integralcode [96] geht

---

<sup>4</sup>R. Fondermann, M. Hanrath, M. Dolg, Theor. Chem. Acc., accepted.

**Tabelle 7.1:** Verschiedene Korrelationskernel  $G_{HF}(u, v)$ : Optimierte Parameter (vergleiche Glg. 6.1) und mittlere relative Fehler für Atome (Tabelle 7.2) und Moleküle (table 7.3) ( $s_{total}/21$ ) sowie für Moleküle ( $s_{mol}/12$ ) und Atome ( $s_{atm}/9$ ) individuell.

	Fit A <sup>a</sup>	Fit B <sup>b</sup>	Fit C <sup>c</sup>	LYP
	Ne	H-Ar	H <sub>2</sub> , LiH, Li <sub>2</sub> , F <sub>2</sub> , He-like ions	
a	-0.10093	-0.0925	-0.10428	
$\omega$	0.90447	0.88	0.88	
$s_{total}/21$	0.128	0.146	0.103	0.140
$s_{mol}/12$	0.185	0.180	0.167	0.172
$s_{atm}/9$	0.053	0.100	0.018	0.098

<sup>a</sup> [87]

<sup>b</sup> [97]

<sup>c</sup> diese Arbeit

auf eine Arbeit von Driesler und Ahlrichs zurück [100, 101]. Die Verwendung von Gaussian-Lobe-Funktionen hat den Vorteil, dass nur Formeln für ssss-Zweielektronenintegrale verlangt werden, da höhere Drehmomentfunktionen durch Linearkombinationen aus exzentrischen Gaussian-Lobe-Funktionen angenähert werden. Standard 6-31++G\*\* Basissätze wurden für die HFW-Berechnungen angewendet. Zusätzlich wurden Berechnungen unter Verwendung des Korrelationsdichtefunktional von Lee, Yang und Parr (LYP) [102, 103] durchgeführt unter Anwendung der unkontrahierten, primitiven Basissätze des aug-cc-pV6Z (H, F, Ne, He) und cc-pV5Z (Li) Basissatzes von Dunning und Mitarbeitern [104, 105]. Bindungslängen und Schwingungskonstanten wurden durch Fitten eines Polynoms vierten Grades in der Bindungslänge  $R$  mal einem Faktor von  $R^{-1}$  auf sechs Punkte nahe dem Gleichgewichtsabstand bestimmt. Die Bindungsenergien wurden unter Berücksichtigung von individuellen Berechnungen für Atome basierend auf der HF-Grundzustandswellenfunktion berechnet.

## 7.1 Ergebnisse und Diskussion

Als ein Maß für die Qualität des Fits wurden die Summen der absoluten Werte der relativen Fehler bei den Korrelationsenergien der Helium ähnlichen Ionen  $s_{atm}$  (für He bis Ne<sup>8+</sup> hinsichtlich der exakten Werte, die in Tabelle 7.2 aufgelistet sind; 9 Werte)

**Tabelle 7.2:** Korrelationsenergien (mH) von He-ähnlichen Systemen.

	H <sup>-</sup>	He	Li <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>	B <sup>3+</sup>	C <sup>4+</sup>	N <sup>5+</sup>	O <sup>6+</sup>	F <sup>7+</sup>	Ne <sup>8+</sup>
-Exact	39.82	42.04	43.50	44.27	44.74	45.05	45.28	45.45	45.59	45.69
-LYP	31.01	43.78	47.55	49.05	49.72	50.03	50.17	50.22	50.23	50.21
-Fit A <sup>a</sup>	40.96	42.02	42.16	42.22	42.25	42.26	42.27	42.28	42.28	42.29
-Fit A <sup>b</sup>	40.94	42.00	42.15	42.21	42.24	42.25	42.27	42.28	42.48	42.49
-Fit B <sup>a</sup>	38.90	39.92	40.06	40.11	40.14	40.16	40.17	40.17	40.17	40.18
-Fit B <sup>b</sup>	38.91	39.92	40.06	40.12	40.14	40.16	40.17	40.18	40.19	40.19
-Fit C <sup>c</sup>	44.84	45.01	45.16	45.22	45.25	45.27	45.28	45.29	45.29	45.30

<sup>a</sup> Innerhalb dieser Arbeit verifizierte Daten.

<sup>b</sup> Daten entnommen von Gill und Mitarbeitern [97].

<sup>c</sup> Innerhalb dieser Arbeit gefitted und berechnet.

berechnet, ebenso wie die relativen Fehler in den spektroskopischen Konstanten der kovalenten und ionischen Moleküle  $s_{mol}$  (hinsichtlich der experimentellen Werte, die in Tabelle aufgelistet sind; 12 Werte).

Um die Wichtigkeit der atomaren und molekularen Daten auszugleichen, wurden die Summen in Abhängigkeit von den gefitteten Werten gewichtet und die Funktion  $s(a, \omega) = s_{atm}/9 + s_{mol}/12$  wurde bezüglich  $a$  und  $\omega$  minimiert. Von  $s_{total} = (s_{atm} + s_{mol})/21$  in Tabelle 7.1 kann man sehen, dass Fit C, wie erwartet, die besten Ergebnisse liefert. Er führt aber auch individuell zu den besten Ergebnissen für die He-ähnlichen Ionen und Moleküle. Tabelle 7.2 fasst die Korrelationsenergien für He und die He-ähnlichen Ionen zusammen. Unter Verwendung des gleichen Kernels stimmen unsere Daten innerhalb 0.02 mH mit den von Gill und Mitarbeitern berechneten Werten überein [97]. Dies verifiziert die numerische Genauigkeit unseres Codes. Der Anstieg der exakten Korrelationsenergie von He zu Ne<sup>8+</sup> (3.65 mH) wird mit allen drei Fits nicht gut beschrieben (0.27, 0.26 und 0.29 mH für Fit A, Fit B und Fit C). Jedoch ist die Größe der Korrelationsenergien in allen drei Fällen korrekt. Wie von Gill und Mitarbeitern gezeigt wurde [97], liefert das bekannte Lee-Yang-Parr (LYP)-Korrelationsfunktional [102, 103] keine besseren Ergebnisse als Fit A oder B, d.h. es wurden mittlere relative Fehler von 9.8, 5.3, 10.0 und 1.8% für LYP, Fit A, B und C bestimmt. Die Bindungslängen, Bindungsenergien und Schwingungskonstanten für eine Anzahl von ausgewählten zweiatomigen Molekülen, die leichte Atome beinhalten, sind in Tabelle 7.3 angegeben.

Für die kovalenten und die ionisch gebundenen Systeme ergeben alle drei Para-

**Tabelle 7.3:** Bindungslängen  $R_e$  (Å), Bindungsenergien  $D_e$  (eV) und Schwingungsfrequenzen  $\omega_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) ausgewählter zweiatomiger Moleküle aus Hartree-Fock- und Hartree-Fock-Wigner (HFW)-Berechnungen in Vergleich zu Ergebnissen, die mit dem Lee-Yang-Parr (LYP)-Korrelations-Dichtefunktional erhalten wurden and zu experimentellen Daten (exp).

molecule		HF <sup>a</sup>	FitA <sup>a</sup>	FitB <sup>a</sup>	FitC <sup>a</sup>	exp	HF <sup>b</sup>	LYP
H <sub>2</sub>	$R_e$	0.736	0.734	0.734	0.734	0.741	0.734	0.728
	$D_e$	3.62	4.75	4.70	4.83	4.48	3.64	4.68
	$\omega_e$	4610	4633	4633	4638	4401	4584	4660
LiH	$R_e$	1.622	1.596	1.578	1.574	1.596	1.606	1.572
	$D_e$	1.41	2.33	2.36	2.48	2.52	1.49	2.45
	$\omega_e$	1394	1436	1492	1499	1406	1430	1497
Li <sub>2</sub>	$R_e$	2.818	2.750	2.729	2.722	2.673	2.784	2.697
	$D_e$	0.12	0.70	0.73	0.80	1.06	0.18	0.88
	$\omega_e$	337	357	359	362	351	339	366
F <sub>2</sub>	$R_e$	1.347	1.320	1.318	1.315	1.412	1.326	1.308
	$D_e$	-1.41	-0.14	-0.03	0.14	1.66	-1.12	-0.17
	$\omega_e$	1229	1340	1346	1361	917	1267	1323
He <sub>2</sub>	$R_e$		2.099	2.06	2.013	2.97 <sup>a,b</sup>		2.384
	$D_e$	*	-0.12	0.05	0.06	0.0009 <sup>a,b</sup>	*	0.007
	$\omega_e$		225	270	301	33 <sup>a</sup>		126
Ne <sub>2</sub>	$R_e$		2.288	2.301	2.261	3.09 <sup>c</sup>		2.663
	$D_e$	*	-0.30	-0.26	-0.29	0.0036 <sup>c</sup>	*	0.01
	$\omega_e$		197	184	201	29 <sup>a</sup>		72

Alle Daten entsprechen den  $^1\Sigma_g^+$  (H<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, He<sub>2</sub>, Ne<sub>2</sub>) und  $^1\Sigma^+$  (LiH) Grundzuständen.

