

Kapitel 4

Theoretische Grundlagen der *ab initio*-Quantenchemie

Mit dem Bewußtsein für die Notwendigkeit einer neuen, über die klassische Newtonsche Physik hinausgehende, physikalisch-theoretische Beschreibung mikroskopischer Systeme, entstanden parallel mehrere Lösungsansätze. Eine dieser Entwicklungen führte zu der bekannten Schrödingergleichung.

Schon früh erkannten Wissenschaftler das enorme Potential der von Schrödinger aufgestellten Eigenwertgleichung für die Betrachtung chemischer Probleme. Doch erst mit der Verfügbarkeit großer Ressourcen an Prozessorleistung und Speicherkapazität digitaler Rechnersysteme läßt sich der praktische Nutzen dieses Potentials für größere Systeme ausnutzen. So waren erste quantenchemische Lösungsansätze für chemisch relevante Problemstellungen nur mit drastischen Näherungen möglich. Die ersten quantenchemischen Rechnungen stützten sich daher auf die einfache Hückel-Theorie und beschränkten sich auf konjugierte π -Systeme. Die Funktionsbasis stellte dabei lediglich einen Satz von p_z -Orbitalen dar, Elektronenwechselwirkungen wurden völlig außer acht gelassen. Die Weiterentwicklung dieser Methode führte zur Extended-Hückel-Theorie, deren Funktionsbasis nun einen Satz von allen Atomorbitalen der Valenzschale enthält [58, 59]. Damit wurde diese Methode im Prinzip auf alle Moleküle anwendbar und gilt auch heute noch als geeignet, auf dem Gebiet der Übergangsmetallverbindungen qualitative Antworten auf chemische Fragestellungen zu geben. Das Bestreben, auch für größere Moleküle quantitative Aussagen über Bindungsverhältnisse, Stabilität

und Geometrie zu erhalten, machte es unumgänglich, Programme zu etablieren, die explizit Elektronenwechselwirkungen durch eine größere Zahl von Zweizentren Elektronenwechselwirkungs-Integralen berücksichtigten. Um die Rechenzeiten in einem verträglichen Rahmen zu halten, ersetzen zunächst experimentell gewonnene Parameter einen Teil numerisch aufwendiger Integrale. Der MINDO/3-Formalismus stellt das erste semiempirische Rechenverfahren dar, mit dem bei einer Vielzahl von Molekülen Bildungswärmen ΔH_f und Geometrieparameter wie Bindungslängen, Bindungswinkel usw., in ausreichender Genauigkeit erhalten wurden [60]. Zum Erreichen dieser Genauigkeit mußte jedoch ein sehr großer Aufwand bei der Bestimmung der im Formalismus notwendigen Parameter betrieben werden. Die Methode zeigte sich bei der Beschreibung von Molekülen mit Heteroatomen nicht immer ausreichend genau.

Parallel zur Entwicklung der semiempirischen Verfahren wurden *ab initio*-Methoden entwickelt, die in ihren Lösungsansätzen für die Schrödingergleichung völlig auf empirische Parameter verzichteten. Damit genügten diese *ab initio*-Verfahren dem hohen Anspruch, auf rein theoretischer Basis, völlig unabhängig von experimentellen Befunden, molekulare Eigenschaften vorhersagen zu können. Da für präzise Vorhersagen sehr große Basissätze benötigt werden, beschränkten sich frühe *ab initio*-Studien auf sehr kleine Systeme. Die schnelle technische Entwicklung hat dazu geführt, daß heute mit Hilfe von leistungsfähigen Computern auch große Moleküle mit sehr hoher Genauigkeit *ab initio* beschrieben werden können.

