

Relativistische Quantenchemie

Manifestation der Relativitätstheorie: vom Atom zum Festkörper

◆ Die Unterschiede zwischen einer nichtrelativistischen und relativistischen Beschreibung wachsen mit der Kernladung der beteiligten Atome. Besondere Aufmerksamkeit genießt Gold,¹⁾ das ein Maximum relativistischer Effekte im Periodensystem repräsentiert. Dynamische direkte Effekte dominieren für s- und p-Subschalen und kontrahieren diese. Indirekte Potentialeffekte, bewirkt durch Abschirmung, dominieren für Subschalen mit einer Nebenquantenzahl $l > 1$ und destabilisieren sie. In der Störungstheorie lassen sich diese skalar-relativistischen Effekte in niedriger Ordnung erfassen.²⁾ In nahezu

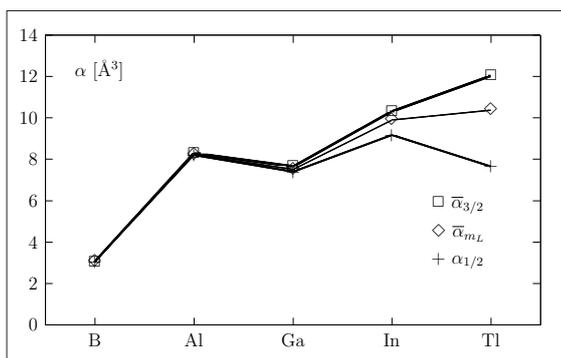


Abb. 1. Statische elektrische Polarisierbarkeit ohne ($\bar{\alpha}_{mL}$) und mit ($\alpha_{1/2}$ bzw. $\bar{\alpha}_{3/2}$) Spin-Bahn-Wechselwirkung mit vierkomponentiger CI-Berechnung. (Nach Lit.³⁾)

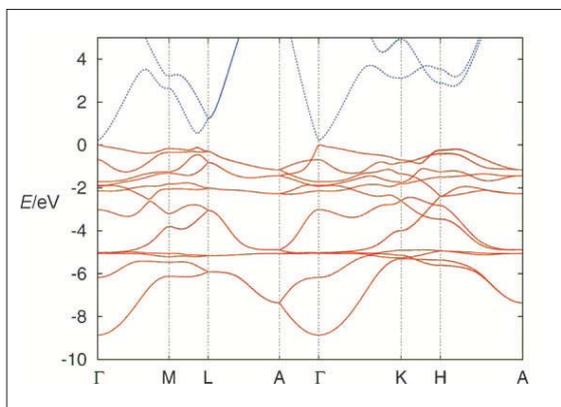


Abb. 2. Vierkomponentig berechnete Bandstruktur für den hcp-Kristall von Element 112 (Eka-Quecksilber). Der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband beträgt am Gamma-Punkt mehr als 0,2 eV. (Nach Lit.⁵⁾)

allen gängigen quantenchemischen Programmpaketen sind heute skalar-relativistische Korrekturen implementiert, einerseits wegen deren Bedeutung, andererseits, weil sie durch eine einkomponentige Wellenfunktion in Analogie zur nichtrelativistischen Schrödinger-Gleichung beschrieben werden können.

Die zweite Klasse von relativistischen Effekten sind magnetische Kopplungen. Sie entstehen durch die Bewegung der Elektronen im elektrischen Feld der Atomkerne und anderer Elektronen. Die größten Auswirkungen auf atomare und molekulare Eigenschaften hat die Spin-Bahn-Wechselwirkung. Vernachlässigt man beispielsweise die Spin-Bahn-Kopplung in der Berechnung der elektrischen Polarisierbarkeit eines Atoms, so ergibt sich bei Indium ein Fehler von etwa 10 Prozent, bei Thallium beträgt er bereits 35 Prozent (Abbildung 1).³⁾

In sehr schweren Elementen wirken sich relativistische Effekte dramatisch aus: Das superschwere Element 112 (Eka-Quecksilber) wäre bei nichtrelativistischer Betrachtung ein Metall wie seine leichteren Homologen Zink und Cadmium. Berücksichtigt man skalar-relativistische Effekte wäre es ein Isolator; vollrelativistische Berechnungen mit vierkomponentiger Dichtefunktionaltheorie sagen es dagegen als Halbleiter vorher (Abbildung 2).⁴⁾

Relativistische Effekte auf die Molekülstruktur, Bindungsenergien und Bindungstypen, elektrische und magnetische Eigenschaften sind für viele – hauptsächlich kleine – Systeme gut untersucht und verstanden. Eine Übersicht über Grundphänomene und eine Einführung in die relativistisch-quantenchemische Methodik bietet das im Jahr 2007 erschienene Buch „Introduction to Relativistic Quantum Chemistry“ von Dyall und Faegri.⁵⁾

Hamiltonoperatoren: Vier oder zwei Komponenten?

