

Relativistische Quantenchemie

Die Quantentheorie und die Relativitätstheorie revolutionierten zu Beginn des vergangenen Jahrhunderts die Physik, die für die Chemie wichtige Verbindung beider Theorien zu einer exakten relativistischen Quantentheorie für Mehrelektronensysteme ist bisher jedoch noch nicht vollständig abgeschlossen. Dennoch bietet die angewandte relativistische Quantenchemie dem theoretischen Chemiker heute ein recht großes Arsenal zumeist zuverlässiger Rechenverfahren für die Untersuchung von Systemen mit schweren und superschweren Elementen an.

Relativistische Effekte

Die von Dirac im Jahre 1929 publizierte und auch heute noch häufig zitierte Arbeit „Quantum mechanics of many-electron systems“ [P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 1929, 123, 714] wurde kürzlich von Kutzelnigg besprochen.¹⁾ Obwohl Dirac selbst im Vorjahr die relativistische Theorie des Elektrons formulierte, mutmaßte er, daß relativistische Effekte für die Chemie unwichtig sind, da die schwach gebundenen Valenzelektronen nur eine relativ geringe kinetische Energie haben. Erst etwa 50 Jahre später wurde von einem größeren Kreis theoretischer Chemiker akzeptiert, daß es auch bei den Valenzelektronen eines Atoms, bedingt durch die in Kernnähe erreichten hohen Geschwindigkeiten, zu relativistischen Phänomenen kommt und sich zudem relativistische Änderungen des Atomrumpfes mit einer modifizierten Abschirmung des Kern-Coulomb-Potentials indirekt auf die Valenzschale auswirken: Dominierende direkte relativistische Effekte stabilisieren und kontrahieren s- und p-Valenzschalen, wohingegen dominierende indirekte relativistische Effekte d- und f-Valenzschalen destabilisieren und expandieren. Zu diesen skalaren relativistischen Effekten kommt noch die Aufspaltung der p-, d- und f-Schalen durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung hinzu, welche ebenfalls als direkter relativistischer Effekt interpretiert werden kann (Abbildungen 1 und 2). Die atomaren relativistischen Effekte wirken sich natürlich auch auf das chemische Verhalten dieser Atome aus: So beobachtet man relativistische Kontraktion oder Expansion, sowie Stabilisierung oder Destabilisierung chemischer Bindungen. Zu dieser Thematik gibt es mittlerweile fast zahllose Arbeiten. Ein Beispiel aus neuerer Zeit ist die Untersuchung des Monohydrids und des Monofluorids von Eka-Gold (Element 111): In beiden Fällen tritt eine relativistische Bindungslängenkontraktion von ca. 0,4 Å auf, wobei die Bindung des Monohydrids um etwas mehr als 1 eV stabilisiert wird, während sie beim Monofluorid um etwa denselben Betrag destabilisiert wird.²⁾ Auffallend viele der im Jahr 2000 publizierten Arbeiten beschäftigen sich mit der Berechnung relativistischer Beiträge zu elektromagnetischen Eigenschaften, z.B. NMR- und ESR-spektroskopischen Kenngrößen³⁻⁸⁾ oder der Gradienten des elektrischen Feldes am Kernort.⁹⁻¹¹⁾ Die Paritätsverletzung durch die schwache Wechselwirkung in Enantiomeren kleiner chiraler Moleküle wurde ebenfalls untersucht.¹²⁾