<sup>a</sup>HFW: 6-31++G\*\* Basissätze

\* Repulsiv

<sup>b</sup>Unkontrahierter spdfg primitiver Satz der aug-cc-pV6Z (H, F, Ne, He) und cc-pV5Z (Li) Basissätze von Dunning und Mitarbeitern [104, 105].

<sup>c</sup>Mourik et al., CCSD(T) t-aug-cc-pVnZ Basissatzlimit [106].

<sup>d</sup>Aziz et al., "exakte" Potentialkurve basiert auf QMC- und FCI-Ergebnissen [107].

<sup>e</sup>Aziz and Slaman, semiempirische Potentialkurve [108].

exp. [109]



metrisierungen des Korrelationskerns zu große Kraftkonstanten. Während die Fehler für  $\text{H}_2$ ,  $\text{LiH}$  und  $\text{Li}_2$  unter  $\approx 3.5\%$  bleiben, beträgt er für  $\text{F}_2$   $\approx 20\%$ . Die Bindungsabstände der kovalenten und ionischen Dimere, mit Ausnahme von  $\text{Li}_2$ , neigen dazu, zu kurz zu sein (bis zu  $6.5\%$  für  $\text{F}_2$ ). Die Ergebnisse für die Bindungsenergien der kovalent und ionisch gebundenen Systeme sind, mit Ausnahme von  $\text{F}_2$ , bei allen Fits akzeptabel. Hierbei liefert Fit C, mit Ausnahme von  $\text{H}_2$ , bei weitem die besten Ergebnisse. Schwerwiegende Fehler, d.h.  $a \approx 0.1 \text{ \AA}$  zu kurze Bindungslänge, eine nahezu  $50\%$  überschätzte Schwingungsfrequenz und eine Bindungsenergie nahe  $0$ , werden im Fall von  $\text{F}_2$  bei allen Fits beobachtet. Dies lässt sich auf einen zu langsamen Abfall des Korrelationsfunktionals  $G_{HF}(u, v)$  mit steigendem  $u$  zurück führen, d.h. einer zu starken anziehenden Wechselwirkung zwischen den Elektronen in räumlich separierten Orbitalen, die an den verschiedenen Kernen lokalisiert sind. Die Ergebnisse aller drei Fits für die van-der-Waals-Systeme  $\text{He}_2$  und  $\text{Ne}_2$  zeigen eine starke Überbindung und scheinen diesen Ansatzpunkt zu bestätigen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass keiner der drei Fits molekulare Ergebnisse liefert, die gleich gut für alle hier untersuchten Moleküle und spektroskopischen Konstanten sind. Wie auch bei He und den He-ähnlichen-Ionen wurde bei den Molekülen das LYP-Funktional in den Vergleich mit einbezogen. Aus Tabelle 7.3 lässt sich entnehmen, dass die LYP-Daten für Moleküle ein wenig besser sind als Fit A und B, aber etwas schlechter als Fit C. Die mittleren relativen Fehler sind  $17.2$ ,  $18.5$ ,  $18.0$  und  $16.7\%$  für LYP, Fit A, B und C. Die entsprechenden Werte für Atome und Moleküle sind  $14.0$ ,  $12.8$ ,  $14.6$  und  $10.3\%$ . Daraus lässt sich schließen, dass, wie bei den He-ähnlichen-Systemen, Fit C für die hier untersuchten Moleküle bessere Ergebnisse liefert als LYP.

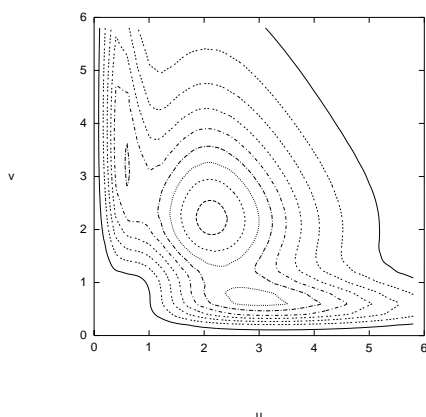
Um ein klareres Bild über die Korrelationseffekte zu bekommen, wurden die Korrelationsbeiträge zu den molekularen Parametern  $R_e$ ,  $D_e$ ,  $\omega_e$  sowie die gesamte Korrelationsenergie  $E_C$  und ihre Ableitungen in Bezug auf den Bindungsabstand  $(dE_C/dR)_{R_e}$  am HF-Gleichgewichtsabstand in Tabelle 7.4 aufgelistet.

Es ist offensichtlich, dass die Korrelationskorrekturen der Bindungsenergien in die richtige Richtung gehen und mit Ausnahme von  $\text{F}_2$  auch annähernd die richtige Größe haben. Da die relativen Fehler der HF-Bindungsenergien wesentlich größer sind als die der HF-Bindungslängen und Schwingungsfrequenzen, verbessert Fit C immer die ersteren, aber nicht in allen Fällen die letzteren. Da in allen Fällen der HFW-ähnlich zum LYP-Korrelationsbeitrag  $|E_C|$  mit abnehmendem Bindungsabstand zunimmt, ist es nicht möglich, durch Addition der HFW-Korrelation zu den HF-Energien einen Anstieg der Bindungslänge zu erhalten. Aufgrund der Anharmonizität der Potentialkurven resultiert die Korrelation herbeiführende Bindungslängenkontraktion in einer Abnahme der Schwingungsfrequenzen, was lediglich bei  $\text{Li}_2$  zu einer Korrektur in die richtige Richtung führt. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass es möglich ist, unter Verwendung des gegenwärtigen symmetrischen Ansatzes für den Korrelationskern eine Kombination der zwei Parameter ( $a = -0.002107$ ,  $\omega = 0.90447$ ) so zu wählen, dass diese sehr gute Ergebnisse für  $\text{He}_2$  ( $R_e = 3.036 \text{ \AA}$ ,  $D_e = 0.0009 \text{ eV}$ ,  $\omega = 40 \text{ cm}^{-1}$ ) ergibt. Auch  $\text{Ne}_2$  wird somit ohne weiteres Fitten einigermaßen gut beschrieben ( $R_e = 2.871 \text{ \AA}$ ,  $D_e = 0.002 \text{ eV}$ ,  $\omega = 51 \text{ cm}^{-1}$ ). Solch ein Fit an die spektroskopischen Konstanten von  $\text{He}_2$

**Tabelle 7.4:** Korrelationsbeiträge zu Bindungslängen  $\Delta R_e$  (Å), Bindungsenergien  $\Delta D_e$  (eV) und Schwingungsfrequenzen  $\Delta \omega_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) sowie Korrelationsenergien  $E_C$  (mH) und ihren Ableitungen nach den Bindungslängen  $dE_C/dR$  (mH/Bohr) am HF-Gleichgewichtsabstand für die kovalent und ionisch gebundenen zweiatomaren Moleküle von Tabelle 7.3.

