

Kapitel 3

ab initio Methoden

Die quantenmechanische Beschreibung von Moleküleigenschaften und Potentialhyperflächen ist mit der nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung nur für sehr einfache Systeme exakt möglich. In diesem Abschnitt sollen daher die notwendigen Näherungen beschrieben werden, um für PHPY sowohl den elektronischen Grundzustand als auch elektronisch angeregte Zustände zu charakterisieren. Insgesamt sind 20 Atome und 76 Elektronen zu berücksichtigen. Die nachfolgende kurze Zusammenfassung der benutzten Methoden dient auch der Selbstkonsistenz dieser Arbeit. Ausführlichere Detaildarstellungen findet man in der Literatur [51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58].

3.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Der Born-Oppenheimer-Näherung [59] kommt dabei eine zentrale Rolle zu, da sie die Grundlage für die Hartree-Fock-Näherung [60] bildet, auf der die hier angewendeten *ab initio* Verfahren aufbauen. Weiterführende Ansätze ermöglichen eine Behandlung des in der Hartree-Fock-Näherung vernachlässigten Problems der Elektronenkorrelation, zum einen durch den störungstheoretischen Ansatz von Møller und Plesset [61] und zum anderen durch ein Multikonfigurationsverfahren (MCSCF) [62] für die Berechnung von angeregten Zuständen. Die Theorie der für den Vergleich mit dem Experiment wichtigen Berechnung der Oszillatorenstärke und die Analyse der Partiaalladungen wird anschließend vorgestellt.

Der Hamilton-Operator für ein molekulares System, welches keine Wechselwirkun-

gen mit der Umgebung hat, ist unter Vernachlässigung relativistischer Effekte durch

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{mol}} = \hat{\mathbf{T}}_{\text{ele}} + \hat{\mathbf{T}}_{\text{nuc}} + \hat{\mathbf{U}}_{\text{ele,nuc}} + \hat{\mathbf{U}}_{\text{ele,ele}} + \hat{\mathbf{U}}_{\text{nuc,nuc}} \quad (3.1)$$

gegeben. Die kinetische Energie der Elektronen (3.2) und der Kerne mit der Masse M_ν (3.3) für ein System mit A Atomen der Kernladungszahlen Z_1, \dots, Z_{N_A} und N Elektronen ergibt sich aus

$$\hat{\mathbf{T}}_{\text{ele}} = \sum_{\mu=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_\mu^2}{2m_e} \quad (3.2)$$

$$\hat{\mathbf{T}}_{\text{nuc}} = \sum_{\nu=1}^{N_A} \frac{\hat{\mathbf{P}}_\nu^2}{2M_\nu} \quad (3.3)$$

und die Terme der potentiellen Energie stehen für die Coulomb-Abstoßung der Elektronen (3.5), die Coulomb-Abstoßung der Kerne (3.6) und die Coulomb-Anziehung zwischen Kernen und Elektronen (3.4).

$$\hat{\mathbf{U}}_{\text{ele,nuc}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\nu=1}^{N_A} \sum_{\mu=1}^N \frac{Z_\nu q_e}{\|\hat{\mathbf{r}}_\mu - \hat{\mathbf{R}}_\nu\|} \quad (3.4)$$

$$\hat{\mathbf{U}}_{\text{ele,ele}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\nu=1}^{N-1} \sum_{\mu=\nu+1}^N \frac{q_e^2}{\|\hat{\mathbf{r}}_\mu - \hat{\mathbf{r}}_\nu\|} \quad (3.5)$$

$$\hat{\mathbf{U}}_{\text{nuc,nuc}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\nu=1}^{N_A-1} \sum_{\mu=\nu+1}^{N_A} \frac{Z_\nu Z_\mu}{\|\hat{\mathbf{R}}_\mu - \hat{\mathbf{R}}_\nu\|} \quad (3.6)$$

Durch die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung erhält man die molekularen Eigenzustände und Eigenenergien zu diesem Hamiltonoperator.

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{mol}}|\Psi_{\text{mol}}\rangle = E_{\text{mol}}|\Psi_{\text{mol}}\rangle \quad (3.7)$$

Dieses komplizierte Vielteilchenproblem läßt sich jedoch nur durch die Einführung von Näherungen lösen. Die Born-Oppenheimer-Näherung beruht auf der Annahme, dass sich die Bewegung der Kerne aufgrund ihrer größeren Masse um einige Größenordnungen langsamer vollzieht und sich die Elektronen somit im elektrostatischen Feld festgehaltener Kerne bewegen, was zu einer erheblichen Vereinfachung des Problems führt. Die Reaktion der Elektronen auf eine Änderung der Kerngeometrie ist

in dieser Näherung instantan. Dies impliziert eine Separation des Hamiltonoperators und der Gesamtwellenfunktion, die als ein Produkt einer Funktion der Koordinaten der Elektronen und parametrisch der Koordinaten der Kerne und einer nur von den Kernkoordinaten abhängigen Funktion gebildet wird.

$$|\Psi_{\text{mol}}\rangle \approx |\psi_{\text{ele}}\rangle \otimes |\psi_{\text{nuc}}\rangle \quad (3.8)$$