Hamilton-Operator

Die genaueste Methode heute sind auf dem Dirac-Coulomb-(Gaunt/Breit-)Hamilton-Operator basierende DHF-Rechnungen (Dirac-Hartree-Fock) mit anschließender Berücksichtigung der Elektronenkorrelation durch CI- (configuration interaction) oder CC- (coupled-cluster) Verfahren. Die Suche nach stationären elektronischen Zuständen entsprechenden Lösungen der DHF-Gleichungen wird durch die Ungebundenheit des Dirac-Operators nach negativen (und positiven) Energien erschwert, so daß eine einfache variationelle Behandlung (Minimierung der Energie durch Variation der Einelektronenfunktion) wie im nichtrelativistischen Verfahren nicht ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen möglich ist.^{13,14)} Programmpakete wie Bertha,¹⁵⁾ Dirac,¹⁶⁾ MolDir¹⁷⁾, die einen durch den Dirac-Operator bedingten vierkomponentigen Formalismus verwenden, wurden in den letzten Jahren kontinuierlich verbessert und erweitert. Sie erweisen sich, sofern hinreichend große Basissätze eingesetzt werden können, als ausgesprochen nützlich zur Kalibrierung effizienterer Näherungsmethoden, die in vielen Fällen allerdings sehr ähnliche Resultate ergeben. Vielleicht steht bei den vierkomponentigen Verfahren in letzter Zeit auch deshalb häufig die Berechnung solcher Eigenschaften im Vordergrund, für die eine möglichst exakte Wellenfunktion in Kernnähe notwendig ist.^{3,4)} In diesen Fällen ist auch die geeignete Wahl eines Modells des endlichen Atomkerns wichtig, dessen Auswirkungen auf die Energetik der inneren Schalen superschwerer Elemente ebenfalls untersucht wurden.¹⁸⁾

Der vierkomponentige Zugang ist formal mathematisch gesehen einfach, in der Praxis rechentechnisch jedoch ausgesprochen aufwendig.¹⁷⁾ Es wurde daher vielfach versucht, variationsstabile Hamilton-Operatoren zu konstruieren, die nur auf die elektronischen Einteilchenzustände wirken und die positronischen Zustände von vornherein aus den Berechnungen zu eliminieren. Der DKH- (Douglas-Kroll-Hess) und der CPD- (Chang-Pelissier-Durand) bzw. Zora- (zeroth-order regular approximation) Hamilton-Operator gehören zu den bisher erfolgreichsten zweikomponentigen Formulierungen einer relativistischen Allelektronentheorie. Die von Nakajima und Hirao ausgehend von einer Eliminierung der kleinen Komponenten aus der Dirac-Gleichung kürzlich abgeleitete RESC- (relativistic scheme by elimination of small components) Methode scheint dagegen jedoch nicht variationsstabil zu sein.¹⁹⁾ Während die DK-

Transformation zunächst von Hess für Wellenfunktionsmethoden entwickelt und später von Rösch auf Dichtefunktionalverfahren erweitert wurde, verlief die Entwicklung der insbesondere von der Gruppe um Baerends für Dichtefunktionalrechnungen eingesetzten Zora-Methode in umgekehrter Richtung: van Lenthe, Snijders et al. haben die zweikomponentige Zora-Methode in das Games-UK-Programmpaket implementiert und die ersten Wellenfunktionsrechnungen vorgestellt.²⁰⁾ Nakajima und Hirao konnten für die DK-Transformation die Beiträge höherer Ordnung ableiten und haben den entsprechenden relativistischen Hamilton-Operator bis zur dritten Ordnung im externen Potential implementiert.²¹⁾

Die von Kutzelnigg propagierte quasientartete direkte Störungstheorie ist eine Alternative zu den bisher erwähnten Verfahren. Die Methode wurde inzwischen für eine MCSCF- (multi-configuration self-consistent field) Wellenfunktion bis zur dritten Ordnung der relativistischen Korrekturen formuliert, in der ersten Ordnung in das Programm Molpro implementiert und für einige zweiatomige Moleküle mit schweren Atomen mit Erfolg getestet.²²⁾