4.1 Was versucht die *ab initio*-Quantenchemie?

In dieser Arbeit wird die *ab initio*-Quantenchemie, verwendet, um den chemischen Betrachtungsweisen von atomaren Valenzen und molekularen Strukturen qualitativere Aspekte hinzuzufügen. Durch die Betrachtung von atomaren und molekularen Zuständen als Lösungen der Schrödingergleichung („von Anfang an“) versucht die Quantenchemie zu bestimmen, worauf die empirischen Quantenzahlen, Quantendefekte, Aufbauprinzip und das Konzept der Valenzen basiert. Hierbei impliziert *ab initio* den Versuch die Schrödingergleichung zu lösen, indem man die Moleküle als Ansammlung von positiven Kernen und negativen Elek-

tronen im Einfluß ihrer Coulombpotentiale betrachtet; weitere Kenntnisse über das chemische Verhalten dieser Spezies wird nicht miteinbezogen. Um die *ab initio*-Methoden in der Praxis verwenden zu können, müssen einige Näherungen eingeführt werden, da die Schrödingergleichung nur für Zwei-Teilchen Systeme exakt gelöst werden kann [61].

In der vollständigen Schrödingergleichung für ein Molekül

$$H\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

beinhaltet der Hamilton-Operator H sowohl die kinetischen Energien

$$T_j, j = 1, 2, 3, \dots, N; \quad (4.2)$$

$$T_a, a = 1, 2, 3, \dots, M; \quad (4.3)$$

für alle N Elektronen und M Kerne, mit der Ladung

$$Z_a e, a = 1, 2, 3, \dots, M; \quad (4.4)$$

als auch die gegenseitigen Wechselwirkungen zwischen all diesen Teilchen:

$$\frac{e^2}{r_{ij}}, i, j = 1, 2, 3, \dots, N; \quad (4.5)$$

$$\frac{Z_a Z_b e^2}{R_{ab}}, i, j = 1, 2, 3, \dots, M; \quad (4.6)$$

$$\frac{-Z_a e^2}{r_{ja}}, j = 1, 2, 3, \dots, N; \quad (4.7)$$

$$a = 1, 2, 3, \dots, M; \quad (4.8)$$

Die essentielle Näherung der *ab initio*-Quantenchemie wird in der Born-Oppenheimer-Näherung postuliert, in der die Bewegungen der „schweren“ Kerne auf einer viel größeren Zeitskala auftreten als die Bohrsche Kreisbahnbewegungen der Elektronen. Dies läßt sich in der Rechenpraxis folgendermaßen umsetzen:

1. Zuerst wird die sogenannte elektronische Schrödingergleichung gelöst, bei der die Kerne als unbeweglich (mit der Geometrie \mathbf{R}) betrachtet werden. Es werden die kinetischen Energieanteile der Kerne T_a (Translation, Vibration und Rotation) vernachlässigt.
2. Die so erhaltenen Energien $E_k(\mathbf{R})$ und Wellenfunktionen $\psi_k(r; \mathbf{R})$ werden nun als Basis verwendet, um die vollständige Wellenfunktion

$$\sum_k \chi_k \mathbf{R} \psi_k(r; \mathbf{R}) \quad (4.9)$$

auszudrücken.

3. Die Werte für $\chi_k \mathbf{R}$ werden unter der Vorgabe bestimmt, daß die Wellenfunktionen ψ der vollständigen Schrödingergleichung (für n -Elektronen und m -Kernen) unterliegen. Daraus resultiert ein Satz von „coupled channel“ Gleichungen für $\chi_k \mathbf{R}$. Man erhält das sogenannte Born-Oppenheimer Bild, wenn man die Gleichungsterme, die eine Kopplung zwischen Paaren elektronischer Zustände beschreiben, vernachlässigt. Diese vernachlässigten „nichtadiabatischen“ oder „nicht-Born-Oppenheimer“ Terme können z.B. durch eine störungstheoretische Behandlung berücksichtigt werden.
4. Im Born-Oppenheimer Bild sind die $\chi_k \mathbf{R}$ Funktionen diejenigen Schwingungs-Rotations-Schrödingergleichungen, in welchen die potentielle Energie die elektronische Energie $E_k(\mathbf{R})$ für den in diesem Fall betrachteten Zustand ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die „computational *ab initio*“ Quantenchemie versucht, die elektronische Schrödingergleichung für die Energieoberflächen $E_k(\mathbf{R})$ und die Wellenfunktionen $\psi_k(r; \mathbf{R})$ in einem Gitter aus fixierten Kernkoordinaten zu lösen.