molecule		FitA	FitB	FitC	LYP	exp <sup>a</sup>
H <sub>2</sub>	$\Delta R_e$	-0.002	-0.002	-0.002	-0.006	0.007
	$\Delta D_e$	1.13	1.08	1.21	1.04	0.84
	$\Delta \omega_e$	23	23	28	76	-183
	$-E_C$	41.8	39.7	44.8	38.4	40.8
	$-dE_C/dR$	-1.4	-1.3	-1.5	-4.3	5.9
LiH	$\Delta R_e$	-0.026	-0.044	-0.048	-0.034	-0.010
	$\Delta D_e$	0.92	0.95	1.07	0.96	1.03
	$\Delta \omega_e$	42	98	105	67	-24
	$-E_C$	89.5	86.2	97.1	88.8	82.5
	$-dE_C/dR$	-3.3	-3.9	-4.4	-4.4	-0.6
Li <sub>2</sub>	$\Delta R_e$	-0.068	-0.089	-0.096	-0.087	-0.111
	$\Delta D_e$	0.58	0.61	0.68	0.70	0.88
	$\Delta \omega_e$	20	22	25	27	12
	$-E_C$	132.8	127.2	143.4	132.5	124.41
	$-dE_C/dR$	-2.1	-1.7	-1.9	-2.6	-3.2
F <sub>2</sub>	$\Delta R_e$	-0.027	-0.029	-0.032	-0.018	-0.086
	$\Delta D_e$	1.27	1.38	1.55	0.95	2.78
	$\Delta \omega_e$	111	117	132	56	-350
	$-E_C$	676.8	686.4	773.8	678.2	720.1
	$-dE_C/dR$	-30.4	-32.8	-37.0	-20.5	94.0

<sup>a</sup> Die experimentellen (exp.) Korrelationsbeiträge  $\Delta R_e$ ,  $\Delta D_e$  und  $\Delta \omega_e$  wurden als die Differenz zwischen den experimentellen Werten und den besten Hartree-Fock-Ergebnissen der Tabelle 7.3 erhalten.  $-E_C$  und  $-dE_C/dR$  wurden aus der Differenz der exakten Potentialkurven von Lie und Clementi [110, 111] und den besten HF-Kurven dieser Arbeit erhalten.

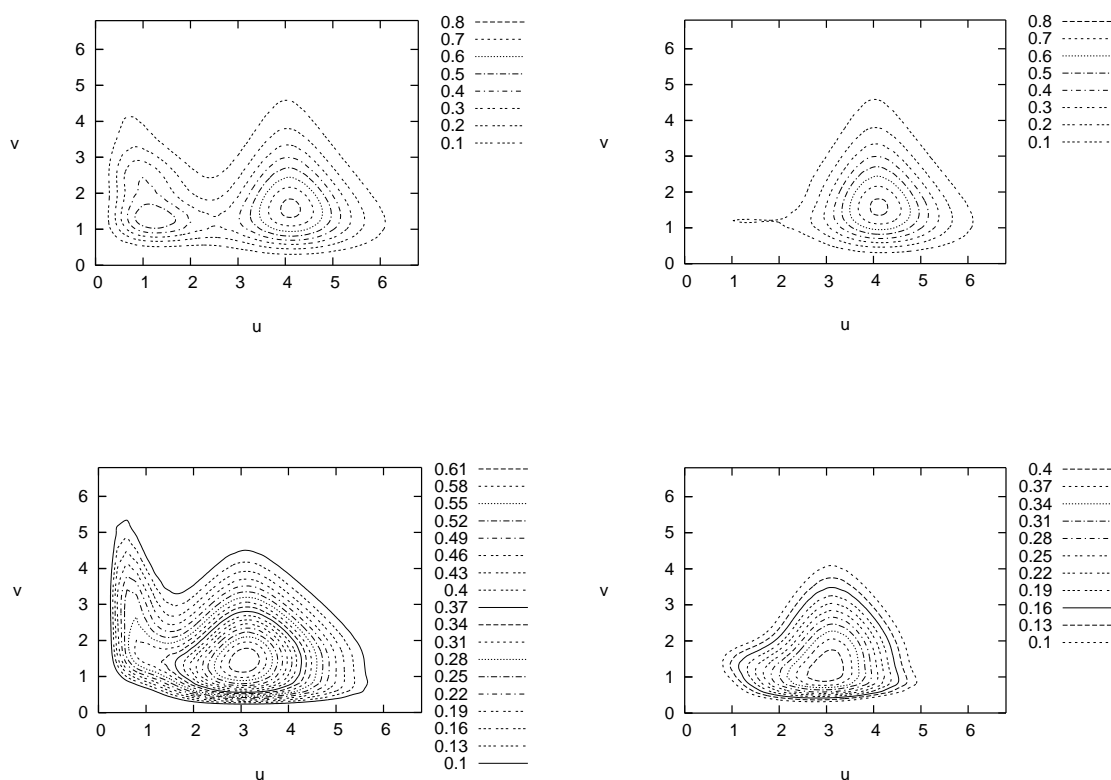


**Abbildung 7.1:** Hartree-Fock-Wigner-Intracule des Be-Atoms [80].

macht jedoch nur die interatomaren Korrelationsbeiträge der van-der-Waals-Wechselwirkungen geltend und führt sowohl zu mehr als einer Größenordnung zu kleinen Werten der Gesamtkorrelationsenergien als auch zu nahezu vernachlässigbaren Korrelationskorrekturen zu den HF-Werten der spektroskopischen Konstanten der ionischen und kovalenten zweiatomigen Moleküle.

Um ein zusätzliches Verständnis über die Trends in den Ergebnissen zu bekommen, werden im Folgenden die Wigner-Intracules von Be (Abbildung 7.1), He<sub>2</sub> (Abbildung 7.2a) und LiH (Abbildung 7.2c) diskutiert, wobei diese hier nur vollständigkeithalber erneut aufgeführt werden, da im vorangegangenen Abschnitt bereits darauf eingegangen wurde.

Die Abbildungen für die Moleküle beziehen sich auf den HFW-Gleichgewichtsabstand, der mit Fit A erhalten wurde. Obwohl diese Systeme völlig verschieden sind, haben alle zwei Elektronenpaare. Das Wigner-Intracule für Be wurde schon von Gill et al. diskutiert [80]. Die drei sichtbaren Maxima in dem Höhenliniendiagramm entsprechen dem Intraschalen-Beitrag von 1s-1s (kleineres  $u$ , größeres  $v$ ) und 2s-2s (größeres  $u$  und kleineres  $v$ ) sowie einem größeren 1s-2s Interschalen-Beitrag (mittleres  $u \approx v$ ). Das Wigner-Intracule von LiH weist lediglich ein einzelnes Maximum von der Höhe des 1s-2s Interschalen-Beitrages von Be auf. Das Maximum kann hauptsächlich dem 1s<sub>Li</sub>-1s<sub>H</sub> Interschalen-Beitrag zugesprochen werden, während die 1s<sub>Li</sub>-1s<sub>Li</sub> und 1s<sub>H</sub>-1s<sub>H</sub> Intraschalen-Beiträge nur eine kleine Schulter verursachen, die sich bei kleinen  $u$  und großen  $v$  Werten ausdehnt. Die Position der Schulter allerdings entspricht dem 1s<sub>Li</sub>-1s<sub>Li</sub> Intraschalen-Maximum im Li-Wigner-Intracule [80]. Bei He<sub>2</sub> sind zwei Maxima deutlich erkennbar, das größere wiederum vom 1s<sub>He</sub>-1s<sub>He'</sub> Interschalen-Beitrag und das kleinere von der Überlagerung des 1s<sub>He</sub>-1s<sub>He</sub> und des 1s<sub>He'</sub>-1s<sub>He'</sub> Intraschalen-



**Abbildung 7.2:** Erste Reihe: Hartree-Fock-Wigner-Intracule von a) dem He<sub>2</sub>-Dimer (links) bei einem Bindungsabstand von 2.099 Å und von b) der Differenz zwischen dem He<sub>2</sub> und zwei He-Intracules (rechts). Zweite Reihe: Hartree-Fock-Wigner-Intracule von c) dem LiH-Molekül (links) bei einem Bindungsabstand von 1.596 Å und von d) der Differenz zwischen dem LiH- und Li- und H-Intracules (rechts).