Die älteste und in der Quantenchemie vermutlich immer noch am häufigsten eingesetzte Methode zur Berücksichtigung relativistischer Beiträge sind effektive Rumpfpotentiale, d.h. Pseudopotentiale und Modellpotentiale. In diesen Methoden werden relativistische Beiträge in formal nichtrelativistischen Rechnungen für die explizit behandelten Valenzelektronen lediglich implizit, d.h. durch eine geeignete Parametrisierung der die Atomrümpfe modellierenden Potentiale an relativistischen Allelektronenrechnungen, erfaßt.²³⁾ Zahlreiche Studien belegen, daß die Methode ein sehr gutes Preis-Leistungs-Verhältnis bietet.²³⁻²⁵⁾ Bei hinreichend kleinem Rumpf lassen sich die ursprünglich für Wellenfunktionsverfahren bestimmten Pseudopotentiale offenbar auch in DFT-Rechnungen einsetzen.²⁶⁾

Elektronenkorrelation

Die Änderungen der Elektronendichte durch relativistische Effekte führen auch zwangsläufig zu Veränderungen bei den Beiträgen der Elektronenkorrelation. Es ist lange bekannt, daß relativistische Effekte und Korrelationseffekte für Systeme mit schweren Elementen in der Regel nicht additiv zu behandeln sind.^{2,26)} In Dichtefunktionalverfahren ist die gemeinsame Behandlung üblich und problemlos möglich, sowohl in vierkomponentigen Dirac-Kohn-Sham-Berechnungen^{27,28)} als auch in entsprechenden zwei- oder einkomponentigen Kohn-Sham-Verfahren.^{27,29)} Dagegen werden für Wellenfunktionsverfahren bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung im wesentlichen drei unterschiedliche Strategien eingesetzt: Die Spin-Bahn-Beiträge werden nach, gleichzeitig oder vor der Elektronenkorrelation in der Rechnung behandelt. Im einfachsten und für leichte Elemente ausreichenden Fall kann man in der Basis der mit einem skalar-relativistischen Hamilton-Operator ermittelten korrelierten Mehrelektronenwellenfunktionen bzw. -zuständen die Hamilton-Matrix mit Spin-Bahn-Beiträgen aufbauen und diagonalisieren. Aufwendiger, aber flexibler und daher für schwerere Elemente oftmals genauer, sind Korrelationsrechnungen, bei denen diese Beiträge in der Basis von Determinanten (oder entsprechenden symmetrieadaptierten Linearkombinationen) mitgenommen werden. Schließlich können die Spin-Bahn-Anteile des Hamilton-Operators schon in zweikomponentigen HF- oder in vierkomponentigen DHF-Rechnungen berücksichtigt und die anschließende Korrelationsrechnung statt in einer Orbitalbasis in einer Spinorbasis formuliert werden. Im vierkomponentigen Fall ist dabei das Ausschließen der positronischen Einteilchenzustände bei der Korrelationsbehandlung eine gute und kostenreduzierende Näherung, die zwar routinemäßig gemacht, aber immer noch diskutiert wird.^{14,30)} Der rechentechnische Aufwand von korrelierten Rechnungen mit Spin-Bahn-Kopplung nach der zweiten Variante ist für Atome mit offener f-Schale allerdings bereits so hoch, daß ein parallelisiertes CI-Verfahren in das Programmpaket Columbus implementiert wurde.³¹⁾ Ein auf der Methode effektiver Hamilton-Operatoren basierendes CI-Verfahren, welches versucht, die Vorteile der ersten beiden Vorgehensweisen zu verbinden, wurde von Teichle und Mitarbeitern vorgeschlagen, implementiert und in Rechnungen mit Pseudopotentialen mit Erfolg getestet.³²⁾ Visscher und Saue präsentierten jedoch Ergebnisse für die Feinstruktur des Tl-Atoms im Grundzustand, die eindeutig für die Anwendung der dritten Variante bei Allelektronenrechnungen für schwere Elemente sprechen.¹⁶⁾ Ein mit der von Dyall vorgeschlagenen spinfreien Dirac-Gleichung ermittelter Rumpf führt in auf die Valenzschale beschränkten Korrelationsrechnungen mit Spin-Bahn-Wechselwirkung zu sehr großen Fehlern, während das Verfahren für die leichteren Homologen noch gute bis sehr gute Ergebnisse liefert. Das Problem liegt in der Orthogonalitätsforderung zwischen dem ohne Spin-Bahn-Kopplung behandelten Rumpf und der mit Spin-Bahn-Kopplung behandelten Valenzschale und kann nur durch Einfachanregungen aus allen Rumpforbitalen behoben werden. Sollten die von Saue und Visscher diskutierten Probleme auch bei anderen Schweratomen auftreten, so ist der Weg für verlässliche und dennoch kostengünstige Spin-Bahn-CI-Berechnungen gemäß einer der beiden ersten Varianten in Frage gestellt. Diese im Allelektronenfall nur sehr mühsam zu behebenden Probleme treten im Fall von effektiven Rumpfpotentialen glücklicherweise nicht auf, da es hier in der Regel für Atome und kleine Moleküle möglich ist, alle explizit behandelten Elektronen zu korrelieren und der Einfluß des mit Spin-Bahn-Kopplung zu behandelnden Rumpfes durch den Spin-Bahn-Anteil des Potentials gut modelliert wird.^{23,25)}