Setzt man diesen Produktansatz in 3.7 ein, so erhält man nach Umformungen eine Gleichung für den elektronischen Teil, deren verschiedene Eigenwerte zu dem elektronischen Grundzustand und zu den unterschiedlichen elektronisch angeregten Zuständen führen,

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{ele}}|\psi_{\text{ele}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_A})\rangle = E_{\text{ele}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_A})|\psi_{\text{ele}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_A})\rangle \quad (3.9)$$

und eine, die die stationäre Dynamik der Kerne beschreibt

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{nuc}}|\psi_{\text{nuc}}\rangle = E_{\text{nuc}}|\psi_{\text{nuc}}\rangle. \quad (3.10)$$

Der Hamiltonoperator der elektronischen Schrödinger-Gleichung 3.9 enthält entsprechend die Kernkoordinaten nur noch als klassische Parameter

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{ele}} = \hat{\mathbf{T}}_{\text{ele}} + \hat{\mathbf{U}}_{\text{ele,ele}} + \hat{\mathbf{U}}_{\text{ele,nuc}} \quad (3.11)$$

Man erhält Potentialhyperflächen $U_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_A})$ des elektronischen Grundzustands und der elektronisch angeregten Zustände, wenn man die elektronische Schrödinger-Gleichung 3.9 für verschiedene feste Kerngeometrien löst und zur elektronischen Energie E_{ele} des jeweiligen Zustands den Term für die Kern-Kern-Abstoßung, der von den Elektronenkoordinaten unabhängig ist, addiert

$$U_n(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_A}) = E_{\text{ele}}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_A}) + \hat{\mathbf{U}}_{\text{nuc,nuc}} \quad (3.12)$$

Diese Potentialfunktion, die als ein über die Elektronenbewegung gemitteltes Feld betrachtet werden kann, tritt in Gleichung (3.10) wieder auf, wobei der Hamilton-Operator die Form

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{nuc}} = \sum_{\nu=1}^{N_A} \frac{\hat{\mathbf{P}}_{\nu}^2}{2M_{\nu}} + U_n(\hat{\mathbf{R}}_1, \dots, \hat{\mathbf{R}}_{N_A}) \quad (3.13)$$

hat. Dessen Eigenenergien und Eigenfunktionen beschreiben die stationären Schwingungen, Rotationen und Translation des Moleküls auf der entsprechenden elektronischen Potentialfläche. Im dieser Arbeit wird dem TICT Modell entsprechend

Der Elektronenspin wird in der Quantenchemie durch den Produktansatz

$$\langle \mathbf{x} | \chi_\nu \rangle = \chi_\nu(\mathbf{x}) = \chi_\nu(\mathbf{r}, \omega) = \phi(\mathbf{r}) \cdot \begin{cases} \alpha(\omega) \\ \beta(\omega) \end{cases} \quad (3.15)$$

für die Spinorbitale χ_ν eingeführt. Die Raumorbitale $\phi(\mathbf{r})$ sind dabei nur vom Ort abhängig, und die Spinfunktionen $\alpha(\omega)$ oder $\beta(\omega)$ sind ausschließlich von der Spinordinate ω abhängig. Zur Erleichterung der Darstellung sind Raum- und Spinkoordinaten in der Gesamtkoordinate \mathbf{x} zusammengefaßt.

Mit einer Variationsrechnung werden die Einteilchenfunktionen $\chi_\nu(\mathbf{x})$ so bestimmt, dass der Energieerwartungswert

$$E_{\text{ele}} = \langle \psi_{\text{ele}} | \hat{\mathbf{H}}_{\text{ele}} | \psi_{\text{ele}} \rangle \quad (3.16)$$

minimal wird, wobei die paarweise Orthonormalität

$$\langle \chi_\nu | \chi_\mu \rangle = \int d\mathbf{x} \chi_\nu^*(\mathbf{x}) \chi_\mu(\mathbf{x}) = \delta_{\nu,\mu}.$$

als Nebenbedingung gefordert wird. Man erhält die Hartree-Fock-Gleichungen, wenn man die Variation der Einteilchenfunktionen unter Beachtung dieser Nebenbedingung durchführt:

$$\hat{\mathbf{f}}(\mathbf{x}_1) \chi_\nu(\mathbf{x}_1) = \varepsilon_\nu \chi_\nu(\mathbf{x}_1), \quad (3.17)$$

wobei man als Lösungen die Einteilchenfunktionen $\chi_\nu(\mathbf{x})$ und die Molekülorbitalenergien ε_ν erhält. Der Fock-Operator, der für alle $\chi_\nu(\mathbf{x})$ gleich ist

$$\hat{\mathbf{f}}(\mathbf{x}_1) := \hat{\mathbf{h}}(\mathbf{x}_1) + \frac{q_e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\mu=1}^N \left(\hat{\mathbf{J}}_\mu(\mathbf{x}_1) - \hat{\mathbf{K}}_\mu(\mathbf{x}_1) \right) \quad (3.18)$$