◆ Der traditionelle Disput, ob in der Quantenchemie Diracs vierkomponentiger Formalismus oder besser

eine zweikomponentige Variante zu bevorzugen sei, hat jüngst eine Wendung erfahren. Eine voll relativistische Quantentheorie benötigt eine vierkomponentige Wellenfunktion und beschreibt gleichzeitig Materie (Elektronen) und Antimaterie (Positronen). Ist man jedoch nur an einer Beschreibung der Elektronen interessiert, gelangt man mit Matrixdarstellungen des Dirac-Operators und anschließender Transformation zu einer quasi-relativistischen Theorie, die der vierkomponentigen Darstellung äquivalent ist.^{6,7)} Die zunächst „Infinite-Order-Two-Component“ (IOTC) und später „Exact-2-component“ (X2C) genannte Methode erlaubt eine anwendungstechnisch günstige Beschreibung aller relativistischen Effekte in der elektronischen Strukturtheorie.

Eine Ein-Schritt-Implementierung⁸⁾ nutzt Quaternionenalgebra, um einen komplexen Formalismus bei gewissen Molekülsymmetrien und Bildwechselfehler durch die Transformation des Dirac-Operators bei der Beschreibung molekularer Eigenschaften zu vermeiden [s. *Nachr. Chem.* 2001, 49, 337]. Die in der Strategie der Entkopplung des vierkomponentigen Operators ähnliche Douglas-Kroll-Hess-Theorie⁹⁾ hat den Vorteil, dass sie skalar-relativistische Effekte mit einem einkomponentigen Formalismus beschreibt. Daher ist sie weit verbreitet. Ein Nachteil ist, dass sie die Spin-Bahn-Wechselwirkung nur unvollständig berücksichtigt.

Die Vereinfachungen durch zweikomponentige Operatoren machen sich vor allem in der Dichtefunktionaltheorie vorteilhaft bemerkbar. In typischen wellenfunktionsbasierten Verfahren ist die Lage anders: Während bei der Orbitaloptimierung (SCF oder MCSCF) sowie in der Integraltransformation in die Basis der Molekülorbitale das Fehlen der kleinen Komponenten die Effizienz steigert, verschwindet der Vorteil in Post-Hartree-Fock-Schritten (wie Konfigurationswechselwirkung (CI) oder Coupled Cluster (CC)), die nur die Elektronen behandeln. Ist also der Korrelationsschritt der rechen-

intensive, ist der Vorteil durch einen zweikomponentigen Formalismus eher gering.

Von Diatomics zu Clustern: Elektronenkorrelationsmethoden

◆ Der Fokus in der relativistischen Quantenchemie hat sich im letzten Jahrzehnt in Richtung des Grundproblems der Vielteilchentheorie verschoben: der Behandlung der dynamischen Elektronenkorrelation. Viele moderne Entwicklungen gehen in Richtung größenkonsistenter Multireferenzverfahren in einem konsistenten relativistischen Formalismus.

Eine Methode für kleinere Systeme ist der Intermediate-Hamiltonian-Fock-Space-Coupled-Cluster (IHFS-CC)-Ansatz.¹⁰⁾ Mit ihm sind hochgenaue Allelektronen-Anwendungen etwa an angeregten Zuständen von Aktiniden gelungen.¹¹⁾ Schwierigkeiten liegen in der für viele schwere Elemente notwendigen Behandlung hoher Sektoren des Fockraums und damit verbundenen Konvergenzproblemen. Zweikomponentige Pseudopotentiale in IHFS-CC-Rechnungen¹²⁾ liefern befriedigende Ergebnisse für atomare Anregungsenergien und bieten eine Perspektive für größere Systeme.

Relativistische effektive Core-Potentiale wenden auch Hirata et al.¹³⁾ in ihren CC-Methoden an, sowie Wang et al.¹⁴⁾ bei ihrer effizienten Implementierung, die auf realen Orbitalen basiert. Wie sich diese Ansätze bei komplizierten, offenschaligen Systemen – in schweren Elementen eher die Regel als die Ausnahme – bewähren, bleibt ebenso wie im Active-space-CC-Ansatz¹⁵⁾ abzuwarten. Die allgemeinen Probleme von Multireferenz-Ansätzen in der CC-Theorie treten bei schwereren Elementen nur noch deutlicher zutage.

Die Beinahe-Entartung verschiedener, oft offener Subschalen fordert flexible, allgemein anwendbare Ansätze. Zustandsselektives Multi-Konfigurations-SCF¹⁶⁾ kombiniert mit einem leistungsfähigen CI-Programm¹⁷⁾ zur Behandlung sowohl

der statischen als auch der dynamischen Elektronenkorrelation, eignet sich trotz mangelnder Größenkonsistenz und relativ hohen rechnerischen Aufwandes für die theoretische Spektroskopie schwerer Elemente.

