

Quantenchemische Berechnung von NMR-Verschiebungen auf MP2-Niveau

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Dipl. Chem. Martin Löffler
aus Neuss

Tübingen
2010

Tag der mündlichen Qualifikation: 14.10.2010

Dekan: Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Christian Ochsenfeld

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Heinz Oberhammer

Danksagung

Ich möchte hiermit allen Menschen danken, die meinen Weg zur vorliegenden Arbeit beeinflusst haben:

Meine Eltern haben mir das Studium nicht nur ermöglicht, sondern mich auch entscheidend dazu motiviert. Dafür danke ich Euch, Wilfried und Erika!

Ich danke meinen Gymnasiallehrern Dr. Hedding, Dr. Frank, Dr. Fröhlich, Hr. Elschenbroich, Dr. Hanisch, Dr. Jablinski und Dr. Schäfer für ihren Unterricht, der mich sehr stark geprägt hat. Der Bayer AG und dem Förderverein Chemie-Olympiade danke ich für die vielen Einblicke in die unterschiedlichsten Facetten der Chemie.

Meine schönsten Erlebnisse im Labor verdanke ich der Rechtsmedizin der HHU, vor allem Prof. Thomas Daldrup, Oliver Temme, Annette Rickert und Dr. Constanze Heller. Danke für den Einblick in die hochinteressante Forschung und Methodik und die freundliche Unterstützung für mein eigenes Projekt. Meinen Wegbegleitern zum Chemiestudium Dr. Timon Schröter und Dr. René Petz danke ich für viele gemeinsame Tüfteleien. Prof. Kai-Uwe Fröhlich und Prof. Frank Madeo danke ich für ein hochinteressantes biochemisches Praktikum, dafür dass sie mir voller Freude ihre Forschung zeigten und darüber hinaus auch diese wunderschöne Stadt.

Christian Schmidt möchte ich dafür danken, dass er seit dem ersten Semester meinen Weg begleitet, inzwischen sogar zu viert. Für viele Gespräche rund um die Theoretische Chemie danke ich Dr. Wolf Koch und Dr. Georg Becker. Mein Dank gilt Johannes Nübler für seine Begeisterung für Mathematik und Physik. Dr. Maaïke van Rijn danke ich für das gemeinsam bewältigte Studienende. Ana Vögele und Felix Hoffmann danke ich für die interessanten Gespräche über Mathematik. Ich danke dem Arbeitskreis Prof. Strasser für die lehrreiche und interessante Lehrveranstaltung Graphische Datenverarbeitung und meinem Mitstreiter Matthias Hannig für die gemeinsame Arbeit an den Programmieraufgaben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Christian Ochsenfeld für die Möglichkeit diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen, die freundliche Arbeitsatmosphäre und seine Unterstützung. Prof. Schreiber danke ich für die Kooperation bei den Anwendungsrechnungen. Prof. Heinz Oberhammer danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Ich danke Dr. Matthias Beer, Dr. Bernd Doser, Denis Flaig, Dr. Dietrich Hoffmann, Dr. Felix Koziol, Dr. Jörg Kussmann, Dr. Daniel Lambrecht, Marina Maurer, Simon Maurer, Dr. Benedikt Schmitt, Dr. Sabine Schweizer, Dr. Chris Sumowski und Dr. Jan Zienau für das angenehme Arbeitsklima. Ich danke insbesondere Lucien Clin für den intensiven Gedankenaustausch, seine Liebe zum Lernen und fürs Korrekturlesen und Lothar Braun für seine Liebe zur Informatik. Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Freundin Antje, meinen Freunden, Feuerwehrkameraden, Shinson-Hapkido-Lehrern und Mitschülern für den Rückhalt in meinem Privatleben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Quantenchemische Grundlagen	5
2.1	Elektronische Schrödinger-Gleichung	5
2.1.1	Molekulare Schrödinger-Gleichung	5
2.1.2	Born-Oppenheimer-Näherung	6
2.2	Hartree-Fock-Methode	7
2.2.1	Slater-Determinante	7
2.2.2	Matrixelemente von Eindeterminantenwellenfunktionen	8
2.2.3	Variationsprinzip	10
2.2.4	Hartree-Fock-Gleichung	10
2.2.5	Kanonische Hartree-Fock-Gleichung	12
2.2.6	Geschlossenschalige Systeme: restricted-HF	13
2.2.7	Roothaan-Hall-Gleichungen	14
2.2.8	Ladungsdichte und Dichtematrix	16
2.2.9	Nichtkanonische Orbitale	17
2.2.10	Atomorbitalintegrale	18
2.3	Elektronenkorrelation	21
2.3.1	Hierarchie der Methoden	21
3	Berechnung der chemischen Verschiebung auf Hartree-Fock-Niveau	23
3.1	Kernmagnetische Resonanz	23
3.2	Hamilton- und Quantenmechanik im statischen Magnetfeld	26
3.2.1	Hamilton-Funktion einer bewegten Punktladung im magnetischen Feld	26
3.2.2	Hamilton-Operator im statischen Magnetfeld	29
3.3	Molekulare Eigenschaften als Ableitungen des Energiefunktional	30
3.3.1	Einleitung	30
3.3.2	Numerische Ableitungen	31
3.3.3	Numerische Hartree-Fock-Verschiebungen	32
3.4	Berechnung der ersten analytischen Ableitung der Hartree-Fock-Energie	33

3.5	Berechnung der zweiten analytischen Ableitung der Hartree-Fock-Energie	34
3.5.1	Bestimmungsgleichung für die abgeleiteten Molekülorbitale	34
3.5.2	Rein imaginäre und rein reelle Störungen	40
3.5.3	Ableitung nach den kernmagnetischen Momenten	42
3.5.4	Gemischtkanonischer Ansatz für CPHF	43
3.5.5	Transformation zwischen kanonischem und gemischtkanonischem Ansatz	44
3.5.6	Iterativer Algorithmus für CPHF	46
3.5.7	CPHF-Gleichungen für die chemischen Verschiebungen	48
3.5.8	Gauge-Including Atomic Orbitals	50
3.5.9	Abgeleitete GIAO-Ladungsverteilungen	52
3.5.10	Dichtematrixbasierte Ansätze für HF-Verschiebungstensoren	54
4	Analytische Ableitung der MP2-Energie	55
4.1	Störungstheoretische Behandlung der Korrelationsenergie	55
4.1.1	Einführung	55
4.1.2	Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie	57
4.1.3	Störungstheorie nach Møller und Plesset	61
4.1.4	MP2 Energie für geschlossenschalige Systeme	65
4.2	Gradienten der MP2-Energie	67
4.2.1	Grundlagen	67
4.2.2	Ableitungen von Funktionalen	67
4.2.3	Einfacher Ansatz für den MP2-Gradienten	69
4.2.4	Berechnung ohne abgeleitete Störampplituden	71
4.2.5	Ausklammern der Responsematrix	74
4.2.6	Handy-Schaefer-Methode	80
4.3	Besonderheiten bei nichtkanonischen MP2 Gradienten	81
4.3.1	Einführung	81
4.3.2	Rotationsinvarianz der MP2 Energie	82
4.3.3	MP2-Störungstheorie mit nichtkanonischen Determinanten	82
4.3.4	Gemischtkanonischer Ansatz	84
4.3.5	Störampplituden	91
5	Berechnung der MP2-Korrektur der kernmagnetischen Verschiebungen	93
5.1	Herleitung der MP2-Gradienten nach dem kernmagnetischen Moment	93
5.2	Ableitung nach dem Magnetfeld	96
6	Implementierung	100

6.1	Direkte Verfahren zur Lösung der HF-Gleichung	100
6.2	Direkte Implementierung der MP2-Energie	101
6.3	Direkte MP2-Gradienten	104
6.4	Semidirekte MP2-Gradienten	106
6.5	Implementierung der MP2-Verschiebungen in Q-Chem	107
6.5.1	Anpassung der bestehenden Routinen	107
6.5.2	Fock-Matrix ähnliche Beiträge	108
6.5.3	Berechnung der transformierten MO-Vierzentrenintegrale	112
6.5.4	Kontraktion der Batches von Vierzentrengrößen	115
6.5.5	Zusätzlicher Aufwand durch den gemischtkanonischen Ansatz	116
6.5.6	Abgeleitete Z-Vektor Gleichungen	117
7	RI-Approximation	119
7.1	Elektronenabstoßungsintegral als Skalarprodukt	119
7.2	Ansatz für abgeleitete Vierzentrenintegrale nach dem magnetischen Feld	121
7.3	Numerische Untersuchung der RI-Approximation für NMR-Verschiebungen	121
7.4	Ausblick	122
8	Abschätzung der Adsorptionsenergie des Phtalocyaninkomplexes $CuPcF_{16}$	124
8.1	Einleitung	124
8.2	Experimentelle Daten	126
8.3	Quantenchemische Berechnungen	126
9	Zusammenfassung und Ausblick	130
	Abkürzungsverzeichnis	135
A	Zusammenfassung des Algorithmus	138
B	Testrechnungen der MP2-Verschiebungen	140
	Literaturverzeichnis	170

1 Einleitung

Die komplexen Eigenschaften atomarer und molekularer Systeme erforderten zu Anfang des 20ten Jahrhunderts neue Sichtweisen und führten zur Entwicklung der Quantenmechanik. Erst mit deren Hilfe konnten viele chemische Phänomene, allen voran die chemische Bindung, physikalisch verstanden werden [1].

Die Wellengleichung der Quantenmechanik, die Schrödingergleichung, ist für nahezu alle chemisch interessanten Systeme bisher analytisch nicht lösbar, daher verwendet die Quantenchemie numerische Methoden zur Beschreibung chemischer Phänomene. Neben den semiempirischen Verfahren und der molekularen Mechanik hat sich in den letzten Jahrzehnten vor allem die Ab-initio-Quantenchemie sehr stark weiterentwickelt. Durch eine Vielzahl von methodischen Entwicklungen konnte der technische Fortschritt der Computertechnik genutzt werden. Insbesondere die Reduktion des Skalenverhaltens der Rechenzeit und die Nutzung von Parallelrechnern konnte verbessert werden. Im Gegensatz zu empirischen Methoden können die Fehler der Ab-initio-Näherungen systematisch untersucht und kontrolliert werden.

Ein weiterer großer Fortschritt der letzten Jahrzehnte liegt in Methoden zur effizienten Beschreibung molekularer Eigenschaften [2]. Moderne Algorithmen erlauben das Auffinden von relevanten Punkten auf der Energiehyperfläche und die Berechnung spektroskopischer Parameter, indem die Ableitungen der Energie nach Parametern wie den Kernkoordinaten oder äußeren elektromagnetischen Feldern bestimmt werden.

Die unterschiedlichen Näherungsmethoden der Quantenchemie erlauben für die Energie, aber auch für molekulare Eigenschaften eine systematische Verbesserung der numerischen Beschreibung. Die grundlegende Methode ist dabei die Hartree-Fock-Theorie (HF). Auf HF-Niveau können eine Vielzahl von molekularen Eigenschaften linear skalierend berechnet werden. Innerhalb der Hierarchie quantenchemischer Methoden hat sich die Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2), die störungstheoretisch auf der Hartree-Fock Wellenfunktion aufbaut, als sehr nützlich erwiesen, da diese ein günstiges Verhältnis von Genauigkeit und Rechenaufwand besitzt. Es ist inzwischen durch moderne Methoden mit linearem Skalenverhalten möglich, MP2-Rechnungen von Systemen mit über tausend Atomen durchzuführen [3]. Auch auf dem Gebiet der molekularen Eigenschaften auf MP2-Niveau konnten große Fortschritte erzielt werden [4].

In der vorliegenden Arbeit geht es um einen Beitrag zur Ab-initio-Berechnung der kernmagnetischen Verschiebungstensoren auf MP2-Niveau. Die Kernmagnetische Resonanzspektroskopie gehört zu den etablierten Methoden der Strukturaufklärung [5, 6], erlaubt aber auch durch zeitaufgelöste Experimente Zugang zu Reaktionsmechanismen und Strukturänderungen [7, 8]. Im Gegensatz zur Röntgenstrukturanalyse erlaubt die NMR-Spektroskopie auch Experimente an Systemen in Lösung. Dabei ist das Lösungsmittel Wasser von besonderem Interesse auch für die Lebenswissenschaften. Die NMR-Spektroskopie erlaubt es sogar In-vivo-Experimente durchzuführen [9].

Die, bei NMR-Experimenten gemessenen, chemischen Verschiebungen enthalten nicht nur Informationen über funktionelle Gruppen, sondern sehr viele präzise Strukturinformationen. Allerdings ist es schwierig diese Strukturinformationen aus den Verschiebungen zu gewinnen. Hier können quantenchemische Methoden von großem Wert sein, insbesondere wenn Strukturvorschläge vorliegen. In einigen Fällen waren quantenchemische Rechnungen ausschlaggebend für die Strukturbestimmung [10].

Schon 1950 wurden von Ramsey kernmagnetische Verschiebungen mithilfe der Quantenmechanik berechnet [11]. In der Anfangszeit bestand vor allem das Problem des festgelegten Eichurspungs. Eine der ersten Lösungen, die für Routinerechnungen benutzt wurden ist die IGLO-Methode von Kutzelnigg [12]. Verschiedene andere Ansätze wurden vorgeschlagen, aber der GIAO Ansatz (Gauge-Including Atomic Orbitals) [13, 14], der auf London zurückgeht [15], konnte sich durchsetzen. Häser et al. [16] stellten 1992 bereits die Berechnung direkter HF-Verschiebungen von Systemen mit über 50 Atomen vor [16]. Im selben Jahr wurden kernmagnetische Verschiebungen von Gauss erstmals auf MP2-Niveau berechnet [17].

Bei ^1H -NMR sind die Verschiebungen auf HF-Niveau bereits recht genau. In zwei Studien der Arbeitsgruppe Pulay wurde die Genauigkeit von ^1H -HF-Verschiebungen für zwei Testsätze untersucht, an aromatischen Kohlenwasserstoffen [18] und Peptidanaloga [19]. Dabei ergab sich für beide Testsätze ein mittleres Fehlerquadrat kleiner als 0.1 ppm. Bei schwereren Kernen, insbesondere mehrfach gebundenen, wird Elektronenkorrelation allerdings wichtiger, so dass die HF-Methode hier schlechtere Ergebnisse liefert. Cheeseman et al. [20] untersuchten die chemischen Verschiebungen von ^{13}C , ^{15}N und ^{17}O mit verschiedenen Methoden und kamen zu dem Schluss, dass die mit MP2 berechneten chemischen Verschiebungen deutlich näher am Experiment liegen, als die mit HF oder der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechneten. Für ^{13}C -Verschiebungen ergeben sich, bezogen auf experimentelle Verschiebungen, aus den Testdaten folgende mittlere Fehlerquadrate: HF=11.5 ppm, DFT (B3LYP) = 8.7 ppm und MP2 2.3 ppm. Bei ^{15}N sind die Abweichungen insgesamt deutlich größer, aber der Trend ist derselbe. MP2-Verschiebungen stellen sich also bei Systemen, bei denen die Elektronenkorrelation nicht vernachlässigbar ist, als nützliche Methode zur Hilfe bei Strukturaufklärungen heraus.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde im Quantenchemiepaket Q-Chem [21] eine molekularorbitalbasierte Implementierung der chemischen Verschiebung auf GIAO-MP2-Niveau vorgenommen. Hiermit sollte ein Beitrag zu einer zukünftigen linear skalierenden Behandlung geleistet werden. Darüber hinaus wurde auf Basis der Resolution-of-the-Identity-Approximation (RI) eine Möglichkeit untersucht, die Effizienz des Algorithmus durch Reduktion des Skalenverhaltens des Arbeitsspeicherbedarfes zu verbessern. Diese ermöglicht durch Basissatzentwicklung eine Zerlegung der Vierzentrengrößen in Dreizentrengrößen und erniedrigt so das Skalenverhalten des Speicherbedarfes. Bei integraldirekten MP2-Algorithmen müssen aufgrund der Beschränkung des Arbeitsspeichers Größen mehrfach berechnet werden. Dies kann durch die Zerlegung der Integrale teilweise umgangen werden.

Die vorliegende Arbeit beginnt mit einer Einführung in den verwendeten quantenchemischen Formalismus. Danach wird die Berechnung chemischer Verschiebungen auf dem Niveau der HF-Theorie behandelt. Eine relativ ausführliche Darstellung wurde hierbei gewählt, um eine breite Grundlage für die störungstheoretische Behandlung der Korrelationsenergie zu geben. Insbesondere bei der Diskussion des Ansatzes mit nichtkanonischen Orbitalen ermöglicht dies eine flexiblere und klarere Darstellung. In Kapitel 4 wird die Theorie der analytischen Ableitungen der MP2 Energie besprochen. Dabei wird die Theorie am Beispiel der Ableitung nach den Kernorten erläutert, um einen Überblick über die bestehende Literatur zu ermöglichen. Danach wird auf diesem Fundament die Behandlung der chemischen Verschiebung erläutert. Im Anschluss geht es um die effiziente Implementierung der hergeleiteten Gleichungen. Dabei wurde mit einem sehr naiven Algorithmus begonnen, damit der Vorteil jeder Verbesserung des Formalismus erklärt werden kann. Bei den Überlegungen geht es insbesondere um die Behandlung der Vierzentrengrößen und die Diskussion eines direkten Algorithmus. Die erwähnte RI-Approximation ermöglicht es dieses Problem zu umgehen, indem der Vierindextensor geeignet zerlegt wird. Die Arbeit schließt mit Vorüberlegungen zu einem atomorbitalbasierten Formalismus aufbauend auf den Arbeiten bei MP2-Gradienten von Schweizer et al. [4].

2 Quantenchemische Grundlagen

2.1 Elektronische Schrödingergleichung

In diesem Kapitel werden, ausgehend von der Schrödingergleichung für molekulare Systeme, die zentralen Näherungen der Quantenchemie eingeführt und dabei die verwendete Nomenklatur besprochen.

2.1.1 Molekulare Schrödingergleichung

Diese Arbeit beruht auf der zeitunabhängigen Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n, \quad (2.1)$$

da hier nur stationäre Phänomene betrachtet werden. Es handelt sich um eine lineare partielle Differentialgleichung, die auch als Eigenwertgleichung aufgefasst werden kann. Die Lösungen der Schrödingergleichung sind die Wellenfunktionen ψ_n , die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators \hat{H} sind. Die Energie des Zustandes n ist der Eigenwert E_n . Der Hamilton-Operator eines Moleküls mit N_{el} Elektronen und N_{nuc} Kernen lautet in atomaren Einheiten:

$$\hat{H} = - \underbrace{\sum_{i=1}^{N_{el}} \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{A=1}^{N_{nuc}} \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2}_{\hat{T}_N} - \underbrace{\sum_{i=1}^{N_{el}} \sum_{A=1}^{N_{nuc}} \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{eN}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_{nuc}} \sum_{j>i}^{N_{el}} \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{A=1}^{N_{nuc}} \sum_{B>A}^{N_{nuc}} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\hat{V}_{NN}}. \quad (2.2)$$

Die Indizes i und j beziehen sich auf die Elektronen, A und B auf die Kerne. M_A bezeichnet das Verhältnis der Masse des Kerns A zur Elektronenmasse. Z_A ist die Kernladungszahl des Kerns A. Der erste Term \hat{T}_e beschreibt die kinetische Energie der Elektronen, der zweite \hat{T}_N die der Kerne. Der dritte Term \hat{V}_{eN} beschreibt die Kern-Elektron Anziehung, der vierte \hat{V}_{ee} die Elektron-Elektron Abstoßung und der letzte \hat{V}_{NN} die Kern-Kern Abstoßung.

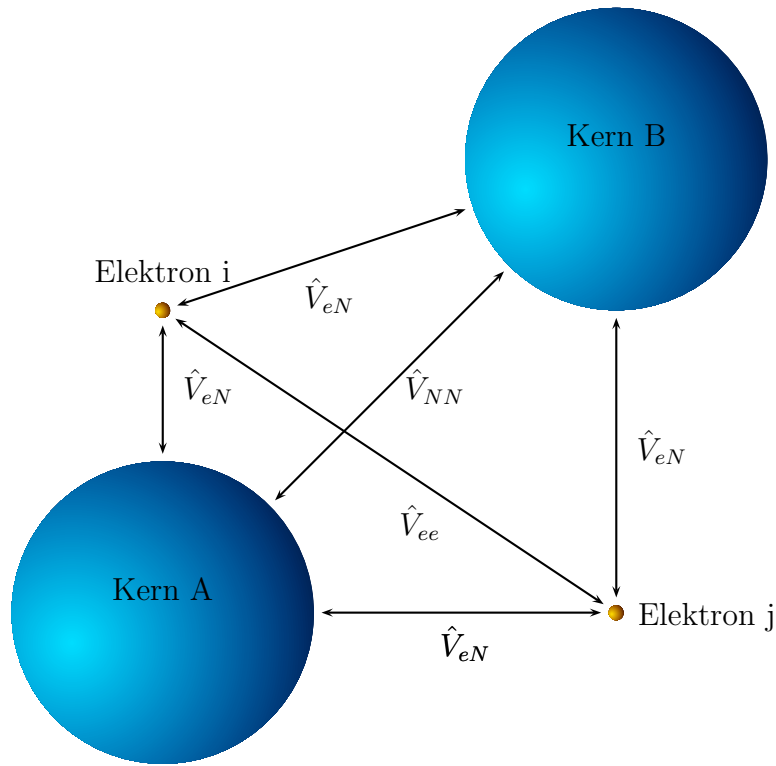


Abbildung 2.1: System aus zwei Kernen und zwei Elektronen: An den Pfeilen sind die Operatoren vermerkt, zu denen beigetragen wird.

2.1.2 Born-Oppenheimer-Näherung

Die deutlich höhere Masse der Kerne rechtfertigt die Betrachtung der Elektronen im Feld fixierter Kerne. Dies bezeichnet man als Born-Oppenheimer-Näherung [22]. Wenn die Kernorte fixiert werden, so ist die Kern-Kern-Wechselwirkung V_{NN} konstant und die kinetische Energie der Kerne T_N Null. Um ein molekulares System zu beschreiben, reicht es näherungsweise aus, die elektronische Schrödingergleichung zu lösen. Der elektronische Hamiltonian lautet dann:

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^{N_{el}} \underbrace{\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^{N_{nuc}} \frac{Z_A}{r_{iA}} \right)}_{\hat{h}(i)} + \sum_{i=1}^{N_{el}} \sum_{j>i}^{N_{el}} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.3)$$

Für die Gesamtenergie des Systems gilt:

$$E = E_{el} + V_{NN}. \quad (2.4)$$

Die Born-Oppenheimer-Näherung erlaubt es, die Anzahl der Variablen stark zu reduzieren. Der Fehler liegt in einem Bereich, der nur mit hochgenauen Methoden erreicht werden kann [23]. Die Variablen der elektronischen Schrödingergleichung sind durch den Operator \hat{V}_{ee} gekoppelt. Daher lassen sich die Variablen nicht separieren und es muss eine hochdimensionale partielle Differentialgleichung gelöst werden, die mit etablierten Methoden der numerischen Mathematik nur sehr schwer zu lösen ist.

2.2 Hartree-Fock-Methode

2.2.1 Slater-Determinante

Die elektronische Schrödingergleichung ist so schwierig zu lösen, da es sich um ein gekoppeltes System partieller Differentialgleichungen handelt, das eine sehr hohe Dimensionalität besitzt. Durch die Terme der Elektron-Elektron Wechselwirkung sind die unterschiedlichen Koordinaten gekoppelt, so dass es notwendig ist, einen Ansatz für die Mehrelektronenfunktion zu finden. Für jedes Elektron müssen drei Raum- und eine Spinkoordinate berücksichtigt werden. Das Pauli-Prinzip besagt, dass eine Mehrteilchenfunktion antisymmetrisch gegenüber Teilchenvertauschung sein muss. Der verbreitetste Ansatz für Mehrelektronenfunktionen ist die Slater-Determinante:

$$|\phi_1(x_1)\phi_1(x_2)\dots\phi_N(x_N)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \cdots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \cdots & \phi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \cdots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix}. \quad (2.5)$$

Nach moderner Darstellung [24] ist die Determinante über drei Eigenschaften eindeutig definiert: Die Determinante ist die einzige Verknüpfung die multilinear, alternierend und normiert ist.

Die alternierende Eigenschaft der Determinante gewährleistet, dass das Pauli-Prinzip gewahrt bleibt. Ein Formalismus, der es erlaubt Determinanten zu bestimmen, ist die Leibniz-Formel:

$$|\phi_1(x_1)\phi_1(x_2)\dots\phi_N(x_N)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{n=1}^{N!} (-1)^{p_n} \mathcal{P}_n \{ \phi_1(x_1)\phi_2(x_2)\dots\phi_N(x_N) \}. \quad (2.6)$$

Diese Formel ist nicht von praktischer Bedeutung als Rechenvorschrift, aber die Grundlage zur Berechnung von Erwartungswerten von Determinantenfunktionen.

2.2.2 Matrixelemente von Eindeterminantenwellenfunktionen

Im Folgenden werden Matrixelemente von N-Teilchen Eindeterminantenwellenfunktionen von Ein- und Zweiteilchenoperatoren betrachtet, dabei wird auch der Fall betrachtet, dass es sich um verschiedene Determinanten handelt. Die Operatoren sind immer definiert als Summe über alle Teilchenvariablen. Der Einteilchenoperator:

$$\mathcal{O}_1 = \sum_i^{N_{Occ}} o_1(x_i) \quad (2.7)$$

und der Zweiteilchenoperator:

$$\mathcal{O}_2 = \sum_i^{N_{Occ}} \sum_{j>i}^{N_{Occ}} o_2(x_i, x_j) . \quad (2.8)$$

Der elektronische Hamiltonian besteht aus solchen Termen und der später besprochene HF-Hamiltonian (4.32) hat auch eine solche Form. Die Regeln, mit denen die Matrixelemente von Eindeterminantenwellenfunktionen bestimmt werden können, heißen Slater-Condon Regeln, kurz SC. Die Orbitale, aus denen die Determinanten gebildet werden, stammen aus einem orthonormierten Satz von Orbitalen. Dadurch vereinfacht sich die Berechnung entscheidend. Wenn über eine Variable integriert wird, auf die der Operator nicht wirkt, und die Orbitale verschieden sind, die unter dem Integral stehen, so ist das Integral Null und auch der ganze Beitrag dieser Permutation. Deshalb müssen nur die Permutationen betrachtet werden, bei denen für alle Variablen, auf die kein Operator wirkt, alle Orbitale gleich sind. Für zwei Determinanten, die sich um mehr als ein (bei Einteilchenoperatoren) bzw. zwei (bei Zweiteilchenoperatoren) Orbitalen unterscheiden, trägt dementsprechend keine der Permutationen bei und das Matrixelement ist Null.

Bei der Formulierung der Slater-Condon Regeln muss also betrachtet werden, um welche Orbitale sich die Determinanten unterscheiden: Ausgehend von einer Determinante $|K\rangle$ schreibt man nun $|L\rangle$ für eine Determinante die sich von $|K\rangle$ um ein Orbital unterscheidet: $a_L \leftrightarrow b_K$. $|M\rangle$ unterscheidet sich von $|K\rangle$ um zwei Orbitale: Bei $|K\rangle$ ersetzen a_K und b_K die Orbitale c_M und d_M . $|N\rangle$ unterscheidet sich um drei Orbitale. Mit Summe über K ist die Summe über alle Orbitale der Determinante K gemeint. Die in diesem Abschnitt verwendete Schreibweise ermöglicht eine sehr allgemeine Definition der SC-Regeln, da nur spezifiziert wird, welche

Orbitale unterschiedlich sind. Der Doppelstrich steht für folgendes Integral:

$$\begin{aligned}
 [pq||rs] &= [pq|rs] - [ps|rq] \\
 &= \iint p(x_1)q^*(x_1)o_2(x_1, x_2)r(x_2)s^*(x_2)dx_1dx_2 \\
 &\quad - \iint p(x_1)s^*(x_1)o_2(x_1, x_2)r(x_2)q^*(x_2)dx_1dx_2.
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

Hier sind p, q, r, s vier beliebige Spinorbitale. Welcher Zweiteilchenoperator $o_2(x_1, x_2)$ gemeint ist, wird aus dem Kontext klar, in dieser Arbeit wird es immer der Abstandsoperator $\frac{1}{r_{12}}$ sein. Allerdings gelten die SC-Regeln für beliebige Ein- und Zweiteilchenoperatoren. Mithilfe dieser

$\mathcal{O}_1 = \sum_i^{N_{Occ}} o(x_i)$	$\mathcal{O}_2 = \sum_i^{N_{Occ}} \sum_{j>i}^{N_{Occ}} o(x_i, x_j)$
$\langle K \mathcal{O}_1 K\rangle = \sum_K [i_K o i_K]$	$\langle K \mathcal{O}_2 K\rangle = \frac{1}{2} \sum_K [i_K i_K j_K j_K]$
$\langle K \mathcal{O}_1 L\rangle = [a_K o b_L]$	$\langle K \mathcal{O}_2 L\rangle = \sum_K [a_K b_K i_K i_K]$
$\langle K \mathcal{O}_1 M\rangle = 0$	$\langle K \mathcal{O}_2 M\rangle = [a_K b_K c_M d_M]$
$\langle K \mathcal{O}_1 N\rangle = 0$	$\langle K \mathcal{O}_2 N\rangle = 0$

Tabelle 2.1: Die Slater Condon Regeln

Regeln ergibt sich für den Energieerwartungswert einer Eindeterminantenwellenfunktion:

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \sum_i^{N_{Occ}} \langle \phi_i | h(x) | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^{N_{Occ}} \iint \phi_i^*(x_1) \phi_i(x_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(x_2) \phi_j(x_2) dx_1 dx_2 \\
 &\quad - \frac{1}{2} \sum_i^{N_{Occ}} \iint \phi_i^*(x_1) \phi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(x_2) \phi_j(x_2) dx_1 dx_2
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

Im Folgenden wird eine Methode zur Bestimmung der Orbitale für die Determinanten vorgestellt. Die Energie einer Determinante aus beliebigen Orbitalen lässt sich aber damit bereits bestimmen.

2.2.3 Variationsprinzip

Das Variationsprinzip der Quantenmechanik [25] besagt, dass für eine beliebige Wellenfunktion $|\tilde{\Psi}\rangle$ gilt:

$$E_0 = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \leq \frac{\langle \tilde{\Psi}_0 | \hat{H} | \tilde{\Psi}_0 \rangle}{\langle \tilde{\Psi}_0 | \tilde{\Psi}_0 \rangle}. \quad (2.11)$$

Der Energieerwartungswert einer approximierten Wellenfunktion $\tilde{\Psi}_0$ ist also immer größer als der Energieerwartungswert der exakten Wellenfunktion Ψ_0 . Die Güte von zwei genäherten Wellenfunktionen lässt sich damit direkt vergleichen. Eine andere Anwendung des Variationsprinzips ist die Ritzsche Methode: Es wird ein Näherungsraum vorgegeben und in diesem die beste Wellenfunktion mithilfe der Variationsrechnung ermittelt.

2.2.4 Hartree-Fock-Gleichung

Die HF-Theorie verwendet das Variationsprinzip, um diejenige Eindeterminanten-Wellenfunktion aus orthonormierten Orbitalen zu bestimmen, die die beste Approximation der exakten Wellenfunktion ist. Damit wird die partielle Differentialgleichung in ein Optimierungsproblem mit Nebenbedingung überführt, dass mithilfe der Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren behandelt werden kann. Nach der Lösung des Optimierungsproblems ergibt sich für die MOs folgende Integro-Differentialgleichung:

$$\hat{h}(x_1)\phi_i(x_1) + \underbrace{\sum_{j \neq i}^{N_{occ}} \int \phi_j^*(x_2)\phi_j(x_2) \frac{1}{r_{12}} dx_2}_{\hat{J}_j(x_1)\phi_i(x_1)} \phi_i(x_1) - \underbrace{\sum_{j \neq i}^{N_{occ}} \int \phi_j^*(x_2)\phi_i(x_2) \frac{1}{r_{12}} dx_2}_{\hat{K}_j(x_1)\phi_i(x_1)} \phi_j(x_1) = \sum_j^{N_{occ}} \varepsilon_{ji} \phi_j(x_1) \quad (2.12)$$

$$\left[\hat{h}(x_1) + \sum_{j \neq i}^{N_{occ}} \hat{K}_j(x_1) - \sum_{j \neq i}^{N_{occ}} \hat{J}_j(x_1) \right] \phi_i(x_1) = \sum_j^{N_{occ}} \varepsilon_{ji} \phi_j(x_1). \quad (2.13)$$

Der Coulomb-Operator $\hat{J}_j(x_1) = \int \phi_j^*(x_2)\phi_j(x_2) \frac{1}{r_{12}} dx_2$ beschreibt das gemittelte Potential in x_1 eines Elektrons in ϕ_j . Der Austauschoperator besitzt kein klassisches Analogon und ist durch seine Wirkung auf ein Orbital ϕ_i definiert: $\hat{K}_j(x_1)\phi_i(x_1) = \int \phi_j^*(x_2)\phi_i(x_2) \frac{1}{r_{12}} dx_2 \phi_j(x_1)$. Da $[\hat{J}_i(x_1) - \hat{K}_i(x_1)] \phi_i(x_1) = 0$ ist, kann man die Beschränkung $j \neq i$ auch weglassen und über alle j summieren. Die Lagrangemultiplikatoren sind dabei ε_{ij} .

Durch Definition des Fock-Operators schreibt man noch etwas kompakter:

$$\underbrace{\left[\hat{h}(x_1) + \sum_j^{N_{Occ}} \hat{J}_j(x_1) - \sum_j^{N_{Occ}} \hat{K}_j(x_1) \right]}_{\hat{f}(x_1)} \phi_i(x_1) = \sum_j^{N_{Occ}} \varepsilon_{ji} \phi_j(x_1). \quad (2.14)$$

Die HF-Gleichung liefert die Molekülorbitale, die die Slater-Determinante mit minimaler Energie ergeben. Der Fock-Operator hängt von den Spinorbitalen ab, und kann daher nur mit einem iterativen Verfahren gelöst werden. Dieses Verfahren bezeichnet man als selbstkonsistentes Feld (SCF). Den Fock-Operator bezeichnet man als effektiven Einelektronenoperator, da er die Wechselwirkung eines Elektrons im gemittelten Feld der anderen Elektronen beschreibt:

$$\hat{f}(x_1) = \hat{h}(x_1) + \underbrace{\sum_j^{N_{Occ}} \hat{J}_j(x_1) - \hat{K}_j(x_1)}_{\hat{v}^{HF}(x_1)}. \quad (2.15)$$

$\hat{v}^{HF}(x_1)$ bezeichnet man als HF-Potential. Für die Matrixelemente des Fock-Operators sind die Lagrangemultiplikatoren:

$$[\phi_i(x_1) | \hat{f}(x_1) | \phi_j(x_1)] = \sum_k^{N_{Occ}} \varepsilon_{kj} [\phi_i(x_1) | \phi_k(x_1)] = \sum_k^{N_{Occ}} \varepsilon_{kj} \delta_{ik} = \varepsilon_{ik} \quad (2.16)$$

Mit der Definition des Fockoperators (2.14) gilt:

$$\begin{aligned} [\phi_i(x_1) | \hat{f}(x_1) | \phi_j(x_1)] &= [\phi_i(x_1) | \hat{h}(x_1) | \phi_j(x_1)] + \sum_k^{N_{Occ}} \iint \phi_i^*(x_1) \phi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_k^*(x_2) \phi_k(x_2) dx_1 dx_2 \\ &\quad - \sum_k^{N_{Occ}} \iint \phi_i^*(x_1) \phi_k(x_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_k^*(x_2) \phi_j(x_2) dx_1 dx_2 \end{aligned} \quad (2.17)$$

Für die Spinorbitale schreibt man [26] auch kurz $|i\rangle = |\phi_i(x_1)\rangle$ und damit für die Integrale:

$$[i | \hat{f} | j] = [i | \hat{h} | j] + \sum_k^{N_{Occ}} \underbrace{([ij | kk] - [ik | kj])}_{[ij || kk]}. \quad (2.18)$$

2.2.5 Kanonische Hartree-Fock-Gleichung

Es ist möglich, die HF-Gleichung auf eine Form zu bringen, die einfacher zu behandeln ist.

Für die Determinanten unitärer Matrizen gilt:

$$U^\dagger = U^{-1} \Leftrightarrow \det(U) = e^{i\alpha} \quad \alpha \in \mathbb{R}. \quad (2.19)$$

Es lässt sich zeigen, dass die Eindeterminanten-Wellenfunktionen und auch der Fock-Operator deshalb invariant gegenüber unitären Transformationen sind:

$$\tilde{\phi}_i = \sum_j^{N_{Occ}} U_{ij} \phi_j. \quad (2.20)$$

Anschaulich gesprochen handelt es sich um eine Rotation innerhalb des Raumes der Orbitale, die die optimale Slater-Determinante erzeugen. Für die physikalischen Eigenschaften ist es gleich, welche Basis für den Raum gewählt wird und der Fockoperator ist invariant gegenüber diesen Rotationen:

$$f(1) = \tilde{f}(1). \quad (2.21)$$

Das lässt sich benutzen, indem man die Basis so wählt, dass die ε -Matrix diagonal wird:

$$\varepsilon_{ij} \delta_{ij} = \sum_{kl}^{N_{Occ}} U_{ki} \tilde{\varepsilon}_{kl} U_{lj}. \quad (2.22)$$

Die Orbitale, die diese Gleichung erfüllen, bezeichnet man als kanonische Orbitale und die Gleichung als kanonische HF-Gleichung:

$$\hat{f}|j] = \varepsilon_j |j]. \quad (2.23)$$

In der kanonischen Form hat jedes Orbital $|\phi_j]$ nun einen Eigenwert ε_j , welchen man als Orbitalenergie bezeichnet. Diese ergeben mithilfe von Koopmans Theorem [27] eine Abschätzung der Ionisierungsenergien. Für die Orbitalenergien ε_i gilt:

$$\varepsilon_i = [i|\hat{h}|i] + \sum_k^{N_{Occ}} [ii||kk] = [i|\hat{f}|i]. \quad (2.24)$$

Die HF-Energie ist der Energieerwartungswert der Eindeterminantenwellenfunktion, diese wird mit Hilfe von Gl. (2.10) bestimmt:

$$E_0 = \sum_i^{N_{Occ}} \left\{ [i|\hat{h}|i] + \frac{1}{2} \sum_j^{N_{Occ}} [ii|jj] \right\}. \quad (2.25)$$

Diese ist nicht identisch mit der Summe der Orbitalenergien, denn

$$\sum_i^{N_{Occ}} \varepsilon_i = \sum_i^{N_{Occ}} [i|\hat{h}|i] + \sum_i^{N_{Occ}} \sum_j^{N_{Occ}} [ii|jj]. \quad (2.26)$$

2.2.6 Geschlossenschalige Systeme: restricted-HF

Die Spinorbitale haben folgende Form:

$$\phi_i(\mathbf{x}) = \begin{cases} \Phi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \Phi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases}. \quad (2.27)$$

Dabei steht \mathbf{x} für vier Koordinaten, nämlich drei Raumkoordinaten, die in Gleichung 2.27 als \mathbf{r} geschrieben sind, und eine Spinkoordinate ω . Im Falle eines geschlossenschaligen Systems kann man diese Spinorbitale durch doppelt besetzte Molekülraumorbitale ersetzen, die nur von den Raumkoordinaten abhängen. Diese Beschränkung bezeichnet man als restricted. Für die Spinfunktionen gilt:

$$\begin{aligned} [\alpha(\omega)|\alpha(\omega)] &= 1 & [\alpha(\omega)|\beta(\omega)] &= 0 \\ [\beta(\omega)|\alpha(\omega)] &= 0 & [\beta(\omega)|\beta(\omega)] &= 1 \end{aligned}. \quad (2.28)$$

Statt der eckigen Klammern bei Spinorbitalen schreibt man [26] Raumorbitale als runde Kets:

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = |i\rangle \quad (2.29)$$

Für geschlossenschalige Systeme wird der Restricted HF-Formalismus (RHF) benutzt. Hierbei wird ein Raumorbital mit einem Elektron mit α -Spin mit einem Elektron mit β -Spin besetzt.

$$\sum_k^{N_{Occ}} |k\rangle = \sum_k^{N_{Occ}} |k\rangle\alpha(\omega) + \sum_k^{N_{Occ}} |k\rangle\beta(\omega) \quad (2.30)$$

Wenn mit s_p der Spin des Orbitals p geschrieben wird, gilt:

$$\int p(x_1)q(x_1)dx_1 = \int p(r_1)q(r_1)dr_1[s_p(\omega)|s_q(\omega)] . \quad (2.31)$$

Wenn man Spin- und Raumintegration trennt, ist mithilfe von (2.28) zu sehen, dass die Spin-komponenten der Orbitale gekoppelt sind. Für die Vierzentrenintegrale ergibt sich:

$$[ii|kk] = (ii|kk)[s_i|s_i][s_k|s_k] = (ii|kk) \quad (2.32)$$

und

$$[ik|ik] = (ik|ik)[s_i|s_k][s_i|s_k] = (ik|ik)[s_i|s_k] . \quad (2.33)$$

Das führt bei dem zweiten Integral dazu, dass nur Terme beitragen, bei denen die Spinorbitale i und k gleichen Spin haben. Deshalb gilt:

$$\varepsilon_i = (i|h|i) + \sum_k^{N_{Occ}} \underbrace{2(ii|kk) - (ik|ki)}_{(ii||kk)} . \quad (2.34)$$

Es ist zu beachten, dass der Doppelstrich bei Raumorbitalen eine andere Definition erhält als bei Spinorbitalen. Die Gesamtenergie ergibt sich, nachdem der Spin ausintegriert wurde, als:

$$E_0 = 2 \sum_i^{N_{Occ}} (i|h|i) + \sum_i^{N_{Occ}} \sum_k^{N_{Occ}} (ii||kk) . \quad (2.35)$$

Im Folgenden werden, wenn nicht anders angegeben, nur Raumorbitale verwendet, da ausschließlich geschlossenschalige Systeme behandelt werden.

2.2.7 Roothaan-Hall-Gleichungen

Anstatt die HF-Gleichung direkt numerisch zu behandeln, wird diese algebraisiert, indem die Raumorbitale in einer Basis entwickelt werden. Die Raumorbitale für die Wellenfunktion bezeichnet man als Molekülorbitale (MO), im Gegensatz zu den atomzentrierten Basisfunktionen, den Atomorbitalen (AO):

$$|i\rangle = \sum_{\mu}^{N_{Bas}} C_{\mu i} \chi_{\mu} . \quad (2.36)$$

Durch die Basissatzdarstellung wird aus der HF-Gleichung ein System von Gleichungen, die Roothaan-Hall-Gleichungen [28, 29], kurz RH-Gleichungen:

$$\sum_{\nu}^{N_{Bas}} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu}^{N_{Bas}} S_{\mu\nu} C_{\nu i} . \quad (2.37)$$

Die Entwicklungskoeffizienten $C_{\mu i}$ werden zur Koeffizientenmatrix zusammengefasst. Die Fock-Matrix in AO-Form ist gegeben als:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_i^{N_{Occ}} \sum_{\lambda\sigma}^{N_{Occ}} C_{\lambda i}^* C_{\sigma i} (\mu\nu || \lambda\sigma) = H_{\mu\nu} + \sum_i^{N_{Occ}} (\mu\nu || ii) . \quad (2.38)$$

Die Matrix $S_{\mu\nu}$ ist die Überlappmatrix:

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(r) \chi_{\nu}(r) dr . \quad (2.39)$$

Mithilfe der Überlappmatrix lässt sich die Orthonormierungsbedingung schreiben als:

$$\delta_{pq} = (p|q) = \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p} S_{\mu\nu} C_{\nu q} . \quad (2.40)$$

Innerhalb des Raumes, der von der Atomorbitalbasis aufgespannt wird, liefern die Roothaan-Hall-Gleichungen wiederum eine optimale Eindeterminantenwellenfunktion. Die Atomorbitale werden mit griechischen Buchstaben bezeichnet: $\mu, \nu, \lambda, \sigma, \dots$. Im Folgenden sollen diese als reelle Basisfunktionen angenommen werden. Die N_{Occ} Orbitale, die in die Slater-Determinante eingesetzt werden, sind mit lateinischen Buchstaben i, j, k, l, \dots bezeichnet. Darüber hinaus werden $N_{Virt} = N_{Bas} - N_{Occ}$ virtuelle Orbitale erhalten. Diese werden als a, b, c, d, \dots geschrieben:

$$\sum_{\nu}^{N_{Bas}} F_{\mu\nu} C_{\nu a} = \varepsilon_a \sum_{\nu}^{N_{Bas}} S_{\mu\nu} C_{\nu a} . \quad (2.41)$$

Des weiteren gibt es die Konvention, mit p, q, r, s, \dots beliebige Molekülorbitale zu bezeichnen. Damit kann man schreiben:

$$\sum_{\nu}^{N_{Bas}} F_{\mu\nu} C_{\nu p} = \varepsilon_p \sum_{\nu}^{N_{Bas}} S_{\mu\nu} C_{\nu p} . \quad (2.42)$$

Obige Formulierung für die Roothaan-Hall-Gleichungen beruht auf der kanonischen HF-Gleichung. Es ist aber auch in der Roothaan-Hall-Formulierung möglich, die Diagonalgestalt der ε -Matrix aufzugeben. Mit reellen Atomorbitalen sind die Transformationen Rotationen. Es gibt wie bei der HF-Gleichung Rotationen innerhalb des besetzten Raumes (U_{OO}) und zusätzlich eine Ro-

tation innerhalb des virtuellen Raumes U_{VV} .

2.2.8 Ladungsdichte und Dichtematrix

Bei Eindeterminantenwellenfunktionen lässt sich die Ladungsdichte am Punkt \mathbf{r} aus den Orbitalen berechnen:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{N_{Occ}} \Phi_i^*(\mathbf{r}) \Phi_i(\mathbf{r}) . \quad (2.43)$$

Setzt man die Basisentwicklung $\Phi_i = \sum_{\mu}^{N_{Bas}} C_{\mu i} \chi_{\mu}$ ein, so erhält man:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{N_{Occ}} \Phi_i^*(\mathbf{r}) \Phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^{N_{Bas}} \sum_{\nu}^{N_{Bas}} 2 \underbrace{\left[\sum_i^{N_{Occ}} C_{\mu i} C_{\nu i}^* \right]}_{P_{\mu\nu}} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) . \quad (2.44)$$

Dabei bezeichnet man \mathbf{P} als Einteilchen-Dichtematrix. Der Vorteil der Dichtematrix besteht darin, dass die Operatoren, für deren Eigenwerte man sich interessiert, wie z.B. der Fock-Operator, als Funktion dieser Matrix beschrieben werden können, und diese Matrizen oft weniger dicht besetzt sind als die Koeffizientenmatrizen[30, 31]. Dies ist vor allem bei Nichtleitern der Fall, da diese keine stark delokalisierte Elektronenstruktur besitzen. Bei dünn besetzten Matrizen lassen sich viele algebraische Operationen stark optimieren, insbesondere lässt sich das Skalenverhalten reduzieren.

Die Einteilchen-Dichtematrix besitzt folgende mathematische Eigenschaften:

$$\begin{aligned} \text{tr}(\mathbf{P}\mathbf{S}) &= N_{el} && \text{Spur ist die Elektronenzahl} \\ \mathbf{P}^{\dagger} &= \mathbf{P} && \text{Hermitizität} \\ \mathbf{P}\mathbf{S}\mathbf{P} &= \mathbf{P} && \text{Idempotenz} \\ \mathbf{F}\mathbf{P}\mathbf{S} - \mathbf{S}\mathbf{P}\mathbf{F} &= 0 , \end{aligned} \quad (2.45)$$

die man ausnutzen kann, um effizientere Routinen zu implementieren. Hier bezeichnet N_{el} die Zahl der Elektronen. Mit der Dichtematrix lässt sich Gleichung (2.38) umformulieren: Mit der

Einführung der Dichtematrix gilt für die Elemente der Fock-Matrix:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma}^{N_{Bas}} \underbrace{\sum_i^{N_{Occ}} C_{\lambda i}^* C_{\sigma i}}_{P_{\mu\nu}} (\mu\nu || \lambda\sigma) = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma}^{N_{Bas}} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu || \lambda\sigma) = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}(\mathbf{P}) . \quad (2.46)$$

Der Ausdruck für die Gesamtenergie (2.35) lässt sich ebenfalls mithilfe der Dichtematrix ausdrücken:

$$E_0 = 2 \sum_i^{N_{Occ}} (i|h|i) + \sum_{ik}^{N_{Occ}} (ii||kk) = 2 \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu || \lambda\sigma) . \quad (2.47)$$

Mit Hilfe dieser zwei Gleichungen kann sowohl die Bildung der Fock-Matrix als auch die Berechnung der Gesamtenergie rein atomorbitalbasiert durchgeführt werden. Diese Darstellung hat zwei Vorteile: Zum einen sind die Matrizen dünn besetzt und zum anderen kann integraldirekt gerechnet werden [32].

2.2.9 Nichtkanonische Orbitale

In der vorliegenden Arbeit werden auch nichtkanonische Orbitale verwendet. Diese unterscheiden sich von den kanonischen Orbitalen durch eine unitäre Transformation im besetzten oder unbesetzten Raum. Die Transformationen der MO-Koeffizienten für die Roothan-Hall-Gleichungen werden geschrieben als:

$$\tilde{C}_{\mu i} = \sum_k^{N_{Occ}} U_{ik} C_{\mu k} \quad (2.48)$$

Betrachtet man das Verhalten der Dichtematrix bezüglich dieser Transformationen, so ergibt sich, dass diese invariant ist:

$$\tilde{P}_{\mu\nu} = \sum_i^{N_{Occ}} \tilde{C}_{\mu i}^* \tilde{C}_{\nu i} = \sum_{kli}^{N_{Occ}} U_{ik}^* C_{\mu k}^* U_{il} C_{\nu k} = \sum_i^{N_{Occ}} C_{\mu i}^* C_{\nu i} \underbrace{\sum_{kl}^{N_{Occ}} U_{ik}^* U_{il}}_{=\delta_{kl}} = \sum_i^{N_{Occ}} C_{\mu i}^* C_{\nu i} = P_{\mu\nu} . \quad (2.49)$$

Dabei wurde benutzt, dass die Transformationsmatrix unitär ist. Daraus folgt die Invarianz der AO-Fock-Matrix (2.46), da diese nur von der Dichte und nicht den Koeffizientenmatrizen abhängt. Für die MO-Fock-Matrix müssen die einzelnen Blöcke getrennt betrachtet werden. Nach dem Brillouin-Theorem sind die besetzt-virtuellen F_{ia} und virtuell-besetzten Matrixelemente F_{ai} gleich Null. Deshalb wird durch die Transformation nur der vollbesetzte Block F_{ij}

verändert:

$$\tilde{F}_{ij} = \sum_{\mu\nu}^{NBas} \tilde{C}_{\mu i}^* F_{\mu\nu} \tilde{C}_{\nu j} = \sum_{\mu\nu}^{NBas} \sum_{kl}^{NOcc} U_{ik}^* \underbrace{C_{\mu k}^* F_{\mu\nu} C_{\nu l}}_{F_{kl}} U_{jl} = \sum_{kl}^{NOcc} U_{ik}^* F_{kl} U_{jl} \quad (2.50)$$

Es handelt sich also um die Ähnlichkeitstransformation des vollbesetzten Blockes. Eine unitäre Transformation innerhalb des rein virtuellen Raumes ist ebenfalls eine Ähnlichkeitstransformation. Da die (besetzte) Dichte und damit auch die AO-Fock-Matrix nur von den besetzten Orbitalen abhängt, muss diese invariant gegenüber Drehungen im virtuellen Unterraum sein. Alle Atomorbitalgrößen, die nicht von den Koeffizientenmatrizen abhängen, sind invariant gegenüber Drehungen innerhalb der Unterräume. Durch die dichtematrixbasierte Darstellung der HF-Energie (2.47) lässt sich auch zeigen, dass diese unabhängig von den unitären Transformationen innerhalb der Unterräume ist. Die besetzte Dichtematrix lässt sich interpretieren als Projektionsmatrix auf den Unterraum der besetzten Orbitale. Am Beispiel eines besetzten Raumes mit zwei Orbitalen lässt sich das veranschaulichen: Der besetzte Raum ist eine Ebene. Die Ebene ist invariant gegenüber Rotationen der Vektoren, die sie aufspannt innerhalb der Ebene. Die Darstellung durch die Projektion ist ebenfalls invariant.

2.2.10 Atomorbitalintegrale

Im Folgenden sei nur eine kurze Übersicht über die Berechnung der Integrale gegeben. Für diese Arbeit konnte auf eine hocheffiziente Integralroutine [21] zurückgegriffen werden. Obwohl keine neuartigen Integrale berechnet werden mussten, machte die Benutzung und Anpassung der Integralroutinen einen großen Teil der Arbeit aus.

Moderne Integralroutinen verwenden als Basisfunktionen Gauss-Funktionen. Diese wurden von Boys eingeführt [33]:

$$\mu(\mathbf{r}, \sigma_\mu, \mathbf{m}, \mathbf{R}_\mu) = (x - X_\mu)^{m_x} (y - Y_\mu)^{m_y} (z - Z_\mu)^{m_z} e^{-\sigma_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu)^2}, \quad (2.51)$$

dabei ist \mathbf{R}_μ der Aufpunkt, \mathbf{m} der Drehimpuls und σ_μ der Orbitalexponent.