besteht aus dem Operator für den Eielektronenanteil

$$\hat{\mathbf{h}}(\mathbf{x}_\mu) := \frac{\hat{\mathbf{p}}_\mu^2}{2m_e} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{\nu=1}^{N_A} \frac{Z_\nu q_e}{\|\hat{\mathbf{r}}_\mu - \mathbf{R}_\nu\|} \quad (3.19)$$

der auch als Einteilchenoperator bezeichnet wird und die kinetische Energie des μ -ten Elektrons und dessen Coulomb-Anziehung mit den Kernen beinhaltet, und dem Coulomb- bzw. Austausch-Operator

$$\hat{\mathbf{J}}_\mu(\mathbf{x}_1) \chi_\nu(\mathbf{x}_1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_\mu^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{\|\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2\|} \chi_\mu(\mathbf{x}_2) \right] \chi_\nu(\mathbf{x}_1) \quad (3.20)$$

$$\hat{\mathbf{K}}_\mu(\mathbf{x}_1) \chi_\nu(\mathbf{x}_1) = \left[\int d\mathbf{x}_2 \chi_\mu^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{\|\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2\|} \chi_\nu(\mathbf{x}_2) \right] \chi_\mu(\mathbf{x}_1), \quad (3.21)$$

die die Coulomb-Anziehung des ν -ten Elektrons mit dem μ -ten Elektron bzw. die Zweielektronenanteile beschreibt. Während der Coulomb-Operator das Analogon zur klassischen elektrostatischen Wechselwirkung bildet, gibt es für den Austauschoperator keine solche Analogie, da sein Auftreten eine Folge des antisymmetrischen Ansatzes der elektronischen Wellenfunktion ist. Der Vergleich von Gleichung (3.11) mit dem Fock-Operator zeigt, dass dieser sich aus dem Einteilchenoperator und dem Zweielektronenanteil

$$\hat{U}^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1) := \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mu=1}^N \left(\hat{J}_{\mu}(\mathbf{x}_1) - \hat{K}_{\mu}(\mathbf{x}_1) \right). \quad (3.22)$$

welcher das effektive Potential der übrigen $N-1$ Elektronen darstellt, in denen sich das i -te Elektron bewegt, zusammensetzt.

3.2.2 Das SCF-Verfahren

Die Eigenfunktionen, von denen das Hartree-Fock-Potential $\hat{U}^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1)$ abhängt, sind jedoch nicht bekannt. Sie können jedoch bestimmt werden, wenn die Hartree-Fock Gleichungen (3.17) in einem iterativen Verfahren gelöst werden. Die Methode des selbstkonsistenten Feldes wurde von Hartree [60] zur Lösung des Eigenwertproblems eingeführt.

Die bisher allgemein gehaltenen Raumorbitale $\phi_{\nu}(\mathbf{r})$ werden bei der praktischen Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen durch Linearkombinationen geeigneter Basisfunktionen $\varphi_k(\mathbf{r})$ dargestellt:

$$\phi_{\nu}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^K c_{k,\nu} \varphi_k(\mathbf{r}). \quad (3.23)$$

Da zu Beginn Atomorbitale verwendet wurden, werden die Linearkombinationen (3.23) als Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) bezeichnet. Für die Berechnung mit dem Computer werden heute bei den meisten quantenchemischen Rechnungen Gaußfunktionen verwendet, da sie eine sehr effiziente Berechnung der Zweielektronenintegrale erlauben. Eine genauere Darstellung der verschiedenen Ansätze zu Basissätzen findet sich in Abschnitt 3.6.

Das ursprüngliche Variationsproblem wird bei der auf Roothaan [63] zurückgehenden Formulierung durch die Einführung einer endlichen Basis auf die Bestimmung der optimalen Entwicklungskoeffizienten $c_{k,\nu}$ reduziert und kann mit Methoden der

linearen Algebra gelöst werden. Setzt man 3.23 in Gleichung 3.18 ein und führt ein Ritz'sches Variationsverfahren zur Bestimmung der Koeffizienten durch, so dass in Gleichung 3.16 der Erwartungswert minimal wird, kommt man zu dem Pseudoeigenwertproblem

$$\mathbf{FC} = \varepsilon \mathbf{SC} \quad (3.24)$$

das als Hartree-Fock-Roothaan-Gleichung bekannt ist. Die Matrix \mathbf{C} enthält die Entwicklungskoeffizienten $c_{k,\nu}$ der Basisfunktionen $\varphi_k(\mathbf{r})$. In der Diagonalmatrix ε stehen die Hartree-Fock Molekülorbitalenergien. Die Elemente der Fock-Matrix \mathbf{F} lauten

$$F_{\mu,\nu} = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) \quad (3.25)$$

und die Elemente der Überlapp-Matrix \mathbf{S} ergeben sich aus

$$S_{\mu,\nu} = \int_{\mathbb{R}^3} d\mathbf{r} \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}). \quad (3.26)$$

Eine geeignete Orthogonalisierung ist noch erforderlich, um Gleichung 3.24 in ein formal einfacheres Eigenwertproblem zu überführen. Das Verfahren von Löwdin [64] verwendet dazu $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ als Transformationsmatrix. Man findet