4.2 Hartree-Fock Methoden

Ab initio-Berechnungen bieten die einzige Möglichkeit zur theoretischen Beschreibung mikroskopischer Eigenschaften von Vielteilchensystemen, d.h. Systemen, die

sich aus mehreren Atomkernen und Elektronen zusammensetzen. Bei semiempirischen Methoden werden zur Parametrisierung bereits experimentelle und damit makroskopisch beobachtbare Größen herangezogen. Die am häufigsten verwendeten *ab initio*-Methoden basieren auf der Hartree-Fock (HF) Gleichung.

In der Hartree-Fock Näherung wird die Molekülgesamtwellenfunktion als Slaterdeterminante der einzelnen Einelektron-Wellenfunktion angesetzt:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \Psi_1\alpha + \Psi_2\beta \quad (4.10)$$

Die reinen Ortsfunktionen Ψ_1 und Ψ_2 nennt man Orbitale und Ψ ist ein Spin-Orbital. Durch die Wahl der Slater-Determinanten, als Darstellung der Mehrteilchen-Gesamtwellenfunktion, wird einerseits dem Pauli-Prinzip Rechnung getragen, denn die Gesamtwellenfunktion ist auf diese Weise Permutations-antisymmetrisch. Andererseits sind die so erhaltenen Einelektron-Wellenfunktionen („Orbitale“) automatisch orthogonal:

$$\Psi(1, 2 \dots n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_n(1) \\ \vdots & & & \vdots \\ \psi_1(n) & \psi_2(n) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (4.11)$$

Diese Näherung ist im allgemeinen dann gut, wenn es sich bei dem betrachteten Zustand um ein geschlossenschaliges System handelt. Bei offenschaligen Systemen sind einige kompliziertere Ansätze notwendig, auf die im Folgenden nicht eingegangen werden kann.

4.2.1 Grundlagen des HF-Verfahrens

In einem Molekül bewegen sich die Elektronen im Kraftfeld der Kerne und der anderen Elektronen; der Hamilton-Operator \hat{H} hängt daher in komplizierter Weise von der Lage aller Elektronen ab. Die Näherung der unabhängigen Teilchen besagt nun, daß sich die Coulomb-Wechselwirkung eines Elektrons e_i mit allen anderen Elektronen e_n in einem Molekül vereinfacht. Unter Vernachlässigung der Elektronenkorrelation läßt sie sich wie die Wechselwirkung einer negativen Punktladung mit einer Wolke aus der Ladung der restlichen n Elektronen beschreiben:

$$h_{eff}^i(\vec{r}_1) = \sum_{k=1, k \neq i} \int \frac{|\varphi_k(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\tau. \quad (4.12)$$

Die im Volumenelement $d\tau_2$ an der Stelle \vec{r}_2 befindliche Ladung $\rho(\vec{r}_2)d\tau_2$ erzeugt dann in \vec{r}_1 das Coulombpotential

$$\frac{\rho(\vec{r}_2)d\tau}{r_{12}}. \quad (4.13)$$

Das von der gesamten Ladungswolke erzeugte Potential erhält man durch Integration über das gesamte Volumen und alle Elektronen.

Die Anwendung eines einzelnen Feldes auf das Mehrelektronenproblem in der HF-Methode wird oft auch durch die Bezeichnung *self-consistent field* (SCF) betont.