Sie haben in Kernnähe ein von der Realität abweichendes Verhalten, sie haben am Kernort die Steigung Null. Sehr oft werden kontrahierte Basisfunktionen verwendet, die durch Linearkombination von N_C Primitiven erhalten werden:

$$|\mu\rangle = \sum_i^{N_C} c_i \mu_i(\mathbf{r}, \sigma_{\mu_i}, \mathbf{m}, \mathbf{R}_{\mu_i}). \quad (2.52)$$

Die Kontraktionskoeffizienten c_i werden bei der Erstellung des Basissatzes optimiert, aber während der Rechnung nicht mehr verändert. Die kontrahierten Gauss-Funktionen beschreiben das Verhalten in Kernnähe besser als primitive Gaussfunktionen, besitzen aber auch die günstigen Eigenschaften von Gaussfunktionen, die effiziente Integralroutinen möglich machen und haben sich deshalb als Standardbasen der Quantenchemie etabliert. Im Folgenden sollen die wesentlichen Eigenschaften der Gaussfunktionen anhand der vorkommenden Integraltypen erklärt werden:

Zunächst gibt es einige Integraltypen über zwei Basisfunktionen, die sich in die drei Raumrichtungen zerlegen lassen. Da die Atomorbitale einfach zerlegbar sind:

$$\mu(\mathbf{r}, \sigma_\mu, \mathbf{m}, \mathbf{R}_\mu) = \underbrace{(x - X_\mu)_x^m e^{-\sigma_\mu(\mathbf{x}-\mathbf{X}_\mu)^2}}_{\mu(x)} \underbrace{(y - Y_\mu)_y^m e^{-\sigma_\mu(\mathbf{y}-\mathbf{Y}_\mu)^2}}_{\mu(y)} \underbrace{(z - Z_\mu)_z^m e^{-\sigma_\mu(\mathbf{z}-\mathbf{Z}_\mu)^2}}_{\mu(z)}, \quad (2.53)$$

lassen sich alle Integrale zerlegen, bei denen der Operator keine Integrationsvariablen (x,y,z) miteinander koppelt (d.h. er muss ebenfalls separierbar sein):

$$\begin{aligned} \int \mu(\mathbf{r}, \sigma_\mu, \mathbf{m}, \mathbf{R}_\mu) \mathcal{O}(x) \mathcal{O}(y) \mathcal{O}(z) \nu(\mathbf{r}, \sigma_\nu, \mathbf{n}, \mathbf{R}_\nu) d\mathbf{r} = \\ \int \mu(x) \mathcal{O}(x) \nu(x) dx \int \mu(y) \mathcal{O}(y) \nu(y) dy \int \mu(z) \mathcal{O}(z) \nu(z) dz . \end{aligned} \quad (2.54)$$

Das ist z.B. bei folgenden Integralen der Fall:

$$\text{Überlapp:} \quad S_{\mu\nu} = \int \mu(x) \nu(x) dx \int \mu(y) \nu(y) dy \int \mu(z) \nu(z) dz \quad (2.55)$$

$$\text{Kinetische Energie:} \quad T_{\mu\nu} = \int \mu(x) \frac{d^2}{dx^s} \nu(x) dx \int \mu(y) \frac{d^2}{dy^s} \nu(y) dy \int \mu(z) \frac{d^2}{dz^s} \nu(z) dz .$$

Die Integrale der Kern-Elektronenanziehung (NAI) und Elektron-Elektronabstoßung (ERI) enthalten einen Operator, der die Koordinaten koppelt, da jeweils ein Abstandsterm $\frac{1}{|\mathbf{r}|}$ vorkommt:

$\frac{1}{|r - R_C|}$ bzw. $\frac{1}{|r_1 - r_2|}$. Folgendes Integral zeigt sich sehr nützlich:

$$\pi^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty e^{-s(r-R_C)^2} s^{-\frac{1}{2}} ds = \frac{1}{r - R_C} . \quad (2.56)$$

Die Relation lässt sich als Laplacetransformation auffassen, kann aber auch durch Auswertung des Integrals gezeigt werden. Die Koordinaten des Abstandsooperators lassen sich mithilfe dieser

Relation für NAIs und ERIs entkoppeln.

Gauss-Funktionen können zur effizienten Integralberechnung benutzt werden, da sie zwei besondere Eigenschaften besitzen. Die erste sehr nützliche Eigenschaft der Gaussorbitale beschreibt das Produkttheorem:

$$\begin{aligned}
& \mu(\mathbf{r}, \sigma_\mu, \mathbf{m}, \mathbf{R}_\mu) \nu(\mathbf{r}, \sigma_\nu, \mathbf{n}, \mathbf{R}_\nu) d\mathbf{r} = \\
& e^{-\sigma_\mu \sigma_\nu (\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu)^2} \\
& \sum_{i=0}^{m_x+n_x} f_i(m_x, n_x, (X_p - X_\mu), (X_p - X_\nu)) (x - X_P)^i e^{-(\sigma_\mu + \sigma_\nu)(X_P - x)^2} \\
& \sum_{i=0}^{m_y+n_y} f_i(m_y, n_y, (Y_p - Y_\mu), (Y_p - Y_\nu)) (y - Y_P)^i e^{-(\sigma_\mu + \sigma_\nu)(Y_P - y)^2} \\
& \sum_{i=0}^{m_z+n_z} f_i(m_z, n_z, (Z_p - Z_\mu), (Z_p - Z_\nu)) (z - Z_P)^i e^{-(\sigma_\mu + \sigma_\nu)(Z_P - z)^2} \\
& \text{mit } \mathbf{P} = \frac{\sigma_\mu \mathbf{R}_\mu + \sigma_\nu \mathbf{R}_\nu}{\sigma_\mu + \sigma_\nu},
\end{aligned} \tag{2.57}$$

Bei f_i handelt es sich um Polynome, die die Drehimpulsterme ergeben. Es ergibt sich also, dass das Produkt von zwei Gaussfunktionen durch eine Summe von Gaussfunktionen gegeben ist. Die zweite wesentliche Eigenschaft ist, dass die Ableitung nach den Kernkoordinaten gegeben ist, durch:

$$\frac{\partial}{\partial R_i} \mu(\mathbf{r}, \sigma_\mu, \mathbf{m}, \mathbf{R}_\mu) = 2\sigma_\mu \mu(\mathbf{r}, \sigma_\mu, \mathbf{m} + \mathbf{1}_i, \mathbf{R}) - m_i \mu(\mathbf{r}, \sigma_\mu, \mathbf{m} - \mathbf{1}_i, \mathbf{R}_\mu) \quad (i = x, y, z). \tag{2.58}$$

Dieser Zusammenhang wurde von Schlegel erstmals verwendet [34] um die Ableitungen von Elektron-Elektron-Abstoßungsintegralen (ERIs) zu berechnen. Dadurch ist nicht nur ein Weg zu analytischen Ableitungen aller AO-Integrale erschlossen worden, sondern auch der Weg zum Obara-Saika Rekursionsschema [35], das die Berechnung von ERIs mit verschiedenen Drehimpulsen (und Ableitungen) aus wenigen Grundintegralen erlaubt.

Die Verwendung spezieller Integrale für magnetische Eigenschaften wird in Absatz 3.5.8 diskutiert.

2.3 Elektronenkorrelation

Wenn die Basis groß genug gewählt wird, nähert man sich der exakten Lösung der HF-Gleichung, dem sogenannten HF-Limit an. Da man bei HF die Wellenfunktion als eine einzige Slater-Determinante ansetzt, macht man einen Fehler, da die exakte Wellenfunktion nicht notwendigerweise dieser Form genügen muss. Diesen Fehler bezeichnet man als Methodenfehler, im Gegensatz zum Basissatzfehler. Wenn Basissatz- und Methodenfehler unter eine Schranke fallen, so spricht man von Basissatz- und Methodenkonvergenz. Im HF-Basissatz-Limit wird die absolute Energie auf ca. 1% genau berechnet. Für chemische Fragestellungen kann dieser Fehler allerdings relevant sein. Da Reaktionsenergien deutlich kleiner sind, als die absoluten Energien von Edukten und Produkten, kann der relative Fehler der Energiedifferenz deutlich größer sein, als der relative Fehler der quantenchemischen Methode bei der Berechnung der absoluten Energie.

Die Differenz zwischen HF im Basissatzgrenzwert und der exakten Energie nennt man Elektronenkorrelationsenergie [26], da HF durch das gemittelte Feld die Korrelation zwischen den Elektronen ignoriert. Methoden, die die Korrelation berücksichtigen, heißen dementsprechend Korrelationsmethoden.

2.3.1 Hierarchie der Methoden

Die Korrelationsenergie kann z.B. mit Configuration Interaction- (CI-) oder Coupled-Cluster-Theorie angenähert werden, dabei werden Mehrdeterminantenansätze verwendet. Die Anzahl der Determinanten wird erhöht, indem man nicht nur den Grundzustand, die Determinante mit den besetzten HF-Orbitalen, sondern auch angeregte Determinanten hinzunimmt. Diese werden demnach als einfach-, zweifach-, dreifach angeregte Determinanten bezeichnet, abgekürzt als S (Singles), D (Doubles), T (Triples), usw. . Dadurch lässt sich systematisch die Genauigkeit von Rechnungen erhöhen. Im Basissatzlimit liefert Full-CI, wobei alle möglichen Determinanten berücksichtigt werden, die exakte Lösung der elektronischen Schrödingergleichung.

Der hohe Rechenaufwand von Full-CI beschränkt die Anwendung auf sehr kleine Systeme. Da die verschiedenen Näherungsmethoden eine Hierarchie bilden, lässt sich das exakte Ergebnis sukzessive annähern. Welche Methode die notwendige Genauigkeit aufweist hängt stark von der jeweiligen Fragestellung ab. Es ist zu beachten, dass Basissatz und Methodenfehler nicht voneinander unabhängig sind. Zum einen wird durch die Vergrößerung des Basissatzes der virtuelle Raum vergrößert, was die Anzahl der möglichen Determinanten immens erhöht. Deshalb steigt die Rechenzeit sehr schnell, wenn Basissatz und Determinanzahl erhöht werden. Basissatz und Methodenfehler bedingen sich sehr stark, daher müssen Basissatz und Methode gut aufeinander abgestimmt sein. Es ist weder sinnvoll, den Basissatzfehler bei HF mehrere

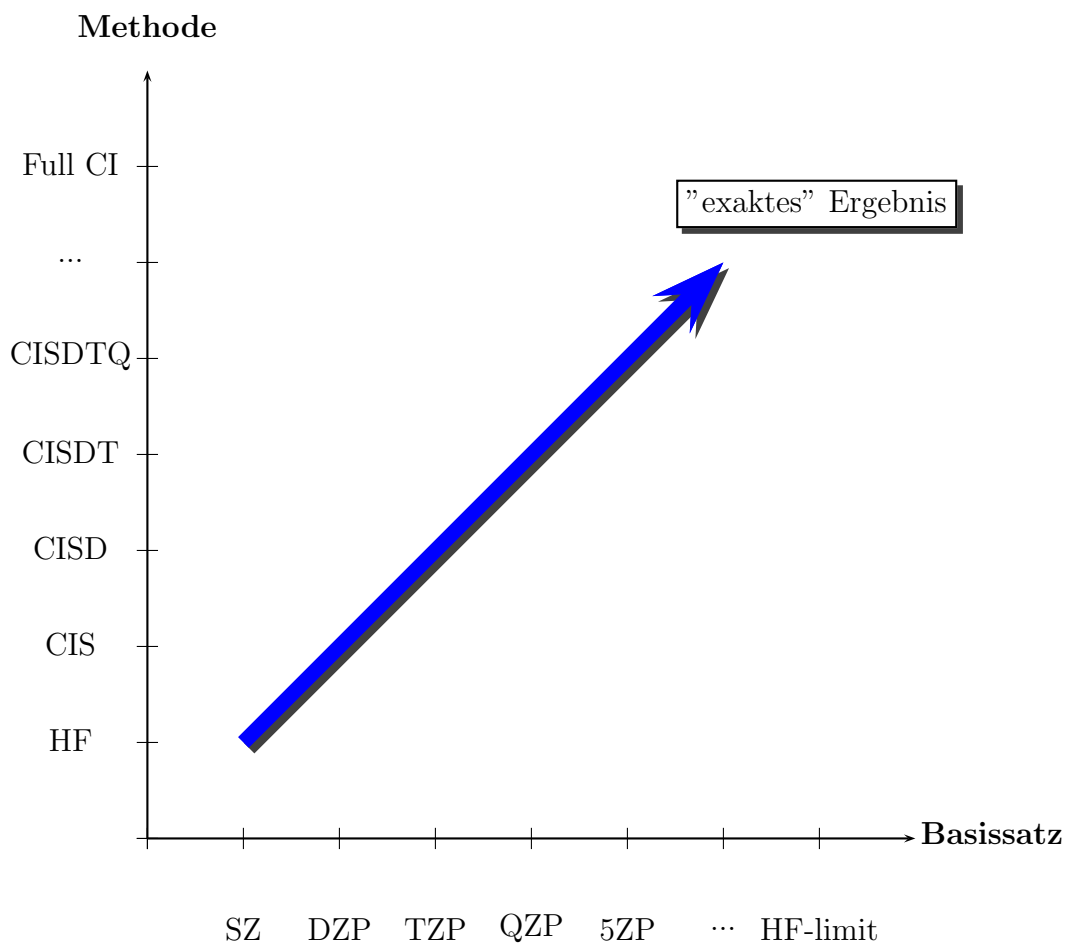


Abbildung 2.2: Die Methodenhierarchie der Quantenchemie

Größenordnungen unter den Methodenfehler zu drücken, noch hochgenaue Methoden mit einer viel zu kleinen Basis zu berechnen.

Neben den CC- und CI-Methoden stellt die Störungstheorie nach Møller und Plesset (MP) einen alternativen Zugang zur Beschreibung der Korrelationsenergie dar. Die MP-Methoden konvergieren nicht systematisch mit der Ordnung der Störungsenergie, fallen deshalb aus der Methodenhierarchie heraus. Die Methodenhierarchie konnte allerdings dazu benutzt werden, die MP2-Methode zu untersuchen, dabei hat sich herausgestellt, dass MP2 ein günstiges Verhältnis zwischen Aufwand und Genauigkeit besitzt.

3 Berechnung der chemischen Verschiebung auf Hartree-Fock-Niveau

3.1 Kernmagnetische Resonanz

Die NMR-Spektroskopie gehört zu den wichtigsten analytischen Methoden der Chemie, insbesondere zur Strukturbestimmung. Ein grundsätzliches Problem liegt bei der Signalzuordnung. Die quantenchemische Berechnung der chemischen Verschiebung kann dabei, insbesondere bei komplizierteren Spektren, sehr hilfreich sein. Darüber hinaus können Spektren von Systemen simuliert werden, die experimentell nicht zugänglich sind. So kann zum Beispiel der Einfluss von einzelnen Gruppen im Molekül berechnet werden, indem das Molekül zerschnitten wird, ohne dass sich die Geometrie ändert [36].

Im Folgenden soll die physikalische Grundlage der chemischen Verschiebung erläutert werden. Eine sehr ausführliche Darstellung findet sich in [37]. Alle Kerne mit einem Kernspin $j_I \neq 0$ besitzen ein magnetisches Moment \mathbf{m}_I , welches parallel zum Drehimpuls \mathbf{J}_I orientiert ist:

$$\mathbf{m}_I = \gamma \mathbf{J}_I . \quad (3.1)$$

Für den Betrag des Drehimpulses gilt nach der Quantenmechanik [25]:

$$\langle \mathbf{J}_I^2 \rangle = j_I(j_I + 1)\hbar^2 \quad (3.2)$$

und für die Z-Komponente, mit der magnetischen Quantenzahl m :

$$J_{I_z} = m \quad m = -j_I, -j_I + 1, \dots, j_I . \quad (3.3)$$

Nach der Unschärferelation ist es nicht möglich, die anderen Komponenten, J_{I_y} und J_{I_z} des Drehimpulses gleichzeitig genau zu bestimmen.

Für ein Kernresonanzexperiment wird ein äußeres homogenes Magnetfeld angelegt, welches mit dem kernmagnetischen Moment der Kernspins wechselwirkt. Die potentielle Energie eines

magnetischen Dipols in einem homogenen Magnetfeld berechnet sich nach:

$$E_{\mathbf{m}_I} = \mathbf{m}_I \mathbf{B} . \quad (3.4)$$

Der Einfachheit halber wird die z-Achse so gelegt, dass sie in Richtung des Magnetfeldes zeigt. Dann ist nur noch B_z ungleich Null und es gilt:

$$E_{\mathbf{m}_I} = m_{Iz} B_z . \quad (3.5)$$

Bei Kernen mit $j=\frac{1}{2}$, zu denen z.B. ^1H , ^{13}C und ^{19}F gehören, gilt:

$$\Delta E_{\mathbf{m}_I} = \gamma B_z . \quad (3.6)$$

Ein Beispiel für einen Kern mit einem ganzzahligen Spin ist ^{14}N mit $j=1$.

Die Anregung erfolgt nur bei Absorbtion eines Energiequants der Resonanzenergie. Im NMR-Experiment wird die Resonanzfrequenz, die Lamorfrequenz ν_L gemessen:

$$\Delta E_{\mathbf{m}_I} = -h\nu_L; . \quad (3.7)$$

Der Wert der NMR-Spektroskopie beruht darauf, dass die Ladungsverhältnisse im Molekül einen Einfluss auf das Magnetfeld haben: Die Elektronen im Molekül sind bewegte Ladungen, und diese induzieren ein zusätzliches Magnetfeld \mathbf{B}_{ind} . Es ergibt sich insgesamt ein effektives Magnetfeld:

$$\mathbf{B}_{eff} = \mathbf{B} + \mathbf{B}_{ind} . \quad (3.8)$$

Die gemessene Resonanzfrequenz ist damit von lokalen Strömen im Molekül beeinflusst. Beispielsweise induzieren die Ringströme von Aromaten ein Feld mit einer hohen Feldstärke. Die Möglichkeit, mithilfe der NMR-Spektroskopie lokale Ströme zu messen, macht den Wert als Strukturbestimmungsmethode aus, da Rückschlüsse auf die elektronische Umgebung des betrachteten Kerns möglich sind.

Das induzierte Magnetfeld wird meist mithilfe des Abschirmungstensors zweiter Ordnung ausgedrückt, da höhere Terme keinen starken Einfluss haben [37].

$$\begin{pmatrix} B_x \\ B_y \\ B_z \end{pmatrix}_{ind} = - \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_x \\ B_y \\ B_z \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

Der gemessene Energieunterschied durch die lokalen Ströme ergibt sich durch:

$$\Delta E = -\gamma \hbar \mathbf{m}_I \mathbf{B}_{eff} = \mathbf{m}_I (1 - \boldsymbol{\sigma}) \mathbf{B} . \quad (3.10)$$

Der kernmagnetische Verschiebungstensor lässt sich auch als Ableitung der Energie auffassen:

$$\frac{\partial^2}{\partial B_\alpha \partial m_{I\beta}} E(\mathbf{B}, \mathbf{m}_I) = \sigma_{\alpha\beta}^I , \quad (3.11)$$

dies ergibt sich durch zweifaches Ableiten von (3.10).

Mithilfe von quantenchemischen Methoden können die Energien von molekularen Systemen in äußeren Feldern und auch die Ableitungen davon berechnet werden. Der absolute Verschiebungstensor kann also als zweite Ableitung der Energie beschrieben werden. Meist werden die isotropen Verschiebungskonstanten gemessen:

$$\sigma_{iso}(I) = \frac{1}{3} \left(\sigma_x x(I) + \sigma_y y(I) + \sigma_z z(I) \right) , \quad (3.12)$$

aber für die quantenchemische Behandlung ist diese Einschränkung nicht relevant. Obige Gleichung gilt auch wenn die Tensoren auf der rechten Seite nicht diagonal sind und deshalb können mit derselben quantenchemischen Rechnung sowohl isotrope als auch anisotrope Experimente beschrieben werden.

Für die Resonanzenergie gilt:

$$\Delta E_{\mathbf{m}_I} = -h \underbrace{\frac{\gamma}{2\pi} m_I (1 - \sigma_{iso}(I))}_{\nu_L} B . \quad (3.13)$$

Da die Lamorfrequenz ν_L und der absolute kernmagnetische Abschirmtensor $\sigma_{iso}(I)$ von experimentellen Parametern, wie der magnetischen Feldstärke abhängen, verwendet man die chemische Verschiebung, um die Signale zu charakterisieren. Als chemische Verschiebungen bezeichnet man die relative Lamorfrequenz, bezogen auf einen Referenzkern. Bei ^1H und ^{13}C werden Kerne von Tetramethylsilan (TMS) verwendet. Dabei wird die sogenannte Deltaskala benutzt:

$$\delta(I) = \frac{\nu_L(I) - \nu_L(I_0)}{\nu_L(I_0)} 10^6 . \quad (3.14)$$

Mit Hilfe von Gleichung (3.13) lässt sich die chemische Verschiebung aus den absoluten Abschirmtensoren berechnen:

$$\delta(I) = \frac{\sigma_{iso}(I) - \sigma_{iso}(I_0)}{\sigma_{iso}(I_0)} 10^6 . \quad (3.15)$$

Zusätzlich zu den gemessenen chemischen Verschiebungen sind in der NMR-Spektroskopie Kopplungsexperimente sehr nützlich und auch diese können auf Ab-initio-Niveau behandelt werden [38].

Im Folgenden wird zunächst beschrieben, wie der Hamiltonian im Feld der kernmagnetischen Momente und dem äußeren Magnetfeld aussieht. Danach wird beschrieben, wie Ableitungen von Erwartungswerten in der Quantenchemie, insbesondere bei der HF-Methode, berechnet werden können. Es werden noch besondere Basisfunktionen, die GIAOs eingeführt, welche die Berechnung von magnetischen Eigenschaften effizienter machen, bevor das Kapitel mit einem Formalismus zur Berechnung von kernmagnetischen Verschiebungstensoren schließt.

3.2 Hamilton- und Quantenmechanik im statischen Magnetfeld

3.2.1 Hamilton-Funktion einer bewegten Punktladung im magnetischen Feld

Um den Hamilton-Operator aufzustellen, wird zunächst von der Hamilton-Funktion der klassischen Mechanik ausgegangen (Korrespondenzprinzip). Im magnetischen Feld wirkt die Lorentzkraft auf das Teilchen der Ladung q , wenn es mit der Geschwindigkeit \mathbf{v} bewegt wird.

Die klassische Elektrodynamik beschreibt elektromagnetische Phänomene mithilfe von vier Vektorfeldern. Diese ergeben sich durch Lösung von vier Feldgleichungen, den Maxwell-Gleichungen [39]. Die Dimensionalität der zu lösenden Gleichungen lässt sich verringern, indem man die Felder durch Potentiale beschreibt. Das für diese Arbeit zentrale Magnetfeld \mathbf{B} wird als Rotation des Potentials \mathbf{A} beschrieben:

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = \begin{pmatrix} \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \\ \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \\ \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \end{pmatrix}. \quad (3.16)$$

Für ein konstantes Magnetfeld $\frac{\partial}{\partial r_i} B(x, y, z) = 0$ mit $r_i = x, y, z$ genügt der Ansatz

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} B_z y - B_y z \\ B_x z - B_z x \\ B_y x - B_x y \end{pmatrix}, \quad (3.17)$$

wie sich durch Einsetzen zeigen lässt:

$$\begin{aligned} B_x &= \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial y} (B_y x - B_x y) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial z} (B_x z - B_z x) = \frac{1}{2} B_x + \frac{1}{2} B_x = B_x \\ B_y &= \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial z} (B_z y - B_y z) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} (B_y x - B_x y) = \frac{1}{2} B_y + \frac{1}{2} B_y = B_y \\ B_z &= \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} (B_x z - B_z x) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial y} (B_z y - B_y z) = \frac{1}{2} B_z + \frac{1}{2} B_z = B_z. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Dieser Ansatz für das Vektorpotential ist jedoch nicht die einzige mögliche Lösung, da die Addition des Gradienten eines Skalarfeldes $\nabla \chi(\mathbf{r}, t)$ auf das magnetische Potential das Magnetfeld nicht verändert:

$$\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla \chi(\mathbf{r}, t) \quad (3.19)$$

$$\mathbf{B}' = \nabla \times \mathbf{A}' = \nabla \times \mathbf{A} + \nabla \times \nabla \chi(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}.$$

Die Rotation eines Gradientenfeldes ist immer gleich Null, da Gradientenfelder wirbelfrei sind. Der Ansatz (3.17) besitzt die Eigenschaft:

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (3.20)$$

und wird als Coulombbeziehung bezeichnet. Im System wirkt die Lorentzkraft:

$$\mathbf{F}_L = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (3.21)$$

Da das Potential geschwindigkeitsabhängig ist, handelt es sich um eine nichtkonservative Kraft und es gilt:

$$\mathbf{F} = -\frac{\partial V(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial \mathbf{r}} + \frac{d}{dt} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{v}}. \quad (3.22)$$

Das Potential soll zunächst mithilfe des magnetischen Vektorpotentials ausgedrückt werden. Ein möglicher Ansatz für dieses Potential ist:

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = -\frac{q}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{v} . \quad (3.23)$$

Durch Einsetzen lässt sich zeigen, dass das Potential (3.23) die Lorentzkraft beschreibt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial r_i} &= -\frac{q}{c} \frac{\partial \mathbf{A} \cdot \mathbf{v}}{\partial r_i} = -\frac{q}{c} \sum_{k=xyz} \frac{\partial A_k}{\partial r_i} \cdot v_k \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial V(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial v_i} &= -\frac{q}{c} \frac{dA_i}{dt} = -\frac{q}{c} \frac{\partial A_i}{\partial t} + \sum_{k=xyz} \frac{\partial A_i}{\partial r_k} \frac{dr_k}{dt} . \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$F_i = -\frac{\partial V(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial r_i} + \frac{d}{dt} \frac{\partial V}{\partial v_i} = \frac{q}{c} \sum_{k=xyz} \frac{\partial A_i}{\partial r_k} v_k - \frac{q}{c} \underbrace{\frac{\partial A_i}{\partial t}}_0 + \sum_{k=xyz} \frac{\partial A_i}{\partial r_k} \underbrace{\frac{dr_k}{dt}}_{v_k} \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} F_x &= \frac{q}{c} \frac{\partial A_x}{\partial x} v_x + \frac{\partial A_y}{\partial x} v_y + \frac{\partial A_z}{\partial x} v_z - \frac{q}{c} \left(\frac{\partial A_x}{\partial x} v_x + \frac{\partial A_x}{\partial y} v_y + \frac{\partial A_x}{\partial z} v_z \right) \\ &= \frac{q}{c} \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) v_y + \frac{q}{c} \left(\frac{\partial A_z}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial z} \right) v_z \\ &= \frac{q}{c} \left\{ (\nabla \times \mathbf{A})_z v_y + (\nabla \times \mathbf{A})_y v_z \right\} = \frac{q}{c} B_z v_y + B_y v_z \\ &= \frac{q}{c} (\mathbf{B} \times \mathbf{v})_x . \end{aligned} \quad (3.26)$$

Für die anderen Komponenten lässt sich das analog zeigen. Damit ist gezeigt, dass das Potential die Lorentzkraft beschreibt:

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) . \quad (3.27)$$

Das Potential hängt vom magnetischen Potential ab, nicht direkt vom B-Feld:

$$\mathcal{L}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = T - V = \frac{m}{2} \mathbf{v}^2 + \frac{q}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{v} . \quad (3.28)$$

Beim Übergang zur hamiltonschen Beschreibung werden die Koordinaten \mathbf{v} durch den kanonischen Impuls ersetzt. Wir bleiben hier, da keine Zwangskräfte beschrieben werden sollen und auch keine krummlinigen Koordinaten benutzt werden, in kartesischen Koordinaten. Auch die Lagrange-Funktion wurde oben in kartesischen Koordinaten und nicht in den verallgemeinerten Koordinaten \mathbf{q} und $\dot{\mathbf{q}}$ formuliert.

In kartesischen Koordinaten lautet der kanonische Impuls:

$$p_k = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_k} = \frac{m}{2} \mathbf{v} + \frac{q}{c} A_k . \quad (3.29)$$

Der kanonische Impuls ist nicht mit dem kinetischen Impuls identisch. Es gelten keine Stoßgesetze, also keine kanonische Drehimpulserhaltung. Es handelt sich um eine mathematisch formale Größe. In kartesischen Koordinaten ist der kanonische Impuls identisch mit dem kinetischen Impuls, wenn kein Magnetfeld anliegt.

Das liegt daran, dass sich die freien Teilchen im Magnetfeld auf Kreisbahnen und nicht auf Geraden bewegen. Deshalb entspricht dies der Einführung krummliniger Koordinaten.

3.2.2 Hamilton-Operator im statischen Magnetfeld

In der Quantenmechanik geht der kanonische Impuls (3.29) über zum Impulsoperator:

$$\hat{\boldsymbol{\pi}} = \hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} . \quad (3.30)$$

Damit gilt für den Hamilton-Operator (in SI Einheiten):

$$\hat{H}(\mathbf{A}) = \frac{(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A})^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 - \frac{i\hbar e}{mc} \nabla \mathbf{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 + V(\mathbf{r}) . \quad (3.31)$$

Setzt man den Ansatz (3.17) ein:

$$H(\mathbf{B}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{ie\hbar}{2mc} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{r} \times \nabla) + \frac{e^2}{8mc^2} [(\mathbf{B} \cdot \mathbf{B})(\mathbf{r} \cdot \mathbf{r} - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{r}))] + V(\mathbf{r}) . \quad (3.32)$$

Die magnetischen Momente der Kerne haben folgenden Einfluss auf das magnetische Potential:

$$\mathbf{A}' = \frac{\mathbf{m}_I \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^3} . \quad (3.33)$$

Für das magnetische Moment des I-ten NMR-aktiven Kerns gilt:

$$\mathbf{m}_I = \frac{q}{e} \frac{g\mu_B}{\hbar} \mathbf{s}_I . \quad (3.34)$$

Hier ist q die Kernladung, g der Lande-Faktor, \mathbf{s}_I der Kernspin und μ_B das Bohrsche Magneton.

3.3 Molekulare Eigenschaften als Ableitungen des Energiefunktionals

3.3.1 Einleitung

Die quantenchemischen Methoden, die bisher vorgestellt wurden, ermöglichen es die Energie eines Systems zu berechnen. Die Genauigkeit der Energieberechnung lässt sich hierbei durch die Methodenhierarchie systematisch verbessern, wobei der Aufwand sehr stark ansteigt. Es hat sich gezeigt, dass für viele Fragestellungen die Elektronenkorrelation nicht vollständig vernachlässigt werden darf. Für viele dieser Fälle hat sich die MP2-Methode als nützlich erwiesen, da sie mit vertretbarem Aufwand die Korrelationsenergie approximieren kann.

Viele Größen, die für die Chemie relevant sind, können nicht aus simplen Energiedifferenzen berechnet werden. Diese molekularen Eigenschaften eines elektronischen Zustandes, wie z.B. Schwingungsfrequenzen, Dipolmomente, Polarisierbarkeiten, Magnetisierbarkeiten, Gleichgewichtszustände, aber auch die NMR-Verschiebungstensoren, charakterisieren die Reaktion des Systems gegenüber Parameteränderung. Im vorigen Abschnitt wurde der Hamiltonian erweitert, so dass der Einfluss von kernmagnetischen Momenten und einem äußeren Feld beschrieben werden kann. Die Momente und das äußere Feld können, wie die Kernorte, als Parameter aufgefasst werden. Die Reaktion eines Systems auf Parameteränderung bezeichnet man als "response" auf eine Störung.

Solche Eigenschaften lassen sich störungstheoretisch, als Erwartungswerte oder als Ableitungen der Energie auffassen. In Gleichung (3.11) wurde bereits die Definition des kernmagnetischen Verschiebungstensors als Ableitung des Energiefunktionals gegeben. Im Zentrum dieser Arbeit steht die Berechnung dieser Eigenschaft mit der MP2 Methode als analytische Ableitung.

Zur Berechnung der Eigenschaften erscheint die Methode als Erwartungswert intuitiver. Das Hellmann-Feynman-Theorem [40, 41] besagt, dass die Ableitung identisch ist zur Berechnung als Erwartungswert. Betrachtet man die Schrödingergleichung, wobei Hamilton-Operator, Wellenfunktion und Energieeigenwert von einem Parameter λ abhängen und die Wellenfunktion für alle Parameter normiert sein soll:

$$\hat{H}(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle \text{ mit } \langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = 1 \quad \forall\lambda. \quad (3.35)$$

Das Theorem lässt sich durch explizites Ableiten des Funktionals zeigen:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E}{\partial \lambda} &= \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \\
&= \underbrace{\left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \middle| \hat{H} \right| \psi \rangle}_{E \langle \psi |} + \left\langle \psi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \psi \rangle + \underbrace{\left\langle \psi \middle| \hat{H} \right| \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \rangle}_{E \langle \psi |} \\
&= E \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \middle| \psi \right\rangle + \left\langle \psi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \psi \rangle + E \left\langle \psi \middle| \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right\rangle \\
&= E \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi | \psi \rangle + \left\langle \psi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \psi \rangle \\
&= \left\langle \psi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \psi \rangle.
\end{aligned} \tag{3.36}$$

Bei der Herleitung ist verwendet worden, dass ψ Eigenfunktion zum Hamilton-Operator ist. Das Theorem gilt also nicht notwendigerweise für approximierte Wellenfunktionen. Für Slater-Determinanten gilt es allerdings für vollständige Basen [42]. Deshalb werden sich die Energieableitung $\frac{\partial E}{\partial \lambda}$ von dem Erwartungswert $\left\langle \psi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \psi \rangle$ bei unvollständigen Basen unterscheiden. Untersuchungen von Pulay [43] haben gezeigt, dass die Methode der Energieableitungen im allgemeinen bessere Ergebnisse liefert.

3.3.2 Numerische Ableitungen

Mit Hilfe des Differenzenquotienten lässt sich die Ableitung des Energieerwartungswertes numerisch berechnen:

$$\frac{dE}{dX}(X_0) \approx \frac{E(X_0) - E(X_0 + \Delta)}{\Delta}. \tag{3.37}$$

Wenn man den HF-Energieerwartungswert nach Gleichung (2.47) zugrunde legt, ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 E(X_0) &= \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu}(X_0) H_{\mu\nu}(X_0) + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu}(X_0) P_{\lambda\sigma}(X_0) (\mu\nu||\lambda\sigma)(X_0) \\
 E(X_0 + \Delta) &= \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu}(X_0 + \Delta) H_{\mu\nu}(X_0 + \Delta) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu}(X_0 + \Delta) P_{\lambda\sigma}(X_0 + \Delta) (\mu\nu||\lambda\sigma)(X_0 + \Delta) .
 \end{aligned} \tag{3.38}$$

Mit $(\mu\nu||\lambda\sigma)(X)$ ist gemeint, dass die ER-Integrale auch von dem Parameter abhängen. Der Ansatz der numerischen Ableitungen ist sehr intuitiv. Er lässt sich mit einer beliebigen Methode durchführen, die in Abhängigkeit von den Parametern die Energie berechnen kann. Es muss nichts neu implementiert werden (zu Problemen bei imaginären Störungen siehe unten).

Allerdings gibt es numerische Probleme bei der Wahl des Δ : Je genauer man rechnen will, desto kleiner muss man Δ wählen. Da mit begrenzter Genauigkeit gerechnet wird (Fließkommaarithmetik) ist das Teilen durch ein sehr kleines Δ nicht unproblematisch. Insbesondere bei höheren Ableitungen ist das schwierig.

3.3.3 Numerische Hartree-Fock-Verschiebungen

Im Folgenden soll kurz umrissen werden, wie numerische HF-Verschiebungen berechnet werden können. Dabei geht es weniger um die oben bereits besprochenen numerischen Probleme, sondern darum, eine einfacher zu implementierende Alternative zu den analytischen Ableitungen zu diskutieren. Aus dem magnetischen Hamiltonian lässt sich der Einteilchen-Hamiltonian und daraus ein Fock-Operator konstruieren, der ein molekulares System im Feld der kernmagnetischen Momente und dem äußeren homogenen Magnetfeld beschreibt. Damit lässt sich eine RH-Gleichung herleiten, die von den nötigen Parametern abhängt:

$$\mathbf{F}(\mathbf{B}, \mathbf{m}_I) \mathbf{C}(\mathbf{B}, \mathbf{m}_I) = \varepsilon(\mathbf{B}, \mathbf{m}_I) \mathbf{S}(\mathbf{B}, \mathbf{m}_I) \mathbf{C}(\mathbf{B}, \mathbf{m}_I) . \tag{3.39}$$

Ein Problem bei der Berechnung der magnetischen Eigenschaften liegt in der imaginären Natur der Störung. Elektrische- und kerneometrische Störungen sind im Gegensatz dazu reell. Durch das Verwenden von reellen Orbitalen kommt es zu komplexen MO-Koeffizienten. Standardmethoden der Quantenchemie sind nicht auf Basis von komplexer Algebra implementiert. Details zur Berechnung der chemischen Verschiebung mithilfe numerischer Differentiation findet sich in [44]. Die im Folgenden besprochene Theorie der analytischen Gradienten erlaubt es diese

Nachteile zu umgehen. Der Algorithmus benötigt für magnetische Eigenschaften keine komplexe Algebra und ist numerisch stabil.

3.4 Berechnung der ersten analytischen Ableitung der Hartree-Fock-Energie

Gegeben sei die HF-Gleichung, die abhängig von einem Parameter X sei, beispielsweise eine Kernkoordinate oder im Falle der chemischen Verschiebung das kernmagnetische Moment, oder das magnetische Feld (wobei die Atomorbitale nicht vom kernmagnetischen Moment abhängen):

$$E(X) = \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu}(X) H_{\mu\nu}(X) + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu}(X) P_{\lambda\sigma}(X) (\mu\nu||\lambda\sigma)(X). \quad (3.40)$$

Mit den Matrixelementen als Funktionen vom Parameter X , lässt sich das Funktional nach der Produktregel ableiten:

$$\begin{aligned} E^X &= \left(\sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu||\lambda\sigma) \right)^X \\ &= \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu}^X H_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^X + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu||\lambda\sigma)^X. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Im Folgenden werden die Ableitungen nach X an der Stelle $X=0$ kurz als hochgestellter Index X geschrieben. Wenn die Fock-Matrix für alle Werte von X kanonisch gewählt werden soll, gilt:

$$\sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p}(X) S_{\mu\nu}(X) C_{\nu q}(X) = \delta_{pq}(X). \quad (3.42)$$

Für die Ableitung gilt:

$$\sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p}^X S_{\mu\nu} C_{\nu q} + \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p} S_{\mu\nu}^X C_{\nu q} + \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p} S_{\mu\nu} C_{\nu q}^X = 0. \quad (3.43)$$

Zunächst erscheint die kanonische Wahl für alle Störparameter sinnvoll. Die Fock-Matrizen sind schließlich in der MO Darstellung diagonal, enthalten also statt N^2 nur N Elemente. Es wird später diskutiert, dass sich bei dieser Wahl numerische Probleme ergeben können.

Die Einelektronendichtematrix lässt sich aus den (abgeleiteten) Koeffizientenmatrizen berech-

nen:

$$P_{\mu\nu}^X = \sum_i^{N_{Occ}} C_{\mu i}^{X*} C_{\nu i} + C_{\mu i}^{*} C_{\nu i}^X. \quad (3.44)$$

Die Ableitung der Dichtematrix ist aus demselben Grund schwierig wie die Ableitung der Koeffizientenmatrix: Da beide Größen iterativ bestimmt werden, kann man nicht einfach die Bestimmungsgleichung ableiten.

Für den Gradienten der HF-Energie lässt sich die Berechnung der gestörten Koeffizientenmatrizen noch umgehen:

$$\begin{aligned} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu}^X F_{\mu\nu} &= \sum_i^{N_{Occ}} C_{\mu i}^X \underbrace{C_{\nu i} F_{\mu\nu}}_{\varepsilon_i C_{\nu i} S_{\mu\nu}} + C_{\nu i}^X \underbrace{F_{\mu\nu} C_{\mu i}}_{S_{\mu\nu} C_{\mu i} \varepsilon_i} \\ &= \sum_i^{N_{Occ}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu i}^{*X} \varepsilon_i C_{\nu i} S_{\mu\nu} + \sum_i^{N_{Occ}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\nu i}^{*X} S_{\mu\nu} C_{\mu i} \varepsilon_i \\ &= \sum_i^{N_{Occ}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu i}^{*} S_{\mu\nu}^X C_{\mu i} \varepsilon_i \\ &= \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} S_{\mu\nu}^X W_{\mu\nu}. \end{aligned} \quad (3.45)$$

$W_{\mu\nu}$ bezeichnet man als energiegewichtete Dichte. Damit ergibt sich für den Gradienten der HF-Energie:

$$E^X = \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} S_{\mu\nu}^X W_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^X + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu || \lambda\sigma)^X. \quad (3.46)$$

3.5 Berechnung der zweiten analytischen Ableitung der Hartree-Fock-Energie

3.5.1 Bestimmungsgleichung für die abgeleiteten Molekülorbitale

Um die zweite Ableitung des HF-Energieerwartungswertes zu berechnen, ist es notwendig, die Ableitung der Dichte- bzw. der Koeffizientenmatrix zu berechnen. Dies erfolgt mit der sogenannten Coupled-Perturbed-Hartree-Fock-Theorie, im Folgenden als CPHF abgekürzt.

Nach McWeeny [45] wurde die erste Coupled-HF Methode von Peng vorgeschlagen [46]. Der Ansatz beginnt mit der HF-Wellenfunktion und bestimmt die Änderungen erster Ordnung, wenn die Störung eingeschaltet ist. Man bezeichnet dies mit "Coupled", da die Störung das HF-Potential verändert und damit eine Kopplung zwischen Störung und Elektronendichte über

die Wechselwirkung zwischen den Elektronen besteht.

Dabei wird die gestörte Wellenfunktion durch infinitesimale Rotationen dargestellt, also $\psi = \psi e^\Delta$. 1967 wurde von Gerratt und Mills ein Algorithmus implementiert [47] und mit Slater-Orbitalen die Kraftkonstanten und Dipolmomentableitungen zweiatomiger Moleküle berechnet [48]. 1973 wurde von Thomsen et al. [49] Pengers Theorie auf Gaussorbitale angewandt und einige molekulare Eigenschaften aus den zweiten Ableitungen der Kernkoordinaten, des magnetischen und elektrischen Feldes von Wasser berechnet [50].

1989 veröffentlichte Pople die Anwendung dieser Grundideen auf analytische Ableitungen [51]. Die RH-Gleichung macht aus den HF-Gleichungen ein Matrixproblem, indem die Molekülorbitale in einer finiten Basis von Atomorbitalen entwickelt wird. Wenn diese Basis für das Problem angemessen ist, d.h. die Lösung oder zumindest eine praktikable Näherungslösung innerhalb des aufgespannten Raumes liegt, so erhält man approximierete HF-Orbitale. Im Folgenden wird nun auch die gestörte Wellenfunktion, bzw. die Orbitale aus denen sie zusammen gesetzt ist, in der finiten Basis entwickelt: Die Grundidee ist es, die gestörten Orbitale als abgebrochene Reihenentwicklung im Punkt $X=0$ darzustellen:

$$C_{\mu p}(X) = C_{\mu p}(0) + \sum_q^{N_{All}} C_{\mu q}(0) U_{qp}(X) . \quad (3.47)$$

Durch Ableiten der Reihenentwicklung erhält man:

$$\frac{\partial C}{\partial X}(X) = C(0) \frac{\partial U}{\partial X}(X) . \quad (3.48)$$

Für die Ableitung an der Stelle Null gilt:

$$C_{\mu p}^X = \sum_r^{N_{All}} C_{\mu r} U_{rp}^X \quad (3.49)$$

$$C_{q\mu}^{X*} = \sum_r^{N_{All}} U_{rq}^{X*} C_{\mu r} .$$

Wenn dieser Ansatz in die abgeleitete Normierungsbedingung eingesetzt wird:

$$\begin{aligned}
 0 &= \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p}^X S_{\mu\nu} C_{\nu q} + \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p} S_{\mu\nu}^X C_{\nu q} + \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p} S_{\mu\nu} C_{\nu q}^X \\
 &= \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} \sum_r^{N_{All}} U_{rp}^{X*} C_{\mu r}^* S_{\mu\nu} C_{\nu q} + \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p} S_{\mu\nu}^X C_{\nu q} + \sum_r^{N_{All}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p} S_{\mu\nu} C_{\nu r} U_{rq}^X \\
 &= U_{qp}^{X*} + S_{pq}^X + U_{pq}^X,
 \end{aligned} \tag{3.50}$$

dann lässt sich folgende Gleichung erhalten:

$$U_{qp}^{X*} = -S_{pq}^X - U_{pq}^X. \tag{3.51}$$

Diese Gleichung gilt für alle orthonormierten Orbitale, nicht nur für die kanonischen MOs, sondern auch für nichtkanonische.

Aufgrund der Abhängigkeit der Fock-Matrix von der Elektronendichte bzw. den Koeffizientenmatrizen, müssen die Roothaan-Hall Gleichungen durch Iteration bis zur Selbstkonsistenz gelöst werden. Um zu einer Bestimmungsgleichung für die Orbitalrotationen zu gelangen, geht man von der Ableitung der Roothaan-Hall-Gleichungen aus.

Dazu wird hier die diagonalisierte Form der RH-Gleichung benutzt:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \Leftrightarrow \varepsilon = \mathbf{C}^\dagger \mathbf{FC} = \mathbf{F}_{MO}. \tag{3.52}$$

Leitet man die Roothaan-Hall-Gleichungen nach einer Störung X ab:

$$\begin{aligned}
 F_{pq}^X &= \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p}^X F_{\mu\nu}(P_{\lambda\sigma}) C_{\nu q} + \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p} F_{\mu\nu}(P_{\lambda\sigma}) C_{\nu q}^X + \underbrace{\sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p} [F_{\mu\nu}^X(P_{\lambda\sigma}) + F_{\mu\nu}(P_{\lambda\sigma}^X)] C_{\nu q}}_{\mathcal{F}_{pq}^X} \\
 &= \sum_r^{N_{All}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} U_{rp}^X C_{\mu r} F_{\mu\nu}(P_{\lambda\sigma}) C_{\nu q} + \sum_s^{N_{All}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p} F_{\mu\nu}(P_{\lambda\sigma}) C_{\nu s} U_{sq}^X + \mathcal{F}_{pq}^X \\
 &= \sum_r^{N_{All}} \delta_{rq} U_{rp}^X \varepsilon_{qq} + \sum_s^{N_{All}} \delta_{ps} \varepsilon_{pp} U_{sq}^X + \mathcal{F}_{pq}^X \\
 &= \underbrace{U_{qp}^X}_{-S_{pq}^X} \varepsilon_{qq} + \varepsilon_{pp} U_{pq}^X + \mathcal{F}_{pq}^X \\
 &= U_{pq}^X (\varepsilon_{qq} - \varepsilon_{pp}) - S_{pq}^X \varepsilon_{qq} + \mathcal{F}_{pq}^X .
 \end{aligned} \tag{3.53}$$

An dieser Stelle ist auch noch nicht gefordert, dass die Roothaan-Hall-Gleichungen für alle Störungen kanonisch sein müssen. Die Gleichung hängt allerdings noch über \mathcal{F}_{pq}^X von der Dichte bzw. den Koeffizienten ab:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F}_{pq}^X &= \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p} F_{\mu\nu}^X C_{\nu q} = \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p} \left[H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma}^{N_{Bas}} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu||\lambda\sigma) \right]^X C_{\nu q} \\
 &= \underbrace{\sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p}^* H_{\mu\nu}^X C_{\nu q}}_{\mathcal{H}_{pq}^X} + \underbrace{\sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} \sum_{\lambda\sigma}^{N_{Bas}} C_{\mu p}^* C_{\nu q} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu||\lambda\sigma)^X}_{\mathcal{G}_{pq}^{(X)}(P)} + \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} \sum_{\lambda\sigma}^{N_{Bas}} C_{\mu p}^* C_{\nu q} P_{\lambda\sigma}^X(\mu\nu||\lambda\sigma) \\
 &= \underbrace{\mathcal{H}_{pq}^X + \mathcal{G}_{pq}^{(X)}(P)}_{\mathcal{F}_{pq}^{(X)}} + \underbrace{\sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{Bas}} C_{\mu p}^* C_{\nu q} P_{\lambda\sigma}^X(\mu\nu||\lambda\sigma)}_{\mathcal{G}_{pq}(P^X)} .
 \end{aligned} \tag{3.54}$$

Nur noch der letzte Term enthält die abgeleitete Dichte. Hier wurde eine Schreibweise benutzt, die auf Pople zurückgeht [51]: Eine Matrix in MO Darstellung wird durch Transformation der AO-Matrix erhalten:

$$M_{pq} = \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p}^* M_{\mu\nu} C_{\nu q} . \tag{3.55}$$

Die Ableitung der Matrix wird kursiv geschrieben, also \mathcal{M}_{pq}^X , wenn nur die AO-Form abgeleitet wird, nicht aber die Koeffizientenmatrizen:

$$M_{pq}^X = \underbrace{\sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p}^* M_{\mu\nu}^X C_{\nu q}}_{\mathcal{M}_{pq}^X} + \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p}^{X*} M_{\mu\nu} C_{\nu q} + \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p}^* M_{\mu\nu} C_{\nu q}^X. \quad (3.56)$$

Da der Fock-Operator implizit von der Dichtematrix abhängt, hängt auch seine AO-Form von der abgeleiteten Dichtematrix ab. Der Teil von \mathcal{F}_{pq}^X , der auch implizit nicht von der abgeleiteten Dichte abhängt, wird $\mathcal{F}_{pq}^{(X)}$ geschrieben. Um die Teile zu separieren, wird die abgeleitete Dichte noch genauer betrachtet:

Die Dichtematrix ist für alle X invariant gegenüber Drehungen innerhalb des besetzten oder des virtuellen Raumes, da sie den Projektionsoperator auf den besetzten Raum darstellt. Analog gilt für die abgeleitete Dichte:

$$\begin{aligned} P_{\mu\nu}^X &= \sum_i^{N_{Occ}} C_{\mu i}^{X*} C_{\nu i} + C_{\mu i}^* C_{\nu i}^X \\ &= \sum_i^{N_{Occ}} \sum_p^{N_{All}} (C_{\mu p}^* C_{\nu i} U_{pi}^{X*} + C_{\mu i}^* C_{\nu p} U_{pi}^X) \\ &= \underbrace{\sum_{ij}^{N_{Occ}} (C_{\mu j}^* C_{\nu i} U_{ji}^{X*} + C_{\mu i}^* C_{\nu j} U_{ji}^X)}_{i \leftrightarrow j} + \sum_i^{N_{Occ}} \sum_a^{N_{Virt}} (C_{\mu a}^* C_{\nu i} U_{ai}^{X*} + C_{\mu i}^* C_{\nu a} U_{ai}^X) \\ &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} (C_{\mu i}^* C_{\nu j} U_{ij}^{X*} + C_{\mu i}^* C_{\nu j} U_{ji}^X) + \sum_i^{N_{Occ}} \sum_a^{N_{Virt}} (C_{\mu a}^* C_{\nu i} U_{ai}^{X*} + C_{\mu i}^* C_{\nu a} U_{ai}^X) \\ &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} C_{\mu i}^* C_{\nu j} \underbrace{(U_{ij}^{X*} + U_{ji}^X)}_{-S_{ji}^X} + \sum_i^{N_{Occ}} \sum_a^{N_{Virt}} (C_{\mu a}^* C_{\nu i} U_{ai}^{X*} + C_{\mu i}^* C_{\nu a} U_{ai}^X) \\ &= \sum_i^{N_{Occ}} \sum_a^{N_{Virt}} (C_{\mu a}^* C_{\nu i} U_{ai}^{X*} + C_{\mu i}^* C_{\nu a} U_{ai}^X) - \sum_{ij}^{N_{Occ}} C_{\mu i}^* C_{\nu j} S_{ji}^X. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Mit dem erhaltenen Ausdruck für die abgeleitete Dichte kann nun die Ableitung der Fock-Matrix bestimmt werden. Dabei werden die Transformationsmatrizen zunächst nicht behandelt:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F}_{pq}^X &= \underbrace{\mathcal{H}_{pq}^X + \mathcal{G}_{pq}^{(X)}(P)}_{\mathcal{F}_{pq}^{(X)}} \\
 &+ \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{Bas}} C_{\mu p}^* C_{\nu q} (\mu\nu||\lambda\sigma) \left(\sum_i^{N_{Occ}} \sum_a^{N_{Virt}} \left(C_{\lambda a}^* C_{\sigma i} U_{ai}^{X*} + C_{\lambda i}^* C_{\sigma a} U_{ai}^X \right) - \sum_{ij}^{N_{Occ}} C_{\lambda i}^* C_{\sigma j} S_{ji}^X \right) \\
 &= \mathcal{F}_{pq}^{(X)} + \sum_{ij}^{N_{Occ}} (pq||ij) S_{ji}^X + \sum_{ij}^{N_{Occ}} (pq||ai) U_{ai}^{X*} + \sum_a^{N_{Virt}} \sum_i^{N_{Occ}} (pq||ia) U_{ai}^X .
 \end{aligned} \tag{3.58}$$

In die abgeleitete RH-Gleichung eingesetzt, ist es nun möglich, drei Teile zu separieren:

$$\begin{aligned}
 F_{pq}^X &= U_{pq}^X (\varepsilon_{qq} - \varepsilon_{pp}) - S_{pq}^X \varepsilon_{qq} + \underbrace{\mathcal{F}_{pq}^{(X)} + \sum_{ij} (pq||ij) S_{ji}^X}_{b^X} + \underbrace{\sum_{ai} (pq||ai) U_{ai}^{X*} + \sum_{ai} (pq||ia) U_{ai}^X}_{A(U_{OV}^X)} .
 \end{aligned} \tag{3.59}$$

Das Brillouin-Theorem (Abschnitt 2.2.9) muss für beliebige Werte des Parameters gelten, deshalb folgt:

$$F(X)_{ai} = 0 \quad \forall X \Rightarrow F_{ai}^X = 0 . \tag{3.60}$$

Damit lässt sich aus Gleichung (3.59) die CPHF-Gleichung, die sowohl für kanonische als auch für nichtkanonische Orbitale gilt, herleiten:

$$F_{ai}^X = 0 = U_{ai}^X (\varepsilon_{aa} - \varepsilon_{ii}) - b_{ai}^X + [A(U_{OV}^X)]_{ai} . \tag{3.61}$$

Diese legt nur den besetzt-virtuellen Bereich der Responsematrix fest. Wenn man von kanonischen MOs für alle X ausgeht, so ist die Fock-Matrix diagonal:

$$i \neq j \quad 0 = F_{ij}^X = U_{ij}^X (\varepsilon_{ii} - \varepsilon_{jj}) - b_{ij}^X + [A(U_{OV}^X)]_{ij} \tag{3.62}$$

$$a \neq b \quad 0 = F_{ab}^X = U_{ab}^X (\varepsilon_{aa} - \varepsilon_{bb}) - b_{ab}^X + [A(U_{OV}^X)]_{ab} .$$

Mit diesen Gleichungen kann man für kanonische MOs die rein besetzten und rein virtuellen Teile der Responsematrix bestimmen:

$$\begin{aligned} i \neq j \quad U_{ij}^X &= \frac{1}{\varepsilon_{ii} - \varepsilon_{jj}} \left(b_{ij}^X - [A(U_{OV}^X)]_{ij} \right) \\ a \neq b \quad U_{ab}^X &= \frac{1}{\varepsilon_{aa} - \varepsilon_{bb}} \left(b_{ab}^X - [A(U_{OV}^X)]_{ab} \right). \end{aligned} \quad (3.63)$$

Für die Diagonalelemente gilt:

$$\begin{aligned} F_{pp}^X &= \underbrace{U_{pp}^X(\varepsilon_{pp} - \varepsilon_{pp})}_0 - S_{pp}^X \varepsilon_{pp} + \mathcal{F}_{pp}^{(X)} + \sum_{ij}^{N_{Occ}} (pp||ij) S_{ji}^X \\ &+ \sum_a^{N_{Virt}} \sum_i^{N_{Occ}} (pp||ai) U_{ai}^{X*} + \sum_a^{N_{Virt}} \sum_i^{N_{Occ}} (pp||ia) U_{ai}^X. \end{aligned} \quad (3.64)$$

3.5.2 Rein imaginäre und rein reelle Störungen

Viele Störungen, für die HF- und MP2-Gradienten berechnet werden, sind reeller Natur, wie die Kernorte oder ein äußeres elektrisches Feld. Die in dieser Arbeit behandelten Störungen, das magnetische Feld und die kernmagnetischen Momente sind beides rein imaginäre Störungen. Rein imaginäre Zahlen lassen sich einfacher verarbeiten, da sie nur den halben Speicherbedarf besitzen, im Vergleich zu komplexen Zahlen, bei denen man Real- und Imaginärteil abspeichern muss. Imaginäre Zahlen lassen sich durch Multiplikation mit i in reelle Zahlen überführen.