Beitrages. Letzteres befindet sich ungefähr an derselben Stelle wie das Maximum beim He-Wigner-Intracule [80]. Es ist offensichtlich, dass im Gegensatz zum Be die Wigner-Intracules von LiH und He<sub>2</sub> nicht näherungsweise symmetrisch im relativen Ort  $u$  und im relativen Impuls  $v$  sind, während die verwendete Korrelationsfunktion  $G_{HF}(u, v)$  symmetrisch ist. Im Fall von Be führt dies zu näherungsweise gleichen Beiträgen von 1s-1s (36.6 mH) und 2s-2s (42.2 mH) zur Gesamtkorrelationsenergie in Übereinstimmung mit den Paarkorrelationsenergien, die zuvor von Kutzelnigg und Ahlrichs erhalten wurden, d.h. 41.7 und 45.2 mH [112]. Bei der Dissoziation von He<sub>2</sub> wird das Interschalen-Maximum zu größeren  $u$ -Werten verschoben, was näherungsweise dem interatomaren Abstand  $R$  entspricht, während die Intrascalen-Beiträge näherungsweise an ihren Positionen bleiben. Letzteres sollte die atomare Korrelationsenergie von He zweimal ergeben, während Ersteres überhaupt nicht beitragen sollte, d. h. nur Terme, die alleine von  $u$  abhängen sind möglich, aber Terme, die nur von  $v$  abhängen sollten vermieden werden. Diese Ergebnisse weisen auf die Konstruktion eines neuen Korrelations-Funktional hin  $G_{HF}(u, v)$ , das  $u$  und  $v$  nicht symmetrisch behandelt. Um das Verhalten der Elektronen bei der Bildung der chemischen Bindungen zu untersuchen, wurden die Unterschiede zwischen molekularen und atomaren Wigner-Intracules untersucht. Angenommen Glg. 5.1 ist gültig, dann ist klar, dass die Gewichtung einer Intraculedifferenz und Integration über  $u$  und  $v$  direkt den Korrelationsbeitrag zur Bindungsenergie liefert. Als Referenz kann das Wigner-Intracule der separierten Atome bei einem großen Abstand betrachtet werden, d.h.

$$W_{AB;R_e}(u, v) - W_{AB;R \rightarrow \infty}(u, v) \quad (7.1)$$

oder die Summe der individuellen atomaren Intracules, d.h.

$$W_{AB;R_e}(u, v) - W_A(u, v) - W_B(u, v) \quad (7.2)$$

Die zwei Fälle unterscheiden sich durch ein Minimum bei großen  $u$ , was durch Intrascalenbeiträge zwischen den zwei Atomen hervorgerufen wird, die im ersten, jedoch nicht im zweiten Fall vorhanden sind. Da die *Size-Extensivity* jedoch verlangt, dass diese Regionen des  $(u, v)$  Raumes nicht zur Korrelationsenergie beitragen, lässt sich die Diskussion der verschiedenen Diagramme auf solche Regionen beschränken, bei denen  $W_{AB;R_e}(u, v)$  merklich von Null verschieden ist. Die entsprechenden Differenzdiagramme für He<sub>2</sub> (Abb. 7.1b) und LiH (Abb. 7.1d) unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer Höhe sowie in der unterschiedlichen Ausdehnung der Schulter bei kleinen  $u, v$ . Beim Übergang von zwei separierten He-Atomen zu He<sub>2</sub> werden insgesamt vier (entfernte) neue Elektronenpaare gebildet, während bei der Bildung von LiH aus Li und H nur drei (entfernte) neue Elektronenpaare entstehen, was die beobachtete niedrigere Höhe in Abb 7.1c im Vergleich zu Abb 7.1a erklärt. Da das 1s-2s-Intracule für Li bei  $r_e=3$  a.u. lokalisiert ist und es gemäß Gleichung 7.2 subtrahiert ist, ist die Höhe des Differenzplots 7.1d niedriger als für 7.1b. Hinzu kommt, dass die starke Beimischung des ionischen Charakters in LiH den Beitrag der entfernten Paare reduziert und ein neues Paar bildet, woraus die Schulter bei kleinen  $u, v$  entsteht, die in Abbildung 7.1d beobachtet werden kann. Aus der Sicht der nicht allzu großen Unterschiede

in der Form und in der nur leicht verschiedenen Position des Ortes des Maximums, erscheint es für das Korrelationsfunktional  $G_{HF}(u, v)$  sehr schwierig, zwischen einer streng kovalenten Bindung mit hohem ionischen Charakter wie in LiH und einer sehr schwachen van-der-Waals-Wechselwirkung wie in He<sub>2</sub> zu unterscheiden. Aus der Tatsache, dass das Differenzintraucle von He<sub>2</sub> bei abnehmenden Bindungslängen R näherungsweise seine Form beibehält, ein Maximum bei  $u=R$  aufweisend, und die Korrelationsenergie mit  $1/R^6$  abnehmen sollte, lässt sich vermuten, dass das langreichweitige Verhalten eines verbesserten  $G_{HF}(u, v)$   $1/u^6$  sein sollte. Ein ähnliches Ergebnis hat die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen zwei gekoppelten London-Oszillatoren ergeben (D. P. O'Neill, P. M. W. Gill in preparation). Diese hier diskutierten Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass es nur durch Aufgeben der Symmetrie in  $u$  und  $v$  des Korrelationskerns  $G_{HF}(u, v)$  möglich ist eine Näherung zu konstruieren, die das korrekte langreichweitige Verhalten für  $u$  (van-der-Waals-Wechselwirkung) und  $v$  (*Size-Extensivity*) hat. Es verbleibt zu sehen, ob solch ein flexiblerer Ansatz die feinen Unterschiede in z.B. den Differenzdiagrammen der Wigner-Intraucle in den korrekten Korrelationsbeitrag zur Bindung konvertieren kann. Gill et al. haben eine andere Richtung eingeschlagen und berücksichtigen in ihrem neuen Ansatz neben  $u$  und  $v$  auch den Winkel zwischen dem relativen Impuls und dem relativen Ort [97]. Weiterhin zeigen die Ergebnisse, dass eine einfache Parametrisierung an atomaren Daten nicht ausreichend genug ist und nicht allgemein auf Moleküle, die verschiedene Bindungssituationen umfassen, übertragbar ist. Molekulare Wigner-Intraucle ermöglichen einen weiteren Bereich in der  $(u, v)$ -Ebene zu untersuchen als atomare und liefern so durch Fitten von  $G(u, v)$  in Glg. 5.1 insbesondere im langreichweitigem  $u$  wichtige zusätzliche Informationen.

## 7.2 Zusammenfassung

In dem vorangegangenen Abschnitt wurden die ersten Ergebnisse für molekulare Konstanten von leichten zweiatomigen Molekülen für korrelierte Berechnungen im Kontext des Hartree-Fock-Wigner-Modells diskutiert. Während zwei verschiedene Korrelationskerns gefittet an atomaren Daten für einfache kovalente und ionische Systeme sowie für van-der-Waals-Wechselwirkungen nur Ergebnisse mit begrenzter Genauigkeit ergaben, konnte gezeigt werden, dass eine gemischte atomare und molekulare Anpassung an den spektroskopischen Konstanten von H<sub>2</sub>, LiH, Li<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> und den Korrelationsenergien der He ähnlichen Ionen (He-Ne<sup>8+</sup>) zu einer Verbesserung der Bindungsenergien führt. Jedoch beschreibt auch diese, ebenso wie die zwei atomar gefitteten Kernel, die Van der Waals gebundenen Systeme nicht korrekt. Es wurde diskutiert, dass der gegenwärtige Zwei-Parameter-Ansatz nicht gleichzeitig akurate Ergebnisse für alle Bindungstypen liefern kann und daher in seiner jetzigen Form nicht moleküluniversell ist. Weiterhin deutet eine Analyse des Wigner Intraucle von einfachen Systemen darauf hin, dass die symmetrische Funktion des relativen Ortes  $u$  und des re-

lativen Impulses  $\nu$  aufgegeben werden muss, um einen genaueren Korrelationskernel zu erhalten.