4.2.2 Ritz-Theorem und Variationsprinzip

Nach dem Ritz-Theorem ist der tiefste Eigenwert eines Hamilton-Operators energetisch immer niedriger oder gleich dem Erwartungswert des Operators bezüglich einer willkürlich angenommenen Wellenfunktion:

$$\langle \hat{H} \rangle_{\varphi} = \frac{\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \quad (4.14)$$

Die Berechnung des Erwartungswertes von \hat{H} ist gleichbedeutend mit der Variationsaufgabe, \hat{H}_{φ} in Abhängigkeit von φ stationär zu machen. Dazu muß die Eigenfunktion Ψ_i der Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (4.15)$$

gefunden werden. Insbesondere ist die Funktion φ , die \hat{H}_{φ} zu einem Minimum macht, identisch mit der zum tiefsten Eigenwert E_0 gehörenden Wellenfunktion Ψ_0 . Das Problem in der Praxis besteht jedoch darin, daß man nicht das Minimum von φ bezüglich einer beliebigen Variation erhält, sondern nur bezüglich der gewählten Parameter in φ .

4.2.3 Lineare Variation

Bei der linearen Variation wird die Variationsfunktion φ als Linearkombination gegebener Basisfunktionen χ_k angesetzt:

$$\varphi = \sum_{k=1}^n c_k \chi_k \quad (4.16)$$

Der Erwartungswert $\langle \hat{H}_\varphi \rangle$ berechnet sich dann folgendermaßen:

$$\langle \hat{H}_\varphi \rangle = \frac{\sum_{i,k} c_i^* c_k \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_k \rangle}{\sum_{i,k} c_i^* c_k \langle \chi_i | \chi_k \rangle}. \quad (4.17)$$

Um das notwendige Stationaritätskriterium zu erfüllen, muß die Ableitung nach einem beliebigen Koeffizienten c_l gleich 0 sein. Daraus ergibt sich die Schrödinger-Gleichung in Matrixform, nur daß statt der genauen Eigenwerte E_i jetzt die genäherten Energien $\langle \hat{H}_\varphi \rangle$ auftreten und die Summe endlich ist.

$$\sum_k [H_{lk} - \langle \hat{H}_\varphi \rangle S_{lk}] c_k = 0 \quad (4.18)$$

Das Gleichungssystem hat nur für bestimmte Werte von $\langle \hat{H}_\varphi \rangle$ nichttriviale Lösungen. Diese n Lösungen sind jeweils obere Schranken für die n ersten Eigenwerte der Schrödinger-Gleichung. Wählt man eine orthonormale Basis, so gilt $S_{lk} = \langle \chi_l | \chi_k \rangle = \delta_{lk}$. Daraus folgt dann direkt die Säkulargleichung

$$(H_{lk} - \lambda \delta_{lk}) \vec{c} = 0 \quad (4.19)$$

$$H_{lk} \vec{c} = \lambda \vec{c} \quad (4.20)$$

Schwieriger als die Bestimmung des Matrixeigenwertproblems ist jedoch die Bestimmung des Hamilton-Operators selbst. Bei vereinfachten Rechnungen, wie z.B. der Hückel-Rechnung, wird einfach ein Hamilton-Operator festgesetzt. In diesem Fall ist die Lösung gleichbedeutend mit der Lösung der Eigenwertgleichung. Bei SCF-Verfahren wird der Hamilton-Operator aber selbst von der Wellenfunktion abhängig, d. h. dieses Problem kann nur noch iterativ gelöst werden.

4.2.4 Die Hartree-Fock Gleichung

Die Hartree-Fock Gleichung wird oft als Grundstein für viele Entwicklungen in der modernen *molecular orbital theory* bezeichnet [62]. Durch die Verwendung ihrer Lösung als Orbitale einer Slater-Determinante, erhält man die beste Wellenfunktion eines geschlossenschaligen Systems. Dafür wählt man einen effektiven Eielektronen-Hamilton-Operator h_{eff} , der anschaulich das effektive Feld darstellt, in dem sich ein Elektron bewegt:

$$h_{eff}\varphi(\vec{r}) = \epsilon_i\varphi_i(\vec{r}), \quad (4.21)$$

wobei alle φ_i Eigenfunktionen zum gleichen effektiven Hamilton-Operator und damit automatisch orthogonal sind.