In der HF-Theorie für Systeme ohne ein äußeres Magnetfeld wurde von rein reellen Orbitalen ausgegangen. Die Matrixdarstellungen der hermiteschen Operatoren sind dann reelle, hermitesche Matrizen, also symmetrische. Bei der Verwendung von GIAOs kommt es folglich dazu, dass die Operatoren durch imaginäre und antisymmetrische Matrizen dargestellt werden:

$$\begin{aligned} c_{ij} \in \mathbb{C} : c_{ij} &= c_{ji}^* && \text{Hermitesch} \\ c_{ij} &= a_{ij} + ib_{ij} && \text{Real- und Imaginärteil} \quad a_{ij}, b_{ij} \in \mathbb{R} \\ c_{ji}^* &= [a_{ji} + ib_{ji}]^* = a_{ji} - ib_{ji} && \\ c_{ij} \in \mathbb{R} &\Rightarrow b_{ji} = 0 \Rightarrow c_{ij} = c_{ji} && \text{Symmetrisch} \\ c_{ij} \in \mathbb{I} &\Rightarrow a_{ji} = 0 \Rightarrow c_{ij} = -c_{ji} && \text{Antisymmetrisch} . \end{aligned} \quad (3.65)$$

Für die Ableitung nach den reellen Kernorten $R_{I\alpha}$ gilt:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{A}(U_{ai}^{R_{I\alpha}})_{pq} &= \sum_i^{N_{Occ}} \sum_a^{N_{Virt}} U_{ai}^{R_{I\alpha}} (pq||ai) + U_{ai}^{R_{I\alpha}} (pq||ia) \\
 &= U_{ai}^{R_{I\alpha}} \left(2(pq|ai) - (pi|aq) + 2 \underbrace{(pq|ia)}_{=(pq|ai)} - (pa|i q) \right) \\
 &= U_{ai}^{R_{I\alpha}} \left(4(pq|ai) - (pi|aq) - (pa|i q) \right).
 \end{aligned} \tag{3.66}$$

Für die Ableitung nach dem Magnetfeld gilt hingegen:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{A}(U_{ai}^{B\alpha}) &= \sum_i^{N_{Occ}} \sum_a^{N_{Virt}} (U_{ai}^{B\alpha})^* (pq||ai) + U_{ai}^{B\alpha} (pq||ia) \\
 &= \sum_i^{N_{Occ}} \sum_a^{N_{Virt}} -U_{ai}^{B\alpha} (pq||ai) + U_{ai}^{B\alpha} (pq||ia) \\
 &= U_{ai}^{B\alpha} \left(-2(pq|ai) + (pi|aq) + 2 \underbrace{(pq|ia)}_{=(pq|ai)} - (pa|i q) \right) \\
 &= U_{ai}^{B\alpha} \left((pi|aq) - (pa|i q) \right).
 \end{aligned} \tag{3.67}$$

Diese Vereinfachung lässt sich auch so interpretieren, dass die Coulomb-Matrix aufgrund der Antisymmetrie der abgeleiteten Dichte Null ist:

$$\begin{aligned}
 J_{\mu\nu}(P^{B\alpha}) &= \sum_{\lambda \neq \sigma}^{N_{Bas}} P_{\lambda\sigma}^{B\alpha} (\mu\nu|\lambda\sigma) \\
 &= \sum_{\lambda < \sigma}^{N_{Bas}} P_{\lambda\sigma}^{B\alpha} (\mu\nu|\lambda\sigma) + \underbrace{\sum_{\lambda > \sigma}^{N_{Bas}} P_{\lambda\sigma}^{B\alpha} (\mu\nu|\lambda\sigma)}_{\sigma \leftrightarrow \lambda} \\
 &= \sum_{\lambda < \sigma}^{N_{Bas}} P_{\lambda\sigma}^{B\alpha} (\mu\nu|\lambda\sigma) + \sum_{\lambda < \sigma}^{N_{Bas}} \underbrace{P_{\sigma\lambda}^{B\alpha}}_{-P_{\lambda\sigma}^{B\alpha}} \underbrace{(\mu\nu|\sigma\lambda)}_{(\mu\nu|\lambda\sigma)} \\
 &= \sum_{\lambda < \sigma}^{N_{Bas}} P_{\lambda\sigma}^{B\alpha} (\mu\nu|\lambda\sigma) - \sum_{\lambda < \sigma}^{N_{Bas}} P_{\lambda\sigma}^{B\alpha} (\mu\nu|\lambda\sigma) = 0.
 \end{aligned} \tag{3.68}$$

Die Diagonalelemente müssen nicht berücksichtigt werden, da diese bei antisymmetrischen Matrizen Null sind. Damit lassen sich für rein imaginäre und rein reelle Störungen die Diagonalblöcke der Responsematrizen nach Gleichung (3.63) bestimmen.

Für die Eichteilchen-Dichtematrix gilt bei den verschiedenen Störungen:

$$\begin{aligned}
 P_{\mu\nu}^X &= \sum_i^{N_{Occ}} \sum_a^{N_{Virt}} (C_{\mu a}^* C_{\nu i} U_{ai}^{X*} + C_{\mu i}^* C_{\nu a} U_{ai}^X) - \sum_{ij}^{N_{Occ}} C_{\mu i}^* C_{\nu j} S_{ji}^X \\
 P_{\mu\nu}^{B\alpha} &= \sum_i^{N_{Occ}} \sum_a^{N_{Virt}} (-C_{\mu a} C_{\nu i} U_{ai}^{B\alpha} + C_{\mu i} C_{\nu a} U_{ai}^{B\alpha}) - \sum_{ij}^{N_{Occ}} C_{\mu i} C_{\nu j} S_{ji}^{B\alpha} \\
 P_{\mu\nu}^{R_{I\alpha}} &= \sum_i^{N_{Occ}} \sum_a^{N_{Virt}} (C_{\mu a} C_{\nu i} U_{ai}^{R_{I\alpha}} + C_{\mu i} C_{\nu a} U_{ai}^{R_{I\alpha}}) - \sum_{ij}^{N_{Occ}} C_{\mu i} C_{\nu j} S_{ji}^{R_{I\alpha}}
 \end{aligned} \tag{3.69}$$

und für die abgeleitete Orthonormierungsbedingung (3.51) gilt:

$$\begin{aligned}
 U_{qp}^{X*} + S_{pq}^X + U_{pq}^X &= 0 \\
 -U_{qp}^{B\alpha} + S_{pq}^{B\alpha} + U_{pq}^{B\alpha} &= 0 \\
 U_{qp}^{R_{I\alpha}} + S_{pq}^{R_{I\alpha}} + U_{pq}^{R_{I\alpha}} &= 0.
 \end{aligned} \tag{3.70}$$

3.5.3 Ableitung nach den kernmagnetischen Momenten

Das kernmagnetische Moment ist genauso wie das Magnetfeld ein rein imaginärer Parameter: $U^{m_{I\beta}} \in \mathbb{I}$. Bei den GIAO-Orbitalen hängen die Basisfunktionen direkt von \mathbf{B} ab. Die Basisfunktionen sind aber unabhängig vom kernmagnetischen Moment:

$$\left. \frac{d}{dm_{I\beta}} \right| \mu(\mathbf{r}, \mathbf{B}) = 0. \tag{3.71}$$

Da die Ableitungen der Basisfunktionen Null sind, ergibt sich für Integrale, deren Operator auch unabhängig von $m_{I\beta}$ ist:

$$\begin{aligned}
 S_{\mu\nu}^{m_{I\beta}} &= \left(\mu(\mathbf{r}, \mathbf{B}) \left| \nu(\mathbf{r}, \mathbf{B}) \right. \right)^{m_{I\beta}} = 0 \\
 \left(\mu(\mathbf{r}, \mathbf{B}) \left| \frac{1}{r_K} \right| \nu(\mathbf{r}, \mathbf{B}) \right)^{m_{I\beta}} &= 0 \\
 \left(\mu(\mathbf{r}, \mathbf{B}) \nu(\mathbf{r}, \mathbf{B}) \left| \lambda(\mathbf{r}, \mathbf{B}) \sigma(\mathbf{r}, \mathbf{B}) \right. \right)^{m_{I\beta}} &= 0.
 \end{aligned} \tag{3.72}$$

Für den magnetischen Einteilchenhamiltonian gilt hingegen:

$$\left(\mu(\mathbf{r}, \mathbf{B}) \left| h(\mathbf{m}_K, \mathbf{B}) \right| \nu(\mathbf{r}, \mathbf{B}) \right)^{m_{I\beta}} = \left(\mu(\mathbf{r}, \mathbf{B}) \left| \frac{[(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) \times \nabla]_{\beta}}{(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k)^3} \right| \nu(\mathbf{r}, \mathbf{B}) \right). \quad (3.73)$$

Die Integrale, die Null sind, bleiben natürlich Null, auch wenn man sie transformiert. Daher gilt:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{pq}^{m_{I\beta}} &= \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p} S_{\mu\nu}^{m_{I\beta}} C_{\nu q} = 0 \\ (pq|rs)^{(m_{I\beta})} &= \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{Bas}} C_{\mu p} C_{\nu q} C_{\lambda r} C_{\sigma s} \underbrace{(\mu\nu|\lambda\sigma)^{m_{I\beta}}}_0 = 0. \end{aligned} \quad (3.74)$$

Deshalb gilt für den Teil der Fock-Matrix, der nur von abgeleiteten AO-Integralen abhängt:

$$\mathcal{F}_{pq}^{(m_{I\beta})} = \mathcal{H}_{pq}^{m_{I\beta}} + \underbrace{(pq||ii)^{(m_{I\beta})}}_{=0} = \mathcal{H}_{pq}^{m_{I\beta}}. \quad (3.75)$$

Setzt man dies alles in Gleichung (3.64) ein (unter Beachtung, dass es sich um eine rein imaginäre Störung handelt), dann gilt:

$$\begin{aligned} \varepsilon_p^{m_{I\beta}} &= \mathcal{F}_{pp}^{(m_{I\beta})} + (pp||ij) S_{ji}^{m_{I\beta}} - \mathcal{S}_{pp}^{m_{I\beta}} \varepsilon_q + \left[A(U_{OV}^{m_{I\beta}}) \right]_{pp} \\ &= \mathcal{H}_{pp}^{m_{I\beta}} + [(pi|aq) - (pa|i q)] U_{ai}^{m_{I\beta}}, \end{aligned} \quad (3.76)$$

bzw. für nichtkanonische $\varepsilon^{m_{I\beta}}$:

$$\varepsilon_{pq}^{m_{I\beta}} = \mathcal{H}_{pq}^{m_{I\beta}} + \sum_i^{N_{Occ}} \sum_a^{N_{Virt}} U_{ai}^{m_{I\beta}} ((pi|aq) - (pa|i q)) + (\varepsilon_p - \varepsilon_q) U_{pq}^{m_{I\beta}}. \quad (3.77)$$

Für die Normierungsbedingung gilt:

$$0 = U_{pq}^{m_{I\beta}} + \underbrace{\mathcal{S}_{pq}^{m_{I\beta}}}_{=0} + \underbrace{U_{qp}^{m_{I\beta}*}}_{-U_{qp}^{m_{I\beta}}} = U_{pq}^{m_{I\beta}} - U_{qp}^{m_{I\beta}} \Rightarrow U_{pq}^{m_{I\beta}} = U_{qp}^{m_{I\beta}}. \quad (3.78)$$

3.5.4 Gemischtkanonischer Ansatz für CPHF

Die Motivation für den kanonischen Ansatz sind die Vereinfachungen durch eine diagonale ε^X -Matrix. Allerdings ist es möglich, einfachere Ansätze für die Diagonalblöcke zu finden. Die

occ-occ und virt-virt Bereiche der Responsematrix können einfach angesetzt werden als:

$$U_{mi}^X = -\frac{1}{2}\mathcal{S}_{mi}^X \quad (3.79)$$

$$U_{ea}^X = -\frac{1}{2}\mathcal{S}_{ea}^X .$$

Es ist leicht zu sehen, dass die abgeleitete Normierung erfüllt ist:

$$0 = U_{mi}^X + \mathcal{S}_{mi}^X + U_{im}^{X*} = -\frac{1}{2}\mathcal{S}_{mi}^X + \mathcal{S}_{mi}^X - \frac{1}{2}\mathcal{S}_{im}^{X*} = 0 . \quad (3.80)$$

Analog gilt das auch für den virt-virt-Teil. Das bedeutet für die ε^X -Matrizen:

$$\varepsilon_{pq}(X=0) = \delta_{pq}\varepsilon_{pp}(X=0), \quad \text{aber nicht diagonal: } \varepsilon_{pq}(X=0+\delta) \quad (3.81)$$

$$\Rightarrow \varepsilon_{pq}^X(0) \quad \text{nicht diagonal .}$$

3.5.5 Transformation zwischen kanonischem und gemischtkanonischem Ansatz

Die kanonische HF-Gleichung wurde durch Diagonalisierung und damit Ähnlichkeitstransformation mit unitären Matrizen erhalten. Diese beschreiben Rotationen innerhalb des besetzten bzw. unbesetzten Raumes:

$$\varepsilon_{pq} = \delta_{pq}\varepsilon_{pp} = \sum_{rs}^{N_{All}} T_{pr}^{-1} \tilde{\varepsilon}_{rs} T_{sq} \quad \text{mit} \quad T_{pr}^{-1} = T_{rp}^* . \quad (3.82)$$

Da die AO-Form der Fock-Matrix $F_{\mu\nu}$ invariant gegenüber den occ-occ- und virt-virt-Rotationen ist ($F_{\mu\nu} = \tilde{F}_{\mu\nu}$), folgt für die Koeffizientenmatrizen:

$$\varepsilon_{pq} = \sum_{rs}^{N_{All}} T_{pr}^{-1} \tilde{\varepsilon}_{rs} T_{sq} = \sum_{rs}^{N_{All}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} T_{pr}^{-1} \tilde{C}_{\mu r}^* \tilde{F}_{\mu\nu} \tilde{C}_{\nu s} T_{sq} = \sum_{rs}^{N_{All}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} T_{pr}^{-1} \tilde{C}_{\mu r}^* F_{\mu\nu} \tilde{C}_{\nu s} T_{sq} . \quad (3.83)$$

Termvergleich mit $\varepsilon_{pq} = \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu r}^* F_{\mu\nu} C_{\nu s}$ ergibt :

$$\sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} \underbrace{\sum_r^{N_{All}} T_{pr}^{-1} \tilde{C}_{\mu r}^*}_{C_{\mu r}^*} F_{\mu\nu} \underbrace{\sum_s^{N_{All}} \tilde{C}_{\nu s} T_{sq}}_{C_{\nu s}} . \quad (3.84)$$

Deshalb ergibt sich:

$$C_{\nu s} = \sum_s^{N_{All}} \tilde{C}_{\nu s} T_{sq} . \quad (3.85)$$

In obiger Argumentation sind die Parameter nicht explizit hingeschrieben, da alle Gleichungen für beliebige Parameter X gelten:

$$C_{\nu s}(X) = \sum_s^{N_{All}} \tilde{C}_{\nu s}(X) T_{sq}(X) . \quad (3.86)$$

Im Folgenden seien die Orbitale für $X = 0$ kanonisch und für $X \neq 0$ werden zwei Fälle unterschieden: $\mathbf{C}(X)$ sind Orbitale, die für alle X kanonisch sind (vollkanonisch) und $\tilde{\mathbf{C}}(X)$ sind für $X \neq 0$ nicht kanonisch. Es folgt $\mathbf{C}(0) = \tilde{\mathbf{C}}(0)$ und für die Transformations-Matrix $\mathbf{T}(0) = \mathbf{1}$. Nun soll die Transformation zwischen \mathbf{U}^X und $\tilde{\mathbf{U}}^X$ bestimmt werden. Mit $\mathbf{C}^X = \mathbf{U}^X \mathbf{C}$ und $\tilde{\mathbf{C}}^X = \tilde{\mathbf{U}}^X \mathbf{C}$ gilt:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{C}}^X &= \frac{d\tilde{\mathbf{C}}}{dX}(0) = \frac{d}{dX} (\mathbf{T}(0)\mathbf{C}(0)) \\ &= \mathbf{T}^X(0) \underbrace{\mathbf{C}(0)}_{\mathbf{C}(0)} + \underbrace{\mathbf{T}(0)}_{\mathbf{1}} \mathbf{C}^X(0) \\ &= \mathbf{T}^X(0)\mathbf{C}(0) + \mathbf{U}^X \mathbf{C}(0) \end{aligned} \quad (3.87)$$

$$\tilde{\mathbf{U}}^X \mathbf{C} = (\mathbf{T}^X(0) + \mathbf{U}^X) \mathbf{C}(0) .$$

Aufgrund der Blockstruktur von \mathbf{T} folgt, dass $\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial X}(0)$ nur in dem rein virtuellen und rein besetzten Block Einträge ungleich Null besitzt, daher bleiben die anderen Blöcke von $\mathbf{U}^X(0)$ durch diese Abbildung unverändert.

Damit lässt sich erklären, warum die bekannte CPHF-Gleichung den besetzt-virtuellen Block bereits eindeutig definiert. Der vollkanonische Ansatz:

$$U_{ij}^X = \frac{\mathcal{F}_{ij}^X - S_{ij}^X \varepsilon_j}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \quad (3.88)$$

und der gemischtkanonische Ansatz

$$\bar{U}_{ij}^X = -\frac{1}{2}S_{ij}^X \quad (3.89)$$

werden durch folgende Transformation miteinander verbunden:

$$\bar{U}^X(0) = U^X(0) + \frac{\partial T}{\partial X}(0). \quad (3.90)$$

Es gilt für die Transformationsmatrix:

$$\frac{\partial T}{\partial X}(0) = \bar{U}^X(0) - U^X(0) = \frac{\mathcal{F}_{ij}^X - S_{ij}^X \varepsilon_j}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} + \frac{1}{2}S_{ij}^X. \quad (3.91)$$

Diese Transformationsmatrix enthält wiederum den problematischen Nenner, der für Orbitalenergien, die zu nah beieinander liegen, dazu führt, dass durch sehr kleine Zahlen geteilt wird, was bei Fließkommazahlen Ungenauigkeiten verursacht. Deshalb verbessert es nicht das numerische Verhalten, mit dem Ansatz aus Abschnitt 3.89 zu beginnen und danach zu transformieren. Aus der Form des Transformationsverhaltens ergibt sich jedoch ein sehr nützliches Verhalten. Da die Transformation eine Matrixaddition ist, kann sie als Verschiebung interpretiert werden. Dabei wirkt die Verschiebung immer auf ein Orbitalpaar. So lassen sich nur die kritischen Elemente verschieben: die Orbitalpaare, bei denen die Orbitalenergien hinreichend weit auseinander liegen, können kanonisch gewählt werden.

3.5.6 Iterativer Algorithmus für CPHF

Die bisher diskutierte Formulierung von CPHF mit der N^4 -Matrix A eignet sich nicht für eine effiziente Implementierung. Auch mit modernen Algorithmen ist es sehr rechenzeitaufwändig, ein so großes lineares Gleichungssystem zu lösen. Hier lässt sich die besondere Struktur des Gleichungssystems ausnutzen, um mithilfe einer Zerlegung ein effizientes, iteratives Verfahren zu gewinnen.

$$0 = F_{ek}^X = \sum_i^{N_{Occ}} \sum_a^{N_{Virt}} \underbrace{\left((ek||ai) - (ek||ia) + (\varepsilon_{kk} - \varepsilon_{ee}) \right)}_{A_{ekai}} U_{ai}^X \underbrace{\left(-S_{ek}^X \varepsilon_{kk} + \mathcal{F}_{ek}^{(X)} + \sum_i^{N_{Occ}} \sum_a^{N_{Virt}} (ek||ai) S_{ai}^X \right)}_{b_{ek}^X}. \quad (3.92)$$

Damit ergibt sich folgendes Gleichungssystem:

$$\mathbf{A}(\mathbf{U}_{OV}^X) = \mathbf{b}^X . \quad (3.93)$$

Die folgende Aufteilung stammt von Pulay [52]:

$$\left[\underbrace{(ek||ai) - (ek||ia)}_{A_{ekai}^{(1)}} + \underbrace{\delta_{ki}\delta_{ae}(\varepsilon_{kk} - \varepsilon_{ee})}_{A_{ekai}^{(2)}} \right] \mathbf{U}_{OV}^X = \mathbf{b}_{ek}^X . \quad (3.94)$$

Dabei ist das Entscheidende, dass die Matrix A_2 bereits Diagonalgestalt besitzt und sich deshalb A_2^{-1} einfach berechnen lässt. Deshalb lässt sich die Bestimmungsgleichung in eine Vorschrift für die Iteration umwandeln:

$$\mathbf{A}^{(1)}(\mathbf{U}^X) + \mathbf{A}^{(2)}(\mathbf{U}^X) = \mathbf{b}^X \Leftrightarrow \mathbf{U}_{OV}^X(i+1) = (\mathbf{A}^{(2)})^{-1} \left[\mathbf{b}^X - \mathbf{A}^{(1)}(\mathbf{U}_{OV}^X)(i) \right] . \quad (3.95)$$

Dabei steht das i für den Iterationszyklus. Es zeigte sich in der Erfahrung, dass sogar mit der Nullmatrix als ersten Iterationszyklus das Verfahren gut funktioniert. Die Konvergenzprobleme, die manchmal vorkommen, können mit Interpolationsverfahren im Iterationsraum gelöst werden [53].

Dieses Verfahren ist insbesondere deshalb so effizient, weil man die Multiplikation von A_1 mit $U_{OV}^X(i)$ in Atomorbitaldarstellung durchführen kann:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_1[\mathbf{U}_{OV}^X(i)]_{ke} &= \sum_i^{N_{Occ}} \sum_a^{N_{Virt}} \left[(ek||ai) - (ek||ia) \right] U_{ia}^X(i) \\ &= \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu e}^* C_{\nu k} \sum_{\lambda\sigma}^{N_{Bas}} \left[(\mu\nu||\lambda\sigma) - (\mu\nu||\sigma\lambda) \right] \underbrace{\sum_i^{N_{Occ}} \sum_a^{N_{Virt}} C_{\lambda a}^* U_{ia}^X(i) C_{\sigma i}}_{\tilde{U}_{\lambda\sigma}^X(i)} \\ &\quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\tilde{X}_{\mu\nu}(i)} \\ &= \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu e}^* C_{\nu k} \tilde{X}_{\mu\nu}(i) . \end{aligned} \quad (3.96)$$

Die Berechnung für jeden Zyklus ähnelt damit der Fock-Matrixbildung und lässt sich mit den etablierten integral-direkten Methoden berechnen. Darüber hinaus können Screeningroutinen verwendet werden.

Ein analoger Algorithmus wird zur Lösung der (abgeleiteten) Z-Matrixgleichung [54] Anwen-

ung finden.

3.5.7 CPHF-Gleichungen für die chemischen Verschiebungen

Die chemische Verschiebung lässt sich als zweite Ableitung der Energie auffassen:

$$\sigma_{\alpha\beta}^I = \frac{\partial^2}{\partial m_{I\beta} \partial B_\alpha} E(\mathbf{m}_I, \mathbf{B}) . \quad (3.97)$$

Mithilfe der CPHF-Theorie können die notwendigen gestörten Dichtematrizen berechnet werden. Die zweite Ableitung des HF-Energieausdrucks für das kernmagnetische Moment und das Magnetfeld lautet:

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta}^I = \frac{\partial^2}{\partial m_{I\beta} \partial B_\alpha} & \left(\sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu}(\mathbf{m}_I, \mathbf{B}) h_{\mu\nu}(\mathbf{m}_I, \mathbf{B}) \right. \\ & \left. + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu}(\mathbf{m}_I, B_\alpha) P_{\lambda\sigma}(\mathbf{m}_I, B_\alpha) (\mu\nu || \lambda\sigma) \right) . \end{aligned} \quad (3.98)$$

Es ist zu beachten, dass das Magnetfeld \mathbf{B} drei Komponenten besitzt und die kernmagnetischen Momente \mathbf{m}_I für jeden Kern I drei Komponenten besitzen. Deshalb gibt es drei Ableitungen nach dem Magnetfeld, aber $3N_{nuc}$ Ableitungen nach dem kernmagnetischen Moment. Für die erste Ableitung des HF-Erwartungswertes braucht man keine CPHF-Gleichung zu lösen, aber für die zweite. Wenn man nun zuerst nach B_α ableitet und dann nach $m_{I\beta}$ muss man folgende CPHF-Gleichung lösen:

$$A(U^{m_{I\beta}}) = b^{m_{I\beta}} , \quad (3.99)$$

d.h. $3N_{nuc}$ Gleichungen. Wenn man andersherum ansetzt:

$$A(U^{B_\alpha}) = b^{B_\alpha} , \quad (3.100)$$

sind nur 3 Gleichungssysteme zu lösen.

Nach Gleichung (3.46) gilt für die Ableitung nach $m_{I\beta}$:

$$E^{m_{I\beta}} = \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} S_{\mu\nu}^{m_{I\beta}} W_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{m_{I\beta}} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu || \lambda\sigma)^{m_{I\beta}} . \quad (3.101)$$

Da die AOs unabhängig von $m_{I\beta}$ sind, gilt $S_{\mu\nu}^{m_{I\beta}} = 0$ und $(\mu\nu|\lambda\sigma)^{m_{I\beta}} = 0$, daraus folgt:

$$E^{m_{I\beta}} = \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{m_{I\beta}} \quad (3.102)$$

Leitet man obige Gleichung noch nach dem Magnetfeld ab, so erhält man einen Ausdruck für die chemische Verschiebung:

$$\sigma_{\alpha\beta}^I = \frac{d}{dB_\alpha} E^{m_{I\beta}} = \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{m_{I\beta} B_\alpha} + \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu}^{B_\alpha} H_{\mu\nu}^{m_{I\beta}} . \quad (3.103)$$

Nur die Eielektronenoperatoren hängen vom Magnetfeld und den kernmagnetischen Momenten ab:

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial B_\alpha} &= -\frac{1}{2} \frac{i\hbar}{mc} (\mathbf{r} \times \nabla)_\alpha \\ \frac{\partial h}{\partial m_{I\beta}} &= -\frac{i\hbar}{mc} \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_I \times \nabla}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^3} \\ \frac{\partial^2 h}{\partial B_\alpha \partial m_{K_j}} &= \frac{e^2}{2mc^2} \frac{(\mathbf{r} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_\beta) \delta_{\alpha\beta} - r_\beta (\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^3} \end{aligned} \quad (3.104)$$

Obige Gleichung ist allerdings noch nicht in atomaren Einheiten (a.u.) dargestellt. Dafür ist es hilfreich, die Feinstrukturkonstante in a.u. zu betrachten:

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c 4\pi\epsilon} \longrightarrow \frac{\overbrace{e^2}^1}{\underbrace{\hbar}_1 \underbrace{c}_{4\pi\epsilon} \underbrace{1}_1} = \frac{1}{c} \quad (3.105)$$

Die Feinstrukturkonstante ist folglich gleich der inversen Lichtgeschwindigkeit in atomaren Einheiten. Damit kann man kompakt schreiben:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{i\hbar}{2mc} \right)_{SI} &\longrightarrow -i \left(\frac{1}{c} \right)_{au} = -i\alpha \\ \left(\frac{e^2}{2mc^2} \right)_{SI} &\longrightarrow \frac{1}{2} \left(\frac{1}{c^2} \right)_{au} = \frac{1}{2} \alpha^2 \end{aligned} \quad (3.106)$$

und es ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial h}{\partial B_\alpha} \right)_{au} &= -\frac{i}{2} \alpha (\mathbf{r} \times \nabla)_\alpha \\
 \left(\frac{\partial h}{\partial m_{I_\beta}} \right)_{au} &= -i\alpha \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_I \times \nabla}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^3} \\
 \left(\frac{\partial^2 h}{\partial B_\alpha \partial m_{K_j}} \right)_{au} &= \frac{1}{2} \alpha^2 \frac{(\mathbf{r} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_\beta) \delta_{\alpha\beta} - r_\beta (\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)_\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^3}}.
 \end{aligned} \tag{3.107}$$

Wenn Orbitale verwendet werden, die nicht von den Parametern abhängen, vereinfacht sich die CPHF-Gleichung zu [14]:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F}_{pq}^{(X)} &= \mathcal{H}_{pq}^X + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu || \lambda\sigma)^X \\
 \mathcal{F}^{(B_\alpha)} &= \mathcal{H}_{pq}^{B_\alpha}
 \end{aligned} \tag{3.108}$$

und

$$b_{ek}^{B_\alpha} = \underbrace{-S_{ek}^{B_\alpha}}_0 \varepsilon_{kk} + \underbrace{\mathcal{F}_{ek}^{(B_\alpha)}}_{\mathcal{H}_{ek}^{B_\alpha}} + \sum_{ij}^{N_{Occ}} (ek || ij) \underbrace{S_{ij}^{B_\alpha}}_0. \tag{3.109}$$

Daher gilt für die CPHF-Gleichung:

$$\underbrace{((ek || ai) - (ek || ia) + (\varepsilon_{kk} - \varepsilon_{ee})) U_{ek}^{B_\alpha}}_{\mathbf{A}(\mathbf{U}_{ov})_{ek}} = -\mathcal{H}_{ek}^{B_\alpha}. \tag{3.110}$$

3.5.8 Gauge-Including Atomic Orbitals

Wenn die Zweizentrenintegrale der abgeleiteten Operatoren aus Gleichung (3.107) berechnet werden können, kann die chemische Verschiebung nach (3.103) berechnet werden. Die gestörte Dichte wird aus den Responsematrizen, die mit der CPHF-Gleichung (3.110) bestimmt werden, berechnet. Wenn man so vorgeht, kommt es allerdings zu Abhängigkeiten vom Eichursprung, die erst im Basissatzlimit verschwinden. Die physikalischen Hintergründe und der verwendete Lösungsansatz werden im Folgenden diskutiert:

Wird das Magnetfeld am Molekül konstant angenommen, ergibt sich bei Coulomb-Eichung

($\nabla A = 0$) für das Potential $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$ und damit für den Hamiltonian:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{ie\hbar}{2mc}\mathbf{B}(\mathbf{r} \times \nabla) + \frac{e^2}{8mc^2} [\mathbf{B}^2\mathbf{r}^2 - (\mathbf{B}\mathbf{r})(\mathbf{B}\mathbf{r})] . \quad (3.111)$$

Wie oben erwähnt, ist das \mathbf{B} -Feld invariant gegenüber Eichtransformationen. Diese entsprechen bei Coulomb-Eichung dem Einführen eines Eichsprungs:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_O) . \quad (3.112)$$

Es lässt sich zeigen [55], dass die Wellenfunktion, von einem Phasenfaktor abgesehen, invariant gegenüber Verschiebungen des Eichsprungs ist. Dies trifft jedoch nicht für Darstellungen der Wellenfunktion in einer finiten Basis zu, die bei fast allen quantenchemischen Verfahren gegeben ist. Es ergibt sich ein Eichfehler, der erst bei großen Basissätzen verschwindet [42].

Mit speziellen Basisfunktionen, die lokale Eichsprünge enthalten, ist es möglich mit deutlich kleineren Basissätzen zu rechnen. Diese bezeichnet man als gauge-including atomic orbitals (GIAOs).

Man geht von einem erweiterten Ansatz für die Eichtransformation aus:

$$\prod_{\alpha=1}^N \sum_A e^{\Lambda_A(\mathbf{r}_\alpha)} \hat{P}_A \quad \text{mit} \quad \sum_A \hat{P}_A = 1 , \quad (3.113)$$

wobei der Index α die Elektronen und A die lokalen Fragmente bezeichnet. \hat{P}_A ist ein geeigneter Projektor auf das lokale Fragment A und $e^{\Lambda_A(\mathbf{r}_\alpha)}$ die Transformation zum Eichsprung für A . Der GIAO-Ansatz [14] geht von AOs(μ) als Fragmenten aus. Die Eichtransformation lautet:

$$\Lambda_\mu(\mathbf{r}) = \frac{ie}{2c\hbar} [(\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_O) \times \mathbf{B}] \mathbf{r} . \quad (3.114)$$

Der Projektor ist dabei:

$$\hat{P}_\mu = \sum_{\nu}^{N_{Bas}} |\chi_\mu\rangle S_{\mu\nu}^{-1} \langle \chi_\nu| . \quad (3.115)$$

Demnach gilt für die Basisfunktionen:

$$|\chi_\mu(\mathbf{B})\rangle = e^{-\frac{ie}{2c\hbar}\mathbf{B} \times (\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_O)\mathbf{r}} |\chi_\mu(0)\rangle = e^{\Lambda(\mathbf{r})} |\chi_\mu(0)\rangle . \quad (3.116)$$

Im Folgenden wird $\mathbf{R}_O = 0$ gesetzt.

Da es sich im Folgenden um Berechnungen magnetischer Eigenschaften handelt, werden grundsätzlich GIAOs verwendet und dies nicht mehr weiter gekennzeichnet.

Für die Ableitung von GIAOs gilt:

$$\frac{\partial|\mu\rangle}{\partial B_i} = \frac{ie}{2c\hbar}(\mathbf{R}_\mu \times \mathbf{r})|\mu\rangle. \quad (3.117)$$

Der GIAO-Faktor $e^{\frac{ie}{2c\hbar}[\mathbf{R}_\mu \times \mathbf{B}]\mathbf{r}}$ ist an der Stelle $\mathbf{B}=0$ ebenfalls Null. Damit sind an dieser Stelle die AOs reell. Deshalb erhalten sich die bekannten Symmetrien für Integrale.

3.5.9 Abgeleitete GIAO-Ladungsverteilungen

Die ERIs lassen sich als die Wechselwirkung von zwei Ladungsverteilungen schreiben:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \Omega_{\mu\nu}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Omega_{\lambda\sigma} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.118)$$

Bei GIAOs gilt für die Ladungsverteilungen:

$$\Omega_{\mu\nu}(\mathbf{B}, \mathbf{r}) = e^{\frac{ie}{2c\hbar}[\mathbf{R}_{\mu\nu} \times \mathbf{B}]\mathbf{r}} \Omega_{\mu\nu}(\mathbf{r}) \quad (3.119)$$

und die Ableitung nach dem Magnetfeld:

$$\frac{d}{dB_\alpha} (\Omega_{\mu\nu}(B = 0, \mathbf{r})) = \frac{ie}{2c\hbar} [\mathbf{R}_{\mu\nu} \times \mathbf{r}] \Omega_{\mu\nu}(\mathbf{r}). \quad (3.120)$$

Für die einzelnen Komponenten gilt:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dB_x} \frac{d}{dB_x} (\Omega_{\mu\nu}(\mathbf{B} = 0, \mathbf{r})) &= \frac{ie}{2c\hbar} (Y_{\mu\nu}z - Z_{\mu\nu}y) \Omega_{\mu\nu}(\mathbf{r}) \\ \frac{d}{dB_y} (\Omega_{\mu\nu}(\mathbf{B} = 0, \mathbf{r})) &= \frac{ie}{2c\hbar} (Z_{\mu\nu}x - X_{\mu\nu}z) \Omega_{\mu\nu}(\mathbf{r}) \\ \frac{d}{dB_z} (\Omega_{\mu\nu}(\mathbf{B} = 0, \mathbf{r})) &= \frac{ie}{2c\hbar} (X_{\mu\nu}y - Y_{\mu\nu}x) \Omega_{\mu\nu}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.121)$$

Durch eine geeignete Umformung lassen sich alle Terme in die Form bringen, die es erlaubt, die abgeleiteten GIAOs aus vom Magnetfeld unabhängigen Orbitalen zu berechnen:

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dB_i} (\Omega_{\mu\nu}(B=0, r)) &= \frac{ie}{2c\hbar} [\mathbf{R}_{\mu\nu} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu + \mathbf{R}_\mu)] \Omega_{\mu\nu}(r) \\
 &= \frac{ie}{2c\hbar} [\mathbf{R}_{\mu\nu} \times \mathbf{r}_\mu] \Omega_{\mu\nu}(r) + \frac{ie}{2c\hbar} [\mathbf{R}_{\mu\nu} \times \mathbf{R}_\mu] \Omega_{\mu\nu}(r) \\
 &= \frac{ie}{2c\hbar} [\mathbf{R}_{\mu\nu} \times \mathbf{r}_\mu] \Omega_{\mu\nu}(r) + \frac{ie}{2c\hbar} \underbrace{[\mathbf{R}_\mu \times \mathbf{R}_\mu]}_{=0} \Omega_{\mu\nu}(r) - \frac{ie}{2c\hbar} \underbrace{[\mathbf{R}_\nu \times \mathbf{R}_\mu]}_{-\mathbf{R}_\mu \times \mathbf{R}_\nu} \Omega_{\mu\nu}(r) \\
 &= \frac{ie}{2c\hbar} [\mathbf{R}_{\mu\nu} \times \mathbf{r}_\mu] \Omega_{\mu\nu}(r) + \frac{ie}{2c\hbar} [\mathbf{R}_\mu \times \mathbf{R}_\nu] \Omega_{\mu\nu}(r).
 \end{aligned} \tag{3.122}$$

So ist es möglich, GIAO-Ableitungen zu implementieren, indem bereits entwickelte Routinen erweitert werden.

Die Ableitung der Energie nach den kernmagnetischen Momenten bleibt unverändert, wenn GIAOs benutzt werden:

$$E^{m_{I\beta}} = \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{m_{I\beta}}. \tag{3.123}$$

Für die zweite Ableitung nach dem Magnetfeld gilt:

$$\sigma_{\alpha\beta}^I = \frac{\partial}{\partial B_\alpha} E^{m_{I\beta}} = \frac{\partial}{\partial B_\alpha} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{m_{I\beta}} = \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu}^{B_\alpha} H_{\mu\nu}^{m_{I\beta}} + \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{m_{I\beta}} B_\alpha. \tag{3.124}$$

Dabei werden folgende Terme unterschieden:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\alpha\beta}^I &= \underbrace{\sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu}^{B_\alpha} H_{\mu\nu}^{m_{I\beta}}}_{\text{Paramagn.}(\mathbf{P})} + \underbrace{\sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu} (\mu | H^{m_{I\beta}} B_\alpha | \nu)}_{\text{Diamagn.}} + \underbrace{\sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu} ((\mu^{B_\alpha} | H^{m_{I\beta}} | \nu) + (\mu | H^{m_{I\beta}} | \nu^{B_\alpha}))}_{\text{Paramagn.}(\mathbf{P}^{B_\alpha})}.
 \end{aligned} \tag{3.125}$$

Die CPHF-Gleichungen für C^{B_α} werden komplizierter, da die abgeleitete Überlapp-Matrix und die abgeleiteten ERIs nicht wegfallen. Da es sich um eine imaginäre Störung handelt, fällt aber der abgeleitete Coulomb-Teil weg. Der zusätzliche Aufwand ist jedoch nicht dramatisch groß. Da die Ableitung einer Ladungsverteilung sich wiederum als Summe von Ladungsverteilungen auffassen lässt (dabei sind höhere Drehimpulse zu benutzen, was den Rechenaufwand erhöht), lassen sich die abgeleiteten Integrale auf eine ähnliche Weise berechnen wie die Ableitungen nach dem Kernort. Der Programmieraufwand ist zwar nicht unwesentlich, aber es muss keine

neue Strategie zur Berechnung dieser Größen entwickelt werden, sondern nur der bestehende Algorithmus erweitert werden. Der Integralalgorithmus muss um höhere Drehimpulse erweitert werden und die dadurch entstehenden Zwischengrößen müssen auf geeignete Art zusammengefasst werden.

Der Nutzen, mit deutlich geringeren Basissätzen arbeiten zu können, überwiegt deutlich die Kosten. Dies ist leicht zu sehen, wenn die Basissatzkonvergenz mit herkömmlichen und GIAOs verglichen wird, siehe dazu Abbildung 6.1 in [56].

3.5.10 Dichtematrixbasierte Ansätze für HF-Verschiebungstensoren

Es existieren inzwischen rein dichtematrixbasierte CPHF-Methoden. Diese formulieren die Bestimmungsgleichung in Form eines Systems aus dünn besetzten Matrizen, die direkt die gestörte Dichte berechnen. Durch das lineare Skalenverhalten ist es möglich Systeme von über 1000 Atomen zu berechnen [57].

Der für diese Arbeit benutzte Formalismus ist allerdings nicht dichtematrixbasiert. Das von Schweizer entwickelte Gradientenverfahren baut hingegen auf einem rein dichtematrixbasierten MP2 auf und weist den Weg zu einer vollständig atomorbitalbasierten Implementierung, die aufwändige Transformationen umgeht.

4 Analytische Ableitung der MP2-Energie

4.1 Störungstheoretische Behandlung der Korrelationsenergie

4.1.1 Einführung

Die Methoden der Störungstheorie approximieren ein Problem, indem dieses auf ein hinreichend ähnliches, aber viel einfacher lösbares Problem zurückgeführt wird. Dieses bezeichnet man als ungestörtes Problem. Störungstheorie ist dann anwendbar, wenn das ungestörte Problem durch einen sogenannten Störterm in das zu approximierende Problem umwandelbar ist. Dabei wird der Übergang durch eine Reihenentwicklung in Potenzen des Störterms durchgeführt und erlaubt so eine iterative Annäherung. Ob eine numerisch akurate Beschreibung möglich ist, hängt davon ab, ob die Probleme ähnlich genug sind, dies muss für jedes Problem untersucht werden.

Die Anwendung der Störungstheorie auf die linearen Operatoren der Quantenmechanik ist in der Monographie von einem Pionier auf diesem Gebiet, Kato [58], ausgearbeitet worden. Aus dem Lehrbuch von Bender und Orzag [59] stammt ein sehr anschauliches Beispiel für die Prinzipien der Störungstheorie. Die Lösung zu folgender Gleichung sei zu finden:

$$x^3 - 4.001x + 0.002 = 0 . \quad (4.1)$$

In diesem Fall wird der Störparameter nachträglich eingeführt, aber es gibt auch Fälle in denen er sich durch die physikalische Realität ergibt. Dies ist z.B. der Fall, wenn eine bekannte Wellenfunktion einem äußeren Einfluss, wie einem kleinen Feld ausgesetzt wird. Obige Gleichung wird umgeformt, indem eine einfach zu lösende ähnliche Gleichung gesucht wird:

$$(x^{(0)})^3 - 4x^{(0)} = 0 . \quad (4.2)$$

Diese Gleichung besitzt die drei Lösungen $x^{(0)} = (-2, 0, 2)$, diese bezeichnet man auch als Lösungen nullter Ordnung. Beide Gleichungen besitzen die Form:

$$x^3 - (4 + \lambda)x + 2\lambda = 0 . \quad (4.3)$$

Mit $\lambda = 0.001$ erhalten wir die zu lösende Gleichung (4.1) und bei $\lambda = 0$ geht die Gleichung über zum ungestörten Problem. Man spricht davon, dass die Störung bei $\lambda = 0.001$ voll eingeschaltet ist, da hier der Übergang vom ungestörten zum voll gestörten Problem erfolgt ist. Bei welchem Wert von λ dies passiert, hängt von der Definition des Problems ab, sehr oft ist dies bei $\lambda = 1$ der Fall.

Die Variable x wird nun dargestellt über eine Reihenentwicklung in Potenzen von λ . Wie weit diese Reihenentwicklung erfolgt, also bis zu welcher Potenz entwickelt wird, ist der Grad der störungstheoretischen Beschreibung. Dies ermöglicht es, die Menge an dem schwierig zu beschreibenden Problemteil zu dosieren, der behandelt werden soll:

$$x(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \lambda^n \approx x^{(k)} = \sum_{n=0}^k a_n \lambda^n . \quad (4.4)$$

Obige Gleichung setzt voraus, dass diese Reihe konvergiert, was nicht immer der Fall ist. Die Ordnung einer Störentwicklung bezeichnet den Grad k der abgebrochenen Entwicklung nach (4.4). Die Approximation zweiter Ordnung $x^{(2)}(\lambda) = a_0 + a_1 \lambda + a_2 \lambda^2$ ist eingesetzt in (4.3):

$$(a_0 + a_1 \lambda + a_2 \lambda^2)^3 - (4 + \lambda)(a_0 + a_1 \lambda + a_2 \lambda^2) + 2\lambda = 0 . \quad (4.5)$$

Wenn man alle λ^m mit $m > 2$ vernachlässigt, nach Potenzen von λ sortiert, erhält man:

$$\lambda^0(a_0^3 - 4a_0) + \lambda^1(3a_0^2 a_1 - 4a_1 + 2 - a_0) + \lambda^2(3a_0^2 a_2 - 4a_2 + 3a_0 a_1^2 - a_1) = 0 . \quad (4.6)$$

Da diese Gleichung für alle λ gelten muss, muss der Koeffizient von jeder Potenz von λ Null sein. Es ergibt sich also ein Gleichungssystem für die Entwicklungskoeffizienten:

$$\begin{aligned} a_0^3 - 4a_0 = 0 & \quad \Leftrightarrow a_0 = -2 \vee a_0 = 0 \vee a_0 = 2 \\ 3a_0^2 a_1 - 4a_1 + 2 - a_0 = 0 & \quad \Leftrightarrow a_1 = \frac{a_0 - 2}{3a_0^2 - 4} \\ 3a_0^2 a_2 - 4a_2 + 3a_0 a_1^2 - a_1 = 0 & \quad \Leftrightarrow a_2 = \frac{a_1 - 3a_0 a_1^2}{3a_0^2 - 4} . \end{aligned} \quad (4.7)$$

Für die nullte Ordnung ergibt sich die Gleichung für das ungestörte Problem. Durch Einsetzen werden drei mögliche Lösungsansätze erster und zweiter Ordnung erhalten:

$$\begin{aligned}
 x_1^{(1)}(\lambda) &= -2 + -\frac{1}{2}\lambda & x_1^{(2)}(\lambda) &= -2 + -\frac{1}{2}\lambda + \frac{1}{8}\lambda^2 \\
 x_2^{(1)}(\lambda) &= 0 + \frac{1}{2}\lambda & x_2^{(2)}(\lambda) &= 0 + \frac{1}{2}\lambda + -\frac{1}{8}\lambda^2 \\
 x_3^{(1)}(\lambda) &= 2 + 0\lambda & x_3^{(2)}(\lambda) &= 2 + 0\lambda + 0\lambda^2 .
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Diese Ansätze werden nun benutzt, um das zu lösende Problem mit voll angeschalteter Störung $\lambda = 0.001$ zu lösen. Eingesetzt in die rechte Seite von Gleichung (4.1) ergibt sich für die erste Lösung in verschiedenen Ordnungen:

$$\begin{aligned}
 x_1^{(0)}(0.001)^3 - 4.001x_1^{(0)}(0.001) + 0.002 &= 0.003 \\
 x_1^{(1)}(0.001)^3 - 4.001x_1^{(1)}(0.001) + 0.002 &= -1.00012 \cdot 10^{-6} \\
 x_1^{(2)}(0.001)^3 - 4.001x_1^{(2)}(0.001) + 0.002 &= 5.0 \cdot 10^{-10} .
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

Da die Gleichung erfüllt ist, wenn die rechte Seite Null ist, ist zu erkennen, dass die Entwicklung zweiter Ordnung schon sehr gut ist. Für die anderen Lösungen verhält es sich nicht schlechter. Die hier dargestellten grundlegenden Schritte sind in jeder störungstheoretischen Behandlung eines Problems enthalten: Zunächst muss ein Störparameter eingeführt werden, falls er sich nicht durch die Fragestellung ergibt. Der zweite Schritt besteht darin, die Antwort auf die Störung in einer Reihenentwicklung darzustellen und im dritten, numerisch anspruchvollsten Schritt die Entwicklungskoeffizienten zu bestimmen. Im letzten Schritt werden die Entwicklungskoeffizienten benutzt, um das voll gestörte Problem zu approximieren. Im Folgenden werden die Grundgedanken der Störungstheorie auf eine spezielle Problemklasse angewendet. Obiges Beispiel wurde gewählt, da es diese Grundgedanken auf ein viel einfacheres Problem anwendet.