# Kapitel 8

## Asymmetrischer Korrelationskernel

Aus den letzten beiden Kapiteln geht hervor, dass der Kernel in seiner jetzigen Form nicht flexibel genug ist, um für jegliche Moleküle und Atome ausreichend genaue Ergebnisse zu liefern. Daher wird im folgenden Kapitel ein neuer Ansatz zur Berechnung der Korrelationsenergie diskutiert, der zum einen mehr Flexibilität in den Kernel bringen soll und zum anderen einen weiteren Fitparameter aufweist. Dazu wird zu dem Kernel in der jetzigen Form noch das Orts-Intracule addiert, dessen Implementation in Kapitel 4.1.2 beschrieben wurde.

$$E_C = c \int_0^\infty \int W_{HF}(u, v) G_{HF}(u, v) dudv + \int_0^\infty P(u) \sum_1^n ce^{-au^2} du \quad (8.1)$$

Für  $G_{HF}(u, v)$  wurde der in Kapitel 7, aus dem kombinierten Fit aus Molekülen und Atomen, erhaltene Kernel verwendet. Der Vorfaktor von  $G_{HF}(u, v)$  und die Parameter für das Orts-Intracule (sowohl für einen als auch für zwei Exponenten) wurden an die Korrelationsenergien der He ähnlichen Ionen He-Ne<sup>8+</sup> gefitted. Alle Fitparameter sind in Tabelle 8.1 aufgelistet. Wie in Kapitel 7 wurden die hier erhaltenen HF-Ergebnisse unter Verwendung von Gaussian-Lobe-Basisfunktionen [98, 99] erhalten und die Korrelationsbeiträge wurden ebenfalls unter Verwendung der HF-Dichtematrix entwickelt. Standard 6-31++G\*\* Basissätze wurden für die HFW-Berechnungen angewendet. Die

**Tabelle 8.1:** Fitparameter für den asymmetrischen Korrelationskernel.

	Fit C	1 Exponent	2 Exponenten
c	1 Exp: 0.0927368 ; 2 Exp: 0.0903246	0.00580728	0.00279022 ; 0.00425776
a	-	-0.693147	-1.92541 ; -0.213934

**Tabelle 8.2:** Korrelationsenergien (mH) der He-ähnlichen Systeme.

	He	Li <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>	B <sup>3+</sup>	C <sup>4+</sup>	N <sup>5+</sup>
Exact	42.04	43.50	44.27	44.74	45.05	45.28
FitC+e <sup>-0.693147u<sup>2</sup></sup>	41.98	43.51	44.36	44.84	45.13	45.30
FitC+e <sup>-1.92541u<sup>2</sup></sup> +e <sup>-0.213934u<sup>2</sup></sup>	42.05	43.46	44.26	44.76	45.09	45.31

	O <sup>6+</sup>	F <sup>7+</sup>	Ne <sup>8+</sup>
Exact	45.45	45.59	45.69
FitC+e <sup>-0.693147u<sup>2</sup></sup>	45.43	45.51	45.57
FitC+e <sup>-1.92541u<sup>2</sup></sup> +e <sup>-0.213934u<sup>2</sup></sup>	45.46	45.57	45.65

Bindungslängen und Schwingungskonstanten wurden auch hier durch Fitten eines Polynoms vierten Grades in der Bindungslänge  $R$  mal einem Faktor von  $R^{-1}$  auf sechs Punkte nahe dem Gleichgewichtsabstand bestimmt. Die Bindungsenergien wurden unter Berücksichtigung von individuellen Berechnungen für Atome basierend auf der HF-Grundzustandswellenfunktion berechnet.

## 8.1 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 8.2 fasst die Korrelationsenergien für He und die He-ähnlichen Ionen zusammen.

Der Anstieg der exakten Korrelationsenergie von He-Ne<sup>8+</sup> (3.65 mH) wird mit diesem Kernel nahezu korrekt wiedergegeben. Für einen Exponenten erhält man einen Anstieg von 3.59 mH und für zwei Exponenten einen von 3.6 mH. Bei der Entwicklung des Kerns für  $P(u)$  erhält man auch eine gute Übereinstimmung der absoluten Größe der Korrelationsenergien.

Die Bindungslängen, Bindungsenergien und Schwingungskonstanten für die auch schon in Kapitel 7 berechneten Moleküle sind in Tabelle 8.3 angegeben. Wie auch bei den symmetrischen Kernen aus Kapitel 7 ergeben sowohl die Parametrisierung des Korrelationskerns mit einem Exponenten als auch die mit zwei Exponenten für die kovalenten und die ionisch gebundenen Systeme zu große Kraftkonstanten. Die Fehler liegen in der gleichen Größenordnung wie bei den symmetrischen Kernen. Auch die Bindungsabstände der ionischen und kovalenten Dimere zeigen dasselbe Verhalten wie die symmetrischen Kernel. Mit Ausnahme von Li<sub>2</sub> neigen sie dazu, zu kurz zu sein. Die Ergebnisse für die Bindungsenergien der kovalent und ionisch gebundenen

**Tabelle 8.3:** Bindungslängen  $R_e$  (Å), Bindungsenergien  $D_e$  (eV) und Schwingungsfrequenzen  $\omega_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) ausgewählter zweiatomiger Moleküle aus Hartree-Fock und Hartree-Fock-Wigner (HFW)-Berechnungen in Vergleich zu Ergebnissen, die mit dem Lee-Yang-Parr (LYP)-Korrelations-Dichtefunktional erhalten wurden und zu experimentellen Daten (exp).

molecule		HF <sup>a</sup>	HFW(1 exponent)	HFW(2 exponents)	exp	LYP
H <sub>2</sub>	$R_e$	0.736	0.733	0.733	0.741	0.728
	$D_e$	3.62	4.73	4.73	4.48	4.68
	$\omega_e$	4610	4642	4645	4401	4660
LiH	$R_e$	1.622	1.573	1.565	1.596	1.572
	$D_e$	1.41	2.39	2.43	2.52	2.45
	$\omega_e$	1394	1498	1518	1406	1497
Li <sub>2</sub>	$R_e$	2.818	2.722	2.700	2.673	2.697
	$D_e$	0.12	0.74	0.78	1.06	0.88
	$\omega_e$	337	361	364	351	366
F <sub>2</sub>	$R_e$	1.347	1.294	1.266	1.412	1.308
	$D_e$	-1.41	0.41	2.20	1.66	-0.17
	$\omega_e$	1229	1401	1532	917	1323
He <sub>2</sub>	$R_e$		2.046	2.046	2.97 <sup>c,d</sup>	2.384
	$D_e$	*	0.05	0.05	0.0009 <sup>c,d</sup>	0.007
	$\omega_e$		276	276	33 <sup>c</sup>	126
Ne <sub>2</sub>	$R_e$		2.258	1.717	3.09 <sup>e</sup>	2.663
	$D_e$	*	-0.25	0.42	0.0036 <sup>e</sup>	0.01
	$\omega_e$		193	-	29 <sup>c</sup>	72

Alle Daten entsprechen den  $^1\Sigma_g^+$  (H<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, He<sub>2</sub>, Ne<sub>2</sub>) und  $^1\Sigma^+$  (LiH) Grundzuständen.

<sup>a</sup>HFW: 6-31++G\*\* Basissätze

\* Repulsiv

<sup>b</sup>Unkontrahierter spd<sup>2</sup> primitiver Satz der aug-cc-pV6Z (H, F, Ne, He) und cc-pV5Z (Li) Basissätze von Dunning und Mitarbeitern [104, 105].

<sup>c</sup>Mourik et al., CCSD(T) t-aug-cc-pVnZ Basissatzlimit [106].

<sup>d</sup>Aziz et al., "exakte" Potentialkurve basiert auf QMC- und FCI-Ergebnissen [107].