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\varepsilon \quad (3.27)$$

mit

$$\mathbf{F}' = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{F} \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \quad (3.28)$$

und

$$\mathbf{C} = \mathbf{S}^{\frac{1}{2}} \mathbf{C}' \quad (3.29)$$

3.2.3 Die SCF-Prozedur

Die iterative Prozedur zur Lösung der Roothaan-Gleichung kann wie folgt beschrieben werden:

1. Wahl eines Moleküls mit Kernkoordinaten R_{N_A} , Kernladungen Z_A und N Elektronen, sowie eines Basissatzes $\{\varphi_k(\mathbf{r})\}$

2. Berechnung aller Ein- und Zweizentrenintegrale
3. Diagonalisierung von S mit dem Resultat der Transformationsmatrix
4. Wahl eines Startwertes für die Koeffizientenmatrix
5. Berechnung der transformierten Fock-Matrix $\mathbf{F}' = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{F} \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$
6. Diagonalisierung von \mathbf{F}' zur Berechnung von \mathbf{C}' und ε
7. Berechnung von $\mathbf{C} = \mathbf{S}^{\frac{1}{2}} \mathbf{C}'$
8. Prüfung des Verfahrens auf Konvergenz. Falls „ja“, Berechnung der Erwartungswerte und anderer benötigter Größen. Falls „nein“, Einsetzen der neuen Werte in Schritt 5 der Prozedur.

3.3 Berücksichtigung der Elektronenkorrelation

3.3.1 Die Grenze des Hartree–Fock–Verfahrens

Die Energie E_{HF} , die mit einem unendlich großen Satz an Basisfunktionen mit der Hartree–Fock–Methode berechnet werden könnte, entspricht noch nicht der tatsächlichen Energie $E_{ele(tot)}$ aus Gleichung 3.9. Das effektive Potential, das in Gleichung 3.17 zusammen mit dem Einteilchenoperator in den Fock-Operator eingeht, berücksichtigt die korrelierte Bewegung der anderen $N - 1$ Elektronen nicht. Die Beschreibung der elektronischen Grundzustandswellenfunktion $|\psi_{ele}\rangle$ mit einer einzigen Slater-Determinante in 3.14 bedingt diese Einschränkung. Die Differenz zur exakten Energie, die infolge der Anwendung des Variationsprinzips zur Lösung immer negativ sein muß, wird Korrelationsenergie genannt und ergibt sich aus

$$E_{korr} = E_{ele(tot)} - E_{HF}. \quad (3.30)$$

Die auf dem Hartree–Fock–Verfahren aufbauenden Methoden zielen darauf ab, die Korrelationsenergie anteilig zu berechnen und eine exaktere Beschreibung der Wellenfunktion zu ermöglichen. Unterschieden wird dabei zwischen Verfahren, die die

Wechselwirkung zweier räumlich benachbarter Elektronen beschreiben, die als dynamische Korrelation bezeichnet wird, und der als statische Korrelation bezeichneten Wechselwirkung von zwei relativ weit getrennten, benachbarten Elektronen. Diese Form ist besonders wichtig für Systeme, bei denen es zu einer Quasientartung, dem dichten Zusammenkommen zweier elektronischer Zustände, kommt. Der unten beschriebene Multikonfigurationsansatz eignet sich im Besonderen zur Bestimmung dieses Anteils der Korrelationsenergie, während der störungstheoretische Ansatz sowie die Methode der Konfigurationswechselwirkung den Anteil der dynamischen Korrelation abdeckt.

3.3.2 Das Konfigurationswechselwirkungsverfahren

Beim Konfigurationswechselwirkungsverfahren (Configuration Interaction CI) erweitert man den Ansatz, die elektronische Wellenfunktion mit einer Slater-Determinante zu beschreiben, auf eine Linearkombination aus mehreren Slater-Determinanten:

$$|\psi_{\text{tot(ele)}}\rangle = c_{\text{HF}}|\psi_{\text{HF}}\rangle + \sum_{a_1, b_1} c_{a_1}^{b_1} |\psi_{a_1}^{b_1}\rangle + \sum_{\substack{a_1 < a_2 \\ b_1 < b_2}} c_{a_1 a_2}^{b_1 b_2} |\psi_{a_1 a_2}^{b_1 b_2}\rangle + \sum_{\substack{a_1 < a_2 < a_3 \\ b_1 < b_2 < b_3}} c_{a_1 a_2 a_3}^{b_1 b_2 b_3} |\psi_{a_1 a_2 a_3}^{b_1 b_2 b_3}\rangle + \dots \quad (3.31)$$