4.1.2 Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie

Die Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie, kurz RSPT, erlaubt die störungstheoretische Behandlung von Eigenwertproblemen. Sie beruht auf der Behandlung von Eigenwertproblemen der Akustik durch Lord Rayleigh [60] und wurde von Schrödinger auf die Quantenmechanik angewandt [61]. Die Störungstheorie kann auf Probleme der Quantenmechanik angewandt wer-

den, wenn man den Hamilton-Operator in einen ungestörten Teil und eine Störung zerlegt:

$$\hat{H}|\Phi_i\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{H}')|\Phi_i\rangle . \quad (4.10)$$

Die Dosierung der Störung erfolgt durch den Störparameter λ und für $\lambda = 1$ ist die Störung voll eingeschaltet. Mit \hat{H}_0 ist in diesem Abschnitt ein beliebiger ungestörter Hamilton-Operator gemeint. In folgenden Abschnitten wird damit immer der später definierte HF-Hamiltonian gemeint sein. Für den Hamilton-Operator gilt mit Störung:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}' . \quad (4.11)$$

Das ungestörte Problem sei lösbar, die Eigenfunktionen zu \hat{H}_0 also bekannt:

$$\hat{H}_0|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (4.12)$$

und außerdem normiert:

$$\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle = 1 \quad \forall i . \quad (4.13)$$

Um Eigenwertprobleme zu behandeln, wird sowohl für die Eigenwerte als auch für die Eigenfunktionen eine Störentwicklung in Potenzen von λ durchgeführt:

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (4.14)$$

$$|\Phi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots .$$

Eine weitere Normierungsbedingung wird eingeführt, die sogenannte intermediäre Normierung:

$$\langle\Psi_i^{(0)}|\Phi_i\rangle = 1 . \quad (4.15)$$

Setzt man die Reihenentwicklung in die intermediäre Normierung ein:

$$\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots + \lambda^n\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(n)}\rangle = 1 \quad . \quad (4.16)$$

Die intermediäre Normierung soll für alle λ gelten und wegen der Normierung der ungestörten Eigenfunktionen $\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle = 1$ folgt für alle anderen Summanden:

$$\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(l)}\rangle = 0 \quad l = 1, 2, 3, 4, \dots . \quad (4.17)$$

Um Gleichungen für die Energiekorrekturen zu erhalten, wird zunächst die Reihenentwicklung in die Eigenwertgleichung eingesetzt:

$$\begin{aligned} \left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \right) \left(|\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \right) = \\ \left(E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \right) \left(|\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \right). \end{aligned} \quad (4.18)$$

Um Gleichungen für die einzelnen Ordnungen zu erhalten, wird nun nach verschiedenen Potenzen von λ sortiert:

$$\begin{aligned} \lambda^0 : \quad \hat{H}_0 |\Psi_i^{(0)}\rangle &= E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \\ \lambda^1 : \quad \hat{H}_0 |\Psi_i^{(1)}\rangle + \hat{H}' |\Psi_i^{(0)}\rangle &= E_i^{(0)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \\ \lambda^2 : \quad \hat{H}_0 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \hat{H}' |\Psi_i^{(1)}\rangle &= E_i^{(0)} |\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)} |\Psi_i^{(0)}\rangle. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Ausdrücke für die einzelnen Ordnungen der Energie werden erhalten, indem mit $\langle \Psi_0^{(i)} |$ multipliziert wird. Im Folgenden wird der Grundzustand, also $i=0$ betrachtet:

$$\begin{aligned} E_0^{(0)} &= \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_0^{(0)} \rangle \\ E_0^{(1)} &= \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0^{(0)} \rangle \\ E_0^{(2)} &= \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0^{(1)} \rangle. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Stellt man die Gleichung für λ^1 um, so erhält man folgende Differentialgleichung, mit der die erste Korrektur zur Wellenfunktion $|\Psi_0^{(1)}\rangle$ bestimmt werden kann:

$$\left(E_0^{(0)} - \hat{H}_0 \right) |\Psi_0^{(1)}\rangle = \left(\hat{H}' - E_0^{(1)} \right) |\Psi_0^{(0)}\rangle = \left(\hat{H}' - \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_0^{(0)} \rangle \right) |\Psi_0^{(0)}\rangle. \quad (4.21)$$

Hier wurde die Gleichung für $E_0^{(1)}$ verwendet. Da es sich um eine numerisch schwer zu lösende Gleichung handelt, wird diese Gleichung nicht explizit gelöst, sondern die gestörte Wellenfunktion in der Basis der ungestörten Wellenfunktionen entwickelt:

$$|\Psi_0^{(1)}\rangle = \sum_n c_n |\Psi_n^{(0)}\rangle. \quad (4.22)$$

Multipliziert man mit $\langle \Psi_n^{(0)} |$, so erhält man $c_n = \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_0^{(1)} \rangle$ und nach (4.17) gilt:

$$c_0 = \langle \Psi_0^{(0)} | \Psi_0^{(1)} \rangle = 0. \quad (4.23)$$

Deswegen kann $n = 0$ beim Summieren ausgelassen werden. Im Folgenden wird statt $|\Psi_n^{(0)}\rangle$ auch kurz $|n\rangle$ geschrieben. Die Reihenentwicklung wird in Gleichung (4.21) eingesetzt:

$$\sum_{n \neq 0} c_n \left(E_0^{(0)} - \hat{H}_0 \right) |n\rangle = \left(\hat{H}' - \langle 0 | \hat{H}' | 0 \rangle \right) |0\rangle. \quad (4.24)$$

Multiplikation mit $\langle k |$ ergibt (mit $k \neq 0$):

$$\sum_n \underbrace{\langle k | (E_0^{(0)} - \hat{H}_0) |n\rangle}_{\bar{H}_{kn}} c_n = \langle k | (\hat{H}' - \langle 0 | \hat{H}' | 0 \rangle) |0\rangle = \langle k | \hat{H}' | 0 \rangle - \underbrace{\langle 0 | \hat{H}' | 0 \rangle}_{=0} \langle k | 0 \rangle. \quad (4.25)$$

Da die Funktionen orthonormiert sind und $k \neq 0$ entfällt der letzte Summand. Für die Entwicklungskoeffizienten gilt also:

$$c_n = \sum_{k \neq 0} \bar{H}_{nk}^{-1} \langle k | \hat{H}' | 0 \rangle \quad (4.26)$$

Damit ergibt sich für die Wellenfunktion erster Ordnung:

$$|\Psi_0^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq 0} \sum_{k \neq 0} \bar{H}_{nk}^{-1} \langle k | \hat{H}' | 0 \rangle |n\rangle. \quad (4.27)$$

Mit der Wellenfunktion erster Ordnung kann die zweite Energiekorrektur berechnet werden:

$$\begin{aligned} E_i^{(2)} &= \langle \Psi_i^{(0)} | H' | \Psi_i^{(1)} \rangle = \sum_{n \neq 0} \langle \Psi_0^{(0)} | H' | n \rangle \langle n | \Psi_i^{(1)} \rangle \\ &= \sum_{n \neq 0} \sum_{k \neq 0} \langle \Psi_0^{(0)} | H' | n \rangle \bar{H}_{nk}^{-1} \langle k | H' | \Psi_0^{(0)} \rangle. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Diese Formel ist wichtig, wenn \bar{H}_{nk} nicht diagonal ist. Wenn möglich, werden die Eigenfunktionen des ungestörten Hamiltonians als Basis $|k\rangle$ gewählt und dann gilt:

$$\bar{H}_{kn} = \langle k | (E_0^{(0)} - \hat{H}_0) |n\rangle = E_0^{(0)} \langle k | n \rangle - \langle k | \underbrace{\hat{H}_0}_{E_n^{(0)}} |n\rangle = (E_0^{(0)} - E_n^{(0)}) \delta_{kn}. \quad (4.29)$$

Für die Inverse gilt dann:

$$\bar{H}_{nk}^{-1} = \delta_{kn} \frac{1}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} . \quad (4.30)$$

Damit vereinfacht sich Gleichung (4.28) zu:

$$\begin{aligned} E_i^{(2)} &= \sum_{n \neq 0} \sum_{k \neq 0} \langle \Psi_0^{(0)} | H' | n \rangle \bar{H}_{nk}^{-1} \langle k | H' | \Psi_0^{(0)} \rangle \\ &= \sum_{n \neq 0} \sum_{k \neq 0} \langle \Psi_0^{(0)} | H' | n \rangle \delta_{kn} \frac{1}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \langle k | H' | \Psi_0^{(0)} \rangle \\ &= \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{H}' | n \rangle \langle n | \hat{H}' | 0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} . \end{aligned} \quad (4.31)$$

Durch die Basissatzentwicklung ist es möglich, die gestörte Energie zu berechnen, ohne die gestörte Wellenfunktion zu bestimmen. Da die Störenergie zweiter Ordnung für diese Arbeit zentral ist, sind Gleichung (4.31) bzw. die Variante (4.28) von grundlegender Bedeutung.

4.1.3 Störungstheorie nach Møller und Plesset

Die Møller-Plesset-Methode benutzt die im letzten Abschnitt eingeführte Störungstheorie, um die Elektronenkorrelation zu beschreiben. Dabei wird die HF-Wellenfunktion als ungestörter Zustand angesetzt. Die HF-Gleichungen sind Pseudo-Eigenwertgleichungen für die Orbitale, die Eigenfunktionen des Fockoperators sind. Es gibt jedoch die Möglichkeit einen Hamiltonian zu definieren, dessen Eigenfunktionen die Eindeterminantenwellenfunktion der HF-Orbitale sind, der als HF-Hamiltonian bezeichnet wird:

$$\hat{H}_0 = \sum_i^{N_{el}} f(x_i) . \quad (4.32)$$

Die Slater-Determinante mit den HF-Orbitalen ist Eigenfunktion des HF-Hamiltonians:

$$\hat{H}_0 | \Psi_0^{(0)} \rangle = \underbrace{\sum_i^{N_{el}} \varepsilon_i}_{E_0^{(0)}} | \Psi_0^{(0)} \rangle . \quad (4.33)$$

Die Summe der Orbitalenergien ist gleich dem Eigenwert des HF-Hamiltonians und der Störungsenergie nullter Ordnung, aber nicht gleich der Grundzustandsenergie. Bei vollständig angeschalteter Störung, soll der exakte elektronische Hamiltonian verwendet werden. Der Störoperator

wird deshalb als Differenz zwischen HF-Hamiltonian und dem exakten Operator definiert:

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}_0 = \sum_{j>i}^{N_{el}} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^{N_{el}} f(i), \quad (4.34)$$

Der Störoperator ist also die Differenz zwischen der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und dem HF-Potential.

Deshalb ergibt sich für die Summe aus nullter und erster Störenergie:

$$E_i^{(0)} + E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}_0 | \Psi_i^{(0)} \rangle + \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_i^{(0)} \rangle = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}_0 + \underbrace{\hat{H}'}_{\hat{H} - \hat{H}_0} | \Psi_i^{(0)} \rangle = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H} | \Psi_i^{(0)} \rangle, \quad (4.35)$$

also die HF-Energie.

Als Basis $|n\rangle$ werden die angeregten Determinanten verwendet, da diese eine vollständige Basis darstellen. Dabei müssen höhere als zweifache Anregungen nicht berücksichtigt werden, da der Hamiltonian nur Ein- und Zweiteilchenterme enthält. Aufgrund des Brillouin-Theorems müssen auch keine Einfachanregungen berücksichtigt werden:

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_i^a \rangle = 0. \quad (4.36)$$

Da der HF-Grundzustand die Eigenfunktion zum HF-Hamiltonian ist, gilt:

$$\underbrace{\langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_i^a \rangle}_{\langle \Psi_0 | E_0^{(0)} \rangle} = \sum_i^{N_{el}} \varepsilon_i \langle \Psi_0 | \Psi_i^a \rangle = 0. \quad (4.37)$$

Damit ergibt sich:

$$\langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_i^a \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_i^a \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_i^a \rangle = 0, \quad (4.38)$$

daher müssen nur zweifachangeregte Determinanten für die Basis verwendet werden und für die Basissatzentwicklung der Wellenfunktion erster Ordnung gilt:

$$|\Psi_0^{(1)}\rangle = \sum_n c_n |\Psi_n^{(0)}\rangle = \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} |\Psi_{ij}^{ab}\rangle. \quad (4.39)$$

Die Entwicklungskoeffizienten t_{ij}^{ab} bezeichnet man als Störampplituden.

Mit den Slater-Condon Regeln gilt:

$$\langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_{ij}^{ab} \rangle = \langle \Psi_0 | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle = [ia||jb]. \quad (4.40)$$

$E_n^{(0)}$ ist folgendes Matrixelement:

$$E_n^{(0)} = \langle n | \hat{H}_0 | n \rangle = \langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{H}_0 | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \quad (4.41)$$

Mit den Slater-Condon Regeln lässt sich zeigen, dass:

$$\begin{aligned} E_n^{(0)} &= \langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{H}_0 | \Psi_{ij}^{ab} \rangle = \langle K | \mathcal{O}_1 | K \rangle = \sum_K [i_K | o | i_K] \\ &= \sum_k^{N_{Occ}} [k | \hat{F} | k] - [i | \hat{F} | i] - [j | \hat{F} | j] + [a | \hat{F} | a] + [b | \hat{F} | b] \\ &= E_0^{(0)} - (\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b) \\ &= E_0^{(0)} - \Delta_{ij}^{ab} . \end{aligned} \quad (4.42)$$

Für den MP-Störungsenergieterm zweiter Ordnung für Spinorbitale gilt nach Gleichung (4.31):

$$\begin{aligned} E_{MP2} &= \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{H}' | n \rangle \langle n | \hat{H}' | 0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \\ &= \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} \frac{[ia||jb]^2}{E_0^{(0)} - (E_0^{(0)} - \Delta_{ij}^{ab})} \\ &= \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} \frac{[ia||jb]^2}{\Delta_{ij}^{ab}} . \end{aligned} \quad (4.43)$$

Die Störampplituden t_{ij}^{ab} erlauben eine kompakte Schreibweise:

$$E_{MP2} = \frac{1}{4} \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} [ia||jb] \underbrace{\frac{[ia||jb]}{\Delta_{ij}^{ab}}}_{t_{ij}^{ab}} = \frac{1}{4} \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} [ia||jb] t_{ij}^{ab} . \quad (4.44)$$

Im Folgenden sollen einige Indexsymmetrien für Spinorbitalintegrale betrachtet werden, die sich als nützlich erweisen werden:

$$[ia||jb] = [ia|jb] - [ib|ja] \Rightarrow [ib||ja] = [ib|ja] - [ia|jb] = -[ia||jb] . \quad (4.45)$$

Daraus folgt:

$$[ia||jb] = -[ib||ja] = [jb||ia] = -[ja||ib] \quad (4.46)$$

und

$$[ia||ia] = [ia|ia] - [ia|ia] = 0 . \quad (4.47)$$

Für das Quadrat gilt:

$$[ia||jb]^2 = [ib||ja]^2 = [jb||ia]^2 = [ja||ib]^2 . \quad (4.48)$$

Für den MP2-Nenner gilt:

$$\Delta_{ij}^{ab} = \Delta_{ij}^{ba} = \Delta_{ji}^{ba} = \Delta_{ji}^{ab} , \quad (4.49)$$

und damit gilt für die einzelnen Summanden:

$$\frac{[ia||jb]^2}{\Delta_{ij}^{ab}} = \frac{[ja||ib]^2}{\Delta_{ji}^{ab}} = \frac{[jb||ia]^2}{\Delta_{ji}^{ba}} = \frac{[ib||ja]^2}{\Delta_{ij}^{ba}} \Leftrightarrow t_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ba} = t_{ji}^{ba} = t_{ji}^{ab} , \quad (4.50)$$

Diese Symmetrien kann man nutzen, um zu zeigen:

$$\begin{aligned} E_{MP2} &= \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} [ia||jb] t_{ij}^{ab} \\ &= \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} ([ia|jb] - [ib|ja]) t_{ij}^{ab} \\ &= \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} ([ia|jb] - [ib|ja]) ([ia|jb] - [ib|ja]) \frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} \\ &= \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} 2[ia|jb]^2 \frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} + 2[ia|jb][ib|ja] \frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} \\ &= \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} 2[ia|jb] t_{ij}^{ab} \end{aligned} \quad (4.51)$$

$$\begin{aligned}
E_{MP2} &= \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} 2[ia|jb]t_{ij}^{ab} \\
&= \frac{1}{4} \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} 2[ia|jb]t_{ij}^{ab} + \frac{1}{4} \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} 2[ia|jb]t_{ij}^{ab} \\
&\quad + \frac{1}{4} \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} 2[ia|jb]t_{ij}^{ab} + \frac{1}{4} \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} 2[ia|jb]t_{ij}^{ab} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} [ia|jb]t_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{j>i}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} [ja|ib]t_{ji}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{b>a}^{N_{Virt}} [ib|ja]t_{ij}^{ba} + \frac{1}{2} \sum_{j>i}^{N_{Occ}} \sum_{b>a}^{N_{Virt}} [jb|ia]t_{ji}^{ba} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} [ia|jb]t_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{j>i}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} [ia|jb]t_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{b>a}^{N_{Virt}} [ia|jb]t_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{j>i}^{N_{Occ}} \sum_{b>a}^{N_{Virt}} [ia|jb]t_{ij}^{ab} \\
&= \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} [ia|jb]t_{ij}^{ab}
\end{aligned} \tag{4.52}$$

Dabei wird zunächst die Summe in vier Terme aufgeteilt, die einen Faktor $\frac{1}{4}$ erhalten und direkt die Indexsymmetrie benutzt, um daraus vier verschiedene Terme zu machen. Durch Umbenennen der Indices werden die Terme wiederum gleich. Dann werden die Teilsummen zusammengefasst:

$$\sum_{i>j} + \sum_{i<j} = \sum_{i \neq j} . \tag{4.53}$$

In der letzten Zeile kann in der Summe auch über $a \neq b$ und $i \neq j$ summiert werden, da diese Summanden nach (4.47) Null sind.

4.1.4 MP2 Energie für geschlossenschalige Systeme

Für geschlossenschalige Systeme können RHF-Orbitale verwendet und der Spin aus dem MP2-Ausdruck ausintegriert werden. Hierzu wird Gleichung (4.52) zerlegt:

$$E_{MP2} = \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} [ia|jb]t_{ij}^{ab} = \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} [ia|jb][ia|jb] \frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} - [ia|jb][ib|ja] \frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} \tag{4.54}$$

Wenn man für die Vierindexintegrale die Skalarprodukte für die Spinvariable betrachtet:

$$\begin{aligned} & \left[\underbrace{ia}_{[s(i)|s(a)} \mid \underbrace{jb}_{[s(j)|s(b)} \right] \left[\underbrace{ia}_{[s(i)|s(a)} \mid \underbrace{jb}_{[s(j)|s(b)} \right] \frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} \\ & - \left[\underbrace{ia}_{[s(i)|s(a)} \mid \underbrace{jb}_{[s(j)|s(b)} \right] \left[\underbrace{ib}_{[s(i)|s(b)} \mid \underbrace{ja}_{[s(j)|s(a)} \right] \frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}}, \end{aligned} \quad (4.55)$$

dann ergibt sich, dass für den ersten Term der Spin der Spinorbitale i und a bzw. j und b gleich sein muss, damit die Summanden beitragen können. Im zweiten Term müssen alle Orbitale den gleichen Spin haben. Es wird über vier Indices summiert, deshalb sind $2^4 = 16$ Spinkombinationen möglich. Mit den Nebenbedingungen ergeben sich für den ersten Term vier Kombinationen und für den letzten nur zwei. Daher ergibt sich für die restricted MP2-Energie:

$$\begin{aligned} E_{MP2} &= \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} [ia|jb][ia|jb] \frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} - [ia|jb][ib|ja] \frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} 4(ia|jb)(ia|jb) - 2(ia|jb)(ib|ja) \frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} \\ &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \underbrace{(ia|jb) 2(ia|jb) - (ib|ja)}_{t_{ij}^{ab}} \frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} \\ &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} (ia|jb) t_{ij}^{ab}. \end{aligned} \quad (4.56)$$

Es ist zu beachten, dass die Vierzentrengößen bei Raumorbitalen andere Indexsymmetrien besitzen. Aus der Definition von $(ia||jb) = 2(ia|jb) - (ib|ja)$ ergibt sich:

$$(ia||jb) = (ja||ib) = (jb||ia) \quad \text{aber} \quad (ia||jb) \neq (ib||ja) = 2(ib|ja) - (ia|jb). \quad (4.57)$$

Daraus folgt für die Störampplituden:

$$t_{ij}^{ab} = \frac{(ia||jb)}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} = t_{ji}^{ba} = -t_{ji}^{ab} = -t_{ij}^{ba}. \quad (4.58)$$

In der vorliegenden Arbeit geht es um geschlossenschalige Systeme, deshalb werden im Folgenden Raumorbitale verwendet, ohne dass dies genauer gekennzeichnet wird. Eine Ausnahme macht dabei das Kapitel über die MP2-Gradienten mit nichtkanonischen Orbitalen, da

hierfür die MP2-Theorie neu hergeleitet werden muss. Eine vollständige Herleitung der MP2-Gradienten mit Spinorbitalen und nachträglicher Integration des Spins für geschlossenschalige Systeme, wird z.B. in der Arbeit von Aikens et al. [62] beschrieben.

4.2 Gradienten der MP2-Energie

4.2.1 Grundlagen

Die MP2-Energie lässt sich als Funktional der AO-Integrale und der Koeffizientenmatrizen auffassen. Mit einem Algorithmus für abgeleitete AO-Integrale stehen einem nach Lösung der CPHF-Gleichung alle Größen zur Verfügung, um die analytische Ableitung des Funktionals zu berechnen. In derselben Arbeit, in der Pople et al. [51] ihren CPHF-Algorithmus vorstellen, wird bereits auch ein Verfahren zur Berechnung der MP2-Gradienten mit Spinorbitalen vorgestellt.

4.2.2 Ableitungen von Funktionalen

Im Übersichtsartikel von Gauss [42] wird eine Methode, die auf Helgaker [63] und Jørgensen [64] zurückgeht, eingeführt. Diese erlaubt es für die unterschiedlichen Methoden zu bestimmen, welche Ordnung der Responsematrizen man benötigt, um die Ableitung der Energie einer gegebenen Ordnung zu bestimmen. Beispielsweise benötigt man für die erste Ableitung der HF-Energie keine Responsematrix und muss deshalb keine CPHF-Gleichung lösen.

Der Energieausdruck einer quantenchemischen Methode ist eine Funktion expliziter Variablen X (wie zum Beispiel die Kernorte) und impliziter Variablen, die durch die Bestimmungsgleichung der jeweiligen Methode festgelegt werden und von den expliziten Variablen abhängen $c(X)$, z.B. die HF Koeffizientenmatrizen oder die Störamplituden:

$$E = E(X, c(X)) \quad (4.59)$$

und die Bestimmungsgleichungen der Methode

$$g(X, c(X)) = 0. \quad (4.60)$$

Leitet man den Energieausdruck nach einer expliziten Variable an der Stelle $X=0$ ab, so gilt nach der Kettenregel der Differentialrechnung:

$$\left. \frac{dE(X, c(X))}{dX} \right|_{X=0} = \frac{\partial E(X, c(X))}{\partial X} + \frac{\partial E(X, c(X))}{\partial c} \frac{\partial c(X)}{\partial X}. \quad (4.61)$$

Bei quantenchemischen Methoden gibt es für die Bestimmungsgleichungen zwei wichtige Fälle zu unterscheiden: Neben variationellen Methoden, deren Energieausdrücke dem Variationsprinzip entsprechen, existieren auch nichtvariationelle Methoden. Die HF-Methode ist variationell und die vollständige CI-Entwicklung ebenfalls. Die MP2-Theorie gehört zusammen mit den CC-Methoden zu den nichtvariationellen Methoden. Bei variationellen Methoden gilt:

$$\left. \frac{dE(X, c(X))}{dc} \right|_{X=0} = \frac{\partial E(X, c(X))}{\partial c} = 0 \quad \forall c, \quad (4.62)$$

da die Koeffizienten durch Optimierung des Funktionals bestimmt werden können. Dies ist die Grundlage, auf der die Bestimmungsgleichung hergeleitet wird. Deshalb gilt für variationelle Methoden:

$$\left. \frac{dE(X, c(X))}{dX} \right|_{X=0} = \frac{\partial E(X, c(X))}{\partial X} + \underbrace{\frac{\partial E(X, c(X))}{\partial c}}_{=0} \frac{\partial c(X)}{\partial X} = \frac{\partial E(X, c(X))}{\partial X} \quad (4.63)$$

und für die zweite Ableitung:

$$\begin{aligned} \left. \frac{d^2 E(X, c(X))}{dX dY} \right|_{X, Y=0} &= \frac{\partial^2 E(X, Y, c)}{\partial X \partial Y} \frac{\partial^2 E(X, Y, c(X, Y))}{\partial X \partial Y} + \frac{\partial^2 E(X, Y, c(X, Y))}{\partial X \partial c} \frac{\partial c(X, Y)}{\partial Y} \\ &\quad + \frac{\partial^2 E(X, Y, c(X, Y))}{\partial Y \partial c} \frac{\partial c(X, Y)}{\partial X} \\ &\quad + \frac{\partial^2 E(X, Y, c(X, Y))}{\partial c \partial c} \underbrace{\frac{\partial c(X, Y)}{\partial X}}_{=0} \underbrace{\frac{\partial c(X, Y)}{\partial Y}}_{=0} \\ &= \frac{\partial^2 E(X, Y, c(X, Y))}{\partial X \partial Y} + \frac{\partial^2 E(X, Y, c(X, Y))}{\partial X \partial c} \frac{\partial c(X, Y)}{\partial Y} \\ &\quad + \frac{\partial^2 E(X, Y, c(X, Y))}{\partial Y \partial c} \frac{\partial c(X, Y)}{\partial X}. \end{aligned} \quad (4.64)$$

Für höhere Ableitungen kann analog vorgegangen werden und es stellt sich heraus, dass die $(2n+1)$ Regel gilt: Kennt man die n -te Ableitung der Koeffizienten einer variationellen Methode, so kann man die $(2n+1)$ -te Ableitung des Energieausdrucks berechnen:

$$\begin{aligned} n = 0 : \quad 2n + 1 &= 1 \\ n = 1 : \quad 2n + 1 &= 3 \\ n = 2 : \quad 2n + 1 &= 5. \end{aligned} \quad (4.65)$$

Die Gradienten der HF-Energie sind ohne Kenntnis der abgeleiteten MO-Koeffizienten berechenbar: Für die erste Ableitung der Energie ist nur die nullte Ableitung der MO-Koeffizienten nötig, also nur die ungestörten $c(0)$. Für die zweite Ableitung der Energie wurden aus den CPHF-Gleichungen die ersten Ableitungen der Koeffizienten benutzt. Hierbei ist noch zu bemerken, dass einer der zwei Parameter eine Einelektronenstörung ist. Dies hat die Ausdrücke weiter vereinfacht. Insbesondere entfällt die Ableitung der Koeffizienten nach den kernmagnetischen Momenten.

Da für nicht-variationelle Methoden dE/dc nicht verschwindet, sind die Ausdrücke nicht so einfach. Um die Ableitung von c zu umgehen, ist es möglich, ein Funktional zu konstruieren:

$$\hat{E}(X, c(X), \lambda(X)) = E(X, c(X)) + \lambda(X)g(X, c(X)) . \quad (4.66)$$

Solange die Bestimmungsgleichung $g(X, c(X)) = 0$ erfüllt ist, ergibt dieses Funktional dieselbe Energie wie (4.59). Das Energiefunktional kann stationär bezüglich c und λ gemacht werden:

$$\frac{d\hat{E}}{d\lambda} = 0 \quad \forall \lambda \quad \text{und} \quad \frac{d\hat{E}}{dc} = 0 \quad \forall c . \quad (4.67)$$

Die erste Gleichung entspricht der Bestimmungsgleichung (4.60), aber die zweite Gleichung zu lösen, stellt zusätzlichen Aufwand dar. Dabei ist zu bemerken, dass die Gleichung unabhängig vom Störparameter ist.

Für die Lagrangemultiplikatoren gilt die $2n+2$ Regel:

$$\begin{aligned} n = 0 \quad 2n + 2 = 2 \\ n = 1 \quad 2n + 2 = 4 \\ n = 2 \quad 2n + 2 = 6 \quad . \end{aligned} \quad (4.68)$$

Die für diese Arbeit zentrale Handy-Schaefer-Methode verwendet ein solches Funktional. Für die erste Ableitung der MP2-Energie wird keine Ableitung der Koeffizientenmatrizen benötigt, aber es muss zusätzlich eine von der Störung unabhängige Gleichung, für die Lagrangemultiplikatoren, die Z-Vektorgleichung, gelöst werden.

4.2.3 Einfacher Ansatz für den MP2-Gradienten

Ausgehend von der MP2-Energie für geschlossenschalige Systeme ergibt sich für die Raumorbitale:

$$E_{MP2} = \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} (ia|jb) \quad (4.69)$$

Betrachtet man zunächst den MP2-Nenner, der in den Störamplituden steckt:

$$\frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} = \frac{1}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}, \quad (4.70)$$

dann gilt nach der Quotientenregel:

$$\frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} \right) = - \left(\frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} \right)^2 \frac{\partial}{\partial X} \Delta_{ij}^{ab}. \quad (4.71)$$

Dabei wurde von kanonischen Orbitalen ausgegangen, auch bei angeschalteter Störung. Das bedeutet, die ε -Matrix ist diagonal für alle X .

Daraus ergibt sich für die abgeleiteten Störamplituden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial t_{ij}^{ab}}{\partial X} &= \frac{\partial}{\partial X} (2(ia|jb) - (ib|ja)) \frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} + (2(ia|jb) - (ib|ja)) \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} \right) \\ &= \left(2 \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} - \frac{\partial(ib|ja)}{\partial X} \right) \frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} - \frac{2(ia|jb) - (ib|ja)}{\Delta_{ij}^{ab}} \left(\frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} \right) \frac{\partial \Delta_{ij}^{ab}}{\partial X}. \end{aligned} \quad (4.72)$$

Damit lässt sich ein einfacher Ausdruck für die MP2-Gradienten bilden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{MP2}}{\partial X} &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{\partial}{\partial X} \left(t_{ij}^{ab}(ia|jb) \right) = \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} t_{ij}^{ab} + \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} (ia|jb) \frac{\partial t_{ij}^{ab}}{\partial X} \\ &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} t_{ij}^{ab} + \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} (ia|jb) \left\{ \left(2 \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} - \frac{\partial(ib|ja)}{\partial X} \right) \frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} - \right. \\ &\quad \left. (2(ia|jb) - (ib|ja)) \left(\frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} \right)^2 \frac{\partial \Delta_{ij}^{ab}}{\partial X} \right\} \\ &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} t_{ij}^{ab} + \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} \left(2 \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} - \frac{\partial(ib|ja)}{\partial X} \right) \\ &\quad - \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} t_{ij}^{ab} \frac{\partial \Delta_{ij}^{ab}}{\partial X}. \end{aligned} \quad (4.73)$$

Auf dieser Basis könnte man einen Algorithmus für die Berechnung von MP2-Gradienten aufbauen:

1. Für jede Störung wird die Responsematrix \mathbf{U}^X durch Lösen der CPHF-Gleichung erhalten.
2. Aus \mathbf{U}^X werden die Matrizen \mathbf{C}^X und $\boldsymbol{\varepsilon}^X$ (Gleichung (3.64)) berechnet.

3. Mit Hilfe der Integral- und Transformationsroutine $\frac{\partial(ia|jb)}{\partial X}$, $(ia|jb)$ und t_{ij}^{ab} berechnen.
4. Berechnung des Beitrages zum Gradienten:

$$\frac{\partial E_{MP2}}{\partial X} = \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} t_{ij}^{ab} + \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} \frac{\partial(ia||jb)}{\partial X} - \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} t_{ij}^{ab} \frac{\partial \Delta_{ij}^{ab}}{\partial X} .$$

Der Algorithmus ist hier aufgeführt, um einen Ausgangspunkt zur Diskussion von Optimierungen zu haben. An ihm sind zwei Hauptprobleme zu erkennen: Die Vierzentregrößen sollten möglichst direkt verarbeitet werden und insbesondere sollten die aufwändigen Transformationen nicht für jede Störung neu berechnet werden müssen. Berechnet man die Gradienten nach den Kernorten, so sind das $3N_{nuc}$ Störungen. Im Folgenden wird es zunächst um die Lösung des zweiten Problems gehen. Schon die erste Implementierung der MP2-Gradienten [65] war in diesen beiden Punkten fortschrittlicher, als der hier angegebene Algorithmus. Dennoch kann man die einzelnen Fortschritte besser beschreiben, wenn mit einem einfachen Ansatz begonnen wird, und die einzelnen Fortschritte einzeln betrachtet werden.

4.2.4 Berechnung ohne abgeleitete Störampplituden

Ausgegangen wird vom einfachen Ansatz:

$$\frac{\partial E_{MP2}}{\partial X} = \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} t_{ij}^{ab} + \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} \frac{\partial(ia||jb)}{\partial X} - \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} t_{ij}^{ab} \frac{\partial \Delta_{ij}^{ab}}{\partial X} . \quad (4.74)$$

Dieser wird im Folgenden vereinfacht. Dazu ist folgende Eigenschaft des MP2-Nenners nützlich:

$$\Delta_{ij}^{ab} = \frac{1}{(\varepsilon_i + \varepsilon_j) - (\varepsilon_a + \varepsilon_b)} = \Delta_{ij}^{ba} = \Delta_{ji}^{ba} = \Delta_{ji}^{ab} . \quad (4.75)$$

Außerdem darf man bei Kontraktionen über Elemente desselben Subraumes, hier ist damit der besetzte bzw. der virtuelle Raum gemeint, umbenennen:

$$\sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_{ij}^{N_{Occ}} A_{abij} \underbrace{\quad}_{a \leftrightarrow b} = \sum_{ba}^{N_{Virt}} \sum_{ij}^{N_{Occ}} A_{baij} . \quad (4.76)$$

Wenn darüber hinaus mit einer symmetrischen Matrix M ($M_{ab} = M_{ba}$) kontrahiert wird, gilt:

$$\sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_{ij}^{N_{Occ}} A_{abij} M_{ab} \underbrace{\quad}_{a \leftrightarrow b} = \sum_{ba}^{N_{Virt}} \sum_{ij}^{N_{Occ}} A_{baij} M_{ba} = \sum_{ba}^{N_{Virt}} \sum_{ij}^{N_{Occ}} A_{baij} M_{ab} . \quad (4.77)$$

Das lässt sich auf die Kontraktionen anwenden:

$$\sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{\partial(ib|ja)}{\partial X} \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} = \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} \frac{(ib|ja)}{\Delta_{ij}^{ab}}. \quad (4.78)$$

Damit sind folgende Umformungen möglich:

$$\begin{aligned} & \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} t_{ij}^{ab} + \left(2 \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} - \frac{\partial(ib|ja)}{\partial X} \right) \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} \\ &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} \frac{2(ia|jb) - (ib|ja)}{\Delta_{ij}^{ab}} + \left(2 \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} - \frac{\partial(ib|ja)}{\partial X} \right) \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} \\ &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} 2 \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} - \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} \frac{(ib|ja)}{\Delta_{ij}^{ab}} + 2 \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} - \underbrace{\frac{\partial(ib|ja)}{\partial X} \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}}}_{a \leftrightarrow b} \\ &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} 4 \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} - 2 \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} \frac{(ib|ja)}{\Delta_{ij}^{ab}} \\ &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} 2 \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} \frac{2(ia|jb) - (ib|ja)}{\Delta_{ij}^{ab}} \\ &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} 2 \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} t_{ij}^{ab}. \end{aligned} \quad (4.79)$$

Und der MP2-Gradient lässt sich vereinfachen zu:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{MP2}}{\partial X} &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \underbrace{\frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} t_{ij}^{ab} + \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} \left(2 \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} - \frac{\partial(ib|ja)}{\partial X} \right)}_{2 \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} t_{ij}^{ab}} - \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} t_{ij}^{ab} \frac{\partial \Delta_{ij}^{ab}}{\partial X} \\ &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} 2 \frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} t_{ij}^{ab} - \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} t_{ij}^{ab} \frac{\partial \Delta_{ij}^{ab}}{\partial X}. \end{aligned} \quad (4.80)$$

Es ist für einen effizienten Algorithmus hilfreich, möglichst viele der aufwändig zu berechnenden Größen vorzukontrahieren. Ein Beispiel dafür ist folgende Umformung:

$$\begin{aligned}
\sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} t_{ij}^{ab} \frac{\partial \Delta_{ij}^{ab}}{\partial X} &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} t_{ij}^{ab} \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial X} + \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial X} - \frac{\partial \varepsilon_a}{\partial X} - \frac{\partial \varepsilon_b}{\partial X} \right) \\
&= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} t_{ij}^{ab} \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial X} + \underbrace{\sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} t_{ij}^{ab} \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial X}}_{i \leftrightarrow j \ a \leftrightarrow b} \\
&\quad - \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} t_{ij}^{ab} \frac{\partial \varepsilon_a}{\partial X} - \underbrace{\sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} t_{ij}^{ab} \frac{\partial \varepsilon_b}{\partial X}}_{i \leftrightarrow j \ a \leftrightarrow b} \\
&= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} t_{ij}^{ab} \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial X} + \underbrace{\sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{(jb|ia)}{\Delta_{ji}^{ba}} t_{ji}^{ba} \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial X}}_{\text{Symmetrien}} \\
&\quad - \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} t_{ij}^{ab} \frac{\partial \varepsilon_a}{\partial X} - \underbrace{\sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{(jb|ia)}{\Delta_{ji}^{ba}} t_{ji}^{ba} \frac{\partial \varepsilon_a}{\partial X}}_{\text{Symmetrien}} \\
&= \sum_i^{N_{Occ}} \underbrace{\sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_j^{N_{Occ}} 2 \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} t_{ij}^{ab}}_{D_i} \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial X} - \sum_a^{N_{Virt}} \underbrace{\sum_b^{N_{Virt}} \sum_{ij}^{N_{Occ}} 2 \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} t_{ij}^{ab}}_{D_a} \frac{\partial \varepsilon_a}{\partial X}.
\end{aligned} \tag{4.81}$$

Die MO-Vierindexgrößen sind sehr aufwändig zu berechnen und haben einen hohen Massenspeicherbedarf. Kontrahieren über k Indices bedeutet, das über alle Elemente der Indices summiert wird und diese im Ergebnis nicht mehr vorkommen. Im oberen Beispiel wird durch $\sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_j^{N_{Occ}} 2 \frac{(ia|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} t_{ij}^{ab}$ über drei Indices, a, b und j , kontrahiert. Das Ergebnis ist ein Vektor mit dem Index i . Statt also zwei mal $\mathcal{O}(N^4)$ Speicher für die beiden Vierindexgrößen, benötigt man nach der Kontraktion nur $\mathcal{O}(N)$ Speicher. Da die Größen von der Störung unabhängig sind, muss diese Vorkontraktion nur einmal für die gesamte Rechnung erfolgen, und man umgeht sowohl den hohen Speicherbedarf, als auch aufwändiges Mehrfachberechnen.

Damit ergibt sich für den MP2-Gradienten [66]:

$$\frac{\partial E_{MP2}}{\partial X} = \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} 2 \frac{\partial (ia|jb)}{\partial X} t_{ij}^{ab} - \sum_i^{N_{Occ}} D_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial X} - \sum_a^{N_{Virt}} D_a \frac{\partial \varepsilon_a}{\partial X}. \tag{4.82}$$

Bereits mit dieser Formel müssen keine abgeleiteten Störamplituden mehr berechnet werden. Dies entspricht der 2n+2-Regel für nichtvariationelle Methoden, wenn man die Störamplituden als Parameter ansieht. Des Weiteren müssen die ungestörten Vierzentren-MO-Integrale ($ia|jb$) nur einmal berechnet werden. Der aufwändigste Term aus obiger Formel ist der erste Term. Das Hauptproblem ist die Berechnung und Transformation des abgeleiteten MO-Integrals $\frac{\partial(ia|ib)}{\partial X}$ und die Kontraktion mit den Störamplituden.

4.2.5 Ausklammern der Responsematrix

Der Ansatz kann verbessert werden, indem die Responsematrix \mathbf{U}^X von den anderen Termen separiert wird. Die abgeleiteten Orbitalenergien kommen in folgenden Termen vor:

$$-\sum_i^{N_{Occ}} D_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial X} - \sum_a^{N_{Virt}} D_a \frac{\partial \varepsilon_a}{\partial X} \quad \text{mit} \quad D_p = \sum_p^{N_{All}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_j^{N_{Occ}} 2 \frac{(pa|jb)}{\Delta_{ij}^{ab}} t_{ij}^{ab}. \quad (4.83)$$

Für die abgeleiteten MO-Fock-Matrizen, die für kanonische Orbitale diagonal sind, gilt nach Gleichung (3.64):

$$\varepsilon_p^X = F_{pp}^X = \mathcal{F}_{pp}^{(X)} + \sum_k^{N_{Occ}} \sum_e^{N_{Virt}} (U_{ek}^{X*} + \sum_k^{N_{Occ}} \sum_e^{N_{Virt}} U_{ek}^X)(pp||ke) - \sum_{kl}^{N_{Occ}} S_{lk}^X(pp||lk) - S_{pp}^X \varepsilon_p \quad (4.84)$$

Daher gilt für die abgeleiteten Orbitale:

$$\begin{aligned} \varepsilon_i^X &= \mathcal{F}_{ii}^{(X)} + \sum_k^{N_{Occ}} \sum_e^{N_{Virt}} (U_{ek}^{X*} + U_{ek}^X)(ii||ke) - \sum_{kl}^{N_{Occ}} S_{lk}^X(ii||lk) - S_{ii}^X \varepsilon_i \\ \varepsilon_a^X &= \mathcal{F}_{aa}^{(X)} + \sum_k^{N_{Occ}} \sum_e^{N_{Virt}} (U_{ek}^{X*} + U_{ek}^X)(aa||ke) - \sum_{kl}^{N_{Occ}} S_{lk}^X(aa||lk) - S_{aa}^X \varepsilon_a. \end{aligned} \quad (4.85)$$

Da D_p unabhängig von der Störung ist, kann so die Responsematrix ausgeklammert werden:

$$\begin{aligned}
& - \sum_i^{N_{Occ}} D_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial X} - \sum_a^{N_{Virt}} D_a \frac{\partial \varepsilon_a}{\partial X} = \\
& - \sum_i^{N_{Occ}} D_i \left\{ F_{ii}^{(X)} + \sum_k^{N_{Occ}} \sum_e^{N_{Virt}} (U_{ek}^{X*} + U_{ek}^X)(ii||ke) - \sum_{kl}^{N_{Occ}} S_{lk}^X(ii||lk) - S_{ii}^X \varepsilon_i \right\} \\
& - \sum_a^{N_{Virt}} D_a \left\{ F_{aa}^{(X)} + \sum_k^{N_{Occ}} \sum_e^{N_{Virt}} (U_{ek}^{X*} + U_{ek}^X)(aa||ke) - \sum_{kl}^{N_{Occ}} S_{lk}^X(aa||lk) - S_{aa}^X \varepsilon_a \right\} \quad (4.86) \\
& = \underbrace{D_{ii}(ii||ke)(U_{ek}^{X*} + U_{ek}^X) + D_{aa}(aa||ke)(U_{ek}^{X*} + U_{ek}^X)}_{\rightarrow \mathcal{L}_1(U_{OV}^X)} \\
& + \underbrace{D_{ii}F_{ii}^{(X)} - D_{aa}F_{aa}^{(X)} - \sum_{kl}^{N_{Occ}} S_{lk}^X(ii||lk) - S_{ii}^X \varepsilon_i - \sum_{kl}^{N_{Occ}} S_{lk}^X(aa||lk) - S_{aa}^X \varepsilon_a}_{\rightarrow W_1^X}.
\end{aligned}$$

Damit ergibt sich folgende Formel für den Gradienten:

$$\begin{aligned}
E_{MP2}^X &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} 2 \frac{\partial (ia|jb)}{\partial X} t_{ij}^{ab} - \sum_i^{N_{Occ}} D_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial X} - \sum_a^{N_{Virt}} D_a \frac{\partial \varepsilon_a}{\partial X} \\
&= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} 2 \frac{\partial (ia|jb)}{\partial X} t_{ij}^{ab} \\
& - \sum_i^{N_{Occ}} D_i \left\{ F_{ii}^{(X)} + \sum_k^{N_{Occ}} \sum_e^{N_{Virt}} (U_{ek}^{X*} + U_{ek}^X)(ii||ke) - \sum_{kl}^{N_{Occ}} S_{lk}^X(ii||lk) - S_{ii}^X \varepsilon_i \right\} \\
& - \sum_a^{N_{Virt}} D_a \left\{ F_{aa}^{(X)} + \sum_k^{N_{Occ}} \sum_e^{N_{Virt}} (U_{ek}^{X*} + U_{ek}^X)(aa||ke) - \sum_{kl}^{N_{Occ}} S_{lk}^X(aa||lk) - S_{aa}^X \varepsilon_a \right\}. \quad (4.87)
\end{aligned}$$

Für rein reelle oder rein imaginäre Orbitale gilt:

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}_{pp}^X &= \mathcal{F}_{pp}^{(X)} + (pp||ij)S_{ji}^X + [A(U_{OV}^X)]_{pp} \\
U_{ai}^X \in \mathbb{R} &= \mathcal{F}_{pp}^{(X)} + (pp||ij)S_{ji}^X + [4(pq|ai) - (pi|aq) - (pa|i q)] U_{ai}^X \quad (4.88) \\
U_{ai}^X \in \mathbb{I} &= \mathcal{F}_{pp}^{(X)} + (pp||ij)S_{ji}^X + [(pi|aq) - (pa|i q)] U_{ai}^X.
\end{aligned}$$

Die MP2-Energie für eine reelle Störung, wie z.B. die Kernkoordinaten, lautet folglich:

$$\begin{aligned}
E_{MP2}^{R_\alpha} &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} 2 \frac{\partial (ia|jb)}{\partial X} t_{ij}^{ab} \\
&- \sum_i^{N_{Occ}} D_i \left\{ F_{ii}^{(X)} - \sum_{kl}^{N_{Occ}} S_{lk}^X (ii||lk) - S_{ii}^X \varepsilon_i \right\} \\
&- \sum_a^{N_{Virt}} D_a \left\{ F_{aa}^{(X)} - \sum_{kl}^{N_{Occ}} S_{lk}^X (aa||lk) - S_{aa}^X \varepsilon_a \right\}.
\end{aligned} \tag{4.89}$$

Im Folgenden wird der Ausdruck $\frac{\partial (ia|jb)}{\partial X}$, dessen Bildung durch die Transformation sehr aufwändig ist und für jede Störung neu durchgeführt werden muss, vereinfacht, indem auch hier die Responsematrixelemente ausgeklammert werden. Dazu geht man von dem Ausdruck für die Transformation aus:

$$(ia|jb) = \sum_{\mu\nu\kappa\lambda}^{N_{Bas}} C_{\mu i}^* C_{\nu a} C_{\kappa j}^* C_{\lambda b} (\mu\nu|\kappa\lambda), \tag{4.90}$$

und es ergibt sich für die Ableitung nach der Produktregel:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial (ia|jb)}{\partial X} &= \sum_{\mu\nu\kappa\lambda}^{N_{Bas}} \frac{\partial C_{\mu i}^*}{\partial X} C_{\nu a} C_{\kappa j}^* C_{\lambda b} (\mu\nu|\kappa\lambda) + \sum_{\mu\nu\kappa\lambda}^{N_{Bas}} C_{\mu i}^* \frac{\partial C_{\nu a}}{\partial X} C_{\kappa j}^* C_{\lambda b} (\mu\nu|\kappa\lambda) \\
&+ \sum_{\mu\nu\kappa\lambda}^{N_{Bas}} C_{\mu i}^* C_{\nu a} \frac{\partial C_{\kappa j}^*}{\partial X} C_{\lambda b} (\mu\nu|\kappa\lambda) + \sum_{\mu\nu\kappa\lambda}^{N_{Bas}} C_{\mu i}^* C_{\nu a} C_{\kappa j}^* \frac{\partial C_{\lambda b}}{\partial X} (\mu\nu|\kappa\lambda) \\
&+ \sum_{\mu\nu\kappa\lambda}^{N_{Bas}} C_{\mu i}^* C_{\nu a} C_{\kappa j}^* C_{\lambda b} \frac{\partial (\mu\nu|\kappa\lambda)}{\partial X}.
\end{aligned} \tag{4.91}$$

Setzt man die Responsematrizen ein:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(ia|jb)}{\partial X} &= \sum_{\mu\nu\kappa\lambda}^{N_{Bas}} \left(\sum_p^{N_{All}} U_{pi}^{X*} C_{\mu p}^* \right) C_{\nu a} C_{\kappa j}^* C_{\lambda b} (\mu\nu|\kappa\lambda) \\
&+ \sum_{\mu\nu\kappa\lambda}^{N_{Bas}} C_{\mu i}^* \left(\sum_p^{N_{All}} U_{pa}^{X*} C_{\nu p} \right) C_{\kappa j}^* C_{\lambda b} (\mu\nu|\kappa\lambda) \\
&+ \sum_{\mu\nu\kappa\lambda}^{N_{Bas}} C_{\mu i}^* C_{\nu a} \left(\sum_p^{N_{All}} U_{pj}^{X*} C_{\kappa p}^* \right) C_{\lambda b} (\mu\nu|\kappa\lambda) \\
&+ \sum_{\mu\nu\kappa\lambda}^{N_{Bas}} C_{\mu i}^* C_{\nu a} C_{\kappa j}^* \left(\sum_p^{N_{All}} U_{pb}^{X*} C_{\lambda p} \right) (\mu\nu|\kappa\lambda) \\
&+ \sum_{\mu\nu\kappa\lambda}^{N_{Bas}} C_{\mu i}^* C_{\nu a} C_{\kappa j}^* C_{\lambda b} \frac{\partial(\mu\nu|\kappa\lambda)}{\partial X} \\
&= \sum_p^{N_{All}} U_{pi}^{X*} (pa|jb) + U_{pj}^{X*} (ia|pb) + \sum_p^{N_{All}} U_{pa}^X (ip|jb) + U_{pb}^X (ia|jp) + (ia|jb)^{(X)}.
\end{aligned} \tag{4.92}$$

Es lässt sich hier besser vereinfachen, wenn man gleich die Kontraktion betrachtet:

$$\begin{aligned}
\sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{\partial(ia|ib)}{\partial X} t_{ij}^{ab} &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} (ia|jb)^{(X)} t_{ij}^{ab} \\
&+ \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_p^{N_{All}} U_{pi}^{X*} (pa|jb) t_{ij}^{ab} + \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_p^{N_{All}} U_{pa}^X (ip|jb) t_{ij}^{ab} \\
&+ \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_p^{N_{All}} U_{pj}^{X*} (ia|pb) t_{ij}^{ab} + \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_p^{N_{All}} U_{pb}^X (ia|jp) t_{ij}^{ab}.
\end{aligned} \tag{4.93}$$

Die Terme lassen sich durch Umbenennen zusammenfassen:

$$\begin{aligned}
&\sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_p^{N_{All}} U_{pj}^{X*} (ia|pb) t_{ij}^{ab} && \text{tauschen a,b und i,j} \\
= &\sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_p^{N_{All}} U_{pi}^{X*} (jb|pa) t_{ji}^{ba} && \text{Symmetrien} \\
= &\sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_p^{N_{All}} U_{pi}^{X*} (pa|jb) t_{ij}^{ab}.
\end{aligned} \tag{4.94}$$

Daher gilt:

$$\begin{aligned} \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{\partial (ia|ib)}{\partial X} t_{ij}^{ab} &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} (ia|jb)^{(X)} t_{ij}^{ab} \\ &+ 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_p^{N_{All}} U_{pi}^{X*} (pa|jb) t_{ij}^{ab} + 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_p^{N_{All}} U_{pa}^X (ip|jb) t_{ij}^{ab}. \end{aligned} \quad (4.95)$$

Die einzige Vier-Indexgröße, die noch von der Störung abhängt (und damit von der äußeren Schleife), ist $(ia|jb)^{(X)}$. Das ist die Schwachstelle dieses Algorithmus, da hier für jede Störung die AO-MO Transformation durchgeführt werden muss. Ein Ansatz, um das zu umgehen, ist es, die Koeffizientenmatrizen mit den Störampplituden vorzukontrahieren:

$$\sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} (ia|jb)^{(X)} t_{ij}^{ab} = \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_{\mu\nu\kappa\lambda}^{N_{Bas}} \underbrace{C_{\mu i}^* C_{\nu a} C_{\kappa j}^* C_{\lambda b}}_{T_{\mu\nu\kappa\lambda}} t_{ij}^{ab} \frac{\partial (\mu\nu|\kappa\lambda)}{\partial X}. \quad (4.96)$$

Bei kanonischen Orbitalen, aber auch bei den später besprochenen nichtkanonischen Orbitalen, sind die Diagonalblöcke (U_{ij}^X und U_{ea}^X) festgelegt und unabhängig von der Lösung der CPHF-Gleichung, welche die Nichtdiagonalblöcke ermittelt. Im Folgenden sollen die Nichtdiagonalblöcke aus dem MP2-Gradientenausdruck isoliert werden. Daher werden die Responsematrixelemente zerlegt:

$$\begin{aligned} \sum_p^{N_{All}} U_{pi}^{X*} &= \sum_m^{N_{Occ}} U_{mi}^{X*} + \sum_e^{N_{Virt}} U_{ei}^{X*} \\ \sum_p^{N_{All}} U_{pa}^X &= \sum_m^{N_{Occ}} U_{ma}^X + \sum_e^{N_{Virt}} U_{ea}^X \end{aligned} \quad (4.97)$$

und es gilt:

$$\begin{aligned} \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{\partial (ia|ib)}{\partial X} t_{ij}^{ab} &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} (ia|jb)^{(X)} t_{ij}^{ab} \\ &+ 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_e^{N_{Virt}} U_{ei}^{X*} (ea|jb) t_{ij}^{ab} + 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} U_{ma}^X (im|jb) t_{ij}^{ab} \\ &+ 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} U_{mi}^{X*} (ma|jb) t_{ij}^{ab} + 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_e^{N_{Virt}} U_{ea}^X (ie|jb) t_{ij}^{ab}. \end{aligned} \quad (4.98)$$

Die Diagonalblöcke der Responsematrix ergeben sich nach Gleichung (3.62):

$$2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} U_{mi}^{X*} (ma|jb) t_{ij}^{ab} + 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_e^{N_{Virt}} U_{ea}^X (ie|jb) t_{ij}^{ab}$$

$$U_{mi}^X = \frac{1}{(\varepsilon_{mm} - \varepsilon_{ii})} (b_{mi}^X - [A(U_{OV}^X)]_{mi}) \quad (4.99)$$

$$U_{ea}^X = \frac{1}{(\varepsilon_{ee} - \varepsilon_{aa})} (b_{ea}^X - [A(U_{OV}^X)]_{ea}) .$$

Daraus folgt:

$$2 \frac{1}{(\varepsilon_{mm} - \varepsilon_{ii})} (b_{mi}^X - [A(U_{OV}^X)]_{mi})^* (ma|jb) t_{ij}^{ab} + 2 \frac{1}{(\varepsilon_{ee} - \varepsilon_{aa})} (b_{ea}^X - [A(U_{OV}^X)]_{ea}) (ie|jb) t_{ij}^{ab}$$

$$= -2 [A(U_{OV}^X)]_{mi}^* \frac{(ma|jb)}{\varepsilon_{mm} - \varepsilon_{ii}} t_{ij}^{ab} - 2 [A(U_{OV}^X)]_{ea} \frac{(ie|jb)}{\varepsilon_{ee} - \varepsilon_{aa}} t_{ij}^{ab} + 2 \frac{b_{mi}^{X*}}{\varepsilon_{mm} - \varepsilon_{ii}} t_{ij}^{ab} + 2 \frac{b_{ea}^X}{\varepsilon_{ee} - \varepsilon_{aa}} t_{ij}^{ab} . \quad (4.100)$$

Wenn nun alle Terme, die nicht vom Ergebnis der CPHF-Gleichung abhängen zu W_2^X zusammengefasst werden:

$$W_2^X = \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} (ia|jb)^{(X)} t_{ij}^{ab} + 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} U_{mi}^{X*} (ma|jb) t_{ij}^{ab} + 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_e^{N_{Virt}} U_{ea}^X (ie|jb) t_{ij}^{ab} , \quad (4.101)$$

dann ergibt sich:

$$\sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{\partial (ia|ib)}{\partial X} t_{ij}^{ab} = W_2^X$$

$$+ 2 \underbrace{\sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_e^{N_{Virt}} U_{ei}^{X*} (ea|jb) t_{ij}^{ab} + 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} U_{ma}^X (im|jb) t_{ij}^{ab}}_{\rightarrow \mathcal{L}_2(U_{OV}^X)} . \quad (4.102)$$

Fasst man mit den Termen aus Gleichung (4.86) zusammen, dann ergibt sich für die Ableitung der MP2-Energie:

$$E^X = \underbrace{\mathcal{L}_1(U_{OV}^X) + \mathcal{L}_2(U_{OV}^X)}_{\mathcal{L}(U_{OV}^X)} + \underbrace{W_1^X + W_2^X}_{W^X} . \quad (4.103)$$

4.2.6 Handy-Schaefer-Methode

Nach den vorgestellten Herleitungen haben die MP2-Gradienten nun folgende Form: [67–70]:

$$E^X = \mathcal{L}(U_{OV}^X) + W^X . \quad (4.104)$$

Vorteil dieses Ansatzes ist die Trennung zwischen den Termen, die für jede Ableitung einzeln ohne die Responsematrizen zu berechnen sind (W^X), und den Termen, die durch die CPHF-Gleichung bestimmt werden. Diese Aufteilung ist hilfreich, da sehr viele abgeleitete Größen direkt verarbeitet werden können. Es müssen hier z.B. nicht mehr die abgeleiteten Vierzentren-Molekülorbitale aufgebaut werden, sondern die Größe $\mathcal{L}(U_{OV}^X)$ kann direkt in AO-Form berechnet werden, wie in Absatz 6.5.6 erläutert wird.