Bildwechsel

Der in Hinblick auf den Rechenaufwand wünschenswerte Übergang vom vierkomponentigen Dirac-Bild auf das zweikomponentige Pauli- oder einkomponentige Schrödinger-Bild erfordert neben der Transformation des Hamilton-Operators auch entsprechende Umformulierungen anderer Operatoren, z. B. derer zur Berechnung elektrischer und magnetischer Eigenschaften.⁸⁾ Die Auswirkungen dieses Bildwechsels (picture change effects) auf die Ladungs- bzw. Wahrscheinlichkeitsdichten von rumpffartigen Einteilchenzuständen sind unübersehbar.³³⁾ Sie können insbesondere für solche Operatoren sehr groß werden, die die Wellenfunktion in Kernnähe abtasten. Hierzu gehören u. a. auch die Gradienten des elektrischen Feldes am Kernort bzw. die Kernquadrupol-Kopplungskonstanten. Das PCNQM-(point charge nuclear quadrupole moment) Modell von Schwerdtfeger et al. umgeht die durch den Bildwechsel verursachten Probleme auf einfache Weise, indem es den elektrischen Feldgradienten nicht über einen Erwartungswert eines transformierten Operators ermittelt, sondern durch die Ableitung der Energie nach dem durch sechs in Kernnähe befindlichen Punktladungen modellierten Kernquadrupolmoment.^{10,11)} Alternativ wurde von van Lenthe und Baerends im Rahmen der Zora-Methode vorgeschlagen, die Dichte der eigentlich aus dem Verfahren eliminierten kleinen Komponenten näherungsweise zu bestimmen und somit die Ladungsdichte der vollständigen vierkomponentigen Rechnung zu approximieren.⁹⁾

Ausblick

Viel methodische und programmtechnische Entwicklungsarbeit wurde in den letzten Jahren geleistet (unter anderem gefördert durch einen DFG-Schwerpunkt und ein ESF-Programm), so daß die relativistische Quantenchemie heute eine dem nichtrelativistischen Grenzfall beinahe ähnliche Leistungsfähigkeit erreicht hat. Ein wichtiges Gebiet, auf dem noch Nachholbedarf besteht, sind analytische Energiegradienten, insbesondere für die mit Wellenfunktionen arbeitenden Allelektronenverfahren.³⁴⁾ Nachdem solche vorwiegend technischen Entwicklungen vollzogen worden sind, sollten nichtrelativistische quantenchemische Untersuchungen auch für aus verhältnismäßig leichten Atomen aufgebaute Systeme die Ausnahme, relativistische dagegen die Regel sein.