<sup>e</sup>Aziz and Slaman, semiempirische Potentialkurve [108].

exp. [109]

**Tabelle 8.4:** Korrelationsenergien (H) der Be-ähnlichen Systeme.

	Be	B+	C <sup>2+</sup>	N <sup>3+</sup>	O <sup>4+</sup>	F <sup>5+</sup>	Ne <sup>6+</sup>
Exact	0.0930	0.1088	0.1235	0.1360	0.1496	0.1613	0.1738
Fit 1 <sup>a</sup>	0.0922	0.0970	0.1010	0.1043	0.1071	0.1093	0.1111
Fit 2 <sup>b</sup>	0.0949	0.1011	0.1055	0.1087	0.1111	0.1131	0.1147

$${}^a\text{FitC}+e^{-0.693147u^2}$$

$${}^b\text{FitC}+e^{-1.92541u^2}+e^{-0.213934u^2}$$

Systeme sind, mit Ausnahme von F<sub>2</sub>, bei beiden asymmetrischen Kernel akzeptabel. Wie auch schon bei den Kernen in Kapitel 7 werden schwerwiegende Fehler der nahezu gleichen Größenordnung, d.h. eine  $\approx 0.1$  Å zu kurze Bindungslänge, eine nahezu 50% überschätzte Schwingungsfrequenz und eine Bindungsenergie nahe 0, im Fall von F<sub>2</sub> bei beiden Reihen beobachtet. Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die Einführung des Orts-Intracules als weiteren Parameter in den Kernel zwar eine Verbesserung gegenüber den alten Kernen für die He-ähnlichen Ionen gebracht hat, jedoch keine für die hier untersuchten Molekülparameter.

Da aber eine deutliche Verbesserung bei den Korrelationsenergien für die He-ähnlichen Systeme festzustellen war, wurde im Folgenden untersucht, wie es sich bei den Be-ähnlichen Ionen verhält. Tabelle 8.4 fasst die Korrelationsenergien für Be und die Be-ähnlichen Ionen zusammen. Im Gegensatz zu den He-ähnlichen Systemen wird hier der Anstieg der exakten Korrelationsenergie von Be zu Ne<sup>6+</sup> (0.0808 H) mit beiden Reihen nicht gut beschrieben. Die Größe der Korrelationsenergien ist jedoch bei beiden Kernen korrekt. Hier ist noch hinzuzufügen, dass der Kernel für das Ortsintracule an den He-ähnlichen Ionen gefittet wurde, womit die deutlich besseren Ergebnisse bei diesen Systemen zu begründen sind, was aber auch bedeutet, dass auch dieser asymmetrische Kernel nicht universell bzw. nicht flexibel genug ist.

## 8.2 Zusammenfassung

In dem vorangegangenen Abschnitt wurden die ersten Ergebnisse für asymmetrische Kernel, sowohl mit einem als auch mit zwei Exponenten, präsentiert. Es konnte gezeigt werden, dass mit diesen Kernen eine deutliche Verbesserung bei den Korrelationsenergien für die He-ähnlichen Systeme erreicht werden kann. Ein Vergleich zu den Be-ähnlichen Ionen, bei denen der Verlauf der Korrelationsenergien jedoch nicht korrekt wiedergegeben werden konnte, zeigt jedoch, dass ein an He-ähnlichen Systemen gefitteter Kernel nicht universell ist. Weiterhin konnte keine Verbesserung bei den

spektroskopischen Konstanten von  $H_2$ ,  $LiH$ ,  $Li_2$ ,  $F_2$ ,  $He_2$  und  $Ne_2$  gegenüber den symmetrischen Kernen festgestellt werden, da die Fehler hier in der gleichen Größenordnung liegen. Ein interessanter Aspekt ist hier, daß für die He-Reihe im wesentlichen die dynamische Korrelation eine Rolle spielt, während für die Be-Reihe mit zunehmender Kernladung die statische Korrelation wichtiger wird, was die zunehmenden Fehler erklärt. Diese bei der Be-Reihe gemachten Beobachtungen lassen sich auf die Moleküle übertragen. Das bedeutet, daß die Aufgabe der Symmetrie in  $u$  und  $v$  zwar richtig, jedoch nicht ausreichend ist. Um die statische Korrelation korrekt erfassen zu können scheint also eine Erweiterung auf MCSCF notwendig zu sein, was wiederum die Aufgabe der einfachen Struktur zur Folge hätte. Aus diesen Gründen ist auch zu erwarten, dass der von Gill et al. eingeführte Winkel zwischen  $u$  und  $v$  keine Verbesserung liefern wird [97]. Auch hier wird ein MCSCF-Ansatz notwendig sein.



# Kapitel 9

## Zusammenfassung und Ausblick

### 9.1 Ausgangspunkt

Ziel dieser Arbeit war, das in der Literatur von Gill *et. al.* vorgeschlagene Hartree-Fock-Wigner-Verfahren (HFW) zur Berücksichtigung von Elektronenkorrelation näher zu untersuchen und für eine größere Zahl von Systemen anwendbar zu machen. HFW bietet gegenüber anderen Elektronenkorrelationsverfahren den Vorzug, dass es analog zu Dichtefunktionalverfahren (DFT) nur mit  $N^4$  ( $N$ : Anzahl Basisfunktionen) bezüglich des Rechenaufwandes skaliert. Im Gegensatz zu DFT, welches von einem System nicht wechselwirkender Teilchen ausgeht, enthält HFW sowohl den relativen Abstand zwischen zwei Elektronen  $u := |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  als auch die relative Geschwindigkeit (Impuls) zwischen zwei Elektronen  $v := |\vec{v}_1 - \vec{v}_2|$ . Gill und Mitarbeiter setzten nun die Korrelationsenergie als

$$E_{\text{corr}} = \iint W(u, v) \cdot G(u, v) du dv \quad (9.1)$$

an, mit  $W(u, v)$  dem Wigner-Intracule einer SCF.

Es stellen sich in diesem Zusammenhang zwei Fragen:

1. Wie lassen sich die benötigten Integrale effizient und numerisch robust berechnen?
2. Wie genau lässt sich die Korrelationsenergie mittels des Ansatzes (9.1) approximieren?

### 9.2 Beitrag dieser Arbeit

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit lag in der Beantwortung der ersten Frage und war somit von technischer Natur. Das Wigner-Intracule und jedes seiner abgeleiteten Quan-

titäten wie die Korrelationsenergie resultieren in mathematisch weitaus schwierigeren Integralen als den üblichen in der Quantenchemie. Diese zusätzliche Komplexität ist die Gegenleistung, die man aufbringen muss, wenn die zusätzliche Phasenrauminformation eingeführt wird. Ein großer Teil dieser Arbeit hat sich der akuraten Entwicklung dieser Integrale gewidmet, wobei verschiedene Näherungen untersucht wurden. Dies hat sich als sehr schwierig herausgestellt und keine der zunächst getesteten Methoden hat zufriedenstellende Ergebnisse geliefert. Mit der Einführung der Spline-Interpolation konnte jedoch eine hohe numerische Genauigkeit erzielt werden. Mit der Implementierung einer anschließenden Gauss-Quadratur konnte letztendlich eine numerisch stabile Integration erhalten werden.

Die komplizierte Schleifenstruktur der 4-fach-Indexsymmetrie konnte durch die Programmierung eines Iterators realisiert werden. Die Raumsymmetrie wurde mit Hilfe eines Cache berücksichtigt. Diese Ausnutzung der Symmetrie bewirkte eine Rechenzeitverkürzung um einen Faktor 4 (bzgl. der Indexsymmetrie) und einen Faktor 5 (bzgl. der Raumsymmetrie).

Bezüglich der zweiten Frage, konnte gezeigt werden, dass Intracules einen Weg liefern, die Elektronenkorrelation in nur zwei Dimensionen zu untersuchen, während die Information über zwei Elektronen beibehalten wird. Es wurden verschiedene Fits durchgeführt und an verschiedenen kleinen Molekülen und den He-ähnlichen Ionen getestet. Während sich andere Arbeitsgruppen auf die Berechnung von molekularen Korrelationsenergien an der Gleichgewichtsgeometrie beschränken, wurden hier erstmals auch spektroskopische Konstanten ( $R_e$ ,  $\omega_e$ ,  $D_e$ ) ermittelt. Dabei wurden für Atome, LiH und für spezielle Fits (d.h. an ausgewählten Molekülen) gute Ergebnisse erzielt. Dagegen bekam man Probleme bei der Dissoziation und vor allem bezüglich der Universalität. Die erhaltenen Ergebnisse liefern einen Hinweis darauf, dass der Kernel in seiner jetzigen Form nicht flexibel genug und nicht moleküluniversell ist. Der erste Verdacht, dass es an der Symmetrie in  $u$  und  $v$  liegt, konnte nicht bestätigt werden, da auch die Einführung eines asymmetrischen Kernels durch eine zusätzliche Addition des Orts-Intracules nicht zu einer Verbesserung der Ergebnisse beigetragen hat. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass das HFW-Modell vergleichbare Ergebnisse liefert wie das LYP-Funktional in der DFT, obwohl das HFW-Korrelationsfunktional nur halb so viele Parameter und eine viel einfachere Form besitzt.