Allerdings müssen die CPHF-Gleichung für jede Komponente der Störung einzeln gelöst werden. Hier zeigt sich noch Verbesserungspotential. Es ist möglich, die Gleichungen in einer Art umzuschreiben, in der die Supermatrix A der CPHF-Gleichung nicht auf die Responsematrizen wirkt, sondern auf eine intermediäre Matrix Z, die nicht von der Störung abhängt und deshalb nur einmal bestimmt werden muss. Der entscheidende Punkt ist dabei, wie oben angedeutet, dass man den Operator, der durch die Supermatrix A beschrieben wird, nicht mehr auf U_{ov}^X anwendet, sondern auf eine Matrix, die nicht von der Störung abhängt.

Der Ausdruck:

$$\sum_a^{N_{Virt}} \sum_i^{N_{Occ}} \mathcal{L}_{ai} U_{ai}^X \quad (4.105)$$

soll durch einen Term ersetzt werden, der unabhängig von der Störung ist. Dazu wird die CPHF-Gleichung aufgelöst

$$\sum_a^{N_{Virt}} \sum_i^{N_{Occ}} \mathcal{L}_{ai} U_{ai}^X - \sum_b^{N_{Virt}} \sum_j^{N_{Occ}} A_{bjai} U_{ai}^X = b_{bj}^X \Leftrightarrow U_{ai}^X = \sum_b^{N_{Virt}} \sum_j^{N_{Occ}} A_{bjai}^{-1} b_{bj}^X \quad (4.106)$$

und der Ausdruck für die Responsematrix eingesetzt:

$$\sum_a^{N_{Virt}} \sum_i^{N_{Occ}} \mathcal{L}_{ai} U_{ai}^X = \sum_b^{N_{Virt}} \sum_j^{N_{Occ}} \underbrace{\sum_a^{N_{Virt}} \sum_i^{N_{Occ}} \mathcal{L}_{ai} A_{bjai}^{-1} b_{bj}^X}_{Z_{bj}} . \quad (4.107)$$

Das Zusammenfassen der inversen Supermatrix mit dem Lagrangian lässt sich so auffassen, dass der Operator nicht mehr nach rechts sondern nach links wirkt. Auch hier sind eigentlich nur alle abgeleiteten Terme umbenannt worden und geschickt zusammengefasst. Die Gleichung, die

dadurch entsteht, bezeichnet man auch als Z-Vektor Gleichung:

$$A_{bjai}Z_{bj} = \mathcal{L}_{ai} . \quad (4.108)$$

Diese Gleichung entspricht der Gleichung für die Lagrangemultiplikatoren (4.67) und ist wie diese von der Störung unabhängig und muss deshalb nur einmal gelöst werden. Zusätzlich lassen sich viele Terme in atomorbitalbasierter Form berechnen. Diese Methode wurde 1984 von Handy und Schaefer [71] zur effizienten Bestimmung analytischer Ableitungen von Energiefunktionalen etabliert. Ihre Wurzeln gehen auf Arbeiten von Sternheimer und Foley bzw. Dalgarno zurück [72, 73]. Zusammenfassend kann man für den Gradienten der MP2-Energie schreiben:

$$E_{MP2}^X = \sum_i^{N_{Occ}} \sum_a^{N_{Virt}} b_{ai}^X Z_{ai} + W^X . \quad (4.109)$$

4.3 Besonderheiten bei nichtkanonischen MP2 Gradienten

4.3.1 Einführung

Der kanonische Ansatz für den besetzt-besetzten Block der Responsematrix lautete nach (3.62):

$$U_{ij}^X = \frac{1}{\varepsilon_{ii} - \varepsilon_{jj}} b_{ij}^X - [A(U_{OV}^X)]_{ij} . \quad (4.110)$$

Es hat sich gezeigt, dass sich numerische Instabilitäten durch diesen Ansatz ergeben können [69, 74]. Diese Instabilitäten entstehen durch die Multiplikation mit dem Kehrwert der Orbitalenergiedifferenz. Wenn die Differenz der Orbitalenergien zu klein wird, gibt es Probleme mit dem numerischen Invertieren der Fließkommazahlen. Der besetzt-besetzte Block der Responsematrix beschreibt die Ableitungen der Rotationen innerhalb des besetzten Raumes. Die HF-Energie und die Dichtematrizen sind invariant gegenüber diesen Transformationen. Für die MP2-Energie gilt Analoges, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird. Dieser Block darf allerdings nicht mit Nullen aufgefüllt werden, da sonst die Orthonormierung der Molekülorbitale nicht sichergestellt ist. Wählt man einen nichtkanonischen Ansatz für U_{ij}^X , so zieht das nach sich, dass die Matrix der abgeleiteten Orbitalenergien keine Diagonalgestalt aufweist. Dies verkompliziert den Algorithmus zur Berechnung der MP2-Gradienten. Im Folgenden wird ein simpler Ansatz diskutiert, der diesen Nachteil enthält, aber viel einfachere und numerisch stabil zu berechnende U_{ij}^X benutzt. Außerdem werden die Grundlagen eines Ansatzes diskutiert, welcher einen Kompromiss zwischen beiden Ansätzen darstellt. Analoges gilt für den unbesetzt-unbesetzten Teil der Responsematrix.

4.3.2 Rotationsinvarianz der MP2 Energie

In Referenz [75] wird gezeigt, dass die MP2 Energie nur von der Eielektronendichtematrix abhängt, nicht von den MOs. Daher sollte diese unabhängig von der Wahl der Orbitale sein. Dabei wird ausgegangen von dem Integral (2.56), wodurch der MP2-Nenner in einen faktoriell zerlegbaren Exponentialausdruck zerlegt wird, wobei aber auch ein weiteres Integral auftaucht.

$$\begin{aligned}
E_{MP2} &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{(ia||jb)(ib|ja)}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \\
&= - \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{(ia||jb)(ib|ja)}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \\
&= - \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \int_0^\infty e^{\varepsilon_i \tau} e^{\varepsilon_j \tau} e^{-\varepsilon_a \tau} e^{-\varepsilon_b \tau} (2(ia|jb)^2 - (ia|jb)(ib|ja)) d\tau \\
&= - \int_0^\infty \sum_{\mu\nu\sigma\lambda}^{N_{Bas}} \sum_{\underline{\mu}\bar{\nu}\underline{\sigma}\bar{\lambda}}^{N_{Bas}} \underbrace{\sum_i^{N_{Occ}} C_{\mu i} e^{\varepsilon_i \tau} C_{\underline{\mu} i}}_{\underline{P}_{\underline{\mu}\underline{\mu}}(\tau)} \underbrace{\sum_a^{N_{Virt}} C_{\nu a} e^{-\varepsilon_a \tau} C_{\bar{\nu} a}}_{\bar{P}_{\bar{\nu}\bar{\nu}}(\tau)} \\
&\quad \underbrace{\sum_j^{N_{Occ}} C_{\sigma j} e^{\varepsilon_j \tau} C_{\underline{\sigma} j}}_{\underline{P}_{\underline{\sigma}\underline{\sigma}}(\tau)} \underbrace{\sum_b^{N_{Virt}} C_{\lambda b} e^{-\varepsilon_b \tau} C_{\bar{\lambda} b}}_{\bar{P}_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}}(\tau)} (\mu\nu||\sigma\lambda)(\underline{\mu}\sigma|\bar{\nu}\bar{\lambda}) d\tau \\
&= - \int_0^\infty \sum_{\mu\nu\sigma\lambda}^{N_{Bas}} \sum_{\underline{\mu}\bar{\nu}\underline{\sigma}\bar{\lambda}}^{N_{Bas}} \underline{P}_{\underline{\mu}\underline{\mu}}(\tau) \bar{P}_{\bar{\nu}\bar{\nu}}(\tau) \underline{P}_{\underline{\sigma}\underline{\sigma}}(\tau) \bar{P}_{\bar{\lambda}\bar{\lambda}}(\tau) (\mu\nu||\sigma\lambda)(\underline{\mu}\sigma|\bar{\nu}\bar{\lambda}) d\tau .
\end{aligned} \tag{4.111}$$

Es lässt sich zeigen, dass dieser Ausdruck nur von den besetzten und unbesetzten Dichten abhängt, da

$$\sum_i^{N_{Occ}} \varepsilon_i^k C_{\mu i} C_{\nu i} = ((S^{-1}F)^k P)_{\mu\nu} \tag{4.112}$$

gilt. Dies ist eine Verallgemeinerung zu der Formel, die bei den HF-Gradienten benutzt wurde, um die energiegewichtete Dichte einzuführen. Dadurch folgt, dass die MP2-Energie invariant gegenüber Rotationen innerhalb der Unterräume ist.

4.3.3 MP2-Störungstheorie mit nichtkanonischen Determinanten

Obwohl der in dieser Arbeit implementierte Algorithmus von einem kanonischen ungestörten Zustand ausgeht, ist es als Grundlage hilfreich, den MP2-Ausdruck für nichtkanonische Deter-

minanten zu betrachten.

Bei kanonischen Orbitalen ist die MO-Darstellung der Fock-Matrix eine Diagonalmatrix, auf deren Diagonale die Orbitalenergien ε_p stehen. Im nichtkanonischen Fall gibt es eine nicht diagonale ε -Matrix:

$$F_{pq} = \delta_{pq}\varepsilon_p \rightarrow F_{pq} = \varepsilon_{pq} . \quad (4.113)$$

Die ε -Matrix enthält die Lagrangemultiplikatoren aus der Variationsrechnung, die zur HF-Gleichung führte. Die Interpretation der Diagonalelemente der kanonischen HF-Orbitale als Orbitalenergien erfolgte erst im Nachhinein.

Diese Wahl hat Konsequenzen für die Matrixdarstellung des HF-Hamiltonians. Betrachtet man beispielsweise folgendes Matrixelement unter Anwendung der Slater-Condon-Regeln:

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{H}_0 | \Psi_{ij}^{ac} \rangle, \quad (4.114)$$

dann ist $\langle K | = \langle \Psi_{ij}^{ab} |$. In der Determinante $|\Psi_{ij}^{ac}\rangle$ ist nur ein Orbital enthalten, das nicht in K vorkommt. Daher folgt mit Hilfe der Slater-Condon-Regeln:

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{H}_0 | \Psi_{ij}^{ac} \rangle = \langle K | \mathcal{O}_1 | L \rangle = (b_K | o | c_L) = \varepsilon_{bc}. \quad (4.115)$$

Wenn die ε -Matrix nichtdiagonal gewählt wird, ist die Matrix des HF-Hamilton-Operators \bar{H}_{nk} nichtdiagonal und die Matrixinversion bleibt im Energieausdruck stehen:

$$E_i^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \sum_{k \neq 0} \langle \Psi_i^{(0)} | H' | n \rangle \bar{H}_{nk}^{-1} \langle k | H' | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (4.116)$$

mit:

$$\bar{H}_{nk} = \langle k | (E_i - H_0) | n \rangle = E_i \langle k | n \rangle - \langle k | H_0 | n \rangle. \quad (4.117)$$

Ansonsten können alle Annahmen aus der RSPT verwendet werden.

Diese Produkte werden für die nichtkanonischen MP2 Ableitungen benötigt.

Um die Ableitung von (4.116) zu berechnen, ist es notwendig, die Ableitung der Inversen zu bestimmen. Ein Ausdruck hierfür lässt sich aus der Definition der Inversion herleiten:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^{-1} \mathbf{A} &= \mathbf{1} \\ \frac{\partial \mathbf{A}^{-1} \mathbf{A}}{\partial x} &= \frac{\partial \mathbf{A}^{-1}}{\partial x} \mathbf{A} + \mathbf{A}^{-1} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial x} = 0 \\ \Rightarrow \frac{\partial \mathbf{A}^{-1}}{\partial x} &= -\mathbf{A}^{-1} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial x} \mathbf{A}^{-1} . \end{aligned} \quad (4.118)$$

Daher gilt für nichtkanonische Gradienten:

$$\frac{\partial E^{(2)}}{\partial x} = 2 \sum_{n,k \neq 0} \langle 0|H'|n \rangle^{(X)} (\bar{H}^{-1})_{nk} \langle k|H'|0 \rangle - \sum_{n,k,l,m \neq 0} \langle 0|H'|n \rangle (\bar{H}^{-1})_{nk} (\bar{H}^{(X)})_{kl} (\bar{H}^{-1})_{lm} \langle m|H'|0 \rangle . \quad (4.119)$$

Um diese Formel für die MP2-Gradienten zu verwenden, müssen für die Basisfunktionen die zweifach angeregten Determinanten eingesetzt werden. Dadurch ergibt sich zunächst für die einzelnen Matrixelemente eine recht komplizierte Achtfachsumme. Zum Beispiel:

$$\sum_{k \neq l} \bar{H}_{kl}^{(X)} = \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} \sum_{k>l}^{N_{Occ}} \sum_{c>d}^{N_{Virt}} \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H}^{(X)} | \Psi_{kl}^{cd} \rangle . \quad (4.120)$$

Durch die Slater-Condon-Regeln vereinfacht sich der Ausdruck erheblich. Nach den Regeln sind bei Einelektronenoperatoren alle Matrixelemente Null, bei denen sich die beiden Determinanten um mehr als ein Orbital unterscheiden. Beide Determinanten sind gleich, wenn alle vier Indices gleich sind:

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H}^X | \Psi_{ij}^{ab} \rangle . \quad (4.121)$$

Aufgrund der Forderung $a > b, i > j, c > d, k > l$ sind keine Terme wie $\langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H}^{(X)} | \Psi_{ij}^{ba} \rangle$ möglich. Für die Matrixelemente gilt:

$$\langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H}^X | \Psi_{ij}^{ab} \rangle = (E_0^{(0)})^X \langle \Psi_{ij}^{ab} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle - \langle \Psi_{ij}^{ab} | \hat{H}_0^X | \Psi_{ij}^{ab} \rangle = (\Delta_{ij}^{ab})^X . \quad (4.122)$$

Es gibt vier Möglichkeiten, bei denen sich die Determinanten um genau ein Orbital unterscheiden:

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H}^{(X)} | \Psi_{ij}^{ac} \rangle \quad \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H}^{(X)} | \Psi_{ij}^{ca} \rangle \\ & \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H}^{(X)} | \Psi_{ik}^{ab} \rangle \quad \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H}^{(X)} | \Psi_{ki}^{ab} \rangle . \end{aligned} \quad (4.123)$$

Alle anderen Terme, die nach den SC-Regeln beitragen könnten, kommen wegen $a > b \wedge i > j \wedge c > d \wedge k > l$ nicht in der Summe vor.

4.3.4 Gemischtkanonischer Ansatz

Die Orbitale müssen nur eine nichtkanonische Ableitung haben, also nichtkanonisch bei $X \neq 0$ sein, um numerische Instabilitäten der Responsematrixbildung zu verhindern. Trotzdem ist es möglich, bei $X \neq 0$ kanonische HF-Orbitale zu verwenden. Dies bezeichnet man als gemischt-

kanonischen Ansatz [69]. Dies vereinfacht den Ausdruck in (4.116), da gilt:

$$\bar{H}_{nk}^{-1} = \delta_{nk} \left(\frac{1}{\bar{H}} \right)_{nn} . \quad (4.124)$$

Dadurch ergibt sich folgender Ausdruck für die MP2-Gradienten mit gemischtkanonischen Orbitalen:

$$\frac{\partial E^{(2)}}{\partial x} = 2 \sum_{n \neq 0} \langle 0 | H' | n \rangle^{(X)} (\bar{H}^{-1})_{nn} \langle n | H' | 0 \rangle - \sum_{n,k \neq 0} \langle 0 | H' | n \rangle (\bar{H}^{-1})_{nn} (\bar{H}^{(X)})_{nk} (\bar{H}^{-1})_{kk} \langle k | H' | 0 \rangle . \quad (4.125)$$

Im Folgenden sollen die angeregten Determinanten und die Operatoren in diesen Ausdruck eingesetzt werden. Danach muss nur noch der Spin ausintegriert werden, um die restricted MP2-Gradienten mit gemischtkanonischen Orbitalen berechnen zu können.

Als erstes wird folgender Term betrachtet:

$$\langle 0 | H' | n \rangle (\bar{H}^{-1})_{nn} = \langle \Psi_0 | H - H_0 | \Psi_{ij}^{ab} \rangle - \frac{1}{\langle \Psi_{ij}^{ab} | E_0^{(0)} - H_0 | \Psi_{ij}^{ab} \rangle} \quad (4.126)$$

Mit Hilfe von (4.40) und (4.33) gilt:

$$[ia||jb] \frac{1}{\sum_i^{N_{Occ}} \varepsilon_i - \sum_i^{N_{Occ}} \varepsilon_i - \Delta_{ij}^{ab}} = \frac{[ia||jb]}{\Delta_{ij}^{ab}} = t_{ij}^{ab} . \quad (4.127)$$

Damit ergibt sich:

$$\frac{\partial E^{(2)}}{\partial x} = \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} -2t_{ij}^{ab} [ai||bj]^X + \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} \sum_{k>l}^{N_{Occ}} \sum_{c>d}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H}_0^X | \Psi_{kl}^{cd} \rangle t_{kl}^{cd} . \quad (4.128)$$

Alle Matrixelemente, bei denen nicht entweder die zwei besetzten Indices oder die zwei virtuellen Indices bei beiden Determinanten gleich sind, sind Null, da sich beide Determinanten nach SC-Regeln um höchstens ein Orbital unterscheiden dürfen.

Wenn $i = k$ und $j = l$, dann kann der Teil der Summe zerlegt werden. Um die Fälle zu

unterscheiden, ist folgendes Schema nützlich:

$$\begin{aligned}
 \binom{a > b}{c > d} &= \binom{a > b}{\parallel} + \binom{c > d}{\parallel} \\
 &+ \binom{c > d}{\parallel} + \binom{a > b}{\parallel} + \binom{a \neq c}{a \neq d} \\
 &+ \binom{c > d}{a > b} + \binom{a > b}{c > d} + \binom{b \neq c}{b \neq d} .
 \end{aligned} \tag{4.129}$$

Dasselbe Schema ergibt sich analog für die Fälle bei $a = c$ und $b = d$. Für die gesammte Summe gilt also:

$$\begin{aligned}
 \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Occ}} \sum_{k>l}^{N_{Occ}} \sum_{c>d}^{N_{Occ}} &= \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Occ}} + \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \left(\sum_{\substack{a>b \\ b>d}}^{N_{Occ}} + \sum_{\substack{a>b \\ a>d}}^{N_{Occ}} + \sum_{\substack{a>b \\ c>a}}^{N_{Occ}} + \sum_{\substack{c \neq a \neq d \\ c \neq b \neq d}}^{N_{Occ}} \right) \\
 &+ \sum_{a>b}^{N_{Occ}} \left(\sum_{\substack{i>j \\ j>l}}^{N_{Occ}} + \sum_{\substack{i>j \\ i<k}}^{N_{Occ}} + \sum_{\substack{i>j \\ k>l}}^{N_{Occ}} + \sum_{\substack{k \neq i \neq l \\ k \neq j \neq l}}^{N_{Occ}} \right) .
 \end{aligned} \tag{4.130}$$

Der nächste Schritt besteht darin, die Matrixelemente $\langle \Psi_{ij}^{ab} | H_0^X | \Psi_{kl}^{cd} \rangle$ mit Hilfe der Slater-Condon-Regeln zu bestimmen. Dazu sind drei Fälle zu diskutieren: Wenn beide Determinanten gleich sind, ergeben sich folgende Terme:

$$\sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H}_0^X | \Psi_{ij}^{ab} \rangle t_{ij}^{ab} = \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} (\Delta_{ij}^{ab})^X t_{ij}^{ab} . \tag{4.131}$$

Die Terme, bei denen sich die Determinanten nur um ein besetztes Orbital unterscheiden und alle anderen Indices gleich sind:

$$\begin{aligned}
& \sum_{l<i}^{N_{Occ}} t_{ij}^{ab} \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H}_0^X | \Psi_{il}^{ab} \rangle t_{il}^{ab} + \sum_{j<l}^{N_{Occ}} t_{ij}^{ab} \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H}_0^X | \Psi_{jl}^{ab} \rangle t_{jl}^{ab} + \\
& \sum_{k<i}^{N_{Occ}} t_{ij}^{ab} \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H}_0^X | \Psi_{ki}^{ab} \rangle t_{ki}^{ab} + \sum_{k<j}^{N_{Occ}} t_{ij}^{ab} \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H}_0^X | \Psi_{kj}^{ab} \rangle t_{kj}^{ab} \\
& = \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{l<i}^{N_{Occ}} t_{ij}^{ab} \varepsilon_{jl}^X t_{il}^{ab} + \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{j<l}^{N_{Occ}} t_{ij}^{ab} \varepsilon_{il}^X t_{jl}^{ab} + \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{k<i}^{N_{Occ}} t_{ij}^{ab} \varepsilon_{jk}^X t_{ki}^{ab} + \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{k<j}^{N_{Occ}} t_{ij}^{ab} \varepsilon_{ik}^X t_{kj}^{ab} \\
& = \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{m \neq i}^{N_{Occ}} t_{ij}^{ab} \varepsilon_{jm}^X t_{im}^{ab} + \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{m \neq j}^{N_{Occ}} t_{ij}^{ab} \varepsilon_{im}^X t_{jm}^{ab} .
\end{aligned} \tag{4.132}$$

In gleicher Weise gilt für die Terme mit einem virtuellen Index:

$$\begin{aligned}
& \sum_{d<a}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H}_0^X | \Psi_{ij}^{ad} \rangle t_{ij}^{ad} + \sum_{b<d}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H}_0^X | \Psi_{ij}^{bd} \rangle t_{ij}^{bd} + \\
& \sum_{c<a}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H}_0^X | \Psi_{ij}^{ca} \rangle t_{ij}^{ca} + \sum_{c<b}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H}_0^X | \Psi_{ij}^{cb} \rangle t_{ij}^{cb} \\
& = \sum_{a>b}^{N_{Virt}} \sum_{e \neq a}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} \varepsilon_{ae}^X t_{ij}^{eb} + \sum_{a>b}^{N_{Virt}} \sum_{e \neq b}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} \varepsilon_{be}^X t_{ij}^{ae} .
\end{aligned} \tag{4.133}$$

Damit gilt insgesamt:

$$\begin{aligned}
& \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} \sum_{k>l}^{N_{Occ}} \sum_{c>d}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H}_0^X | \Psi_{kl}^{cd} \rangle t_{kl}^{cd} = \\
& \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} (\Delta_{ij}^{ab})^X t_{ij}^{ab} + \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{m \neq j}^{N_{Occ}} t_{ij}^{ab} \varepsilon_{im}^X t_{jm}^{ab} + \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{m \neq i}^{N_{Occ}} t_{ij}^{ab} \varepsilon_{jm}^X t_{im}^{ab} \\
& \sum_{a>b}^{N_{Virt}} \sum_{e \neq a}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} \varepsilon_{ae}^X t_{ij}^{eb} + \sum_{a>b}^{N_{Virt}} \sum_{e \neq b}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} \varepsilon_{be}^X t_{ij}^{ae} .
\end{aligned} \tag{4.134}$$

Nun muss der Spin ausintegriert werden:

$$\sum_{a>b}^{N_{virt}} \sum_{e \neq b}^{N_{virt}} t_{ij}^{ab} \varepsilon_{be}^X t_{ij}^{ae} = \frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} ([ia|jb] - [ib|ja]) \varepsilon_{be}^X ([ia|je] - [ie|ja]) \frac{1}{\Delta_{ij}^{ae}} =$$

$$\frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} ([ia|jb][ia|je] \varepsilon_{be}^X - [ia|jb][ie|ja] \varepsilon_{be}^X - [ia|jb][ie|ja] \varepsilon_{be}^X + [ib|ja][ie|ja] \varepsilon_{be}^X) \frac{1}{\Delta_{ij}^{ae}}$$
(4.135)

$$\left[\begin{array}{c|c} \underbrace{ia} & \underbrace{jb} \\ \hline [s(i)|s(a)] & [s(j)|s(b)] \end{array} \right] \underbrace{\varepsilon_{be}^X}_{[s(b)|s(e)]} \left[\begin{array}{c|c} \underbrace{ia} & \underbrace{je} \\ \hline [s(i)|s(a)] & [s(j)|s(e)] \end{array} \right] \quad s(i) = s(a) \quad s(j) = s(b) = s(e)$$

$$\left[\begin{array}{c|c} \underbrace{ia} & \underbrace{jb} \\ \hline [s(i)|s(a)] & [s(j)|s(b)] \end{array} \right] \underbrace{\varepsilon_{be}^X}_{[s(b)|s(e)]} \left[\begin{array}{c|c} \underbrace{ie} & \underbrace{ja} \\ \hline [s(i)|s(e)] & [s(j)|s(a)] \end{array} \right] \quad s(j) = s(b) = s(e) = s(i) = s(a)$$

$$\left[\begin{array}{c|c} \underbrace{ib} & \underbrace{ja} \\ \hline [s(i)|s(b)] & [s(j)|s(a)] \end{array} \right] \underbrace{\varepsilon_{be}^X}_{[s(b)|s(e)]} \left[\begin{array}{c|c} \underbrace{ie} & \underbrace{ja} \\ \hline [s(i)|s(e)] & [s(j)|s(a)] \end{array} \right] \quad s(i) = s(b) = s(e) \quad s(j) = s(a) .$$

(4.136)

Wenn $s(j) = s(b) = s(e) = s(i) = s(a)$, so sind nur zwei Spinkombinationen möglich, bei $s(i) = s(a) \quad s(j) = s(b) = s(e)$ tragen vier Kombinationen bei. Daher ergibt sich:

$$\sum_{a>b}^{N_{virt}} \sum_{e \neq b}^{N_{virt}} \frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} ([ia|jb][ia|je] \varepsilon_{be}^X - [ia|jb][ie|ja] \varepsilon_{be}^X - [ia|jb][ie|ja] \varepsilon_{be}^X + [ib|ja][ie|ja] \varepsilon_{be}^X) \frac{1}{\Delta_{ij}^{ae}}$$

$$= \sum_{a>b}^{N_{virt}} \sum_{e \neq b}^{N_{virt}} \frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} (4(ia|jb)(ia|je) \varepsilon_{be}^X - 2(ia|jb)(ie|ja) \varepsilon_{be}^X$$

$$- 2(ia|jb)(ie|ja) \varepsilon_{be}^X + 4(ib|ja)(ie|ja) \varepsilon_{be}^X) \frac{1}{\Delta_{ij}^{ae}}$$

$$= \sum_{a>b}^{N_{virt}} \sum_{e \neq b}^{N_{virt}} 2 t_{ij}^{ab} \varepsilon_{be}^X t_{ij}^{ae} .$$
(4.137)

Für die anderen Terme gilt das ganz analog. Insgesamt gilt für den restricted Fall:

$$\begin{aligned}
& \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{a>b}^{N_{Virt}} \sum_{k>l}^{N_{Occ}} \sum_{c>d}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} \langle \Psi_{ij}^{ab} | \bar{H}_0^X | \Psi_{kl}^{cd} \rangle t_{kl}^{cd} = \\
& 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} (\Delta_{ij}^{ab})^X t_{ij}^{ab} + 2 \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{m \neq j}^{N_{Occ}} t_{ij}^{ab} \varepsilon_{im}^X t_{jm}^{ab} + 2 \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{m \neq i}^{N_{Occ}} t_{ij}^{ab} \varepsilon_{jm}^X t_{im}^{ab} \\
& + 2 \sum_{a>b}^{N_{Virt}} \sum_{e \neq a}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} \varepsilon_{ae}^X t_{ij}^{eb} + 2 \sum_{a>b}^{N_{Virt}} \sum_{e \neq b}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} \varepsilon_{be}^X t_{ij}^{ae} .
\end{aligned} \tag{4.138}$$

Insgesamt ergibt sich für den Energiegradienten also:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E^{(2)}}{\partial x} &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{\partial (ia|ib)}{\partial X} t_{ij}^{ab} + 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} (\Delta_{ij}^{ab})^X t_{ij}^{ab} \\
& + 2 \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{m \neq j}^{N_{Occ}} t_{ij}^{ab} \varepsilon_{im}^X t_{jm}^{ab} + 2 \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{m \neq i}^{N_{Occ}} t_{ij}^{ab} \varepsilon_{jm}^X t_{im}^{ab} \\
& + 2 \sum_{a>b}^{N_{Virt}} \sum_{e \neq a}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} \varepsilon_{ae}^X t_{ij}^{eb} + 2 \sum_{a>b}^{N_{Virt}} \sum_{e \neq b}^{N_{Virt}} t_{ij}^{ab} \varepsilon_{be}^X t_{ij}^{ae} .
\end{aligned} \tag{4.139}$$

Im Folgenden soll der Gradient der MP2-Energie mit gemischtkanonischen Orbitalen nach Gl. (3.79) hergeleitet werden. Dazu wird zunächst der erste Term des Gradienten betrachtet:

$$\begin{aligned}
\sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{\partial (ia|ib)}{\partial X} t_{ij}^{ab} &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} (ia|jb)^{(X)} t_{ij}^{ab} + 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} \underbrace{U_{mi}^{X*}}_{-\frac{1}{2} S_{mi}^{X*}} (ma|jb) t_{ij}^{ab} \\
& + 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_e^{N_{Virt}} U_{ei}^{X*} (ea|jb) t_{ij}^{ab} \\
& + 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} U_{ma}^X (im|jb) t_{ij}^{ab} + 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_e^{N_{Virt}} \underbrace{U_{ea}^X}_{-\frac{1}{2} S_{ea}^X} (ie|jb) t_{ij}^{ab} .
\end{aligned} \tag{4.140}$$

Die Terme mit den Nichtdiagonalblöcken werden analog zum kanonischen Ansatz zusammengefasst:

$$\begin{aligned}
& 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_e U_{ei}^{X*} (ea|jb) t_{ij}^{ab} + 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_m U_{ma}^X (im|jb) t_{ij}^{ab} \\
& = 2 \sum_{abkj} \sum_f U_{fk}^{X*} (fa|jb) t_{kj}^{ab} - 2 \sum_{fbij} \sum_k U_{fk}^X (ik|jb) t_{ij}^{fb} - 2 \sum_{fbij} \sum_k S_{fk}^X (ik|jb) t_{ij}^{fb} .
\end{aligned} \tag{4.141}$$

Es ergibt sich damit insgesamt für den ersten Term:

$$\begin{aligned}
\sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{\partial (ia|ib)}{\partial X} t_{ij}^{ab} & = 2 \sum_{abkj} \sum_f U_{fk}^{X*} (fa|jb) t_{kj}^{ab} - 2 \sum_{fbij} \sum_k U_{fk}^X (ik|jb) t_{ij}^{fb} \\
& \quad 2 \sum_{fbij} \sum_k S_{fk}^X (ik|jb) t_{ij}^{fb} \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} (ia|jb)^{(X)} t_{ij}^{ab} - \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_m S_{mi}^{X*} (ma|jb) t_{ij}^{ab} \\
& \quad - \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_e S_{ea}^X (ie|jb) t_{ij}^{ab} .
\end{aligned} \tag{4.142}$$

Für den Energiegradienten gilt:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E^{(2)}}{\partial X} & = 2 \sum_{abkj} \sum_f U_{fk}^{X*} (fa|jb) t_{kj}^{ab} - 2 \sum_{fbij} \sum_k U_{fk}^X (ik|jb) t_{ij}^{fb} - 2 \sum_{fbij} \sum_k S_{fk}^X (ik|jb) t_{ij}^{fb} \\
& \quad - \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_m S_{mi}^{X*} (ma|jb) t_{ij}^{ab} - \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_e S_{ea}^X (ie|jb) t_{ij}^{ab} \\
& \quad + \sum_{a>b}^{N_{Virt}} \sum_{i>j}^{N_{Occ}} \sum_{e>b}^{N_{Virt}} \frac{(ia||jb)}{D_{ij}^{ab}} \varepsilon_{ae}^X t_{ij}^{eb} + \sum_{e<a}^{N_{Virt}} \frac{(ia||jb)}{D_{ij}^{ab}} \varepsilon_{be}^X t_{ij}^{ae} \\
& \quad + \sum_{i>m}^{N_{Occ}} \frac{(ia||jb)}{D_{ij}^{ab}} \varepsilon_{im}^X t_{mj}^{ab} + \sum_{m<j}^{N_{Occ}} \frac{(ia||jb)}{D_{ij}^{ab}} \varepsilon_{jm}^X t_{im}^{ab} .
\end{aligned} \tag{4.143}$$

Hier ergeben sich Vereinfachungen, wenn von rein reellen oder imaginären Ableitungen ausgegangen werden kann. Für die Ableitungen der Orbitalenergien gilt nach Gl. (3.64):

$$\varepsilon_{pq}^X = U_{pq}^X(\varepsilon_{qq} - \varepsilon_{pp}) - S_{pq}^X \varepsilon_{qq} + \mathcal{F}_{pq}^{(X)} + (pq||ij)S_{ji}^X + [A(U_{OV}^X)]_{pq}$$

$$U_{ai}^X \in \mathbb{R} : [A(U_{OV}^X)]_{pq} = [4(pq|ai) - (pi|aq) - (pa|i q)] U_{ai}^X \quad (4.144)$$

$$U_{ai}^X \in \mathbb{I} : [A(U_{OV}^X)]_{pq} = [(pi|aq) - (pa|i q)] U_{ai}^X .$$

4.3.5 Störampplituden

Im Folgenden wird ein Ausdruck für die Ableitung der Störampplituden für nichtkanonische Orbitale hergeleitet. Dabei lassen sich die zusätzlichen ε^X -Terme in den Ausdruck für die abgeleiteten Störampplituden einbringen. Die RSPT-Energie zweiter Ordnung lautet:

$$E^{(2)} = \sum_n \langle 0|V|n \rangle \underbrace{\sum_k (E_0 - H_0)_{nk}^{-1} \langle k|V|0 \rangle}_{T_n} . \quad (4.145)$$

Für kanonische Orbitale gilt:

$$\underbrace{\sum_k (E_0 - H_0)_{nk}^{-1} \langle k|V|0 \rangle}_{T_n} \longleftrightarrow t_{ij}^{ab}(X=0) = \frac{(ai||bj)}{\varepsilon_{ii} + \varepsilon_{jj} - \varepsilon_{aa} - \varepsilon_{bb}} . \quad (4.146)$$

Leitet man Gleichung (4.145) ab:

$$\frac{\partial E^{(2)}}{\partial X} = \sum_n \langle 0|V|n \rangle^X T_n + \langle 0|V|n \rangle T_n^X \quad (4.147)$$

und vergleicht mit der Ableitung des nichtkanonischen Ausdrucks:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E^{(2)}}{\partial X} = & - \sum_{nk} \langle 0|V|n \rangle^{(X)} (\bar{H}^{-1})_{nk} \langle k|V|0 \rangle \\ & - \sum_n \langle 0|V|n \rangle \underbrace{\sum_k (\bar{H}^{-1})_{nk} \langle k|V|0 \rangle^{(X)} + (\bar{H}^{-1})_{nn} (\bar{H}^{(X)})_{nk} (\bar{H}^{-1})_{kk} \langle k|V|0 \rangle}_{\frac{\partial T_n}{\partial X}} . \end{aligned} \quad (4.148)$$

Durch Termvergleich mit (4.139) ergibt sich für die abgeleiteten Clusteramplituden:

$$\frac{\partial t_{ij}^{ab}}{\partial X} = \frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} \left(\sum_{e>b}^{N_{Virt}} \varepsilon_{ae}^X t_{ij}^{eb} + \sum_{e<a}^{N_{Virt}} \varepsilon_{be}^X t_{ij}^{ae} + \sum_{i>m}^{N_{Occ}} \varepsilon_{im}^X t_{mj}^{ab} + \sum_{m<j}^{N_{Occ}} \varepsilon_{jm}^X t_{im}^{ab} - \frac{\partial(ai|bj)}{\partial X} \right). \quad (4.149)$$

Die zusätzlichen Terme für den nichtkanonischen Ansatz sind also in den gestörten Clusteramplituden enthalten.

5 Berechnung der MP2-Korrektur der kernmagnetischen Verschiebungen

5.1 Herleitung der MP2-Gradienten nach dem kernmagnetischen Moment

In diesem Abschnitt werden die Gradienten der MP2-Energie, die im letzten Kapitel für reelle Störungen formuliert wurden, für die kernmagnetischen Momente $m_{I\beta}$ neu formuliert. Hierbei ist insbesondere zu beachten, dass die Ableitungen der Atomorbitale Null sind. Deshalb sind Integrale wie $\mathcal{S}_{pq}^{m_{I\beta}}$, bei denen der Operator nicht vom Magnetfeld abhängt, Null. Für $m_{I\beta}$ soll der gemischtkanonische Ansatz (3.79) verwendet werden und es gilt:

$$U_{ab}^{m_{I\beta}} = \mathcal{S}_{ab}^{m_{I\beta}} = 0 \quad \text{und} \quad U_{ij}^{m_{I\beta}} = \mathcal{S}_{ij}^{m_{I\beta}} = 0. \quad (5.1)$$

Deshalb gilt für die :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{jm}^{m_{I\beta}} &= \mathcal{H}_{jm}^{(m_{I\beta})} + \sum_a^{N_{Virt}} \sum_i^{N_{Occ}} U_{ia}^{m_{I\beta}} \left((ji|am) - (ja|im) \right) \\ \varepsilon_{be}^{m_{I\beta}} &= \mathcal{H}_{be}^{(m_{I\beta})} + \sum_a^{N_{Virt}} \sum_i^{N_{Occ}} U_{ia}^{m_{I\beta}} \left((bi|ea) - (ba|ei) \right). \end{aligned} \quad (5.2)$$

Wenn die Terme mit abgeleiteten Atomorbitalen entfallen, dann gilt für den gemischtkanonischen Gradienten der MP2-Energie:

$$\begin{aligned}
E_{MP2}^{m_{I\beta}} &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_{e \neq a}^{N_{Virt}} \underbrace{t_{ij}^{ba} t_{ij}^{ea}}_{D_{eb}} \varepsilon_{be}^{m_{I\beta}} + \sum_{j \neq m}^{N_{Occ}} \underbrace{t_{ji}^{ab} t_{mi}^{ab}}_{D_{mj}} \varepsilon_{jm}^{m_{I\beta}} - 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} (ai|bj)^{(m_{I\beta})} t_{ij}^{ab} \\
&= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_{e \neq a}^{N_{Virt}} D_{eb} \left(\mathcal{H}_{be}^{(m_{I\beta})} + \sum_{ai} U_{ia}^{m_{I\beta}} \left((bi|ea) - (ba|ei) \right) \right) \\
&\quad + \sum_{j \neq m}^{N_{Occ}} D_{mj} \left(\mathcal{H}_{jm}^{(m_{I\beta})} + \sum_{ai} U_{ia}^{m_{I\beta}} \left((ji|am) - (ja|im) \right) \right) - 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} (ai|bj)^{(m_{I\beta})} t_{ij}^{ab} \\
&= D_{eb} \mathcal{H}_{be}^{(m_{I\beta})} + D_{mj} \mathcal{H}_{jm}^{(m_{I\beta})} - 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} (ai|bj)^{(m_{I\beta})} t_{ij}^{ab} \\
&\quad + \sum_a^{N_{Virt}} \sum_i^{N_{Occ}} U_{ia}^{m_{I\beta}} \left(D_{eb} \left((bi|ea) - (ba|ei) \right) + D_{mj} \left((ji|am) - (ja|im) \right) \right). \tag{5.3}
\end{aligned}$$

Der letzte Summand ergibt sich ähnlich wie in Gl. (4.140) nur, dass die Diagonalblöcke der Responsematrix wegfallen:

$$\begin{aligned}
\sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \frac{\partial (ia|ib)}{\partial X} t_{ij}^{ab} &= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} (ia|jb)^{(m_{I\beta})} t_{ij}^{ab} \\
&\quad + 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} \underbrace{U_{mi}^{m_{I\beta}}}_{=0}^* (ma|jb) t_{ij}^{ab} + 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_e^{N_{Virt}} U_{ei}^{m_{I\beta}}{}^* (ea|jb) t_{ij}^{ab} \\
&\quad + 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} U_{ma}^{m_{I\beta}} (im|jb) t_{ij}^{ab} + 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_e^{N_{Virt}} \underbrace{U_{ea}^{m_{I\beta}}}_{=0} (ie|jb) t_{ij}^{ab} \\
&= 2 \underbrace{\sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_e^{N_{Virt}} U_{ei}^{m_{I\beta}}{}^* (ea|jb) t_{ij}^{ab}}_{e \leftrightarrow a} + 2 \underbrace{\sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} U_{ma}^{m_{I\beta}} (im|jb) t_{ij}^{ab}}_{m \leftrightarrow i} \\
&= 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_e^{N_{Virt}} U_{ai}^{m_{I\beta}}{}^* (ae|jb) t_{ij}^{eb} + 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} U_{ia}^{m_{I\beta}} (mi|jb) t_{mj}^{ab} \\
&= -2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_e^{N_{Virt}} U_{ia}^{m_{I\beta}} (ae|jb) t_{ij}^{eb} + 2 \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} U_{ia}^{m_{I\beta}} (mi|jb) t_{mj}^{ab} \\
&= \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} U_{ia}^{m_{I\beta}} \left(\sum_e^{N_{Virt}} -2 (ae|jb) t_{ij}^{eb} + 2 \sum_m^{N_{Occ}} (mi|jb) t_{mj}^{ab} \right). \tag{5.4}
\end{aligned}$$

Dies kann durch Zusammenfassen weiter vereinfacht werden:

$$\begin{aligned}
 E_{MP2}^{m_{I\beta}} &= D_{eb} \mathcal{H}_{be}^{(m_{I\beta})} + D_{mj} \mathcal{H}_{jm}^{(m_{I\beta})} + \sum_a^{N_{Virt}} \sum_i^{N_{Occ}} U_{ia}^{m_{I\beta}} X_{ai} \\
 X_{ai} &= D_{eb} ((bi|ea) - (ba|ei)) + D_{mj} ((ji|am) - (ja|im)) \\
 &\quad + \sum_b^{N_{Virt}} \sum_j^{N_{Occ}} \left(\sum_e^{N_{Virt}} -2(ae|jb)t_{ij}^{eb} + 2 \sum_m^{N_{Occ}} (mi|jb)t_{mj}^{ab} \right).
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

Wenn man als Z-Vektorgleichung ansetzt:

$$\sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} D_{em}^{MP2} \underbrace{\left(4(em|ia) - (ea|im) - (ma|ie) + \delta_{im} \delta_{ae} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) \right)}_{A_{emia}} = -2X_{ai} \tag{5.6}$$

ergibt das insgesamt:

$$E_{MP2}^{m_{I\beta}} = \sum_{eb}^{N_{Virt}} D_{eb} \mathcal{H}_{be}^{(m_{I\beta})} + \sum_{mj}^{N_{Occ}} D_{mj} \mathcal{H}_{jm}^{(m_{I\beta})} + \sum_i^{N_{Occ}} \sum_a^{N_{Virt}} Z_{ai} h_{ai}^{m_{I\beta}}. \tag{5.7}$$

Die Terme D_{eb} , D_{mj} und Z_{ai} werden zur MP2-MO-Dichtematrix zusammengefasst:

$$D_{pq} = \left(\begin{array}{c|c} D_{mj} & -Z_{ai} \\ \hline Z_{ia} & D_{eb} \end{array} \right). \tag{5.8}$$

Damit ergibt sich für die Ableitung nach dem kernmagnetischen Moment:

$$E_{MP2}^{m_{I\beta}} = \sum_{pq}^{N_{All}} \mathcal{H}_{pq}^{m_{I\beta}} = \sum_{pq}^{N_{All}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p} D_{pq} C_{\nu q}^* h_{\mu\nu}^{m_{I\beta}}. \tag{5.9}$$

Die Definition der MP2-AO-Dichtematrix:

$$D_{\nu\mu}^{MP2} = \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p} D_{pq} C_{\nu q}^* \tag{5.10}$$

ermöglicht folgende Formel für die Ableitung nach m_{I_β} :

$$E_{MP2}^{m_{I_\beta}} = \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} D_{\nu\mu}^{MP2} \frac{\partial h_{\nu\mu}}{\partial x}. \quad (5.11)$$

Dies ist die gleiche Form wie bei der Ableitung der SCF Energie nach m_{I_β} , nur dass die MP2-AO-Dichtematrix statt der Einteilchen-Dichtematrix vorkommt. Die Berechnung von $D_{\nu\mu}^{MP2}$ durch die Z-Vektorgleichung ist zwar recht aufwändig, muss aber nicht für jedes kernmagnetische Moment, sondern nur einmal durchgeführt werden.

5.2 Ableitung nach dem Magnetfeld

Nachdem nun ein kompakter Ausdruck für die Ableitung der MP2-Energie nach den kernmagnetischen Momenten vorliegt, können die kernmagnetischen Abschirmungstensoren berechnet werden, indem die Gleichung noch einmal für jede Komponente des Magnetfeldes abgeleitet wird. Für die Effizienz des obigen Algorithmus ist wesentlich, dass mithilfe der Handy-Schaefer-Methode die Z-Vektorgleichung eingeführt wurde. Da der Z-Vektor nicht von der Störung abhängt, muss nur eine Z-Vektorgleichung gelöst werden. Da jeder Kern ein - vektorielles - magnetisches Moment besitzt, wären das sonst drei mal Atomzahl Lagrangians. Da der Z-Vektor mit dem occ-virt Teil der Responsedichte identifiziert werden konnte, wurden die Gleichungen noch etwas kompakter. Der Gradient nach den kernmagnetischen Momenten (5.11) wird nach dem Magnetfeld abgeleitet, um die Abschirmungstensoren zu ergeben:

$$\sigma_{\alpha}^{I_\beta} = \frac{d}{dB_\alpha} \left(\sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} D_{\nu\mu}^{MP2} \frac{\partial h_{\nu\mu}}{\partial m_{I_\beta}} \right) = \sum_{\mu\nu} D_{\nu\mu}^{MP2} \frac{\partial^2 h_{\nu\mu}}{\partial B_\alpha \partial m_{I_\beta}} + \sum_{\mu\nu} \frac{\partial D_{\nu\mu}^{MP2}}{\partial B_\alpha} \frac{\partial h_{\nu\mu}}{\partial m_{I_\beta}}. \quad (5.12)$$

Dabei taucht die Ableitung der MP2-AO-Dichtematrix auf:

$$\begin{aligned} \frac{\partial D_{\mu\nu}^{MP2}}{\partial B_\alpha} &= \frac{d}{dB_\alpha} \left(\sum_{pq}^{N_{All}} C_{\mu p}^* D_{pq}^{MP2} C_{\nu q} \right) \\ &= \sum_{pq}^{N_{All}} C_{\mu p}^* \frac{\partial D_{pq}^{MP2}}{\partial B_\alpha} C_{\nu q} + \sum_{pq}^{N_{All}} \frac{\partial C_{\mu p}^*}{\partial B_\alpha} D_{pq}^{MP2} C_{\nu q} \sum_{pq}^{N_{All}} + C_{\mu p}^* D_{pq}^{MP2} \frac{\partial C_{\nu q}}{\partial B_\alpha}. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Für die Ableitung der Diagonalblöcke der MO-Form nach dem Magnetfeld gilt:

$$\begin{aligned}\frac{\partial D_{ij}^{MP2}}{\partial B_\alpha} &= -2 \sum_m^{N_{Occ}} \sum_{ef}^{N_{Virt}} \frac{\partial}{\partial B_\alpha} \left(t_{im}^{ef} t_{ef}^{jm} \right) = -2 \sum_m^{N_{Occ}} \sum_{ef}^{N_{Virt}} \left(\frac{\partial}{\partial B_\alpha} (t_{im}^{ef}) t_{ef}^{jm} + t_{im}^{ef} \frac{\partial}{\partial B_\alpha} (t_{ef}^{jm}) \right) \\ \frac{\partial D_{ab}^{MP2}}{\partial B_\alpha} &= 2 \sum_{mn}^{N_{Occ}} \sum_e^{N_{Virt}} \frac{\partial}{\partial B_\alpha} \left(t_{mn}^{ae} t_{mn}^{be} \right) = 2 \sum_{mn}^{N_{Occ}} \sum_e^{N_{Virt}} \left(\frac{\partial}{\partial B_\alpha} (t_{mn}^{ae}) t_{mn}^{be} + t_{mn}^{ae} \frac{\partial}{\partial B_\alpha} (t_{mn}^{be}) \right).\end{aligned}\quad (5.14)$$

Die Ableitung der Z-Vektorgleichung berechnet sich nach:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial B_\alpha} \left(\sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} D_{em}^{MP2} \underbrace{\left(4(em|ia) - (ea|im) - (ma|ie) + \delta_{im} \delta_{ae} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) \right)}_{A_{emia}} \right) &= -2 \frac{\partial}{\partial B_\alpha} X_{ai} \\ \sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} \frac{\partial D_{em}^{MP2}}{\partial B_\alpha} A_{emia} + D_{em}^{MP2} \frac{\partial A_{emia}}{\partial B_\alpha} &= -2 \frac{\partial}{\partial B_\alpha} X_{ai}.\end{aligned}\quad (5.15)$$

Für die Diagonalblöcke benötigt man zunächst die Ableitungen der Störampplituden. Bei diesen ist zu beachten, dass aufgrund des nichtkanonischen Ansatzes die Nichtdiagonalelemente der Orbitalenergien hinzukommen. Wie in Kapitel 4.3.5 dargestellt, ist dabei der entscheidende Punkt, dass eine Matrix von Funktionen abgeleitet wird, die an der betrachteten Stelle ($B=0$) diagonal ist, aber auch nur an dieser Stelle. Dadurch kommt es hier zu einem komplizierteren Ansatz, als das Ableiten der einzelnen Terme der (kanonischen) Störampplituden ergeben würde:

$$\frac{\partial t_{ij}^{ab}}{\partial X} = \frac{1}{\Delta_{ij}^{ab}} \left(\sum_{e>b}^{N_{Virt}} f_{ae}^X t_{ij}^{eb} + \sum_{e<a}^{N_{Virt}} f_{be}^X t_{ij}^{ae} + \sum_{i>m}^{N_{Occ}} f_{im}^X t_{mj}^{ab} + \sum_{m<j}^{N_{Occ}} f_{jm}^X t_{im}^{ab} - \frac{\partial(a_i|b_j)}{\partial X} \right). \quad (5.16)$$

Die einzelnen Terme der abgeleiteten Z-Vektor Gleichung ergeben:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial X_{ai}}{\partial B_\alpha} &= \frac{\partial}{\partial B_\alpha} \left(\sum_m^{N_{occ}} \sum_{ef}^{N_{virt}} (ea|fm) t_{im}^{ef} - \sum_{mne} (im|en) t_{mn}^{ae} \right. \\
&\quad \left. + \sum_{mn}^{N_{occ}} D_{mn}^{MP2} (mn||ia) + \sum_{ef} D_{ef}^{MP2} (ef||ia) \right) \\
&= \sum_m^{N_{occ}} \sum_{ef}^{N_{virt}} \left(\frac{\partial (ea|fm)}{\partial B_\alpha} t_{im}^{ef} + (ea|fm) \frac{\partial t_{im}^{ef}}{\partial B_\alpha} \right) \\
&\quad - \sum_{mn}^{N_{occ}} \sum_e^{N_{virt}} \left(\frac{\partial (im|en)}{\partial B_\alpha} t_{mn}^{ae} + (im|en) \frac{\partial t_{mn}^{ae}}{\partial B_\alpha} \right) \\
&\quad + \sum_{mn}^{N_{occ}} \frac{\partial D_{mn}^{MP2}}{\partial B_\alpha} (mn||ia) + D_{mn}^{MP2} \frac{\partial (mn||ia)}{\partial B_\alpha} \\
&\quad + \sum_{ef}^{N_{virt}} \frac{\partial D_{ef}^{MP2}}{\partial B_\alpha} (ef||ia) + D_{ef}^{MP2} \frac{\partial (ef||ia)}{\partial B_\alpha} .
\end{aligned} \tag{5.17}$$

Alle diese Terme hängen nur von Größen ab, die man nach Kenntnis der abgeleiteten, transformierten Integrale berechnen kann:

$$\begin{aligned}
&\sum_e^{N_{virt}} \sum_m^{N_{occ}} \frac{\partial D_{em}^{MP2}}{\partial B_\alpha} A_{emia} \\
&= -2 \frac{\partial X_{ai}}{\partial B_\alpha} - D_{em}^{MP2} \frac{\partial}{\partial B_\alpha} A_{emia} \\
&= -2 \frac{\partial X_{ai}}{\partial B_\alpha} - \sum_e^{N_{virt}} \sum_m^{N_{occ}} D_{em}^{MP2} \frac{\partial}{\partial B_\alpha} \left(4(em|ia) - (ea|im) - (ma|ie) + \delta_{im} \delta_{ae} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) \right) \\
&= -2 \frac{\partial X_{ai}}{\partial B_\alpha} - \underbrace{\sum_e^{N_{virt}} \sum_m^{N_{occ}} D_{em}^{MP2} \left(4 \frac{\partial (em|ia)}{\partial B_\alpha} - \frac{\partial (ea|im)}{\partial B_\alpha} - \frac{\partial (ma|ie)}{\partial B_\alpha} + \delta_{im} \frac{\partial \varepsilon_{ea}}{\partial B_\alpha} - \delta_{ae} \frac{\partial \varepsilon_{im}}{\partial B_\alpha} \right)}_{Y_{ai}^{B_\alpha}} \\
&\sum_e^{N_{virt}} \sum_m^{N_{occ}} \frac{\partial D_{em}^{MP2}}{\partial B_\alpha} A_{emia} = Y_{ai}^{B_\alpha} .
\end{aligned} \tag{5.18}$$

Das ist die abgeleitete Z-Matrixgleichung, die für jede Komponente des Magnetfeldes gelöst werden muss. Aus dieser erhält man den occ-virt Block der gestörten MP2-Responsedichtematrix. Mit den Diagonalblöcken kann man die MO-Form der gestörten MP2-Responsedichtematrix

aufstellen, in die AO-Form zurücktransformieren und dann in die Gleichung für die kernmagnetischen Verschiebungen einsetzen. Die Lösung der Gleichung ist mit demselben iterativen Verfahren möglich, welches auch zur Lösung der CPHF-Gleichungen verwendet wird.