Die explizite Form der Hartree-Fock-Gleichung für einen Zustand mit $n/2$ doppelt besetzten Orbitalen (*Restricted-Hartree-Fock-Methode (RHF)*) ist dann

$$H_{eff}(\vec{r}_1) = H_{Kern}(\vec{r}_1) + \sum_{k=1}^{\frac{n}{2}} \{2J^k(\vec{r}_1) - K^k(\vec{r}_1)\}. \quad (4.22)$$

In dieser Gleichung ist $J^k(\vec{r}_1)$ das Coulombintegral, das die elektrostatische Wechselwirkung des Elektrons 1 mit dem Elektron k beschreibt

$$J = \langle \varphi_i(1)^2 | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j(1)^2 \rangle, \quad (4.23)$$

und $K^k(\vec{r}_1)$ der Austauschoperator, der kein Analogon in der klassischen Mechanik besitzt:

$$K = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j(1)\varphi_i(2) \rangle. \quad (4.24)$$

$H_{Kern}(\vec{r}_1)$ ist der Beitrag der Coulombwechselwirkung des betrachteten Elektrons mit dem Feld aller Atomkerne. Die Kerne werden dabei aufgrund der Born-Oppenheimer-Näherung als statisch angeordnet betrachtet.

Aus dem linearen Variationsansatz (siehe Abschnitt 4.2.3) folgen direkt die Roothan-Hall-Gleichungen:

$$\sum_k^N [F_{lk} - \lambda_i S_{l,k}] c_{ki} = 0. \quad (4.25)$$

Die Fockmatrix F_{lk} setzt sich, wie oben gezeigt, aus einem Coulombterm für die Wechselwirkung der einzelnen Elektronen mit dem Feld der Kerne und dem Elektronenabstoßungsterm zusammen. Dieser wiederum enthält die Coulombabstoßung und den Beitrag der Austauschenergie. Die Gesamtenergie ergibt sich als Summe der Elektronenenergie und der Kern-Kern-Abstoßung:

$$E^{ges} = E^{KK} + E^{el} = E^{KK} + E^{Kern} + \sum_{k=1}^{\frac{n}{2}} \sum_{l=1}^{\frac{n}{2}} \left(J_{kl} - \frac{1}{2} K_{kl} \right) \quad (4.26)$$

Unter Verwendung der linearen Entwicklung der Orbitale φ_i nach Gleichung 4.16 und nach der Einführung der Matrix P ,

$$P_{ab} = \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} c_{ai}^* c_{bi}, \quad (4.27)$$

die auch als Dichtematrix bezeichnet wird, erhält man die Gesamtelektronenenergie in der LCAO-Näherung (*Linear Combination of Atomic Orbitals*):

$$E^{el} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{\frac{n}{2}} \sum_{l=1}^{\frac{n}{2}} P_{kl} (F_{kl} + E^{Kern}) \quad (4.28)$$

Die Molekülgesamtenergie ergibt sich als Summe aus der elektronischen Energie E^{el} und der für die gewählten Kernanordnung konstanten Kern-Kern-Abstoßungsenergie

$$E^{KK} = \sum_{A=1}^M \sum_{A=1}^M \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}, \quad (4.29)$$

wobei Z_A und Z_B die Ordnungszahlen der Atome A bzw. B darstellen und R_{AB} den Abstand beider Atome.

4.2.5 Die Anwendung von self-consistent fields (SCF)

Die Strategie, die in den meisten *ab initio*-Programmen verfolgt wird, besteht darin, zunächst alle atomaren Integrale eines gegebenen Basissatzes und einer gegebenen Molekülgeometrie zu berechnen und diese auf einem Speichermedium abzulegen. Danach beginnt die eigentliche SCF-Prozedur.