Die Grundlage ist dabei die Einbeziehung von Ein- und Mehrfachanregungen, bei denen besetzte Orbitale $\chi_{a_1}, \chi_{a_2}, \dots$ durch unbesetzte virtuelle Orbitale χ_{b_1} ausgetauscht werden. Die Einschränkung ($a_1 < a_2 \dots$) gewährleistet, dass jede einer Anregung entsprechende Determinante nur einmal in der Summation vorkommt. Je nachdem, wieviele Substitutionen dabei berücksichtigt werden, spricht man bei Einfachsubstitutionen von CI Singles (CIS) [65]¹ bei ein- und zweifachen Substitutionen von CI Singles Doubles (CISD) [67, 68]. Eine sehr genaue Beschreibung der Wellenfunktion erhält man im Grenzfall der Mitnahme aller möglichen Substitutionen. Diese als full-CI bezeichnete Methode ist aber nur für sehr kleine Probleme durchführbar, da der Rechenaufwand sehr stark ansteigt. Die Anzahl aller möglichen Determinanten ergibt sich aus $\binom{2K}{N}$, die aller n-fach angeregten aus $\binom{N}{n} \binom{2K-N}{n}$, da man n-Spinorbitale aus den N besetzten Spinorbitalen von $|\psi_{\text{HF}}\rangle$ $\binom{N}{n}$ -mal auswählen kann, bzw. $\binom{2K-N}{n}$ -mal aus den 2K-N unbesetzten Spinorbitalen.

¹Diese Methode wird in [66] als eine Methode zur leichten Berechnung von angeregten Zuständen beschrieben. Leider ist das Verfahren oft ungeeignet, was zum Beispiel bei angeregten Zuständen, die durch Doppelanregungen beschrieben werden, leicht ersichtlich ist.

3.3.3 Das Multikonfigurationsverfahren

Das Multikonfigurationsverfahren geht noch einen Schritt weiter als das Konfigurationswechselwirkungsverfahren, indem nicht nur die Entwicklungskoeffizienten $c_{\text{HF}}, c_{a_1 a_2}^{b_1 b_2} \dots$ sondern auch die Molekülorbitale $\chi_{a_1}, \chi_{a_2}, \dots$ durch Variation der LCAO-Koeffizienten in einen SCF-Zyklus optimiert werden. Diese Methode wird als Multiconfigurational Self-Consistent Field (MCSCF) bezeichnet. Um bei begrenzten Ressourcen dennoch zu Ergebnissen zu kommen, ist eine Auswahl der berücksichtigten Konfigurationen notwendig, da der Rechenaufwand gegenüber einer CI-Rechnung noch weiter ansteigt. Die Überlegung, dass die energetisch tiefliegenden Molekülorbitale wenig zu den Bindungen beitragen, die das Molekül charakterisieren, führte zur Entwicklung einer Variante dieser Methode die Complete Active Space Self-Consistent Field-Verfahren (CASSCF) genannt wird [69]. Die besetzten Molekülorbitale einer Referenzdeterminante, z. B. aus einer Hartree-Fock-Rechnung mit gleichem Basissatz, werden dabei in zwei Klassen eingeteilt: aktive und inaktive Orbitale. Die inaktiven Orbitale bleiben in allen Konfigurationen der Reihenentwicklung der Wellenfunktion doppelt besetzt. Innerhalb der aktiven Orbitale, zu denen auch einige der unbesetzten (virtuellen) Orbitale gehören, werden die restlichen Elektronen, die auch aktive Elektronen genannt werden, in allen möglichen Varianten, die von der Multiplizität her zugelassen sind, verteilt. Dem Satz an Molekülorbitalen, der für diese Variation verwendet wird, bezeichnet man auch als aktiven Raum (active space). Die unbesetzten Orbitale, die bei diesem Verfahren nie besetzt werden bezeichnet man als externe oder sekundäre Orbitale. Im Variationsverfahren zur Minimierung der Erwartungswerte des Hamilton-Operators mit dieser Wellenfunktion werden auch die inaktiven und externen Molekülorbitale optimiert².

Zur Erzielung des richtigen Ergebnisses ist eine sorgfältige Auswahl des aktiven Raums notwendig, der zur Vergleichbarkeit der Energien für alle berechneten elektronischen Zustände gleich sein sollte. Das Verfahren, das einem Full-CI im aktiven Raum entspricht, führt schnell zu einer großen Anzahl an Konfigurationen, deren Anzahl sich für eine CASSCF-Wellenfunktion mit der Spinmultizität $2S + 1$ und n aktiven Orbitalen und m aktiven Elektronen nach der Weylsche Dimensionsformel

² Für diese Art von Rechnungen ist das Programmpaket MOLCAS [70] besonders geeignet, da die Auswahl der Orbitale sehr gezielt möglich ist. Bei dem sonst sehr vielseitig einsetzbaren Programmpaket Gaussian [71] ist diese Auswahl der Orbitale sehr umständlich, und Rechnungen mit mehr als 10 aktiven Orbitalen sind erst nach Studium der Programmquellen möglich.

[72] berechnen läßt:

$$N(S, n, m) = \frac{2S+1}{n+1} \binom{n+1}{m/2-S} \binom{n+1}{m/2+S+1}. \quad (3.32)$$

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten System bietet es sich an, die π -Orbitale als aktive Orbitale auszuwählen. Für die coplanare und senkrechte Geometrie erweist sich das auch als ausreichend, während sich bei der verdrillten zeigt, dass eine Erweiterung erforderlich ist.