6 Implementierung

In diesem Kapitel werden zuerst einige grundlegende Schritte zur Implementierung von effizienten MP2-Energien und Gradienten diskutiert. Darauf aufbauend wird die Implementierung chemischer Verschiebungen auf MP2-Niveau, die angefertigt wurde, vorgestellt. Eine hochoptimierte Implementierung des Algorithmus liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit, aber die Grundlage für eine zukünftige effiziente Implementierung konnte gelegt werden. Als Grundlage dienen hochoptimierte Routinen des Quantenchemiepakets Q-Chem [21]. Die modernen Routinen für MP2-Energie und -Gradienten von Head-Gordon et al. [76–79] und der GIAO-Integral-Code von Kussmann et al. [80] wurden verwendet.

6.1 Direkte Verfahren zur Lösung der HF-Gleichung

Der Speicherbedarf für ERIs liegt, auch wenn man die Indexsymmetrie ausnutzt, bei $\frac{1}{8}N_{Bas}^4$. Fließkommazahlen werden mit einer Präzision abgespeichert, die 8 Byte pro Integral benötigt. Mit einer Gesamtbasisgröße von 100 Funktionen braucht man schon 100 MB und das Skalerverhalten mit der vierten Potenz begrenzt die Möglichkeit, alle Integrale auf der Festplatte zu speichern, auf kleine Systeme [23].

Deshalb wurden Methoden entwickelt, die die berechneten Integrale direkt verarbeiten. Die Einführung direkter SCF-Methoden und effizienter Screening-Techniken durch Almlöf et al. [32], sowie Ahlrichs et al. [81], ermöglichte die Anwendung von HF-Methoden auf große Systeme. Die integraldirekte Implementierung der HF-Methode beruht auf der dichtematrixbasierten Formulierung der Fock-Matrix:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma}^{N_{Bas}} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu||\lambda\sigma) . \quad (6.1)$$

Der Beitrag der ERIs zur Fock-Matrix kann integraldirekt durch Kontraktion mit der Dichte auf die Fock-Matrix addiert werden. Die Berechnung der HF-Energie erfolgt ebenfalls integraldirekt:

$$E_0 = 2 \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{Bas}} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma}(\mu\nu||\lambda\sigma) . \quad (6.2)$$

Screening Techniken verbessern dieses Verfahren weiter, indem rigorose Abschätzungen es erlauben, numerisch vernachlässigbare Beiträge $P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma)$ nicht zu berücksichtigen und so erheblich Rechenzeit einzusparen. Das einfachste Screening beruht auf der Schwarzischen Ungleichung:

$$|(\mu\nu|\kappa\lambda)| = |(\Omega_{\mu\nu}|\Omega_{\kappa\lambda})| \leq \sqrt{(\Omega_{\mu\nu}|\Omega_{\mu\nu})} \sqrt{(\Omega_{\kappa\lambda}|\Omega_{\kappa\lambda})}. \quad (6.3)$$

Das Nützliche an dieser Gleichung ist, dass die N^4 -Größe $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ mithilfe von zwei N^2 -Größen abgeschätzt werden kann. Damit können sehr viele Integrale verworfen werden, die in die Berechnungen nicht eingehen. Da es sich um eine rigorose Schranke handelt, lässt sich der Fehler dabei kontrollieren. Der hier resultierende quadratisch bzw. kubisch skalierende Rechenaufwand konnte vor wenigen Jahren auf linear reduziert werden. So ist die Berechnung von Energie, Struktur und einiger Eigenschaften auf HF- und DFT-Niveau auch für große Moleküle möglich [82]. Für Korrelationsmethoden ist es auf diese Art nicht möglich, integraldirekte Verfahren zu entwickeln. In den folgenden Absätzen wird diese Problematik diskutiert.

6.2 Direkte Implementierung der MP2-Energie

Die MP2-Energie für geschlossenschalige Systeme berechnet sich aus der Kontraktion von zwei Vierindexgrößen:

$$E_{MP2} = \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} (ia|jb)t_{ij}^{ab}. \quad (6.4)$$

Vom Standpunkt der Rechenzeit wäre es sinnvoll alle $(ia|jb)$ und t_{ij}^{ab} zu laden, aber der begrenzte Arbeitsspeicher lässt dies nur für sehr kleine Systeme zu.

Der Speicherbedarf für $(ia|jb)$ und t_{ij}^{ab} ist jeweils O^2V^2 . Durch die Ausnutzung der Indexsymmetrie lässt sich ein konstanter Faktor sparen, aber das Skalenverhalten des Speicherbedarfs bleibt quartisch. Grundsätzlich lässt sich der Speicherbedarf verringern, indem die Vierfachsumme aufgespalten wird. Man spricht dann von Integralbatches, wenn ein Index nur für einen Teil der Indexmenge abgespeichert wird. Das wird in Formeln durch ein tiefgestelltes B bzw.

B' am MO-Index geschrieben:

```

loop   $B, B' \in N_{Occ}$ 
  calc   $(i_B a | j_{B'} b), t_{i_B j_{B'}}^{ab}$   forall   $a, b$ 
  loop   $a, b$ 
     $E_{MP2} + = (i_B a | j_{B'} b) t_{i_B j_{B'}}^{ab}$ 
  endloop   $a, b$ 
endloop   $B, B'$  .

```

(6.5)

Die äußere Schleife `loop B, B'` sorgt dafür, dass die Berechnung für alle Batches durchgeführt wird. Summe über alle i_B bedeutet, dass nur über die besetzten Orbitale summiert wird, die in diesem Batch enthalten sind. Hinter `calc` steht ein Aufruf der Integral- und Transformationsroutinen. Mit `forall` wird beschrieben, welche Dimension das Feld besitzt, das im Speicher steht. Das Problem liegt bei diesem Ansatz darin, dass die Vierzentrengrößen, z.B. $(i_B a | j_{B'} b)$, durch Transformation von Vierzentrengrößen berechnet werden:

$$(i_B a | j_{B'} b) = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma}^{N_{Bas}} C_{\mu i_B} C_{\nu a} C_{\lambda j_{B'}} C_{\sigma b} (\mu\nu | \lambda\sigma) . \quad (6.6)$$

Auch wenn nur für i_B und $j_{B'}$ die Integrale berechnet werden, was $\mathcal{O}(N^2)$ Speicher benötigt, müssen dennoch alle $\mathcal{O}(N^4)$ AO-Integrale transformiert werden. Die Ersparnis an Arbeitsspeicher macht zusätzlichen Rechenaufwand nötig, da für jede Kombination B und B' alle AO-Integrale neu berechnet werden müssen. Im Extremfall würde man die $\mathcal{O}(N^5)$ Rechenzeit von MP2 auf $\mathcal{O}(N^7)$ erhöhen.

Die AO-MO Transformation skaliert naiv $\mathcal{O}(N^8)$:

```

loop   $:i, j, a, b$ 
  loop   $:\mu, \nu, \lambda, \sigma$ 
     $(i a | j b) + = C_{\mu i}^* C_{\nu a} C_{\lambda j}^* C_{\sigma b} (\mu\nu | \lambda\sigma)$ 
  endloop   $:\mu, \nu, \lambda, \sigma$ 
endloop   $:i, j, a, b$  .

```

(6.7)

Durch Aufteilen in einzelne Schritte lässt sich erst das $\mathcal{O}(N^5)$ -Skalenverhalten erreichen:

$$\begin{aligned}
& \text{loop } :i, \nu, \lambda, \sigma \\
& \quad \text{loop } : \mu \\
& \quad \quad (i\nu|\lambda\sigma) + = C_{\mu i}(\mu\nu|\lambda\sigma) \\
& \quad \text{endloop } : \mu \\
& \text{endloop } :i, \nu, \lambda, \sigma \\
& \\
& \text{loop } :i, a, \lambda, \sigma \\
& \quad \text{loop } : \nu \\
& \quad \quad (ia|\lambda\sigma) + = C_{\nu a}^*(i\nu|\lambda\sigma) \\
& \quad \text{endloop } : \nu \\
& \text{endloop } :i, a, \lambda, \sigma \\
& \\
& \text{loop } :i, a, j, \sigma \\
& \quad \text{loop } : \lambda \\
& \quad \quad (ia|j\sigma) + = C_{\lambda j}(ia|\lambda\sigma) \\
& \quad \text{endloop } : \lambda \\
& \text{endloop } :i, a, j, \sigma \\
& \text{loop } :i, a, j, b \\
& \\
& \quad \text{loop } : \sigma \\
& \quad \quad (ia|jb) + = C_{\sigma b}(ia|j\sigma) \\
& \quad \text{endloop } : \sigma \\
& \text{endloop } :i, a, j, b .
\end{aligned} \tag{6.8}$$

Da für das Batching noch zwei äußere Schleifen hinzukommen, wird das Skalenverhalten auf $\mathcal{O}(N^7)$ erhöht. Im Zweifelsfall kann es erforderlich sein, solche Kompromisse zwischen Speicher und Rechenzeit einzugehen. Speicher ist eine feste Größe und so ist es gegebenenfalls nötig, die lange Rechenzeit für ein System in Kauf zu nehmen. Hierbei ist allerdings noch zu differenzieren zwischen Arbeits- und Massenspeicher. Dass man bei direkten Methoden die Integrale nicht abspeichert, ist auf den langsamen Massenspeicher, also Festplatten, bezogen.

Es spricht natürlich nichts dagegen, den vorhandenen, schnellen aber begrenzten Arbeitsspeicher für die Integrale zu benutzen. So funktionieren die 1988 vorgestellten Algorithmen von Head-Gordon, Pople und Frisch [79] bzw. Sæbø und Almlöf [83], die auf Prinzipien, die von Taylor diskutiert wurden [84], beruhen.

Der erste Index wird gleich transformiert und nur für $i \in B$ werden die Integrale im Arbeits-

speicher gehalten:

$$(i\nu|\lambda\sigma) = \sum_{\mu}^{N_{Bas}} C_{\mu i}(\mu\nu|\lambda\sigma). \quad (6.9)$$

Der Bedarf an Arbeitsspeicher ist dann $\mathcal{O}(N^3)$. Die AO-Integrale müssen für jedes Batch neu berechnet werden.

Bei der praktischen Anwendung kommt es sehr auf das System an, wie genau ein Verfahren wird. Die Frage ist dann, wie man mit einem festen Arbeitsspeicher am schnellsten zum Ziel kommt. Durch preiswerte Multicore- und Multiprozessorsysteme ist heute sehr viel Rechenleistung verfügbar. Der Preis für Arbeitsspeicher sinkt auch recht schnell, aber es gibt immer eine Grenze oberhalb derer es sehr schnell sehr teuer wird. Zur Zeit (2010) sind das etwa 64 GB. Durch kostengünstige Festplattenbibliotheken sind hingegen mehrere Terabyte Festspeicher finanzierbar.

6.3 Direkte MP2-Gradienten

Um die besprochenen Techniken auch auf die MP2-Gradienten nach den Kernorten anwenden zu können, müssen mehr Vierindexgrößen betrachtet werden:

$$(ia|jb), t_{ij}^{ab}, (\mu\nu|\lambda\sigma) \text{ und } \Gamma_{\mu\nu}^{\lambda\sigma} = \sum_{ij}^{N_{Occ}} \sum_{ab}^{N_{Virt}} C_{\mu i}^* C_{\nu a} C_{\lambda j}^* C_{\sigma b} t_{ij}^{ab}. \quad (6.10)$$

Für die MP2-Energie ist es möglich, mit kubischem Arbeitsspeicher Integralbatches der Form:

$$(i_B a | p q) \quad \forall a, p, q \quad (6.11)$$

zu erzeugen.

Im Folgenden wird untersucht, ob sich diese Struktur mit dem Algorithmus für MP2-Gradienten verträgt.

Dazu müssen die einzelnen Beiträge untersucht werden, unter dem Gesichtspunkt, ob alle Vierzentren-MO-Größen, der Form entsprechen. Da bei dem Integralbatch a, j, b für den kompletten virtuellen bzw. besetzten Raum abgespeichert werden, ist hier die Benennung nicht wichtig, also a und b vertauschbar. Dies entspricht dem Umbenennen in Summen, das bei der Herleitung oft benutzt wurde. Entscheidend ist nur, dass für den ersten Index die Orbitalmenge auf eine Untermenge des besetzten Raumes eingeschränkt wird.

Zu beachten ist außerdem die Permutationssymmetrie der MO-Indices:

$$t_{i_B j}^{ab} = \frac{2(ai_B|bj) - (aj|bi_B)}{\varepsilon_{i_B} + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} = \frac{1}{\Delta_{i_B j}^{ab}} ((i_B a|j b) - (i_B b|j a)) . \quad (6.12)$$

Wenn im Speicher $(i_B a|j b)$ für alle a, j, b gehalten werden, können für alle a, j, b die Integrale $(i_B a|j b) - (i_B b|j a)$ berechnet werden. Aus dem MO-Batch lässt sich folglich ein Batch von Störampplituden berechnen. Damit lassen sich Beiträge zu den Diagonalblöcken der Response-dichte aufbauen. Für den rein virtuellen Teil gilt:

$$D_{ab}^{MP2} = -2 \sum_{m_B}^B \sum_n^{N_{Occ}} \sum_e^{N_{Virt}} (t_{m_B n}^{ae})^* t_{m_B n}^{be} . \quad (6.13)$$

Bei dem rein besetzten Teil sind zwei Umformungen nötig:

$$\begin{aligned} D_{i_B j_B}^{MP2} &= -2 \sum_m^{N_{Occ}} \sum_{ef}^{N_{Virt}} t_{i_B m}^{ef} t_{j_B m}^{ef} \\ \Leftrightarrow D_{i_B j}^{MP2} &= -2 \sum_{m_B}^B \sum_{ef}^{N_{Virt}} t_{i_B m_B}^{ef} t_{m_B j}^{fe} \\ \Leftrightarrow D_{ij}^{MP2} &= -2 \sum_{m_B}^B \sum_{ef}^{N_{Virt}} t_{m_B i}^{fe} t_{m_B j}^{fe} . \end{aligned} \quad (6.14)$$

Dabei wurde nur die Permutationssymmetrie der Indices der Störampplituden benutzt. Die ersten zwei Formen sind hier nur angegeben, um das Prinzip klar zu machen, wie umzuformen ist, um das Batching effizient zu benutzen. Sowohl bei der ersten als auch bei der zweiten Formel, gibt es zwei Indices, über die gebatcht wird. Das führt dazu, dass man noch einmal über alle Batches aufsummieren muss und würde dann dazu führen, dass die Integrale nicht nur für jedes Batch neu berechnet werden müssen, sondern B^2 mal.

Die ersten zwei Summanden der rechten Seite der Z-Vektorgleichung lassen sich ebenfalls aus den MO-Integralbatches berechnen. Dafür wird ebenfalls umgeformt:

$$\begin{aligned} X_{ai} &\leftarrow \sum_{j_B}^B \sum_{be}^{N_{Virt}} -2(j_B b|a e) t_{j_B i}^{be} \\ X_{ai} &\leftarrow 2 \sum_b^{N_{Virt}} \sum_j^{N_{Occ}} \sum_{m_B}^B (m_B i|j b) t_{m_B j}^{ab} . \end{aligned} \quad (6.15)$$

Die ersten zwei Summanden für X_{ai} können sogar ohne Transformation von Vierzentrengrößen berechnet werden:

$$\begin{aligned}
\sum_{mn}^{N_{Occ}} D_{mn}^{MP2}(mn||ia) &= \sum_{mn}^{N_{Occ}} D_{mn}^{MP2} \sum_{\mu\nu\kappa\lambda}^{N_{Bas}} C_{\mu m} C_{\nu n} C_{\kappa i} C_{\lambda a} (\mu\nu||\kappa\lambda) \\
&= \sum_{\mu\nu\kappa\lambda}^{N_{Bas}} \underbrace{\sum_{mn}^{N_{Occ}} C_{\mu m} D_{mn}^{MP2} C_{\nu n} C_{\kappa i} C_{\lambda a}}_{D_{\mu\nu}^{MP2}} (\mu\nu||\kappa\lambda) \\
&= \sum_{\kappa\lambda}^{N_{Bas}} C_{\kappa i} \underbrace{\sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} D_{\mu\nu}^{MP2} (\mu\nu||\kappa\lambda)}_{\tilde{X}_{\kappa\lambda}} C_{\lambda a} .
\end{aligned} \tag{6.16}$$

Für diesen Beitrag muss also jetzt keine Vierindexgröße behandelt werden, sondern die N^2 -Größe $\tilde{X}_{\kappa\lambda}$ reicht aus. Da die Kontraktion $\sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} D_{\mu\nu}^{MP2} (\mu\nu||\kappa\lambda)$ dieselbe Form wie $\sum_{\kappa\lambda}^{N_{Bas}} G_{\mu\nu}(P_{\kappa\lambda}) = P_{\kappa\lambda}(\mu\nu||\kappa\lambda)$ besitzt, spricht man bei $\tilde{X}_{\kappa\lambda}$ von einer Fock-ähnlichen Matrix. Effiziente Fock-Matrixbildung erfolgt nach einer ähnlichen Umformung.

6.4 Semidirekte MP2-Gradienten

Mit direkten Methoden ist es möglich, zeitraubende Zugriffe auf die Festplatte zu reduzieren. Im vorigen Abschnitt wurde die Grundlage für eine direkte Implementierung für MP2-Gradienten erläutert. Diese benötigt allerdings kubischen Speicher. Vom Standpunkt der Rechenzeit aus ist es von großem Gewinn, auf die Festplattenzugriffe zu verzichten. Allerdings ist der Arbeitsspeicher eine feste Größe, wohingegen die Rechenzeit zwar möglichst gering sein sollte, aber keine feste Grenze besitzt. Deshalb kann es sinnvoll sein, hier Kompromisse einzugehen. Die sogenannten semidirekten Verfahren, die auf Häser und Ahlrichs [81] zurückgehen und von Frisch, Head-Gordon und Pople auf MP2-Gradienten angewandt wurden [78], beruhen auf diesem Gedanken. Die äußerste Schleife geht über Batches von MO-Integralen mit kubischem Speicheraufwand. Dadurch kann der Festplattenspeicher im Gegensatz zu konventionellen Implementierungen - von quartisch - um eine Ordnung gesenkt werden, d.h.: Im Arbeitsspeicher verbleiben immer nur $\mathcal{O}(N^3)$ Integrale. Die Effizienz der Algorithmen beruht auf einer Minimierung des Transfers zwischen Festplatte und Arbeitsspeicher. Dadurch werden durch semidirekte Rechnungen Systemgrößen zugänglich, die weder mit konventionellen Methoden noch durch di-

rekte Verfahren erreicht werden können. Die Implementierung der NMR-Verschiebungen für diese Arbeit wurde auch mit einem semidirekten Algorithmus durchgeführt. Da es sich aber um eine Erstimplementierung in Q-Chem handelt und noch einige technische Verbesserungen ausstehen, wurde der Transfer zwischen Festplatte und Arbeitsspeicher noch nicht optimiert. Eine Reduktion des Arbeitsspeicherbedarfes auf quadratisch ist zwar ohne weiteres möglich, aber bei den getesteten Systemen noch nicht sinnvoll.

6.5 Implementierung der MP2-Verschiebungen in Q-Chem

6.5.1 Anpassung der bestehenden Routinen

Die Grundgleichungen für die Berechnung von kernmagnetischen Verschiebungen sind im letzten Kapitel hergeleitet worden. Auf dieser Basis soll nun die Implementierung in das Paket Q-Chem [21], die in dieser Arbeit vorgenommen wurde, erläutert werden. Die effiziente Bildung der MP2-Response-dichte wurde von Head-Gordon semidirekt implementiert [78]. Darauf konnte aufgebaut werden. Die Routinen wurden angepasst und werden automatisch bei jeder Rechnung von MP2-Verschiebungen aufgerufen. Nachdem die Routinen durchgelaufen sind, wird die MP2-Response-dichte $D_{\mu\nu}^{MP2}$ auf der Festplatte abgespeichert.

Die Berechnung von kernmagnetischen Verschiebungen auf HF-Niveau wurde von Kussmann et al. dichte- und molekularorbitalbasiert implementiert [80]. Im Rahmen dieser Implementierung wurden die für kernmagnetische Verschiebungen nötigen Ein- und Zweielektronenintegrale bereits berechnet:

$$S^{B\alpha}, \quad h^{B\alpha}, \quad h^{m\beta}, \quad h^{B\alpha m\beta} \quad \text{und} \quad (\mu\nu|\lambda\sigma)^{B\alpha}. \quad (6.17)$$

Es konnte ebenfalls auf die MO-Implementierung der CHPF-Gleichung zurückgegriffen werden. Eine CPHF-Routine, die den besetzt-virtuellen Teil der Responsematrix U_{ia} berechnet, bestand bereits in Q-Chem.

Zuerst wurden die Diagonalblöcke der Responsematrix berechnet. Dabei wurde das Hybridverfahren benutzt. In der HF-Implementierung wird die abgeleitete Fock-Matrix $F_{\mu\nu}^{B\alpha}$ mithilfe der abgeleiteten Dichte $P_{\mu\nu}^{B\alpha}$ aufgebaut. Dazu wird intermediär der gemischtkanonische Ansatz verwendet $U_{ij} = -\frac{1}{2}\mathcal{S}_{ij}$ und $U_{ab} = -\frac{1}{2}\mathcal{S}_{ab}$. Die abgeleitete Dichte, die daraus berechnet wird, ist invariant gegenüber den Rotationen in den Unterräumen. Daher ist diese Wahl sinnvoll, da mit den Orbitalen nicht weiter gerechnet werden muss, sondern nur mit der daraus erhaltenen Dichte. Für die MP2-Implementierung müssten die abgeleiteten Koeffizientenmatrizen aus den Responsematrizen aufgebaut werden. Wenn der Abstand zwischen ε_i und ε_j bzw. ε_a und ε_b unter eine vom Benutzer zu definierende Schranke fällt, wird für dieses Orbitalpaar der gemischtkanonische Ansatz verwendet. Für diesen konnte auf bestehende Routinen zurückgegriffen werden.

Für die restlichen Orbitale wurde die kanonische Wahl getroffen:

$$\begin{aligned}
 U_{ij}^{B_\alpha} &= \frac{\mathcal{F}_{ij}^{B_\alpha} - \mathcal{S}_{ij}^{B_\alpha} \varepsilon_j}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} \\
 U_{ab}^{B_\alpha} &= \frac{\mathcal{F}_{ab}^{B_\alpha} - \mathcal{S}_{ab}^{B_\alpha} \varepsilon_b}{\varepsilon_a - \varepsilon_b}.
 \end{aligned} \tag{6.18}$$

Die neue Routine für die kanonischen Blöcke kann die Routinen für $\mathcal{F}_{\mu\nu}^{B_\alpha}$ und $\mathcal{S}_{\mu\nu}^{B_\alpha}$ benutzen. Die Orbitalenergien werden nach dem SCF-Lauf auf der Festplatte abgespeichert und werden eingelesen. Anschließend werden C^{B_x} , C^{B_y} und C^{B_z} gebildet und auf der Festplatte gespeichert. Die oben beschriebenen Routinen sind notwendig, um einige Größen bereit zu stellen, die für die abgeleitete Z-Vektor Gleichung notwendig sind. Die abgeleitete Z-Vektor Gleichung lautet:

$$\begin{aligned}
 \sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} \frac{\partial D_{em}^{MP2}}{\partial B_\alpha} A_{emia} &= - \sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} D_{em}^{MP2} \left[4 \frac{\partial (em|ia)}{\partial B_\alpha} - \frac{\partial (ea|im)}{\partial B_\alpha} - \frac{\partial (ma|ie)}{\partial B_\alpha} \right. \\
 &\quad \left. + \delta_{im} \frac{\partial \varepsilon_{ea}}{\partial B_\alpha} - \delta_{ae} \frac{\partial \varepsilon_{im}}{\partial B_\alpha} \right] \\
 &- 2 \left[\sum_m^{N_{Occ}} \sum_{ef}^{N_{Virt}} \left\{ \frac{\partial (ea|fm)}{\partial B_\alpha} t_{im}^{ef} + (ea|fm) \frac{\partial t_{im}^{ef}}{\partial B_\alpha} \right\} \right. \\
 &- \sum_{mn}^{N_{Occ}} \sum_e^{N_{Virt}} \left\{ \frac{\partial (im|en)}{\partial B_\alpha} t_{mn}^{ae} + (im|en) \frac{\partial t_{mn}^{ae}}{\partial B_\alpha} \right\} \\
 &+ \sum_{mn}^{N_{Occ}} \frac{\partial D_{mn}^{MP2}}{\partial B_\alpha} (mn||ia) + D_{mn}^{MP2} \frac{\partial (mn||ia)}{\partial B_\alpha} \\
 &\left. + \sum_{ef}^{N_{Virt}} \frac{\partial D_{ef}^{MP2}}{\partial B_\alpha} (ef||ia) + D_{ef}^{MP2} \frac{\partial (ef||ia)}{\partial B_\alpha} \right].
 \end{aligned} \tag{6.19}$$

6.5.2 Fock-Matrix ähnliche Beiträge

Im Folgenden werden die Terme für die linke Seite der Z-Vektor Gleichungen beschrieben, die sich integraldirekt berechnen lassen. Aufgrund von Ähnlichkeiten zum Aufbau der Fock-Matrix mithilfe der Dichtematrix spricht man hier von Fock-Matrix ähnlichen Termen, im Unterschied zu Termen, die man aus MO-Vierzentrengrößen aufbauen muss.

Die Terme, die aus Kontraktionen der Responsedichte bzw. der abgeleiteten Responsedichte

mit Vierindex-MOs bestehen, lassen sich folgendermaßen umformen:

$$\begin{aligned}
& \sum_{mn}^{N_{Occ}} D_{mn}^{MP2} \frac{\partial(mn||ia)}{\partial B_\alpha} + \sum_{ef}^{N_{Virt}} D_{ef}^{MP2} \frac{\partial(ef||ia)}{\partial B_\alpha} + \\
& \sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} D_{em}^{MP2} \frac{\partial(em||ia)}{\partial B_\alpha} + \sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} D_{em}^{MP2} \frac{\partial(me||ia)}{\partial B_\alpha} \\
= & \sum_{mn}^{N_{Occ}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu m}^* D_{mn}^{MP2} C_{\nu n} \frac{\partial(\mu\nu||ia)}{\partial B_\alpha} + \sum_{ef}^{N_{Virt}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu e}^* D_{ef}^{MP2} C_{\nu f} \frac{\partial(\mu\nu||ia)}{\partial B_\alpha} \\
& \sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu e}^* D_{em}^{MP2} C_{\nu m} \frac{\partial(\mu\nu||ia)}{\partial B_\alpha} + \sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu m}^* D_{me}^{MP2} C_{\nu e} \frac{\partial(\mu\nu||ia)}{\partial B_\alpha} \quad (6.20) \\
& \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} \left(\sum_{mn}^{N_{Occ}} C_{\mu m}^* D_{mn}^{MP2} C_{\nu n} + \sum_{ef}^{N_{Virt}} C_{\mu e}^* D_{ef}^{MP2} C_{\nu f} \right. \\
& \left. + \sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} C_{\mu m}^* D_{me}^{MP2} C_{\nu e} + \sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} C_{\mu e}^* D_{em}^{MP2} C_{\nu e} \right) \frac{\partial(\mu\nu||ia)}{\partial B_\alpha} \\
= & \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} \underbrace{\sum_{pq}^{N_{All}} C_{\mu p}^* D_{pq}^{MP2} C_{\nu q}}_{\tilde{D}_{\mu\nu}^{MP2}} \frac{\partial(\mu\nu||ia)}{\partial B_\alpha}.
\end{aligned}$$

Dabei wird die AO-Form der Responsedichte verwendet:

$$\begin{aligned}
& \sum_{mn}^{N_{Occ}} D_{mn}^{MP2} \frac{\partial(mn||ia)}{\partial B_\alpha} + \sum_{ef}^{N_{Virt}} D_{ef}^{MP2} \frac{\partial(ef||ia)}{\partial B_\alpha} + \\
& \sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} D_{em}^{MP2} \frac{\partial(em||ia)}{\partial B_\alpha} + \sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} D_{em}^{MP2} \frac{\partial(me||ia)}{\partial B_\alpha} \\
= & \sum_{mn}^{N_{Occ}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu m}^* D_{mn}^{MP2} C_{\nu n} \frac{\partial(\mu\nu||ia)}{\partial B_\alpha} + \sum_{mn}^{N_{Occ}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} \left(\frac{\partial C^*}{\partial B_\alpha} \right)_{\mu m} D_{mn}^{MP2} C_{\nu n} (\mu\nu||ia) \\
& + \sum_{mn}^{N_{Occ}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu m}^* D_{mn}^{MP2} \left(\frac{\partial C}{\partial B_\alpha} \right)_{\nu n} (\mu\nu||ia) + \sum_{ef}^{N_{Virt}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu e}^* D_{ef}^{MP2} C_{\nu f} \frac{\partial(\mu\nu||ia)}{\partial B_\alpha} \\
& + \sum_{ef}^{N_{Virt}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} \left(\frac{\partial C^*}{\partial B_\alpha} \right)_{\mu e} D_{ef}^{MP2} C_{\nu f} (\mu\nu||ia) + \sum_{ef}^{N_{Virt}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu e}^* D_{ef}^{MP2} \left(\frac{\partial C}{\partial B_\alpha} \right)_{\nu f} (\mu\nu||ia) \\
& \sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu e}^* D_{em}^{MP2} C_{\nu m} \frac{\partial(\mu\nu|ia)}{\partial B_\alpha} + \sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} \left(\frac{\partial C^*}{\partial B_\alpha} \right)_{\mu e} D_{em}^{MP2} C_{\nu m} (\mu\nu|ia) \\
& + \sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu e}^* D_{em}^{MP2} \left(\frac{\partial C}{\partial B_\alpha} \right)_{\nu m} (\mu\nu|ia) + \sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu m}^* D_{me}^{MP2} C_{\nu e} \frac{\partial(\mu\nu|ia)}{\partial B_\alpha} \\
& + \sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} \left(\frac{\partial C}{\partial B_\alpha} \right)_{\mu m}^* D_{me}^{MP2} C_{\nu e} (\mu\nu|ia) \sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu m}^* D_{me}^{MP2} \left(\frac{\partial C}{\partial B_\alpha} \right)_{\nu e} (\mu\nu|ia) .
\end{aligned} \tag{6.21}$$

Diese Terme sortiert man danach, welche Terme abgeleitet sind, und fasst die einzelnen Blöcke zu Matrizen über den ganzen Raum zusammen.

$$\begin{aligned}
& \sum_{mn}^{N_{Occ}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu m}^* D_{mn}^{MP2} C_{\nu n} \frac{\partial(\mu\nu|ia)}{\partial B_\alpha} + \sum_{ef}^{N_{Virt}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu e}^* D_{ef}^{MP2} C_{\nu f} \frac{\partial(\mu\nu||ia)}{\partial B_\alpha} \\
& \sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu e}^* D_{em}^{MP2} C_{\nu m} \frac{\partial(\mu\nu|ia)}{\partial B_\alpha} + \sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu m}^* D_{me}^{MP2} C_{\nu e} \frac{\partial(\mu\nu|ia)}{\partial B_\alpha} \\
= & \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} \underbrace{\sum_{pq}^{N_{All}} C_{\mu p}^* D_{pq}^{MP2} C_{\nu q}}_{\tilde{D}_{\mu\nu}^{MP2(1)}} \frac{\partial(\mu\nu||ia)}{\partial B_\alpha} .
\end{aligned} \tag{6.22}$$

Die restlichen Terme lassen sich zusammenfassen zu:

$$\sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} \sum_{pq}^{N_{All}} \frac{\partial C^*}{\partial B_{\alpha\mu p}} D_{pq}^{MP2} C_{\nu q} + \underbrace{\sum_{pq}^{N_{All}} C_{\mu p}^* D_{pq}^{MP2} \frac{\partial C}{\partial B_{\alpha\nu q}}}_{\tilde{D}_{\mu\nu}^{MP2(2)}} (\mu\nu||ia). \quad (6.23)$$

Damit ergibt sich insgesamt:

$$\sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} \tilde{D}_{\mu\nu}^{MP2(1)} \frac{\partial(\mu\nu||ia)}{\partial B_{\alpha}} + \tilde{D}_{\mu\nu}^{MP2(2)} (\mu\nu||ia). \quad (6.24)$$

Dabei ist zu beachten, dass im ersten Vierzentrenintegral noch abgeleitete Koeffizientenmatrizen enthalten sind. Es lässt sich weiter umformen:

$$\begin{aligned} & \sum_{\mu\nu\kappa\lambda}^{N_{Bas}} \tilde{D}_{\mu\nu}^{MP2(1)} \frac{\partial(\mu\nu||ia)}{\partial B_{\alpha}} + \tilde{D}_{\mu\nu}^{MP2(2)} (\mu\nu||ia) = \\ & \sum_{\kappa\lambda}^{N_{Bas}} C_{\kappa i}^* C_{\lambda a} \underbrace{\sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} \tilde{D}_{\mu\nu}^{MP2(1)} \left(\frac{\partial(\mu\nu|\kappa\lambda)}{\partial B_{\alpha}} - \frac{1}{2} \frac{\partial(\mu\lambda|\kappa\nu)}{\partial B_{\alpha}} \right)}_{\tilde{Y}_{\kappa\lambda}(1)} \\ & + \underbrace{\sum_{\kappa\lambda}^{N_{Bas}} \left(\frac{\partial C_{\kappa i}^*}{\partial B_{\alpha}} C_{\lambda a} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} \tilde{D}_{\mu\nu}^{MP2(1)} + C_{\kappa i}^* \frac{\partial C_{\lambda a}}{\partial B_{\alpha}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} \tilde{D}_{\mu\nu}^{MP2(1)} \right)}_{\tilde{Y}_{\kappa\lambda}(2)} \left((\mu\nu|\kappa\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\kappa\nu) \right) \\ & + \underbrace{\sum_{\kappa\lambda}^{N_{Bas}} C_{\kappa i}^* C_{\lambda a} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} \tilde{D}_{\mu\nu}^{MP2(2)} \left((\mu\nu|\kappa\lambda) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\kappa\nu) \right)}_{\tilde{Y}_{\kappa\lambda}(3)}. \end{aligned} \quad (6.25)$$

Um die Terme zu berechnen, wurden auf Basis der Routinen zur Fock-Matrixbildung neue Routinen geschrieben. Diese ermöglichen eine integraldirekte Kontraktion.

6.5.3 Berechnung der transformierten MO-Vierzentrenintegrale

In Q-Chem stehen Routinen zur Verfügung, die die ersten zwei Transformationen in der Integralroutine durchführen:

$$(i_B\nu|\lambda\sigma) = C_{\mu i_B}(\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (6.26)$$

$$(i_Ba|\lambda\sigma) = C_{\mu a}(i_B\nu|\lambda\sigma) .$$

Diese Routinen des MP2-Gradientencodes konnten für die nichtabgeleiteten MO-ERIs verwendet werden. Allerdings musste die Schleifenstruktur angepasst werden, um dem Batching zu entsprechen. Die halbtransformierten Integralbatches (HT-Integrale) werden in einer $\mathcal{O}(N^3)$ Datei auf der Festplatte abgespeichert. Die verbleibenden zwei Transformationen werden mit Hilfe optimierter Routinen für lineare Algebra (BLAS) durchgeführt:

$$(i_Ba|p\sigma) = C_{\lambda p}(i_Ba|\lambda\sigma) \quad (6.27)$$

$$(i_Ba|pq) = C_{\sigma q} = (i_Ba|p\sigma) .$$

Die Batches für die Störampplituden

$$t_{i_B j}^{ab} = \frac{2(i_Ba|jb) - (i_Bb|ja)}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (6.28)$$

lassen sich nachträglich aus dem Batch auf der Festplatte berechnen. Der dritte Index wurde als langsamster Index gewählt, daher konnte immer ein Batch in den Arbeitsspeicher geladen werden:

$$(i_Ba|j_B'b) \rightarrow t_{i_B j'_B}^{ab} . \quad (6.29)$$

Die Bezeichnung "schnellster Index" wird benutzt, um bei einem mehrdimensionalen Feld im Speicher zu kennzeichnen, bei welchem Index das Inkrement in der Nachbaradresse des linear adressierten Speichers liegt. Hier sind a und b die schnelleren Indices. Das führt dazu, dass der ganze Block $[i_B j'_B]$ am Stück gelesen werden kann. Dies ist sehr viel schneller, als verteilte Einträge zu lesen.

Die Erstellung der Batches von abgeleiteten Integralen wurde prinzipiell auf demselben Weg durchgeführt. Nach Gleichung (4.91) ergeben sich insgesamt fünf Terme für die abgeleiteten MO-Integrale, vier Terme für die abgeleiteten Koeffizientenmatrizen und einen für die abgeleiteten

AO-Integrale $\frac{\partial(\mu\nu|\kappa\lambda)}{\partial X}$:

$$\begin{aligned}
(i_{Ba}|pq)_1 &= \sum_{\mu\nu\kappa\lambda}^{N_{Bas}} \frac{\partial C_{\mu i}^*}{\partial B_\alpha} C_{\nu a} C_{\kappa p}^* C_{\lambda q} (\mu\nu|\kappa\lambda) \\
(i_{Ba}|pq)_2 &= \sum_{\mu\nu\kappa\lambda}^{N_{Bas}} C_{\mu i}^* \frac{\partial C_{\nu a}}{\partial B_\alpha} C_{\kappa p}^* C_{\lambda q} (\mu\nu|\kappa\lambda) \\
(i_{Ba}|pq)_3 &= \sum_{\mu\nu\kappa\lambda}^{N_{Bas}} C_{\mu i}^* C_{\nu a} \frac{\partial C_{\kappa p}^*}{\partial B_\alpha} C_{\lambda q} (\mu\nu|\kappa\lambda) \\
(i_{Ba}|pq)_4 &= \sum_{\mu\nu\kappa\lambda}^{N_{Bas}} C_{\mu i}^* C_{\nu a} C_{\kappa p}^* \frac{\partial C_{\lambda q}}{\partial B_\alpha} (\mu\nu|\kappa\lambda) \\
(i_{Ba}|pq)_5 &= \sum_{\mu\nu\kappa\lambda}^{N_{Bas}} C_{\mu i}^* C_{\nu a} C_{\kappa p}^* C_{\lambda q} \frac{\partial(\mu\nu|\kappa\lambda)}{\partial B_\alpha}.
\end{aligned} \tag{6.30}$$

Deshalb ergibt sich eine äußere Schleife bei der Bildung der Batches über die fünf Beiträge. Die Bildung der halbtransformierten Integrale erfolgt für:

$$\begin{aligned}
(i_{Ba}|\lambda\sigma)_{HT0} &= \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu i_B} C_{\nu a} (\mu\nu|\lambda\sigma) \\
(i_{Ba}|\lambda\sigma)_{HT1} &= \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} \frac{\partial C_{\mu i_B}}{\partial B_\alpha} C_{\nu a} (\mu\nu|\lambda\sigma) \\
(i_{Ba}|\lambda\sigma)_{HT2} &= \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu i_B} \frac{\partial C_{\nu a}}{\partial B_\alpha} (\mu\nu|\lambda\sigma) \\
(i_{Ba}|\lambda\sigma)_{HT3} &= \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu i_B} C_{\nu a} \frac{\partial(\mu\nu|\lambda\sigma)}{\partial B_\alpha}.
\end{aligned} \tag{6.31}$$

Die Halbtransformierten werden als $\mathcal{O}(N^3)$ Dateien auf der Festplatte abgespeichert. Allerdings benötigt man die HT-Integrale nur für bestimmte Beiträge zu den Ableitungen:

$$\begin{aligned}
 (i_B a | \lambda \sigma)_{HT0} &\rightarrow (i_B a | p q)_3 \quad (i_B a | p q)_4 \\
 (i_B a | \lambda \sigma)_{HT1} &\rightarrow (i_B a | p q)_1 \\
 (i_B a | \lambda \sigma)_{HT2} &\rightarrow (i_B a | p q)_2 \\
 (i_B a | \lambda \sigma)_{HT3} &\rightarrow (i_B a | p q)_5 .
 \end{aligned} \tag{6.32}$$

Deshalb muss immer nur eine HT-Datei auf der Festplatte gespeichert werden. Es ergibt sich folgender Algorithmus:

$$\begin{aligned}
 &\text{loop } HT = 0, 1, 2, 3 \\
 &\quad \text{loop } N \\
 &\quad \quad \text{calc } (i_B a | p q)_N \\
 &\quad \quad \quad \frac{\partial (i_B a | p q)}{\partial B_\alpha} + = (i_B a | p q)_N \\
 &\quad \quad \text{endloop } N \\
 &\quad \text{endloop } HT .
 \end{aligned} \tag{6.33}$$

Die Schleife über N ist so zu verstehen, dass alle Beiträge, die aus der jeweiligen HT-Datei gebildet werden können, nacheinander gebildet werden (siehe (6.32)). Aus den abgeleiteten MO-Integralen werden im Folgenden auch die abgeleiteten Störamplituden berechnet. Dies ist für vollständig kanonische Orbitale aus den Batches $\frac{\partial (i_B a | p q)}{\partial B_\alpha}$ möglich:

$$\frac{\partial t_{i_B j}^{ab}}{\partial B_\alpha} = \frac{2 \frac{\partial (i_B a | j b)}{\partial B_\alpha} - \frac{\partial (i_B b | j a)}{\partial B_\alpha}}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} . \tag{6.34}$$

Die Probleme, die bei gemischtkanonischen Orbitalen auftreten, werden in Abschnitt 6.5.5 beschrieben.

6.5.4 Kontraktion der Batches von Vierzentrengrößen

Folgende vier Terme lassen sich nicht analog zur Fock-Matrixbildung aufbauen, da es sich um Kontraktionen von Vierindex-MO-Größen handelt:

$$-2 \left[\sum_m^{N_{Occ}} \sum_{ef}^{N_{Virt}} \left\{ \frac{\partial(ea|fm)}{\partial B_\alpha} t_{im}^{ef} + (ea|fm) \frac{\partial t_{im}^{ef}}{\partial B_\alpha} \right\} + - \sum_{mn}^{N_{Occ}} \sum_e^{N_{Virt}} \left\{ \frac{\partial(im|en)}{\partial B_\alpha} t_{mn}^{ae} + (im|en) \frac{\partial t_{mn}^{ae}}{\partial B_\alpha} \right\} \right]. \quad (6.35)$$

Wenn die Beiträge zu $Y_{ia}^{B_\alpha}$ einzeln berechnet werden, so ergibt sich folgender Algorithmus mit kubischem Speicherbedarf:

```

loop  i, a :
  calc   $\frac{\partial(ea|fm)}{\partial B_\alpha}, t_{im}^{ef}, (ea|fm), \frac{\partial t_{im}^{ef}}{\partial B_\alpha}$   forall  m, e, f
  loop  m, e, f
     $Y_{ia}^{B_\alpha} + = \frac{\partial(ea|fm)}{\partial B_\alpha} t_{im}^{ef} + (ea|fm) \frac{\partial t_{im}^{ef}}{\partial B_\alpha}$ 
  endloop  m, e, f
  calc   $\frac{\partial(ea|fm)}{\partial B_\alpha}, t_{im}^{ef}, (ea|fm), \frac{\partial t_{im}^{ef}}{\partial B_\alpha}$   forall  m, n, e
  loop  m, n, e
     $Y_{ia}^{B_\alpha} + = \frac{\partial(im|en)}{\partial B_\alpha} t_{mn}^{ae} + (im|en) \frac{\partial t_{mn}^{ae}}{\partial B_\alpha}$ 
  endloop  m, n, e
endloop  i, a

```

(6.36)

Der Speicherbedarf ist kubisch, da die Vierzentrengrößen für drei Indices, also für m,e,f bzw. für m,n,e auf einmal im Speicher gehalten werden. Um mit quadratischem Speicher auszukommen wird ein weiterer Loop eingeführt. Es werden nicht mehr alle besetzten Orbitale für m im

Speicher gehalten, sondern nur Batches von m :

$$\begin{aligned}
& \text{loop } i, a : \\
& \quad \text{loop } B \in Occ \\
& \quad \quad \text{calc } \frac{\partial(ea|fm_B)}{\partial B_\alpha}, t_{im_B}^{ef}, (ea|fm_B), \frac{\partial t_{im_B}^{ef}}{\partial B_\alpha} \quad \text{forall } m_B, e, f \\
& \quad \quad \text{loop } m_B, e, f \\
& \quad \quad \quad Y_{ia}^{B_\alpha} += \frac{\partial(ea|fm_B)}{\partial B_\alpha} t_{im_B}^{ef} + (ea|fm_B) + \frac{\partial t_{im_B}^{ef}}{\partial B_\alpha} \\
& \quad \quad \text{endloop } m_B, e, f \\
& \quad \quad \text{calc } \frac{\partial(ea|fm_B)}{\partial B_\alpha}, t_{im_B}^{ef}, (ea|fm_B), \frac{\partial t_{im_B}^{ef}}{\partial B_\alpha} \quad \text{forall } m_B, n, e \\
& \quad \quad \text{loop } m_B, n, e \\
& \quad \quad \quad Y_{ia}^{B_\alpha} += \frac{\partial(im_B|en)}{\partial B_\alpha} t_{m_B n}^{ae} + (im_B|en) + \frac{\partial t_{m_B n}^{ae}}{\partial B_\alpha} \\
& \quad \quad \text{endloop } m_B, n, e \\
& \quad \text{endloop } B \\
& \text{endloop } i, a
\end{aligned} \tag{6.37}$$

Auch hier müssen die AO-Integrale mehrfach berechnet werden. Die Berechnung der MO-Integrale und Amplituden ist der Hauptteil des Rechenaufwandes. Auch am Programmieraufwand der vorliegenden Arbeit hatten sie einen großen Anteil. Dabei war es vor allem das Anpassen der komplizierten Speicherstruktur im Speicher und auf der Festplatte. Insbesondere, weil die Speicherstruktur der abgeleiteten AO-Integrale zunächst sehr unterschiedlich von der für die Transformationen war. Durch die Anpassungen war es möglich, die effiziente Integralbildung zu verwenden. Die implementierten Routinen zur Verwaltung der transformierten Integrale besitzen allerdings noch Optimierungspotential.

6.5.5 Zusätzlicher Aufwand durch den gemischtkanonischen Ansatz

Der oben beschriebene Batching-Algorithmus ist in Verbindung mit dem Ansatz gemischtkanonischer Responsematrizen nicht unproblematisch. Wenn man ein Batch der abgeleiteten Störampplituden aus dem MO ($ai_B|pq$), Störampplituden-Batch $t_{i_B j}^{ab}$ und abgeleiteten MO-Batch

$\frac{\partial(ai_B|pq)}{\partial B_\alpha}$ berechnet, erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{\partial t_{i_B j}^{ab}}{\partial B_\alpha} = \frac{1}{\Delta_{i_B j}^{ab}} & \left(2 \frac{\partial(ai_B|bj)}{\partial B_\alpha} - \frac{\partial(aj|bi_B)}{\partial B_\alpha} + \right. \\ & \sum_e^{N_{Virt}} \left(\frac{\partial \varepsilon_{ae}}{\partial B_\alpha} t_{i_B j}^{eb} + \frac{\partial \varepsilon_{be}}{\partial B_\alpha} t_{i_B j}^{ae} \right) - \\ & \left. \sum_m^{N_{Occ}} \left(\frac{\partial \varepsilon_{mi_B}}{\partial B_\alpha} t_{mj}^{ab} + \frac{\partial \varepsilon_{mj}}{\partial B_\alpha} t_{i_B m}^{ab} \right) \right). \end{aligned} \quad (6.38)$$

Die ersten vier Terme lassen sich durch Indexpermutation in die notwendige Form überführen. Auch den letzten Term kann man aus einem Batch $t_{i_B j}^{ab}$ bilden. Nur der vorletzte Term passt nicht in dieses Schema:

$$\sum_m^{N_{Occ}} \frac{\partial \varepsilon_{mi_B}}{\partial B_\alpha} t_{mj}^{ab}. \quad (6.39)$$

Für diesen Term werden alle $N_{Occ}^2 N_{Virt}^2$ Amplituden benötigt. Wegen genau dieses Termes ist die Benutzung von nichtkanonischen Responsematrizen nicht nur ein höherer Programmieraufwand, sondern kostet auch mehr Rechenzeit. Für die Bildung jedes Batches von abgeleiteten Störampplituden $\frac{\partial t_{i_B j}^{ab}}{\partial B_\alpha}$ müssen alle Batches der Störampplituden $t_{i_B j}^{ab}$ gebildet werden. Da es sich, wie in Abschnitt 3.5.4 gezeigt wurde, bei der Transformation, die kanonische Responsematrizen in nichtkanonische überführt, um eine Verschiebung handelt, kann für jedes Orbitalpaar entschieden werden, ob es notwendig ist nichtkanonische Orbitale zu verwenden, um numerische Instabilitäten zu verhindern. Dadurch erhält man einen gemischten Ansatz und spricht deshalb vom Hybridverfahren [66]. Das Hybridverfahren [66] führt dazu, dass $\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial B_\alpha}$ und $\frac{\partial \varepsilon_{ab}}{\partial B_\alpha}$ annähernd Diagonalgestalt besitzen und der Mehraufwand auf ein für die numerische Stabilität Notwendiges beschränkt wird.

6.5.6 Abgeleitete Z-Vektor Gleichungen

Die eigentliche Lösung der abgeleiteten Z-Vektor Gleichung ist wesentlich weniger aufwändig als die Bildung der rechten Seite. Die Gleichung kann iterativ gelöst werden, analog zu Abschnitt 3.5.6, in dem die Supermatrix aufgeteilt wird:

$$\sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} \frac{\partial D_{em}^{MP2}}{\partial B_\alpha} \left[\underbrace{(ma|ie) - (ea|im)}_{A_1} + \underbrace{\delta_{im} \delta_{ea} (\varepsilon_a - \varepsilon_i)}_{A_2} \right] = Y_{ai}^{B_\alpha}. \quad (6.40)$$

Da die Matrix A_2 Diagonalgestalt besitzt, ist die Inversion elementweise möglich. Es lässt sich, wie bei den CPHF-Gleichungen, eine Iterationsvorschrift ableiten:

$$\mathbf{D}_{OV}^B(i+1) = \mathbf{A}_2^{-1} \left(\mathbf{Y}^B - \mathbf{A}_1(\mathbf{D}_{OV}^B(i)) \right). \quad (6.41)$$

Die Iterationsschritte können ebenfalls in der AO-Basis aufgebaut werden:

$$\sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} \frac{\partial D_{em}^{MP2}}{\partial B_\alpha} [(ma|ie) - (ea|im)] = \underbrace{C_{\mu m}^* \frac{\partial D_{em}^{MP2}}{\partial B_\alpha} C_{\sigma e} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\sigma\nu|\lambda\mu)] C_{\nu a} C_{\lambda i}^*}_{\frac{\partial \tilde{D}_{\mu\sigma}^{MP2}}{\partial B_\alpha}} \underbrace{\hspace{10em}}_{\tilde{Z}_{\nu\lambda}} \quad (6.42)$$

und entsprechen ebenfalls, von der Form her, der Fock-Matrixberechnung. Die Kontraktion der Matrix $\frac{\partial \tilde{D}_{\mu\sigma}^{MP2}}{\partial B_\alpha}$ mit den Vierzentrenintegralen entspricht der Berechnung der AO-Fock-Matrix in dichtematrixbasierter Form. Anschließend erfolgt eine AO-MO Transformation.