Zuerst wird ein Satz von Expansionskoeffizienten für den verwendeten Basissatz abgeschätzt. Man spricht dabei vom *initial guess*. In vielen Fällen geschieht dies durch Rechnungen mit einem vereinfachten Hamilton-Operator, z.B. durch einen Einelektronen-Operator, wie er auch in der Extended-Hückel Theorie verwendet wird. Mit Hilfe der anfänglich berechneten Integrale und der abgeschätzten Koeffizienten wird nun die Roothaan-Gleichung in ihrer Matrixform erstellt. Die Diagonalisierung dieser Matrix liefert dann neue Koeffizienten, die zu einer Absenkung der Gesamtenergie führen. Diese „verbesserten“ Koeffizienten werden dann im nächsten Cyclus eingesetzt. Mit den gespeicherten Integralen kann dann erneut die Roothaan-Gleichung aufgestellt werden. Bei Verwendung von Hochleistungsrechnern ist es oft effizienter, die Integrale vor jedem Cyclus neu zu berechnen und nicht abzuspeichern, da die Berechnung schneller erfolgt, als der Prozeß des Speicherns. Diese Methode wird oft als *DIRECT-SCF* Verfahren bezeichnet. Die verschiedenen Programme unterscheiden sich nun in der Weise wie sie den Konvergenztest durchführen. Verglichen werden hierfür z.B. die Energien, die Koeffizienten oder die mittlere quadratische Abweichung zwischen den Dichtematrizen aufeinanderfolgender Cyclen. Die SCF-Iteration wird solange durchgeführt, bis das Ergebnis sukzessiver Cyclen bis auf eine gegebene Toleranz identisch wird. Üblich ist eine max. Abweichung von 10^{-6} der Koeffizienten. Wie läßt sich nun ermitteln, ob ein Ergebnis einer Iteration besser ist als eines von einem vorhergehenden Cyclus.

Um dies zu verifizieren, führen alle Programme eine Konvergenzkontrolle durch. Eine SCF-Rechnung an einem *closed-shell* Grundzustandssystem konvergiert in der Regel mit wenigen Cyclen. Die ersten Cyclen, insbesondere wenn die Wahl der Koeffizienten sehr willkürlich war, können dabei alternierend verlaufen. Dagegen muß bei der Berechnung von *open-shell* Systemen oder angeregten Zuständen eine sehr langsame oszillierende Konvergenz in Kauf genommen wer-

den. Einige Systeme zeigen hierbei auch sehr schnell Divergenz und die Programme brechen die Rechnung ab. Um diesen Problemen zu entgehen enthalten die Programme spezielle Extrapolationsmethoden und verwenden gewichtete Mittelwerte sukzessiver Iterationsschritte. In manchen Fällen kann es hilfreich sein, die anfänglichen Koeffizienten oder die Konvergenzparameter zu modifizieren. Ein allgemeingültiges Rezept, Konvergenz zu erreichen, existiert allerdings nicht.

In der Regel ist man auch an der Geometrie des energetischen Minimums des betrachteten Moleküls interessiert. Neben der Optimierung der Koeffizienten für die Basisfunktionen ist dabei auch die Optimierung der Molekülgeometrie erforderlich. Da auch die Geometrieoptimierung schrittweise erfolgt, ist für jede neu vorgeschlagenen Geometrie eine erneute SCF-Prozedur nötig. Es existiert eine Reihe mehr oder weniger leistungsfähiger Algorithmen, die zur Geometrieoptimierung herangezogen werden. In der Regel sind dies Methoden, die die erste Ableitung der Hartree-Fock-Energien nach allen Kernkoordinaten bilden. Das Minimieren der so berechneten Gradienten durch gezielte Variation der Kernkoordinaten liefert dann stationäre Punkte auf der Potentialhyperfläche, die den Konformationsraum des Moleküles repräsentiert.

4.3 Die Bedeutung der Basisfunktionen

Traditionell werden in der Quantenmechanik Molekülorbitale als Linearkombinationen von Atomorbitalen entwickelt (*LCAO-Methode*).

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu,i} \phi_i \quad (4.30)$$

Da man von einer Wellenfunktion erwartet, daß sie eindeutig, stetig und quadratisch integrierbar ist, ist es vorteilhaft, die Basisfunktionen ϕ_μ mit den gleichen Eigenschaften zu versehen. Am einfachsten wählt man daher einen Satz von Schrödingergleichungen für Atome, da diese die geforderten Eigenschaften besitzen.