3.3.4 Störungstheorie nach Møller-Plesset

Der störungstheoretische Ansatz beruht auf einer Aufteilung des Hamilton-Operators in einen ungestörten Anteil $\hat{\mathbf{H}}^{(0)}$ und einen Störoperator $\hat{\mathbf{V}}$. Dieser Ansatz ist gültig, solange der Beitrag der Störung klein gegenüber der Lösung des ungestörten Problems

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}^{(0)} + \hat{\mathbf{V}}, \quad (3.33)$$

ist, dessen Lösung

$$\hat{\mathbf{H}}^{(0)} |\Psi^{(0)}\rangle = E^{(0)} |\Psi^{(0)}\rangle. \quad (3.34)$$

bekannt ist. Die Eigenenergien und Eigenfunktionen können dann für die Gleichung

$$\hat{\mathbf{H}} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (3.35)$$

in Reihen entwickelt werden:

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots \quad (3.36)$$

$$|\Psi\rangle = |\Psi^{(0)}\rangle + |\Psi^{(1)}\rangle + |\Psi^{(2)}\rangle + \dots \quad (3.37)$$

Die Störenergien erhält man durch einsetzen von 3.37 in 3.35,

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mathbf{V}} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (3.38)$$

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mathbf{V}} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (3.39)$$

$$E^{(3)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mathbf{V}} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (3.40)$$

\vdots

Um eine störungstheoretische Korrektur des Hartree–Fock–Verfahrens durchzuführen, nimmt man nach Møller und Plesset den Fock–Operator als ungestörten Operator. Die Differenz zwischen dem exakten Hamilton-Operator $\hat{\mathbf{H}}$ und dem Fock–Operator $\hat{\mathbf{f}}(\mathbf{x}_1)$ ist der Störoperator. Diese Form der Zerlegung liefert erst für $E^{(2)}$ eine Korrektur, da das Hartree–Fock–Verfahren die erste Korrektur schon enthält.

$$E_{HF} = E^{(0)} + E^{(1)}. \quad (3.41)$$

Die Ordnung des Verfahrens wird durch den Term angegeben, nach dem man die Reihe abbricht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Rechnungen nach der Møller–Plesset-Theorie zweiter Ordnung (MP2) durchgeführt. Obwohl das Hartree–Fock–Potential bereits 99 % der Elektron–Elektron–Wechselwirkung berücksichtigt, ergibt diese Korrektur Ergebnisse, die zu einer erheblich besseren Übereinstimmung mit dem Experiment führen. Deshalb erfreuen sich MP2-Berechnung großer Beliebtheit. Für Systeme, bei denen die Korrektur zweiter Ordnung nicht ausreicht, empfiehlt sich die Einbeziehung von Termen bis zur vierten Ordnung, da die Beiträge der dritten Ordnung häufig nur kleinere Korrekturen bewirken und zum Teil die Gesamtkorrektur vermindern. Für Systeme, bei denen eine Potentialfläche berechnet werden soll, die einen Bindungsbruch beschreibt, ist die Eigenschaft der Teilchenzahlkonsistenz dieser Methode besonders wichtig.

3.3.5 Störungstheorie für das Multikonfigurationsverfahren

Die Kombination von Methoden, die sowohl die statische als auch die dynamische Elektronenkorrelation berücksichtigen, führt bei der Berechnung von angeregten Zuständen mit Basissätzen moderater Größe zu Ergebnissen, die sich quantitativ mit den experimentellen Messungen vergleichen lassen, und von denen ein Fehlerbalken von 0.2 eV angenommen werden kann [12]. Bei der CASPT2-Methode wurde die Møller–Plesset–Störungstheorie zweiter Ordnung für die Anwendung auf eine MCSCF-Wellenfunktion weiterentwickelt [37, 38].

3.4 Oszillatorenstärke

Die Oszillatorstärke $f_{n,m}$ dient der Bestimmung der Intensität von Übergängen zwischen den Zuständen n und m [73, 74], die proportional zum zum Betragsquadrat

des elektronischen Übergangsdipolmoments $\mathbf{d}_{n,m}$ ist.

$$f_{n,m} = \frac{2}{3} \frac{m_e}{q_e^2 \hbar^2} \Delta E_{n,m} |\mathbf{d}_{n,m}|^2 \quad \text{mit} \quad \Delta E_{n,m} := E_m - E_n \quad (3.42)$$

Hierbei sind E_n und E_m die CASPT2-Energien der Zustände, während das Übergangsdipolmoment $\mathbf{d}_{n,m}$ mit den entsprechenden CASSCF-Wellenfunktionen nach

$$\mathbf{d}_{n,m} = \langle \psi_{\text{ele}}^{(n)} | \hat{\mathbf{d}} | \psi_{\text{ele}}^{(m)} \rangle \quad (3.43)$$

bestimmt wird. Der Dipolmoment-Operator $\hat{\mathbf{d}}$ ist durch

$$\hat{\mathbf{d}} := q_e \left(\sum_{\nu=1}^{N_A} Z_\nu \hat{\mathbf{R}}_\nu - \sum_{\mu=1}^N \hat{\mathbf{r}}_\mu \right) \quad (3.44)$$

definiert.