### 9.3 Ausblick

Die innerhalb dieser Arbeit implementierten Integrationsroutinen haben sich für die betrachteten Fälle als robust erwiesen. Sie stellen jedoch noch keine wirklich effiziente Methode zur Berechnung der hier auftretenden komplizierten Integrale dar. Ein Fortschritt bei der analytischen Integration ist daher für den täglichen Gebrauch unverzichtbar. Wir haben dennoch einen großen Fortschritt auf diesem Gebiet gemacht und



ein paar Grundsteine gelegt. Idealerweise gibt es eine einfache Näherung zur Entwicklung dieser Integrale, jedoch sieht es so aus, als würde eine Gruppe an Methoden verlangt, um die adäquateste für jeden Satz an vorkommenden Integralparametern wählen zu können. Die Entwicklung einer Methode, die die verlangten Korrelationsintegrale ohne Einschränkung entwickeln kann, wird ein Schlüsselschritt in der Entwicklung des HFW-Modells sein.

Ein weiterer Schritt ist zu untersuchen, wie die Wigner Intracules mit einem Multi-referenz-Ansatz aussehen, und diese mit den Hartree-Fock-Intracules zu vergleichen. Entsprechende Untersuchungen wurden während des Zusammenschreibens dieser Arbeit bereits begonnen.

Ein interessanter Punkt ist, dass im Wigner-Intracule die Zweielektronen-Information explizit enthalten ist und daher womöglich ausschließlich die Zweielektronenterme mit Hilfe des Wigner-Intracules beschreibbar sind. Dies lässt vermuten, dass nicht die Gesamtkorrelationsenergie durch das Intracule beschrieben werden kann, sondern nur der  $\frac{1}{r_{12}}$  Teil. Ein Teil der zukünftigen Arbeit könnte daher darin liegen, den Korrelationskernel an dem  $\frac{1}{r_{12}}$  Teil zu fitten und zu versuchen, gute Näherungen für die fehlenden Terme wie die kinetische Energie zu finden. Derartige Ansätze gehen jedoch über die Zielsetzung dieser Arbeit hinaus.



# Literaturverzeichnis

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. **79**, 361 (1926).
- [2] D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 89 (1928).
- [3] V. Fock, Z. Physik **61**, 126 (1930).
- [4] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry* (Dover Publications, New York, 1996).
- [5] C. D. Sherill and H. F. Schaefer, Adv. Quantum Chem. **34**, 143 (1999).
- [6] P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University Press, Oxford, 1997).
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [8] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [9] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Inc., New York, 1989)
- [10] P. von Ragué Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollmann, H. F. Schaefer, P. R. Schreiner, *Encyclopedia of Computational Chemistry* (Wiley VCH Verlag, Weinheim, 1998).
- [11] R. N. Barnett, W. A. Lester, *Computational chemistry: Reviews of current trends*, vol. 2 (World Scientific, 1997).
- [12] W. Klopper, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, vol. 4 (John Wiley & Sons., 1998).
- [13] E. A. Hylleraas, Z. Phys. **54**, 347 (1929).
- [14] D. A. Mazziotti, Phys. Rev. A **57**, 4219 (1998).
- [15] A. S. Eddington, *Fundamental Theory*, Cambridge, UK (1946).
- [16] C. A. Coulson, A. H. Neilson, Proc. Phys. Soc. Lond. **78**, 831 (1961).

- [17] A. J. Coleman, *Int. J. Quantum Chem.* **1S**, 457 (1967).
- [18] A. J. Thakkar, V. H. Smith Jr, *Chem. Phys. Lett.* **42**, 476 (1976).
- [19] A. J. Thakkar, V. H. Smith Jr, *J. Chem. Phys.* **67**, 1191 (1977).
- [20] A. J. Thakkar, A. N. Tripathi, V. H. Smith Jr, *Int. J. Quantum Chem.* **26**, 157 (1984).
- [21] R. J. Boyd, C. Sarasola, J. M. Ugalde, *J. Phys. B* **21**, 2555 (1988).
- [22] J. H. Wang, A. N. Tripathi, V. H. Smith Jr, *J. Chem. Phys.* **97**, 9188 (1992).
- [23] J. H. Wang, A. N. Tripathi, V. H. Smith Jr, *J. Phys. B* **26**, 205 (1993).
- [24] J. H. Wang, V. H. Smith Jr, *J. Chem. Phys.* **99**, 9745 (1993).
- [25] J. H. Wang, V. H. Smith Jr, *Int. J. Quantum Chem.* **49**, 147 (1994).
- [26] J. H. Wang, V. H. Smith Jr, *Theor. Chim. Acta* **88**, 35 (1994).
- [27] X. Fradera, M. Duran, J. Mestres, *J. Chem. Phys.* **107**, 3576 (1997).
- [28] J. Cioslowski, G. H. Liu, *J. Chem. Phys.* **110**, 1882 (1999).
- [29] X. Fradera, M. Duran, J. Mestres, *J. Chem. Phys.* **113**, 2530 (2000).
- [30] P. Ziesche, *J. Mol. Struct., Theochem* **527**, 35 (2000).
- [31] L. Dominguez, M. Aguado, C. Sarasola, J. M. Ugalde, *J. Phys. B* **25**, 1137 (1992).
- [32] X. Fradera, C. Sarasola, J. M. Ugalde, R. J. Boyd, *Chem. Phys. Lett.* **304**, 393 (1999).
- [33] P. M. W. Gill, A. M. Lee, N. Nair, R. D. Adamson, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **506**, 303 (2000).
- [34] E. Vaderrama, J. M. Ugalde, *Int. J. Quantum Chem.* **86**, 40 (2002).
- [35] C. Sarasola, J. M. Ugalde, R. J. Boyd, *J. Phys. B* **23**, 1095 (1990).
- [36] J. M. Ugalde, C. Sarasola, L. Dominguez, R. J. Boyd, *J. Math. Chem.* **6**, 51 (1991).
- [37] M. Aguado, C. Sarasola, L. Dominguez, J. M. Ugalde, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **85**, 311 (1992).
- [38] J. H. Wang, V. H. Smith Jr, *Chem. Phys. Lett.* **220**, 331 (1994).
- [39] J. Cioslowski, G. H. Liu, *J. Chem. Phys.* **105**, 4151 (1996).

- [40] A. M. Lee, P. M. Gill, Chem. Phys. Lett. **313**, 271 (1999).
- [41] T. Koga, H. Matsuyama, J. Chem. Phys. **107**, 8510 (1997).
- [42] T. Koga, H. Matsuyama, Theor. Chem. Acc. **99**, 320 (1998).
- [43] T. Koga, H. Matsuyama, J. Mol. Struct. (Theochem) **462**, 261 (1999).
- [44] T. Koga, H. Matsuyama, Theor. Chem. Acc. **102**, 39 (1999).
- [45] T. Koga, H. Matsuyama, J. Chem. Phys. **111**, 9191 (1999).
- [46] T. Koga, J. Chem. Phys. **112**, 6966 (2000).
- [47] T. Koga, Y. Nii, H. Matsuyama, J. Phys. B **33**, 2775 (2000).
- [48] T. Koga, J. Mol. Struct. (Theochem) **527**, 1 (2000).
- [49] T. Koga, Chem. Phys. Lett. **325**, 440 (2000).
- [50] T. Koga, Chem. Phys. Lett. **350**, 135 (2001).
- [51] T. Koga, J. Chem. Phys. **116**, 6614 (2002).
- [52] T. Koga, Theor. Chem. Acc. **107**, 246 (2002).
- [53] K. E. Banyard, C. E. Reed, J. Phys. B **11**, 2957 (1978).
- [54] C. E. Reed, K. E. Banyard, J. Phys. B **13**, 1519 (1980).
- [55] R. J. Mobbs, J. Chem. Phys. **78**, 6106 (1983).
- [56] P. K. Youngman, K. E. Banyard, J. Phys. B **20**, 3133 (1987).
- [57] K. E. Banyard, P. K. Youngman, J. Phys. B **20**, 5585 (1987).
- [58] K. E. Banyard, K. H. Al-Bayati, P. K. Youngman, J. Phys. B **21**, 3177 (1988).
- [59] K. E. Banyard, R. J. Mobbs, J. Chem. Phys. **88**, 3788 (1988).
- [60] K. E. Banyard, J. Sanders, J. Chem. Phys. **99**, 5281 (1993).
- [61] D. R. T. Keeble, K. E. Banyard, J. Phys. B **30**, 13 (1997).
- [62] J. M. Ugalde, J. Phys. B **20**, 2153 (1987).
- [63] V. G. Levin, V. G. Neudatchin, A. V. Pavlitchenkov, Y. F. Smirnov, J. Phys. B **17**, 1525 (1984).
- [64] H. Matsuyama, T. Koga, E. Romera, J. S. Dehesa, Phys. Rev. A **57**, 1759 (1998).