Die Zeit, die zur Berechnung eines SCF-Cyclus notwendig ist, vergrößert sich dramatisch mit der Größe des Basissatzes bzw. der Anzahl der Integrale. Für

einen Basissatz der Größe m entstehen $\frac{1}{2}m(m + 1)$ Einelektronenintegrale und $\frac{1}{8}(m^4 + 2m^3 + 3m^2 + 2m)$ Zweielektronenintegrale. Der Basissatz darf aber nicht zu klein gewählt werden, denn er muß flexibel genug sein, die Deformationen der einzelnen Basisfunktionen, resultierend aus der Bildung des Moleküls, zu beschreiben.

4.4 Die Korrelationsenergie

Wenn man Hartree-Fock *ab initio*-Rechnungen mit einem unendlich großen Basissatz an einem System mit mehr als zwei Elektronen durchführen würde, erhielte man immer noch Energien, die oberhalb der experimentellen bzw. realen Energien lägen. Diese hypothetische Energie wird Hartree-Fock Limit genannt. Die Differenz zwischen dem Hartree-Fock Limit und der exakten Lösung der Schrödinger-Gleichung wird als Korrelationsenergie bezeichnet. Die Korrelationsenergie ist also keine observable Größe und hat daher keine physikalische Bedeutung. Sie ist lediglich ein Artefakt des Hartree-Fock Formalismus [63].

$$E_{Exp.} - E_{HF} = E_{Korr.} \quad (4.31)$$

Im Hartree-Fock Formalismus wird lediglich die Wechselwirkung eines Elektrons mit dem elektrostatischen Potentialfeld der Restelektronen und der Kerne berechnet. Die Tatsache, daß sich die Elektronen jedoch *korreliert* bewegen, findet in dieser Näherung keine Berücksichtigung. Wenn sich Elektron 1 auf ein Elektron 2 zubewegt „spüren“ beide Elektronen ihr gegenseitiges elektrostatisches Potential. Sie werden vermeiden sich auf ihrem jeweiligen Weg zu nahe zu kommen und bewegen sich *korreliert*. Das statische Bild der Hartree-Fock Methode hat zur Folge, daß die Elektronenabstoßung insgesamt überschätzt wird. Häufige Folgen sind zu groß berechnete Bindungsabstände und zu hohe Kraftkonstanten. Der Grad dieses Fehlers wächst im Allgemeinen mit der Elektronendichte des Systems. Bei vollständiger Berücksichtigung der Elektronenkorrelation wäre es definitionsgemäß möglich, Systeme mit Hilfe von *ab-initio*-Rechnungen exakt zu beschreiben. In der Praxis gelingt dies jedoch nur teilweise durch Verwendung einer der beiden folgenden *Post-SCF*-Methoden.

4.4.1 *Møller-Plesset* Störungstheorie

Eine sehr praktische Anwendung zur Abschätzung der Korrelationsenergie stellt die *Møller-Plesset* Störungstheorie dar [64]. Die Störungstheorie basiert auf der Aufspaltung des Hamilton-Operators in zwei Teile:

$$H = H_0 + \lambda V, \quad (4.32)$$

so daß H_0 exakt lösbar ist. V ist ein Störoperator, der im Vergleich zu H_0 klein ist. Die exakten Wellenfunktionen Ψ Grundzustandsenergien E_0 werden in Potenzreihen entwickelt:

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \dots \quad (4.33)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (4.34)$$

$E^{(0)} + E^{(1)}$ entsprechen der SCF-Energie aus dem Hartree-Fock Formalismus; die höheren Terme der Entwicklung sind Beiträge der Korrelationsenergie. Die gestörten Wellenfunktionen und Energien werden dann in die Schrödingergleichung eingesetzt:

$$(H_0 + \lambda V)(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots)(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \dots). \quad (4.35)$$