Der Begriff der Oszillatorstärke leitet sich aus der Modellvorstellung ab, dass die Gesamtabsorption eines Moleküls mit einem im spektroskopisch relevanten Energiebereich anregbaren Elektron wie eine klassische oszillierende Ladung $q = -q_e$ beschrieben werden kann [75].

3.5 Reaktionsfeld

Eine Möglichkeit, den Einfluß einer Umgebung wie z.B. Lösungsmittelmoleküle auf ein mit *ab initio* Methoden beschriebenes Molekül zu berechnen, besteht in der Reaktionsfeldmethode [76], von der es einige Varianten gibt [77, 78, 79, 80, 81]. Die hier vorgestellte [82] ist in MOLCAS 4 [70] implementiert.

Das Molekül wird in einem Hohlraum innerhalb eines Mediums angenommen, das durch seine Dielektrizitätskonstante charakterisiert ist. Die Ladungsdichte des Moleküls in diesem Hohlraum wird in Multipolmomente entwickelt. Diese Multipole wechselwirken mit dem umgebenden dielektrischen Kontinuum, und polarisieren damit die Umgebung des Hohlraums. Diese Umgebung wirkt wiederum auf das elektrische Feld des Moleküls. Der Energiebeitrag wird aus der Wechselwirkung zwischen den Multipolmomenten und dem von ihnen induzierten Feld berechnet. Kirkwood leitete einen Ausdruck der Energie des System für ein Molekül her, das in einem kugelförmigen Hohlraum mit dem Radius a plazierte wurde:

$$E = E^0 - \frac{1}{2} \sum_{l,m} M_l^m F_l^m, \quad (3.45)$$

wobei

$$F_l^m = c_l M_l^m \quad (3.46)$$

Hierbei steht M_l^m für die Komponente m eines 2^l -Polmoments der Ordnung l des gelösten Moleküls, und F_l^m ist der entsprechende Reaktionsfeldtensor. Die Reaktionsfeldfaktoren $c_l(\varepsilon)$ haben die Form

$$c_l(\varepsilon) = -\frac{l!(l+1)(\varepsilon-1)}{(l+1)\varepsilon+l} \frac{1}{a^{2l+1}} \quad (3.47)$$

und hängen von der Dielektrizitätskonstante ε des Lösungsmittels ab. In den hier verwendeten Modell wurde auch ein repulsives Potential zwischen dem gelösten Molekül und der Wand des Hohlraums eingefügt. Die Repulsion kommt aus der Austauschwechselwirkung zwischen gelöstem Molekül und den Solvensmolekülen und wird mit

$$E_{Austausch} = \int \int \int \rho(r, \theta, \phi) f(r) d\phi d\theta dr \quad (3.48)$$

beschrieben. Dabei ist ρ die Elektronendichte des gelösten Moleküls und $f(r)$ ist eine Zusatzfunktion der Form

$$f(r) = \sum_i \beta_i \exp(\alpha_i (r - R_i)^2). \quad (3.49)$$

r, θ und ϕ sind die Polarkoordinaten relativ zum Zentrum des Hohlraums. Die Funktion $f(r)$ hängt nur vom Abstand zum Zentrum ab und kann so parametrisiert werden, dass ihr Wert klein ist für $r < R_i$ und stark ansteigt, wenn $r \approx R_i$ gilt.

Den Hamilton-Operator $\hat{\mathbf{H}}$ in der selbstkonsistenten Reaktionsfeld-Methode (SCRf) erhält man durch das Zusammenfügen der Terme, die die Wechselwirkung zwischen gelöstem Molekül und Lösungsmittel ($\hat{\mathbf{H}}_{RF}$) und das Schwellenpotential (well potential) ($\hat{\mathbf{H}}_{WP}$) beschreiben, mit dem Hamilton-Operator des freien Moleküls ($\hat{\mathbf{H}}_0$)

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_0 + \hat{\mathbf{H}}_{RF} + \hat{\mathbf{H}}_{WP}. \quad (3.50)$$

Die entsprechende Schrödinger-Gleichung wird mit einer geeigneten Methode iterativ gelöst, bis die Selbstkonsistenz erreicht ist, wobei $\hat{\mathbf{H}}_{RF}$ bei jeder Iteration neu aus den Multipolmomenten des gestörten Systems bestimmt wird.

Ein grundsätzliches Problem dieser und verwandter Methoden ist die Notwendigkeit, einen Radius für den Hohlraum um das Molekül zu definieren. Durch die Austauschabstoßung wird dieses Problem der freien Wahl des Radius auf die korrekte Parametrisierung der Zusatzfunktion übertragen. Die Forderung an dieses Potential

ist sowohl die Fähigkeit, die Solvationsenergien von Ionen und kugelförmigen Teilchen zu reproduzieren, als auch weit genug zu sein, um Elektronen in angeregten Zuständen von Molekülen noch innerhalb des Hohlraums zu beschreiben. Die Multipol-Entwicklung der molekularen Ladungsdichte wird bei $l = 4$ abgebrochen. Die so erhaltenen Terme enthalten die wichtigsten Effekte für die hier durchgeführten Untersuchungen.