- [65] T. Koga, H. Matsuyama, *J. Phys. B* **31**, 3765 (1998).
- [66] T. Koga, H. Matsuyama, *J. Chem. Phys.* **111**, 643 (1999).
- [67] H. Matsuyama, T. Koga, Y. Kato, *J. Phys. B* **32**, 3371 (1999).
- [68] T. Koga, H. Matsuyama, J. M. Molina, J. S. Dehesa, *Eur. Phys. Journ. D.* **7**, 17 (1999).
- [69] T. Koga, H. Matsuyama, *J. Chem. Phys.* **113**, 10114 (2000).
- [70] T. Koga, *J. Phys. B* **34**, 1383 (2001).
- [71] T. Koga, *Chem. Phys. Lett.* **340**, 547 (2001).
- [72] T. Koga, Y. Kato, H. Matsuyama, *Theor. Chem. Acc* **106**, 237 (2001).
- [73] T. Koga, *Theor. Chem. Acc* **107**, 246 (2002).
- [74] N. A. Besley, A. M. Lee, P. M. W. Gill, *Mol. Phys.* **100**, 1763 (2002).
- [75] E. Wigner, *Phys. Rev.* **40**, 749 (1932).
- [76] M. Springborg, J. P. Dahl, *Phys. Rev. A* **36**, 1050 (1987).
- [77] J. P. Dahl, M. Springborg, *Mol. Phys.* **47**, 1001 (1982).
- [78] M. Springborg, *Theor. Chim. Acta* **63**, 349 (1983).
- [79] H. Groenewold, *Physica* **12**, 405 (1946).
- [80] P. M. W. Gill, D. P. O'Neill, N. A. Besley, *Theor. Chem. Acc.* **109**, 241 (2003).
- [81] A. M. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **292**, 172 (1998).
- [82] P. M. W. Gill, B. G. Johnson, J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.* **40**, 745 (1991).
- [83] M. Abramowitz, I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* (Dover, New York, 1965).
- [84] V. I. Lebedev, *Zh. Vychisl. Mat. Mat. Fiz.* **16**, 293 (1976)
- [85] V. I. Lebedev, *Sibirsk. Mat. Zh.* **18**, 132 (1977)
- [86] V. I. Lebedev, D. N. Laikov, *Dokl. Math.* **366**, 741 (1999)
- [87] D. P. O'Neill, P. M. W. Gill, *Recent Advances in Electron Correlation Methodology* (Oxford, New York, April 2007).
- [88] N. A. Besley, D. P. O'Neill, P. M. W. Gill, *J. Chem. Phys.* **118**, 2033 (2003).

- [89] D. P. O'Neill, P. M. W. Gill, *Calculating molecular correlation integrals*, unpublished results.
- [90] G. Szegő, *Orthogonal Polynomials* (American Mathematical Society, New York, 1959).
- [91] <http://gams.nist.gov>.
- [92] A. Ralston, *A First Course in Numerical Analysis* (McGrawHill, New York, 1965).
- [93] *Handbook of Mathematical Functions*, Natl. Bur. Standards Appl. Math. Series **55**, Washington, D.C., 1964.
- [94] MOLPRO is a package of ab initio programs written by H.-J. Werner, P.J. Knowles, with contributions from R.D. Amos, A. Berning, D.L. Cooper, M.J.O. Deegan, A.J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, T. Leininger, R. Lindh, A.W. Lloyd, W. Meyer, M.E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, K. Peterson, R. Pitzer, P. Pulay, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, A.J. Stone, T. Thorsteinsson; P. J. Knowles, H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. **115**, 5053 (1985); H.-J. Werner, P. J. Knowles, J. Chem. Phys. **89**, 5803 (1988); P. J. Knowles, H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. **145**, 514 (1988); P. J. Knowles, H.-J. Werner, Theor. Chim. Acta **84**, 95 (1992).
- [95] T.H. Dunning, J. Chem. Phys. **90** (1989) 1007.
- [96] Hartree-Fock program, V. Staemmler, Bochum University.
- [97] P. M. W. Gill, D. L. Crittenden, D. P. O'Neill, N. A. Besley, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 15 (2006).
- [98] H. Preuss, Z. Naturforsch. **A 10** 267 (1955).
- [99] J. L. Whitten, J. Chem. Phys. **39** 349 (1963).
- [100] F. Driesler, R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett. **23** 571 (1973).
- [101] R. Ahlrichs, Theor. Chim. Acta **33** 157 (1974).
- [102] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B **37** 785 (1988).
- [103] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, Chem. Phys. Lett. **157** 200 (1989).
- [104] A. K. Wilson, T. v. Mourik, T. H. Dunning, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **388** 339 (1997).
- [105] D. Feller, unpublished set for Li.

- [106] T. van Mourik, A. K. Wilson, T. H. Dunning, Jr., *Mol. Phys.* **96** (1999) 529.
- [107] R. A. Aziz, A. R. Janzen, M. R. Moldover, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 1586.
- [108] R. A. Aziz, M. J. Slaman, *Chem. Phys.* **130** (1989) 187.
- [109] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra, Molecular Structure, IV, Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
- [110] G. C. Lie, E. Clementi, *The J. of Chem. Phys.* **60** (1974) 1275.
- [111] G. C. Lie, E. Clementi, *The J. of Chem. Phys.* **60** (1974) 1288.
- [112] R. Ahlrichs, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **48** 1819 (1968).



# Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. M. Dolg betreut worden.

Köln, den



# Lebenslauf

## Zur Person:

Name	Rebecca Fondermann
Wohnort	Elsa-Brändström-Str. 99 53227 Bonn
Geburtsdatum	18. Januar 1979
Geburtsort	Mülheim an der Ruhr

---

## Schulbildung:

1985-1989	städt. Gemeinschaftsgrundschule an der Trooststraße in Mülheim an der Ruhr
1989-1998	Luisenschule (städt. Gymnasium an den Buchen) in Mülheim an der Ruhr
16. Juni 1998	Abitur

---

## Studium:

ab Oktober 1998	Studiengang Chemie an der Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
8. September 2000	Vordiplomprüfung
ab Oktober 2000	Hauptstudium mit der Vertiefungsrichtung Theoretische Chemie an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

---

## **Diplom:**

Datum	11. November 2003
Titel	Quantenchemische <i>ab initio</i> Berechnungen an Polyphosphazenen unter besonderer Berücksichtigung der Polyhydridophosphazene.
Betreuer	Prof. Dr. M. Dolg Institut für Theoretische Chemie Universität zu Köln

---

## **Promotion:**

ab November 2003	Am Institut für Theoretische Chemie der Universität zu Köln
Titel	Entwicklung und Implementierung des Hartree-Fock-Wigner-Modells
Betreuer	Prof. Dr. M. Dolg Institut für Theoretische Chemie Universität zu Köln

---

## **Fortbildung:**

20. Juni 2004 - 2. Juli 2004	8 <sup>th</sup> Sostrup Summer School of Quantum Chemistry and Molecular Properties at Himmelbjergetegns Natur- og Idrætsefterskole, Denmark
------------------------------	---

---

## **Nebentätigkeiten:**

April 2001 - April 2003	Tutorin im Fach Mathematik für Chemiker an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität Bonn
-------------------------	--

---

Rebecca Fondermann  
22. September 2007