7 RI-Approximation

7.1 Elektronenabstoßungsintegral als Skalarprodukt

Das Elektronenabstoßungsintegral kann man als einen Operator betrachten, der zwei Ladungsverteilungen verknüpft und eine Zahl ergibt. Die Ladungsverteilungen bestehen aus jeweils zwei Basisfunktionen, dies ergibt die Bezeichnung Vierzentren-Zweielektronen-Integral:

$$(\mu\nu|\kappa\lambda) = \iint \Omega_{\mu\nu}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \Omega_{\kappa\lambda}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 . \quad (7.1)$$

Die zwei Ladungsverteilungen sind jeweils Funktionen von \mathbf{r}_1 , bzw. \mathbf{r}_2 . Die Berechnung eines Integrals der Elektronenabstoßung zwischen zwei Ladungsverteilungen verknüpft also zwei Funktionen und bildet diese auf eine Zahl ab:

$$(R|S)_C = \iint R(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} S(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 . \quad (7.2)$$

Das tiefgestellte C steht für Coulomb-Metrik und ist notwendig, um Verwechslungen mit dem üblicherweise in Funktionenräumen verwendeten Skalarprodukt zu vermeiden:

$$(R|S) = \int R(\mathbf{r}) S(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (7.3)$$

Es lässt sich zeigen, dass auch die Verknüpfung $(\ |)_C$ alle drei Skalarprodukteigenschaften besitzt: Es handelt sich um eine Bilinearform, d. h. das Integral ist linear bezüglich skalarer Multiplikation mit beiden Ladungsverteilungen. Dies gilt für alle Integrale. Außerdem sind Skalarprodukte symmetrisch. Das lässt sich durch Umbenennen der Integrationsvariablen zeigen und ist auch physikalisch intuitiv. Die letzte Eigenschaft ist die positive Definitheit. Der Bra-Ket Formalismus lässt sich deshalb auch übernehmen. So lässt sich ein Projektor (= Bra) definieren. Die Projektion einer beliebigen Funktion $S(\mathbf{r}_2)$ ist:

$$(\mu\nu|S)_C = \iint \Omega_{\mu\nu}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} S(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 . \quad (7.4)$$

Für vollständige, aber nicht notwendigerweise orthonormierte Basen R,S gilt:

$$(\mu\nu|\kappa\lambda)_C = \sum_{RS}^{N_{Aux}} (\mu\nu|R)_C (R|S)_C^{-1} (S|\kappa\lambda)_C . \quad (7.5)$$

Diese Gleichung lässt sich damit veranschaulichen, dass auf alle Basisfunktionen projiziert wird und sich damit eine äquivalente Darstellung ergibt. Für Basen, die den Raum nicht vollständig aufspannen, aber ausreichend approximieren gilt Gleichung (7.5) in guter Näherung:

$$(\mu\nu|\kappa\lambda) \approx (\mu\nu|\kappa\lambda)_{RI} = \sum_{RS}^{N_{Aux}} (\mu\nu|R)_C (R|S)_C^{-1} (S|\kappa\lambda)_C . \quad (7.6)$$

Die Umformung (7.5) bezeichnet man auch als Resolution of the Identity, kurz RI. Die Abkürzung RI wird in Gleichungen für Integrale benutzt, die mithilfe einer finiten RI-Entwicklung approximiert werden. Man benutzt hier z.B. atomzentrierte Standardbasen der Quantenchemie, die aber deutlich größer als die korrespondierende AO-Basis gewählt werden:

$$(\mu\nu|\kappa\lambda)_{RI} = \sum_P^{N_{Aux}} \underbrace{\sum_R^{N_{Aux}} (\mu\nu|R)(R|P)_C^{-\frac{1}{2}}}_{B_{\mu\nu}^P} \underbrace{\sum_S^{N_{Aux}} (P|S)_C^{-\frac{1}{2}} (S|\kappa\lambda)}_{B_{\kappa\lambda}^P} . \quad (7.7)$$

Das Problem bei direkten MP2 Berechnungen machen die Transformierten MO-Vierzentrengrößen. Diese lassen sich mithilfe der RI-Approximation aus Dreizentrengrößen bilden:

$$(pq|rs)_{RI} = \sum_{\mu\nu\lambda\kappa}^{N_{Bas}} C_{\mu p} C_{\nu q} C_{\kappa r} C_{\lambda s} (\mu\nu|\kappa\lambda)_{RI} = \sum_P^{N_{Aux}} \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p} C_{\nu q} B_{\mu\nu}^P \sum_{\lambda\kappa}^{N_{Aux}} C_{\kappa r} C_{\lambda s} B_{\kappa\lambda}^P = \sum_P^{N_{Aux}} B_{pq}^P B_{rs}^P . \quad (7.8)$$

Damit hat man einen einfachen Ansatz, um die MOs für Korrelationsmethoden zu berechnen. Statt der N^4 MOs müssen nur $N^2 N_{Aux}$ Orbitale abgespeichert werden.

Die Transformation kann hier ohne N^4 Größe berechnet werden:

$$B_{pq}^P = \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p} C_{\nu q} B_{\mu\nu}^P . \quad (7.9)$$

Hiermit kann man den Vorteil des Algorithmus einschätzen, der im wesentlichen durch das Vorkontrahieren der Dreizentrengrößen, entsteht. Die schwierige AO-MO Transformation kann auf Kosten der Auxiliarbasiskontraktion von einer Vierzentren- zu einer Dreizentrenkontraktion umgestellt werden.

7.2 Ansatz für abgeleitete Vierzentrenintegrale nach dem magnetischen Feld

Aus der Arbeit von Weigend und Häser [85] zu den MP2 Gradienten, kann für das magnetische Feld einiges analog berechnet werden: Die RI-Gleichung:

$$(pq|rs)_{RI} = \sum_{RS}^{N_{Aux}} (pq|R)(R|S)_C^{-1}(S|rs) \quad (7.10)$$

soll dazu abgeleitet werden. Dazu wird zunächst die Ableitung der inversen Überlappmatrix:

$$\frac{\partial(R|S)_C^{-1}}{\partial B_\alpha} = - \sum_{PQ}^{N_{Aux}} (R|S)_C^{-1} \frac{\partial(P|Q)}{\partial B_\alpha} (Q|S)_C^{-1} \quad (7.11)$$

betrachtet. Damit ergibt sich für die Ableitung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(pq|rs)_{RI}}{\partial B_\alpha} = & \sum_{RS}^{N_{Aux}} \left\{ \frac{\partial(pq|R)}{\partial B_\alpha} (R|S)_C^{-1} (S|rs) + (pq|R)(R|S)_C^{-1} \frac{\partial(S|rs)}{\partial B_\alpha} \right\} \\ & - \sum_{PQRS}^{N_{Aux}} (pq|R)(R|P)_C^{-1} \frac{\partial S_{PQ}}{\partial B_\alpha} (Q|S)_C^{-1} (S|rs). \end{aligned} \quad (7.12)$$

7.3 Numerische Untersuchung der RI-Approximation für NMR-Verschiebungen

Die Testrechnungen für die RI-Approximation wurden an Fluorwasserstoff durchgeführt, dazu wurde eine Struktur mit einem Abstand von 1.805842 a.u. verwendet. Die RI-Abschätzungen der Vierzentrenintegrale wurden im Paket PyQuante [86] implementiert. Dies eignet sich durch seine einfache Struktur für Testimplementierungen. In Tabelle 7.1 sind die Ergebnisse für den paramagnetischen Teil der MP2-Korrektur des Verschiebungstensors aufgeführt, wobei nur der Teil angegeben ist, der von der gestörten Dichte abhängt (siehe Gleichung (3.125)). Als Auxiliarbasen wurde neben der Minimalbasis STO-3G die recht große Basis cc-pVTZ [87] benutzt, wobei Fluorwasserstoff mit 6 (STO-3G) bzw. 40 (cc-pVTZ) Basisfunktionen beschrieben wird. Es ist zu bemerken, dass die RI-Approximation in der Minimalbasis relativ grob, aber in der großen Basis recht genau ist. Betrachtet man das Element σ_{xx} , dann ergeben sich für STO-3G relative Fehler von 83% (H) und 65% (F), bei der größeren Basis sind es nur 3% (H) und 2% (F). Da es sich um relative Fehler des Korrekturterms handelt, sind die cc-pVTZ-Ergebnisse durchaus zufriedenstellend. Die Testrechnungen sprechen dafür, dass die RI-Approximation auch für

MP2-Verschiebungen eine nützliche Methode darstellt. Es gibt keine Gründe zu erwarten, dass die RI-Approximation bei größeren Systemen schlechtere Ergebnisse liefert.

	RI(STO-3G)-MP2			RI(cc-pVTZ)-MP2			exaktes MP2		
H	0.511	0.000	0.000	0.288	0.000	0.000	0.280	0.000	0.000
	0.000	0.511	0.000	0.000	0.288	0.000	0.000	0.280	0.000
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
F	-14.873	0.000	0.000	-9.239	0.000	0.000	-9.023	0.000	0.000
	0.000	-14.873	0.000	0.000	-9.239	0.000	0.000	-9.023	0.000
	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Tabelle 7.1: RI-Approximation der chemischen Verschiebungen

7.4 Ausblick

In dieser Arbeit konnten nur die numerischen Eigenschaften der RI-Approximation untersucht werden. Eine effiziente Implementierung konnte nicht durchgeführt werden. In diesem Abschnitt soll dargestellt werden, dass eine praktisch nutzbare und effiziente RI-Approximation vielversprechend erscheint. Der Gewinn liegt vor allem darin, dass die Vierzentren-Kontraktionen, welche das Batching notwendig machen, aus transformierten Dreizentrenintegralen gebildet werden können. Man spricht von Vorkontraktionen. Als Beispiel soll hier eine mögliche Vorkontraktion besprochen werden:

$$\sum_{\substack{N_{\text{virt}} \\ eaf}} t_{im}^{ef} \frac{\partial (ea|fm)_{RI}}{\partial B_{\alpha}}. \quad (7.13)$$

Es soll gezeigt werden, wie die MP2-Verschiebungen durch die RI-Approximation ohne MO-Vierzentrengrößen berechnet werden können.

$$\begin{aligned}
\sum_{ef}^{N_{Virt}} t_{im}^{ef} \frac{\partial(ea|fm)_{RI}}{\partial B_\alpha} &= \sum_{RS}^{N_{Aux}} \sum_{aef}^{N_{Virt}} t_{im}^{ef} \frac{\partial(ea|R)}{\partial B_\alpha} S_{RS}^{-1}(S|fm) \\
&+ \sum_{RS}^{N_{Aux}} \sum_{aef}^{N_{Virt}} t_{im}^{ef} (ea|R) S_{RS}^{-1} \frac{\partial(S|fm)}{\partial B_\alpha} \\
&+ \sum_{PQRS}^{N_{Aux}} \sum_{aef}^{N_{Virt}} t_{im}^{ef} (ea|R) S_{RP}^{-1} \frac{\partial S_{PQ}}{\partial B_\alpha} S_{QS}^{-1}(S|fm).
\end{aligned} \tag{7.14}$$

Um durch die RI-Approximation einen geringeren Speicherbedarf zu haben, muss auch hier geeignet vorkontrahiert werden. Wenn die Symmetrie des Skalarproduktes ausgenutzt wird und die Summen umgeordnet werden, kann vorkontrahiert werden:

$$\sum_{RS}^{N_{Aux}} \sum_{aef}^{N_{Virt}} t_{im}^{ef} \frac{\partial(ea|R)}{\partial B_\alpha} S_{RS}^{-1}(S|fm) = \sum_R^{N_{Aux}} \sum_a^{N_{Virt}} \underbrace{\sum_{ef}^{N_{Virt}} \sum_S^{N_{Aux}} t_{im}^{ef} (fm|S) S_{SR}^{-1}}_{\Gamma_{ia}^S} \frac{\partial(R|ea)}{\partial B_\alpha}. \tag{7.15}$$

Eine analoge Vorkontraktion ist für alle Terme möglich. Deshalb ist es möglich, alles mit Drei- anstatt Vierindexgrößen zu formulieren, was sich mit dem Batching vereinbaren lässt und dann zu einem quadratischen Speicherbedarf führt. Der Gewinn im Skalenverhalten des Speichers sollte den zusätzlichen Aufwand durch die Auxiliärbasis deutlich überwiegen.

8 Abschätzung der Adsorptionsenergie des Phtalocyaninkomplexes $CuPcF_{16}$

8.1 Einleitung

Es wurde eine neue Methode zur Abschätzung von Adsorptionsenergien entwickelt, die auf der Auswertung experimentell bestimmter Strukturveränderungen am Adsorbat beruht. Die Methode eignet sich für alle Fälle, in denen die quantenchemische Beschreibung der Oberfläche problematisch ist, und deshalb eine Berechnung mithilfe des supermolekularen Ansatzes nicht möglich ist. Die quantenchemische Behandlung metallischer Systeme ist meist sehr problematisch, da wegen der Bandstruktur viele quasi-entartete Zustände auftreten. Bei solchen Systemen versagen viele der quantenchemischen Standardmethoden, die eine HF-Determinante als Referenz verwenden [88]. Man spricht vom Multireferenzcharakter solcher Systeme. Die sogenannten Multireferenz-Methoden, welche mehrere Determinanten als Referenzen verwenden, stellen hier eine mögliche Lösung dar. Diese sind jedoch sehr aufwändig und stellen den Benutzer außerdem vor die schwierige Entscheidung der Auswahl der Referenzen und sind deshalb nicht als blackbox-Methoden anwendbar. Außerdem können metallische Systeme die Behandlung relativistischer Effekte erforderlich machen. Der supermolekulare Ansatz kann weitere Probleme aufwerfen: Zum einen kann durch die Differenzbildung der sehr großen absoluten Energien der relative Fehler der vergleichsweise kleinen Differenzenergie groß werden [89], zum anderen die nichttriviale Auswahl eines geeigneten Oberflächenausschnitts für das Strukturmodell.

Für metallische Systeme ist die Dichtefunktionaltheorie [90] sehr populär, da hocheffiziente Implementierungen vorliegen, die das Behandeln großer Systeme erlauben. Das exakte Dichtefunktional ist bisher unbekannt und es gibt eine Vielzahl von approximierten Funktionalen. Für die Beschreibung der supermolekularen Wechselwirkungen sind ein Großteil der DFT-Funktionalen allerdings nicht geeignet, da viele etablierte Funktionalen keine dispersiven Wechselwirkungen berücksichtigen [91]. So konnte Johnson in Tests an 25 Funktionalen zeigen [92], dass die van-der-Waals Wechselwirkungen in keinem der Testsysteme geeignet beschrieben werden. Daher berücksichtigen bisherige Arbeiten zur elektronischen Struktur von $CuPcF_{16}$, wie z.B. [93] keine dispersiven Wechselwirkungen. Es gibt zwar einige vielversprechende Ansätze für neue Funk-

tionale, in denen solche Wechselwirkungen berücksichtigt werden, wie [94], deren gute Beschreibung supermolekularer Wechselwirkungen durch eine Studie von Wong [95] belegt wurden, aber noch nicht in Standardpaketen verfügbar sind. Ein alternativer Ansatz von Grimme [96] besteht darin, MP2 und DFT zu vermischen. Zukünftige Entwicklungen mit diesen Ansätzen könnten wertvolle Hilfsmittel zur Beschreibung der Adsorption an Metalloberflächen sein.

Die Eigenschaften eines organischen Halbleiters werden stark durch die Grenzfläche Leiter-Halbleiter beeinflusst und deshalb wird die Adsorption von organischen Halbleitermolekülen auf Metalloberflächen untersucht. Das Interesse an organischen Halbleitern in Industrie und Wissenschaft ist sehr groß. Seit 2003 werden kommerzielle Produkte angeboten: Bildschirme, Transistoren und integrierte Schaltungen werden inzwischen vermarktet. Die Stoffklasse der Phtalocyanine enthält viele Beispiele, die vielversprechend für solche Anwendungen sind, insbesondere Metall-Hexafluorophtalocyanine haben großes technisches Potential und werden wegen ihrer interessanten Elektronentransporteigenschaften wissenschaftlich untersucht. Die chemischen Eigenschaften sind sehr positiv, vor allem die bekannte Stabilität ist eine gesuchte Eigenschaft. Viele der anderen, teilweise sehr weit ausgereiften, Halbleiter sind praktisch nicht einsetzbar, da sie zu instabil gegenüber Oxidation sind. Die Konstruktion organischer Leuchtdioden, photovoltaischer Elemente und Sensoren gelten als Anwendungsgebiete, in denen die Phtalocyanine besonderes Potential besitzen [97].

Es ist bekannt, dass die Adsorption an Metalloberflächen die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Phtalocyaninen sehr stark beeinflusst [98, 99]. In der Arbeitsgruppe von Prof. Schreiber wurden adsorptionsinduzierte Strukturveränderungen von einem Phtalocyanin, $CuPcF_{16}$ Struktur 8.1, auf einer Silberoberfläche mit X-ray Standing Wave Methoden untersucht [100].

Bei diesen Untersuchungen war es möglich zu messen, wie groß der mittlere Abstand der Atomsorten von der Oberfläche war. Aufbauend auf diesen Untersuchungen konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Strukturmodell für das adsorbierte Molekül erstellt werden. Anschließend wurde die Energie der Grundstruktur mit dem verzerrten Zustand verglichen, wobei mit einer gewissen Fehlerkompensation zu rechnen ist. So konnte eine untere Schranke für die Adsorptionsenergie ermittelt werden. Es muss Energie aufgebracht werden, um die Verzerrung möglich zu machen, deshalb muss die Adsorptionsenergie mindestens so groß sein wie die Energie, die nötig ist, um das Molekül zu verzerrern. Da die komplizierte Wechselwirkungsenergie durch die einfache Verzerrung abgeschätzt wird, umgeht man obige Probleme, wie das Fehlen dispersiver Wechselwirkungen und einem geeigneten Strukturmodell für den Oberflächenausschnitt. Bei der Modellierung von Festkörperstrukturen als Ausschnitt muss untersucht werden, ob der gewählte Ausschnitt bereits alle relevanten Wechselwirkungen beinhaltet. Somit ist es möglich, die untere Schranke der Adsorptionsenergie mithilfe von zwei Routineberechnungen zu bestimmen.

8.2 Experimentelle Daten

Die X-ray Standing Wave Methode (XSW) wurde in den sechziger Jahren von Batterman eingeführt [101] und ist eine Methode zur Strukturbestimmung mit hoher räumlicher und chemischer Selektivität mithilfe von Synchrotronstrahlung. Mithilfe der Bragg-Reflexion wird ein Interferenzfeld erzeugt, das als Längenskala dient. Die atomspezifische Absorption der adsorbierten Atome wird verändert, abhängig von der Position des Atoms innerhalb des Interferenzfeldes. Damit ist möglich, elementspezifisch den Abstand der Atome eines adsorbierten Moleküls zur Oberfläche zu ermitteln. In der Arbeitsgruppe Schreiber wurden für die Adsorption von $CuPcF_{16}$ auf einer Silberoberfläche folgende Abstände gemessen [100]:

Atomsorte	C	N	F	Cu	Ag
d[Å]	0.7	0.65	0.50	1.35	1.60

Tabelle 8.1: Experimentell bestimmte Abstände der Atomsorten des auf Silber adsorbierten $CuPcF_{16}$ zur Messebene

8.3 Quantenchemische Berechnungen

Die Grundzustandsgeometrie des $CuPCF_{16}$ wurde mithilfe der Dichtefunktionaltheorie durch Geometrieoptimierung mit Q-Chem ermittelt. Dabei wurde das B3LYP-Funktional und die VTZ** Basis verwendet. Das B3LYP Funktional hat sich bei metallorganischen Komplexen vielfach bewährt. Mit VTZ** konnte eine recht große Basis gewählt werden, da die Methode relativ günstig ist und das System nicht sehr groß. Bei einer so großen Basis sind zuverlässige Resultate zu erwarten.

Aus den XSW-Daten (Tabelle 8.2) konnte eine Modellstruktur für den verzerrten Zustand erstellt werden. In Q-Chem ist es möglich, eine Geometrieoptimierung mit fixierten Winkeln durchzuführen. Dabei wurden die sogenannten "out-of-plane"-Winkel fixiert. Diese geben bei vier Atomen A,B,C,D den Winkel zwischen der Strecke AD der Projektion der Strecke AD auf die Ebene ABC an. Aus den XSW-Daten ergibt sich, dass die Fluoratome 0.27Å aus der Molekülebene herausgebogen werden. Um daraus "out-of-plane"-Winkel zu berechnen, wurden die CF-Bindungslängen der Grundzustandsgeometrie verwendet. Nachdem die Strukturoptimierung mit Nebenbedingung mit gleicher Methode und Basis durchgeführt wurde, konnte die

		Adsorbat	Grundzustand
Bindungslänge	$C_\gamma - F_\gamma$	1.328 Å	1.330 Å
Bindungslänge	$C_\delta - F_\delta$	1.330 Å	1.334 Å
Diederwinkel	$C_\gamma - C_\delta - C_{\delta'} - C_{\gamma'}$	0.0°	0°
Diederwinkel	$C_\beta - C_\gamma - C_\delta - C_{\delta'}$	1.6°	0.6°
out-of-plane	$F_\gamma - C_\gamma - C_\beta - C_\delta$	11.68°	0°
out-of-plane	$F_\delta - C_\delta - C_{\delta'} - C_\gamma$	11.67°	0°
Energiedifferenz (B3LYP/VTZ**)		74.8 kJ/mol	

Tabelle 8.2: Ergebnisse der Rechnungen an der Grundzustandsgeometrie und der Modellstruktur des verzerrten Adsorbates

Verzerrungsenergie bestimmt werden: Da die C-F Bindungslängen für die gestörten und ungestörten Strukturen nahezu identisch sind (0.004 Å entspricht 0.4 pm), lässt die Biegung die Bindungslänge konstant. Deshalb ist es zulässig, die Bindungslänge zur Winkelberechnung zu benutzen. Des Weiteren erkennt man, dass die planare Struktur des Phtalocyanins kaum verbogen wird. Aufgrund der Aromatizität des Gerüsts erscheint das auch plausibel.

Als untere Schranke für die Adsorbitionsenergie ergibt sich also 74.8 kJ/mol.

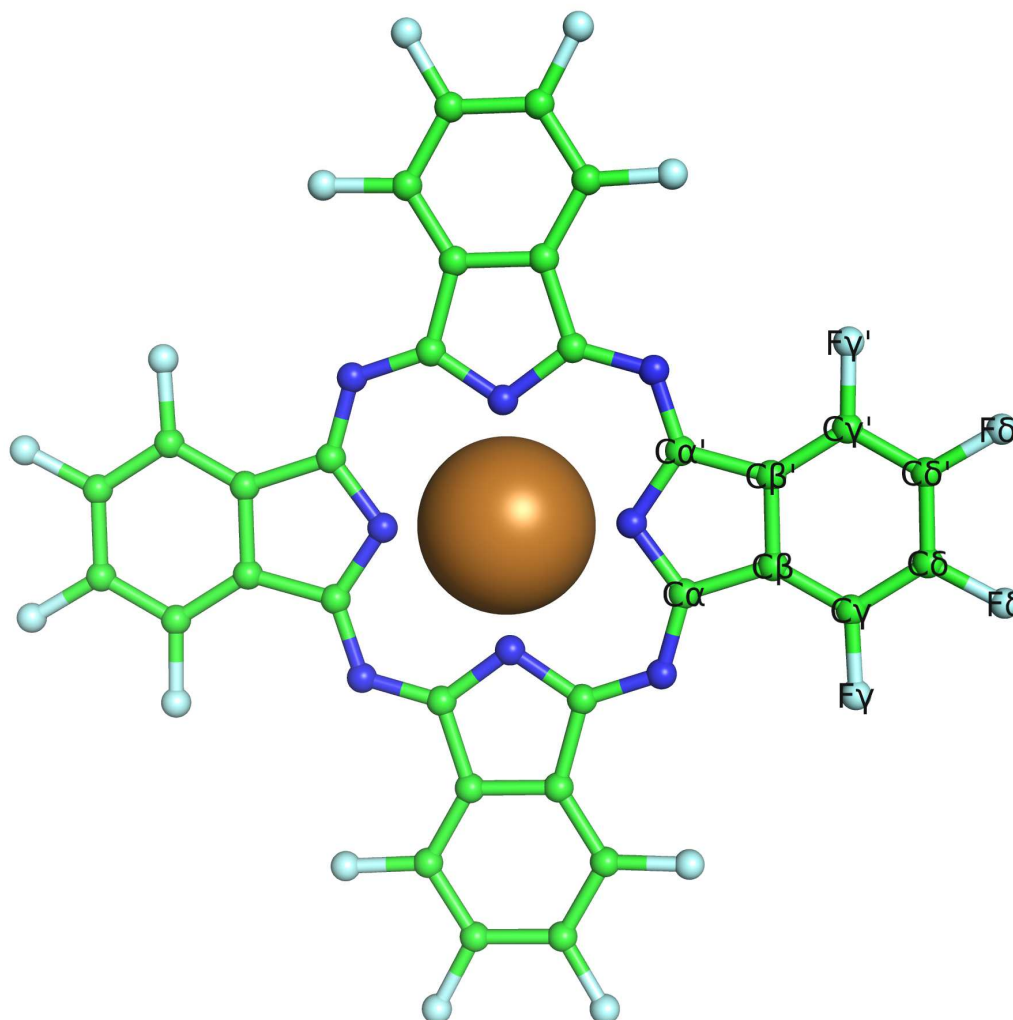
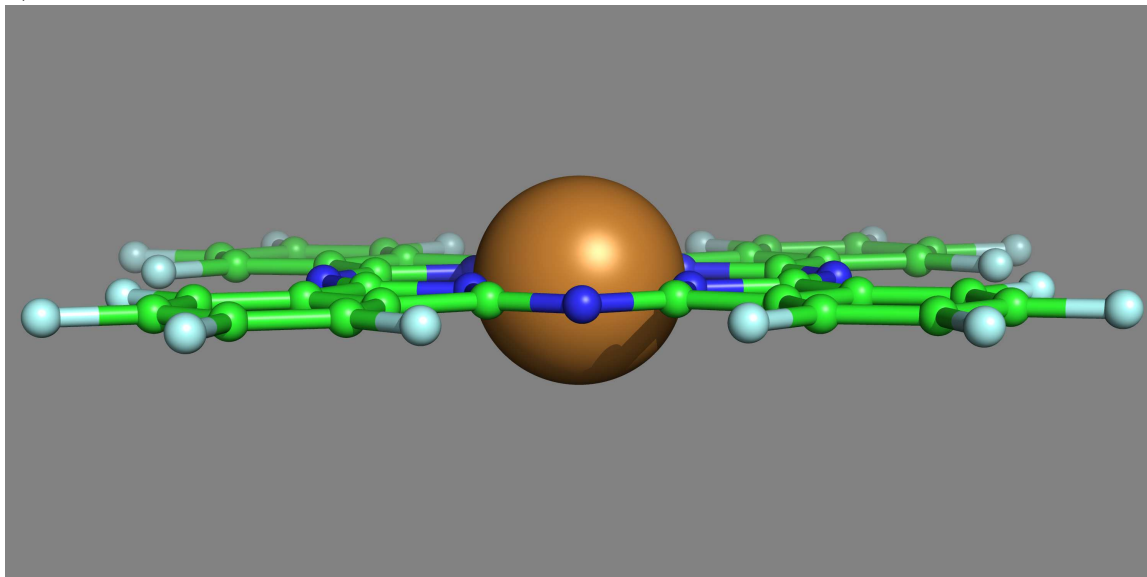
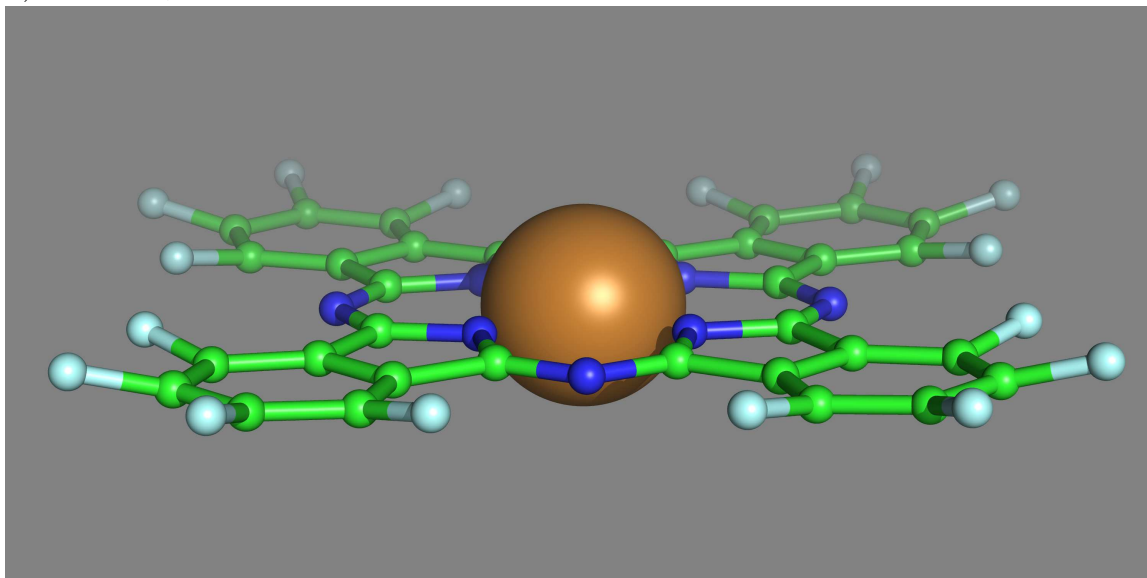


Abbildung 8.1: Struktur und Bezeichnung der Atome bei $CuPCF_{16}$

a) Freies, planares $CuPCF_{16}$ b) verzerrte, adsorbierte Struktur von $CuPCF_{16}$ Abbildung 8.2: Freies, planares $CuPCF_{16}$ a) und die verzerrte, adsorbierte Struktur b)

9 Zusammenfassung und Ausblick

Das Hauptthema der vorliegenden Arbeit war die Implementierung eines Algorithmus zur Berechnung chemischer Verschiebungen auf MP2-Niveau. Die chemischen Verschiebungen quantenchemisch zu berechnen, ermöglicht die Signalzuordnung auch bei komplizierten Spektren, was mit anderen Methoden nicht immer gelingt. Dies konnte in vielen Fällen mit Berechnungen auf HF-Niveau gezeigt werden. Da es bei anderen Kernen als Wasserstoff meist notwendig ist, die Elektronenkorrelation zu berücksichtigen, ist die Berechnung auf MP2-Niveau wichtig. In dieser Arbeit wurde mit einer Implementierung in einem modernen Programmpaket die Grundlage zu einer effizienten Berechnung von MP2-Verschiebungen gelegt. Zur Überprüfung der Implementierung wurden fünf Moleküle aus dem G3-Testsatz [102] mit dem Programmpaket Turbomole [103] verglichen. Es konnte gezeigt werden (Anhang B), dass die signifikanten Stellen der Ergebnisse gleich sind. Das zweite Thema befasste sich mit einer Anwendung quantenchemischer Methoden auf eine experimentelle Fragestellung. Es wurde eine neue Methode zur Abschätzung der Adsorptionsenergie eines Moleküls auf einer Festkörperoberfläche entwickelt.

Das erste Kapitel diente der Einführung in die Themen der Arbeit, insbesondere der Motivation der Berechnung von NMR-Verschiebungen mit einer Korrelationsmethode. Im zweiten Kapitel wurden die Methoden und insbesondere die verwendete Nomenklatur der Quantenchemie diskutiert, vor allem die zentrale Eindeterminanten-Wellenfunktion und die benötigten Eigenschaften, wobei insbesondere die Grundlage für die Behandlung von gemischtkanonischen Orbitalen gelegt wurde.

Die MP2-Verschiebungen sind Korrekturterme zu den HF-Verschiebungen, diese sind das Thema des dritten Kapitels. Dabei war die Behandlung der Verschiebung als analytische Ableitung und die Berechnung von Responsematrizen mit den CPHF-Gleichungen zentral. Die Verwendung von GIAO-Basisfunktionen erlaubt die effiziente Behandlung von magnetischen Eigenschaften, da das Eichsprungsproblem gelöst wird, und eignet sich sehr gut zur Berechnung von NMR-Verschiebungen. Eine sehr allgemeine Formulierung der CPHF-Gleichung erlaubte die einfache Anwendung auf imaginäre (GIAOs) und nichtkanonische Orbitale. In diesen zwei Punkten weicht der hier verwendete Formalismus von dem häufiger verwendeten ab und wurde deshalb ausführlich diskutiert.

Um den Gradienten der restricted MP2-Energie von gemischtkanonischen Orbitalen herzulei-

ten, wurde im vierten Kapitel der MP2-Ansatz ausgehend von allgemeiner RS-Störungstheorie neu hergeleitet, da hierfür die RSPT mit einer nichtdiagonalen Matrixdarstellung des ungestörten Hamilton-Operators formuliert werden muss. Die Verwendung gemischtkanonischer Orbitale umgeht numerische Probleme, die bei der Ableitung quasientarteter kanonischer Orbitale vorkommen. Das Kapitel schließt mit einigen Umformungen, die die Ausdrücke für die MP2-Gradienten vereinfachen können, um eine effiziente Berechnung zu erlauben. Zunächst konnte durch Isolierung der Responsematrix eine effizientere Formulierung erreicht werden, da so alle Terme, die von der Störung unabhängig sind, nur einmal berechnet werden müssen. Mithilfe der Handy-Schaefer Methode konnte mit der Z-Vektorgleichung eine Formulierung erreicht werden, in der die zentrale Gleichung unabhängig von der Störung ist.

Die Anwendung der Gradientenformulierung, nach Handy und Schaefer, auf die Berechnung der chemischen Verschiebung als zweite Ableitung, erfolgte im fünften Kapitel. Dafür mussten die Gradientenformeln auf die kernmagnetischen Momente, also imaginäre Eielektronenstörungen angepasst werden. Die erhaltenen Gleichungen sind relativ kompakt, so dass die Ableitungen nach dem Magnetfeld, die zu den gestörten Z-Vektorgleichungen führen, formal recht überschaubar sind, allerdings den rechnerischen Hauptaufwand darstellen.

Das sechste Kapitel beginnt mit einer kurzen Darstellung von wichtigen Ideen zur effizienten Berechnung von Energien und Ableitungen auf HF- und MP2-Niveau. Anschließend wird die in dieser Arbeit angefertigte Implementierung der MP2-Verschiebungen in Q-Chem erläutert und die Routinen für die MP2-Gradienten und HF-Verschiebungen, die angepasst wurden vorgestellt. Das Verwenden von gemischtkanonischen Orbitalen erzeugt zusätzlichen Aufwand, der jedoch durch das Hybridverfahren minimiert werden konnte. Dieses wählt nur die Orbitalpaare, bei denen Instabilitäten zu erwarten sind, aus und lässt die anderen kanonisch. Die Vermeidung des Abspeicherns von Vierzentrengrößen durch das Aufteilen in Batches war ein wesentlicher Aspekt bei der Implementierung, sowohl den Programmieraufwand betreffend als auch den Rechenaufwand.

Im siebten Kapitel wurde die ebenfalls implementierte RI-Approximation diskutiert. Diese beruht auf einer Zerlegung der Vierzentrengrößen in Dreizentrengrößen. Wenn man hier eine Aufteilung in Batches durchführt, ist es möglich mit quadratischem Speicher auszukommen. Außerdem ist es möglich, durch geeignetes Vorkontrahieren zusätzlich Rechenzeit zu sparen. Der nächste Schritt könnte eine Optimierung der Effizienz der MP2-Verschiebungen sein, um die Rechenzeit zu verringern, was in dieser Arbeit nicht gelungen ist. Insbesondere die diskutierte RI-Näherung hat diesbezüglich großes Potential. Ein wünschenswertes lineares Skalenverhalten ist allerdings auch nach solchen Optimierungen nicht zu erwarten, da die in dieser Arbeit erstellten Routinen alle molekularorbitalbasiert sind. Nur ein AO-basierter Algorithmus ist in der Lage ein linear skalierendes Skalenverhalten des Rechenaufwandes zu erbringen. Die Grundlage

hierfür wurde von Schweizer mit AO-MP2-Gradienten gelegt [4]. Es sind keine grundsätzlichen Probleme zu erwarten, den Ansatz auf die AO-MP2-Verschiebungen zu übertragen.

Im achten Kapitel wurde eine nützliche Methode zur Abschätzung der Wechselwirkungsenergie zwischen einem Molekül und einer Metalloberfläche eingeführt. Solche Systeme zu beschreiben, ist interessant für die Optimierung der Eigenschaften von elektronischen Bauteilen. Die Wechselwirkungsenergie eines solchen Systems zu beschreiben ist problematisch. Für metallische Systeme ist bekannt, dass sie sich durch einen starken Multireferenzcharakter auszeichnen und deshalb mit Einzelreferenzmethoden, auch mit CI- und CC-Methoden hoher Ordnung nicht oder nur schwer behandelt werden können.

Durch moderne Methoden der Strukturbestimmung konnte die Geometrieänderung des adsorbierten Moleküls in der Arbeitsgruppe Prof. Schreiber experimentell gemessen werden [100]. Die Idee bestand darin, von dieser Strukturänderung zurück zu schließen auf die Wechselwirkungsenergie. Durch die Wechselwirkung wird das adsorbierte Molekül verzerrt. Die Wechselwirkungsenergie muss folglich mindestens so groß sein, wie die Energie, die zur Verzerrung des Moleküls nötig ist. Die Energie zu berechnen, die zur Geometrieänderung nötig ist, ist mit relativ geringen Aufwand möglich. Die Adsorptionsenergie von $CuPCF_{16}$ auf Silber konnte damit erstmalig abgeschätzt werden. Die verwendete Methodik lässt sich auch auf andere Systeme übertragen, sofern maßgebliche Strukturveränderungen vorliegen und bekannt sind.

Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen .

au	Atomare Einheiten
CC	Coupled Cluster
CI	Configuration Interaction
CPHF	Coupled-Perturbed-Hartree-Fock
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ERI	Elektron-Elektron-Abstoßungsintegral
FCI	Full Configuration Interaction
GIAO	Gauge-including atomic orbital
HF	Hartree-Fock Theorie
MO	Molekülorbitale
NAI	Kern-Elektronenanziehungsintegral
NMR	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie
QM	Quantenmechanik
RH-Gleichungen	Rootaan-Hall-Gleichungen
RHF	Restricted HF
RSPT	Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie
SC-Regel	Slater-Condon Regel
SCF	Selbskonsistentes Feld
SI	Einheiten nach dem Système International d'unités
XSW	X-ray Standing Wave Methode

Konstanten ...

α	Feinstrukturkonstante
γ	Gyromagnetisches Verhältnis
\hbar	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
π	Kreiszahl
ε	Permittivität des Vakuums
m_e	Elektronenmasse
c	Lichtgeschwindigkeit

e	Elementarladung
Symbole	
ε	Matrix der HF-Lagrangemultiplikatoren
\mathbf{A}	magnetisches Vektorpotential
\mathbf{B}	(äußeres) Magnetfeld
\mathbf{B}_{eff}	effektives Magnetfeld, das auf die Kerne wirkt
\mathbf{B}_{ind}	von den Elektronen induziertes Magnetfeld
\mathbf{F}_L	Lorentzkraft
\mathbf{J}_I	Kernspin des Kernes I
\mathbf{m}_I	Magnetisches Moment des Kernes I
\mathbf{m}	Drehimpuls der Gaussfunktion μ
\mathbf{R}_μ	Aufpunkt der primitiven Gaussfunktion μ
\mathbf{s}_I	Kernspin des I-ten Kernes
Δ_{ij}^{ab}	Kehrwert des MP2 Nenners
$\delta(I)$	chemische Verschiebung des Kernes I
$\hat{f}(x_1)$	Fock-Operator
\hat{H}	Hamilton-Operator
$\hat{h}(x_1)$	Einteilchen-Hamilton-Operator
\hat{H}_{el}	Molekularer elektronischer Hamiltonian
$\hat{J}(x_1)$	Coulomboperator
$\hat{K}(x_1)$	Austauschoperator
$\hat{v}^{HF}(x_1)$	HF-Potential
μ_B	Bohrsches Magneton
N_{el}	Anzahl der Elektronen im System
N_{nuc}	Anzahl der Atome im System
N_{Occ}	Anzahl der besetzten Spinorbitale eines Systems
ν_L	Lamorffrequenz
$\phi_i(x)$	Spinorbital
σ	Kernmagnetischer Verschiebungstensor
σ_μ	Orbitalexponent der Gaussfunktion μ
$\sigma_{\alpha I\beta}$	Element des kernmagnetischer Verschiebungstensors der Komponente m_β des I-ten Kernes bezogen auf B_α
B_α	Komponente des Magnetfeldes in Richtung α
$C_{\mu p}^X$	Ableitung der Koeffizientenmatrix nach dem Parameter X an der Stelle X=0
D_{pq}	MP2-MO-Dichtematrix
E^X	Ableitung der Energie nach dem Parameter X an der Stelle X=0

E_{MP2}	MP2 Energie für Raumorbitale
E_{MP2}	MP2 Energie
$H_{\mu\nu}^X$	Ableitung der Eielektronen-Hamilton-Matrix nach dem Parameter X an der Stelle X=0
$P_{\mu\nu}^X$	Ableitung der besetzten Dichtematrix nach dem Parameter X an der Stelle X=0
R_{I_α}	Die α -Komponente des Kernortes des I-ten Kerns
$S_{\mu\nu}^X$	Ableitung der Überlappmatrix nach dem Parameter X an der Stelle X=0
$S_{\mu\nu}$	Überlappmatrix
t_{ij}^{ab}	Störampplitude
V_{NN}	Potentielle Energie der Kern-Kern Wechselwirkung
$W_{\mu\nu}$	Energiegewichtete Dichte
g	Lande-Faktor
j	Quantenzahl des Kernspins
m	magnetische Quantenzahl
X	Parameter

Abbildungsverzeichnis

2.1	Molekularer Hamiltonian	6
2.2	Methodenhierarchie	22
8.1	Struktur $CuPCF_{16}$	128
8.2	verzerrte und unverzerrte Geometrie von $CuPCF_{16}$	129
B.1	Naphthalin	157
B.2	t-Butylmethylether	158
B.3	Toluol	159
B.4	Fluorbenzol	160
B.5	Piperidin	161

Tabellenverzeichnis

2.1	Slater-Condon Regeln	9
7.1	RI-Approximation der chemischen Verschiebungen	122
8.1	XSW-Daten	126
8.2	Ergebnisse der Rechnung an $CuPCF_{16}$	127
B.1	Testrechnung an Naphthalin zur Nummerierung siehe Abbildung B.1	141
B.2	Testrechnung an tert-Butylmethylester zur Nummerierung siehe Abbildung B.2 .	145
B.3	Testrechnung an Toluol zur Nummerierung siehe Abbildung B.3	149
B.4	Testrechnung an Fluorbenzol zur Nummerierung siehe Abbildung B.4	152
B.5	Testrechnung an Piperidin zur Nummerierung siehe Abbildung B.5	156

A Zusammenfassung des Algorithmus

$$\sigma_{\beta\alpha}^I = \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} D_{\mu\nu}^{MP2} \frac{\partial^2 h_{\mu\nu}}{\partial B_\alpha \partial m_{I_\beta}} + \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} \frac{\partial D_{\mu\nu}^{MP2}}{\partial B_\alpha} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial m_{I_\beta}} \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{\partial E_{MP2}}{\partial x} = \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} D_{\nu\mu}^{MP2} \frac{\partial h_{\nu\mu}}{\partial x} \quad (\text{A.2})$$

MP2-Response-Matrix:

$$D_{\nu\mu}^{MP2} = \sum_{\mu\nu}^{N_{Bas}} C_{\mu p} D_{pq}^{MP2} C_{\nu q}^* \quad (\text{A.3})$$

Diagonalblöcke:

$$D_{ij}^{MP2} = -2 \sum_m^{N_{Occ}} \sum_{ef}^{N_{Virt}} t_{im}^{ef} \frac{(je|mf)}{\varepsilon_j + \varepsilon_m - \varepsilon_e - \varepsilon_f} \quad (\text{A.4})$$

$$D_{ab}^{MP2} = 2 \sum_{mn}^{N_{Occ}} \sum_e^{N_{Virt}} t_{ae}^{mn} \frac{(bm|en)}{\varepsilon_m + \varepsilon_n - \varepsilon_b - \varepsilon_e} . \quad (\text{A.5})$$

Z-Vektor-Gleichung:

$$\sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} D^{MP2} \underbrace{[4(em|ia) - (ea|im) - (ma|ie) + \delta_{im}\delta_{ae}(\varepsilon_a - \varepsilon_i)]}_{A_{emia}} = -2X_{ai} \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{aligned} X_{ai} = & \sum_m^{N_{Occ}} \sum_{ef}^{N_{Virt}} (ea|fm)t_{im}^{ef} - \sum_{mn}^{N_{Occ}} \sum_e^{N_{Virt}} (im|en)t_{mn}^{ae} \\ & + \sum_{mn}^{N_{Occ}} D_{mn}^{MP2}(mn||ia) + \sum_{ef}^{N_{Virt}} D_{ef}^{MP2}(ef||ia) \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\partial D_{ij}^{MP2}}{\partial B_\alpha} = -2 \sum_m^{N_{Occ}} \sum_{ef}^{N_{Virt}} \left\{ \frac{\partial t_{im}^{ef}}{\partial B_\alpha} \frac{(je|mf)}{\varepsilon_j + \varepsilon_m - \varepsilon_e - \varepsilon_f} + \left(\frac{\partial t_{jm}^{ef}}{\partial B_\alpha} \right)^* \frac{(ei|fm)}{\varepsilon_i + \varepsilon_m - \varepsilon_e - \varepsilon_f} \right\} \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{\partial D_{ab}^{MP2}}{\partial B_\alpha} = 2 \sum_{mn}^{N_{Occ}} \sum_e^{N_{Virt}} \left\{ \left(\frac{\partial t_{mn}^{ae}}{\partial B_\alpha} \right)^* \frac{(bm|en)}{\varepsilon_m + \varepsilon_n - \varepsilon_b - \varepsilon_e} + \frac{\partial t_{mn}^{be}}{\partial B_\alpha} \frac{(ma|ne)}{\varepsilon_m + \varepsilon_n - \varepsilon_a - \varepsilon_e} \right\} \quad (\text{A.9})$$

$$\sum_e^{N_{Virt}} \sum_m^{N_{Occ}} \frac{\partial D_{em}^{MP2}}{\partial B_\alpha} [(ma|ie) - (ea|im) + \delta_{im} \delta_{ea} (\varepsilon_a - \varepsilon_i)] = Y_{ai}^{B_\alpha} \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned} Y_{ai}^{B_\alpha} = & \sum_m^{N_{Occ}} \sum_{ef}^{N_{Virt}} \left\{ \frac{\partial(ea|fm)}{\partial B_\alpha} t_{im}^{ef} + (ea|fm) \frac{\partial t_{im}^{ef}}{\partial B_\alpha} \right\} \\ & - \sum_{mn}^{N_{Occ}} \sum_e^{N_{Virt}} \left\{ \frac{\partial(im|en)}{\partial B_\alpha} t_{mn}^{ae} + (im|en) \frac{\partial t_{mn}^{ae}}{\partial B_\alpha} \right\} \\ & + \sum_{mn}^{N_{Occ}} \frac{\partial D_{mn}^{MP2}}{\partial B_\alpha} (mn||ia) + D_{mn}^{MP2} \frac{\partial(mn||ia)}{\partial B_\alpha} \\ & + \sum_{ef}^{N_{Virt}} \frac{\partial D_{ef}^{MP2}}{\partial B_\alpha} (ef||ia) + D_{ef}^{MP2} \frac{\partial(ef||ia)}{\partial B_\alpha} \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

B Testrechnungen der MP2-Verschiebungen

In den folgenden Testrechnungen werden die im Rahmen dieser Arbeit in Q-Chem [21] implementierten MP2-Verschiebungen mit Hilfe des Pakets Turbomole [103] überprüft. Dabei wurde der Basissatz STO-3G verwendet, der als Standardbasis in beiden Paketen enthalten ist. Die Strukturen stammen aus dem G3-Testsatz [102]. Die unterschiedlichen Termen sind in Gleichung (3.125) definiert.