Michael Dolg, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Bonn, E-Mail dolg@thch.uni-bonn.de

- 1) W. Kutzelnigg, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *103*, 182.
- 2) M. Seth, P. Schwerdtfeger, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318*, 314.
- 3) M. Hada, R. Fukuda, H. Nakatsuji, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 452.
- 4) T. Enevoldsen, L. Visscher, T. Saue, H. J. A. Jensen, J. Oddershede, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3493.
- 5) J. Autschbach, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 936; *J. Autschbach, T. Ziegler*, *ibid.* **2000**, *113*, 9410.
- 6) O. L. Malkina, J. Vaara, B. Schimmelpfennig, M. Munzarova, V. G. Malkin, M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9206.
- 7) R. Bouten, E. J. Baerends, E. von Lenthe, L. Visscher, G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **2000**, *104*, 5600.
- 8) K. G. Dyall, *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *78*, 412.
- 9) E. von Lenthe, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8279.
- 10) V. Kellö, A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 522.
- 11) M. Pernpointner, P. Schwerdtfeger, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *316*, 141; *M. Pernpointner, P. Schwerdtfeger, B. A. Hess*, *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *76*, 371.
- 12) J. K. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, H. M. Quiney, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3811; *J. Thyssen, J. K. Laerdahl, P. Schwerdtfeger*, *ibid.* **2000**, *85*, 3105.
- 13) J. Dolbeault, M. J. Esteban, E. Sere, *Calc. Var.* **2000**, *10*, 321.
- 14) I. P. Grant, H. M. Quiney, *Phys. Rev. A* **2000**, *62*, 022508.
- 15) I. P. Grant, H. M. Quiney, *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *80*, 283.
- 16) L. Visscher, T. Saue, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 3996.
- 17) M. Pernpointner, L. Visscher, W. A. De Jong, R. Broer, *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 1176.
- 18) D. Andrae, M. Reiher, J. Hinze, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 457.
- 19) M. Barysz, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 4003.
- 20) S. Faas, J. H. von Lenthe, A. C. Hennum, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 4052.
- 21) T. Nakajima, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7786.
- 22) W. Kutzelnigg, W. Liu, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3540; *W. Liu, W. Kutzelnigg, C. van Wüllen*, *ibid.* **2000**, *112*, 3559.
- 23) B. Metz, M. Schweizer, H. Stoll, M. Dolg, W. Liu, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 22; *B. Metz, H. Stoll, M. Dolg*, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563.
- 24) P. Schwerdtfeger, J. R. Brown, J. K. Laerdahl, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7110.
- 25) N. S. Mosyagin, E. Eliav, A. V. Titov, U. Kaldor, *J. Phys. B* **2000**, *33*, 667.
- 26) Y.-K. Han, K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *324*, 453.
- 27) M. Dolg, W. Liu, S. Kalvoda, *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *76*, 359; *G. Hong, M. Dolg, L. Li*, *ibid.* **2000**, *80*, 201.
- 28) S. Varga, B. Fricke, H. Nakamatsu, T. Mukoyama, J. Anton, D. Geschke, A. Heitmann, E. Engel, T. Bastug, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3499.
- 29) F. Wang, G. Hong, L. Li, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *316*, 318.
- 30) C. F. Bunge, E. Ley-Koo, R. Jauregui, *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *80*, 461.
- 31) J. L. Tilson, W. C. Ermler, R. M. Pitzer, *Comp. Phys. Commun.* **2000**, *128*, 128; *J. L. Tilson, R. Shepard, C. Naleway, A. F. Wagner, W. C. Ermler*, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 2292.
- 32) V. Vallet, L. Maron, C. Teichtel, J.-P. Flament, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 1391.
- 33) J. Autschbach, W. H. E. Schwarz, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 82; *Erratum*, *ibid.* **2000**, *104*, 415.
- 34) J. H. von Lenthe, S. Faas, J. G. Snijders, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *328*, 107.

Abb. 1. **Nichtrelativistische und relativistische Valenzorbitale von Element 111 (Eka-Gold). Im relativistischen Fall wurden nur die oberen (großen) Komponenten dargestellt.**

Abb. 2. **Nichtrelativistische und relativistische Orbitalenergien von Element 111 (Eka-Gold).**