3.6 Basissätze

Für die in Gleichung 3.23 eingeführten Basisfunktionen werden statt Slaterfunktionen (Slater type orbitals STO), die den Radialteil der Atomorbitale mit einer $\exp(-ar)$ -Abhängigkeit richtig beschreiben, Gaußfunktionen (Gauß type orbitals GTO) eingesetzt. Um die Beschreibung mit dem $\exp(-ar^2)$ Term zu korrigieren, setzt man eine Linearkombination von Gaußfunktionen an, die als Kontraktion bezeichnet wird. Der Rechengeschwindigkeitsvorteil durch die Vereinfachungen, die sich für die Berechnung der von je zwei Elektronen abhängenden Coulomb- und Austauschintegrale mit Gaußfunktionen ergibt, kompensiert den Mehraufwand für die Kontraktion. Bei solch einer primitiven Gaußfunktion

$$\varphi_k^{GTO}(x, y, z) = N x^{n_x} y^{n_y} z^{n_z} \exp(-\alpha(x^2 + y^2 + z^2)), \quad (3.51)$$

wird die Winkelabhängigkeit und damit der Drehimpuls durch $k = n_x, n_y, n_z$ bestimmt, die sich mit den l-, m- und Drehimpulsquantenzahlen in Beziehung setzen lassen. N ist ein Normierungsfaktor.

Die Linearkombination primitiver Gaußfunktionen zu einer kontrahierten Gaußfunktion (CGTO) ergibt sich als

$$\varphi^{CGTO}(x, y, z) = \sum_{k=1}^K c_k \varphi_k^{GTO}(x, y, z). \quad (3.52)$$

Die Koeffizienten c_k werden während einer Rechnung nicht mehr variiert.

Nur bei der Berechnung der Integrale hängt der Rechenaufwand von der Anzahl primitiver Gaußfunktionen ab, für alle weitere Stufen der Rechnung ist dann nur noch die Anzahl der Basisfunktionen (kontrahierte Gaußfunktionen) ausschlaggebend.

Die Auswahl des Basissatzes stellt immer einen Kompromiß zwischen der Genauigkeit des Ergebnisses und dem Rechenaufwand dar. Dabei wird die Qualität von der Anzahl der verwendeten Basisfunktionen bestimmt, die zu einer Basisfunktion kontrahiert werden. Weiterhin spielt die Anzahl der Kontraktionen pro Hauptquantenzahl eine Rolle, wobei ein Basissatz, bei dem nur eine kontrahierte Basisfunktion pro Schale zugelassen wird, als Minimalbasissatz bezeichnet wird. Zur Erzielung quantitativ richtiger Resultate ist es erforderlich, dass die Basissätze groß genug sind, um unterschiedliche Arten von angeregten Zuständen mit der gleichen Genauigkeit zu beschreiben, so dass die getroffenen Aussagen sowohl für Valenz- als auch für Rydberg-Zustände gelten, und genügend Flexibilität vorhanden ist, um auch Zustände mehr ionischer Natur mit kovalenten Zuständen zu vergleichen. Eine Untersuchung der Basissatzeffekte für die Berechnung von angeregten Zuständen am Beispiel von Pyrazin findet man in [83].

Es existieren unterschiedliche Nomenklaturen der Basissatzbenennung in der Literatur. Eine gibt die Anzahl der primitiven in runden Klammern und die daraus kontrahierten Gaußfunktionen in eckigen Klammern an, z.B fünf s -artige primitive zu drei kontrahierten als $(5s) \rightarrow [3s]$. Für die meisten der hier aufgezeichneten Rechnungen wurde der ANO-Basissatz [84] mit einem Kontraktionschema von $(14s9p4d) \rightarrow [3s2p1d]$ für C und N und $(8s) \rightarrow [2s]$ für H verwendet. Wird wie hier mehr als eine Kontraktion pro Hauptquantenzahl berücksichtigt, werden die Basissätze entsprechend als double-zeta, triple-zeta usw. bezeichnet. Wird nur die Valenzschale durch mehrere Kontraktionen beschrieben, so werden diese Basissätze als Split-Valence-Basissätze bezeichnet. Ein minimaler Basissatz, der auch als single-zeta bezeichnet wird, hat dagegen nur eine kontrahierte Gaußfunktion pro Hauptquantenzahl. Ein in der Literatur häufig verwendetes Beispiel ist 6-31G, bei dem die inneren Orbitale als Linearkombination von $K = 6$ primitiven Gaußfunktionen und die gesplitteten Valenzorbitale als Linearkombinationen von $K' = 3$ beziehungsweise $K'' = 1$ Gaußfunktionen geschrieben werden. Das Hinzufügen von Funktionen mit größeren Nebenquantenzahlen, als das Atom eigentlich besitzt, führt zu den Polarisationsbasissätzen, die zu einer Verbesserung der Beschreibung anisotroper Moleküleigenschaften sowie von Wasserstoffbrückenbindungen führen. In der vorgenannten Nomenklatur wird dies durch einen Stern beschrieben, z.B 6-31G*. Für die Beschreibung von Rydberg-Zuständen muß der Basissatz um sehr diffuse Funktionen ergänzt werden, die nicht unbedingt an einem Atom lokalisiert sind.