Gegenwärtig hat sich die Störungstheorie bis zur zweiten Ordnung, die als MP2 bezeichnet wird, in der Praxis bewährt. Oftmals jedoch kommt es durch *Møller-Plesset* Rechnungen zweiter Ordnung (MP2) zur Überkompensation. In solchen Fällen können Korrekturterme dritter (MP3) und sogar vierter (MP4) abgeleitet werden. Diese Störungstheorie höherer Ordnung ist aber extrem rechenzeitintensiv und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

4.4.2 Konfigurationswechselwirkung

Wesentlich exakter können CI-Methoden (*configuration interaction* die Elektronenkorrelation berücksichtigen. Solche Verfahren beanspruchen jedoch enorme

Rechenzeiten, auch für kleine Systeme. Aus diesem Grund spielen CI-Verfahren im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle. Diese Methode soll daher nicht weiter erläutert werden.

4.5 *Ab initio*-Berechnungen von van der Waals Clustern

In den letzten Jahren entwickelten sich *ab initio*-Hartree-Fock (HF) Berechnungen als Methode der Wahl, um Strukturinformationen über den elektronischen Grundzustand von vdW-Clustern zu erhalten.

Die O-H...O Clusterwechselwirkungen wurden in zahlreichen theoretischen Arbeiten untersucht [65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74]. Am Ammoniak-Dimer wurde auch das N-H...N-Potential ausführlich quantenmechanisch betrachtet [75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85]. *Ab initio*-Studien von Clustern mit gemischten mit H-Brücken wurden bisher dagegen nur in geringem Umfang durchgeführt [86, 87, 88, 89, 90].

Die Qualität der theoretischen Ergebnisse hängt entscheidend von dem verwendeten Basissatz ab. Die von Pople *et al.* eingeführten Basissätze werden vorwiegend eingesetzt [91]. Mehrere Berechnungen von Clustern wurden bereits unter Verwendung des 6-31G**-Basissatz durchgeführt [74, 92, 93, 94]. Für das System Phenol(H₂O) konnten Kleinermanns *et al.* zeigen, daß mit den Basissätzen 4-31G** und 6-31G** die beste Übereinstimmung zwischen experimentell erhaltenen und berechneten intermolekularen Schwingungen erzielt werden konnten [19]. Fehler, die durch die Vernachlässigung von Stabilisierungseffekten und der Überschätzung des intermolekularen Dipolmomentes auftreten, werden mit diesen Basissätzen am besten kompensiert.

Durch Verwendung der Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) werden dynamische Elektronen-Korrelationseffekte berücksichtigt. Eine komplette Strukturoptimierung auf MP2-Niveau ist für aromatische Cluster mit diesen Basissätzen extrem zeitaufwendig. Daher ist folgendes Vorgehen bei quantenmechanischen Berechnungen von Clustern üblich. Die Schwingungsfrequenzen werden in der harmonischen Näherung durch Berechnung der 2. Ableitungen der

elektrischen Energie nach den Kernkoordinaten auf HF/6-31G**-Niveau erhalten. Unter Verwendung der HF-Energie minimierten Struktur lassen sich die MP2 (*single point*) Energien für die Monomeren und den ganzen Cluster berechnen. Die Bindungsenergie des Clusters werden aus der Differenz von HF, MP2 und *zero point energy* (ZPE) der Monomeren und des Clusters abgeschätzt. Da der 6-31G**-Basissatz relativ klein ist, ergibt sich ein großer *basis set superposition error* (BSSE), der zu einer zu hoch eingeschätzten Bindungsenergie führt. Der Superpositionsfehler (BSSE) resultiert aus einer virtuellen Stabilisierung des Clusters, da jedes Monomer im Cluster durch die alleinige Anwesenheit der Basisfunktionen der anderen Monomereinheit stabilisiert wird. Durch Einsatz der „full counterpoise procedure“ von Boys und Bernardi läßt sich der Superpositionsfehler korrigieren [95].