$C_{Brücke}$	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	281.484	0.000	0.000	-333.288	0.000	0.000	371.957	0.000	0.000
	0.000	351.503	0.000	0.000	-57.273	0.000	0.000	-232.862	0.000
	0.000	0.000	349.187	0.000	0.000	-61.901	0.000	0.000	-276.692
Turbomole	281.484	0.000	0.000	-333.288	0.000	0.000	371.957	0.000	0.000
	0.000	351.503	0.000	0.000	-57.273	0.000	0.000	-232.862	0.000
	0.000	0.000	349.187	0.000	0.000	-61.901	0.000	0.000	-276.692
C_{α}	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	270.030	0.000	0.000	-187.913	0.000	0.000	142.224	0.000	0.000
	0.000	353.785	7.345	0.000	-27.413	1.733	0.000	-253.280	-36.646
	0.000	4.990	301.887	0.000	-0.049	-63.499	0.000	-36.610	-171.158
Turbomole	270.030	0.000	0.000	-187.913	0.000	0.000	142.224	0.000	0.000
	0.000	353.785	7.345	0.000	-27.413	1.733	0.000	-253.281	-36.646
	0.000	4.990	301.887	0.000	-0.049	-63.499	0.000	-36.610	-171.158

C_β	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	274.998	0.000	0.000	-125.099	0.000	0.000	132.907	0.000	0.000
	0.000	320.465	14.963	0.000	-46.394	11.645	0.000	-193.115	-10.362
	0.000	15.740	331.031	0.000	12.021	-32.850	0.000	-12.108	-230.352
Turbomole	274.998	0.000	0.000	-125.099	0.000	0.000	132.906	0.000	0.000
	0.000	320.465	14.963	0.000	-46.394	11.645	0.000	-193.115	-10.362
	0.000	15.740	331.031	0.000	12.021	-32.850	0.000	-12.108	-230.352
H_α	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	37.983	0.000	0.000	5.950	0.000	0.000	4.434	0.000	0.000
	0.000	65.047	7.899	0.000	-5.091	-0.351	0.000	-6.495	-13.238
	0.000	3.517	96.406	0.000	-2.167	-29.873	0.000	-2.905	-45.645
Turbomole	37.983	0.000	0.000	5.950	0.000	0.000	4.434	0.000	0.000
	0.000	65.047	7.899	0.000	-5.091	-0.351	0.000	-6.495	-13.238
	0.000	3.517	96.406	0.000	-2.167	-29.873	0.000	-2.905	-45.645
H_β	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	41.521	0.000	0.000	42.278	0.000	0.000	-28.395	0.000	0.000
	0.000	90.019	-17.590	0.000	-16.028	7.018	0.000	-43.434	20.617
	0.000	-17.215	65.842	0.000	6.978	-7.837	0.000	27.340	-14.706
Turbomole	41.521	0.000	0.000	42.278	0.000	0.000	-28.395	0.000	0.000
	0.000	90.019	-17.590	0.000	-16.028	7.018	0.000	-43.434	20.617
	0.000	-17.215	65.842	0.000	6.978	-7.837	0.000	27.340	-14.706

Tabelle B.1: Testrechnung an Naphthalin zur Nummerierung siehe Abbildung B.1

H_1	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	55.804	0.000	5.645	0.663	0.000	16.961	1.466	0.000	-8.493
	0.000	42.029	0.000	0.000	12.687	0.000	0.000	-2.086	0.000
	-3.225	0.000	95.398	3.717	0.000	-46.446	8.684	0.000	31.483
Turbomole	55.804	0.000	5.645	0.663	0.000	16.961	1.466	0.000	-8.493
	0.000	42.029	0.000	0.000	12.687	0.000	0.000	-2.086	0.000
	-3.225	0.000	95.398	3.717	0.000	-46.446	8.684	0.000	31.483
H_2, H_3	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	70.732	-22.227	15.464	-24.766	18.094	-14.566	24.162	-0.949	10.750
	-16.276	64.179	-2.934	22.189	-27.822	16.687	-12.842	14.513	-16.650
	14.948	-5.839	60.639	1.802	-1.760	-6.614	-2.471	0.718	13.053
Turbomole	70.732	-22.227	15.464	-24.766	18.094	-14.566	24.162	-0.949	10.750
	-16.276	64.179	-2.934	22.189	-27.822	16.687	-12.842	14.513	-16.650
	14.948	-5.839	60.639	1.802	-1.760	-6.614	-2.471	0.718	13.053
H_4, H_{14}	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	57.230	0.299	-3.297	-14.224	23.614	-5.808	15.730	-18.966	10.756
	-4.412	94.020	0.400	9.388	-52.126	11.912	-7.630	53.059	-17.437
	-3.890	-0.672	46.159	3.940	-6.508	-4.832	1.475	2.056	16.115
Turbomole	57.230	0.299	-3.297	-14.224	23.614	-5.808	15.730	-18.966	10.756
	-4.412	94.020	0.400	9.388	-52.126	11.912	-7.630	53.059	-17.437
	-3.890	-0.672	46.159	3.940	-6.508	-4.832	1.475	2.056	16.115

H_5, H_{12}	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	73.661	14.800	17.480	-49.778	-15.608	-3.758	48.936	12.895	-10.760
	21.635	56.564	2.815	-4.272	-19.655	-0.268	-7.001	34.589	-2.785
	12.307	-1.275	61.167	-19.494	-6.664	-19.100	4.221	7.531	19.113
Turbomole	73.661	14.800	17.480	-49.778	-15.608	-3.758	48.936	12.895	-10.760
	21.635	56.564	2.815	-4.272	-19.655	-0.268	-7.001	34.589	-2.785
	12.307	-1.275	61.167	-19.494	-6.664	-19.100	4.221	7.531	19.113
H_6, H_{13}	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	61.965	14.661	-21.058	-6.604	-14.116	27.517	12.707	11.084	-14.347
	18.186	60.352	-11.784	-9.168	-2.889	4.685	0.889	14.596	1.818
	-18.222	-6.450	71.246	25.022	13.873	-32.199	-11.112	-12.864	20.569
Turbomole	61.965	14.661	-21.058	-6.604	-14.116	27.517	12.707	11.084	-14.347
	18.186	60.352	-11.784	-9.168	-2.889	4.685	0.889	14.596	1.818
	-18.222	-6.450	71.246	25.022	13.873	-32.199	-11.112	-12.864	20.569
O_7	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	443.997	0.000	-16.533	-104.399	0.000	-15.006	249.503	0.000	48.021
	0.000	425.960	0.000	0.000	-101.071	0.000	0.000	250.202	0.000
	-18.380	0.000	512.380	-3.805	0.000	-37.320	-0.847	0.000	-63.711
Turbomole	443.997	0.000	-16.533	-104.399	0.000	-15.006	249.503	0.000	48.021
	0.000	425.960	0.000	0.000	-101.071	0.000	0.000	250.202	0.000
	-18.380	0.000	512.380	-3.805	0.000	-37.320	-0.847	0.000	-63.711

C_8	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	332.386	0.000	-13.005	-151.600	0.000	-1.662	83.884	0.000	-22.062
	0.000	327.843	0.000	0.000	-156.654	0.000	0.000	140.813	0.000
	-12.191	0.000	333.866	2.475	0.000	-142.386	-12.200	0.000	127.265
Turbomole	332.386	0.000	-13.005	-151.600	0.000	-1.662	83.884	0.000	-22.062
	0.000	327.843	0.000	0.000	-156.654	0.000	0.000	140.813	0.000
	-12.191	0.000	333.866	2.475	0.000	-142.386	-12.200	0.000	127.265
C_9, C_{11}	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	304.015	28.369	-4.428	-74.423	14.028	9.009	20.368	-48.060	-1.096
	31.744	324.484	-4.022	14.693	-68.600	3.579	-60.410	31.486	8.804
	-5.357	-4.460	285.734	6.840	-2.461	-79.175	4.768	6.966	15.980
Turbomole	304.015	28.369	-4.428	-74.423	14.028	9.009	20.368	-48.060	-1.096
	31.744	324.484	-4.022	14.693	-68.600	3.579	-60.410	31.486	8.804
	-5.357	-4.460	285.734	6.840	-2.461	-79.175	4.768	6.966	15.980
C_{10}	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	304.271	0.000	33.028	-66.356	0.000	12.986	-2.512	0.000	-17.281
	0.000	274.570	0.000	0.000	-72.689	0.000	0.000	11.071	0.000
	26.541	0.000	318.581	18.881	0.000	-66.061	-26.086	0.000	-9.216
Turbomole	304.271	0.000	33.028	-66.356	0.000	12.986	-2.512	0.000	-17.281
	0.000	274.570	0.000	0.000	-72.689	0.000	0.000	11.071	0.000
	26.541	0.000	318.581	18.881	0.000	-66.061	-26.086	0.000	-9.216

C_{15}	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	288.971	0.000	19.594	-68.989	0.000	12.126	14.784	0.000	-17.092
	0.000	278.855	0.000	0.000	-73.622	0.000	0.000	33.468	0.000
	22.929	0.000	328.396	10.112	0.000	-43.993	-18.061	0.000	0.636
Turbomole	288.971	0.000	19.594	-68.989	0.000	12.126	14.784	0.000	-17.092
	0.000	278.855	0.000	0.000	-73.622	0.000	0.000	33.468	0.000
	22.929	0.000	328.396	10.112	0.000	-43.993	-18.061	0.000	0.636
H_{16}	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	58.696	0.000	-16.249	-14.015	0.000	21.520	10.426	0.000	-7.466
	0.000	43.331	0.000	0.000	9.934	0.000	0.000	-9.109	0.000
	-12.036	0.000	87.255	6.806	0.000	-13.609	3.758	0.000	10.031
Turbomole	58.696	0.000	-16.249	-14.015	0.000	21.520	10.426	0.000	-7.466
	0.000	43.331	0.000	0.000	9.934	0.000	0.000	-9.109	0.000
	-12.036	0.000	87.255	6.806	0.000	-13.609	3.758	0.000	10.031
H_{17}, H_{18}	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	56.750	18.330	6.770	-19.137	-14.162	-9.162	19.782	0.629	6.742
	22.481	64.381	4.626	-5.234	-36.159	-21.714	-16.807	38.354	21.740
	12.472	10.342	70.417	-2.111	-6.344	-23.935	-1.681	3.085	30.131
Turbomole	56.750	18.330	6.770	-19.137	-14.162	-9.162	19.782	0.629	6.742
	22.481	64.381	4.626	-5.234	-36.159	-21.715	-16.807	38.354	21.740
	12.472	10.342	70.417	-2.111	-6.344	-23.935	-1.681	3.085	30.131

Tabelle B.2: Testrechnung an tert-Butylmethylester zur Nummerierung siehe Abbildung B.2

C_1	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	287.339	0.518	0.000	-224.534	2.051	0.000	242.391	13.057	0.000
	0.991	345.960	0.000	0.941	-45.327	0.000	-4.182	-263.287	0.000
	0.000	0.000	341.307	0.000	0.000	-57.119	0.000	0.000	-236.044
Turbomole	287.339	0.518	0.000	-224.534	2.051	0.000	242.391	13.057	0.000
	0.991	345.960	0.000	0.941	-45.327	0.000	-4.182	-263.287	0.000
	0.000	0.000	341.307	0.000	0.000	-57.119	0.000	0.000	-236.044
C_2, C_3	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	273.370	0.180	-0.057	-168.828	0.247	0.105	140.931	-7.418	8.682
	0.082	337.385	-24.356	0.918	-33.696	-16.867	-4.159	-209.956	37.687
	-0.030	-22.045	318.801	0.062	-13.670	-53.816	2.165	46.515	-188.892
Turbomole	273.370	0.180	-0.057	-168.828	0.247	0.105	140.931	-7.418	8.682
	0.082	337.385	-24.356	0.918	-33.696	-16.867	-4.159	-209.956	37.687
	-0.030	-22.045	318.801	0.062	-13.670	-53.816	2.165	46.515	-188.892
C_4, C_5	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	276.282	0.071	-0.080	-133.743	-0.051	-0.078	145.348	-2.435	5.625
	-0.010	336.343	14.470	0.100	-30.359	11.627	-0.537	-240.050	-19.947
	0.006	14.809	313.344	0.062	12.179	-47.352	1.916	-22.113	-205.598
Turbomole	276.282	0.071	-0.080	-133.743	-0.051	-0.078	145.348	-2.435	5.625
	-0.010	336.343	14.470	0.100	-30.359	11.627	-0.537	-240.050	-19.948
	0.006	14.809	313.344	0.062	12.179	-47.352	1.916	-22.113	-205.598

C_6	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	275.244	0.018	0.000	-120.158	0.418	0.000	132.953	2.971	0.000
	-0.118	306.757	0.000	-0.024	-52.185	0.000	-1.029	-171.347	0.000
	0.000	0.000	341.431	0.000	0.000	-25.476	0.000	0.000	-223.125
Turbomole	275.244	0.018	0.000	-120.158	0.418	0.000	132.953	2.971	0.000
	-0.118	306.757	0.000	-0.024	-52.185	0.000	-1.029	-171.347	0.000
	0.000	0.000	341.431	0.000	0.000	-25.476	0.000	0.000	-223.125
C_7	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	278.233	0.900	0.000	-92.461	-7.452	0.000	10.294	14.536	0.000
	0.380	336.988	0.000	-1.096	-19.574	0.000	-15.753	-53.886	0.000
	0.000	0.000	278.933	0.000	0.000	-54.112	0.000	0.000	27.600
Turbomole	278.233	0.900	0.000	-92.461	-7.452	0.000	10.294	14.536	0.000
	0.380	336.988	0.000	-1.096	-19.574	0.000	-15.753	-53.886	0.000
	0.000	0.000	278.933	0.000	0.000	-54.112	0.000	0.000	27.599
H_8	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	71.045	16.424	0.000	-39.337	-31.306	0.000	15.814	24.857	0.000
	19.648	73.259	0.000	-2.704	-2.207	0.000	-14.682	-4.750	0.000
	0.000	0.000	41.595	0.000	0.000	-1.979	0.000	0.000	16.209
Turbomole	71.045	16.424	0.000	-39.337	-31.306	0.000	15.814	24.857	0.000
	19.648	73.259	0.000	-2.704	-2.207	0.000	-14.682	-4.750	0.000
	0.000	0.000	41.595	0.000	0.000	-1.979	0.000	0.000	16.209

H_9, H_{10}	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	48.211	-8.040	12.943	-10.243	15.369	-15.944	9.834	-11.999	1.749
	-9.867	77.489	-16.434	1.809	-5.151	3.865	6.615	-4.020	6.705
	11.668	-11.165	64.597	-7.859	16.978	-16.532	-1.328	-4.915	12.525
Turbomole	48.211	-8.040	12.943	-10.243	15.369	-15.944	9.834	-11.999	1.749
	-9.867	77.489	-16.434	1.809	-5.151	3.865	6.615	-4.020	6.705
	11.668	-11.165	64.597	-7.859	16.978	-16.532	-1.328	-4.915	12.525
H_{11}, H_{12}	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	41.976	0.094	-0.096	16.515	-0.038	0.061	-0.664	-0.986	1.073
	0.050	68.137	-17.763	0.008	-6.695	6.979	-0.082	-17.012	23.328
	-0.091	-17.561	86.256	0.383	7.114	-16.307	-0.271	24.099	-41.482
Turbomole	41.976	0.094	-0.096	16.515	-0.038	0.061	-0.664	-0.986	1.073
	0.050	68.137	-17.763	0.008	-6.695	6.979	-0.082	-17.012	23.328
	-0.091	-17.561	86.256	0.383	7.114	-16.307	-0.271	24.099	-41.482
H_{13}	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	42.222	0.083	0.000	28.681	-0.098	0.000	-12.090	1.031	0.000
	0.048	97.340	0.000	-0.159	-19.097	0.000	-0.064	-50.842	0.000
	0.000	0.000	57.205	0.000	0.000	-3.550	0.000	0.000	-1.762
Turbomole	42.222	0.083	0.000	28.681	-0.098	0.000	-12.090	1.031	0.000
	0.048	97.340	0.000	-0.159	-19.097	0.000	-0.064	-50.842	0.000
	0.000	0.000	57.205	0.000	0.000	-3.550	0.000	0.000	-1.762

H_{14}, H_{15}	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	39.668	-0.028	-0.174	2.228	0.821	0.756	12.539	-0.668	0.025
	-0.070	69.483	10.155	0.480	-8.573	-10.646	0.179	-11.750	-14.989
	-0.274	14.003	91.269	0.663	-8.808	-25.280	-0.787	-17.278	-32.547
Turbomole	39.668	-0.028	-0.174	2.228	0.821	0.756	12.539	-0.668	0.025
	-0.070	69.483	10.155	0.480	-8.573	-10.646	0.179	-11.750	-14.989
	-0.274	14.003	91.269	0.663	-8.808	-25.280	-0.787	-17.278	-32.547

Tabelle B.3: Testrechnung an Toluol zur Nummerierung siehe Abbildung B.3

F_1	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	496.441	0.000	0.000	-122.320	0.000	0.000	157.765	0.000	0.000
	0.000	481.209	0.000	0.000	-29.188	0.000	0.000	-97.826	0.000
	0.000	0.000	543.588	0.000	0.000	4.880	0.000	0.000	-560.230
Turbomole	496.441	0.000	0.000	-122.320	0.000	0.000	157.764	0.000	0.000
	0.000	481.209	0.000	0.000	-29.188	0.000	0.000	-97.826	0.000
	0.000	0.000	543.588	0.000	0.000	4.880	0.000	0.000	-560.230
C_2	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	261.815	0.000	0.000	-205.408	0.000	0.000	141.877	0.000	0.000
	0.000	321.262	0.000	0.000	-54.419	0.000	0.000	-125.063	0.000
	0.000	0.000	340.790	0.000	0.000	-48.800	0.000	0.000	-277.192
Turbomole	261.815	0.000	0.000	-205.408	0.000	0.000	141.877	0.000	0.000
	0.000	321.262	0.000	0.000	-54.419	0.000	0.000	-125.063	0.000
	0.000	0.000	340.790	0.000	0.000	-48.800	0.000	0.000	-277.192
C_3, C_4	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	270.712	0.000	0.000	-146.146	0.000	0.000	114.779	0.000	0.000
	0.000	315.955	-24.346	0.000	-53.579	-16.004	0.000	-127.211	56.083
	0.000	-21.921	337.185	0.000	-16.611	-35.527	0.000	9.889	-202.540
Turbomole	270.712	0.000	0.000	-146.146	0.000	0.000	114.779	0.000	0.000
	0.000	315.955	-24.346	0.000	-53.579	-16.004	0.000	-127.211	56.083
	0.000	-21.921	337.185	0.000	-16.611	-35.527	0.000	9.889	-202.540

C_5, C_6	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	272.604	0.000	0.000	-136.818	0.000	0.000	149.298	0.000	0.000
	0.000	309.902	14.803	0.000	-49.580	12.307	0.000	-207.119	-27.654
	0.000	14.711	335.451	0.000	11.380	-30.396	0.000	-35.177	-237.987
Turbomole	272.604	0.000	0.000	-136.818	0.000	0.000	149.298	0.000	0.000
	0.000	309.902	14.803	0.000	-49.580	12.307	0.000	-207.119	-27.654
	0.000	14.711	335.451	0.000	11.380	-30.396	0.000	-35.177	-237.987
C_7	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	273.630	0.000	0.000	-123.933	0.000	0.000	136.583	0.000	0.000
	0.000	341.857	0.000	0.000	-27.399	0.000	0.000	-182.207	0.000
	0.000	0.000	307.207	0.000	0.000	-53.121	0.000	0.000	-135.517
Turbomole	273.630	0.000	0.000	-123.933	0.000	0.000	136.583	0.000	0.000
	0.000	341.857	0.000	0.000	-27.399	0.000	0.000	-182.207	0.000
	0.000	0.000	307.207	0.000	0.000	-53.121	0.000	0.000	-135.516
H_8, H_9	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	37.018	0.000	0.000	10.566	0.000	0.000	7.102	0.000	0.000
	0.000	87.017	10.892	0.000	-20.304	-10.259	0.000	-18.686	-16.043
	0.000	12.081	67.949	0.000	-9.950	-9.760	0.000	-20.353	-11.516
Turbomole	37.018	0.000	0.000	10.566	0.000	0.000	7.102	0.000	0.000
	0.000	87.017	10.892	0.000	-20.304	-10.259	0.000	-18.686	-16.043
	0.000	12.081	67.949	0.000	-9.950	-9.760	0.000	-20.353	-11.516

H_{10}, H_{11}	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	40.544	0.000	0.000	15.561	0.000	0.000	3.074	0.000	0.000
	0.000	84.615	-18.071	0.000	-16.935	7.114	0.000	-40.979	22.367
	0.000	-17.428	68.037	0.000	6.851	-6.702	0.000	20.841	-15.119
Turbomole	40.544	0.000	0.000	15.561	0.000	0.000	3.074	0.000	0.000
	0.000	84.615	-18.071	0.000	-16.935	7.114	0.000	-40.979	22.367
	0.000	-17.428	68.037	0.000	6.851	-6.702	0.000	20.841	-15.119
H_{12}	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	41.229	0.000	0.000	28.126	0.000	0.000	-8.089	0.000	0.000
	0.000	57.203	0.000	0.000	-3.938	0.000	0.000	-2.769	0.000
	0.000	0.000	97.677	0.000	0.000	-19.467	0.000	0.000	-42.901
Turbomole	41.229	0.000	0.000	28.126	0.000	0.000	-8.089	0.000	0.000
	0.000	57.203	0.000	0.000	-3.938	0.000	0.000	-2.769	0.000
	0.000	0.000	97.677	0.000	0.000	-19.467	0.000	0.000	-42.901

Tabelle B.4: Testrechnung an Fluorbenzol zur Nummerierung siehe Abbildung B.4

H_1, H_{14}	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	67.853	-16.299	5.639	-10.868	20.513	-1.022	11.675	-11.901	-5.822
	-13.537	85.848	-7.253	19.088	-28.526	-2.236	-13.497	21.089	13.277
	2.856	-6.564	42.921	-14.148	24.953	1.884	15.628	-19.588	4.063
Turbomole	67.853	-16.299	5.639	-10.868	20.513	-1.022	11.675	-11.901	-5.822
	-13.537	85.848	-7.253	19.088	-28.526	-2.236	-13.497	21.089	13.277
	2.856	-6.564	42.921	-14.148	24.953	1.884	15.628	-19.588	4.063
C_2, C_3	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	330.218	18.340	-6.647	-70.452	18.924	-1.971	-12.582	-45.077	10.311
	17.702	314.511	13.846	16.450	-82.413	4.182	-41.870	35.905	-1.498
	-5.258	12.170	278.890	-0.766	0.177	-157.996	7.300	-7.480	165.409
Turbomole	330.218	18.340	-6.647	-70.452	18.924	-1.971	-12.582	-45.077	10.311
	17.702	314.511	13.846	16.450	-82.413	4.182	-41.870	35.905	-1.498
	-5.258	12.170	278.890	-0.766	0.177	-157.996	7.300	-7.480	165.409
C_4	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	308.669	0.000	14.430	-94.186	0.000	4.279	72.537	0.000	-25.455
	0.000	335.629	0.000	0.000	-57.125	0.000	0.000	-22.177	0.000
	11.522	0.000	281.039	-5.124	0.000	-159.050	-19.904	0.000	195.661
Turbomole	308.669	0.000	14.430	-94.186	0.000	4.279	72.537	0.000	-25.455
	0.000	335.629	0.000	0.000	-57.125	0.000	0.000	-22.177	0.000
	11.522	0.000	281.039	-5.124	0.000	-159.050	-19.904	0.000	195.660

C_5, C_6	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	331.620	11.581	-4.873	-66.924	16.030	0.390	-6.062	-36.059	5.161
	10.490	316.050	10.903	15.250	-82.737	5.048	-32.991	50.500	-25.999
	-5.549	10.162	283.876	0.784	-3.326	-156.369	12.851	-22.585	191.188
Turbomole	331.620	11.581	-4.873	-66.924	16.030	0.390	-6.062	-36.059	5.161
	10.490	316.050	10.903	15.250	-82.737	5.048	-32.991	50.500	-25.999
	-5.549	10.162	283.876	0.784	-3.326	-156.369	12.851	-22.585	191.188
N_7	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	371.060	0.000	18.024	-102.958	0.000	6.056	69.940	0.000	15.181
	0.000	418.817	0.000	0.000	-21.578	0.000	0.000	-50.101	0.000
	18.569	0.000	364.336	20.698	0.000	-101.676	12.430	0.000	239.867
Turbomole	371.060	0.000	18.024	-102.958	0.000	6.056	69.940	0.000	15.181
	0.000	418.817	0.000	0.000	-21.578	0.000	0.000	-50.101	0.000
	18.569	0.000	364.336	20.698	0.000	-101.676	12.430	0.000	239.868
H_8, H_{13}	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	57.472	-2.617	-10.609	-14.713	-0.020	4.420	27.673	2.074	-2.009
	-2.283	55.843	-18.083	0.294	-13.048	4.375	0.707	29.126	-5.622
	-3.027	-8.809	85.400	30.312	50.084	-94.968	-41.277	-61.703	96.367
Turbomole	57.472	-2.617	-10.609	-14.713	-0.020	4.420	27.673	2.074	-2.009
	-2.283	55.843	-18.083	0.294	-13.048	4.375	0.707	29.126	-5.622
	-3.027	-8.809	85.400	30.312	50.084	-94.968	-41.277	-61.703	96.367

H_9	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	56.209	0.000	20.856	-13.588	0.000	-7.892	30.674	0.000	1.638
	0.000	57.083	0.000	0.000	-11.665	0.000	0.000	22.952	0.000
	9.845	0.000	83.568	-61.103	0.000	-95.213	76.235	0.000	102.054
Turbomole	56.209	0.000	20.856	-13.588	0.000	-7.892	30.674	0.000	1.638
	0.000	57.083	0.000	0.000	-11.665	0.000	0.000	22.952	0.000
	9.845	0.000	83.568	-61.103	0.000	-95.213	76.235	0.000	102.054
H_{10}, H_{11}	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	59.211	0.619	-8.708	-12.576	0.102	5.015	22.752	-2.246	-2.301
	0.142	57.663	17.102	-0.376	-13.258	-4.187	-1.160	29.684	-0.394
	-5.375	8.872	85.257	27.471	-51.592	-94.515	-33.653	63.991	100.700
Turbomole	59.211	0.619	-8.708	-12.576	0.102	5.015	22.752	-2.246	-2.301
	0.142	57.663	17.102	-0.376	-13.258	-4.187	-1.160	29.684	-0.394
	-5.375	8.872	85.257	27.471	-51.592	-94.515	-33.653	63.991	100.700
H_{12}	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	63.039	0.000	24.136	-19.269	0.000	-8.157	30.851	0.000	7.918
	0.000	70.196	0.000	0.000	-12.874	0.000	0.000	17.248	0.000
	7.488	0.000	103.376	-61.547	0.000	-80.908	77.622	0.000	102.448
Turbomole	63.039	0.000	24.136	-19.269	0.000	-8.157	30.851	0.000	7.918
	0.000	70.196	0.000	0.000	-12.874	0.000	0.000	17.248	0.000
	7.488	0.000	103.376	-61.547	0.000	-80.908	77.622	0.000	102.448

H_{15}	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	96.283	0.000	-9.801	-43.375	0.000	0.464	35.181	0.000	11.622
	0.000	59.481	0.000	0.000	0.418	0.000	0.000	6.824	0.000
	-7.553	0.000	44.943	27.018	0.000	-1.101	-30.027	0.000	9.431
Turbomole	96.283	0.000	-9.801	-43.375	0.000	0.464	35.181	0.000	11.622
	0.000	59.481	0.000	0.000	0.418	0.000	0.000	6.824	0.000
	-7.553	0.000	44.943	27.018	0.000	-1.101	-30.027	0.000	9.431
H_{16}, H_{17}	Diamagn. Teil			Paramagn. Teil (D_{MP2})			Paramagn. Teil (D_{MP2}^B)		
Q-Chem	67.639	-15.451	5.848	-9.699	18.964	0.928	11.638	-11.839	-7.580
	-15.556	86.570	-9.935	18.825	-31.933	0.632	-12.885	29.954	10.389
	3.434	-6.815	44.646	-13.100	24.987	1.496	14.763	-27.441	8.717
Turbomole	67.639	-15.451	5.848	-9.699	18.964	0.928	11.638	-11.839	-7.580
	-15.556	86.570	-9.935	18.825	-31.933	0.632	-12.885	29.954	10.389
	3.434	-6.815	44.646	-13.100	24.987	1.496	14.763	-27.441	8.717

Tabelle B.5: Testrechnung an Piperidin zur Nummerierung siehe Abbildung B.5

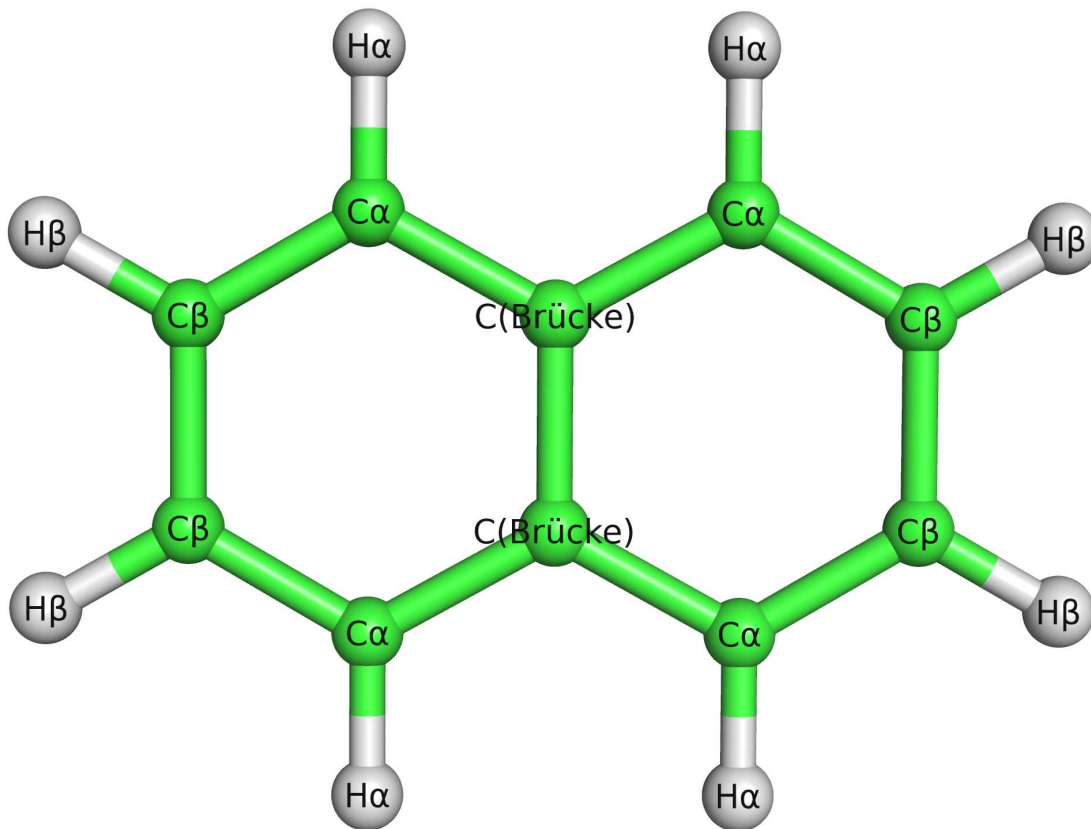


Abbildung B.1: Struktur und Nummerierung von Naphthalin

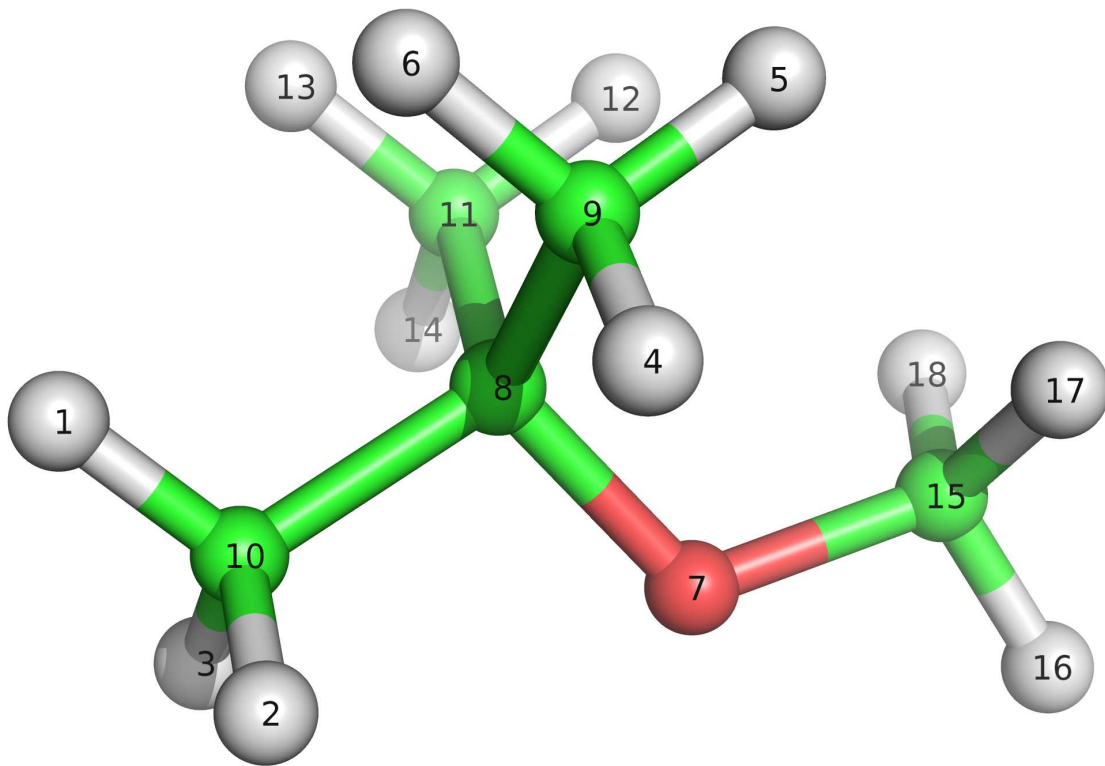


Abbildung B.2: Struktur und Nummerierung von tert-Butylmethylether

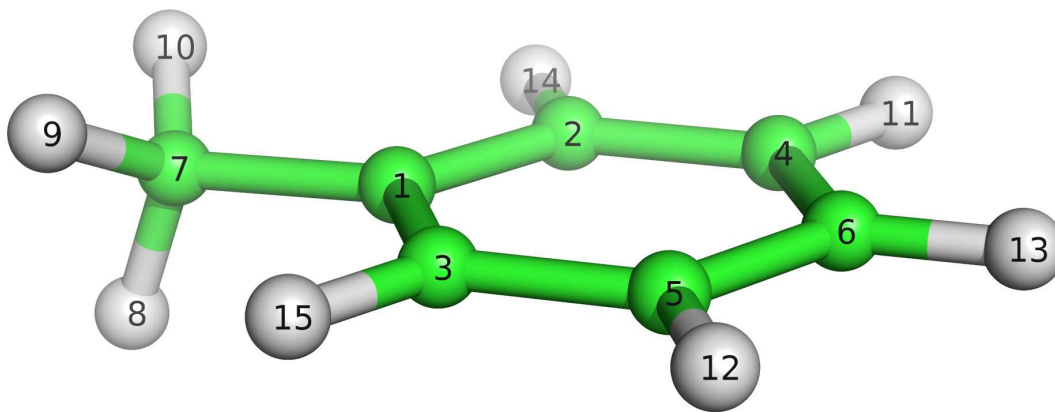


Abbildung B.3: Struktur und Nummerierung von Toluol

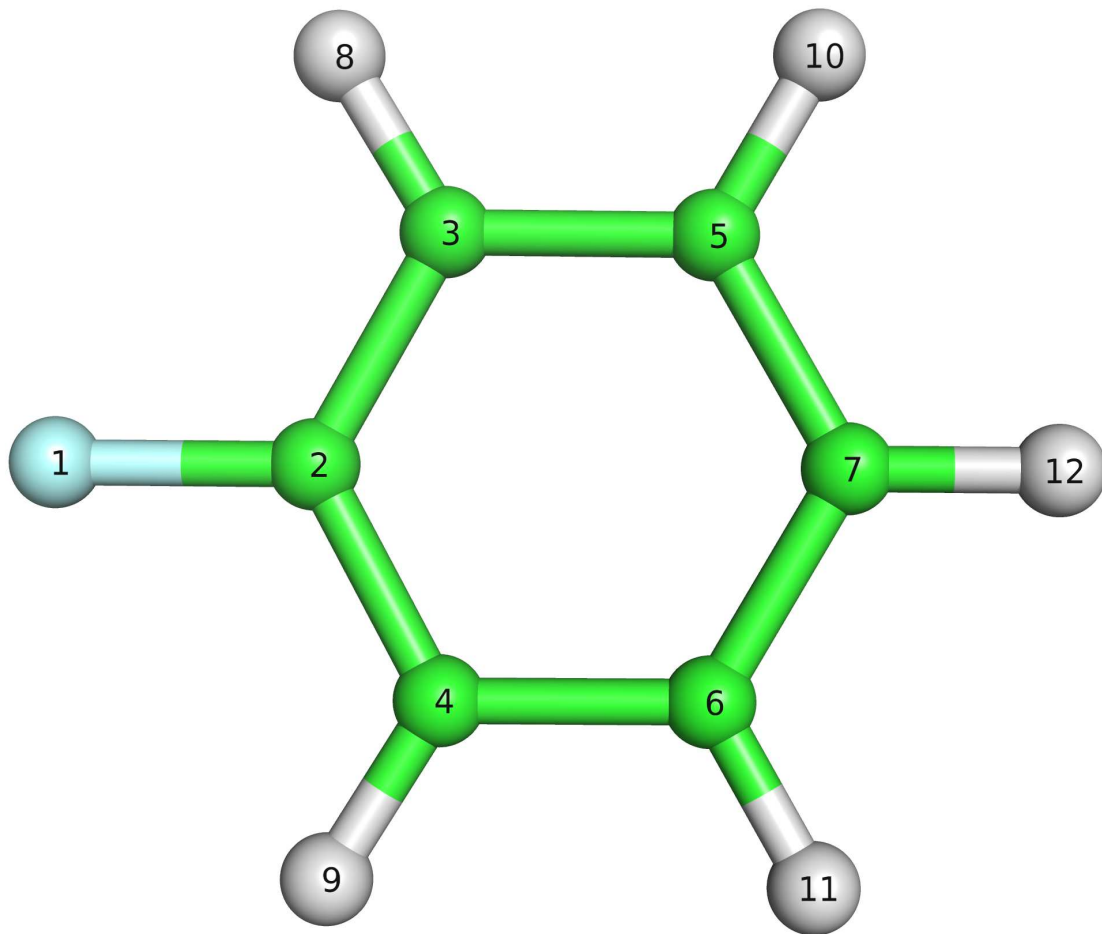


Abbildung B.4: Struktur und Nummerierung von Fluorbenzol

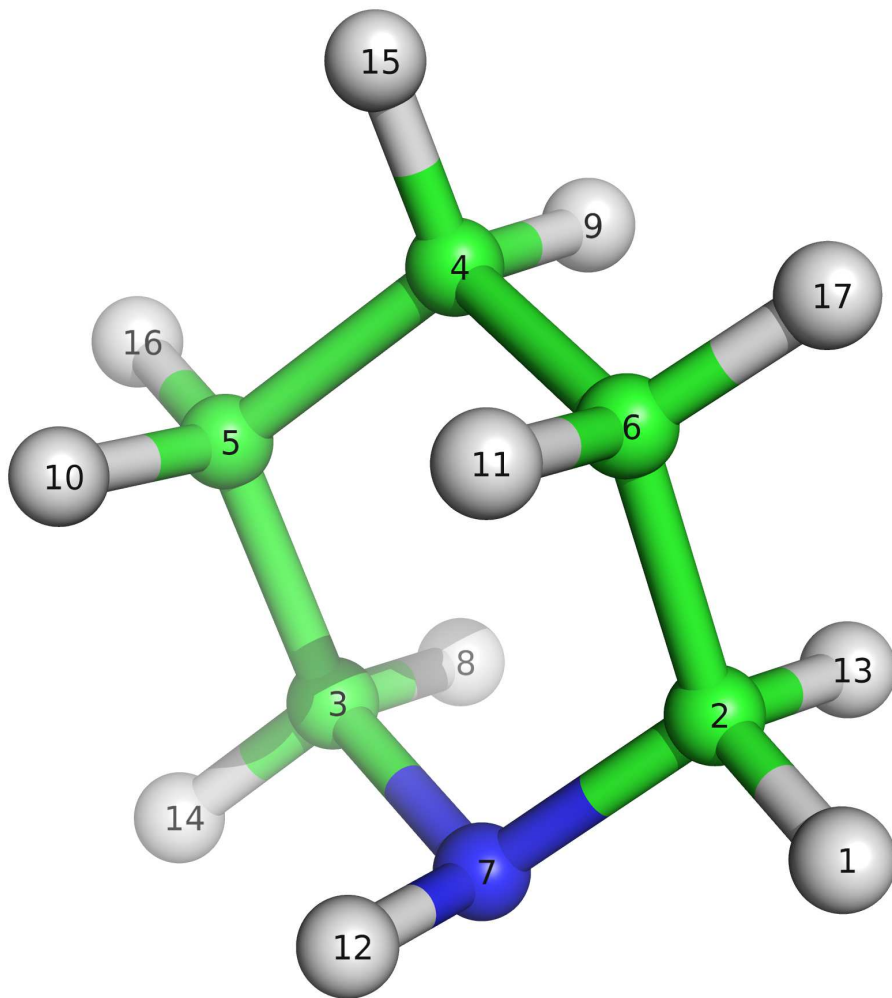


Abbildung B.5: Struktur und Nummerierung von Piperidin

Literaturverzeichnis

- [1] L. C. Pauling, *The Nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry*, Cornell Univ. Pr., Ithaca, N.Y., 1960.
- [2] Y. Yamaguchi, Y. Osamura, J. D. Goddard und H. F. Schaefer, *A New Dimension to Quantum Chemistry: Analytic Derivative Methods in Ab Initio Molecular Electronic Structure Theory*, Oxford University Press, New York Oxford, 1994.
- [3] B. Doser, D. S. Lambrecht, J. Kussmann und C. Ochsenfeld, *Linear-scaling atomic orbital-based second-order Møller-Plesset perturbation theory by rigorous integral screening criteria*, *J. Chem. Phys.* **130**, 064107 (2009).
- [4] S. Schweizer, B. Doser und C. Ochsenfeld, *An atomic orbital-based reformulation of energy gradients in second-order Møller-Plesset perturbation theory*, *J. Chem. Phys.* **128**, 154101 (2008).
- [5] W. Kutzelnigg, U. Fleischer und M. Schindler, *NMR Basic Principles and Progress*, Springer, Berlin, 1990.
- [6] J. A. Tossell, editor, *Nuclear Magnetic Shieldings and Molecular Structure*, Kluwer, Dordrecht, 1993.
- [7] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [8] H. Günther, *NMR-Spektroskopie: Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen- und Kohlenstoff-13-Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie; 49 Tabellen*, Thieme, Stuttgart, 1992.
- [9] R. A. Graaf, *In vivo NMR spectroscopy: principles and techniques*, Wiley, Chichester [u.a.], 2007.

- [10] C. Ochsenfeld, S. P. Brown, I. Schnell, J. Gauss und H. W. Spiess, *Structure Assignment in the Solid State by the Coupling of Quantum Chemical Calculations with NMR Experiments: A Columnar Hexabenzocoronene Derivative*, *Journal of the American Chemical Society* **123**, 2597 (2001).
- [11] N.F. Ramsey, *Magnetic Shielding of Nuclei in Molecules*, *Phys. Rev.* **78**, 699 (1950).
- [12] W. Kutzelnigg, *Theories of magnetic susceptibilities and NMR chemical shifts in terms of localized quantities*, *Israel Journal of Chemistry* **19**, 193 (1980).
- [13] K. Wolinski, J. F. Hinton und P. Pulay, *Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations*, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8251 (1990).
- [14] R. Ditchfield, *Self-consistent perturbation theory of diamagnetism I. A gauge-invariant LCAO method for NMR chemical shifts*, *Mol. Phys.* **27**, 789 (1974).
- [15] F. London, *Théorie quantique des courants interatomiques dans les combinaisons aromatiques*, *Journal de Physique et Le Radium* **8**, 397 (1937).
- [16] Häser, M. , Ahlrichs, R. , Baron, H. P., Weis, P. und Horn, H., *Direct computation of second-order SCF properties of large molecules on workstation computers with an application to large carbon clusters*, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **83**, 455 (1992).
- [17] J. Gauss, *Calculation of NMR chemical shifts at second-order many-body perturbation theory using gauge-including atomic orbitals*, *Chemical Physics Letters* **191**, 614 (1992).
- [18] B. Wang, U. Fleischer, J. F. Hinton und P. Pulay, *Accurate prediction of proton chemical shifts. I. Substituted aromatic hydrocarbons*, *Journal of Computational Chemistry* **22**, 1887 (2001).
- [19] B. Wang, J. F. Hinton und P. Pulay, *Accurate prediction of proton chemical shifts. II. Peptide analogues*, *Journal of Computational Chemistry* **23**, 492 (2002).
- [20] J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith und M. J. Frisch, *A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors*, *J. Chem. Phys.* **104**, 5497 (1996).
- [21] Y. Shao, L. Fusti-Molnar, Y. Jung, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, S. T. Brown, A. T. B. Gilbert, L. V. Slipchenko, S. V. Levchenko, D. P. O'Neill, R. A. Distasio Jr., R. C. Lochan, T. Wang, G. J. O. Beran, N. A. Besley, J. M. Herbert, C. Y. Lin, T. Van Voorhis, S.

- H. Chien, A. Sodt, R. P. Steele, V. A. Rassolov, P. E. Maslen, P. P. Korambath, R. D. Adamson, B. Austin, J. Baker, E. F. C. Byrd, H. Dachsel, R. J. Doerksen, A. Dreuw, B. D. Dunietz, A. D. Dutoi, T. R. Furlani, S. R. Gwaltney, A. Heyden, S. Hirata, C.-P. Hsu, G. Kedziora, R. Z. Khalliulin, P. Klunzinger, A. M. Lee, M. S. Lee, W. Liang, I. Lotan, N. Nair, B. Peters, E. I. Proynov, P. A. Pieniazek, Y. M. Rhee, J. Ritchie, E. Rosta, C. D. Sherrill, A. C. Simmonett, J. E. Subotnik, H. L. Woodcock III, W. Zhang, A. T. Bell, A. K. Chakraborty, D. M. Chipman, F. J. Keil, A. Warshel, W. J. Hehre, H. F. Schaefer III, J. Kong, A. I. Krylov, P. M. W. Gill und M. Head-Gordon, *Advances in methods and algorithms in a modern quantum chemistry program package*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3172 (2006).
- [22] M. Born und R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, *Annalen der Physik* **389**, 457 (1927).
- [23] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley and Sons, (2006).
- [24] G. Fischer, *Lineare Algebra*, Vieweg, Wiesbaden, 2000.
- [25] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Laloë, *Quantenmechanik (2.Auflage)*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, (1999).
- [26] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, New York, (1996).
- [27] T. Koopmans, *Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms*, *Physica* **1**, 104 (1934).
- [28] C. C. J. Roothaan, *New Developments in Molecular Orbital Theory*, *Rev. Mod. Phys* **23**, 69 (1951).
- [29] G. G. Hall, *The molecular orbital theory of chemical valency. VIII - A Method of calculating ionization potentials*, *Proc. Roy. Soc.* **205**, 541 (1951).
- [30] R. McWeeny, *Some Recent Advances in Density Matrix Theory*, *Reviews of Modern Physics* **32**, 335 (1960).
- [31] W. Kohn, *Density Functional and Density Matrix Method Scaling Linearly with the Number of Atoms*, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3168 (1996).
- [32] J. Almlöf, K. Faegri Jr. und K. Korsell, *Principles for a Direct SCF Approach to LCAO-MO Ab-initio Calculations*, *J. Comp. Chem.* **3**, 385 (1982).

- [33] S. F. Boys, *Electronic wave functions I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system*, *Proc. R. Soc.*, 542 (1949).
- [34] H. B. Schlegel, *An efficient algorithm for calculating ab initio energy gradients using s, p Cartesian Gaussians*, *J. Chem. Phys.* **77**, 3676 (1982).
- [35] S. Obara und A. Saika, *Efficient recursive computation of molecular integrals over Cartesian Gaussian functions*, *J. Chem. Phys.* **84**, 3963 (1986).
- [36] C. Ochsenfeld, F. Koziol, S. P. Brown, T. Schaller, U. P. Seelbach und F.-G. Klärner, *A Study of a Molecular Tweezer Host-guest System by a Combination of Quantum-Chemical Calculations and Solid-State NMR Experiments*, *Solid State. Nucl. Magn. Reson.* **22**, 128 (2002).
- [37] M. H. Levitt, *Spin Dynamics*, John Wiley and Sons, Chichester, 2001.
- [38] T. Helgaker, M. Jaszuński, K. Ruud und A. Górska, *Basis-set dependence of nuclear spin-spin coupling constants*, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 175 (1998).
- [39] R. Jellito, *Theoretische Physik 3 Elektrodynamik*, AULA Verlag, Wiesbaden, (1994).
- [40] H. J., *Einführung in die Quantenchemie*, Deuticke & Co., 1937.
- [41] R. P. Feynman, *Forces in Molecules*, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).
- [42] J. Gauss, *Molecular Properties*, in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, edited by J. Grotendorst, volume 3, p. 541, Jülich, 2000, John von Neumann Institute for Computing.
- [43] P. Pulay, *Modern Electronic Structure Theory*, World Scientific, Singapore, 1995.
- [44] H. Fukui, T. Baba, H. Matsuda und K. Miura, *Calculation of nuclear magnetic shieldings. IX. Electron correlation effects*, *J. Chem. Phys.* **100**, 6608 (1994).
- [45] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, London, 1989.
- [46] M. Peng, *Perturbation theory for the self-consistent field*, *Proc. R. Soc. Lond. A* **178**, 499 (1941).
- [47] J. Gerratt und I. M. Mills, *Force Constants and Dipole-Moment Derivatives of Molecules from Perturbed Hartree-Fock Calculations. I*, *J. Chem. Phys.* **49**, 1719 (1968).

- [48] J. Gerratt und I. M. Mills, *Force Constants and Dipole-Moment Derivatives of Molecules from Perturbed Hartree-Fock Calculations. II. Applications to Limited Basis-Set SCF-MO Wavefunctions*, *J. Chem. Phys.* **49**, 1730 (1968).
- [49] K. Thomsen und P. Swanstrøm, *Calculation of molecular one-electron properties using coupled Hartree-Fock methods – I. Computational scheme*, *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* **26**, 735 (1973).
- [50] K. Thomsen und P. Swanstrøm, *Calculation of molecular one-electron properties using coupled Hartree-Fock methods – II. The water molecule*, *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* **26**, 751 (1973).
- [51] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel und J. S. Binkley, *Derivative Studies in HF and MP Theories*, *Int. J. Quant. Chem. Symp* **13**, 225 (1979).
- [52] P. Pulay, *Second and third derivatives of variational energy expressions: Application to multiconfigurational self-consistent field wave functions*, *J. Chem. Phys.* **78**, 5043 (1983).
- [53] P. Pulay, *Improved SCF convergence acceleration*, *J. Comput. Chem.* **3**, 556 (1982).
- [54] M. Kollwitz und U. Karlsruhe., *Direkte Berechnung chemischer NMR-Verschiebungen unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation mit dem GIAO-MP2-Verfahren*, Doktorarbeit, AK Gauss, Universität Karlsruhe, 1997.
- [55] F. Schwabl, *Quantenmechanik I*, Springer, Berlin, (1998).
- [56] J. Gauss und J. F. Stanton, *Advances in Chemical Physics*, chapter Electron-Correlated Approaches for the Calculation of NMR Chemical Shifts, pp. 355–422, John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [57] C. Ochsenfeld, J. Kussmann und F. Koziol, *Ab Initio NMR Spectra for Molecular Systems with a Thousand and More Atoms: A Linear-Scaling Method*, *Angew. Chem.* **116**, 4585 (2004).
- [58] T. Kato, *Perturbation theory for linear operators*, Die Grundlehren der mathematischen Wissenschaften in Einzeldarstellungen ; 132, Springer, Berlin [u.a.], 1980.
- [59] C. M. Bender und S. A. Orszag, *Advanced mathematical methods for scientists and engineers*, International series in pure and applied mathematics, McGraw-Hill, New York [u.a.], 1978.
- [60] J. W. S. Rayleigh, *The theory of sound : in two volumes*, Dover Public., New York, 19XX.

- [61] E. Schrödinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem: Dritte Mitteilung Störungstheorie, mit Anwendung auf der Starkeffekt der Balmerlinien*, *Annalen der Physik* **80**, 437 (1926).
- [62] C. M. Aikens, S. P. Webb, R. L. Bell, G. D. Fletcher, M. W. Schmidt und M. S. Gordon, *A derivation of the frozen-orbital unrestricted open-shell and restricted closed-shell second-order perturbation theory analytic gradient expressions*, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **110**, 233 (2003).
- [63] T. Helgaker und P. Jørgensen, *Configuration-interaction energy derivatives in a fully variational formulation*, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **75**, 111 (1989).
- [64] P. Jørgensen und T. Helgaker, *Møller–Plesset energy derivatives*, *J. Chem. Phys.* **89**, 1560 (1988).
- [65] J.A. Pople, R. Krishnan, H.B. Schlegel und J.S. Binkley, *Derivative Studies in Hartree-Fock and Møller-Plesset Theories*, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **13**, 225 (1979).
- [66] T. Lee, S. C. Racine, J. E. Rice und A. P. Rendell, *On the orbital contribution to analytical derivatives of perturbation theory energies*, *Molecular Physics* **85**, 561 (1995).
- [67] J. E. Rice und R. D. Amos, *On the efficient evaluation of analytic energy gradients*, *Chemical Physics Letters* **122**, 585 (1985).
- [68] E. D. Simandiras, R. D. Amos und N. C. Handy, *The analytic evaluation of second-order møller-plesset (MP2) dipole moment derivatives*, *Chemical Physics* **114**, 9 (1987).
- [69] N. C. Handy and R. D. Amos and J. F. Gaw and J. E. Rice and E. D. Simandiras , *The elimination of singularities in derivative calculations*, *Chem. Phys. Lett.* **120**, 151 (1985).
- [70] P. Pulay und S. Sæbø, *Orbital-invariant formulation and second-order gradient evaluation in Møller-Plesset perturbation theory*, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **69**, 357 (1986).
- [71] N. C. Handy und H. F. Schaefer, *On the evaluation of analytic energy derivatives for correlated wave functions*, *J. Chem. Phys.* **81**, 5031 (1984).
- [72] R. M. Sternheimer und H. M. Foley, *Nuclear Quadrupole Coupling in the Li₂ Molecule*, *Phys. Rev.* **92**, 1460 (1953).
- [73] A. Dalgarno und A. L. Stewart, *A Perturbation Calculation of Properties of the Helium Iso-Electronic Sequence*, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **247**, 245 (1958).

- [74] T. J. Lee und A. P. Rendell, *Analytic gradients for coupled-cluster energies that include noniterative connected triple excitations: Application to cis- and trans-HONO*, *J. Chem. Phys.* **94**, 6229 (1991).
- [75] P. R. Surján, *The MP2 energy as a functional of the Hartree-Fock density matrix*, *Chemical Physics Letters* **406**, 318 (2005).
- [76] M. Head-Gordon, J. A. Pople und M.J. Frisch, *MP2 energy evaluation by direct methods*, *Chem. Phys. Lett.* **153**, 503 (1988).
- [77] M. Head-Gordon, *An improved semidirect MP2 gradient method*, *Molecular Physics* **96**, 673 (1999).
- [78] M. J. Frisch, M. Head-Gordon und J. A. Pople, *Semi-direct algorithms for the MP2 energy and gradient*, *Chemical Physics Letters* **166**, 281 (1990).
- [79] M. Head-Gordon, J. A. Pople und M. J. Frisch, *MP2 energy evaluation by direct methods*, *Chemical Physics Letters* **153**, 503 (1988).
- [80] J. Kussmann und C. Ochsenfeld, *Linear-scaling method for calculating nuclear magnetic resonance chemical shifts using gauge-including atomic orbitals within Hartree-Fock and density-functional theory*, *J. Chem. Phys.* **127**, 054103 (2007).
- [81] M. Häser und R. Ahlrichs, *Improvements on the Direct SCF Method*, *J. Comp. Chem.* **10**, 104 (1989).
- [82] C. Ochsenfeld, J. Kussmann und D. S. Lambrecht, *Linear-Scaling Methods in Quantum Chemistry*, *Reviews in Computational Chemistry* **23**, 1 (2007).
- [83] S. Saebø und J. Almlöf, *Avoiding the integral storage bottleneck in LCAO calculations of electron correlation*, *Chem. Phys. Lett.* **154**, 83 (1989).
- [84] P. R. Taylor, *Integral processing in beyond-Hartree-Fock calculations*, *International Journal of Quantum Chemistry* **31**, 521 (1987).
- [85] F. Weigend und M. Häser, *RI-MP2: first derivatives and global consistency*, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **97**, 331 (1997).
- [86] <http://pyquante.sourceforge.net/>.
- [87] J. Thom H. Dunning, *Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen*, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).

- [88] R. J. Bartlett, *To Multireference or not to Multireference: That is the Question?*, *International Journal of Molecular Sciences* **3**, 579 (2002).
- [89] B. Jeziorski, R. Moszynski, A. Ratkiewicz, S. Rybak, K. Szaliewicz und H. L. Williams, *SAPT: A Program for Many-Body Symmetry-Adapted Perturbation Theory Calculation of Intermolecular Interaction Energies*, 1998.
- [90] R. G. Parr und W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [91] A. Abbasi und R. Scholz, *Ab Initio Calculation of the Dispersion Interaction between a Polyaromatic Molecule and a Noble Metal Substrate: PTCDA on Ag(110)*, *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 19897 (2009).
- [92] E. R. Johnson, R. A. Wolkow und G. A. DiLabio, *Application of 25 density functionals to dispersion-bound homomolecular dimers*, *Chemical Physics Letters* **394**, 334 (2004).
- [93] N. Marom, O. Hod, G. E. Scuseria und L. Kronik, *Electronic structure of copper phthalocyanine: A comparative density functional theory study*, *J. Chem. Phys.* **128**, 164107 (2008).
- [94] Y. Zhao, N. E. Schultz und D. G. Truhlar, *Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions*, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2**, 364 (2006).
- [95] B. M. Wong, *Noncovalent interactions in supramolecular complexes: A study on corannulene and the double concave buckycatcher*, *Journal of Computational Chemistry* **30**, 51 (2009).
- [96] S. Grimme, *Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections*, *Journal of Computational Chemistry* **25**, 1463 (2004).
- [97] K. M. Kadish, K. M. Smith und R. Guilard, *Applications of Phtalocyanines*, volume 19 of *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, 2003.
- [98] W. Braun, G. Held, H. P. Steinrck, C. Stellwag und D. Menzel, *Coverage-dependent changes in the adsorption geometries of ordered benzene layers on Ru(0001)*, *Surface Science* **475**, 18 (2001).

-
- [99] J. H. Kang, R. L. Toomes, J. Robinson, D. P. Woodruff, O. Schaff, R. Terborg, R. Lindsay, P. Baumgärtel und A. M. Bradshaw, *The local adsorption geometry of benzene on Ni(110) at low coverage*, *Surface Science* **448**, 23 (2000).
- [100] A. Gerlach, F. Schreiber, S. Sellner, H. Dosch, I. A. Vartanyants, B. C. C. Cowie, T.-L. Lee und J. Zegenhagen, *Adsorption-induced distortion of $F_{16}CuPc$ on Cu(111) and Ag(111): An x-ray standing wave study*, *Phys. Rev. B* **71**, 205425 (2005).
- [101] B. W. Batterman und H. Cole, *Dynamical Diffraction of X Rays by Perfect Crystals*, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 681 (1964).
- [102] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern und J. A. Pople, *Assessment of Gaussian-3 and density functional theories for a larger experimental test set*, *J. Chem. Phys.* **112**, 7374 (2000).
- [103] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn und C. Kölmel, *Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole*, *Chem. Phys. Lett.* **162**, 165 (1989).

Liste der akademischen Lehrer

Prof. Dr. K. Albert	PD Dr. H.-G. Mack
Prof. Dr. D. Christen	Prof. Dr. F. Madeo
Prof. Dr. A. Deitmar	Prof. Dr. M. E. Maier
Prof. Dr. T. Daldrup	Prof. Dr. H. A. Mayer
Prof. Dr. H. Eckstein	Prof. Dr. H.-J. Meyer
PD Dr. H.-J. Egelhaaf	Prof. Dr. U. Nagel
Prof. Dr. K.-U. Fröhlich	Prof. Dr. V. Netchaeva
Prof. Dr. G. Gauglitz	Prof. Dr. H. Oberhammer
Dr. J. Gierschner	Prof. Dr. C. Ochsenfeld
Prof. Dr. G. Häfelinger	Prof. Dr. D. Oelkrug
Prof. Dr. V. Hoffmann	Prof. Dr. H. Pommer
Prof. Dr. W. Jäger	PD Dr. G. Reinhard
Prof. Dr. G. Jung	Prof. Dr. V. Schurig
Prof. Dr. W. Kaup	Prof. Dr. J. Strähle
Prof. Dr. R. Kleiner	Prof. Dr. W. Straßer
PD Dr. W. Koch	Prof. Dr. G. J. Wagner
Prof. Dr. D. Krug	Prof. Dr. U. Weimar
Prof. Dr. N. Kuhn	Prof. Dr. L. Wesemann
Prof. Dr. E. Lindner	Prof. Dr. K.-P. Zeller
Prof. Dr. C. Lubich	Prof. Dr. T. Ziegler