Ähnlich allgemein anwendbar und mit gutem Preis-/Leistungsverhältnis bei Rechenaufwand und Genauigkeit sind mehrere störungstheoretische Verfahren der letzten Jahre: Vierkomponentige Ansätze wie quasi-entartete Störungstheorie¹⁸⁾ und CASPT2¹⁹⁾ sind mit Erfolg auf Grund- und angeregte Zustände kleiner Modellsysteme angewandt worden. Die verbreitete Mehrschrittvariante Spin-Bahn-RASSI/CASPT2 behandelt zwar Elektronenkorrelation und Spin-Bahn-Wechselwirkung additiv, hat jedoch aufgrund der effizienten (skalare-relativistischen) Korrelationsbehandlung Vorteile. Sie wurde für Berechnungen an Übergangsmetall- und Aktiniden-Alkyliiden eingesetzt,²⁰⁾ um beispielsweise agostische Wechselwirkungen zu untersuchen. Auch für spinabhängige Phänomene in leichteren Systemen, etwa Intersystem-Crossing-Raten, gab es Entwicklungen auf Basis quasi-entarteter Störungstheorie oder der Spin-Bahn-CI.²¹⁾

Dass relativistische Quantenchemie heute nicht mehr auf kleine Modellsysteme beschränkt ist, belegen Entwicklungen der zweikomponentigen Dichtefunktionaltheorie, mit welchen die Berechnung von kleinen Metallclustern bis hin zu Pb₅₄ möglich geworden sind.²²⁾ Relativistische Dichtefunktional-Bandstrukturmethoden könnten bald sogar in einer direkten Berechnung die Farbe des Goldes erklären.²³⁾

Timo Fleig, Jahrgang 1967, habilitierte sich im Jahr 2006 an der Universität Düsseldorf in theoretischer Chemie. Der Auszeichnung mit dem Heisenbergstipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft folgte ein Ruf nach Toulouse, Frankreich, auf eine Professorenstelle, die er im November 2008 antrat. Sein Arbeitsgebiet ist die Entwicklung und Anwendung von wellenfunktionsbasierten relativistischen Elektronenkorrelationsmethoden.



Literatur

- 1) P. Pyykkö, Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 1967.
- 2) W. Kutzelnigg, W. Liu, J. Chem. Phys. 2000, 112, 3540.
- 3) T. Fleig, Phys. Rev. A 2005, 72, 052506.
- 4) N. Gaston, I. Opahle, H. W. Gaggeler, P. Schwerdtfeger, Angew. Chem. 2007, 119, 1692.
- 5) K. G. Dyall, K. Faegri, Introduction to Relativistic Quantum Chemistry, Oxford University Press, Oxford, New York, 2007.
- 6) D. Kedziera, M. Barysz, J. Chem. Phys. 2004, 121, 6719.
- 7) W. Kutzelnigg, W. Liu, Mol. Phys. 2006, 104, 2225.
- 8) M. Ilias, T. Saue, J. Chem. Phys. 2007, 126, 064102.
- 9) M. Reiher, Theor. Chem. Acc. 2006, 116, 241.
- 10) L. Visscher, E. Eliav, U. Kaldor, J. Chem. Phys. 2001, 115, 9720.
- 11) I. Infante, E. Eliav, M. J. Vilkas, Y. Ishikawa, U. Kaldor, L. Visscher, J. Chem. Phys. 2007, 127, 124308.
- 12) D. Figgen, A. Wedig, H. Stoll, M. Dolg, E. Eliav, U. Kaldor, J. Chem. Phys. 2008, 128, 024106.
- 13) S. Hirata, T. Yanai, R. J. Harrison, M. Kamija, P.-D. Fang, J. Chem. Phys. 2007, 126, 024104.
- 14) F. Wang, J. Gauss, C. van Wüllen, J. Chem. Phys. 2008, 129, 064113.
- 15) T. Fleig, L. K. Soerensen, J. Olsen, Theor. Chem. Acc. 2007, 118, 347.
- 16) J. Thyssen, T. Fleig, H. J. Aa. Jensen, J. Chem. Phys. 2008, 129, 034109.
- 17) T. Fleig, J. Olsen, H. J. Aa. Jensen, L. Visscher, J. Chem. Phys. 2006, 124, 104106.
- 18) M. Miyajima, Y. Watanabe, H. Nakano, J. Chem. Phys. 2006, 124, 044101.
- 19) M. Abe, T. Nakajima, K. Hirao, J. Chem. Phys. 2006, 125, 234110.
- 20) J. T. Lyon, L. Andrews, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, T. Yang, B. Bursten, Inorg. Chem. 2007, 46, 4917.
- 21) M. Kleinschmidt, C. Tatchen, C. M. Marian, J. Chem. Phys. 2006, 124, 124101.
- 22) M. A. Armbruster, F. Weigend, C. van Wüllen, W. Klopper, Phys. Chem. Chem. Phys. 2008, 10, 1748.
- 23) P. Romaniello, P. L. de Boeij, J. Chem. Phys. 2007, 127, 174111.